

CLEIDINÉIA CAVALCANTE DA COSTA

**EFEITOS DA PRESSÃO MECÂNICA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS AC EM
COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS A BASE DE FIBRAS NATURAIS RECOBERTAS
COM POLÍMERO CONDUTOR**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de
Viçosa - Campus Viçosa

T

C837e
2019
Costa, Cleidinéia Cavalcante da, 1988-
Efeitos da pressão mecânica nas propriedades elétricas ac em
compósitos elastoméricos a base de fibras naturais recobertas com
polímero condutor / Cleidinéia Cavalcante da Costa. - Viçosa, MG,
2019.

xx, 153 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Rodrigo Fernando Bianchi.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 144 -153.

1. Filmes finos - Propriedades elétricas. 2. Eletrônica orgânica .
3. Pressão - Medição. 4. Impedância (Eletricidade).
5. Sustentabilidade. I. Universidade Federal de Viçosa. Outros Órgãos.
Programa de Pós-Graduação em Física. II. Título.

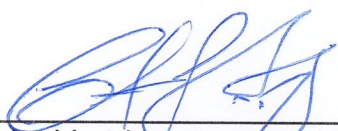
CDD 22. ed. 530.412

CLEIDINÉIA CAVALCANTE DA COSTA

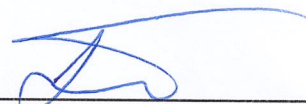
**EFEITOS DA PRESSÃO MECÂNICA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS AC EM
COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS A BASE DE FIBRAS NATURAIS
RECOBERTAS COM POLÍMERO CONDUTOR**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

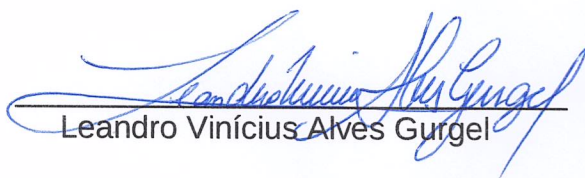
APROVADA: 12 de julho de 2019.



Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo



Luciano de Moura Guimarães



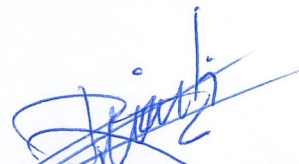
Leandro Vinícius Alves Gurgel



Elidia Maria Guerra



Mirela de Castro Santos



Rodrigo Fernando Bianchi
(Orientador)

Dedico este trabalho a toda à minha família, em especial ao Pedro Álvaro Cavalcante, a Francisca Carneiro Cavalcante e ao Joaquim da Costa Neto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora por terem estado comigo, em todos os instantes, ao longo dessa jornada.

Agradeço de modo muito especial ao meu orientador Rodrigo Bianchi pela paciência, pela confiança, pela amizade e principalmente por ter me ensinado a galgar meus próprios passos como pesquisadora.

Nada disso teria sido possível sem a amizade, o apoio e o carinho do meu amado esposo, Wagner Santos. “Tamo junto”. Essa conquista é nossa, amor!

Agradeço a minha mãe Maria pelas orações. Agradeço também as minhas irmãs Ligi, Lidi, Cleidi e especialmente a Dadá (minha afilhada querida!). Da mesma forma, agradeço o carinho dos meus sobrinhos Lipe, Val e Clarinha e pela amizade do meu cunhado Leomar.

Meu muito obrigada aos meus queridos amigos Vanessa Diniz, Lilian Cristiane, Júlio Pedrosa e Tatiane Rangel. Não tenho palavras para agradecer a Deus pela amizade sincera de vocês.

Agradeço aos servidores da UFOP Mariana Souza, Daniel Cruz e Flávio Magela.

Eu não poderia deixar de agradecer aos colegas do departamento de Física da UFV, em especial Rafael, Ana Cláudia, Ananias, Oscar, Sylvestre, Paulo, Emerson, Tati, Marlon, Carlos e Will. Vocês foram fundamentais nos meus primeiros anos de doutorado.

No LAPPEM eu tive a oportunidade de conhecer e conviver com pessoas especiais, entre elas, Carol, Mariana, Marcello, Mariane, Samuel e João.

Meu muito obrigada aos professores do departamento de Física da UFV, em especial Sukarno, Márcio, Álvaro, Luciano, Andressa, Joaquim, Max, Winder e Lobato.

Agradeço a contribuição dos alunos, técnicos e professores dos Laboratórios de Microscopia: NUPEB, Escola de Minas e Nanolab. Em especial, Nei, Paulo, Graciliano, Gilson e Carolina.

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

Por fim, agradeço ao INEO/CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro. Assim como a todos aqueles que contribuíram de modo direto ou indireto para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xviii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT	xx
INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO DO TRABALHO	3
1.2 DESCRIÇÃO DO TRABALHO.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SÓLIDOS DESORDENADOS	6
2.2 MEDIDAS ELÉTRICAS	8
2.2.1 Corrente vs Tensão	9
2.2.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica.....	11
2.3 MODELOS TEÓRICO-EXPERIMENTAIS USADOS PARA REPRESENTAR A CONDUTIVIDADE ALTERNADA DE SISTEMAS DESORDENADOS	15
2.3.1 Modelos fenomenológicos baseados em circuitos equivalentes	16
2.3.2 Modelo de Barreiras de Energias Livres Aleatórias (<i>Random Free Energy Barrier Model – RFEB</i>).....	21
2.3.3 Generalização da Aproximação do Meio Efetivo (<i>Generalized Effective Medium Approximation – GEMA</i>).....	26
2.4 POLÍMEROS	28
2.4.1 Polianilina – PANI	29
2.4.2 Fibra Natural de Açaí – FNA	31
2.4.3 Polidimetilsiloxano – PDMS	33
2.5 COMPÓSITOS	33

2.5.1 Sensores de Pressão	34
PROCEDIMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	37
3.1 FABRICAÇÃO DO SENSOR DE PRESSÃO.....	38
3.1.1 Preparação e seleção das FNA	39
3.1.2 Polimerização <i>in situ</i> da PANI	40
3.1.3 PANI e FNA:PANI.....	42
3.1.4 Mistura do PDMS com as FNA:PANI.....	43
3.1.5 Compósito Flexível PDMS/FNA:PANI.....	44
3.1.6 Preparação da superfície do PDMS e posicionamento dos eletrodos	45
3.2 SISTEMAS ISOLADOS DE FNA, PANI E FNA:PANI.....	46
3.2.1 Preparação das pastilhas.....	47
3.2.2 Processo de desdopagem da PANI.....	48
3.3 NOMECLATURA DAS AMOSTRAS	49
EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE MEDIDAS.....	51
4.1 MEDIDAS ELÉTRICAS	51
4.1.1 Medidas em corrente contínua (I vs V).....	53
4.1.2 Medida de impedância complexa e condutividade em campo alternado (ac).....	54
4.2 MEDIDAS DE PRESSÃO MECÂNICA	54
4.3 IMAGENS SUPERFICIAIS E VOLUMÉTRICAS	55
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4.3.2 Microscopia de força atômica (<i>atomic force microscopy</i> – AFM).....	56
4.3.3 Microscopia óptica.....	56
4.3.4 Estereoscopia	56
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ELÉTRICA E MECÂNICA DOS MATERIAIS.....	58
5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	58
5.1.1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura	59
5.1.2 Imagens de força atômica	60
5.1.3 Imagens de microscopia óptica	62
5.1.4 Imagens de estereoscopia.....	65

5.2 DISCUSSÃO PARCIAL DOS RESULTADOS	67
5.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	69
5.3.1 Medidas em corrente contínua (dc).....	69
5.3.2 Medidas em corrente alternada (ac)	81
5.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	96
5.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE SENSOR DE PRESSÃO.....	100
5.6 DISCUSSÃO PARCIAL DOS RESULTADOS	102
ANÁLISE TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA IMPEDÂNCIA COMPLEXA E DA CONDUTIVIDADE ALTERNADA	104
6.1 MODELOS TEÓRICO-EXPERIMENTAIS PARA A ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	104
6.1.1 Modelos para Impedância Complexa.....	105
6.1.2 Modelo para Condutividade Alternada	118
6.2 MODELO SEMIEMPÍRICO DA TEORIA DE APROXIMAÇÃO DO MEIO EFETIVO	128
6.3 DISCUSSÃO PARCIAL DOS RESULTADOS	138
CONCLUSÃO.....	140
REFERÊNCIAS	144

LISTA DE ABREVIATURAS

PANI	Polianilina
FN	Fibra Natural
FNA	Fibra Natural de Açaí
PDMS	Polidimetilsiloxano
dc	Corrente Contínua
ac	Corrente Alternada
HUMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia)
EMA	<i>Effective Medium Approximation</i> (Aproximação do Meio Efetivo)
GEMA	<i>Generalized Effective Medium Approximation</i> (Generalização da Aproximação do Meio Efetivo)
RFEB	<i>Random Free Energy Barrier Model</i> (Modelo de Distribuição de Barreiras de Energia Livres Aleatórias)
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> (Microscopia de Força Atômica)
MEV	<i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscopia Eletrônica de Varredura)

LISTA DE SÍMBOLOS

I	Corrente Elétrica
V	Tensão Elétrica
σ_{dc}	Condutividade em Regime de Corrente Contínua
P	Pressão Mecânica
A	Área de Contato do Eletrodo
L	Espessura da Amostra
J	Densidade de Corrente
E	Campo Elétrico
Z^*	Impedância Complexa
f	Frequência Linear
ω	Frequência Angular
σ^*	Condutividade Complexa
Y^*	Admitância Complexa
E_{min}	Energia mínima das Barreiras de Saltos dos Portadores de Carga
E_{max}	Energia máxima das Barreiras de Saltos dos Portadores de Carga
τ_o'	Tempo de Relaxação
γ'_{min}	Frequência Mínima de Saltos dos Portadores de Carga
γ'_{max}	Frequência Máxima de Saltos dos Portadores de Carga
R	Resistência Elétrica
C	Capacitância Elétrica
R//C	Resistor e Capacitor em Paralelo

ρ	Resistividade Elétrica
ϵ	Permissividade Absoluta
ϵ_r	Constante Dielétrica
ϵ_0	Permissividade Dielétrica
I vs V	Curva de Corrente versus Tensão
x	Concentração da Fase Condutora
x_c	Limiar de Percolação
s	Inclinação das Curvas da Componente Real da Condutividade Alternada
t	Expoente Crítico Acima do Limiar de Percolação
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
Σ	Tensão de Compressão
ϵ_d	Tensão de Deformação

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Circuito elétrico que representa a configuração de um sistema experimental para a realização de medidas elétricas em corrente contínua (dc). L é a espessura e A a área da amostra, enquanto V é a tensão aplicada e i a corrente que flui pelo sistema..... 9
- Figura 2** – Circuito equivalente que representa a configuração de um sistema experimental para a realização de medidas elétricas em corrente alternada (ac). 12
- Figura 3** – Associação de circuitos RC em paralelo representam, por exemplo, a soma de dois processos, um de interface e outro de volume, que estariam acontecendo um em seguida do outro ao longo de um dado material. 16
- Figura 4** – Representações gráficas do modelo de Debye obtidos a partir da Eq. 2.2. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $Z''(\omega)$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha = \beta = 1$, como será apresentado ao longo das próximas páginas. 17
- Figura 5** – Gráficos teóricos do modelo Cole-Cole obtidos com a Eq. 2.9. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $Z''(\omega)$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha \leq 1$ e $\beta = 1$ 18
- Figura 6** – Gráficos do modelo Davidson-Cole obtidos com a Eq. 2.10. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $Z''(\omega)$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha = 1$ e $\beta \leq 1$ 19
- Figura 7** – Gráficos do modelo de Havriliak-Negami obtidos com a Eq. 2.11. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $Z''(\omega)$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha \leq 1$ e $\beta \leq 1$ 20
- Figura 8** – Ilustração do potencial descrito pelo modelo de Barreiras de Energias Livres e Aleatórias (*Random Free Energy Barrier* – RFEB). As setas indicam as possibilidades de salto para o portador de carga em questão. Como observado, as distâncias de salto são as mesmas para frente ou para trás. 22
- Figura 9** – Comportamento típico da componente real, $\sigma'(\omega)$, da condutividade alterna em função da frequência angular, ω , representado em um gráfico log-log. A partir do referido

gráfico é possível obter vários parâmetros relacionados às características dos materiais sólidos desordenados, mais especificamente as frequências dos portadores de carga, γ'_{\min} e γ'_{\max}24

Figura 10 – Representação de um compósito macroscópico bifásico com as componentes matricial e inclusões, correspondentes à Eq. 2.16.27

Figura 11 – Estrutura química da PANI. Monômetro base esmeraldina.29

Figura 12 – Procedência das fibras de açaí (FNA). (a) Palmeira conhecida como açazeiro. (b) Carço com fruto. (c) Carço sem fruto. (d) FNA.31




Figura 13 – Composição química das FNA.32








Figura 14 – Diagramas de regimes de pressão e aplicações relevantes.35

Figura 15 – Processo de fabricação do sensor de pressão composto por fibras naturais de açaí (FNA), recobertas com polímero semicondutivo e embebidas em matriz flexível. (a) As FNA foram selecionadas em comprimentos (4 ± 1) mm e diâmetros ($0,5 \pm 0,1$) mm específicos, com auxílio de peneiras granulométricas (*Screen Classifying* 125 – 250 mm/ μ m). (b) As FNA foram recobertas com polianilina (PANI) *via* polimerização química da anilina *in situ*. (c) Com este procedimento foram obtidas FNA recobertas com PANI (FNA:PANI) no estado dopado. (d) As FNA:PANI foram misturadas com polidimetilsiloxano (PDMS). (e) A solução formada por FNA:PANI e PDMS foi levada para a cura do PDMS. (f) Foi obtido o compósito híbrido a base de PDMS e FNA:PANI com espessura e área superficial, respectivamente, igual 4 mm e 254 mm². (g) Foram retiradas finas camadas superior e inferior do compósito. (h) Eletrodos de cobre com área de 100 mm² foram posicionados nas superfícies preparadas. (i) Foto do Sensor de Pressão a base FNA:PANI em PDMS.38

Figura 16 – Coleta, limpeza e tratamento das FNA. (a) FNA com caroço e misturadas com terra. (b) FNA com caroço após a lavagem. (c) FNA separadas do caroço. (d) Comprimento médio das FNA. (e) Redução do tamanho das FNA. (f) Maceração das FNA. (g) Peneiragem das FNA. (h) Lavagem das FNA.39

Figura 17 – Etapas do processo de polimerização da PANI sobre as FNA. (a) 1^a Etapa – As FNA foram colocadas em solução de HCl (béquer 1) por 24h. (b) 2^a Etapa – A solução do béquer 1 foi misturada com anilina e persulfato de amônio foi diluído em solução de HCl. (d) 3^a Etapa – As soluções dos béqueres 1 e 2 foram resfriadas até 0 °C e, em seguida misturas. (e) 4^a Etapa – A mistura final foi deixada por 2 h em agitação magnética.41

- Figura 18** - (a) PANI em pó. (b) FNA revestidas com PANI (FNA:PANI)..... 43
- Figura 19** – Preparação do compósito elastomérico. (a) O pré polímero PDMS foi previamente misturado com o agente de cura, em seguida, (b) uma quantidade x de FNA:PANI foi inserida na solução, que foi, posteriormente, (c) preparada para a cura. 43
- Figura 20** – Compósito elastomérico a base de FNA:PANI em PDMS. As imagens de microscopias ressaltam a matriz de PDMS e bolhas, rentes às FNA:PANI. 45
- Figura 21** – Preparação superficial dos compósitos. (a) Remoção de uma fina camada superficial (superior e inferior) do compósito. (b) Posicionamento dos eletrodos de cobre (Cu) (c) nas duas extremidades do compósito. 46
- Figura 22** – Aparato experimental para a preparação das pastilhas. (a) Aparato para pastilhagem acoplado a uma prensa hidráulica. (b) Pastilha de FNA. (c) Pastilhas de PANI (à esquerda) e de FNA:PANI (à direita), ambas com eletrodos de ouro..... 47
- Figura 23** – Ilustração do esquema experimental adotado para o processo de desdopagem química da PANI em vapor de NH_3 (0,01 mol/L). Inicialmente, a (a) pastilha de PANI, já com eletrodo, encontra-se dopada, é (b) exposta em vapor NH_3 , onde (c) é desdopada. Procedimento realizado em capela e à temperatura ambiente. 49
- Figura 24** – Aparato experimental utilizado para a realização das medidas elétricas dc e ac. A figura mostra (a) um microcomputador acoplado aos (b) equipamentos de medidas dc ou ac que, por sua vez, encontrava-se conectado a (c) porta-amostra com o contatos elétricos..... 52
- Figura 25** – Ilustração dos porta-amostras usados nas medidas elétricas dos (a) sensores de pressão e dos (b) sistemas isolados. 53
- Figura 26** – Imagens de MEV das superfícies das amostras (a) FNA e (b) FNA:PANI. As imagens foram obtidas em campo visual de $277 \mu\text{m}$ 59
- Figura 27** - Imagens de AFM de (a) uma única FNA e de (b) uma única FNA:PANI. 61
- Figura 28** – Microscopias ópticas dos compósitos elastoméricos $\text{PDMS}_{1-x}\text{FNA:PANI}_x$ com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,02$ e (c) $x = 0,07$. Foram posicionadas formas geométricas específicas para ressaltar a disposição de componentes e propriedades, entre as quais, as bolhas, as FNA:PANI e ranhuras mostradas, respectivamente, por , , ..... 62

- Figura 29** – Microscopias ópticas dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,02$, (c) $x = 0,04$ e (d) $x = 0,06$. Nas imagens são apresentadas formas geométricas para ressaltar a disposição de componentes e propriedades, entre as quais as ranhuras na superfície do PDMS, as FNA:PANI e bolhas ressaltadas, respectivamente, por , , . 64
- Figura 30** – Imagens estereoscópicas do PDMS (a) virgem e (b) sem uma fina das regiões superficiais superior e inferior. 65
- Figura 31** – Imagens estereoscópicas do PDMS_{1-x}FNA_x com $x = 0,06$ (a) virgem e (b) sem uma fina das regiões superior e inferior. Os  destacam as bolhas na matriz de PDMS..... 66
- Figura 32** – Imagens estereoscópicas dos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com $x = 0,07$ (a) virgem e (b) sem uma fina camada das regiões superficiais superior e inferior. Foram posicionadas, nas imagens, formas geométricas específicas para ressaltar a presença das bolhas (e buracos) e FNA:PANI, respectivamente, por  e . 67
- Figura 33** – Gráfico de barras com as σ_{dc} das amostras PDMS_{1,00}FNA:PANI_{0,00} (ou PDMS), FNA, FNA:PANI e PANI. 70
- Figura 34** – Curvas de σ_{dc} vs tempo de exposição das (a) PANI e (b) FNA:PANI em vapor de NH₃. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos..... 71
- Figura 35** – Curvas I vs V das amostras de (a) FNA e (b) FNA:PANI. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 72
- Figura 36** – Curvas de σ_{dc} para o PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$. (a) Compósitos isentos de pressão (espessura L). (b) Compósitos submetidos às pressões de 0 a 250 kPa (espessura L'). As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 74
- Figura 37** – (a) Curvas de σ_{dc} do PDMS_{1-x}FNA:PANI_x referente a cada faixa de pressão aplicada (0 – 250kPa), evidenciando as σ_{dc} do sistema com $x = 0,07$. (b) Curva que relaciona a razão $\sigma_{dc}(P)/\sigma_{dc}(0)$ vs P e o (c) *Insert* relacionada à taxa de deformação do sistema elastomérico (L') em função P. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 76
- Figura 38** – Representação das inclusões do que pode estar ocorrendo no volume dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x ($x = 0,00, 0,02, 0,07$ e $0,08$), considerando $P \neq 0$ (1º momento) e $P > 0$ (2º momento). O  representa as interconexões entre as FNA:PANI..... 78
- Figura 39** – Curvas I vs V do compósito PDMS_{0,93} FNA:PANI_{0,07} submetido às pressões de (a)

- 0kPa, (b) 50 kPa, (c) 100 kPa, (d) 150 kPa, (e) 200 kPa e (f) 250 kPa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 79
- Figura 40** – R obtidos das curvas I vs V (Figura 39) para o PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}, submetido às pressões de 0 a 250 kPa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 80
- Figura 41** – Gráficos de impedância real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, em função da frequência linear, f , das (a) FNA, (b) PANI e (c) FNA:PANI. 812
- Figura 42** – Curvas de (a) Z_{dc} e (b) f_c para FNA, PANI e FNA:PANI. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 83
- Figura 43** – $|Z''(f)|$ vs $Z'(f)$ da (a) PANI e da (b) FNA:PANI. 84
- Figura 44** – Gráficos de condutividade alternada com as componentes real, $\sigma'(f)$, e imaginária, $\sigma''(f)$, em função da frequência linear f para (a) FNA, (b) PANI e (c) FNA:PANI. 85
- Figura 45** – Gráficos de (a) σ_{dc} e (b) f_c para as FNA, PANI e FNA:PANI. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 86
- Figura 46** – Componentes $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,00$, (a) e (b), $x = 0,04$, (c) e (d), e $x = 0,06$, (e) e (f) submetidos de 0 a 250kPa. 87
- Figura 47** – Componentes $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,07$, (a) e (b), $x = 0,08$, (c) e (d), e $x = 0,10$, (e) e (f) submetidos de 0 a 250kPa. 88
- Figura 48** – Curvas de (a) Z_{dc} e (b) f_c para PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com $x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$ submetido de 0 a 250 kPa. 90
- Figura 49** – Gráfico de $Z'(f)$ vs $|Z''(f)|$ do compósito PDMS_{0,90}FNA:PANI_{0,10} submetido a pressões de (a) 0 kPa, (b) 50 kPa, (c) 100 kPa, (d) 150, (e) 200 e (f) 250 kPa. 91
- Figura 50** – Componentes $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,00$, (a) e (b), $x = 0,04$, (c) e (d), e $x = 0,06$, (e) e (f), submetidos de 0 a 250kPa. 93
- Figura 51** – Componentes $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,07$, (a) e (b), $x = 0,08$, (c) e (d), e $x = 0,10$, (e) e (f), submetidos de 0 a 250kPa. 94
- Figura 52** – Gráfico da razão (a) $\sigma'(\omega)/\sigma_{dc}$ vs ω/ω_c e $\ln[\sigma'(\omega)/\sigma_{dc}]$ vs $\ln(\omega/\omega_c)$ que fornece o valor da constante universal s , obtido a partir do (b) trecho linear mostrado no *insert*, para o

compósito PDMS _{0,93} FNA:PANI _{0,07} . As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.....	96
Figura 53 – Curvas de tensão de pressão, Σ , vs deformação, ϵ_d , referentes aos sistemas PDMS _{1-x} FNA:PANI _x , sendo $x = (a) 0,00, (b) 0,04, (c) 0,06, (d) 0,07, (e) 0,08$ e $(f) 0,10$. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.....	98
Figura 54 - Módulo de elasticidade dos PDMS _{1-x} FNA:PANI _x ($x = 0,00, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08, 0,10$), submetidos de 0 a 50 N. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.....	99
Figura 55 – Gráficos teórico-experimentais de $Z'(f)$ vs f e $ Z''(f) $ vs f . FNA, (a) e (b), PANI, (c) e (d), e FNA:PANI, (e) e (f), ajustados pelos modelos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).	107
Figura 56 – Diagramas de <i>Argand</i> para (a) FNA, (b) PANI, (c) FNA:PANI, ajustados pelos modelos fenomenológicos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).	108
Figura 57 – Curvas de (a) R, (b) C e (c) α das FNA, PANI e FNA:PANI, obtidas com a Eq. 2.9, referente ao modelo CC. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.....	110
Figura 58 – Gráficos $Z'(f)$ vs f e $ Z''(f) $ vs f do PDMS _{1-x} FNA:PANI _x , $x = 0,00, (a) e (b), x = 0,07, (c) e (d), x = 0,10, (e) e (f)$, com os ajustes dos modelos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).	112
Figura 59 – Diagramas de <i>Argand</i> do PDMS _{1-x} FNA:PANI _x com (a) $x = 0,00, (b) x = 0,07$ e (c) $x = 0,10$, ajustados pelos modelos fenomenológicos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).	113
Figura 60 – Gráficos $Z'(f)$ vs f e $ Z''(f) $ vs f dos PDMS _{0,93} FNA:PANI _{0,07} sob 0 kPa, (a) e (b), e 100 kPa, (c) e (d), ajustados pelos modelos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).	114
Figura 61 – Diagramas de <i>Argand</i> do PDMS _{0,93} FNA:PANI _{0,07} sob (a) 0 Pa e (b) 100 kPa ajustados pelos modelos fenomenológicos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).	115
Figura 62 – Curvas de (a) R, (b) σ_{dc} , (c) C e (d) ϵ_r dos compósitos PDMS _{1-x} FNA:PANI _x , obtidas com auxílio da Eq. 2.10, referente à função de dispersão descrita no modelo de Davidson-Cole. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.....	117

- Figura 63** – Gráfico das condutividades (a) real, $\sigma'(f)$, e (b) imaginária, $\sigma''(f)$, em função da frequência f para FNA, PANI e FNA:PANI. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais fornecidas pelo modelo RFEB. 119
- Figura 64** – Curvas dos parâmetros teóricos (a) σ_{dc} , (b) γ'_{min} , (c) $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ e (d) ϵ_r , obtidos a partir do ajuste teórico-experimental das FNA, PANI e FNA:PANI com auxílio da Eq. 2.16. As linhas tracejadas são para guiar os olhos..... 121
- Figura 65** – Componentes $\sigma'(f)$ vs f e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, para $x = 0,00$ (a) e (b), $x=0,04$ (c) e (d) e $x=0,06$ (e) e (f). As linhas cheias são os ajustes teórico-experimentais usando o modelo RFEB. 123
- Figura 66** – Componentes $\sigma'(f)$ vs f e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, para $x = 0,07$ (a) e (b), $x=0,08$ (c) e (d) e $x=0,10$ (e) e (f). As linhas cheias são os ajustes teórico-experimentais usando o modelo RFEB. 124
- Figura 67** – Curvas dos parâmetros teóricos (a) σ_{dc} , (b) γ'_{min} , (c) $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ e (d) ϵ_r , obtidos a partir do ajuste teórico-experimental nos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x submetidos as pressões de 0 a 250 kPa, utilizando o RFEB. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos..... 127
- Figura 68** – Ilustração do compósito PDMS_{1-x}FNA:PANI_x a base de matriz de PDMS reforçada pelas inclusões e FNA:PANI. As setas vermelhas caracterizam que o compósito se encontra em regime de pressão mecânica, e, portanto, a sua resposta elétrica depende não só da proporção x , mas também da variação de P 129
- Figura 69** – Comportamento de t em regime dc. (a) t vs x e (b) t vs P para o sistema PDMS_{1-x}FNA:PANI_x. Os resultados foram obtidos com auxílio da Eq. 2.16. Neste ajuste, foram utilizados $s = 0,6$, $\sigma_M = 2,5 \times 10^{-9}$ S/m (σ_{dc} do PDMS), $\sigma_I = 1,1 \times 10^{-3}$ S/m (σ_{dc} da FNA:PANI) e para σ_T os valores mostrados nos resultados da Figura 36 (σ_{dc} dos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x submetidos de 0 a 250 kPa). Os índices (i), (ii) e (iii) indicam possíveis estágios de pressão, respectivamente, de 0 Pa, de 50 a 100 kPa e, por fim, 150 a 250 kPa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 131
- Figura 70** – Curva de $\ln(\sigma_{dc})$ vs $\ln(P - P_0)$ para $P_0 = 50$ kPa e $100 \leq P < 250$ kPa para PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}. A partir desta razão foi obtido $t = (3,6 \pm 0,5)$ e com isso observada a relação $\sigma_{dc} \propto (P - P_0)^t$ 133
- Figura 71** – Curva de t' vs f para o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} para (a) $P = 0$ kPa e (b) 50

$< P < 250$ kPa. Tais ajustes foram feitos com auxílio da Eq. 2.16 e considerando os dados extraídos das curvas de $\sigma'(f)$, referentes ao FNA:PANI (Figura 44 c), PDMS (Figura 50a) e PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} (Figura 51a). 134

Figura 72 – Curvas de (a) $t' vs f$ e (b) $t'' vs f$ para o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} submetido a pressões de 0 a 200 kPa. Tais ajustes foram feitos com auxílio da Eq. 2.16 e considerando os dados extraídos das curvas de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, referentes ao FNA:PANI (Figura 44 c), PDMS (Figura 50 a) e PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} (Figura 51a). Também foi considerado $s = 0,6$. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos. 136

Figura 73 – Gráfico da razão $\sigma'(\omega)/\sigma_{dc}$ vs ω/ω_c para o PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}, submetidos de 0 a 250 kPa. No gráfico também são apresentados os valores obtidos para t e s 141

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Grandezas e variáveis físicas em campo contínuo, obtidas diretamente da Lei de Ohm e com a correlação desta com as variáveis de medida e os parâmetros geométricos das amostras (L e A).....	10
Tabela II – Funções complexas obtidas a partir das componentes da impedância complexa.	14
Tabela III – Estados de oxidação da PANI [67]......	30
Tabela IV – Nomenclatura dos sistemas isolados e dos compósitos.....	50
Tabela V – Técnicas utilizadas e os principais resultados obtidos.	68
Tabela VI – Comparação das aplicações dos sensores de pressão apresentados na literatura [49] com os sensores de pressão fabricados para esta pesquisa.....	101
Tabela VII – Principais aspectos experimentais observados ao longo desta seção.....	102
Tabela VIII – Valores R, σ_{dc} , C e ϵ_r utilizados para o ajuste teórico-experimental da Fig. 56 com o modelo Cole-Cole.....	109
Tabela IX – Valores dos parâmetros R, C, β , σ_{dc} e ϵ_r dos compósitos obtidos com o ajuste teórico-experimental utilizando o modelo fenomenológico Davidson-Cole.....	116
Tabela X – Parâmetros σ_{dc} , γ_{min} , σ_{dc}/γ_{min} e ϵ_r dos ajustes teórico-experimentais, utilizando-se o modelo RFEB.	120
Tabela XI – Parâmetros teóricos σ_{dc} , γ_{min} , σ_{dc}/γ_{min} e ϵ_r , obtidos com o modelo RFEB para o compósito PDMS _{1-x} FNA:PANI, submetido a pressões de 0 a 250 kPa.	126
Tabela XII – Relação das principais contribuições e desvantagens entre os modelos fenomenológicos, RFEB e GEMA usados no estudo das propriedades físicas dos compósitos e de suas componentes.	139

RESUMO

COSTA, Cleidinéia Cavalcante da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2019. **Efeitos da pressão mecânica nas propriedades elétricas ac em compósitos elastoméricos a base de fibras naturais recobertas com polímero condutor.** Orientador: Rodrigo Fernando Bianchi. Coorientador: Sukarno Olavo Ferreira.

O estudo sistemático das propriedades elétricas de filmes, compósitos e dispositivos poliméricos submetidos a pressão mecânica é, sem dúvida, atual e atraente, tanto do ponto de vista científico, quanto ambiental e economicamente. Isso se deve, sobretudo, à abundância de materiais naturais e sintéticos, e também devido ao baixo custo de produção destes sistemas *via* técnicas comuns e usuais da eletrônica orgânica. Para compreender os efeitos da pressão mecânica nas características condutivas e dielétricas de sistemas orgânicos, este trabalho teve por objetivo central investigar as propriedades elétricas de compósitos elastoméricos heterogêneos a base de silicone (polidimetilsiloxano – PDMS) reforçado com fibra natural (açai – FNA), previamente recoberta com polímero condutor (polianilina – PANI). Os compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x foram preparados a partir de proporções em massa de FNA/PANI em PDMS, com $0 \leq x \leq 0,10$. Curvas de impedância complexa e condutividade alternada desses compósitos, na faixa de frequência (f) de 1 Hz a 200 kHz, foram investigadas sob efeito de amplo intervalo de pressão (P), entre 0 a 250 kPa. A dependência da impedância em baixas frequências com P mostrou-se linear, com sensibilidade máxima de 0,4 unidades/Pa para $x = 0,07$. Tais resultados mostraram-se típicos de sistemas de percolação governados pela conectividade entre as inclusões condutoras (FNA:PANI). Já as curvas de condutividade alternada, $\sigma^*(f) = \sigma'(f) + i\sigma''(f)$, por sua vez, mostraram-se típicas de sistemas desordenados, com características dielétricas dependentes de x e com condução por salto governadas pela PANI, obedecendo, assim, às relações *quasi*-universais do tipo $\sigma'(f) \propto f^s$ ($s \approx 0,6$) e $\sigma''(f) \propto f \cdot \epsilon_r$ ($5 \leq \epsilon_r \leq 50$), com s sendo o parâmetro de salto de portadores e ϵ a permissividade média do compósito. Modelos fenomenológicos de circuitos equivalentes, de Distribuição de Energias Livres Aleatórias para os processos de salto de portadores de carga e de Aproximações de Meio Efetivo foram utilizados para descrever o processo de percolação e os comportamentos universais de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ em função de s , x , ϵ_r e P , bem como da forma geométrica (colunar) das inclusões, de acordo com a morfologia dos compósitos. Os resultados obtidos mostram, pela primeira vez, a correlação entre a morfologia das fibras, a pressão e o comportamento universal da condutividade de compósitos elastoméricos heterogêneos e condutivos sob efeito de percolação induzida por pressão, do tipo $\sigma(P, t) \propto P^t$, com $t \approx 3,6$.

ABSTRACT

COSTA, Cleidinéia Cavalcante da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2019. **Effects of mechanical pressure on ac electrical properties in elastomeric composites based of natural fibers coated with conductive polymer.** Adviser: Rodrigo Fernando Bianchi. Co-Adviser: Sukarno Olavo Ferreira.

The systematic study of the electrical properties of films, composites and polymeric devices under mechanical pressure is undoubtedly current and attractive, from the scientific, environmental and economic point of view. This is due especially to the abundance of natural and synthetic materials, and also due to the low cost of production of these systems *via* common and usual techniques of organic electronics. In order to understand the effects of mechanical pressure on the conductivity and dielectric characteristics of organic systems, the main objective of this work was to investigate the electrical properties of heterogeneous silicone-based elastomeric composites (polydimethylsiloxane - PDMS) reinforced with natural fiber (acai - FNA) previously coated with conductive polymer (polyaniline - PANI). The composites PDMS_{1-x}FNA:PANI_x were prepared from mass proportions of FNA/PANI in PDMS, being $0 \leq x \leq 0,10$. Complex impedance and alternating conductivity curves of these composites, in the frequency (f) range of 1 Hz a 200 kHz, were investigated under a wide pressure range (P), between 0 and 250 kPa. The impedance dependence at low frequencies with P was linear, with maximum sensitivity of 0,4 unites/Pa to $x = 0,07$. Such results have been shown to be typical of percolation systems governed by the connectivity between conductive inclusions (FNA:PANI). On the other hand, the alternating conductivity curves, $\sigma^*(f) = \sigma'(f) + i\sigma''(f)$, were typical of disordered systems, with dielectric characteristics dependent on x and with conduction by hopping governed by PANI, thus obeying quasi-universal relations of the type $\sigma'(f) \propto f^s$ ($s \approx 0,6$) e $\sigma''(f) \propto f \cdot \varepsilon$ ($5 \leq \varepsilon \leq 50$), with s being the parameter of carrier hopping and ε the average permittivity of the composite. Phenomenological models based on resistor-capacitor (RC) circuits, of Random Free Energy Barrier Model and of Effective Medium Approximation were used to describe the percolation process and the universal behavior of $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ in function of s, x, ε and P, as well as the geometric shape (columnar) of the inclusions, according to the morphology of the composites. The results show, for the first time, the correlation between fiber morphology, pressure and the universal conductivity behavior of heterogeneous and conductive elastomeric composites under pressure induced percolation, type $\sigma(P, t) \propto P^t$, with $t \approx 3,6$.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades elétricas de sistemas sólidos desordenados é um tema atual e atraente [1-6], não somente porque estes materiais têm surgido como candidatos naturais a elementos ativos de novos dispositivos eletrônicos [7-10], sobretudo os orgânicos [11] e híbridos [12], mas também por permitir a investigação teórico-experimental sistemática das contribuições condutivas e dielétricas desses sistemas e, conseqüentemente, para correlacionar os princípios de operações de dispositivos a partir das características morfológicas, interfaciais e volumétricas dos materiais utilizados [13-15]. As características dos materiais sólidos desordenados dependem do nível de heterogeneidade, em termos da condutividade local ao longo do volume do material, por influenciar diretamente no comportamento dos portadores de cargas. Neste contexto, as técnicas experimentais de condutividade elétrica em corrente contínua (dc) [16] e alternada (ac) [17] têm surgido como ferramentas fundamentais para caracterização e análise de inúmeros materiais e dispositivos eletrônicos, como, por exemplo, sensores orgânicos e inorgânicos [2, 8, 15, 18, 19]. Isso acontece porque essas técnicas permitem a separação e, conseqüentemente, a identificação dos efeitos de injeção e transporte de portadores de cargas ao longo do volume dos materiais, bem como dos efeitos das interfaces material-eletrodo, ambos, por exemplo, como função do tempo e da frequência de oscilação de um campo elétrico oscilante. Não obstante, a exploração da condutividade elétrica ainda pode fornecer as propriedades intrínsecas de um dado material (ex.: permissividade dielétrica e resistividade elétrica), bem como a identificação de regiões de frequência cujos processos de volume e interface estejam separados e evidenciados para, por exemplo, otimizar as curvas de resposta elétrica de um dado dispositivo [2, 19]. Esse é o caso do uso de técnicas ac na investigação e análise dos dispositivos chamados de “língua e nariz eletrônicos” [20], onde as propriedades ac são investigadas para promover a eficiência e favorecer a seletividade de líquidos e gases, como também a compreensão dos mecanismos de transporte de carga e, portanto, a separação de efeitos dielétricos e condutivos. Logo, tal metodologia leva à identificação de faixas de frequência cujo desempenho elétrico dos dispositivos seja otimizado [21], independentemente da temperatura, composição química, estrutura e condições de processamento [22]. Denominados sólidos desordenados, o comportamento ac de tais sistemas condutivos descreve

uma lei exponencial e quase universal do tipo $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ ($0,6 \leq s \leq 0,8$) [23, 24], onde $\sigma'(\omega)$ é a componente real da condutividade alternada como função da frequência angular (ω) e do parâmetro s , que, por sua vez, é associado a sistemas regidos por mecanismos de condução *via saltos (hopping)* de portadores de carga [1-25]. Se por um lado o comportamento $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ é praticamente independente da composição química, temperatura, classe de material etc. [23], por outro lado, a curva de resposta elétrica desses dispositivos pode apresentar associações de natureza dielétrica que “mascaram” a universalidade em $\sigma'(\omega)$ [1]. Assim, parece razoável compreender tais efeitos não somente em $\sigma'(\omega)$, mas também em $\sigma''(\omega)$, que está diretamente associado à permissividade de um dado material semicondutivo, mas que não é uma componente usualmente investigada na literatura [1]. Naturalmente, identificar tais contribuições em $\sigma'(\omega)$ e $\sigma''(\omega)$ para estabelecer as faixas de frequência onde as curvas de resposta são otimizadas para um dado dispositivo é, sem dúvida, um ponto de interesse científico-tecnológico. De fato, identificar as contribuições de interface-volume e dielétrico-condutivas torna-se um importante objetivo de estudo.

Não obstante, destaca-se que $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ [24, 25] é amplamente utilizada para investigar os mecanismos de saltos de portadores de carga em diversos materiais semicondutivos, como, por exemplo, polímeros [26], cerâmicos [27] e compósitos [28]. Contudo, até o presente momento, a literatura científica não apresenta estudos sobre o efeito de pressão mecânica na universalidade ac desses materiais. É fato que a pressão, de forma geral, pode promover, por exemplo, a conectividade em sistemas híbridos formados por matriz isolante com inclusões condutoras [2, 29]. Conseqüentemente, a contribuição da pressão na condutividade elétrica deve estar associada à relação (em massa) das inclusões na matriz hospedeira. Logo, investigar os efeitos de percolação induzidos por pressão em sistemas híbridos, de preferência elastoméricos (para promover a reversibilidade aos efeitos de deformação), torna-se um importante objeto de estudo e de investigação da universalidade ac à luz de modelos teórico-experimentais já estabelecidos [25, 30, 31] e, por que não, uma alternativa para o desenvolvimento de uma nova classe de sensores de pressão [10, 32, 33] baseada na teoria da percolação induzida por pressão. Como resultado, isso levaria ao estudo de s como função de P numa nova relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^{s(P)}$. Porém, há também que se levar em consideração o papel de P nas características dielétricas de compósitos híbridos semicondutivos, na forma de funções do tipo $\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon^*(\omega)$ [1,31], as quais, por sua vez, podem influenciar $\sigma'(\omega)$ e $\sigma''(\omega)$, e, conseqüentemente, a dependência de $\sigma'(\omega) \propto \omega^{s(P)}$, ou seja, os efeitos interface-volume e dielétrico-condutivos. Para tanto, entre os modelos mais próximos para investigação destas influências estão os fenomenológicos,

baseados em circuitos equivalentes [30, 34-36], que são usualmente empregados para o estudo simplificado das características dielétricas e condutivas de um dado sistema material. Tais modelos são baseados na associação em paralelo de resistores e capacitores (RC), obedecendo, evidentemente, à equação de corrente de Maxwell [37]. A vantagem do uso desses modelos é a possibilidade de separação dos efeitos condutivos e dielétricos de uma forma simples e objetiva em materiais desordenados [38]. Contudo, o modelo limita-se a tal estudo e, assim, “falha” ao investigar o mecanismo de transporte de carga em tais sistemas. Por outro lado, para o caso de sistemas desordenados como os polímeros conjugados [39], cujo mecanismo de condução é frequentemente dominado por saltos (*hopping*) [40], o Modelo de Barreiras de Energias Livres Aleatórias (*Random Free Energy Barrier Model – RFEB*), desenvolvido por J. C. Dyre em 1985 [41], é bem empregado e consolidado na literatura [23, 25]. Embora o uso do modelo RFEB contribua para investigação da universalidade ac, ele “falha” ao investigar as características dielétricas do sistema. Logo, sua análise conjunta aos modelos fenomenológicos torna-se interessante para separação dos efeitos condutivos e dielétricos à luz de mecanismos de transporte de cargas *via* saltos. Por fim, ainda há que se levar em consideração a contribuição da mistura (inclusões condutoras em matriz isolante) nestes sistemas. Neste caso, o uso da Aproximação de Meio Efetivo (*Effective Medium Approximation – EMA*) torna-se oportuna, pois permite a identificação das duas fases (condutoras e dielétricas), evidentemente, pelos modelos fenomenológicos em sistemas cuja condução ocorre *via* mecanismos de salto de portadores.

Portanto, são inúmeras as possibilidades experimentais e teóricas que podem ser utilizadas para análise dos efeitos induzidos pela pressão mecânica nas propriedades elétricas (condutivas e dielétricas) de sistemas híbridos compostos por matriz isolante com inclusões condutoras, bem como para o desenvolvimento de novos sensores de pressão.

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é o estudo sistemático dos efeitos induzidos pela pressão mecânica nas propriedades elétricas ac de compósitos híbridos elastoméricos e condutivos. Para atingir este objetivo, várias etapas científicas e tecnológicas tiveram de ser vencidas, a saber:

- i.* Fabricar compósitos elastoméricos e condutivos a base de matriz de silicone (ou polidimetilsiloxano – PDMS), reforçada com fibras naturais de açáí (FNA) previamente revestidas com um polímero condutor, a polianilina (PANI);
- ii.* Caracterizar as propriedades mecânicas e morfológicas dos materiais e de suas misturas;
- iii.* Caracterizar as propriedades elétricas dos compósitos induzidas pela pressão, nas faixas de baixas (< 10 kPa), médias (10 a 100 kPa) e altas (100 a 250 kPa) pressões;
- iv.* Analisar o comportamento da impedância complexa e da condutividade alternada dos compósitos, a partir da teoria de percolação à luz de modelos teórico-experimentais de circuitos equivalentes (fenomenológicos), de saltos (*hopping*) dos portadores de cargas e de meio efetivo;
- v.* Analisar o comportamento universal das componentes real e imaginária dos compósitos como função da pressão aplicada;
- vi.* Analisar a viabilidade tecnológica do sistema híbrido como material ativo de sensores de pressão.

1.2 DESCRIÇÃO DO TRABALHO

Esse trabalho foi dividido em 7 capítulos. No **CAPÍTULO 1**, como já visto, é apresentada a contextualização que levou a propor este trabalho. Já no **CAPÍTULO 2**, por sua vez, são apresentadas breves descrições dos temas utilizados ao longo deste trabalho, tais como medidas elétricas (condutividades dc e ac), modelos teórico-experimentais (microscópicos e macroscópicos); em seguida, são descritas propriedades mais relevantes sobre polímeros; além disso, são tratados alguns tipos específicos de polímeros (semicondutores, naturais e elastoméricos). Para finalizar este capítulo, o tema compósito é abordado, seguido por breves descrições a respeito de sensores de pressão. Dando sequência, no **CAPÍTULO 3** são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a preparação das amostras, sendo enfatizados desde a síntese dos polímeros até os procedimentos de preparação das amostras. Em seguida, no **CAPÍTULO 4**, são apresentados os equipamentos e métodos utilizados para a realização das medidas experimentais. Já no **CAPÍTULO 5**, por sua vez, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos por meio das caracterizações morfológicas e elétricas. Em seguida, no **CAPÍTULO 6** são apresentados e discutidos os resultados obtidos

com modelamento teórico-experimental das propriedades elétricas dos materiais e dos sistemas elastoméricos. Por fim, no **CAPÍTULO 7**, são apresentadas as conclusões dessa tese, bem como perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os principais temas e assuntos abordados ao longo deste trabalho: das características da condutividade elétrica como ferramenta de estudo dos mecanismos de condução de carga em sistemas sólidos desordenados, até as características e propriedades elétricas de sensores de pressão, passando ainda pelos fundamentos das técnicas experimentais de corrente *vs* tensão (*I vs V*), espectroscopia de impedância e condutividade alternada. Em seguida, também são abordadas as teorias dos modelos de circuitos equivalentes, de Distribuição de Barreiras de Energias Livres Aleatórias (*Random Free Energy Barrier – RFEB*) e Generalização da Aproximação do Meio Efetivo (*Generalized Effective Medium Approximation*). Por fim, são apresentadas breves descrições das propriedades e dos sistemas poliméricos utilizados nesta pesquisa, entre os quais a polianilina (PANI), a fibra natural de açaí (FNA) e o polidimetilsiloxano (PDMS), bem como o sensor de pressão flexível obtido a partir destes materiais.

2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SÓLIDOS DESORDENADOS

O estudo sistemático das propriedades elétricas de sistemas sólidos desordenados é um tema atual e atraente, não somente porque estes materiais têm surgido como alternativa para dispositivos eletrônicos poliméricos, no âmbito da eletrônica orgânica e da eletrônica impressa, como também porque o estudo e a compreensão das suas características elétricas são diferentes das observadas, por exemplo, nos dispositivos a base de semicondutores inorgânicos. Não obstante, inúmeros trabalhos [23, 24, 31, 42] têm mostrado que diferentes classes de materiais condutores, iônicos e/ou eletrônicos, como vidros, semicondutores, polímeros e cerâmicas, apresentam o comportamento de condutividade *ac* independente de suas composições químicas e temperatura. Apresentam, assim, curvas de componente real de condutividade elétrica - $\sigma'(\omega)$ dependentes da frequência de um campo elétrico oscilante - ω e de acordo com a lei exponencial

$\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, onde $s \approx 0,8$. Tais evidências foram constatadas pela primeira vez em 1961, por Pollak e Geballe [24], ao investigarem os mecanismos de condução do tipo salto (*hopping*) em materiais inorgânicos fracamente dopados. A partir de então, novos trabalhos passaram a investigar a universalidade ac. Em particular, em 1985 [41], J. C. Dyre apresentou à comunidade científica uma equação simples para representar a componente real da condutividade alternada, obtida a partir da aproximação do meio efetivo e do passeio ao acaso contínuo no tempo. Desde então, a teoria de Dyre, conhecida por Modelo de Distribuição de Barreiras de Energias Livres e Aleatórias (*Random Free Energy Barrier Model – RFEB*), tem sido empregada no estudo de inúmeros materiais desordenados [23]. Como principal característica desta teoria destaca-se a correlação direta com os resultados experimentais [23]. Como pontos de aprimoramento, destaca-se a necessidade de correlação com os efeitos dielétricos com os arranjos (ou misturas) presentes, por exemplo, em materiais híbridos. Assim, em 1999, Bianchi e colaboradores [31] apresentaram uma generalização do modelo RFEB, ao investigarem a condutividade alternada em sistemas de fases miscíveis, condutivas e dielétricas, representadas, por sua vez, pela Aproximação do Meio Efetivo (*Effective Medium Approximation – EMA*), com uma dessas duas, semicondutivas, fases descrita, respectivamente, pelo modelo RFEB, e por uma função dielétrica do tipo $\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon^*(\omega)$, sendo $\sigma^*(\omega)$ a condutividade alternada e $\varepsilon^*(\omega)$ a permissividade dielétrica do sistema. De modo ainda mais amplo que a generalização proposta por Bianchi em 1999, McLachlan e colaboradores, em 1986 [43, 44], propuseram o uso do EMA para investigar misturas imiscíveis com transição do tipo metal-isolante, cujo processo de condução obedece à relação $\sigma \propto (x - x_c)^t$ e com a transição metal-isolante regida por processos de percolação. Estes dois últimos modelos generalizados, de Bianchi e de McLachlan, se devidamente fundidos para explicar o comportamento metal-isolante de sistemas híbridos, à luz da teoria da percolação e a partir da generalização do modelo RFEB com a função dielétrica e do EMA, específica para os estudo de compósitos macroscópicos bifásicos, é, sem dúvida, uma alternativa interessante para a investigação mais ampla e realista dos efeitos induzidos pela pressão mecânica no comportamento das componentes real, $\sigma'(\omega)$, e imaginária, $\sigma''(\omega)$, da condutividade alternada. Em paralelo, o uso de modelos mais simples para explicar as características elétricas desses sistemas, como os usuais modelos de circuitos equivalentes, sobretudo os baseados na combinação em paralelo de resistores (representação das fases condutivas) e capacitores (representação das fases dielétricas) [45], ainda poderiam ser aplicados para identificar, simplificadamente, algumas características do meio material, como os efeitos de interface e volume, bem como as contribuições dielétricas e condutivas, além dos

valores da resistividade e permissividade dielétrica. A identificação dessas contribuições levaria, portanto, a análise mais ampla e realista de um modelo teórico-experimental baseado nas generalizações de Bianchi e McLachlan para estudar, de fato, as propriedades ac de compósitos híbridos condutores submetidos a pressão mecânica, como o proposto deste trabalho.

Nas próximas seções são apresentados os principais detalhes das técnicas experimentais e dos modelos teóricos usados ao longo deste trabalho.

2.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

Em linhas gerais, a caracterização de materiais elétricos é usualmente realizada por medidas em corrente contínua (dc) e corrente alternada (ac) por meio, respectivamente, das técnicas de corrente *vs* tensão e de espectroscopia de impedância, que são utilizadas como técnicas complementares, pois enquanto a primeira técnica investiga as propriedades elétricas dos sistema em regime dc, permitindo, dentre outras coisas, a identificação e a compreensão dos mecanismos de injeção de cargas, das influências das interfaces material-eletrodo, dos efeitos de oxidação etc. [24]; a segunda técnica, ac, por sua vez, fornece, em contrapartida, a análise espectroscópica do material em amplo intervalo de frequência, permitindo, assim, separar efeitos de volume dos de interface, bem como determinar regiões (ou faixas) ótimas de frequência para melhorar o desempenho elétrico de dispositivos em geral [17, 45].

A seguir são apresentadas as características básicas e as grandezas que podem ser extraídas das técnicas de medidas dc e ac. Em particular, como dc, será apresentada a técnica de medidas corrente *vs* tensão, a qual foi utilizada neste trabalho para determinação do comportamento ôhmico e, conseqüentemente, da resistência elétrica dos sistemas investigados.

2.2.1 Corrente vs Tensão

A técnica de corrente vs tensão - I vs V baseia-se na aplicação de tensão e, subsequentemente, medida de corrente elétrica que flui ao longo de um dado material. Para isso, usualmente, uma amostra plana, com eletrodos paralelos, formados por uma estrutura típica capacitiva, tem sua corrente coletada por um eletrômetro ou amperímetro que, por sua vez, fornecerá as características intrínsecas do material, a partir da resposta linear ou não de um dado sistema em estudo. Para ilustrar o arranjo experimental frequentemente adotado para estabelecer essa técnica, a Figura 1 apresenta o circuito elétrico com a amostra, o amperímetro e a fonte de tensão. Nesta figura, L é a espessura e A a área de contato do eletrodo na superfície da amostra.

Figura 1 – Circuito elétrico que representa a configuração de um sistema experimental para a realização de medidas elétricas em corrente contínua (dc). L é a espessura e A a área da amostra, enquanto V é a tensão aplicada e i a corrente que flui pelo sistema.

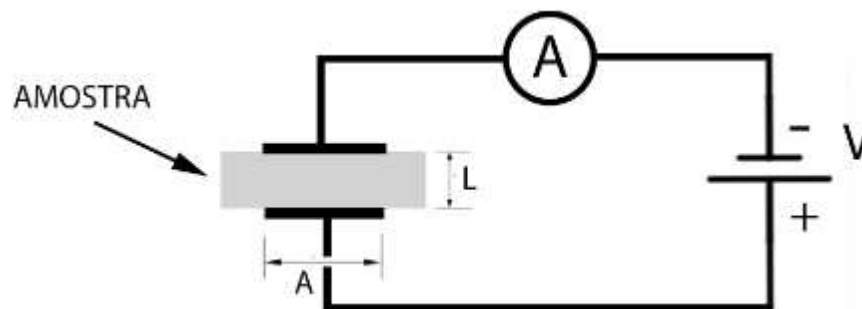


Imagem: Autor, 2018.

Levando-se em consideração um comportamento I vs V [46] tipicamente ôhmico, ou seja, quando, por exemplo, efeitos termiônicos, de corrente limitada por carga espacial e de tunelamento assistido por fônons, são desprezíveis ou inexistentes, é possível extrair a resistência (R) e a resistividade (ρ) elétricas de um dado material a partir da relação $V = Ri$ e das características geométricas da amostra (área e espessura). A Tabela I mostra as demais grandezas físicas que podem ser extraídas diretamente de R e, conseqüentemente, ρ . Logo, apesar da simplicidade da técnica I vs V , são inúmeras as propriedades físicas que podem ser obtidas a partir da resistência elétrica de um dado material.

Tabela I – Grandezas e variáveis físicas em campo contínuo, obtidas diretamente da Lei de Ohm e com a correlação desta com as variáveis de medida e os parâmetros geométricos das amostras (L e A).

Variável física obtida com a medida dc	Símbolo	Expressão Física
Resistência elétrica	R	$R = \frac{V}{I}$
Resistividade elétrica	ρ	$\rho = R \frac{A}{L}$
Condutividade	σ	$\sigma = \frac{1}{\rho}$
Densidade de corrente	\vec{J}	$\vec{J} = \frac{\vec{I}}{A}$
Campo elétrico	\vec{E}	$\vec{E} = \frac{\vec{J}}{\sigma}$
Capacitância elétrica	C	$C = \frac{Q}{V}$
Constante dielétrica	ϵ_r	$\epsilon_r = \frac{CL}{\epsilon_0 A}$
Permissividade absoluta	ϵ	$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

Não obstante, a técnica I vs V também é muito utilizada para investigação das propriedades elétricas em regime estacionário (dc), como, por exemplo, de sensores, tanto de gases [15] e líquidos [47], como de pressão [48]. Neste último caso, a análise das propriedades elétricas à luz dos efeitos de agentes externos é um objeto de estudo atraente, pois identificar e separar as contribuições da pressão nas curvas I vs V , por exemplo, é um tanto quanto desafiador. Isso acontece porque a sobreposição de efeitos de interface e de volume limita sobremaneira o desempenho elétrico dos sensores. Sendo assim, a separação desses efeitos é importante, não apenas para o desenvolvimento tecnológico de novos materiais e estruturas de dispositivos [13], como também para o desenvolvimento científico de sensores mais eficientes. Consequentemente, estabelecer metodologias que levem à compreensão dos mecanismos de transporte de carga nesses sensores, bem como promover melhoras na sensibilidade elétrica desses sistemas, é um objetivo de estudo atual e de interesse de inúmeros pesquisadores [9, 15, 19].

No que tange aos sensores de pressão, algo que tem chamado a atenção de muitos pesquisadores é a possibilidade de correlacionar a variação da resistência elétrica a estímulos de pressão mecânica, para o desenvolvimento de compósitos de alta sensibilidade. Porém, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura [8, 9, 49, 50] limita-se à caracterização dos materiais usados como elementos ativos do dispositivo sem, contudo, levar em consideração a

otimização da sensibilidade elétrica dos sensores a partir, por exemplo, da escolha de faixas funcionais de operação *via* frequência do campo elétrico oscilante. Consequentemente, torna-se atraente o desenvolvimento de técnicas e metodologias que correlacionem as propriedades elétricas dos materiais com o desenvolvimento de sensores mais eficientes. Assim, para alcançar tal patamar, muitos autores têm utilizado a técnica de espectroscopia de impedância [6, 26], cujo campo elétrico deixa de ser estacionário, tal como o descrito na técnica *I vs V*, e passa a oscilar com uma determinada frequência. Esta escolha ocorre porque, diferentemente das técnicas em regime estacionário (dc), a técnica de espectroscopia de impedância permite a identificação e/ou separação espectral dos efeitos interface-volume e das contribuições condutivo-dielétricas. Como resultado, o melhor desempenho elétrico de um sensor será obtido na região de frequência onde a variação elétrica (ou sensibilidade) da componente real ou imaginária da impedância é máxima [41, 51].

A seguir são apresentados os detalhes da técnica de espectroscopia de impedância.

2.2.2 Espectroscopia de Impedância Elétrica

A técnica de espectroscopia de impedância (TEI) é usualmente empregada na caracterização das propriedades condutivas e dielétricas de sistemas materiais como função da frequência de um campo elétrico oscilante. Neste contexto, a TEI é uma técnica espectroscópica com amplo leque de aplicações, que vai desde o estudo fundamental dos processos de relaxação em materiais dielétricos [45], até o estudo sistemático dos processos de condução em sistemas desordenados [39]. De fato, as contribuições dielétricas e condutivas em um dado material podem ser facilmente descritas a partir de um circuito elétrico formado pela combinação, em paralelo, de um resistor com um capacitor, como mostra a Fig. 2 [38, 45]. Esse, por sua vez, obedece à Lei de Maxwell para a corrente elétrica [22].

Figura 2 – Circuito equivalente que representa a configuração de um sistema experimental para a realização de medidas elétricas em corrente alternada (ac).

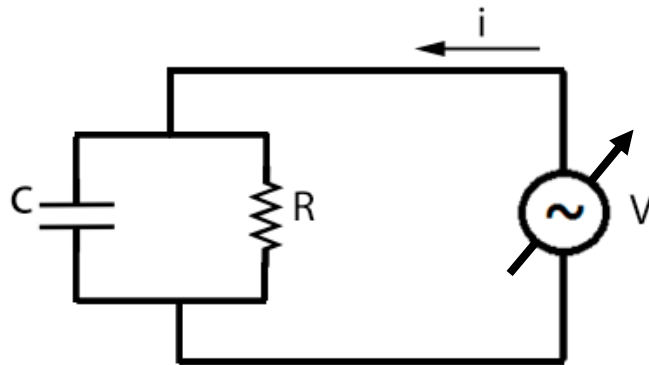


Imagem: Autor, 2018.

Na Fig. 2, as cargas “livres” (ou efeitos de condução) são associadas ao elemento resistivo (R), enquanto as cargas “ligadas” (ou efeitos dielétricos), por sua vez, ao elemento capacitivo (C) [38, 40]. Simplificadamente, para o caso de existirem apenas tais contribuições, resistivas e capacitivas, sem, portanto a presença de elementos indutivos (L), a expressão para a impedância complexa do circuito pode ser escrita como:

$$\frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{Z_R^*(\omega)} + \frac{1}{Z_C^*(\omega)} \quad (2.1)$$

Na Eq. 2.1, $Z_R^*(\omega) = R$ é a impedância reativa e $Z_C^*(\omega) = -i/\omega C$ é a reatância capacitiva [51] que, ao serem substituídas na Eq. 2.1, resultam em:

$$\frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R} + \frac{1}{-i/\omega C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.2)$$

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC}$$

onde $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são, respectivamente, as componentes real e imaginária da impedância complexa, $Z^*(\omega)$. Da Eq. 2.2, $1/Z^*(\omega)$ é a admitância, $Y^*(\omega)$, elétrica do circuito, dada por:

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.3)$$

A partir da Eq. 2.3, tomando-se os fatores geométricos, é possível obter a condutividade alternada como $\sigma_T^*(\omega) = Y^*(\omega)(L/A)$, sendo L a distância entre os eletrodos e A a área de contato em uma estrutura de placas planas paralelas. Consequentemente:

$$\sigma_T^*(\omega) = \frac{L}{A} \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right) \quad (2.4)$$

onde $\sigma_T^*(\omega)$ é a condutividade alternada total do material. Finalmente, o primeiro e o segundo termos da Eq. 2.4 representam, respectivamente, as contribuições condutivas [$\sigma_c^*(\omega) = L/(AR)$] e dielétricas [$\varepsilon^*(\omega) = CL/A$]. Assim, Eq. 2.4 passa a ser reescrita como:

$$\sigma_T^*(\omega) = \sigma_c^*(\omega) + i\omega\varepsilon^*(\omega) \quad (2.5)$$

A Eq. 2.5 encontra-se em conformidade com a Equação de Corrente de Maxwell, dada por:

$$\vec{J} = \sigma_c^*(\omega)\vec{E} + \varepsilon^*(\omega)\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \quad (2.6)$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente, igual à soma dos processos dielétricos e de condução. Logo, na Eq. 2.6, tomando-se o campo elétrico oscilante ($\vec{E} = \vec{E}e^{i\omega t}$), obtém-se:

$$\vec{J} = \sigma_c^*(\omega)\vec{E} + i\omega\varepsilon^*(\omega)\vec{E} \quad (2.7)$$

$$\vec{J} = \sigma_T^*(\omega)\vec{E}$$

Na Eq. 2.7, $\sigma_T^*(\omega)$ representa a condutividade alternada total de um meio material descrito por contribuições condutivas e dielétricas. Nota-se, assim, que, embora as Eqs. 2.5 e 2.7 tenham sido obtidas a partir de caminhos distintos, uma do circuito equivalente R//C e outro da teoria clássica do eletromagnetismo, ambas apresentam a mesma fundamentação teórica e, conseqüentemente, a mesma descrição física e regular, capacitiva-condutiva, para um dado sistema sólido.

A título de ilustração, a Tabela II apresenta algumas grandezas físicas extraídas da impedância complexa como função da frequência do campo elétrico oscilante (f).

Tabela II – Funções complexas obtidas a partir das componentes da impedância complexa.

Função Complexa	Símbolo	Relação com a Impedância Complexa	Componente Real	Componente Imaginária
Impedância	$Z^*(f)$	-	$Z'(f)$	$Z''(f)$
Admitância	$Y^*(f)$	$Z^*(f) = \frac{1}{Z^*(f)}$	$Y'(f) = \frac{Z'}{[Z'(f)]^2 + [Z''(f)]^2}$	$Y''(f) = \frac{-Z''}{[Z'(f)]^2 + [Z''(f)]^2}$
Condutividade	$\sigma^*(f)$	$\sigma^*(f) = \frac{L}{A} \frac{1}{Z^*(f)}$	$\sigma'(f) = \frac{L}{A} Y'(f)$	$\sigma''(f) = \frac{L}{A} Y''(f)$

Nas Eqs. 2.5 e 2.7, o sólido é representado por combinações em paralelo de capacitores (meio dielétrico) e resistores (meio condutivo) que se encontram distribuídas uniformemente ao longo do volume do material. O tempo de relaxação deste sistema, $\tau_0' = 2\pi\overline{RC}$, obtido quando $|Z'(f)| = |Z''(f)|$ na Eq. 2.2, representa, portanto, a média das contribuições do produto RC ao longo do material. De fato, a média \overline{RC} na Eq. 2.2 representa os valores R e C distribuídos uniformemente ao longo do volume do meio material. Conseqüentemente, as Eqs. 2.5 e 2.7 são usualmente empregadas na análise de sólidos ditos ordenados [34, 38], com um único tempo de

relaxação. Contudo, para o caso de materiais desordenados, tema deste trabalho, o tempo de relaxação não é único e passa, portanto, a ser investigado a partir de distribuições de tempos de relaxação, ou seja, quando o valor RC pode ser descritos como $[RC \pm \Delta(RC)]$. Além disso, tais distribuições podem ser do tipo simétrica, assimétrica, ou ainda uma mistura das duas primeiras. Para explorar tais características, faz-se uso dos chamados modelos fenomenológicos baseados em circuitos equivalentes, os quais podem descrever tanto a estrutura de sólidos com estrutura ordenada (Eq. 2.2), como é o caso do Debye [34], com um único tempo de relaxação, quanto a estrutura de sólidos desordenados, como o modelo de Cole-Cole [35], Davidson-Cole [36] e Havriliak-Negami [30], que apresentam distribuições de tempo de relaxação do tipo, respectivamente, simétrico, assimétrico ou um misto destas.

A seguir são apresentadas as características desses modelos, bem como de outros modelos que descrevem, em detalhes, os mecanismos de condução em sólidos desordenados e condutivos.

2.3 MODELOS TEÓRICO-EXPERIMENTAIS USADOS PARA REPRESENTAR A CONDUTIVIDADE ALTERNADA DE SISTEMAS DESORDENADOS

No contexto de sólidos desordenados, uma saída conveniente e promissora para investigação de suas propriedades elétricas e dielétricas é o uso de modelos específicos e condizentes com as características gerais e/ou específicas de um dado material. A literatura, por exemplo, disponibiliza uma série de modelos que consideram diferentes processos de condução e de respostas dielétricas, bem como diferentes níveis de desordem estrutural, tanto de caráter macroscópico [30, 52], quanto microscópico [25, 31]. A partir desses modelos é possível, por exemplo, investigar os diferentes mecanismos de condução em sistemas sólidos desordenados, como o de salto (*hopping*) e/ou tunelamento assistido por fônons. Assim, neste capítulo são descritas as características dos modelos teórico-experimentais usados ao longo deste trabalho.

2.3.1 Modelos fenomenológicos baseados em circuitos equivalentes

Os modelos de circuitos equivalentes, também conhecidos como modelos fenomenológicos para a impedância complexa, são importantes para descrever os fenômenos físicos em termos da natureza resistiva e capacitiva de um dado sistema desordenado, como previamente descrito pelas Eqs. 2.2 e 2.7.

A título de ilustração, a Fig. 3 mostra uma associação simples de dois circuitos RC associados em paralelo. Este seria a representação, por exemplo, de um material composto de efeitos interfaciais (próximos aos eletrodos) associados em série com processos que ocorreriam no volume do material. Neste caso, um dos circuitos RC representaria os efeitos interfaciais, enquanto o outro, por sua vez, o de volume, ambos acontecendo simultaneamente na direção do campo elétrico aplicado ao longo da amostra [38].

Figura 3 – Associação de circuitos RC em paralelo representam, por exemplo, a soma de dois processos, um de interface e outro de volume, que estariam acontecendo um em seguida do outro ao longo de um dado material.

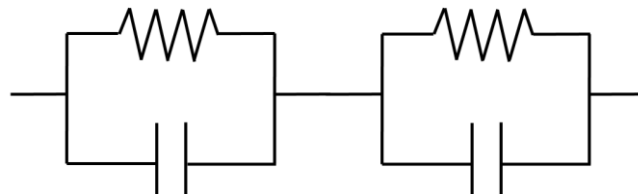
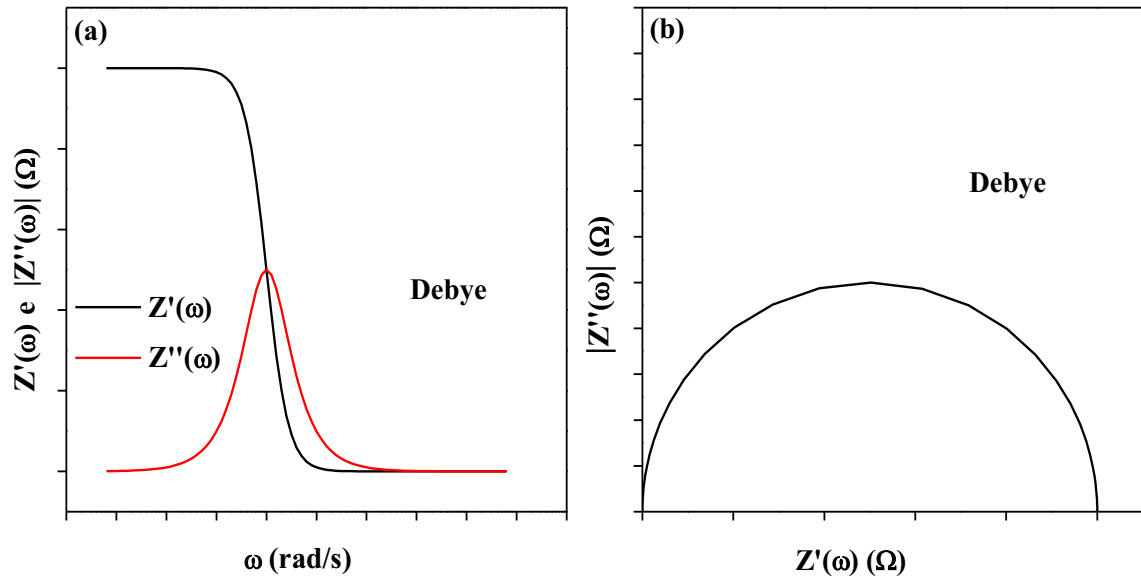


Imagem: Autor, 2018.

Não obstante, os modelos de circuitos equivalentes são usualmente utilizados para explicar o comportamento condutivo e dielétrico de materiais sólidos desordenados [38]. Este é o caso dos circuitos compostos única e exclusivamente de um único circuito R//C em paralelo. Chamado Modelo de Debye [34], cujo tempo de relação é único, ou τ_0 [38], as principais representações gráficas das componentes real e imaginária da impedância complexa, de acordo com Eq. 2.2, em gráficos *log-log* de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ como função da frequência (conhecidos como Gráficos de *Bode*) e linear-linear de $|Z''(\omega)|$ vs $Z'(\omega)$ (conhecidos como Diagrama de *Argand*), são apresentadas na Fig. 4.

Figura 4 – Representações gráficas do modelo de Debye obtidos a partir da Eq. 2.2. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $|Z''(\omega)|$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha = \beta = 1$, como será apresentado ao longo das próximas páginas.



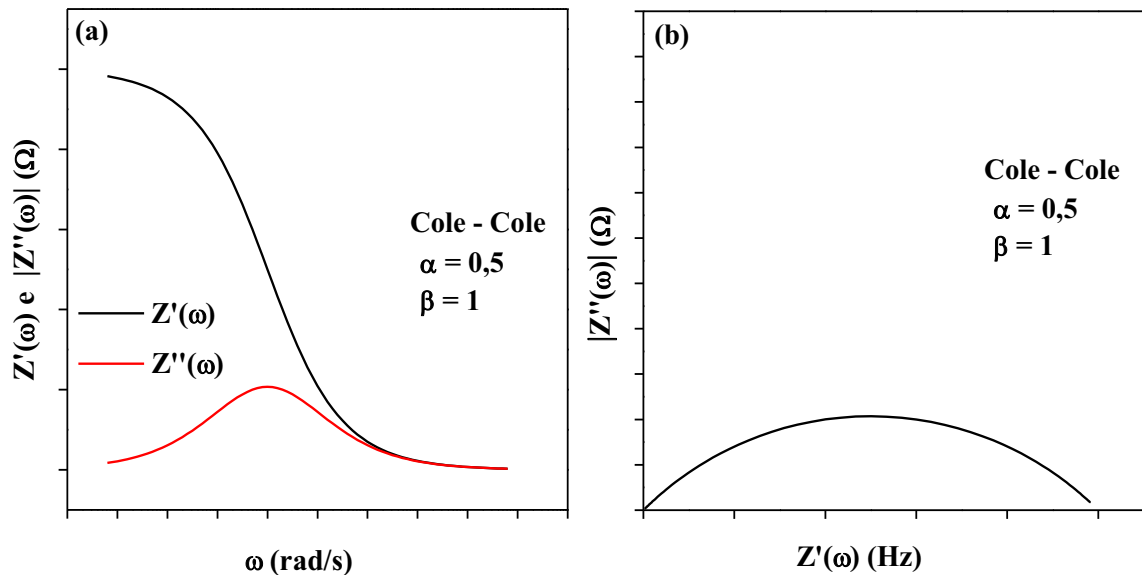
Na Fig. 4(a), $Z'(\omega)$ apresenta um patamar em baixas frequências, que cai linearmente até formar um segundo patamar em altas frequências. Já a componente $|Z''(\omega)|$ descreve um pico simétrico em relação a ω em toda a faixa de frequência analisada. Concomitantemente, o diagrama de *Argand*, Fig. 4(b), descreve um semicírculo de raio R . Os comportamentos de $Z'(\omega)$ e $|Z''(\omega)|$ apresentados na Fig. 4 são típicos de circuitos R//C, e definem um único tempo de relaxação, tal como descrito anteriormente.

Para o caso de materiais que não apresentam um único tempo de relaxação, a expressão para a impedância complexa pode ser escrita à luz dos modelos fenomenológicos de Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami. Assim, no caso específico do modelo Cole-Cole, proposto no ano de 1941 [35], fundamentado na observação da resposta à polarização de diferentes líquidos polares e sólidos cristalinos, a distribuição dielétrica é representada pelo parâmetro α , que pode assumir valores entre 0 e 1, reduzindo-se ao modelo de Debye no caso $\alpha = 1$ [35]. Neste caso, a Eq. 2.2 passa a ser escrita como:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\alpha} \quad (2.9)$$

que é a equação que representa o modelo Cole-Cole para uma distribuição dielétrica simétrica de tempos de relaxação, cujos comportamentos de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ em função de ω , bem como da razão $|Z''(\omega)|$ vs $Z'(\omega)$, são apresentados na Fig. 5.

Figura 5 – Gráficos teóricos do modelo Cole-Cole obtidos com a Eq. 2.9. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $|Z''(\omega)|$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha \leq 1$ e $\beta = 1$.



A Fig. 5(a) apresenta o gráfico das componentes $Z'(\omega)$ e $|Z''(\omega)|$ em função de ω para o modelo Cole-Cole, no qual é possível notar que $Z'(\omega)$ decresce mais suavemente, enquanto $|Z''(\omega)|$ alarga-se quando α aumenta. O diagrama de *Argand*, por sua vez, mostrado na Fig. 5(b), apresenta uma distribuição simétrica bem mais achatada do que no modelo de Debye.

De modo semelhante ao proposto por Cole-Cole, no ano de 1951 foi publicado o modelo de Davidson-Cole [36], Eq. 2.10,

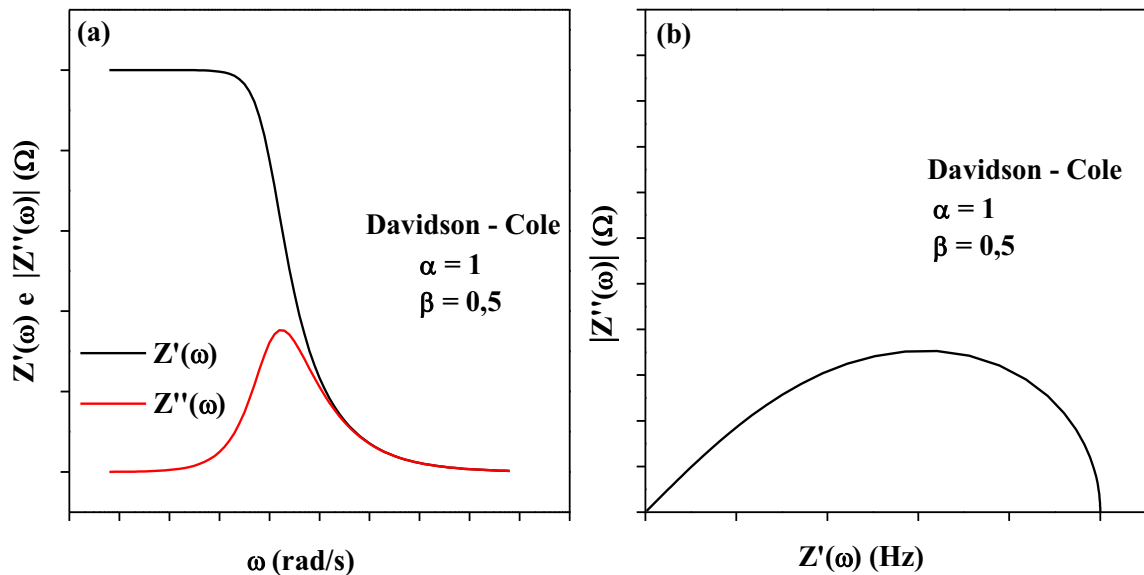
$$Z^*(\omega) = \frac{R}{(1 + i\omega RC)^\beta} \quad (2.10)$$

que propôs a inserção de um parâmetro β , que pode assumir valores entre 0 e 1 na equação empírica de Debye (Eq. 2.2). Isso foi feito após estudos experimentais realizados em líquidos

de *n*-propanol, nos quais foi observada uma dispersão dielétrica acentuada em altas frequências.

A representação gráfica da Eq. 2.10 é apresentada na Fig. 6.

Figura 6 – Gráficos teóricos do modelo Davidson-Cole obtidos com a Eq. 2.10. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $|Z''(\omega)|$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha = 1$ e $\beta \leq 1$.



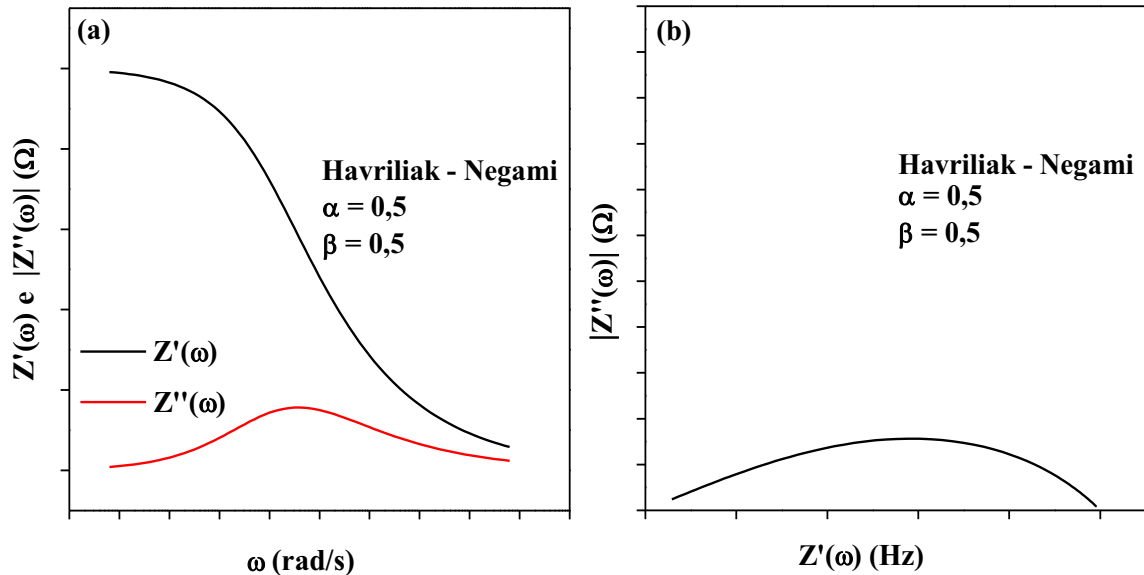
Na Fig. 6(a), a impedância complexa vs frequência angular ω descreve um pico com distribuição assimétrica em relação ao seu valor máximo, que decresce suavemente para a região de baixas frequências. Por outro lado, o diagrama de *Argand*, mostrado na Fig. 6(b), descreve um amplo alargamento para região de baixas frequências. Esse comportamento é típico de um sistema desordenado representado pela distribuição correlacionada ao parâmetro β [36].

Finalmente, no ano de 1971, Havriliak-Negami propôs um modelo definido pela função de dispersão empírica descrita pela Eq. 2.11, baseada no estudo de materiais poliméricos altamente desordenados. Este modelo representa a combinação do comportamento simétrico do modelo Cole-Cole e do assimétrico do modelo de Davidson-Cole [30]. Por este motivo, esta equação torna-se uma generalização das expressões de Debye ($\alpha = \beta = 1$), Cole-Cole ($\beta = 1$) e Davidson-Cole ($\alpha = 1$), tal como:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (i\omega RC)^\alpha]^\beta} \quad (2.11)$$

cuja representação gráfica é apresentada na Fig. 7.

Figura 7 – Gráficos teóricos do modelo de Havriliak-Negami obtidos com a Eq. 2.11. (a) Componentes real, $Z'(\omega)$, e imaginária, $|Z''(\omega)|$, da impedância complexa vs frequência angular, ω . (b) Diagrama de *Argand* do referido modelo. Para tanto, foram considerados $\alpha \leq 1$ e $\beta \leq 1$.



Na Fig. 7(a), observa-se que α induz um alargamento em $Z'(\omega)$, ao mesmo tempo que β provoca uma assimetria em $|Z''(\omega)|$, na região de baixas frequências. Da mesma forma, o diagrama de *Argand*, mostrado na Fig. 7(b), apresenta-se tanto assimetricamente e achatado, quanto alargado para região de baixas frequências, uma vez que considera simultaneamente α e β .

Em resumo, a partir do ajuste teórico-experimental *via* modelos fenomenológicos é possível determinar o tipo de distribuição RC que melhor descreve os sistemas sólidos em estudo. Neste caso, a chamada desordem estrutural é representada por distribuições de tempos de relaxação que, por sua vez, estão diretamente relacionadas à distribuição $(RC \pm \Delta RC)$.

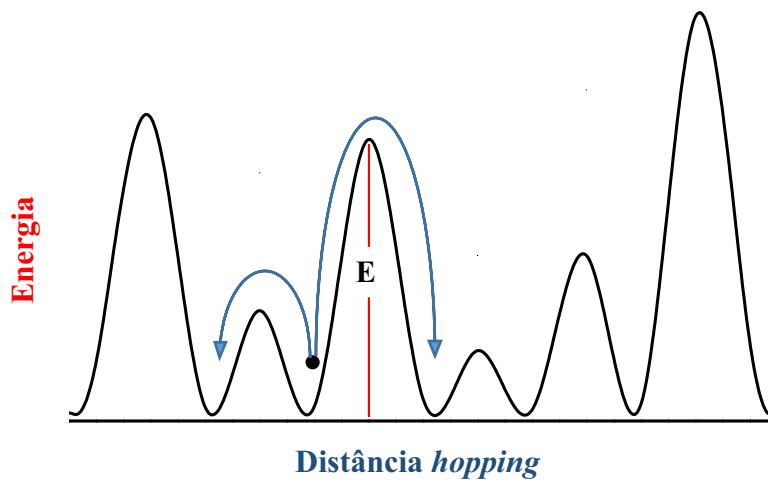
Embora os modelos de circuitos equivalentes sejam simples na representação das características condutivas e dielétricas de sólidos ordenados ou desordenados, eles estão de acordo com a Lei de Corrente elétrica de Maxwell e fornecem características importantes do material, como a resistividade e a permissividade de um dado material, a partir dos valores de R e C da, a natureza (simétrica e assimétrica) e o do nível (correlação com os valores de α e/ou β) da desordem de um sistema, e a possibilidade de separação dos efeitos volume e interface;

mas, por outro lado, não levam em consideração, dentre outros aspectos, a natureza dos processos de condução nem, tampouco, o arranjo espacial (ou geométrico) presente, por exemplo, em sistemas híbridos compostos por “fases” condutivas e dielétricas (miscíveis ou não), os quais, por sua vez, afetam diretamente a impedância complexa de um dado sólido desordenado. Neste contexto, o uso de modelos mais apropriados para investigação dessas características se faz oportuno. Esse é o caso, por exemplo, do Modelo de Barreiras de Energia Livres Aleatórias (*Random Free Energy Barrier Model* – RFEB) [25], que é usualmente empregado na descrição dos processos de condução de diversos sistemas desordenados condutivos. A descrição deste modelo é apresentada a seguir.

2.3.2 Modelo de Barreiras de Energias Livres Aleatórias (*Random Free Energy Barrier Model* – RFEB)

Com o objetivo de explicar o comportamento universal da componente real da condutividade alternada de sistemas sólidos desordenados, Dyre propôs, em 1985, o modelo de Distribuição de Barreiras de Energias Livres Aleatórias (*Random Free Energy Barrier Model* – RFEB) [25], fazendo uso de uma abordagem simples e realista. Para isso, o modelo foi fundamentado nas teorias do Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo (*Continuous Time Random Walk* – CTRW) [53] e da Aproximação do Meio Efetivo (*Effective Medium Approximation* – EMA) [26, 31] e tem explicado, com sucesso, os processos de condução eletrônica e iônica em polímeros, cerâmicos e compósitos em termos de distribuições de energias de salto discretas e uniformes, equidistantes, e definidas em intervalo finito de energias, definido entre um valor mínimo e um valor máximo [25], como ilustrado na Fig. 8. Segundo Leal Ferreira [54], há uma analogia direta da distribuição de energia proposta por Dyre com as distribuições de tempos de relaxação dos modelos fenomenológicos baseados em circuitos equivalentes, como discutidos no item 2.3.1

Figura 8 – Ilustração do potencial descrito pelo modelo de Barreiras de Energias Livres e Aleatórias (*Random Free Energy Barrier – RFEB*). As setas indicam as possibilidades de salto para o portador de carga em questão. Como observado, as distâncias de salto são as mesmas para frente ou para trás.



Fonte: Adaptado [23].

A Fig. 8 dá ênfase à configuração descrita pelo modelo de condução *via* saltos de portadores, que ultrapassam as barreiras de energias, distribuídas por toda a extensão do material, sob o estímulo de um campo elétrico externo oscilante no tempo. Dyre partiu do pressuposto de que a maioria dos materiais sólidos desordenados tem uma condutividade contínua (dc) e termicamente ativada descrita pela Eq. 2.12:

$$\sigma(0) \propto e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (2.12)$$

onde $\sigma(0)$ é a condutividade dc do sistema, ΔE o intervalo de energia, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Na Eq. 2.12 é possível notar a fraca dependência da condutividade dc com a temperatura, o que sugere que a condutividade é governada por processos de ativação de energia menores que ΔE [25]. Por outro lado, a energia de ativação obedece a um processo típico de Arrhenius [25]. Esse fato possibilita fazer analogia dos processos de condução eletrônico e iônico em termos de barreiras de energias, em que a altura da barreira é proporcional à frequência de saltos dos portadores de carga [31]. Neste caso, quanto maior a barreira de energia, menor a frequência de salto dos portadores de carga.

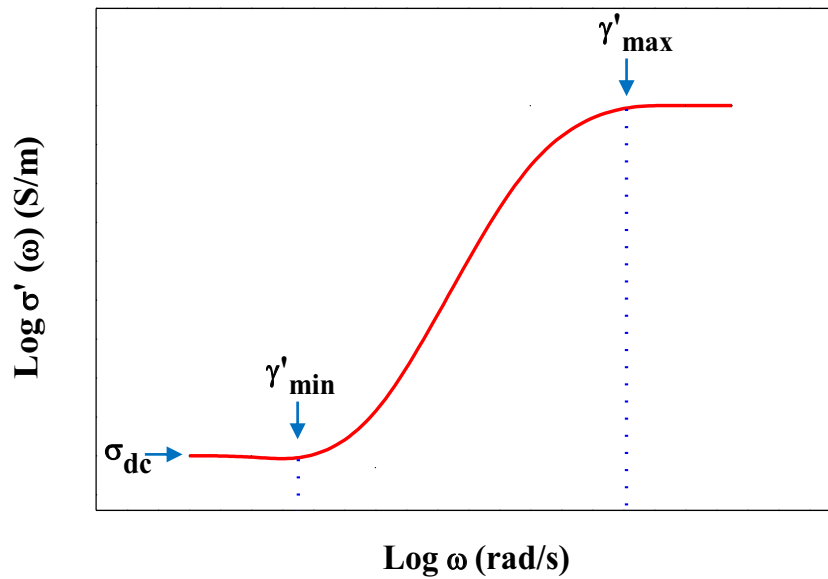
Para representar a desordem, Dyre assumiu que as barreiras de energia variam uniformemente ao longo do volume do sólido. Com isso, Dyre determinou a expressão relacionada à condutividade alternada, Eq. 2.13. Anos depois, esta mesma equação foi deduzida por Bianchi e colaboradores [31] a partir da natureza de transporte de cargas em materiais desordenados.

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma'_{\min}} \sigma_0}{\ln \left[\frac{\left(1 + \frac{i\omega}{\gamma'_{\min}}\right)}{\left(1 + \frac{i\omega}{\gamma'_{\max}}\right)} \right]} - \frac{i\omega \sigma_0}{\ln \left(\frac{\gamma'_{\max}}{\gamma'_{\min}} \right)} \quad (2.13)$$

A Eq. 2.13 determina o comportamento da condutividade em termos de σ_0 , ω ($\omega = 2\pi f$), γ'_{\min} e γ'_{\max} que são, respectivamente, a condutividade dc, a frequência do campo elétrico oscilante e, por fim, as frequências de saltos dos portadores para vencer a maior e a menor energia.

A Fig. 9 apresenta o comportamento da componente real da condutividade alternada como função da frequência do campo elétrico oscilante obtida diretamente da Eq. 2.13. É fácil notar que a expressão para o modelo RFEB está de acordo com a universalidade dos materiais sólidos desordenados [42], $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, com $s \approx 0,8$, conforme observado pela primeira vez por Pollak e Geballe em 1961 [24].

Figura 9 – Comportamento típico da componente real, $\sigma'(\omega)$, da condutividade alterna em função da frequência angular, ω , representado em um gráfico log-log. A partir do referido gráfico é possível obter vários parâmetros relacionados às características dos materiais sólidos desordenados, mais especificamente as frequências dos portadores de carga, γ'_{\min} e γ'_{\max} .



Fonte: Adaptado [23].

Não obstante, na Fig. 9, $\sigma'(\omega)$ descreve o comportamento típico de um sólido desordenado [23], representado graficamente por um patamar constante, em regime de condutividade dc, até alcançar γ'_{\min} , seguido de um aumento do tipo lei da potência, de acordo com a relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ ($s \approx 0,8$), até atingir γ'_{\max} ($\omega \approx 10^{12}$ rad/s) e finalizar em um novo patamar em altas frequências [24]. Ressalta-se que tal relação descreve o comportamento universal que, em princípio, não depende da temperatura, nem da composição química ou da estrutura dos materiais [23]. Por outro lado, o valor do parâmetro de saltos s , proposto por Dyre, não se mostrou bem estabelecido, uma vez que trabalhos da literatura obtiveram s diferentes de 0,8 [1, 55]. Mais do que isso, γ'_{\max} da ordem da frequência de fônons e, portanto, $\gamma'_{\max} \gg \gamma'_{\min}$, uma vez que faixa de frequência máxima alcançada em equipamentos de medidas não ultrapassa 10 MHz e, assim, simplifica-se a Eq. 2.14 em:

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma'_{\min}} \sigma_0}{\ln \left(1 + \frac{\omega i}{\gamma'_{\min}} \right)} \quad (2.14)$$

Observe-se na Eq. 2.14 que todos os parâmetros do modelo RFEB podem ser extraídos experimentalmente da condutividade alternada de um dado material: σ_0 é a condutividade dc, ω a frequência do campo elétrico oscilante e γ'_{\min} a frequência de salto mínima dos portadores, usualmente identificada como a frequência crítica (ou inverso do tempo de relaxação, $1/\tau'_0$), obtida a partir da intersecção de $\sigma'(\omega)$ com $\sigma''(\omega)$. Ou seja, há correlações diretas dos parâmetros da Eq. 2.14 com aqueles apresentados nos modelos fenomenológicos, tais como: σ_0 com $1/R$ e γ'_{\min} com o produto RC .

A principal contribuição do modelo RFEB é a investigação dos mecanismos de condução iônicos e eletrônicos em sistemas desordenados a partir de uma equação para uso experimental relativamente simples [2, 13, 14, 31]. Contudo, o modelo RFEB não leva em consideração os aspectos dielétricos de um dado sistema. Para ampliar este modelo, em 1999, Bianchi e colaboradores [31] apresentaram uma variação do modelo RFEB, implementando, para tanto, uma função resposta dielétrica na Eq. 2.15, que passou a ser reescrita como:

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma'_{\min}} \sigma_0}{\ln\left(1 + \frac{\omega i}{\gamma'_{\min}}\right)} + i\omega \varepsilon^*(\omega) \quad (2.15)$$

com $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ representando a permissividade elétrica do material. Esta equação permite, portanto, ampliar o estudo do Modelo RFEB de tipicamente investigativo dos processos de condução, a partir da análise da componente real da condutividade ac, para investigação dos processos de condução e das contribuições dielétricas em um material desordenado, a partir da análise de ambas as componentes, real e imaginária, da condutividade ac. A correlação deste estudo com os resultados dos modelos fenomenológicos permitirá a investigação sistemática dos níveis de desordem (a partir dos parâmetros α e/ou β) dos compósitos híbridos, bem como das correlações entre a capacitância (C) e a resistência (R) com a condutividade dc (σ_0) e a permissividade elétrica (ε), e do tempo de relaxação (τ'_0) com a frequência mínima de saltos (γ'_{\min}). Ressalta-se que, para a frequência angular, ω , a frequência mínima de saltos é representada por γ'_{\min} , enquanto para a frequência linear, f , a frequência mínima de saltos é representada por γ_{\min} , em que $\gamma'_{\min} = 2\pi \gamma_{\min}$.

Entretanto, mesmo com todas as supracitadas possibilidades de investigação teórico-experimental de sistemas desordenados, para o caso dos sistemas híbridos investigados neste trabalho, composto por fases imiscíveis condutoras (FNA/PANI) e dielétricas (PDMS), à luz de processos de percolação, a utilização do modelo generalizado RFEB (Eq. 2.15) ainda é inadequada. Neste caso, torna-se necessário descrever a dispersão das fases condutivas e dielétricas e, a partir disso, estabelecer as contribuições condutivas e dielétricas ao longo do compósito. Para tanto, o arranjo inclusões (FNA/PANI) – matriz hospedeira (PDMS) pode ser descrito a partir do modelo Generalização da Aproximação do Meio Efetivo (*Generalized Effective Medium Approximation* – GEMA) [56], conforme apresentação a seguir.

2.3.3 Generalização da Aproximação do Meio Efetivo (*Generalized Effective Medium Approximation* – GEMA)

A Teoria de Aproximação do Meio Efetivo (EMA), baseada na heterogeneidade macroscópica das combinações condutivas e dielétricas dos meios materiais [57], é uma alternativa viável para o estudo das propriedades elétricas de sistemas compósitos que envolvem uma combinação matriz-inclusões. Modelos como o de Bruggeman ou o de Maxwell-Garnett [58], por exemplo, fazem uso da representação efetiva para descrever o comportamento de materiais cuja desordem é conhecida e/ou a mistura “de fases” bem estabelecidas, homogêneas e miscíveis [58-60]. Por outro lado, para misturas imiscíveis, a Generalização da Aproximação do Meio Efetivo (*Generalized Effective Medium Approximation* – GEMA), proposta por McLachan, é a mais recomendada. A GEMA [56, 61-63] é usada para representar materiais com fases distintas e imiscíveis, condutoras e dielétricas, cuja transição metal-isolante obedece a processos típicos de percolação. De fato, tais características estão de acordo com as esperadas para a condutividade alternada do compósito FNA/PANI:PDMS, cujas fases são imiscíveis e a pressão deverá aproximar as fibras, com geometria definida, na matriz hospedeira de silicone, para promover o aumento da condutividade elétrica do sistema.

Para desenvolver o GEMA, McLachan partiu de casos mais gerais, que consideravam parâmetros morfológicos e dimensionais para a determinação da fração do material condutivo na matriz hospedeira e isolante [43, 44]. Em seguida, deduziu a expressão semiempírica mostrada na Eq. 2.16, como ele mesmo a denomina, que descreve a sua teoria para sistemas

binários com grãos anisotrópicos a partir de considerações previamente empíricas, mas validadas por evidências experimentais de caráter unidimensional, bidimensional e tridimensional. Além disso, a expressão deduzida por McLachan pode ser usada de modo equivalente à expressão de percolação da condutividade [52].

$$(1 - x) \frac{\frac{1}{\sigma_M^s} - \frac{1}{\sigma_T^s}}{\frac{1}{\sigma_M^s} + A \frac{1}{\sigma_T^s}} + (x) \frac{\frac{1}{\sigma_I^t} - \frac{1}{\sigma_T^t}}{\frac{1}{\sigma_I^t} + A \frac{1}{\sigma_T^t}} = 0 \quad (2.16)$$

Na Eq. 2.16, x é a fração de volume de inclusões em uma dada matriz, σ_M é a condutividade da matriz hospedeira, σ_I é a condutividade das inclusões, σ_T é a condutividade total do sistema, A é o parâmetro calculado a partir da expressão $A = (1 - x_c) / x_c$, em que x_c é o limite de percolação do compósito, s e t são parâmetros que podem assumir valores iguais a 0,8 $< s < 1$ e $t > 1$ [61]. Para uma melhor observação de tais parâmetros, veja a representação esquemática da Fig. 10.

Figura 10 – Representação de um compósito macroscópico bifásico com as componentes matricial e inclusões, correspondentes à Eq. 2.16.

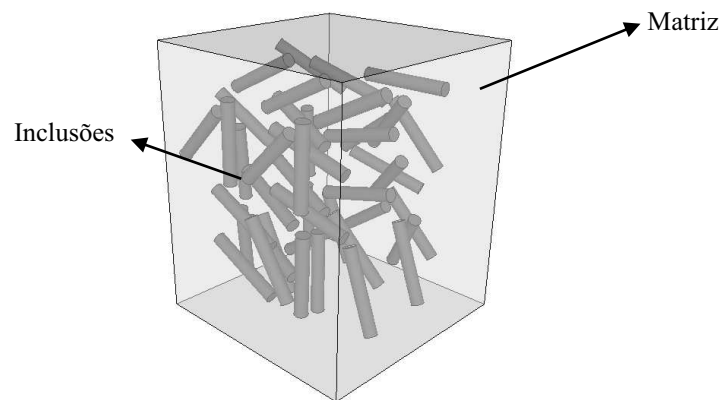


Imagem: Autor (2019).

A teoria do GEMA trata os expoentes s e t basicamente como parâmetros de ajustes teórico-experimentais [56]. No entanto, s é o expoente da lei universal da condutividade ac

obtido experimentalmente da relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ [42], conforme abordado na seção anterior. Embora o expoente t seja tido como um parâmetro teórico proporcional à quantidade de inclusões [64], Balberg apresentou a expressão $\sigma(\omega) \propto (x - x_c)^t$, que demonstra a possibilidade de obter o expoente t a partir de dados experimentais da condutividade e dos valores de x e x_c [65]. Essas considerações, a respeito de s e t , permitem concluir que todas as expressões da Eq. 2.16 podem ser obtidas experimentalmente, com correlações diretas aos modelos fenomenológico e generalizado de RFEB. Nestes dois casos, o nível de desordem a ser obtido pelo modelo fenomenológico (parâmetros α e/ou β), a condutividade e o valor de s da PANI depositada na fibra, a permissividade do PDMS, dentre outros parâmetros, deverão complementar-se para uma explicação mais detalhada da participação de cada um desses materiais, *via* descrição pelo GEMA, para explicar os efeitos da pressão na condutividade ac do compósito fabricado. Este é o foco principal desta tese.

A seguir são apresentadas as características dos materiais usados, ao longo deste trabalho, para fabricação dos compósitos elastoméricos que foram caracterizados eletricamente e cujas propriedades foram investigadas a partir dos modelos teórico-experimentais descritos neste capítulo.

2.4 POLÍMEROS

Os polímeros são caracterizados por compreenderem uma ampla classe de materiais cuja estrutura se repete, e estão ligados entre si por meio de ligações interatômicas covalentes [66]. São, assim, materiais que apresentam excelentes propriedades físicas, químicas e/ou físico-químicas. Tais propriedades dependem basicamente de características próprias de cada polímero dependendo da sua composição, isto é, estrutura química, massa molecular, forma molecular, estrutura molecular, entre outras características físico-químicas e mecânicas.

A literatura dispõe de alguns polímeros com propriedades interessantes, como, por exemplo, a polianilina (PANI) [67], devido possuir excelentes propriedades de condução, o que a torna ainda mais interessante quando revestida sobre fibras naturais (FN) [68], uma vez que se agregam às suas propriedades de condução as características mecânicas das FN. Essas, por sua vez, ainda podem fornecer rigidez, resistência mecânica e menor peso [69]. Além destes,

uma componente matricial de natureza termoplástica comumente utilizada é o polidimetilsiloxano (PDMS) [70], que se tem mostrado bastante conveniente devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de flexibilidade.

Nas próximas seções são abordados mais detalhes sobre as principais características dos polímeros usados ao longo deste trabalho.

2.4.1 Polianilina – PANI

A polianilina (PANI) faz parte da classe dos polímeros semicondutores descobertos no final da década de 1970 por Chiang e colaboradores [71], ao observarem que o polímero *trans*-poliacetileno (*t*-PA), na forma isolante, ao ser exposto à presença de agentes dopantes, passou a apresentar propriedades de um condutor elétrico intrínseco. Entretanto, este polímero é instável e de difícil processamento [72]. Por este motivo outros polímeros têm atraído a atenção dos pesquisadores, como é caso da PANI, por apresentar alta estabilidade química, estabilidade térmica superior a dos outros polímeros conjugados, baixo custo, facilidade de processamento, entre outras vantagens [13, 73]. Tais propriedades têm ampliado as possibilidades tecnológicas da PANI (Fig. 11), componente ativa em diferentes sensores eletrônicos, como é o caso, por exemplo, de dispositivos para detecção de amônia em galpões de criação avícola [2], ou ainda para a confecção de dispositivos elastoméricos [8].

Figura 11 – Estrutura química da PANI. Monômetro base esmeraldina.

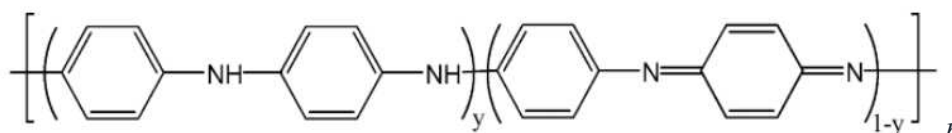


Imagem: Autor (2018).

Na Fig. 11, a estrutura da PANI é formada pelas unidades reduzidas, y , e oxidadas, $y - 1$. O y pode assumir valor 1, tornando-se completamente reduzido, 0, tornando-se completamente oxidado ou ainda valores intermediários entre 0 e 1, que caracterizam diferentes graus de

oxidação, conforme mostrado na Tabela III.

Tabela III – Estados de oxidação da PANI [67].

Denominação	y	Estados de oxidação	Condutividade
Leucoesmeraldina	1,0	Reduzido	Isolante
Sal de esmeraldina	0,5	Intermediário	Condutor
Base esmeraldina	0,5	Intermediário	Isolante
Pernigranilina	0,0	Oxidado	Isolante

Os estados intermediários de oxidação ($y = 0,5$) representam as formas mais estáveis da PANI, que podem ser sintetizadas química ou eletroquimicamente [67, 72]. Na síntese eletroquímica é obtido um filme fino, resultado da oxidação do monômero na superfície de um eletrodo, sob ação de um potencial elétrico. Já por meio da síntese química é obtido um pó de cor esverdeada, de alta massa molecular e de elevada pureza, sob a ação de agentes oxidantes em meio ácido e na presença de monômeros.

Pesquisas realizadas no final do século passado [31] demonstraram que o processo de protonação da PANI na forma de filmes finos não se dá de modo homogêneo, mas sim representado por ilhas metálicas, dispersas sob uma matriz isolante. No entanto, a densidade dessas ilhas pode ser alterada, bastando, para isso, submeter o filme ao processo de desdopagem química [74]. Este processo consiste em colocar a PANI (base esmeraldina) na presença de solução básica (Base *Brönsted*) aquosa, promovendo, assim, a redução da condutividade em até 10 ordens de grandeza, em relação à PANI dopada. Entretanto, a condutividade da PANI pode ser novamente revertida [72], sem acarretar qualquer dano à cadeia polimérica principal [75], bastando, para isso, colocá-la na presença de uma solução ácida (*Ácido Brönsted*). Essa possibilidade de variar o nível de condutividade da PANI, aliada à facilidade de adesão a diferentes superfícies, tem atraído a atenção de muitos pesquisadores, como Junior e colaboradores, por exemplo, que recobriram fibras naturais com PANI [76-78]. Tal combinação de materiais não só promoveu um caminho de condução eficiente, devido à forma colunar das fibras, como também forneceu ao sistema interessante desempenho mecânico, devido às propriedades das FNA, quando comparadas a materiais convencionais [68].

2.4.2 Fibra Natural de Açaí – FNA

Fibras naturais de açaí (FNA), provencientes da palmeira de açaí cientificamente denominado *Euterpe oleracea* Mart., são biomassas lignocelulósicas da classe dos polímeros naturais de disponibilidade ilimitada [66]. De modo a enfatizar a procedência dessas FNA, as imagens apresentadas na Fig. 12 mostram a palmeira, Fig. 12(a), que produz o fruto, Fig. 12(b), extraído para o beneficiamento da polpa, e só após esse beneficiamento é possível retirar o caroço, Fig. 12(c) e, consequentemente, as fibras naturais Fig. 12(d).

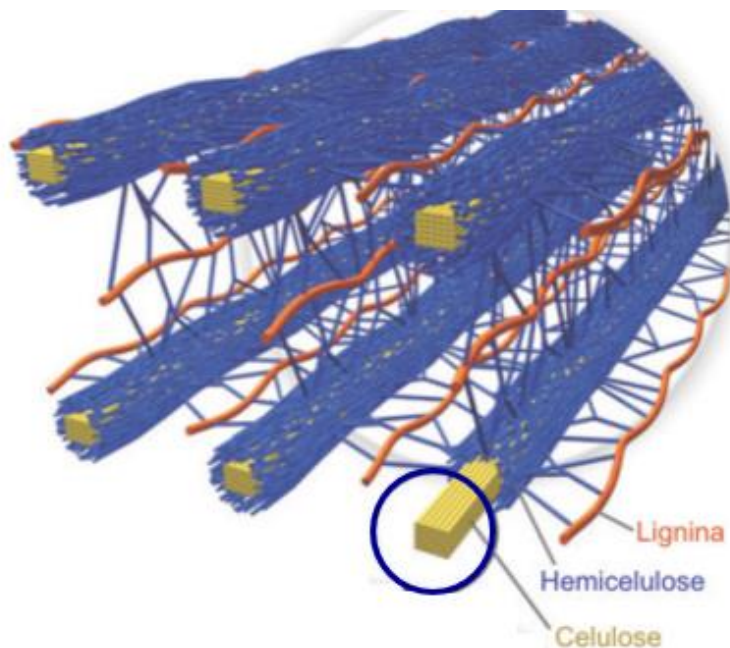
Figura 12 – Procedência das fibras de açaí (FNA). (a) Palmeira popularmente conhecida como açazeiro. (b) Caroço com o fruto. (c) Caroço sem o fruto. (d) FNA.



Imagem: Autor (2014).

Basicamente, as fibras naturais do açaí, aqui denominadas FNA, são compostas por celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (15-25%) [79, 80], conforme representado na Fig. 13.

Figura 13 – Composição química das FNA.



Fonte: Adaptado [79].

Nesta estrutura, mostrada na Fig. 13, o mais importante das componentes, do ponto de vista deste trabalho, é a celulose ($C_6H_6O_5$), formada por ligações de hidrogênios intermoleculares que conferem às FNA característica hidrofílica. Ademais, a celulose possui uma estrutura linear de cadeia uniforme, na qual as cadeias de celulose se agregam em regiões cristalinas que se alternam em regiões amorfas. As cadeias de hemicelulose, por sua vez, são o segundo componente mais importante das FNA, por possuírem uma função estrutural como matriz para as microfibras celulósicas, localizada em toda parede celular, tem uma estrutura ramificada e amorfa, além de ser altamente hidrofílica. A terceira componente mais abundante, porém indesejável, é a lignina, por tratar-se de um tecido de resistência, formado quando o processo de lignificação é completado [79]. Assim, essa composição química fornece as FNA significativa resistência mecânica, abrindo leque para aplicabilidades em diversos setores como, por exemplo, automotivo, moveleiro, de embalagens e da construção [81]. Além disso, na composição de dispositivos eletrônicos, componentes com a mesma forma colunar das FNA são comumente usadas como inclusões dispersas em matrizes isolantes [6, 29], sendo o polidimetilsiloxano (PDMS) uma opção conveniente para atuar como meio dessas inclusões [8].

2.4.3 Polidimetilsiloxano – PDMS

O polidimetilsiloxano (PDMS), comumente denominado silicone [8, 66, 82], é um polímero elastomérico formado por moléculas alternadas de silício (Si) e oxigênio (O) cuja fórmula molecular é dada por C_2H_6OSi [83]. Esse polímero pode ser obtido na forma viscosa ou sólida, caracterizando-se, respectivamente, baixa massa molecular (< 30 monômeros) e alta massa molecular (> 3000 monômeros) [84]. Estes estados estão relacionados à capacidade de vulcanização do polímero, a qual, por sua vez, depende do número de ligações cruzadas existentes no interior da matriz polimérica. Ademais, um maior número de ligações cruzadas fornece ao PDMS as propriedades de uma borracha, que são: flexibilidade, resistência à deformação, alta resistência elétrica, bem como alta resistência a variações significativas de temperatura (115 à 315 °C) [85-87].

Devido a essas e outras propriedades, o PDMS pode ser encontrado em diferentes produtos medicinais como, por exemplo, revestimento em dispositivos de aplicação médica, como implantes, em produtos de beleza, em utensílios domésticos ou ainda em medicações para o consumo humano [84]. Além dessas aplicações, uma específica, e que vem apresentando um significativo advento, é como componente de dispositivos eletrônicos [8, 9, 49, 70], por apresentar biocompatibilidade, alta flexibilidade, resistência mecânica e isolamento térmico [88]. Assim, o uso do PDMS como matriz hospedeira em dispositivos flexíveis, como os de pressão, torna-se interessante. Este tema é abordado na próxima seção.

2.5 COMPÓSITOS

Compósitos são misturas bifásicas, formadas por componentes heterogêneos de caráter matricial e estrutural [69], que podem apresentar incompatibilidade parcial ou total entre suas interfaces. Assim, o objetivo com essa mistura não é só o de obter um novo material, mas garantir a obtenção de um sistema que una as principais características dos componentes isolados. Entre as propriedades mais almejadas para os sistemas flexíveis, do ponto de vista mecânico, estão: a rigidez, a resistência ao impacto, a resistência às intempéries, a resistência à variação de temperatura, e, para o caso de contato com a pele, como os dispositivos vestíveis, a

biocompatibilidade [69]. Para garantir isso, é necessária a escolha adequada dos componentes, de modo que, ao serem combinadas, possam interagir entre si, e assim gerarem propriedades de natureza física, química e/ou físico-química complementares.

A interação dos componentes, bem como suas formas e a geometrias, determina não só as propriedades do compósito, como também influenciam diretamente no seu desempenho [61]. Por exemplo, quando o propósito é fabricar um compósito eletrônico, que tenha a sua condução variável em função de deformação mecânica, torna-se necessário estabelecer corrente elétrica, resistência ao impacto, flexibilidade, elementos estruturais maleáveis e colunares de modo a formarem caminhos de condução propícios às interconexões. Logo, o princípio de preparação de compósitos foi fundamental para estimular o advento da eletrônica orgânica, principalmente quando se refere à fabricação de diversos sensores [89], entre os quais: sensor de vapor [2], sensor de tensão [19] e sensor de pressão [9], usados para detecção, respectivamente, de solventes orgânicos e componentes voláteis, de tensão de deformação e de variações de pressões.

Na próxima seção são apresentados detalhes do sensor de pressão cujas características foram usadas para propor a fabricação e investigação ao longo desta tese.

2.5.1 Sensores de Pressão

Pressão é uma grandeza física definida pela razão da força aplicada sobre uma seção de área, sendo uma importante operação tanto para a natureza, quanto para a sociedade como um todo, uma vez que é responsável por auxiliar no funcionamento do corpo humano, mais especificamente na pressão do sangue e na pressão intraocular, como também em sistemas robustos de caráter hidráulico e mecânico. Essa versatilidade, aliada à simplicidade de operação, tem estimulado o estudo e desenvolvimento de sensores de pressão flexíveis [8-10, 33, 48-50], os quais geram sinais específicos ao serem submetidos a deformação mecânica. Uma opção conveniente de sinal é o elétrico, por permitir uma fácil leitura, além de impulsionar a manufatura de novos dispositivos eletrônicos altamente sensíveis, porém sem deixar de lado a busca por baixo custo e/ou facilidade de processamento.

Desta forma, a opção por materiais orgânicos permite a aplicação de tais dispositivos em inteligência robótica, interação entre máquina e homem e próteses biomédicas [49]. Além disso,

Zang e colaboradores [49] deixam claro que os sensores de pressão são fundamentados em diferentes categorias, pois possuem parâmetros específicos e essenciais para o seu funcionamento. Ademais, apenas com a compreensão de tais fundamentos é possível entender como se dá a sensibilidade em tais dispositivos. Logo, as categorias são baseadas em regimes de baixa e média pressão aplicáveis, respectivamente, em equipamentos acústicos e balanças para aferição de massa, conforme mostrado na Fig. 14.

Figura 14 – Diagramas de regimes de pressão e aplicações relevantes.



Fonte: Adaptado [49].

Nas ilustrações mostradas na Fig. 14 é possível notar que as aplicações para cada pressão são determinadas por faixas de pressão específicas. Já os parâmetros de funcionamento estão relacionados à conversão da força aplicada em sinais elétricos. Os mecanismos de transdução, por sua vez, podem ser de tipo piezorresistivo, capacitivo ou piezoelétrico, dependendo do *design* e da sensibilidade dos sensores. Além disso, é interessante observar os níveis de pressões (ultra baixo, sutil, baixo e médio) apresentados na Fig. 14 em termos de atm, ou seja, 1 Pa, 1kPa, 10 kPa e 100 kPa equivalem, respectivamente, $9,87 \times 10^{-6}$ atm, $9,87 \times 10^{-3}$ atm, $9,87 \times 10^{-1}$ atm e $9,87 \times 10^{-3}$ atm.

Os assuntos abordados neste capítulo evidenciaram que o incessante estudo das propriedades elétricas não só favorece o progresso da eletrônica orgânica, como também permite a preparação e identificação de novos materiais, sem aparente potencial de aplicabilidade tecnológica, como é o exemplo das FNA, comumente descartadas na natureza. Porém, quando

aliadas às propriedades de um material condutor, como a PANI, tornam-se componentes estruturais importantíssimos no funcionamento de compósitos eletrônicos, que têm a sua condução variada, por exemplo, em função de pressão mecânica [78]. Embora existam técnicas de análise para esse fim, como é caso das técnicas I vs V e espectroscopia de impedância, ainda pouco tem sido feito na compreensão dos mecanismos de transporte de cargas em compósitos a base de FN recobertas com polímeros condutivos e dispersas em matriz isolante. Consequentemente, o estudo dessas propriedades torna-se ainda mais interessante quando se percebe que os componentes orgânicos, geralmente usados para a fabricação de sensores de pressão, são materiais tipicamente desordenados, ou seja, que obedecem à relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$. Mais do que isso, os sensores de pressão [8, 33, 90] apresentam significativos contrastes elétricos [61], com fases discretas e imiscíveis (fibra dispersa em silicone), o que motiva o uso do GEMA. Finalmente, levando-se em consideração que as fibras são recobertas com polímero condutor, há de se esperar que a pressão atue no sentido de aumentar o contato entre elas, promovendo-se, assim, o aumento da condutividade elétrica do compósito. Esta, por sua vez, deve apresentar dependência com a quantidade volumétrica de fibras na matriz hospedeira, o que levaria, necessariamente, a processos de percolação. Ou seja, também estaria de acordo com as características do GEMA.

Os próximos capítulos apresentam as abordagens experimentais usadas para fabricação e caracterização do compósito FNA:PANI/PDMS, bem como a exploração da impedância e condutividade alternada desse material pelos modelo teórico-experimentais apresentados ao longo deste capítulo.

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentadas e descritas as etapas de preparação dos compósitos a base de fibras naturais de açaí (FNA), polianilina (PANI) e polidimetilsiloxano (PDMS) usados ao longo deste trabalho. Para tanto, são apresentadas e descritas desde a preparação e seleção das FNA, até as etapas de fabricação de sensores de pressão a base de FNA:PANI/PDMS, passando ainda pelas etapas de recobrimento das FNA com PANI (FNA:PANI) e dos processos de mistura física desses materiais com PDMS utilizados para compor o sistema flexível usado como elemento ativo de sensores de pressão.

A título de ilustração, as principais etapas de fabricação do sensor de pressão a base de FNA:PANI/PDMS são apresentadas na Fig. 15. Nesta figura são apresentados os detalhes experimentais a respeito do processo de fabricação dos sensores de pressão.

Figura 15 – Processo de fabricação do sensor de pressão composto por fibras naturais de açaí (FNA), recobertas com polímero semicondutivo e embebidas em matriz flexível. (a) As FNA foram selecionadas em comprimentos (4 ± 1) mm e diâmetros ($0,5 \pm 0,1$) mm específicos, com auxílio de peneiras granulométricas (*Screen Classifying* 125 – 250 mm/ μ m). (b) As FNA foram recobertas com polianilina (PANI) *via* polimerização química da anilina *in situ*. (c) Com este procedimento foram obtidas FNA recobertas com PANI (FNA:PANI) no estado dopado. (d) As FNA:PANI foram misturadas com polidimetilsiloxano (PDMS). (e) A solução formada por FNA:PANI e PDMS foi levada para a cura do PDMS. (f) Foi obtido o compósito híbrido a base de PDMS e FNA:PANI com espessura e área superficial, respectivamente, igual 4 mm e 254 mm². (g) Foram retiradas finas camadas superior e inferior do compósito. (h) Eletrodos de cobre com área de 100 mm² foram posicionados nas superfícies preparadas. (i) Foto do Sensor de Pressão a base FNA:PANI em PDMS.

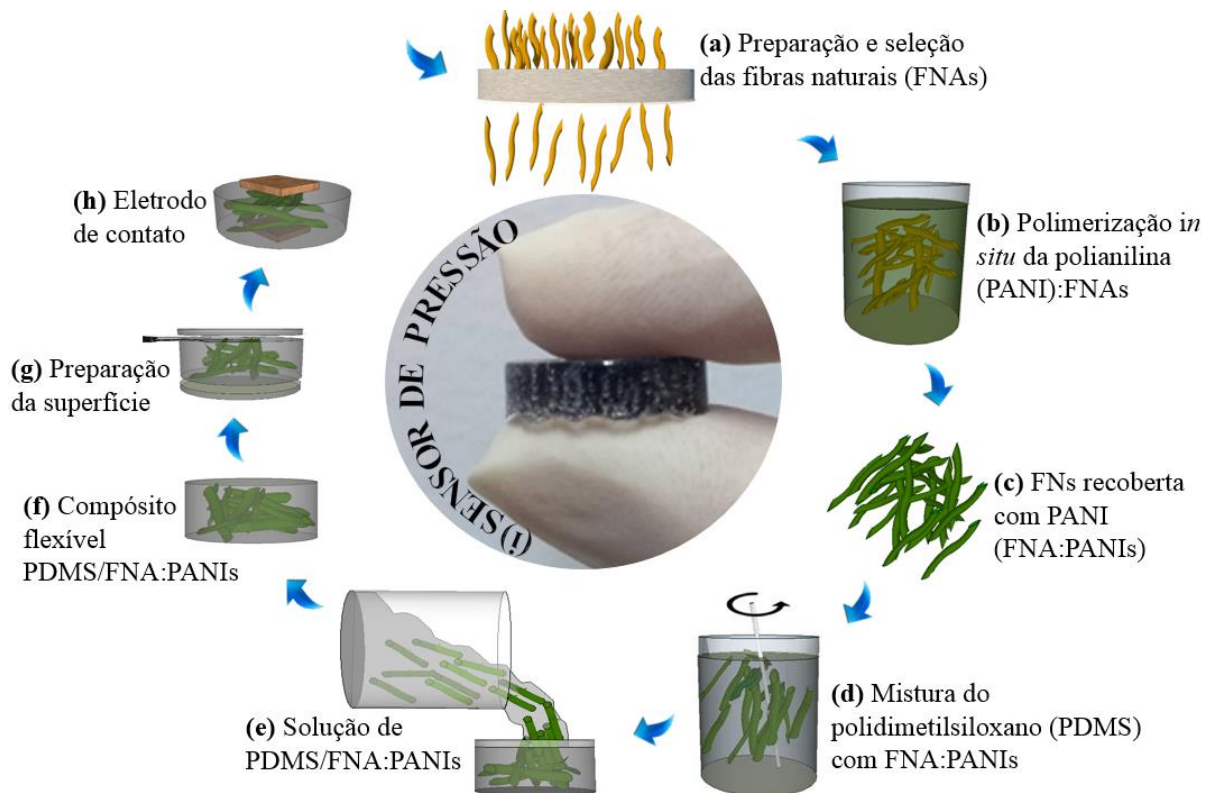


Imagem: Autor (2018).

A seguir são apresentadas em detalhes as etapas de preparação dos materiais e fabricação do sensor de pressão.

3.1 FABRICAÇÃO DO SENSOR DE PRESSÃO

Nesta seção são mostradas as etapas experimentais de preparação dos materiais usados para a fabricação do sensor de pressão a base de FNA:PANI em matriz de PDMS. São apresentados desde o tratamento e seleção das fibras naturais até o processo de polimerização

química *in situ* da polianilina (PANI) na superfície das fibras naturais de açaí (FNA), seguido pelos procedimentos experimentais para a fabricação do compósito flexível a base de FNA recoberta com PANI (FNA:PANI) e embebidas em matriz de polidimetilsiloxano (PDMS).

3.1.1 Preparação e seleção das FNA

O processo de preparação dos componentes para a confecção do sensor de pressão teve início com as etapas apresentadas na Fig. 16. Para tanto, as FNA foram coletadas (Fig. 16a) em pontos de descarte localizados na cidade de Santarém, PA. Em seguida, as FNA (Fig. 16b), foram separadas do caroço (Fig. 16c e Fig. 16d), cortadas (Fig. 16e), maceradas (Fig. 16f), peneiradas (Fig. 16g) e, por fim, lavadas (Fig. 16h) em água.

Figura 16 – Coleta, limpeza e tratamento das FNA. (a) FNA com caroço e misturadas com terra. (b) FNA com caroço após a lavagem. (c) FNA separadas do caroço. (d) Comprimento médio das FNA. (e) Redução do tamanho das FNA. (f) Maceração das FNA. (g) Peneiragem das FNA. (h) Lavagem das FNA.

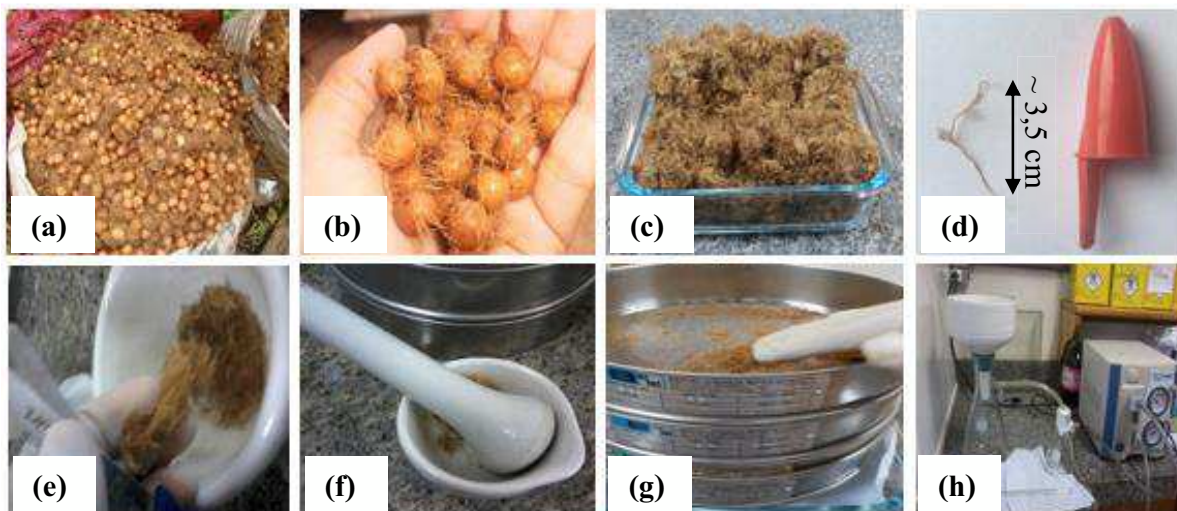


Imagem: Autor (2017).

De acordo com etapas apresentadas na Fig. 16, os caroços de açaí com FNA (Fig. 16a) foram lavados em água corrente para remoção impurezas (Fig. 16b). As FNA com caroço foram, então, deixadas a 30 °C durante 24 h, em uma estufa. Isso foi realizado para reduzir a umidade

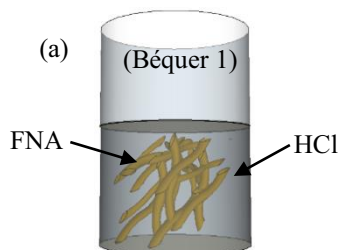
das FNA e, assim, facilitar o processo manual de separação das mesmas. A imagem da Fig. 16c mostram uma quantidade significativa de FNA separadas do caroço, enquanto a imagem da Fig. 16d, por sua vez, apresenta uma única FNA, para demonstrar o seu tamanho médio de $(3,5 \pm 1,0)$ cm em comparação com a tampa de uma caneta. Em seguida, as FNA foram cortadas (Fig. 16e), maceradas (Fig. 16f) e, em seguida, peneiradas (Fig. 16g) para promover o controle do tamanho e dos diâmetros médios das FNA. Este último procedimento teve como objetivo a obtenção de FNA para fabricação de sensores em escala milimétrica. Os resultados obtidos foram (4 ± 1) mm e $(0,5 \pm 0,1)$ mm para, respectivamente, o comprimento e diâmetro médios das FNA. Dando sequência, as FNA selecionadas foram lavadas com água destilada e acetona, (Fig. 16h), e, em seguida, deixadas a vácuo (10^{-2} Torr) por 24 h. Posteriormente, elas foram mantidas sob pressão atmosférica reduzida (vácuo) por mais 15 h a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminação da umidade residual.

3.1.2 Polimerização *in situ* da PANI

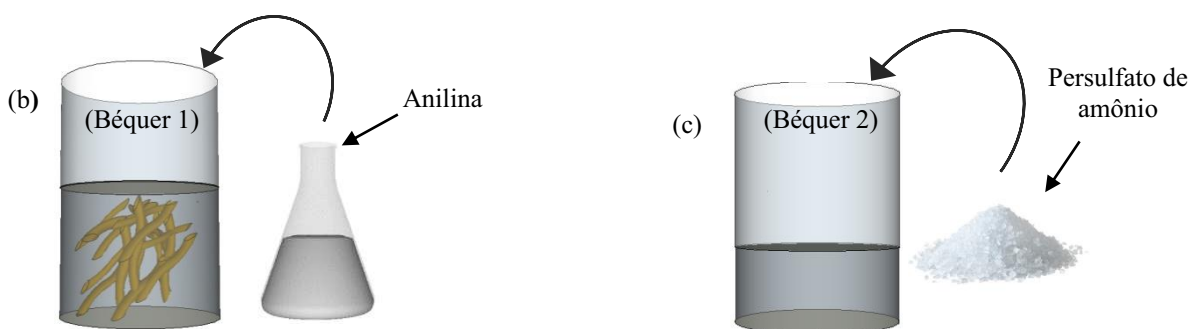
O recobrimento das FNA com PANI foi iniciado com a purificação da anilina *via* método de destilação fracionada, detalhado no trabalho desenvolvido por Mapa em 2018 [91]. Em seguida, as FNA tratadas foram inseridas na rota de síntese química de polimerização da anilina para a obtenção da PANI no estado dopado, de acordo com a metodologia descrita na referência [67]. O fluxograma apresentado na Fig. 17 ilustra o procedimento adotado nesta etapa de polimerização da PANI sobre as FNA.

Figura 17 – Etapas do processo de polimerização da PANI sobre as FNA. (a) 1ª Etapa – As FNA foram colocadas em solução de HCl (béquer 1) por 24h. (b) 2ª Etapa – A solução do béquer 1 foi misturada com anilina e, em um segundo béquer, o persulfato de amônio foi diluído em solução de HCl. (d) 3ª Etapa – As soluções dos béqueres 1 e 2 foram resfriadas até 0 °C e, em seguida, misturadas. (e) 4ª Etapa – A mistura final foi deixada por 2 h em agitação.

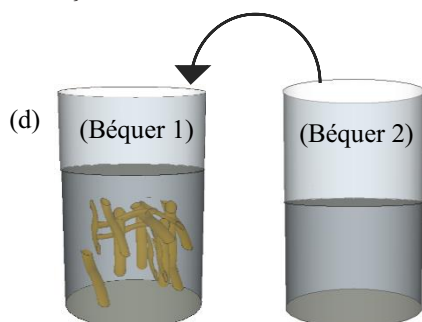
1ª Etapa - Encharcamento das FNA com HCl



2ª Etapa - 24h depois as soluções são preparadas



3ª Etapa - Resfriamento das soluções



4ª Etapa - Polimerização

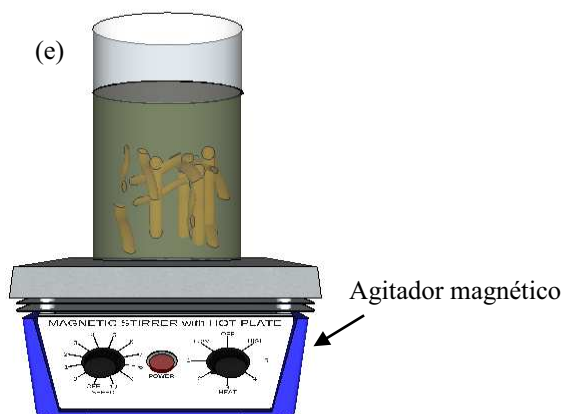


Imagem: Autor (2019).

A Fig. 17 ilustra as principais etapas da síntese química da PANI e do revestimento superficial da FNA com este polímero. Na 1ª etapa de encharcamento das FNA com HCl, 0,60 g de FNA foram colocadas em 300 mL de solução de HCl (1 mol/L) (béquer 1) (Fig. 17a), posteriormente, a solução com FNA foi deixada por 24 h na geladeira. Após esse tempo, foi dado início à 2ª etapa do processo, que consiste na preparação das soluções usadas na polimerização da anilina. Para tanto, 20 mL de solução de anilina destilada (Fig. 17b) foram misturados com a solução do béquer 1, ao mesmo tempo em que recentemente foram diluídos 11,52 g de persulfato de amônio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) em 200 mL de solução de HCl (1 mol/L) (béquer 2) (Fig. 17c). Em seguida, na 3ª etapa de resfriamento das soluções, os dois béqueres, (Fig. 17d), foram deixados em um recipiente com gelo até atingirem uma temperatura de $\sim 0^\circ\text{C}$ e, com auxílio de um bastão de vidro, usado como ponte de respingamento, a solução do béquer 2 foi despejada cuidadosamente na solução do béquer 1. Na 4ª etapa de polimerização, a solução foi deixada por 2h, em banho de gelo, sob agitação magnética (Fig. 17a). Ressalta-se que para essa última etapa foi necessário envolver o béquer com papel alumínio, para evitar a oxidação da anilina pela exposição à luz. Posteriormente, a solução de PANI contendo FNA foi lavada com água destilada, seguida de acetona. Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo, para a eliminação dos oligômeros (resíduos de PANI) e obtenção de “um bolo polimérico” (fração polimerizada) de cor esverdeada [67], formado por PANI em pó mais FNA recobertas com PANI (FNA:PANI). Finalmente, o material obtido foi deixado no dessecador por cerca de 48 h. É interessante ressaltar que a cor esverdeada representa o estado da PANI denominado sal de esmeraldina, sua forma mais condutora [92]. Logo, o resultado deste processo foi a obtenção de um “bolo polimérico” formado de FNA recobertas com PANI dopada (FNA:PANI). Na próxima subseção são mostradas imagens de PANI e FNA:PANI.

3.1.3 PANI e FNA:PANI

Para a obtenção das FNA recobertas com PANI (FNA:PANI) isoladamente, o “bolo polimérico”, que resultou da etapa de polimerização, foi submetido ao procedimento de peneiramento, utilizando-se, para isso, uma peneira granulométrica com 100 mesh (abertura de aproximadamente 0,15 mm). A imagem da Fig. 18(a) mostra a PANI em pó e a imagem da Fig. 18 (b) mostra as FNA:PANI.

Figura 18 - (a) PANI em pó. (b) FNA revestidas com PANI (FNA:PANI).

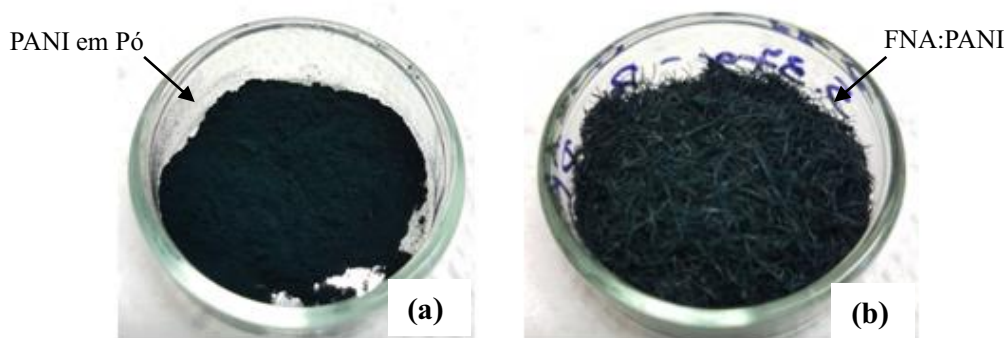


Imagem: Autor (2018).

O processo de polimerização rende cerca de 3 g de PANI em pó e 1 g de FNA:PANI.

3.1.4 Mistura do PDMS com as FNA:PANI

Basicamente, a preparação dos compósitos elastoméricos de FNA:PANI embebidas em matriz de PDMS consistiu na mistura física de diferentes quantidades de FNA:PANI em solução de PDMS. Para isso, foram utilizadas razões em massas (x) de FNA:PANI em relação à massa do PDMS iguais a: 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08 e 0,10, adotando, para tanto, os procedimentos descritos na referência [87]. Tais procedimentos são mostrados nas imagens da Fig. 19.

Figura 19 – Preparação do compósito elastomérico. (a) O pré polímero PDMS foi previamente misturado com o agente de cura, em seguida, (b) uma quantidade x de FNA:PANI foi inserida na solução que foi, posteriormente, (c) preparada para a cura.

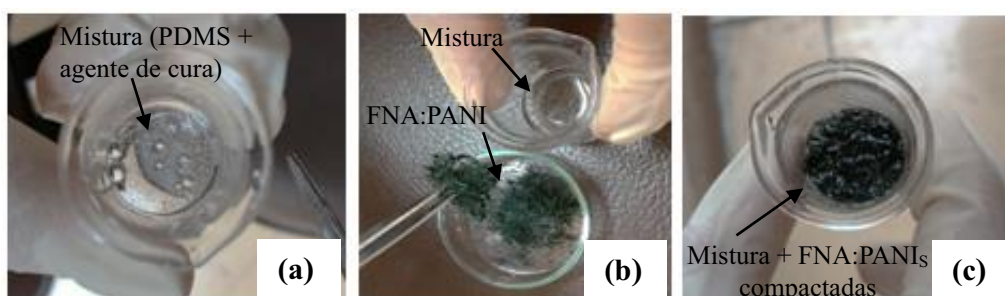


Imagem: Autor (2018).

De acordo com a Fig. 19, o processo de fabricação do compósito teve início com a mistura física das soluções do pré polímero polidimetilsiloxano (PDMS) com o agente de cura (SYLGARD 184 Silicone Elastômero), obedecendo à proporção de 10:1. Para a remoção das bolhas de ar existentes, foi necessário mexer com uma espátula a solução (PDMS + agente de cura), (Fig. 19a), por cerca de 15 min. Após este tempo, uma proporção x de FNA:PANI foi adicionada à solução, (Fig. 19b). Em seguida, essa solução foi colocada em um béquer de vidro, com capacidade para 10 mL (Fig. 19c), e levada à estufa, onde permaneceu por 45 min a 80 °C.

Ressalta-se, contudo, que o procedimento mencionando para a fabricação dos sistemas elastoméricos a base de FNA:PANI foi o mesmo adotado para a preparação do compósito preenchido por fibras naturais (FN).

3.1.5 Compósito Flexível FNA:PANI/PDMS

Para a fabricação do compósito elastomérico FNA:PANI/PDMS foi utilizado o procedimento de mistura física das componentes PDMS e FNA:PANI em um béquer de volume específico, conforme procedimento mencionado na seção anterior. A etapa final consistiu na remoção cuidadosa do compósito, com auxílio de uma pinça de ponta fina, para evitar a criação de possíveis rachaduras nas superfícies (superior ou inferior) ou no volume do compósito. Para tanto, as pinças foram colocadas no interior do béquer e, em seguida nas laterais do compósito, de modo a “desenformá-lo” por inteiro e, assim, obter um sistema flexível preenchido por inclusões condutoras imersas em uma matriz isolante, conforme apresentado na imagem da Fig. 20.

Figura 20 – Compósito elastomérico a base de FNA:PANI em PDMS. As imagens de microscopias ressaltam a matriz de PDMS e bolhas, rentes às FNA:PANI.

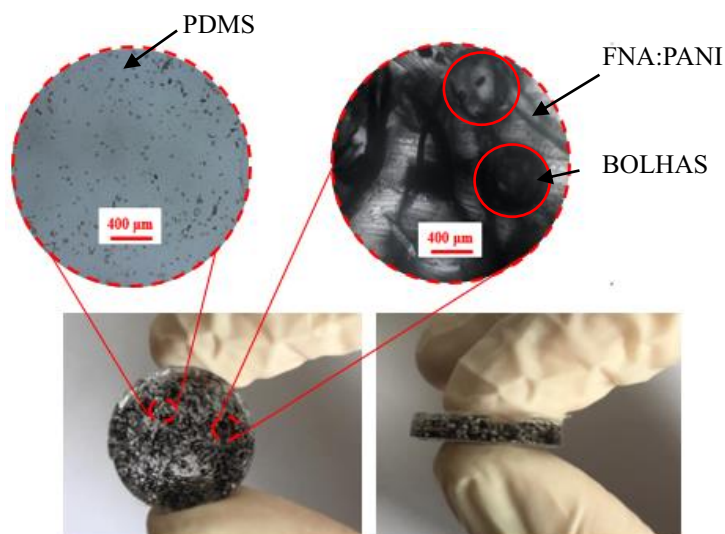


Imagem: Autor (2019).

A imagem da Fig. 20 mostra o compósito flexível fabricado neste trabalho, formado por matriz de PDMS e preenchido por inclusões de FNA:PANI, distribuídas aleatoriamente no volume da matriz elastomérica. Nas imagens de microscopias ópticas é possível notar pequenas ranhuras na superfície da matriz de PDMS e rentes às FNA:PANI, bem como a presença de bolhas (diâmetro médio da ordem de 640 μm)

3.1.6 Preparação da superfície do PDMS e posicionamento dos eletrodos

O compósito fabricado (Fig. 20) é formado por uma fina película externa de PDMS que, as FNA:PANI, isolando-as do exterior, apresentam diferentes rugosidades nas superfícies, superior e inferior, do compósito. A saber, a diferença entre a rugosidade das superfícies, superior e inferior, são resultados do processo de fabricação do compósito, ou seja, durante a cura um lado do compósito fica exposto ao ambiente, enquanto o outro lado fica sobre a superfície do béquer. Para resolver este problema são retiradas, cuidadosamente, finas camadas superficiais (superior e inferior) do PDMS, como mostra a Fig. 21(a) e, assim, é possível posicionar eletrodos de Cobre (Cu), como na Fig. 21(b), para a efetivação dos contatos elétricos.

Figura 21 – Preparação superficial dos compósitos. (a) Remoção de uma fina camada superficial (superior e inferior) do compósito. (b) Posicionamento dos eletrodos de cobre (Cu) (c) nas duas extremidades do compósito.

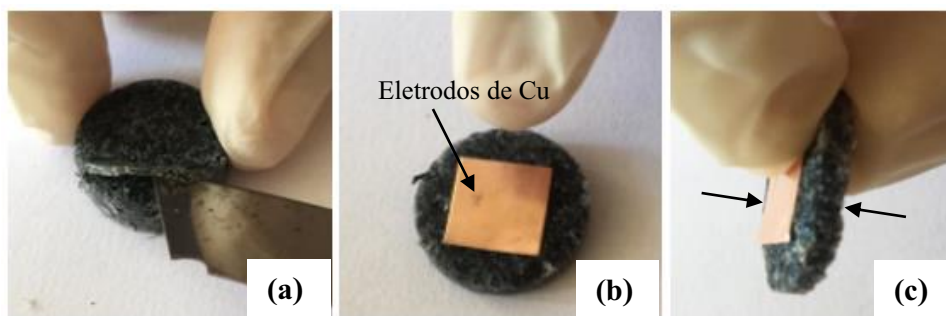


Imagem: Autor (2019).

A imagens da Fig. 21 mostram a forma dos compósitos elastoméricos e o posicionamento dos eletrodos, preparados estrategicamente para a realização de medidas elétricas em correlação com medidas de pressão mecânica. De acordo com as características apontadas por Stassi e colaboradores [70], compósitos dessa natureza pode ser analisado como um sistema bifásico (metal-isolante), específico para o estudo dos mecanismos de percolação elétrica. Logo, visando a não só investigar os compósitos elastoméricos, mas também seus componentes para obtenção de informações especiais e, assim, corroborar com as análises dos sistemas elastoméricos, percebeu-se a necessidade de preparar pastilhas das amostras de PANI, FNA e FNA:PANI. Tais pastilhas foram utilizadas, portanto, para obter as características elétricas de cada um dos materiais isoladamente.

3.2 SISTEMAS ISOLADOS DE FNA, PANI E FNA:PANI

O objetivo principal desta pesquisa é o estudo das propriedades elétricas, como resposta à pressão mecânica realizada no compósito flexível mostrado na Fig. 21. Logo, para determinar os limites máximo e mínimo de condução que esse sistema elastomérico pode alcançar, bem como para avaliar o desempenho das componentes separadamente, ou seja, sem a presença da matriz de PDMS, foram confeccionadas pastilhas de PANI, FNA e FNA:PANI. Ressalta-se que a opção em preparar pastilhas desses polímeros foi a mais conveniente para a realização das medidas elétricas, pois não só favorece o controle das espessuras dessas amostras e, assim, permite a conversão das grandezas mostradas na Tabela I, como também facilita a deposição

dos contatos elétricos. Para tanto, são apresentados nesta subseção deste o processo de preparação das pastilhas até os procedimentos de desdopagem química da PANI.

3.2.1 Preparação das pastilhas

Para a preparação das pastilhas de FNA, de PANI e de FNA:PANI foi utilizada a montagem mostrada na Fig. 22.

Figura 22 – Aparato experimental para a preparação das pastilhas. (a) Aparato para pastilhagem acoplado a uma prensa hidráulica. (b) Pastilha de FNA. (c) Pastilhas de PANI (à esquerda) e de FNA:PANI (à direita), ambas com eletrodos de ouro.

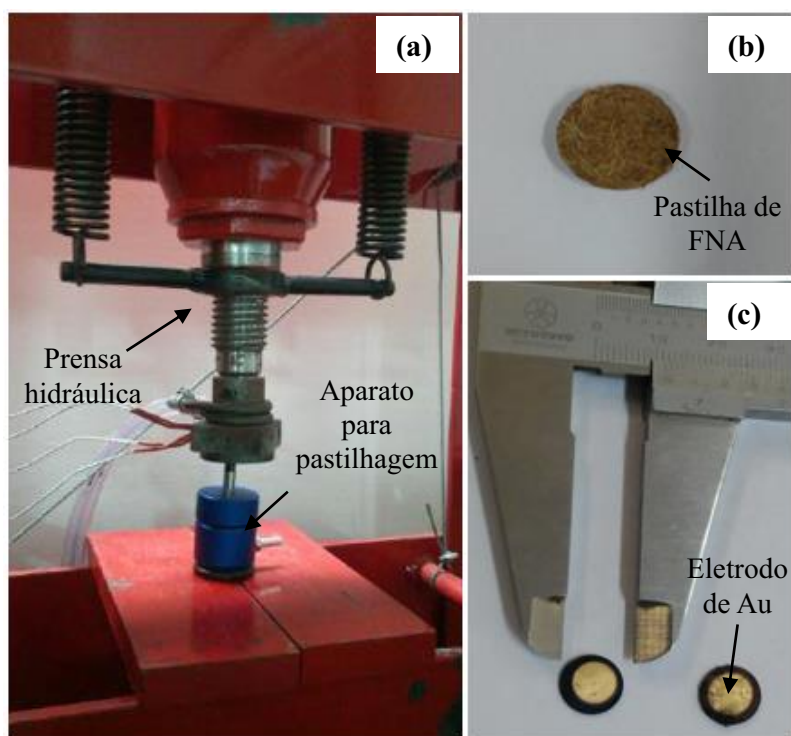


Imagem: Autor (2018).

A imagem da Fig. 22(a) mostra a montagem para a preparação das pastilhas, formada por um aparato para pastilhagem (pistilo e molde de *Inox* para pastilhagem), acoplado a uma prensa hidráulica de modelo SKAY, com capacidade de 30 T, sendo utilizadas apenas 5 T para a confecção das pastilhas, Fig. 22(b). Para tanto, foram utilizadas 0,04 g das amostras FNA,

PANI e FNA:PANI, as quais proporcionam pastilhas com espessuras, respectivamente, da ordem de 700 μm , 300 μm e 400 μm . Em seguida, foi feita a deposição de eletrodos de Au nas superfícies superior e inferior das amostras, Fig. 22(c).

Em seguida, as pastilhas PANI e FNA:PANI foram colocadas em vapor de amônia (NH_3) (0,01 mol/L) por meio do processo de desdopagem química da PANI, como será descrito na próxima subseção.

3.2.2 Processo de desdopagem da PANI

O procedimento de desdopagem química da PANI foi realizado conforme descrito na literatura [74], com o propósito de não só avaliar a variação condutividade nas pastilhas de PANI e FNA:PANI, mas também correlacionar isto à desdopagem química em diferentes superfícies, sendo elas: uma compactação de pó (pastilha de PANI) e uma compactação de fibras (pastilha de FNA:PANI). Para tanto, a ilustração da Fig. 23 fornece uma representação esquemática do referido procedimento.

Figura 23 – Ilustração do esquema experimental adotado para o processo de desdopagem química da PANI em vapor de NH_3 (0,01 mol/L). Inicialmente, a (a) pastilha de PANI com eletrodo e dopada é (b) exposta em vapor NH_3 , onde (c) é desdopada. Procedimento realizado em capela e à temperatura ambiente.

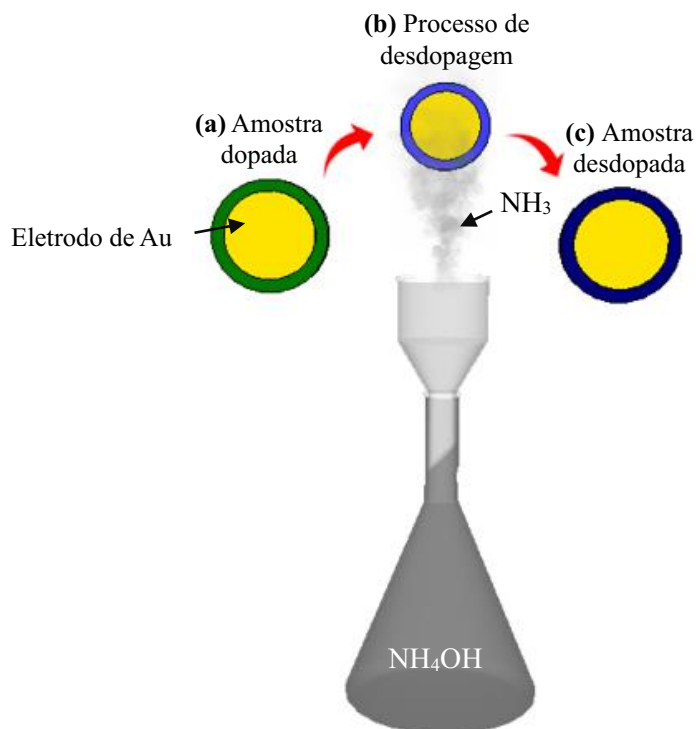


Imagem: Autor (2019).

De acordo com a ilustração da Fig. 23, a solução de NH_4OH (0,01 mol/L) foi preparada e, em seguida, colocada em um balão de *Erlenmeyer*. Sobre a abertura deste balão foi posicionado um funil *Buchner*, que permitiu direcionar o vapor de NH_3 para cima, conforme representado na Fig. 23. Em seguida, uma pastilha por vez era posicionada na saída do gás de amônia, como mostrado na imagem da Fig. 23. Para tanto, foram utilizados diferentes tempos de exposição, intercalados pela realização das medidas experimentais elétricas, que permitiram identificar o nível de saturação do gás nas amostras.

3.3 NOMECLATURA DAS AMOSTRAS

Para facilitar a identificação dos sistemas isolados (fibra natural de açaí e polianilina) e dos compósitos (fibras revestidas com polianilina em matriz de polidimetilsiloxano), foram propostas as nomenclaturas listadas na Tabela IV.

Tabela IV – Nomenclatura dos sistemas isolados e dos compósitos.

Amostra	Nomenclatura
Fibra natural de açaí	FNA
Polidimetilsiloxano	PDMS
FNA embebida em matriz de PDMS	PDMS _{1-x} FNA _x
FNA revestida com PANI	FNA:PANI
Pastilha de PANI	PANI
Pastilha de FNA	FNA
Pastilha de FNA revestida com PANI	FNA:PANI
FNA revestida com PANI e embebida em matriz de PDMS	PDMS _{1-x} FNA:PANI _x

As nomenclaturas dos materiais apresentadas na Tabela IV fazem referência ao nome dos polímeros que lhes deram origem, a saber: PANI, FNA e PDMS. Em particular, o índice x foi usado para representar as proporções, em massa das inclusões FNA ou FNA:PANI, sendo $x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$, embebidas em matriz de PDMS, sendo propostas para essa mistura as nomenclaturas: PDMS_{1-x}FNA_x e PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, onde 1 representa 100% de PDMS. Vale ressaltar, que para $x > 0,10$ não foi possível obter amostras estáveis, mas sim quebradiças e com fissuras, propriedades mecânicas inviáveis para a fabricação de sensores de pressão.

No próximo capítulo são apresentados os equipamentos utilizados na caracterização experimental dos sistemas poliméricos tratados e fabricados neste trabalho.

Capítulo 4

EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE MEDIDAS

Neste capítulo são apresentados e descritos os equipamentos e aparatos de medidas experimentais utilizados ao longo deste trabalho para investigar as propriedades elétricas, morfológicas e mecânicas dos materiais e dos compósitos. Para tanto, são apresentados desde o arranjo experimental que correlaciona as técnicas de medidas elétricas dc e ac com a técnica de ensaio de pressão mecânico, até a técnica de estereoscopia, passando pelas medidas elétricas (I vs V e espectroscopia de impedância), de ensaio mecânico (pressão) e de microscopia eletrônica de varredura, de força atômica e óptica.

4.1 MEDIDAS ELÉTRICAS

Para a investigação dos mecanismos de condução em sistemas sólidos desordenados, as medidas experimentais em corrente contínua (dc) e corrente alternada (ac) são importantes ferramentas e tornam-se ainda mais interessantes ao serem correlacionadas a outras medidas, pois permitem analisar a resposta elétrica do sólido em razão de outras variáveis, como, por exemplo, temperatura [31] ou deformação mecânica [19]. Para este trabalho, foi necessária a montagem de um aparato experimental com os aparelhos de medidas dc ou ac conectados a porta-amostras específicos, como ilustrado na Fig. 24.

Figura 24 – Aparato experimental utilizado para a realização das medidas elétricas dc e ac. A figura mostra (a) um microcomputador acoplado aos (b) equipamentos de medidas dc ou ac que, por sua vez, encontrava-se conectado a um (c) porta-amostra onde é feito o contato elétrico.



Imagem: Autor (2019).

O arranjo experimental mostrado na Fig. 24 é formado por um microcomputador (Fig. 24a), para a aquisição dos dados experimentais, conectado *via* placa GPIB aos equipamentos de medidas dc ou ac (Fig. 24b) que, por sua vez, estão ligados *via* terminais elétricos ao porta-amostra (Fig. 24c). Este, por sua vez, é usualmente conectado a equipamentos experimentais específicos, escolhidos de acordo com o propósito da medida, tais como câmara de gases, para contraste de atmosfera, estufa, para a variação de temperatura, ou entre hastes ou garras mecânicas, para ensaios de tensão de deformação.

Como o objetivo deste trabalho é analisar a resposta elétrica do sistema em função da pressão mecânica, os sistemas elastoméricos, mostrados nas imagens da Fig. 21(c), foram posicionados entre prensas de pressão mecânica, conforme mostrado na Fig. 25(a). Para corroborar com as análises das medidas elétricas em função da pressão, como já mencionado na subseção 3.2.1 do Cap. 3, também foram feitas medidas elétricas dos sistemas isolados PANI, FNA e FNA:PANI. Para tanto, tais amostras, apresentadas na imagem da Fig. 22(c), foram colocadas em um porta-amostra análogo à ilustração Fig. 25(b). É importante ressaltar que as partes metálicas dos equipamentos foram isolados, de modo a garantir que as respostas elétricas obtidas correspondem aos sistemas elastoméricos e aos sistemas isolados.

Figura 25 – Ilustração dos porta-amostras usados nas medidas elétricas dos (a) sensores de pressão e dos (b) sistemas isolados.

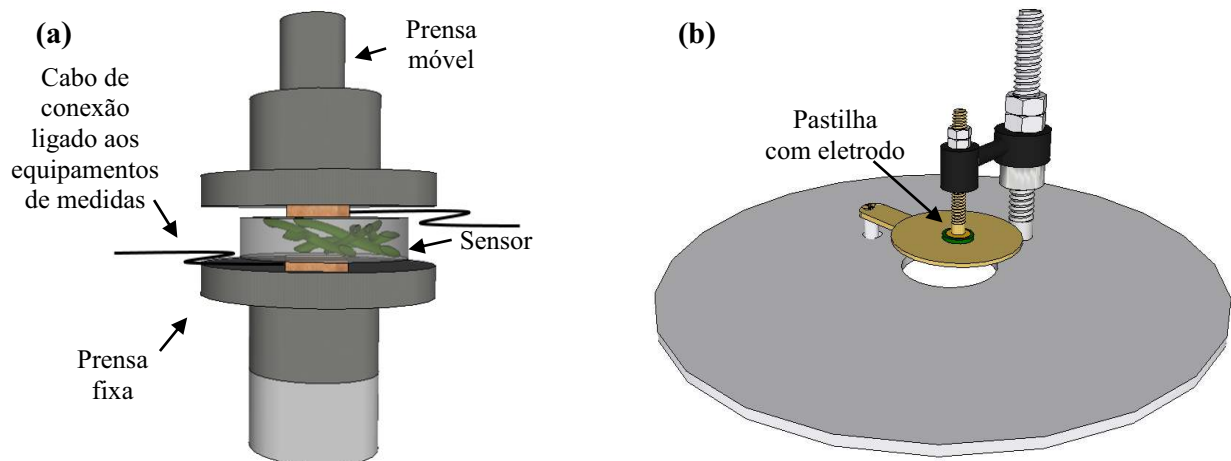


Imagem: Autor (2019).

O porta-amostra (Fig. 25a) para as medidas de pressão mecânica foi conectado a uma célula de carga (com capacidade para 500 N) acoplada à Máquina Universal de Ensaio Eletromecânica, Modelo DL2000 – EMIC, que, por sua vez, estava conectado a um microcomputador para o comando, tanto da medição de força a ser aplicada pela prensa móvel, quanto para identificação das taxas de deformação (em mm) exercidas sobre o compósito. Logo, a correlação das medidas elétricas com as mecânicas se deu, basicamente, pela aplicação de um estímulo elétrico dc ou ac ao mesmo tempo que o compósito era submetido às pressões de 0, 50, 100, 150, 200 e 250 kPa. Tais estímulos elétricos, dc e ac, também foram utilizados para a investigação dos sistemas isolados. Para isso, foram posicionados entre os contatos elétricos, superior e inferior do porta-amostra ilustrado na Fig. 25(b). Ressalta-se ainda que os estímulos elétricos dc e ac foram feitos com auxílio das técnicas experimentais de corrente vs tensão e de espectroscopia de impedância.

4.1.1 Medidas em corrente contínua (I vs V)

Para medida em corrente contínua (dc) foi escolhida a técnica de corrente vs tensão (I vs V) usando uma fonte de tensão *Keithley* modelo *6517A Electrometer/High Resistance Meter*, na faixa de tensão de 0 a 3 V. Além da capacidade de aplicação do potencial, este equipamento

também identifica a corrente que atravessa a amostra. Logo, nas medidas elétricas em função da pressão mecânica, foram realizadas faixas de pressão mecânica de 0 a 250 kPa. Para as medidas dc dos sistemas isolados, por sua vez, foi utilizado o porta-amostra ilustrado na Fig. 25(b). Neste caso, tais amostras foram expostas por um determinado tempo $t(s)$, em vapor de NH_3 , conforme discutido na seção 3.2.2 do Cap. 2, e, em seguida, foram posicionadas no porta-amostra (Fig. 25b), para a execução da medida dc. O procedimento de expor os sistemas isolados e executar a medida dc foi repetido até a observação da saturação elétrica dos sistemas.

4.1.2 Medida de impedância complexa e condutividade em campo alternado (ac)

Para as medidas ac foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância, a qual fornece as componentes de impedância complexa, $Z^*(f) = Z'(f) + iZ''(f)$ como função da frequência linear f do campo elétrico oscilante, que, por sua vez, permite o cálculo da condutividade alternada, por meio das equações mostradas na Tabela II. Tais medidas foram realizadas com um impedanciometro Solartron 1260 *Impedance/Gain Phase Analyser*, com tensão de oscilação de 1,5 V e na faixa de frequência de 1 a 2×10^5 Hz. Para tanto, foram adotados os mesmos procedimentos utilizados na medida dc.

4.2 MEDIDAS DE PRESSÃO MECÂNICA

Neste trabalho as medidas de pressão mecânica permitiram não só estudo das propriedades elétricas dos sistemas elastoméricos submetidos a pressão mecânica, como também determinaram o nível máximo de pressão que poderia ser aplicado sobre os compósitos, de modo a não ultrapassar o regime de deformação elástica, como também não ocasionar qualquer dano na estrutura física do sistema investigado. Para tanto, foram feitas medidas de pressão mecânica, com forças de 0 a 50 N, sendo utilizado, então, uma Máquina Universal de Ensaio Eletromecânico, modelo DL2000, com capacidade de 20 kN.

4.3 IMAGENS SUPERFICIAIS E VOLUMÉTRICAS

Além da correlação de técnicas elétricas, outra possibilidade comumente utilizada é o uso de medidas experimentais morfológicas para explorar propriedades específicas e, assim, corroborar com as análises das medidas elétricas, conforme o trabalho desenvolvido por Bianchi e colaboradores [31]. No referido trabalho, os autores investigaram as propriedades elétricas ac de filmes de PANI com diferentes níveis de dopagem, e concluíram que filmes de polianilina são formados por ilhas metálicas espalhadas em uma matriz semicondutora. Ao recorrerem à literatura, corroboram este resultado teórico-experimental com imagens de microscopia de tunelamento por varredura (*scanning tunneling microscopy*).

Nesta seção são apresentadas as técnicas, bem como informações das medidas morfológicas utilizadas ao longo deste trabalho.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar a morfologia superficial das fibras naturais de açaí (FNA) e das fibras de açaí recobertas com PANI (FNA:PANI), foram feitas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio de um, o microscópio Tescan Vega LM3. Para tanto, a medida teve início com a inserção de uma única FNA em nitrogênio líquido, que congelou subitamente, de modo que foi mais fácil posicioná-la na vertical sob o porta-amostra do MEV e, assim, obter uma noção da rugosidade superficial destas fibras. Esse procedimento também foi feito para uma única FNA:PANI.

Embora, as imagens de MEV tenham fornecido uma noção visual do nível de rugosidade nas superfícies das FNA e FNA:PANI, o valor da rugosidade do material foi obtido a partir da Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM).

4.3.2 Microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM)

A técnica AFM foi utilizada para quantificar o nível de rugosidade média superficial das amostras FNA e FNA:PANI, por meio do equipamento *Ntegra Prima*, da NT-MDT. Para tanto, a medida foi feita no modo de contato intermitente, com ponta de Silício, NSG10 (constante 10 N/m, frequência 240 kHz).

4.3.3 Microscopia óptica

Para uma análise volumétrica dos compósitos elastoméricos, obtidos logo após a cura (Fig. 20), bem como para observar a interação das componentes (FNA/PANI/PDMS), presentes nos compósitos, foi utilizado o microscópio óptico de sistema ZEISS *Stemi 2000-C*, que possui ampliação de até 50x. Além deste, também foi utilizado o microscópio óptico de sistema ZEISS *Imager Z2*, por possuir uma ampliação também de até 50x, além de uma ampliação complementar fornecida pelo *Software* do equipamento. No entanto, a técnica de microscopia óptica é mais adequada para medidas em superfícies planas. Não é caso dos compósitos elastoméricos que tiveram uma fina camada superficial de PDMS removida (Fig. 21). Neste caso, uma alternativa conveniente é o uso da técnica de estereoscopia óptica.

4.3.4 Estereoscopia

Como mencionado, a técnica de estereoscopia pode ser usada para a obtenção de imagens de superfícies irregulares, por fornecer imagens de carácter tridimensional. Para tanto, foi utilizado um estereoscópio da Marca Olympus, Modelo SZ61.

As técnicas apresentadas neste capítulo não só são indispensáveis para a caracterização experimental dos sistemas confeccionados no Cap. 3, como também são fundamentais na análise dos resultados teórico-experimentais.

O trabalho tem por objetivo a análise das propriedades elétricas dos compósitos. Desta forma, a correlação das morfológicas é fundamental para estabelecer corretamente os parâmetros dos modelos elétricos.

Capítulo 5

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ELÉTRICA E MECÂNICA DOS MATERIAIS

Neste capítulo são apresentadas as caracterizações morfológicas, elétricas e mecânicas das amostras de fibra natural de açaí (FNA), dessas fibras revestidas com polianilina (FNA:PANI), da própria PANI e, por fim, do polidimetilsiloxano (PDMS) com FNA e com FNA:PANI. Para tanto, são apresentadas desde imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de FNA e FNA:PANI, até medidas de ensaios mecânicos, passando pelas medidas morfológicas de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM), microscopia óptica e estereoscopia. Em seguida, são apresentadas e discutidas as medidas elétricas dc (corrente - tensão, corrente - tempo de desdopagem, σ_{dc} - pressão, σ_{dc} - diferentes percentagens de FNA:PANI) e ac dos materiais (FNA, PANI e PDMS) e dos compósitos (FNA:PANI na forma de pastilhas e de FNA:PANI embebidas em matriz de PDMS). Finalmente, são apresentados os resultados das medidas ac como função da pressão mecânica nos compósitos elastoméricos a base de FNA:PANI embebida em PDMS.

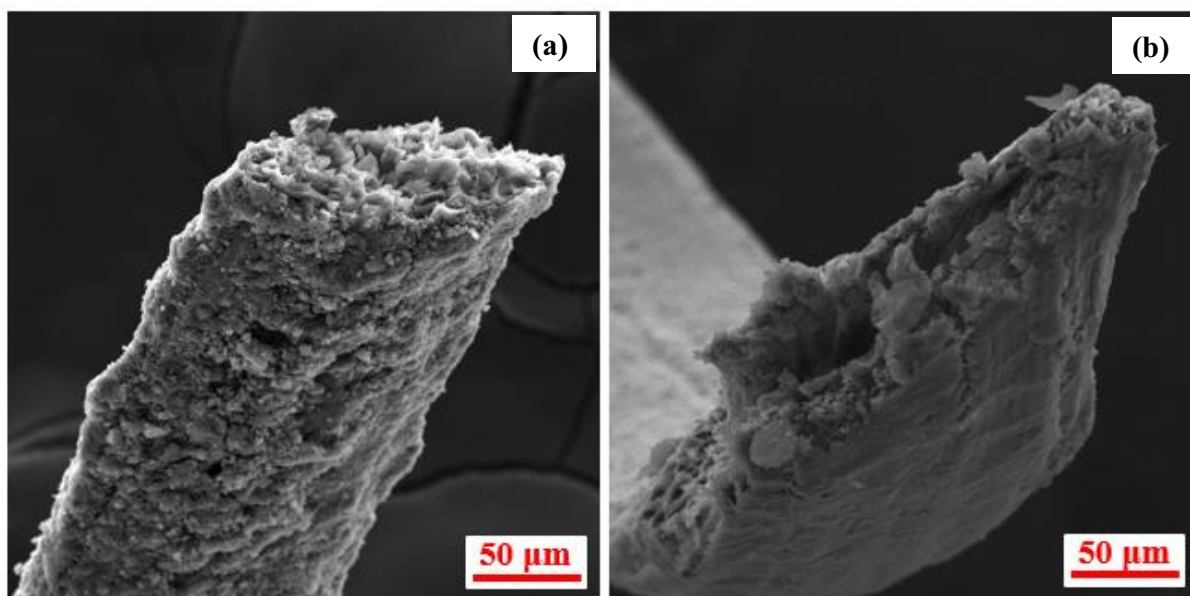
5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

O estudo morfológico dos sistemas fabricados ao longo deste trabalho teve início com a análise da rugosidade média na superfície das FNA e FNA:PANI, usando imagens de MEV e AFM. Finalmente, para a caracterização dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, com diferentes proporções (x) de FNA e FNA:PANI, foram usadas as técnicas de microscopia óptica e estereoscopia, para investigar a interação dos componentes, bem como para analisar a estrutura volumétrica do compósito.

5.1.1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura

A Fig. 26 mostra imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das superfícies de uma única FNA (Fig. 26a) e também de uma única FNA recoberta com PANI, a FNA:PANI (Fig. 26b), obtidas com o objetivo de investigar o recobrimento da PANI sobre a FNA.

Figura 26 – Imagens de MEV das superfícies das amostras (a) FNA e (b) FNA:PANI. As imagens foram obtidas em campo visual de 277 μm .



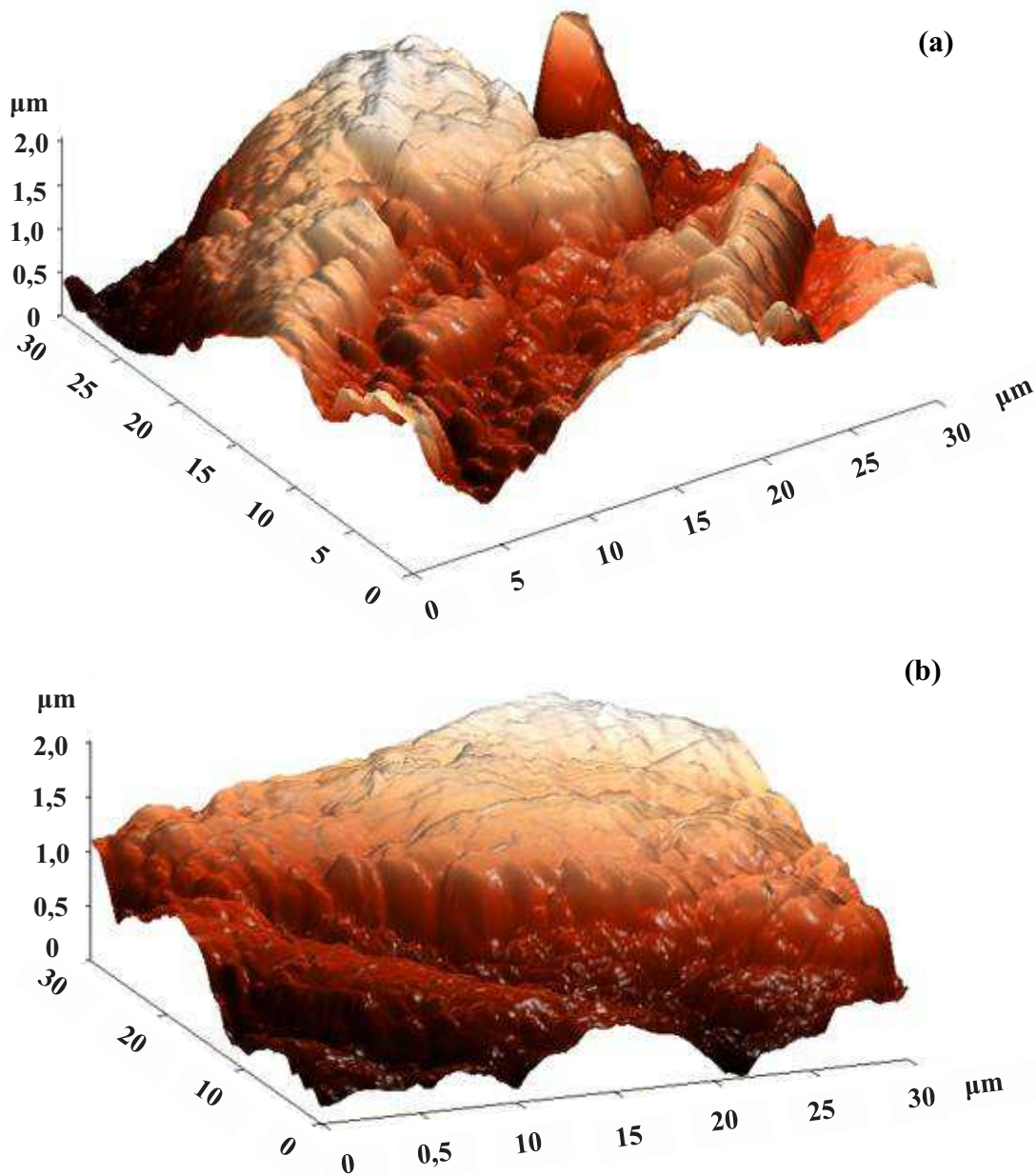
Nas imagens apresentadas na Fig. 26 é possível notar que a FNA (Fig. 26a) apresenta uma região superficial bem rugosa, enquanto a fibra submetida ao processo de polimerização química da anilina apresenta uma superfície aparentemente lisa (Fig. 26b). Para quantificar o nível de rugosidade média superficial destas fibras, foram obtidas imagens de AFM, apresentadas a seguir. Segundo Paiva e colaboradores [93], a superfície das FNA é formada pelas componentes celulose e lignina, as quais apresentam grande facilidade de interagir com as funções orgânicas amida e imina presentes na estrutura molecular da PANI. Resultados elétricos FNA e da FNA:PANI mostram que a fibra isolada ($\sigma \approx 10^{-9}$ S/m) apresenta condutividade elétrica cerca de 6 ordens de grandeza menor que a da mesma fibra recoberta com polianilina ($\sigma \approx 10^{-3}$ S/m). Desta forma, o resultado apresentado na Fig. 26 evidencia o recobrimento da

PANI sobre as FNA, o que, por sua vez, favorece a formação de caminhos de condução uniformes [76-78], mantendo-se, portanto, a combinação da característica mecânica da fibra com a condutividade elétrica da polianilina.

5.1.2 Imagens de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) permitiu o estudo da morfologia superficial das fibras antes e após o revestimento polimérico da PANI, conforme pode ser observado nas imagens topográficas com resolução atômica apresentadas na Fig. 27. A partir desses resultados foi possível obter o nível de rugosidade média da FNA (Fig. 27a) e da FNA:PANI (Fig. 27b).

Figura 27 - Imagens de AFM de (a) uma única FNA e de (b) uma única FNA:PANI.



De acordo com as imagens da Fig. 27 é possível observar que a conformação topográfica superficial da amostra FNA (Fig. 27a) é, visivelmente, mais irregular do que a topografia superficial da FNA:PANI (Fig. 27b), pois a partir de uma análise topográfica *via software* foi possível obter a rugosidade média (RM) superficial das amostras FNA e FNA:PANI, registrando-se algo em torno de 157 e 71 nm, respectivamente. Como esperado, observou-se, portanto, que a RM na FNA:PANI é menor do que na FNA, ou seja, cerca de duas vezes menor.

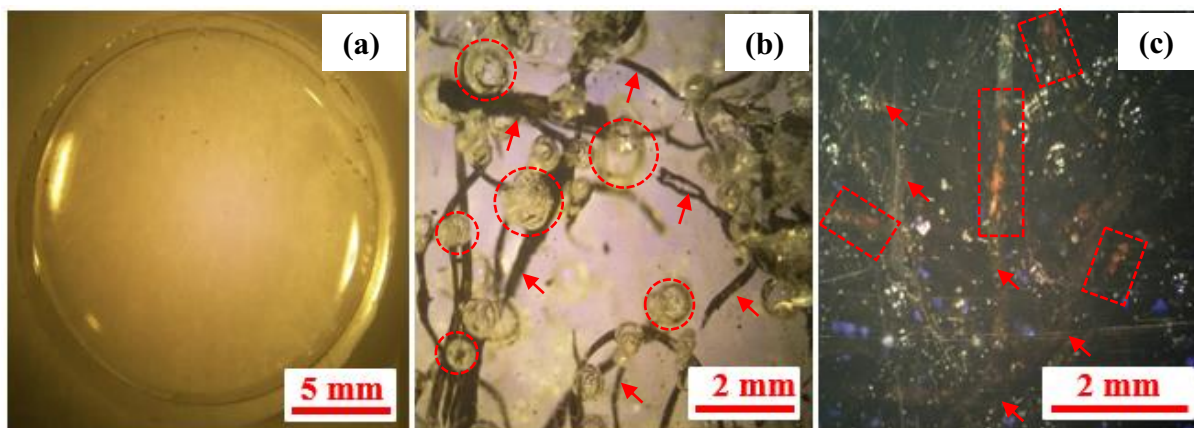
Isso indica que a deposição da PANI sobre a superfície da FNA foi eficiente, favorecendo a formação de uma camada condutora linear de PANI na superfície rugosa da FNA.

O próximo passo foi a análise da disposição das FNA e FNA:PANI na matriz de PDMS, por meio das imagens de microscopia óptica, como apresentado na próxima subseção.

5.1.3 Imagens de microscopia óptica

A Fig. 28 mostra imagens de microscopia óptica de um filme de PDMS e dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, com $x = 0,00$ (Fig. 28a), $x = 0,02$ (Fig. 28b) e $x = 0,07$ (Fig. 28c). Tais imagens foram obtidas com o objetivo de investigar distribuição da FNA:PANI na matriz de PDMS e, desta forma, demonstrar que essa mistura é do tipo imiscível.

Figura 28 – Microscopias ópticas dos compósitos elastoméricos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,02$ e (c) $x = 0,07$. Foram posicionadas formas geométricas específicas para ressaltar a disposição de componentes e propriedades, entre as quais, as bolhas, as FNA:PANI e ranhuras mostradas, respectivamente, por \odot , \rightarrow e \square .

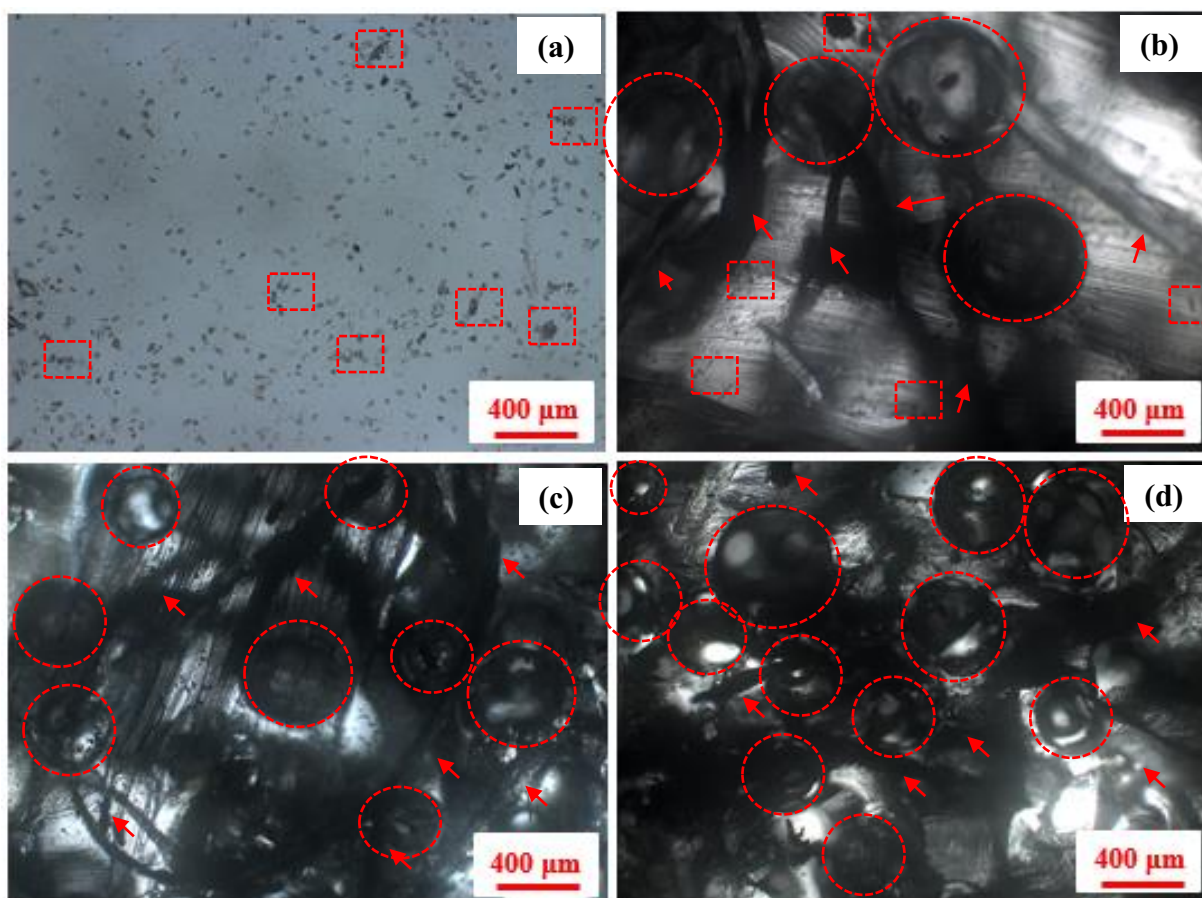


Nas imagens da Fig. 28 é possível notar que o filme de PDMS (Fig. 28a) apresenta uniformidade em toda a superfície. Por outro lado, quando 2% de FNA:PANI são adicionados a este polímero (Fig. 28b), bolhas de ar passam a ser observadas, demonstrando-se, assim, que a presença das fibras no PDMS induz a presença de “espaços” vazios no volume do compósito preparado. Essas bolhas são ressaltadas por círculos vermelhos, enquanto as FNA:PANI são ressaltadas por setas vermelhas. No compósito com $x = 0,07$ de inclusões, (Fig. 28c) são observadas falhas no revestimento nas superfícies das FNA:PANI. Tais falhas são ressaltadas

por quadrados em vermelho. A partir da análise de tais imagens, é possível concluir que a imagem do compósito com $x = 0,00$ (Fig. 28a) trata-se de uma típica matriz de PDMS, utilizada na confecção de dispositivos como, por exemplo: sensor de pressão [8], sensor de tensão [9] e outros [49, 70]. A opção pelo PDMS deve-se às suas excelentes propriedades mecânicas, de flexibilidade, de isolante elétrico etc. As bolhas, por sua vez, mostradas na imagem da Fig. 28(b), resultam possivelmente dos vapores de umidade liberados pelas FNA, quando são submetidas a elevadas temperaturas [94]. Na fabricação desse compósito, a temperatura foi elevada durante o processo de cura do PDMS, conforme descrito na seção 3.1.5 do Cap. 3. Logo, o vapor de água em solução de PDMS favorece a formação de poros (bolhas), de acordo com outros resultados apresentados por autor e colaboradores [95]. Por outro lado, as falhas do revestimento polimérico na superfície das FNA:PANI (Fig. 28c) não impedem a formação de um caminho condutor satisfatório formado pelas FNA:PANI. Resultados recentes apresentados por Souza e colaboradores [77] a respeito de fibras de naturais de curauá revestidas com PANI corroboram com este argumento. Portanto, percebe-se que a interação FNA:PANI em matriz de PDMS leva à formação de bolhas que, como será discutido no decorrer dos Caps. 5 e 6, interferem no contato entre FNA:PANI, imersas em PDMS, ao serem pressionadas.

Na Fig. 29 são apresentadas imagens de microscopia óptica dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com $x = 0,00$ (Fig. 29a), $x = 0,02$ (Fig. 29b), $x = 0,04$ (Fig. 29c) e $x = 0,06$ (Fig. 29a). Essas medidas foram obtidas para verificar se a presença de bolhas está atrelada à quantidade de FNA:PANI na matriz de PDMS, pois, conforme supracitado, tais bolhas são criadas pelos vapores de água, liberados pelas FNA:PANI ao serem aquecidas durante a fabricação do compósito.

Figura 29 – Microscopias ópticas dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,02$, (c) $x = 0,04$ e (d) $x = 0,06$. Foram posicionadas, nas imagens, formas geométricas específicas para ressaltar a disposição de componentes e propriedades, entre as quais as ranhuras na superfície do PDMS, as FNA:PANI e bolhas ressaltadas, respectivamente, por \square , \rightarrow e \circ .



De acordo com as microscopias da Fig. 29, é possível notar que o sistema com $x = 0,00$ de inclusões (Fig. 29a) mostra em sua superfície pequenas ranhuras (ressaltadas pelos quadrados pontilhados em vermelho). Tais ranhuras também são observadas no sistema com $x = 0,02$ (Fig. 29b). Contudo, tornam-se quase imperceptíveis devido à presença de bolhas (ressaltadas por círculos em vermelho) no volume do compósito, localizadas próximas às FNA:PANI (ressaltadas por setas vermelhas). Além disso, ao observar as imagens dos compósitos com $x = 0,04$ (Fig. 29c) e com $x = 0,06$ (Fig. 29d), é possível notar que a quantidade de bolhas é maior em $x = 0,06$. Essas, por sua vez, apresentam uma quantidade maior de inclusões. Portanto, as imagens da Fig. 29 corroboram com o fato de que as bolhas têm origem na água residual encontrada nas fibras, as quais são liberadas durante o processo de cura do PDMS.

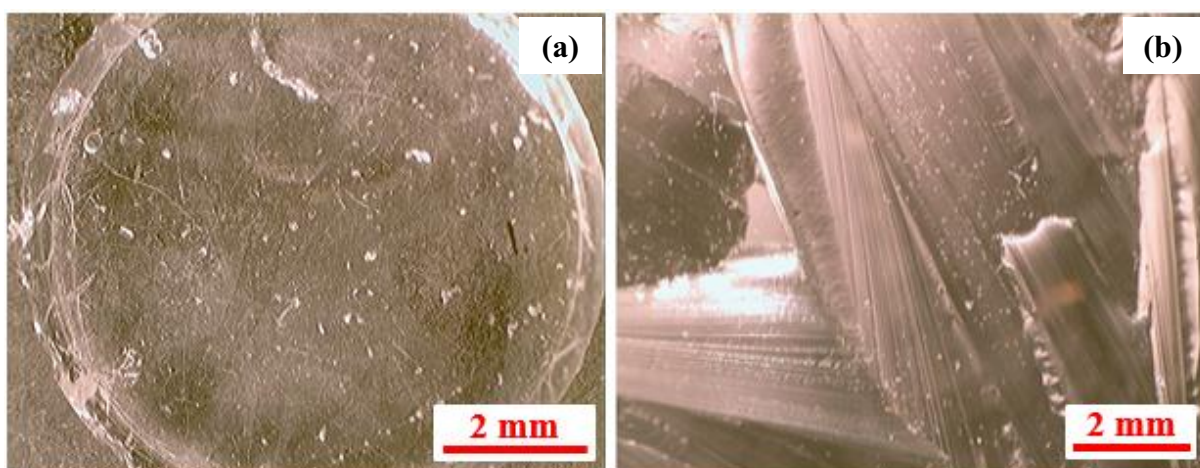
Além das análises da microscopia óptica nos volumes dos compósitos fabricados também foi feita uma investigação morfológica na superfície dos compósitos principalmente

após a retirada de finas camadas de PDMS das superfícies superior e inferior para a efetivação do contato elétrico (veja seção 3.1.7 do Cap. 3). Para este fim, foi explorada a técnica de estereoscopia, por fornecer uma perspectiva tridimensional tanto da superfície, como do volume do compósito elastomérico.

5.1.4 Imagens de estereoscopia


A disposição das bolhas nos compósitos elastoméricos $\text{PDMS}_{1-x}\text{FNA}:\text{PANI}_x$ também foi analisada a partir das imagens estereoscópicas, tal como apresentadas nas imagens mostradas na Fig. 30 do compósito $\text{PDMS}_{1-x}\text{FNA}:\text{PANI}_x$, com $x = 0,00$, obtidas do sistema elastomérico virgem (Fig. 30a) e após ter finas camadas superficiais removidas (Fig. 30b) da sua superfície. O objetivo desta medida é mostrar que as bolhas estão relacionadas à presença das fibras no volume dos compósitos.

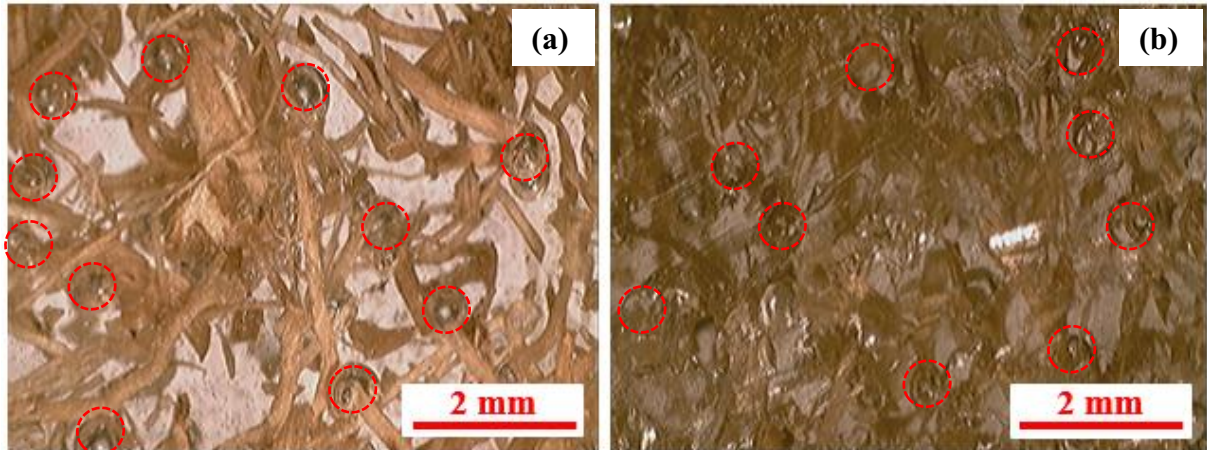
Figura 30 – Imagens estereoscópicas do PDMS (a) virgem e (b) sem uma fina das regiões superior e inferior.



Nas imagens apresentadas na Fig. 30 não são observadas bolhas, nem para o compósito virgem (Fig. 30a) e nem para o compósito que teve as camadas de PDMS retiradas (Fig. 30b). Isso é coerente, já que a presença das bolhas está associada à mistura do PDMS com as fibras [96]. Assim, para comprovar que as bolhas estão associadas à presença das FNA, e não necessariamente da camada de PANI, foram também obtidas microscopias ópticas do PDMS_{1-x} .

x FNA $_x$ com $x = 0,06$, como mostra a Fig. 31, com o compósito intacto (Fig. 31a) e com o compósito sem uma fina camada retirada de sua superfície (Fig. 31b).

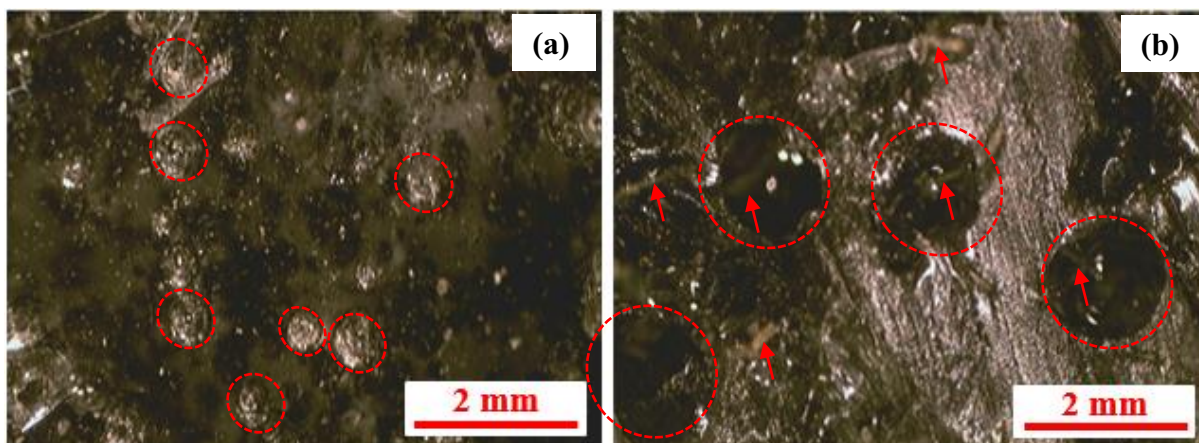
Figura 31 – Imagens estereoscópicas do PDMS $_{1-x}$ FNA $_x$ com $x = 0,06$ (a) virgem e (b) sem uma fina das regiões superficiais superior e inferior. Os  destacam a presença das bolhas na matriz de PDMS.



As imagens apresentadas na Fig. 31 mostram a distribuição aleatória de FNA na matriz de PDMS. As imagens também mostram bolhas formadas próximas às fibras. Isso pode ser observado tanto para o compósito inteiro (Fig. 31a) como para o compósito sem a fina camada de PDMS (Fig. 31b). Para explicar a presença das bolhas, Marinelli e colaboradores [94], ao trabalharem no desenvolvimento de compósitos com FNA, notaram no interior destes tecidos vegetais a existência de resíduos de água, que são liberados *via* tratamento térmico.

De modo comparativo, também foram feitas imagens estereoscópicas do compósito PDMS $_{1-x}$ FNA:PANI $_x$ com $x = 0,07$, como pode ser observado nas imagens da Fig. 32, para esse compósito virgem (Fig. 32a) e sem uma fina camada removida (Fig. 32b) da sua superfície.

Figura 32 – Imagens estereoscópicas dos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com $x = 0,07$ (a) virgem e (b) sem uma fina camada das regiões superficiais superior e inferior. Foram posicionadas, nas imagens, formas geométricas específicas para ressaltar a presença das bolhas (e buracos) e FNA:PANI, respectivamente, por \odot e \rightarrow .



Ao analisar as imagens da Fig. 32, também é possível notar uma disposição aleatória das bolhas na matriz de PDMS, tanto na imagem do compósito com a camada de PDMS (Fig. 32a), quanto na imagem do compósito que teve sua fina camada superficial removida (Fig. 32b). Nestas imagens também é possível notar a presença das bolhas, que, por sua vez, apresentam-se como “buracos” no compósito, mostrando que as bolhas são formadas ao longo do volume do material e próximas às FNA:PANI.

5.2 DISCUSSÃO PARCIAL DOS RESULTADOS

As medidas morfológicas foram importantes para o estudo tanto dos compósitos elastoméricos como de seus componentes. Por exemplo, as imagens de MEV das amostras FNA e FNA:PANI (Fig. 26), visualmente demonstravam que o revestimento polimérico havia proporcionado certa uniformidade superficial, mas somente com as informações fornecidas pela técnica AFM (Fig. 27), foi possível concluir que, realmente, a camada de PANI havia proporcionado uma redução significativa da rugosidade média superficial.

As imagens de microscopias ópticas (Fig. 28) e estereoscópicas (Figs. 31 e 32) dos compósitos, por sua vez, mostraram que a escolha dos componentes, assim como do seu processo de fabricação, foi satisfatória, uma vez que as fibras naturalmente armazenam água intrínseca, e com a elevação da temperatura essa água é liberada. Coincidentemente, o processo

de cura do PDMS envolve um aumento de temperatura de 80 °C, o qual favorece a formação de bolhas no volume do compósito, devido ao vapor de água liberado pelas FNA e FNA:PANI. Assim, tais bolhas podem atuar como espaços vazios onde as inclusões podem tocar-se mais facilmente, formando caminhos de condução ou, ainda, como cavidades que interferem na conexão entre as inclusões.

A Tabela V relaciona os principais resultados morfológicos obtidos por meio de cada uma das técnicas discutidas no decorrer desta seção.

Tabela V – Técnicas utilizadas e os principais resultados obtidos.

Técnica	Principais resultados observados
MEV	Forneceu uma noção visual da redução da rugosidade média superficial..
AFM	Quantificou a rugosidade média na superfície das fibras isoladas FNA e FNA:PANI iguais a, respectivamente, 157,47 nm e 70,88 nm.
Microscopia Óptica	Evidenciou a presença de pequenas ranhuras na superfície da matriz de PDMS.
	Mostrou as bolhas no volume do compósito, além da proporcionalidade destas em relação à quantidade das FNA ou FNA:PANI.
Estereoscopia	Proporcionou a análise da superfície dos compósitos, onde ficou nítido que com a camada de PDMS a superfície é aparentemente repleta de bolhas, porém, sem camada as bolhas tornam-se cavidades preenchidas por inclusões.
	Reforçou a necessidade de retirar uma fina camada superficial de PDMS, pois como observado as cavidades são aparentemente profundas, fazendo com que algumas fibras não toquem diretamente a superfície metálica do eletrodo.

As contribuições experimentais obtidas com as caracterizações morfológicas foram fundamentais para um estudo prévio da morfologia dos compósitos e de seus componentes. Além disso, tais resultados corroboram com as análises e discussões relacionadas às propriedades elétricas dos sistemas poliméricos investigados aqui, conforme são apresentados na próxima seção os resultados obtidos, por meio das técnicas de I vs V e espectroscopia de impedância, ambas correlacionadas a ensaios de pressão mecânica.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para a investigação das propriedades elétricas de compósitos poliméricos, técnicas de medidas elétricas dc e ac tornam-se ferramentas fundamentais, pois não só permitem a caracterização desses compósitos e de suas componentes, como também fornecem a compreensão do desempenho elétrico de tais materiais sob influência de parâmetros externos, como, por exemplo, a pressão mecânica. Por este e pelos motivos já apresentados na seção 2.2 do Cap. 2, optou-se por usar as técnicas de corrente vs tensão (I vs V) e espectroscopia de impedância no estudo das propriedades elétricas dos materiais poliméricos tratados e/ou fabricados neste trabalho. Sendo assim, são apresentados, nesta seção, os resultados e discussões experimentais obtidos por meio dessas duas técnicas.

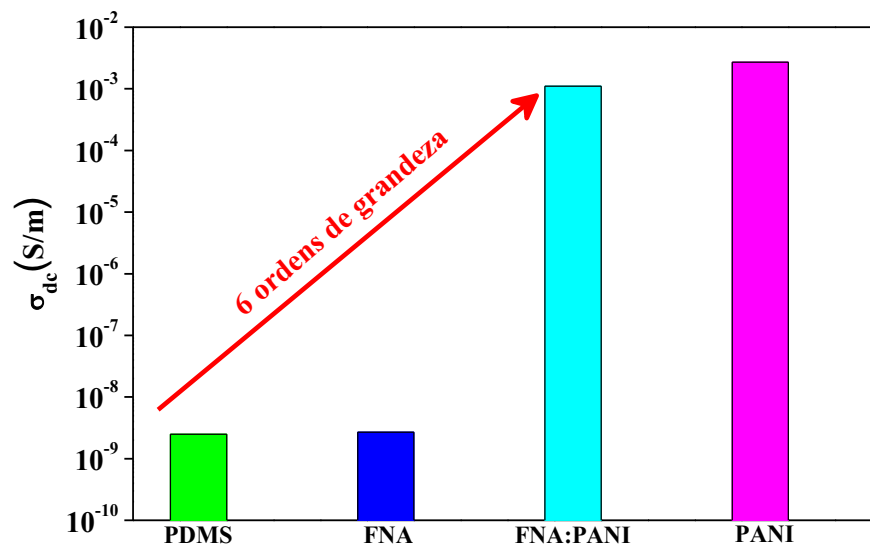
5.3.1 Medidas em corrente contínua (dc)

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais obtidos por meio das técnicas I vs V e espectroscopia de impedância. Para o caso da técnica de espectroscopia de impedância, os resultados apresentados no decorrer desta seção são específicos a regime de baixas frequências, uma vez que nesta faixa a $\sigma_{dc} = \sigma' (f \rightarrow 0)$. Para tanto, foram aplicadas tensões de 0 a 3 V nas medidas I vs V , enquanto nas medidas de espectroscopia de impedância foi aplicada uma tensão fixa de 1,5 V. Ressalta-se que todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. A partir de tais parâmetros experimentais, foi investigado o desempenho elétrico da PANI e dos compósitos de FNA:PANI isoladamente, por meio do processo de desdopagem química da PANI. Além disso, também foi possível analisar o comportamento de I em função de V nos sistemas de FNA e FNA:PANI. Os compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x ($x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$), por sua vez, foram submetidos a faixa de pressão mecânica de 0 a 250 kPa. Em paralelo, as respostas elétricas dc e ac destes sistemas elastoméricos foram obtidas simultaneamente à aplicação da pressão mecânica.

Para investigar o valor da condutividade dc dos vários materiais usados ao longo deste trabalho, tanto de forma isolada como combinadas entre si, amostras foram preparadas na forma de pastilhas. A opção por pastilha e não por uma fibra isolada deve-se à facilidade de obtenção

dos parâmetros geométricos, área dos eletrodos, bem como das espessuras das amostras. Tais amostras foram obtidas a partir da pressagem dos materiais, conforme descrito na seção 3.2 do Cap. 3. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 33, que mostra o gráfico da condutividade dc (σ_{dc}) das amostras PDMS_{1,00}FNA:PANI_{0,00} (ou PDMS), FNA, PANI e FNA:PANI. Essas medidas foram obtidas para comparar as σ_{dc} dos componentes presentes no compósito, bem como para analisar os níveis de σ_{dc} , mínimo e máximo, que os sistemas (PDMS_{1-x}FNA:PANI_x) podem alcançar.

Figura 33 – Gráfico das σ_{dc} das amostras PDMS_{1,00}FNA:PANI_{0,00} (ou PDMS), FNA, FNA:PANI e PANI.

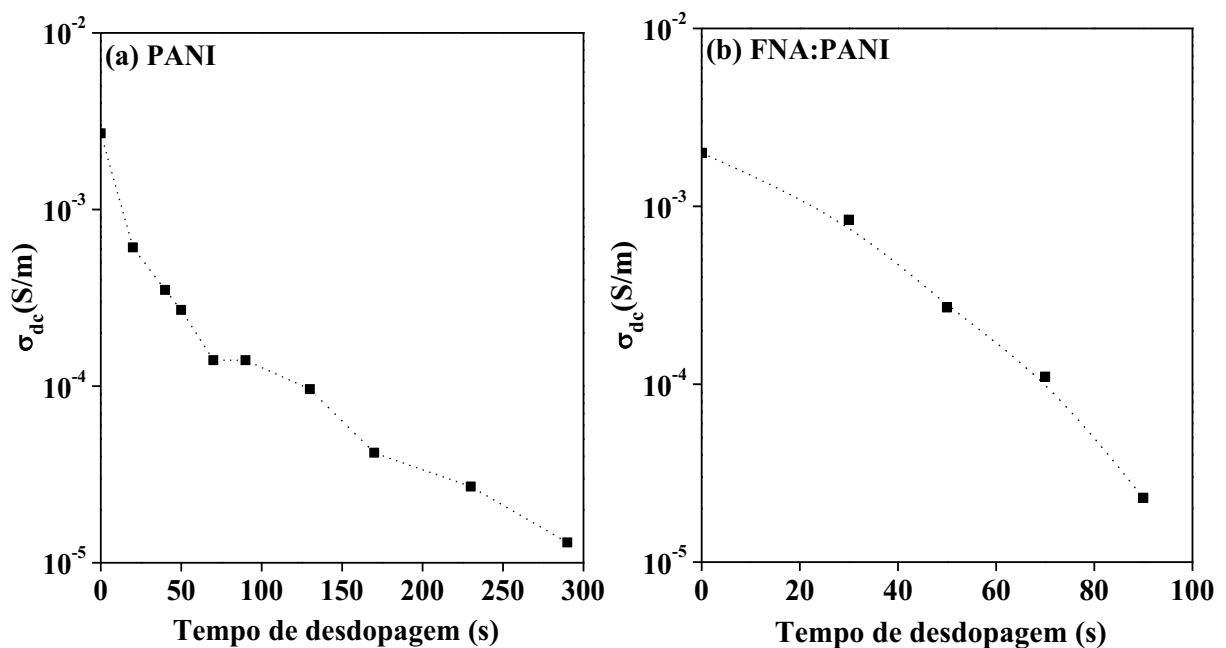


Os valores de σ_{dc} das amostras PDMS, FNA, PANI e FNA:PANI, apresentadas na Fig. 33, são iguais a, respectivamente, $2,5 \times 10^{-9}$ S/m, $2,7 \times 10^{-9}$ S/m, $2,7 \times 10^{-3}$ S/m e $1,1 \times 10^{-3}$ S/m. Tais valores evidenciam uma diferença de σ_{dc} de aproximadamente seis ordens de grandeza, entre as amostras mais isolantes (PDMS e FNA) e as amostras mais condutivas (PANI e FNA:PANI). Além disso, a quase equivalência entre as σ_{dc} das PANI e FNA:PANI caracteriza a eficiência do revestimento polimérico em termos de condução. Da mesma forma, Trey e colaboradores [97] observaram a eficiência do revestimento da PANI sobre madeira. No referido trabalho [97], os autores obtiveram valores de σ_{dc} da madeira *in natura* e da madeira recoberta com PANI, respectivamente, iguais a $1,0 \times 10^{-9}$ S/m e $1,0 \times 10^{-4}$ S/m. Logo, a σ_{dc} de $2,7 \times 10^{-3}$ S/m observada para a amostra FNA:PANI demonstram a boa deposição da PANI na FNA. Ainda com base nos resultados apresentados na Fig. 33, também é possível avaliar o possível intervalo de condutividade do compósito PDMS_{1-x}FNA:PANI_x: de $2,5 \times 10^{-9}$ a $1,1 \times 10^{-3}$, ou seja, entorno de 6

ordens de grandeza, que é um resultado bastante promissor para potencializar o desenvolvimento de sensores híbridos de pressão baseados neste compósito.

Além da facilidade de adsorção em diferentes substratos [3, 8, 98] a PANI também pode ter sua condutividade variada de semicondutora a isolante, ou de isolante para semicondutora, por meio de processos químicos, respectivamente, de desdopagem e dopagem. De forma geral, estas transições de condutividade são reversíveis e, portanto, não levam a quebra na cadeia polimérica principal [72, 75]. A partir disso, são apresentados os gráficos da Fig. 34 para a PANI (Fig. 34a) e para a FNA:PANI (Fig. 34b) e assim poder comparar o processo de desdopagem química da PANI compactada com PANI sobre superfície vegetal.

Figura 34 – Curvas de σ_{dc} vs tempo de exposição das (a) PANI e (b) FNA:PANI em vapor de NH_3 . As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

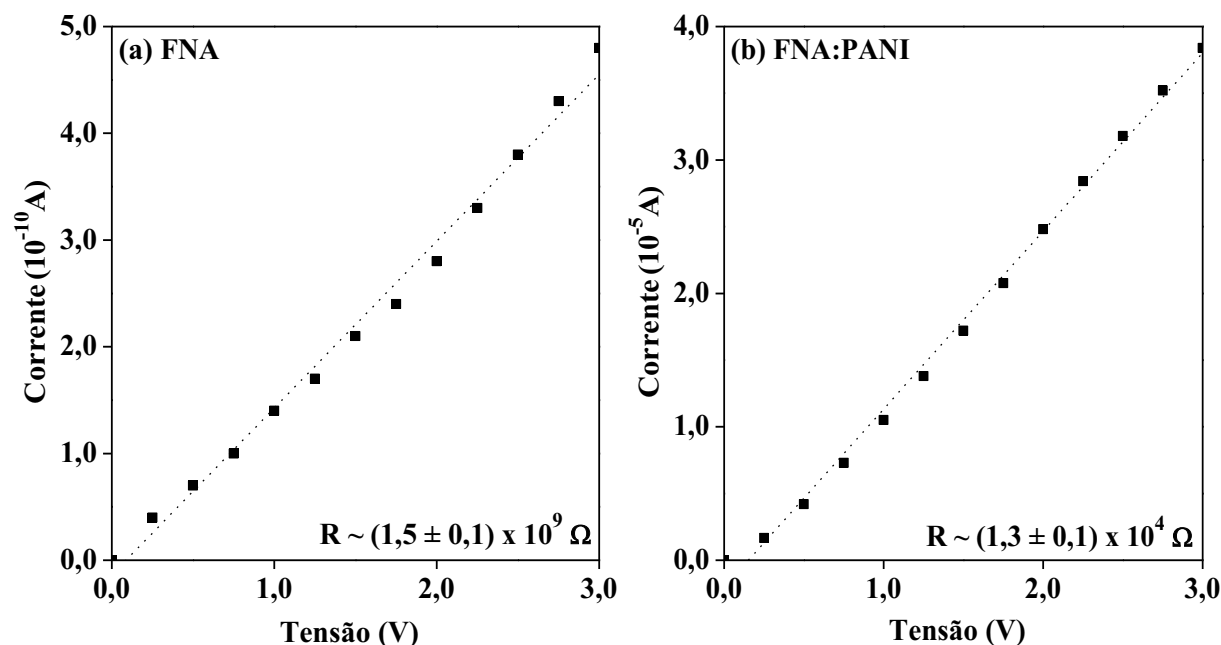


Nos gráficos apresentados na Fig. 34, tanto a PANI (Fig. 34a) quanto a FNA:PANI (Fig. 34b) descrevem uma queda praticamente linear da σ_{dc} em função do tempo de desdopagem. Além disso, em ambas as figuras é possível notar a mesma σ_{dc} de saturação da PANI, em torno de $2,0 \times 10^{-5}$ S/m. Por outro lado, o tempo para atingir tal saturação é de 300 seg. para amostra PANI, enquanto para a amostra FNA/PANI é de apenas 90 seg. O primeiro ponto a ser observado é que as amostras se saturam na mesma ordem de grandeza, isto é, em 10^{-5} S/m. Logo, isto pode estar atrelada tanto à diferença de espessura entre as amostras PANI e FNA:PANI, que são,

respectivamente, 500 μm e 600 μm , como também pode ser resultado dos tipos de materiais que formam tais sistemas. Por exemplo, a PANI (Fig. 34a) é uma compactação de pó, enquanto a FNA:PANI trata-se de uma compactação de material fibroso (Fig. 34b), que naturalmente apresenta maior capacidade de absorção, uma vez que possui estrutura interna aparentemente “esponjosa”, como observado nas imagens de MEV da Fig. 26(b), favorecendo, portanto, maior permeabilidade de gás. Além disso, possíveis espaços entre as FNA:PANI também podem caracterizar maior predominância de poros, locais propícios ao armazenamento de solução. Assim, é possível concluir que a redução da condutividade da PANI [75], em função do tempo de exposição em NH_3 , foi favorecido pelas fibras presentes na amostra FNA:PANI (Fig. 34b), por agilizar o armazenamento de solução desdopante.

Já os gráficos apresentados na Fig. 35 mostram o comportamento das curvas de I vs V da FNA (Fig. 35a) e FNA:PANI (Fig. 35b). Tais medidas foram obtidas para analisar o comportamento dos eletrodos de Cu e, assim, comprovar que tais eletrodos, por sua vez, não ocasionaram qualquer efeito na interface do material e, portanto, não interferiram nas medidas elétricas.

Figura 35 – Curvas I vs V das amostras de (a) FNA e (b) FNA:PANI. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

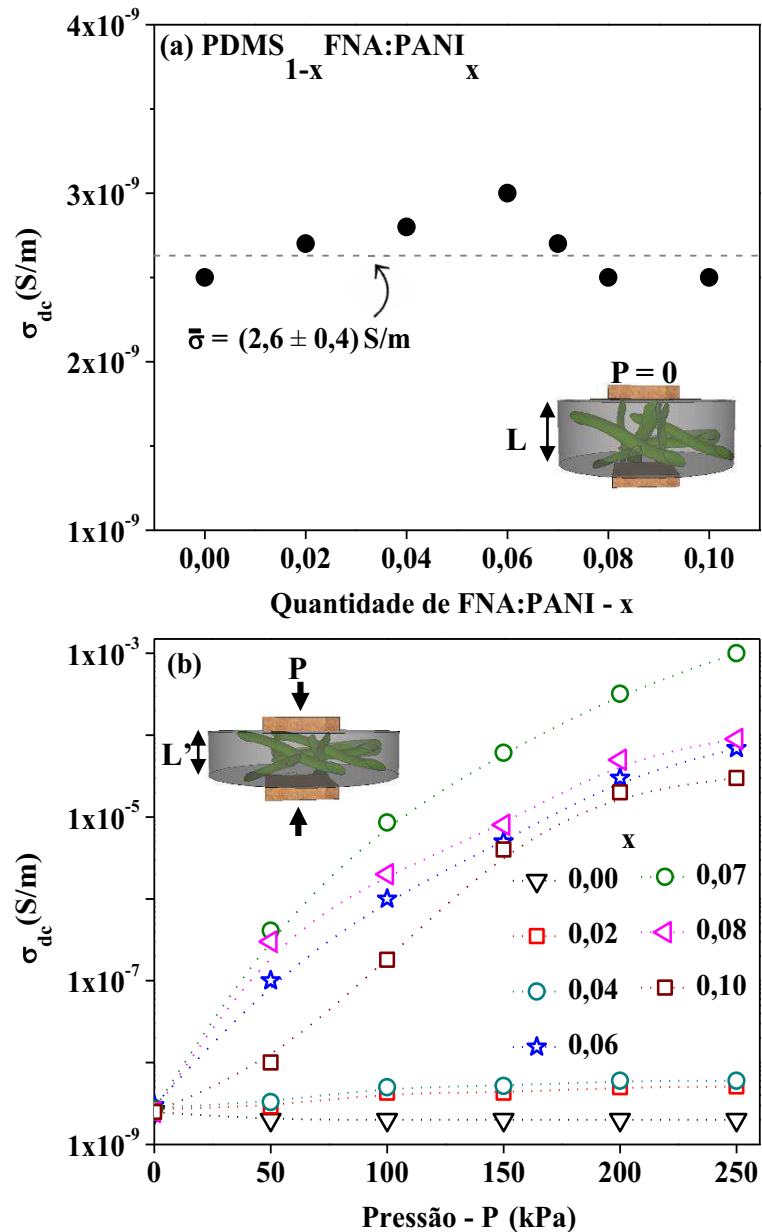


De acordo com os curvas da Fig. 35, é possível notar a dependência linear da corrente

elétrica em função da tensão aplicada na FNA (Fig. 35a) e na FNA:PANI (Fig. 35b). Logo, as amostras apresentam comportamento ôhmico [99], cuja resistência (R) é facilmente obtida do coeficiente angular das retas: da ordem de $10^9 \Omega$ para a FNA e da ordem de $10^4 \Omega$ para a FNA:PANI, ou seja, 5 ordens de grandeza. Em termos de condutividade, cujos valores geométricos são levados em consideração, ou seja, $R = L/A \cdot \sigma_{dc}$ (veja Tabela I), os valores passam a variar em 6 ordens de grandeza, corroborando com os resultados apresentados na Fig. 33.

Os gráficos da Fig. 36 apresentam os valores de σ_{dc} obtidos das amostras PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com $x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$ com pressão nula, Fig. 36(a), e com pressão variando de 0 a 250 kPa, Fig. 36(b). Nessas médias, L e L' são os valores das espessuras dos compósitos, respectivamente, para $P = 0$ e $P > 0$.

Figura 36 – Curvas de σ_{dc} para as amostras PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$. (a) Compósitos isentos de pressão (espessura L). (b) Compósitos submetidos às pressões de 0 a 250 kPa (espessura L'). As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

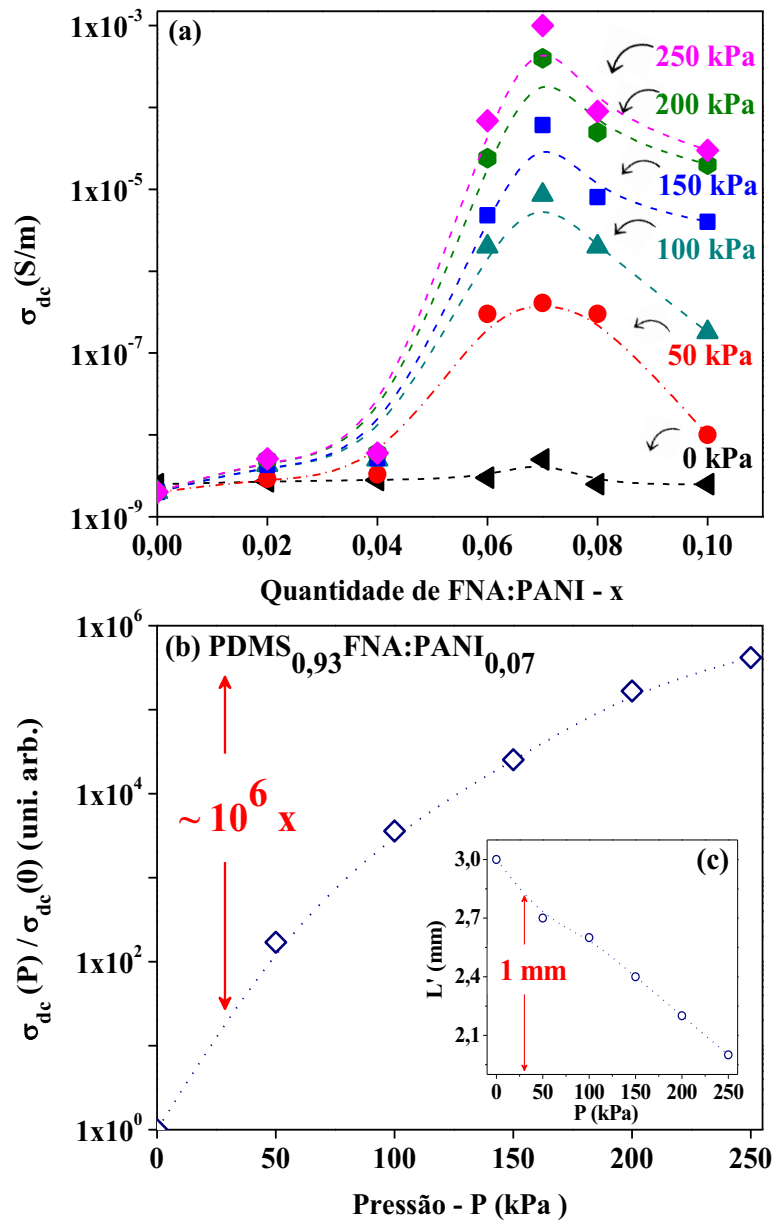


Nas curvas de condutividade dc apresentadas na Fig. 36 é possível notar que, ao considerar apenas o aumento da quantidade de inclusões no volume do compósito ($0,00 \leq x \leq 0,10$) (Fig. 36a) σ_{dc} permanece praticamente constante, independentemente do valor de x , com valor médio de $(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-9}$ S/m. Por outro lado, quando a pressão é aplicada, Fig. 36(b) a condutividade passa a apresentar variação, descrevendo pouca sensibilidade para $x \leq 0,04$, aumenta consideravelmente em função de P para $x > 0,04$. De fato, para $x \geq 0,06$, a condutividade apresenta um aumento proporcional a P , alcançando o máximo de σ_{dc} para $x = 0,07$ em 250 kPa, quando a taxa de variação da condutividade elétrica com P é de

aproximadamente 6 ordens de grandezas, passando, em seguida, a subir mais lentamente para valores de $x \geq 0,08$. A variação da condutividade elétrica com a pressão está de acordo com os dados apresentados na Fig. 36, referentes a condutividade do PDMS e da FNA/PANI isoladamente. Neste caso, observa-se que para $x = 0,07$ a conectividade das fibras induzidas pela aplicação da tensão atingiu o seu ponto máximo em 250 kPa. Isso significa, que o compósito passou a ter sua condutividade elétrica totalmente dominada pela polianilina dopada, numa transição do tipo isolante-metal induzida por P, sugerindo, portanto, um típico mecanismo de percolação. Não obstante, para valores de x menores do que 0,04, é provável que o sistema ainda esteja longe do processo de percolação. Por outro lado, para os compósitos com $x > 0,07$ a não uniformidade do sistema pode estar relacionada a presença de aglomerados de fibras que, por sua vez, reduzem os caminhos de percolação e, conseqüentemente, a variação da condutividade com a pressão. Este efeito pode ser analisado a partir da imagem do compósito apresentada na Fig. 31, que mostra a não uniformidade do sistema, com regiões mais ou menos concentradas de FNA:PANI no PDMS.

Uma outra forma de apresentar os resultados da Fig. 36(b) é relacionando σ_{dc} com função de x , conforme mostrado na Fig. 37 para cada valor de P (Fig. 37a). Além disso, uma vez que o sistema com $x = 0,07$ apresentou maior sensibilidade em termos de condução foi montado um gráfico que relaciona a razão $\sigma_{dc}(P)/\sigma_{dc}(0)$ vs P (Fig. 37b), atrelada a uma deformação de aproximadamente 1 mm.

Figura 37 – (a) Curvas de σ_{dc} do PDMS_{1-x}FNA:PANI_x referente a cada faixa de pressão aplicada (0 – 250kPa), evidenciando as σ_{dc} do sistema com $x = 0,07$. (b) Curva que relaciona a razão $\sigma_{dc}(P)/\sigma_{dc}(0)$ vs P e o (c) *Insert* relacionada à taxa de deformação do sistema elástico (L') em função P. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



De acordo com os resultados apresentados na Fig. 37a, é possível considerar três zonas distintas [100], denominadas: zona isolante ($0,00 \leq x \leq 0,04$), zona de percolação ($0,04 \leq x \leq 0,07$) e zona de condução ($0,07 \leq x \leq 0,10$). Em outras palavras, a zona de isolante e a zona de percolação são separadas por um ponto de transição conhecido como limite de percolação [16], que caracteriza o x_c descrito na Eq. 2.16 (Cap. 2), relacionado a rápida mudança na condução do material. $x_c = 0,04$ também é o ponto inicial da zona de percolação, que finaliza em $x = 0,07$, ponto onde o sistema alcança o seu máximo limite de condução (Fig. 37b) e atinge a zona de

condução. Contudo, segundo resultados da literatura [3, 16] a condutividade do compósito ao longo da zona de condução deveria ser independente de x . Porém, este comportamento não foi observado nos resultados experimentais apresentados na Fig. 37(b) um possível motivo para este comportamento é o fato de o material apresentar agregados de FNA:PANI que limitam os caminhos de percolação e, conseqüentemente, reduzem a contribuição induzida por P na condutividade elétrica, ou mesmo as bolhas presentes no volume do compósito, que dificultam a conexão das fibras (veja Figs. 28 e 29).

Uma vez que a condutividade aumenta significativamente com P para o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}, pode-se concluir que as interconexões das fases condutoras (no caso, FNA:PANI) na matriz isolante hospedeira (no caso, PDMS) aumentam com a pressão, seguindo, de acordo com o resultado apresentado na Fig. 37. Nota-se que essa variação é da ordem de 1/100 do diâmetro da fibra ($\phi \approx 500 \mu\text{m}$). Logo, é de se esperar que a pressão atue no sentido de aproximar as fibras, incluindo a compactação das mesmas em altos valores de P , contribuindo, portanto, para a transição isolante-metal do compósito investigado. As conexões das fibras, por sua vez, são os principais caminhos de condução nos sistemas PDMS_{1-x}FNA:PANI_x para $x \geq x_c$. Contudo, como a quantidade de bolhas e/ou agregação das fibras aumenta com x , é possível que a quantidade de bolhas (tipicamente isolantes) e de agregação (que diminuem o caminho de condução) reduzam os efeitos da pressão na condutividade elétrica de sistemas com $x > 0,07$. Para ilustrar este efeito, a Fig. 38 apresenta uma proposta de conectividade entre as fibras, levando-se em consideração a presença de bolhas e a agregação das FNA:PANI. Nesta figura representativa, à medida que a pressão do compósito elastomérico aumenta, a partir da diminuição da espessura do sistema, a distância entre as fibras diminui, sendo maior quanto menor a quantidade de bolhas ao longo do volume do material. Ou seja, de acordo com as imagens mostradas na Fig. 38, é possível notar que o retângulo que representa o sistema com $x = 0,00$ se encontra completamente vazio, tanto para $P = 0$ (Fig. 38a), como para $P > 0$ (Fig. 38e). Já nas ilustrações de $P = 0$ para $x = 0,02$ (Fig. 38b), $x = 0,07$ (Fig. 38c) e $x = 0,08$ (Fig. 38d), observa-se a presença de FNA:PANI e bolhas, porém não é possível notar contatos entre essas fibras. As ilustrações em $P > 0$, por sua vez, para $x = 0,02$ (Fig. 38e) não apresentam contatos entre as FNA:PANI. Por outro lado, para $x = 0,07$ (Fig. 38g) e $x = 0,08$ (Fig. 38h), observa-se a presença de pequenos círculos vermelhos, posicionados estrategicamente nas regiões onde as FNA:PANI se tocam ao serem comprimidas. Este contato é comumente conhecido na literatura [29] como interconexão. No entanto, conforme mostrado na Fig. 38, o número de interconexões é maior em $x = 0,07$ (Fig. 38g), comparado a $x = 0,08$ (Fig. 38h), devido à maior presença de

bolhas. Ademais, o fato de o sistema com $x = 0,02$ não apresentar contato entre as inclusões deve-se à pouca quantidade destas, conforme já discutido para resultados mostrados na Fig. 36(a). Logo, pode-se concluir que tais bolhas atuam como cavidades presentes no volume do compósito, as quais possivelmente interferem no contato entre as FNA:PANI.

Figura 38 – Representação das inclusões do que pode estar ocorrendo no volume dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x ($x = 0,00, 0,02, 0,07$ e $0,08$), considerando $P \neq 0$ (1º momento) e $P > 0$ (2º momento). O representa as interconexões entre as FNA:PANI.

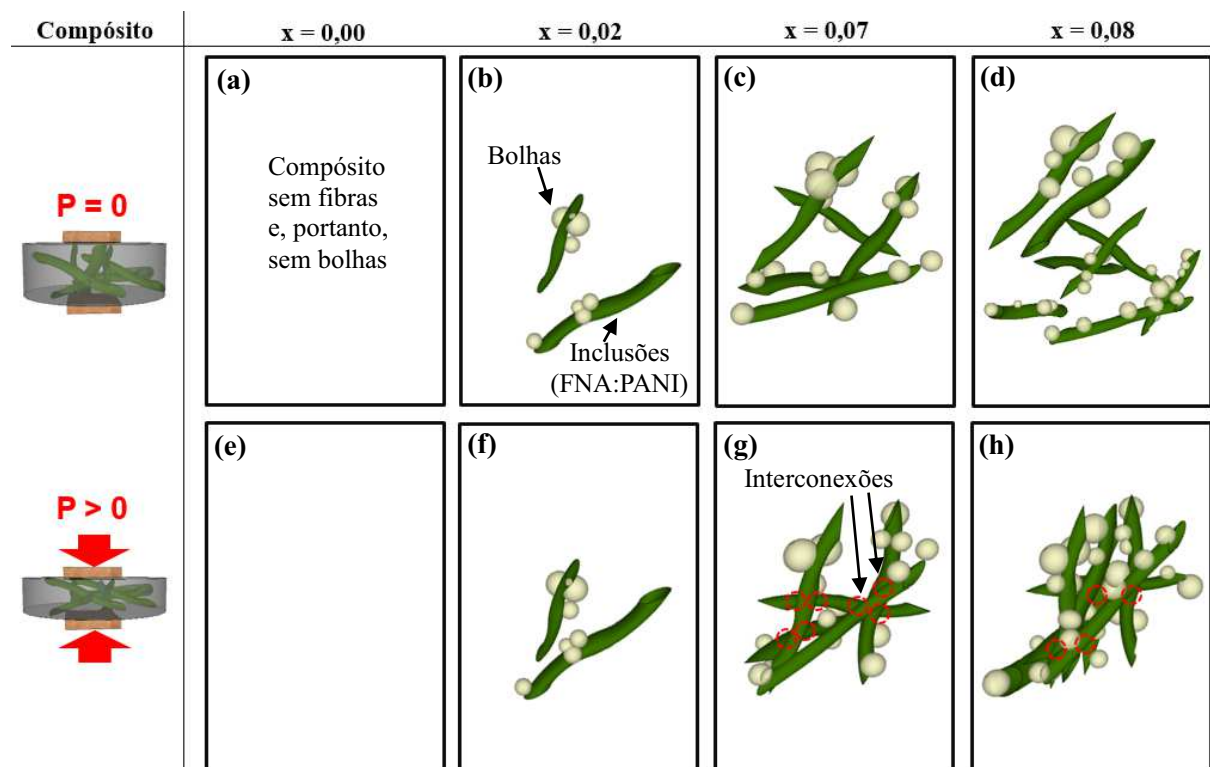
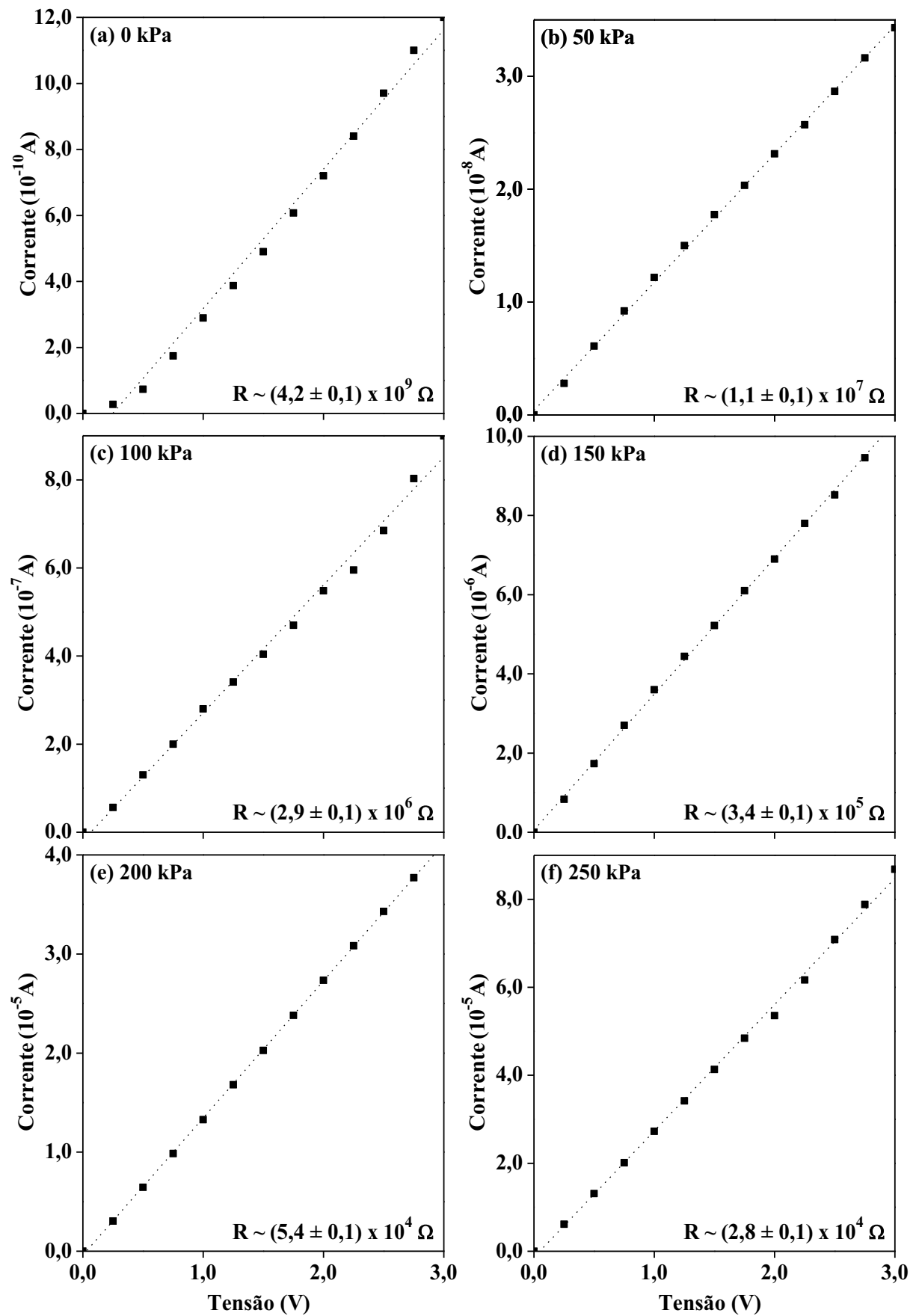


Imagem: Autor (2019).

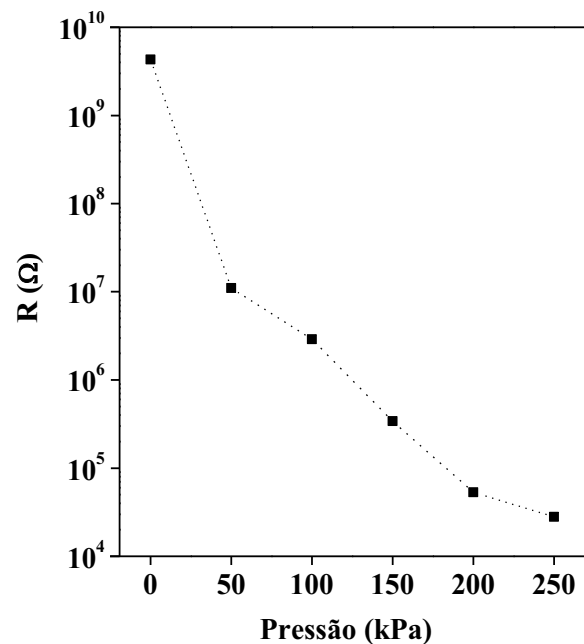
Nos gráficos da Fig. 39 são apresentadas as curvas $e I$ vs V para o compósito PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} submetido às pressões de 0 kPa (Fig. 39a), 50 kPa (Fig. 39b), 100 kPa (Fig. 39c), 150 kPa (Fig. 39d), 200 kPa (Fig. 39e) e 250 kPa (Fig. 39f). Estas medidas são importantes para analisar o comportamento dos eletrodos de Cu na interface do material.

Figura 39 – Curvas I vs V do compósito PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} submetido às pressões de (a) 0kPa, (b) 50 kPa, (c) 100 kPa, (d) 150 kPa, (e) 200 kPa e (f) 250 kPa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



Na Fig. 39 observa-se o comportamento tipicamente ôhmico da amostra. Tal comportamento descreve o contato neutro para a interface metal/composto [101] na faixa de tensão elétrica aplicada, demonstrando que a interface não interfere no desempenho elétrico do sistema. Assim, a partir dos resultados mostrados nas curvas da Fig. 40, é possível obter a resistência elétrica do composto como função da pressão aplicada.

Figura 40 – R obtidos com o ajuste linear nas curvas I vs V (Figura 39) para o composto PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}, submetido às pressões de 0 a 250 kPa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

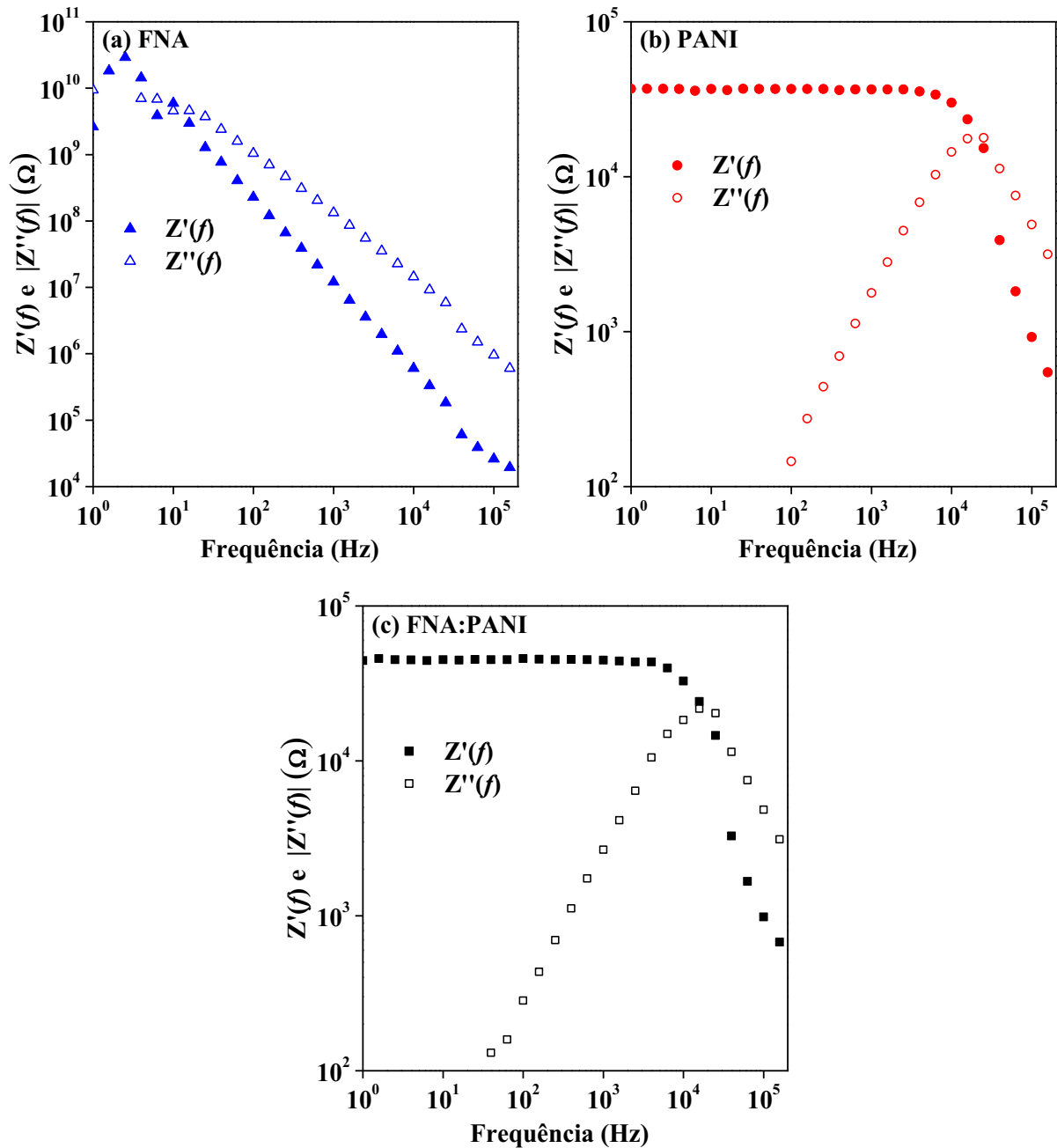


Na curva R vs P apresentada na Fig. 40 é possível notar uma queda quase exponencial para a faixa de compressão de 0 a 250 kPa. Ao tomar para os resultados apresentados na Fig 40 a relação $R - R_0 / R_0$, sendo R igual a $5,0 \times 10^9 \Omega$ (para 0 kPa) e R_0 igual a $5,0 \times 10^4 \Omega$ (para 250 kPa) é possível obter $1,0 \times 10^5$ unidades. Em seguida, ao dividir $1,0 \times 10^5$ pelo valor máximo da pressão aplicada, igual a 250×10^3 Pa, é possível obter uma sensibilidade em torno de 0,4 unidades/Pa.

5.3.2 Medidas em corrente alternada (ac)

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados experimentais das componentes reais, $Z'(f)$, e imaginárias, $Z''(f)$, da impedância complexa em função da frequência linear, f , além de outras grandezas físicas obtidas a partir destes resultados experimentais de espectroscopia de impedância. Para isso, foi utilizada a tensão de oscilação de 1,5V, tensão de polarização nula, faixa de frequência de 1 Hz à 2×10^5 Hz, temperatura e atmosfera ambientes, para investigação elétrica das FNA, PANI, FNA:PANI e PDMS_{1-x}FNA:PANI_x ($x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$). Ressalta-se que, para os sistemas PDMS_{1-x}FNA:PANI_x as medidas elétricas foram feitas concomitantemente a realização de pressão mecânica, sendo adotados, neste caso, valores de pressão de 0 a 250 kPa. Porém, os resultados do compósito PDMS_{0,98}FNA:PANI_{0,02} (ou $x = 0,02$), por apresentar resposta elétrica praticamente idêntica ao de $x = 0,04$, será omitido em alguns gráficos ao longo desta seção. A Fig. 41 apresenta os espectros de impedância real, $Z'(f)$, e imaginária, $Z''(f)$, em função de frequência linear, f , das FNA (Fig. 41a), PANI (Fig. 41b) e FNA:PANI (Fig. 41c). Tais espectros foram obtidos com o objetivo de fornecer as principais contribuições das cargas livres e das cargas ligadas presentes nos sistemas isolados.

Figura 41 – Gráficos de impedância real, $Z'(f)$, e imaginária, $|Z''(f)|$, em função da frequência linear, f , das (a) FNA, (b) PANI e (c) FNA:PANI.

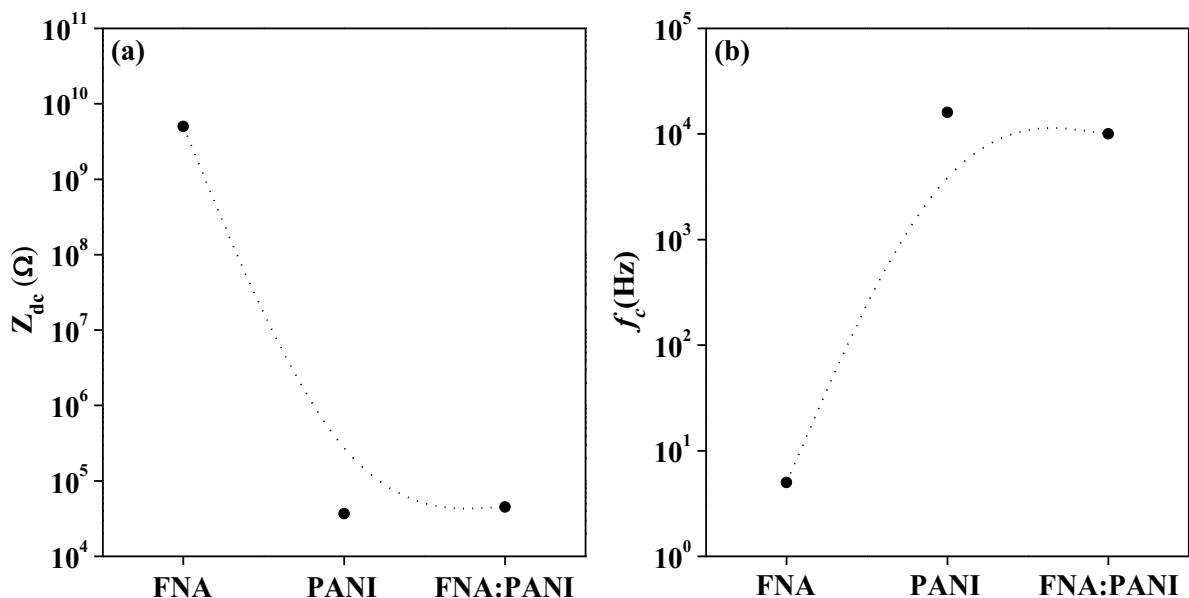


De acordo com os gráficos de impedância apresentados na Fig. 41, observa-se que $Z'(f)$ descreve um platô que permanece linear até aproximadamente 5,0 Hz, $1,6 \times 10^4$ Hz e $1,0 \times 10^4$ Hz, para, respectivamente, FNA (Fig. 41a), PANI (Fig. 41b) e FNA:PANI (Fig. 41c). Além disso, a extensão do platô é inversamente proporcional à impedância dc, definida como $Z_{dc} = Z'(f \rightarrow 0)$, que apresenta uma diferença em quase seis ordens de grandezas entre a FNA (Fig. 41a) e as amostras mais condutivas: PANI (Fig. 41b) e FNA:PANI (Fig. 41c). Enfim, os baixos

valores de Z_{dc} da PANI e da FNA:PANI, em relação a FNA, devem-se às propriedades condutivas da PANI, e encontram-se em conformidade com dados obtidos na literatura [67, 102]. Finalmente, as dispersões de alguns pontos em baixas frequências podem estar associadas à limitação do equipamento Solartron.

A Fig. 42 mostra as curvas de Z_{dc} (Fig. 42a) e o ponto de intersecção entre as componentes $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$, denominado por frequência crítica, f_c , mostrado na Fig. 42(b). O propósito com estas curvas é poder ressaltar o comportamento das variáveis Z_{dc} e f_c das FNA, PANI e FNA:PANI.

Figura 42 – Curvas de (a) Z_{dc} e (b) f_c para FNA, PANI e FNA:PANI. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

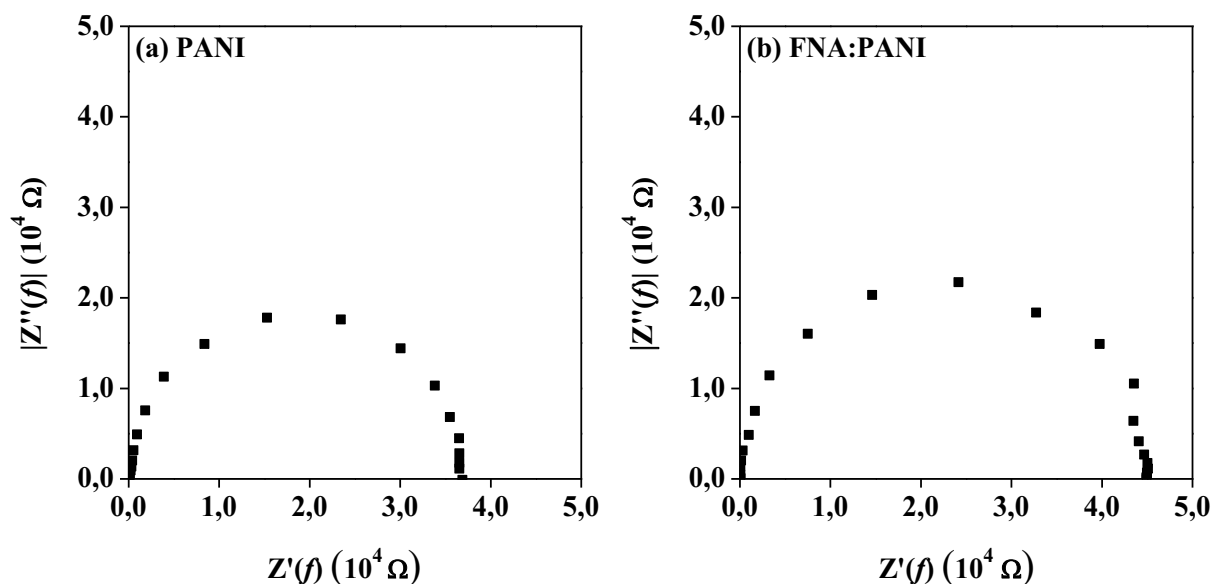


As curvas tracejadas da Fig. 42 descrevem o comportamento inverso entre as grandezas Z_{dc} (Fig. 42a) e f_c (Fig. 42b) em relação às FNA, PANI e FNA:PANI, pois enquanto Z_{dc} (Fig. 42a) diminui, f_c (Fig. 42b) aumenta. A diminuição de Z_{dc} associada ao aumento de f_c é típico de sistemas que apresentam variações de corrente elétrica de material isolante para material condutor [31]. Em outras palavras, f_c é um ponto de transição, o qual fornece tanto as contribuições das cargas livres, quanto as contribuições das cargas ligadas. Conforme observado nos gráficos da Fig. 41, os valores de $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ localizados antes de f_c caracterizam as contribuições das cargas “livres”; por outro lado, os valores de $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ localizados após f_c

representam as contribuições das cargas “ligadas”. A partir disto, é possível notar no espectro da FNA (Fig. 41a) que a contribuição das cargas ligadas é maior, uma vez que f_c se encontra no início da faixa de frequência, enquanto o largo platô, seguido por f_c nos espectros da PANI (Fig. 41b) e da FNA:PANI (Fig. 41b), desloca a contribuição das cargas livres.

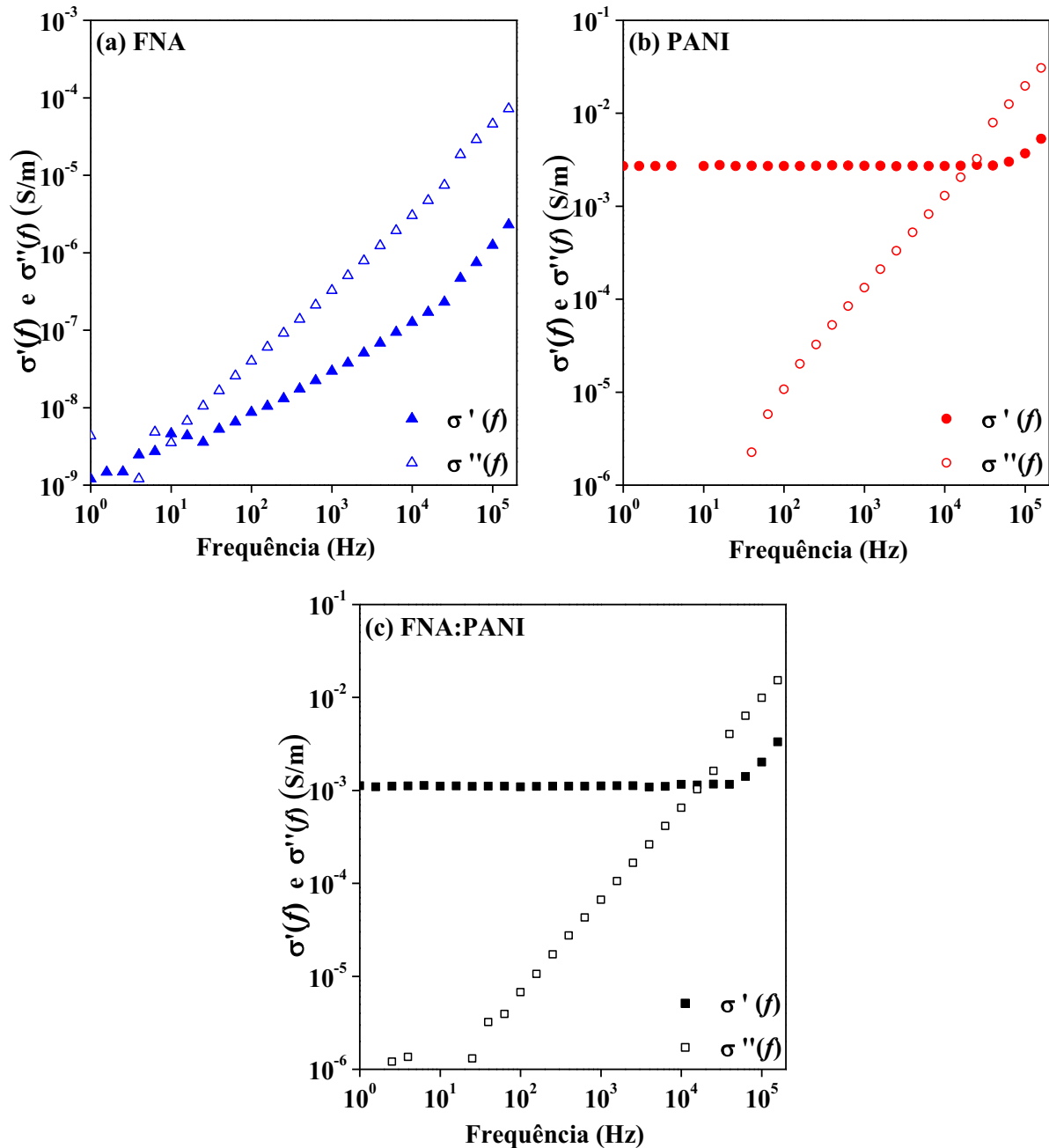
Na Fig. 43 são mostrados os diagramas de *Argand* da PANI (Fig. 43a) e da FNA:PANI (Fig. 43b). Gráficos dessa natureza são dados pela relação $Z'(f)$ vs $|Z''(f)|$ e, geralmente, são usados para identificar e separar os efeitos de interface dos de volume. Neste caso, os efeitos de interface normalmente se manifestam em baixas frequências. Já os efeitos de volume se manifestam em altas frequências.

Figura 43 – $|Z''(f)|$ vs $Z'(f)$ da (a) PANI e da (b) FNA:PANI.



Os diagramas mostrados na Fig. 43 descrevem um único semicírculo em ambas as amostras de PANI (Fig. 43a) e de FNA:PANI (Fig. 43b). Além disso, também é possível notar que os diâmetros dos semicírculos são distintos. Isto acontece por serem equivalentes aos valores de Z_{dc} (Fig. 42a). Consequentemente, os diagramas de *Argand* mostrados na Fig. 43 demonstram a inexistência de efeitos de interface. Outro aspecto a ser explorado são os efeitos dos mecanismos de transporte de cargas, que, por sua vez, podem ser previamente investigados a partir das componentes real, $\sigma'(f)$, e imaginária, $\sigma''(f)$, da condutividade alternada, obtidas a partir das equações mostradas na Tabela II. Assim sendo, a Fig. 44 apresenta os gráficos de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ em função de f para FNA (Fig. 44a), PANI (Fig. 44b) e FNA:PANI (Fig. 44c).

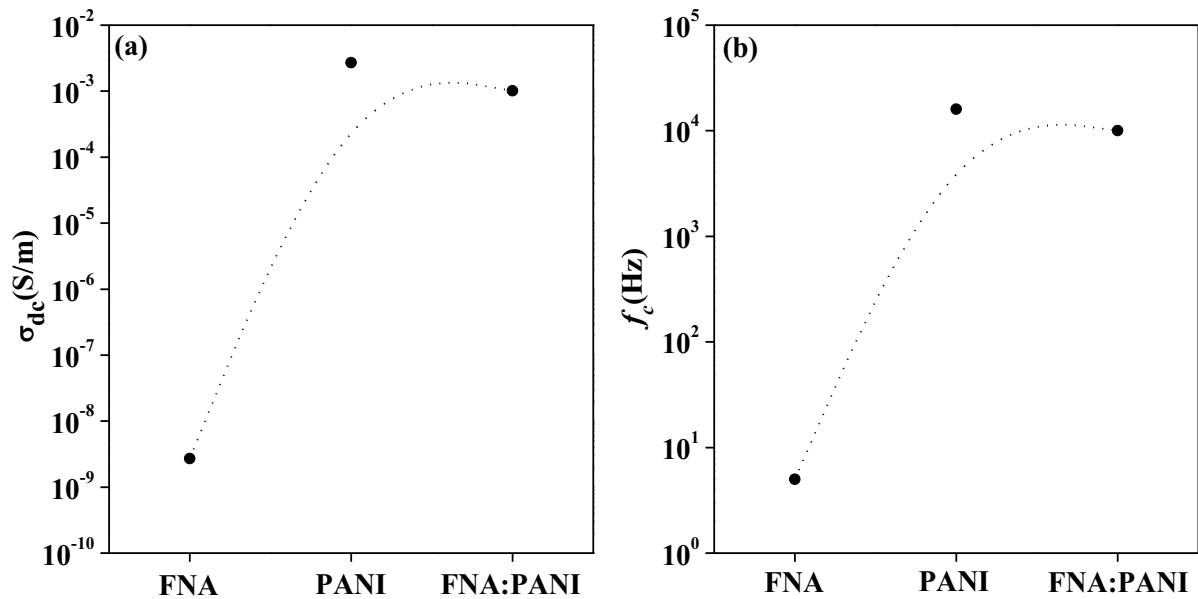
Figura 44 – Gráficos de condutividade alternada com as componentes real, $\sigma'(f)$, e imaginária, $\sigma''(f)$, em função da frequência linear f para (a) FNA, (b) PANI e (c) FNA:PANI.



Nos gráficos apresentados na Fig. 44 é possível notar que as $\sigma'(f)$ da FNA (Fig. 44a), da PANI (Fig. 44b) e da FNA:PANI (Fig. 44c) comportam-se tipicamente como sistemas sólidos desordenados [23], pois descrevem um patamar em regime de condutividade dc, seguido por um aumento típico lei da potência, do tipo $\sigma'(f) \propto f^s$ ($0 \leq s \leq 1$) [42]. Por outro lado, as curvas $\sigma''(f)$ mantêm-se lineares em função de f . O comportamento descrito por $\sigma''(f)$, para um gráfico do tipo $\log[\sigma''(f)]$ vs $\log(f)$, encontra-se em conformidade com trabalhos teórico-experimentais da literatura [26], que também investigaram as propriedades elétricas, bem como os mecanismos

de condução de polímeros semicondutores. Ademais, os gráficos da Fig. 45 correspondem aos valores de σ_{dc} , definido como $\sigma'(f \rightarrow 0)$, (Fig. 45a) e f_c (Fig. 45b), obtidos a partir dos gráficos da Fig. 44.

Figura 45 – Gráficos de (a) σ_{dc} e (b) f_c para as FNA, PANI e FNA:PANI. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



As curvas da Fig. 45 mostram comportamento semelhante, ou seja, com σ_{dc} (Fig. 45a) descrevendo o aumento de aproximadamente seis ordens de grandeza da FNA em relação a PANI e a FNA:PANI. Da mesma forma, a curva de f_c (Fig. 45b) também descreve tal aumento, mas de aproximadamente quatro ordens de grandeza. Observe que o comportamento de f_c (Fig. 45b) é equivalente aos resultados de f_c obtidos para impedância complexa (Fig. 42). Isso ocorre porque este ponto de interseção não depende dos parâmetros geométricos, mas sim das contribuições das cargas livres e cargas ligadas. Enfim, o comportamento semelhante descrito pelas curvas de σ_{dc} e f_c deve-se à presença das cargas livres (condução) nas amostras de PANI e FNA:PANI.

Nas Figs. 46 e 47 são apresentadas $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ vs f para o $\text{PDMS}_{1-x}\text{FNA:PANI}_x$, com $x = 0,00$ (Figs. 46a e 47b), 0,04 (Figs. 46c e 47d), 0,06 (Figs. 46e e 47f), 0,07 (Figs. 47a e 47b), 0,08 (Figs. 47c e 47d) e 0,10 (Figs. 47e e 47f) submetidos às pressões de 0 a 250 kPa.

Figura 46 – Componentes $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,00$, (a) e (b), $x = 0,04$, (c) e (d), e $x = 0,06$, (e) e (f) submetidos as pressões de 0 a 250kPa.

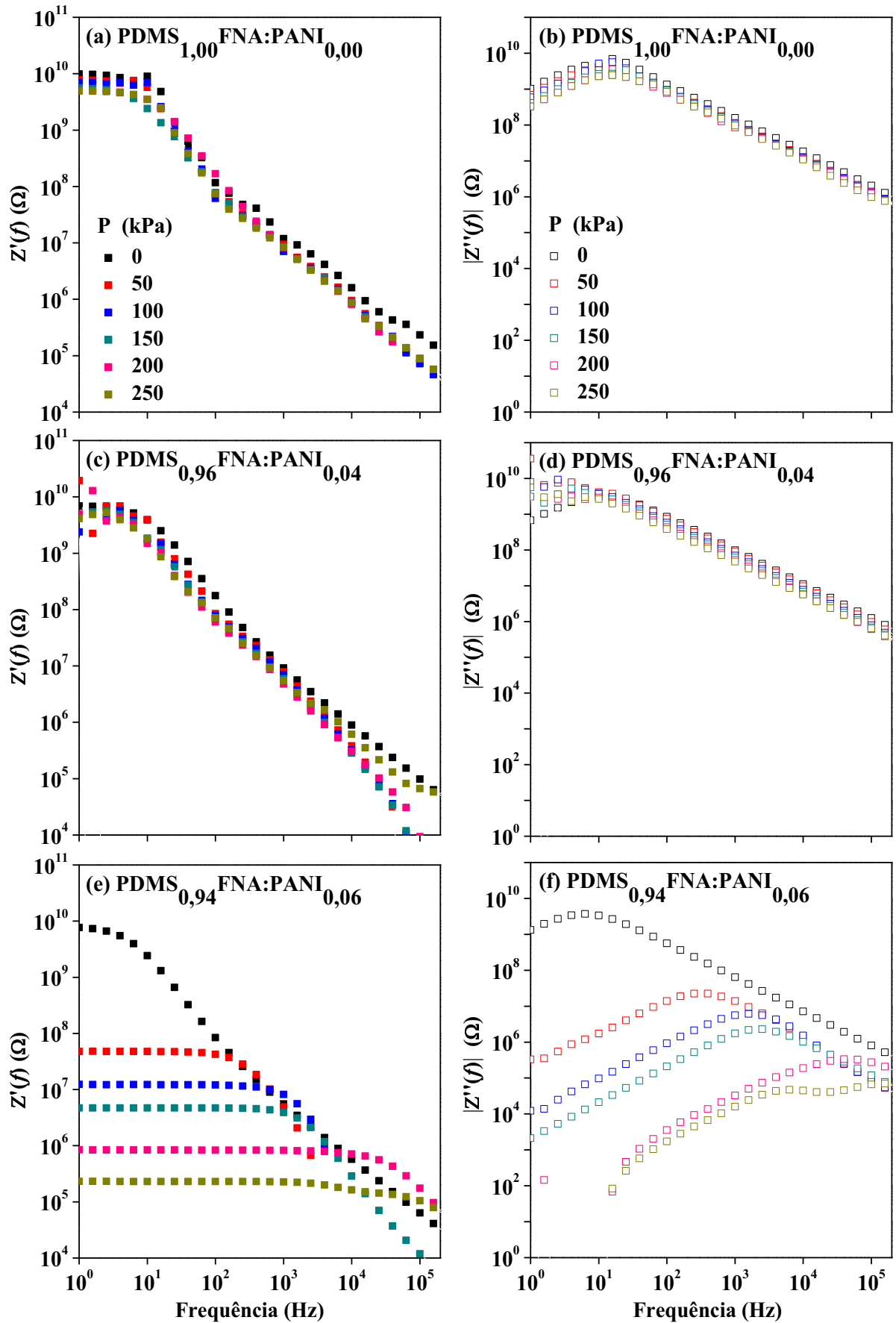
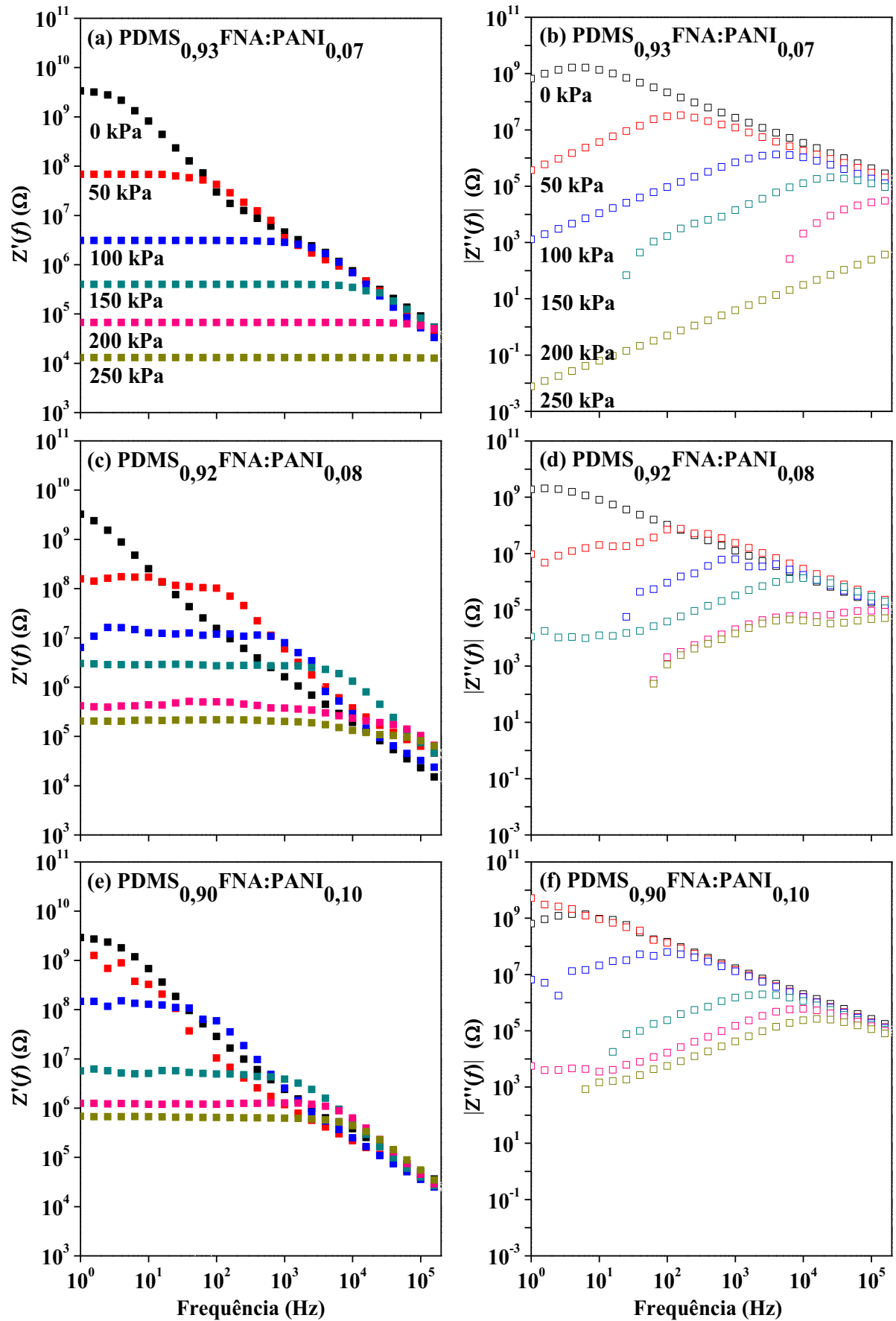


Figura 47 – Componentes $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,07$, (a) e (b), $x = 0,08$, (c) e (d), e $x = 0,10$, (e) e (f) submetidos as pressões de 0 a 250kPa.

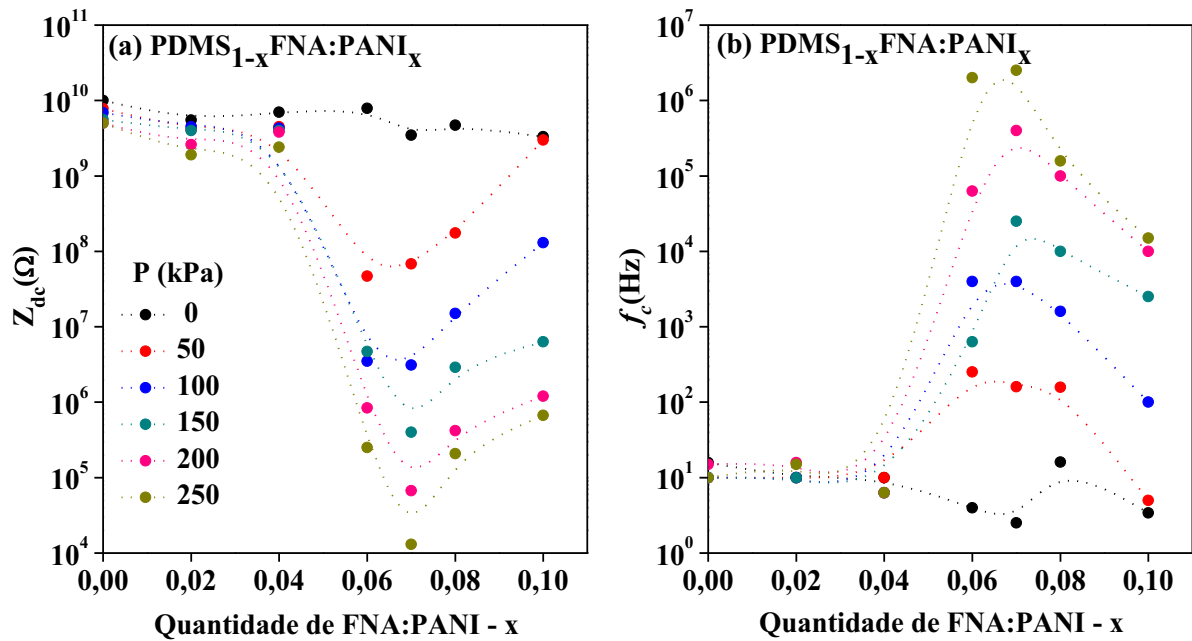


De acordo com os gráficos de impedância mostrados na Figs. 46, os compósitos com $x \leq 0,04$ (Figs. 46a, 46b, 46c e 46d), para a faixa de pressão aplicada, de 0 a 250 kPa, apresentam $Z'(f)$ ou $|Z''(f)|$ praticamente independentes da pressão. Por outro lado, para $x = 0,06$ (Fig. 46e), observa-se que $Z'(f)$ apresenta patamares cuja intensidade, em ohms, varia proporcionalmente com a pressão aplicada e descrevem uma queda a partir de um determinado valor de frequência. Neste caso, a variação máxima de $Z'(f)$ é de $7,9 \times 10^9 \Omega$ ($P = 0$) para $2,5 \times 10^5 \Omega$ ($P = 250$ kPa). Já as curvas da componente imaginária $Z''(f)$ para $x = 0,06$ (Fig. 46f), por sua vez, descrevem o aumento com f , até atingirem um máximo, quando começam a cair novamente em função de f . Os comportamentos das curvas experimentais de $Z'(f)$ e $Z''(f)$, observadas para $x = 0,06$, também foram notados nos resultados experimentais dos compósitos com $x = 0,07, 0,08$ e $0,10$, mostrados nos gráficos da Fig. 47. Contudo, o sistema com $x = 0,07$ foi o que apresentou maior variação em termos de $Z'(f)$, ou seja, variou de $2,9 \times 10^9 \Omega$ ($P = 0$ kPa) a $1,5 \times 10^3 \Omega$ ($P = 250$ kPa), descrevem uma diferença em praticamente seis ordens de grandeza.

O comportamento semelhante descrito por $Z'(f)$ dos compósitos com $x = 0,00$ (Fig. 46a) e $x = 0,04$ (Fig. 46c) deve-se à inexistência de conexões entre as FNA:PANI, conforme foi mostrado na representação ilustrativa da Fig. 48. Por outro lado, a partir de $x = 0,06$ (Fig. 46e) é possível concluir que há conexões entre as FNA:PANI, localizadas no volumes dos compósitos, uma vez que o aumento da pressão favorece patamares maiores de $Z'(f)$ em função de f . Este comportamento está relacionado ao aumento das contribuições das cargas livres, pela conexão entre as FNA:PANI; à medida que estas inclusões aproximam-se aumentam-se os caminhos de condução. Da mesma forma, foi observado o aumento das contribuições das cargas livres *via* pressão mecânica para o sistema com $x = 0,07$ (Fig. 47a). Entende-se que sistemas com maiores proporções de FNA:PANI deveriam apresentar melhores caminhos de condução e, portanto, maiores patamares e variações Z_{dc} , mas isso não foi o que ocorreu a partir de $x = 0,08$ (Fig. 47c), possivelmente, devido à presença de maior quantidade de bolhas, as quais possivelmente interferem na conexão entre as inclusões, conforme foi discutido para explicar a ilustração mostrada na Fig. 38.

Ainda a partir dos resultados experimentais apresentados nos gráficos de $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ das Fig. 46 e Fig. 47, foram plotadas as curvas de Z_{dc} (Fig. 48a) e f_c (Fig. 48b) em função do aumento de inclusões (x).

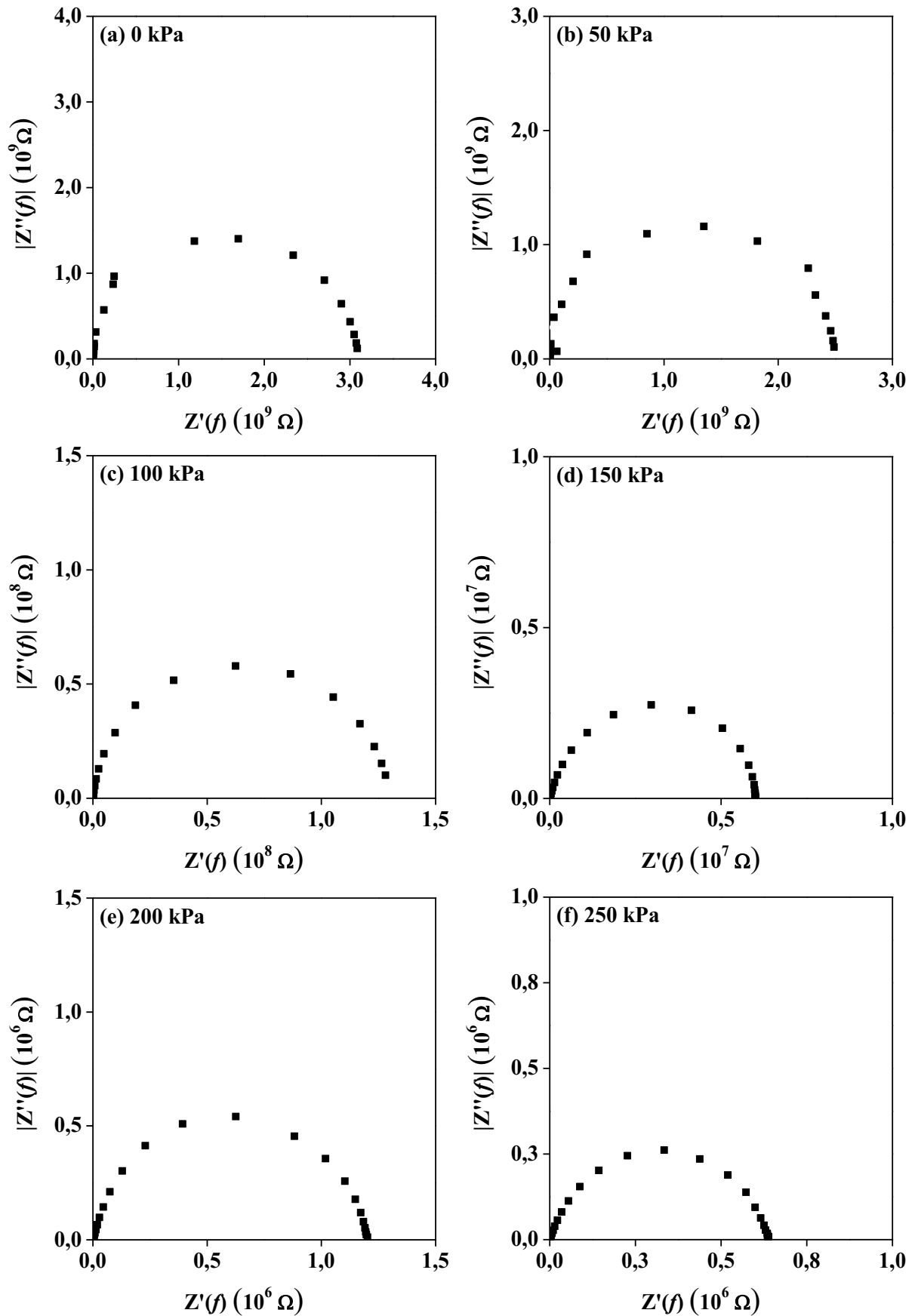
Figura 48 – Curvas de (a) Z_{dc} e (b) f_c para os compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com $x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$ submetido de 0 a 250 kPa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



As curvas experimentais de Z_{dc} apresentadas na Fig. 48(a) mantiveram-se constantes, em torno de $10^9 \Omega$, para todos os valores de x para $P = 0$ kPa, bem como para os sistemas com $x \leq 0,04$, independentemente da pressão aplicada. No entanto, para $x > 0,04$ é possível notar, em toda a faixa de pressão realizada, uma queda linear de Z_{dc} , proporcional a x , até $x = 0,07$, quando Z_{dc} volta a subir quase que linearmente até $x = 0,10$. Em contrapartida, as curvas de f_c na (Fig. 48b) descrevem um comportamento praticamente inverso as curvas referentes a Z_{dc} (Fig. 48a). Esse aumento de Z_{dc} aliado à redução de f_c é característico de sistemas percolativos, que variam entre isolante e condutor.

A Fig. 49 apresenta os diagramas de *Argand* do compósito PDMS_{0,90}:FNA:PANI_{0,10} para as seguintes pressões: (a) 0 kPa, (b) 50 kPa, (c) 100 kPa, (d) 150 kPa, (e) 200 kPa e (f) 250 kPa.

Figura 49 – Gráfico de $Z'(f)$ vs $|Z''(f)|$ do compósito PDMS_{0,90}FNA:PANI_{0,10} submetido a pressões de (a) 0 kPa, (b) 50 kPa, (c) 100 kPa, (d) 150 kPa, (e) 200 kPa e (f) 250 kPa.



Os diagramas de *Argand* da Fig. 49 mostram que a geometria dos semicírculos, mais especificamente os diâmetros, nos pontos máximos do eixo de $Z'(f)$, bem como os raios, nos pontos máximos do eixo de $|Z''(f)|$, apresentam menores escalas em função do aumento da pressão, ou seja, a pressão favorece maior conexão entre as FNA:PANI e, assim, menor resistência à passagem de corrente elétrica. Além disso, para cada pressão aplicada, observa-se um único semicírculo, que caracteriza um efeito de volume.

Com as inclusões dos parâmetros geométricos nos resultados experimentais das componentes $Z'(f)$ e $|Z''(f)|$ das Figs 46 e 47 foram obtidos os gráficos de condutividade complexa em função de f mostrados nas Figs 50 e 51, sendo $x = 0,00$, Fig. 50 (a) e (b), $x = 0,04$, Fig. 50 (c) e (d), $x = 0,06$, Fig 50 (e) e (f), $x = 0,07$, Fig 51 (a) e (b), $x = 0,08$, Fig 51 (c) e (d), e $x = 0,10$, Fig 51 (e) e (f), submetidos a pressões de 0 a 250 kPa.

Figura 50 – Componentes $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,00$, (a) e (b), $x = 0,04$, (c) e (d), e $x = 0,06$, (e) e (f), submetidos as pressões de 0 a 250kPa.

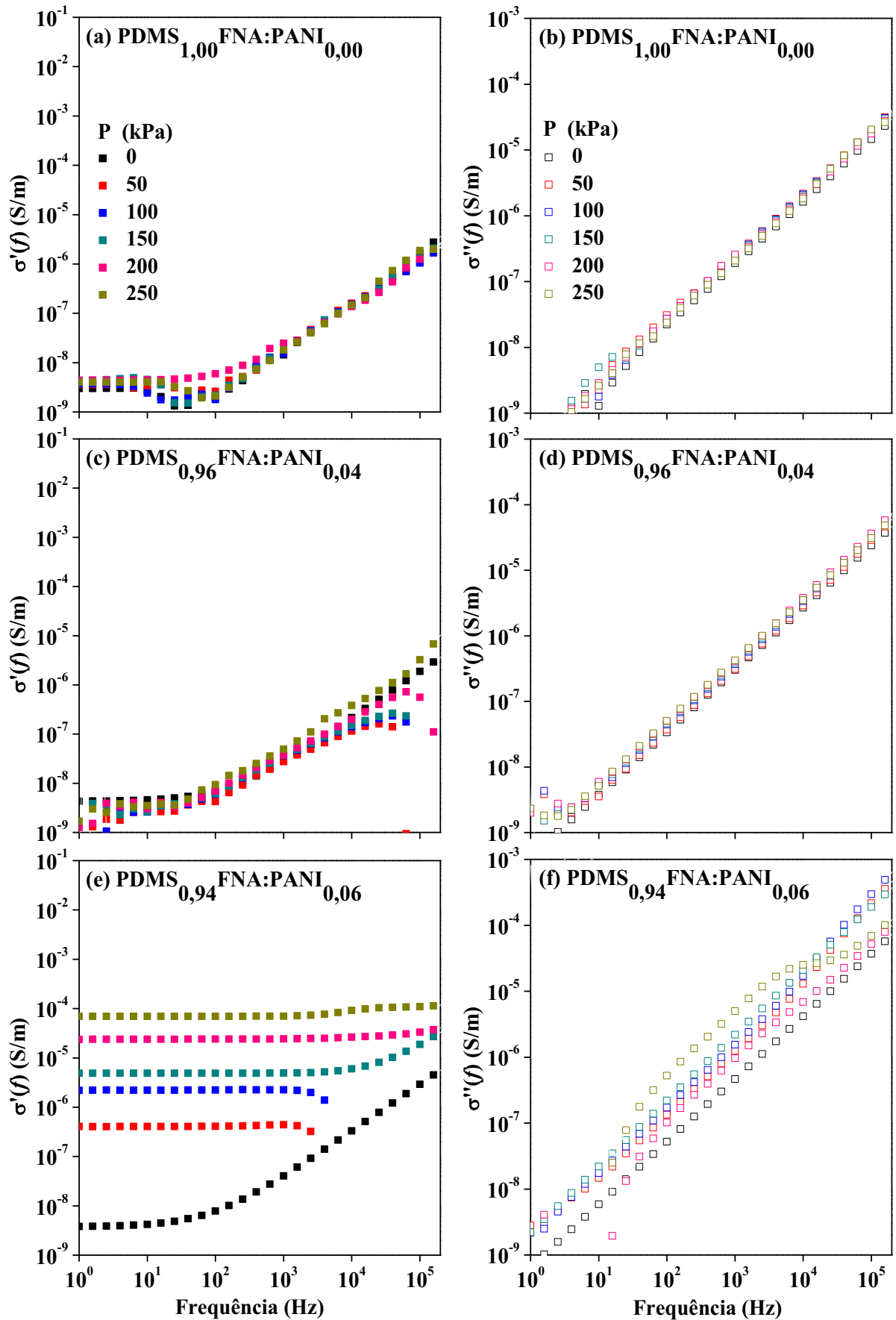
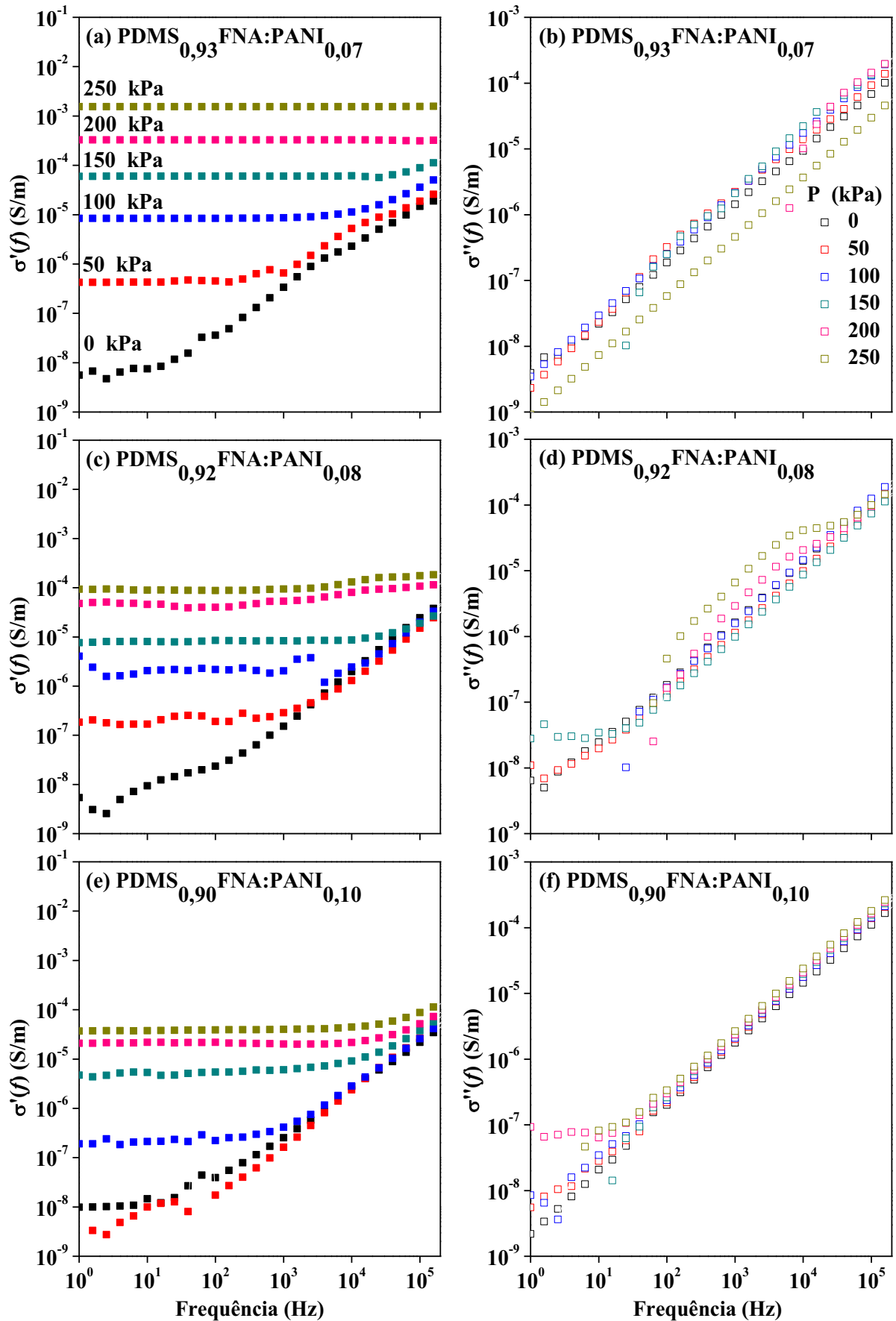


Figura 51 – Componentes $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x = 0,07$, (a) e (b), $x = 0,08$, (c) e (d), e $x = 0,10$, (e) e (f), submetidos as pressões de 0 a 250kPa.

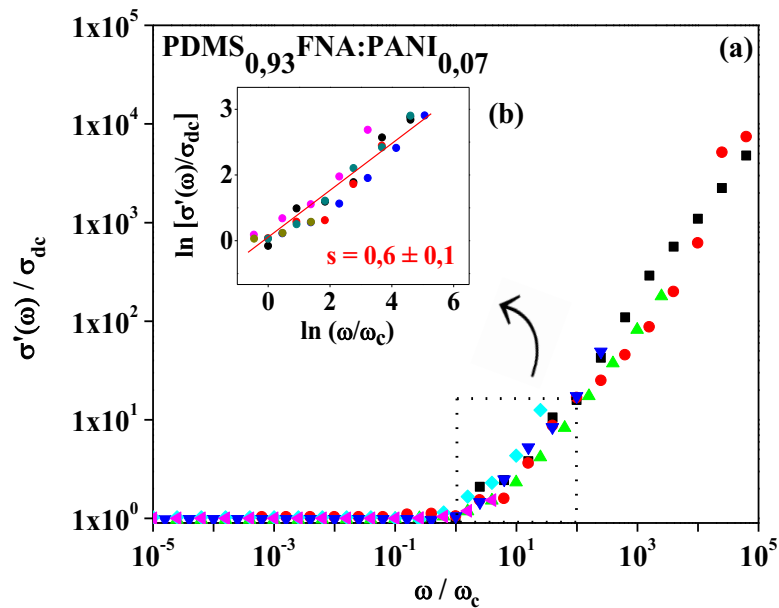


Os gráficos de condutividade alternada da Fig. 50 evidenciam que, para a faixa de pressão aplicada, as componentes $\sigma'(f)$ dos compósitos $x \leq 0,04$, Figs. 50(a) e (c), não apresentaram qualquer variação sob deformação mecânica. Por outro lado, para $x = 0,06$, Fig. 50(e), é possível notar um aumento de $\sigma_{dc} = \sigma'(f \rightarrow 0)$ em cerca de cinco ordens de grandezas em relação à pressão mínima (0 kPa) e à máxima (250 kPa) realizada. Além disso, o aumento da pressão também resulta no aumento do platô em função de f .

O comportamento da componente $\sigma'(f)$ observado para $x = 0,06$ também foi notado nos resultados dos gráficos da Fig. 51 para os compósitos com $x = 0,07, 0,08$ e $0,10$. No entanto, para $x = 0,07$, Figs. 51 (a) e (b), é possível notar maior variação da $\sigma_{dc} = \sigma'(f \rightarrow 0)$, de $2,7 \times 10^{-9}$ S/m ($P = 0$ kPa) a $1,0 \times 10^{-3}$ S/m ($P = 250$ kPa). Ademais, as componentes $\sigma'(f)$ apresentadas nas Fig. 50 e Fig. 51 comportaram-se tipicamente como sólidos desordenados [25], uma vez que obedeceram à relação $\sigma'(f) \propto f^s$. Da mesma forma, a componente $\sigma''(f)$, tanto nos gráficos da Fig. 50, quanto nos da Fig. 51, aumentam linearmente com f , como esperado para sistemas desordenados, conforme descrito na literatura [26, 31]. Desta forma, os sistemas com $x \leq 0,04$, por sua vez, são materiais isolantes; por outro lado, as curvas de $\sigma'(f)$ para $x > 0,04$ tendem a um comportamento constante com f , ou seja, de típicos materiais condutores.

Para melhor compreender o comportamento de $\sigma'(f)$ vs f , a Fig. 52 apresenta o gráfico de s , obtido a partir dos dados experimentais apresentados no gráfico *log-log* (Fig. 51a) da amostra PDMS_{0,93}/FNA:PANI_{0,07}, sob pressões de 0 a 250 kPa. Para tanto, optou por utilizar ω no lugar de f , relacionados pela expressão $\omega = 2\pi f$. Além disso, o valor de s médio foi extraído a partir da razão $\sigma'(\omega)/\sigma_{dc}$ vs ω/ω_c (Fig. 52a), mas especificamente do ajuste linear no trecho destacado no *insert* (Fig. 52b).

Figura 52 – Gráfico da razão (a) $\sigma'(\omega) / \sigma_{dc}$ vs ω / ω_c e $\ln[\sigma'(\omega) / \sigma_{dc}]$ vs $\ln(\omega / \omega_c)$ que fornece o valor da constante universal s , obtido a partir do (b) trecho linear mostrado no *insert*, para o compósito PDMS_{0,93}/FNA:PANI_{0,07}. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



De acordo com os resultados apresentados no gráfico da Fig. 52, especificamente a Fig. 52(b), $s = (0,6 \pm 0,1)$. Este valor é próximo do encontrado por Pollak e Geballe em 1961 [24], cujo valor de s para sistemas desordenados é de $s \approx 0,8$. Contudo, o sistema PANI-FNA-PDMS estudado, diferentemente do investigado por Geballe e co-autor, é tipicamente autobifásico, composto por fases isolantes (FNA e PDMS) e semicondutivas (PANI). Por esse motivo, assume-se que o valor de s de 0,8 para 0,6 deve-se à contribuição dessas fases.

Na próxima seção são apresentados e discutidos os resultados da caracterização mecânica dos compósitos afim de correlacionar tais resultados as características elétricas dos sensores de pressão.

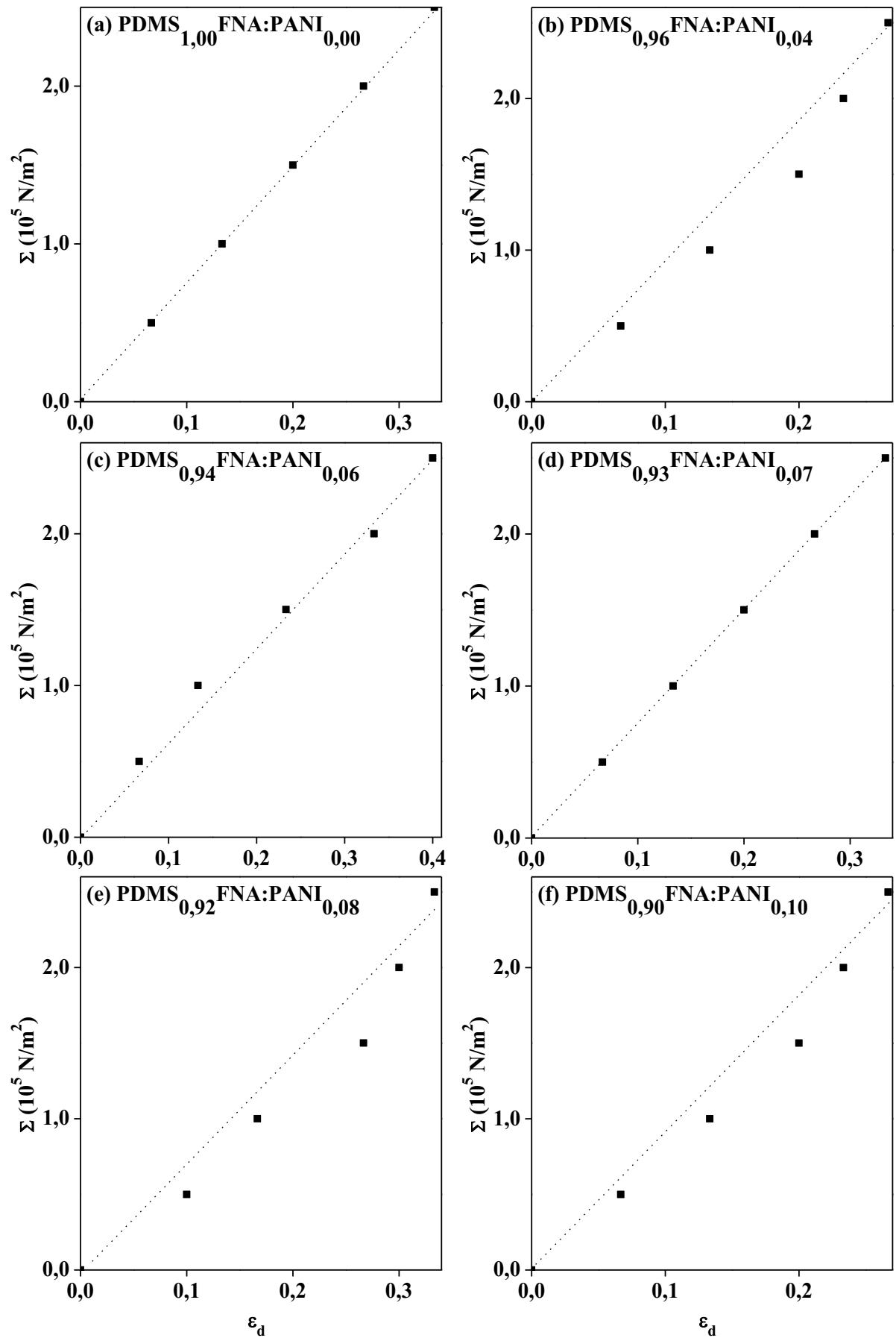
5.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Nos testes de pressão realizados nos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com x variando de 0,00 a 0,10, foram aplicadas forças de 0 a 50 N, conforme descrito na seção 4.2 do Cap. 4. Tais medidas foram fundamentais na determinação dos limites de forças que poderiam ser utilizados experimentalmente na correlação das medidas mecânicas com elétricas, sem acarretar

qualquer dano à estrutura morfológica dos compósitos elastoméricos. Desta forma, nesta seção são apresentadas as curvas tensão de pressão (Σ) em função da deformação do material (ϵ_d), bem como os módulos de elasticidade, $\text{tg}(\alpha)$, para os referidos compósitos.

A título de informação e esclarecimento, para as grandezas dessa seção foram adotadas nomenclaturas diferentes das usualmente encontradas na literatura, uma vez que os símbolos σ e ϵ , comumente utilizados para representar, respectivamente, tensão de pressão e deformação já foram adotados ao longo deste trabalho para representação de outras grandezas físicas. Desta forma, os símbolos usados para representar a tensão de pressão, bem como a deformação do material são, respectivamente, Σ e ϵ_d . Além destas grandezas, nesta seção também são apresentados os resultados referentes ao módulo de elasticidade, $\text{tg}(\alpha)$. Na Fig. 53 são apresentadas as curvas tensão de pressão (Σ) em função da deformação do material (ϵ_d) dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x para: $x = 0,00$ (Fig. 53a), $0,04$ (Fig. 53b), $0,06$ (Fig. 53c), $0,07$ (Fig. 53d), $0,08$ (Fig. 53e) e $0,10$ (Fig. 53f), submetidos a forças de 0 a 50 N.

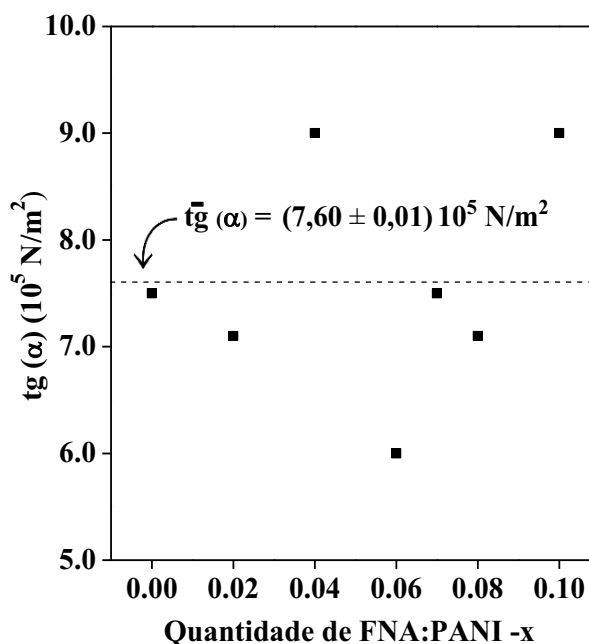
Figura 53 – Curvas de tensão de pressão, Σ , vs deformação, ϵ_d , referentes aos sistemas PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, sendo $x =$ (a) 0,00, (b) 0,04, (c) 0,06, (d) 0,07, (e) 0,08 e (f) 0,10. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



De acordo as curvas mostradas nos gráficos da Fig. 53, todos os sistemas descreveram um aumento praticamente linear de Σ em função de ϵ_d . Esse comportamento está relacionado à proporcionalidade da deformação com a força aplicada [69, 83]. Além disso, também demonstra que as forças aplicadas não ocasionaram variação significativa nas áreas dos eletrodos de Cu, bem como evidenciam que não houve qualquer interferência das inclusões durante a pressão. Logo, os resultados das curvas de tensão-deformação ($\Sigma - \epsilon_d$) mantiveram-se em regime de deformação elástica, para a faixa de pressão mecânica aplicada, e, assim, após cada pressão os compósitos retornavam a sua forma inicial.

No gráfico da Fig. 54 são mostrados os coeficientes angulares, $\text{tg}(\alpha)$, obtidos a partir do ajuste linear nos resultados experimentais das curvas da Fig. 53. Este coeficiente é denominado módulo de elasticidade.

Figura 54 - Módulo de elasticidade, $\text{tg}(\alpha)$, dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x ($x = 0,00, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08, 0,10$), submetidos de 0 a 50 N. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



O módulo de elasticidade, $\text{tg}(\alpha)$, observado no gráfico da Fig. 54, varia de 0,57 Mpa a 3,7 MPa e é inferior aos observados na literatura para o PDMS [103]. Isto ressalta que a taxa de pressão de 0 a 250 kPa aplicada sob os compósitos não acarreta danos irreversíveis aos sistemas elastoméricos, principal objeto de estudo deste trabalho.

A partir dos resultados experimentais apresentados ao longo deste capítulo, ficou evidente que o compósito com $x = 0,07$ de FNA:PANI demonstrou maior sensibilidade em função da pressão aplicada e, por isso, ele foi escolhido como o sensor de pressão, conforme será abordado na próxima seção.

5.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE SENSOR DE PRESSÃO

O objetivo primário deste trabalho foi investigar os efeitos da deformação mecânica nas propriedades elétricas ac. Além disso, observou-se que trabalhos científicos [8, 49] desenvolveram dispositivos sensores de pressão com altíssima sensibilidade, contudo, limitaram-se à investigação da resposta elétrica em função da deformação mecânica. Possivelmente, tais informações eram o foco da pesquisa. No entanto, partindo do propósito desta pesquisa aliada a essa “falha” observada na literatura, optou-se por fabricar um sensor de pressão e estudar as suas propriedades elétricas intrínsecas.

Alguns aspectos fundamentais para a eficiência dos dispositivos orgânicos são a escolha adequada dos componentes, bem como das condições de fabricação do dispositivo, partindo do princípio de operação dos sensores de pressão, conforme mencionado na seção 2.5.1 do Cap. 2, e no trabalho de Bao e colaboradores [29]. Neste trabalho, foi investigada a condução elétrica em compósitos formados por inclusões condutoras (na forma colunar) dispersas em uma matriz isolante. Para isso, observou-se que fibra vegetal é uma boa opção de inclusão, uma vez que esta apresenta a forma colunar, além de excelentes propriedades mecânicas [68]. E ao optar por fibras vegetais de açaí foi possível acrescentar nesta pesquisa um carácter sustentável, já que as fibras vegetais de açaí (FNA) são resíduos agroindustriais comumente descartados na natureza [104], por não apresentarem uma aplicação comercialmente viável, mesmo com as suas excelentes propriedades mecânicas [80]. Ademais, outro fator motivante para escolher fibras vegetais é a possibilidade de aliar as suas propriedades mecânicas às características condutoras da polianilina, conforme demonstrado nos resultados experimentais dc (Fig. 33) e ac (Fig. 43), bem como nas referências [78, 105]. Em seguida, o PDMS foi escolhido por ser comumente utilizado como matriz de partículas condutoras e por apresentar excelentes propriedades mecânicas, além de ser flexível. Tais características são abordadas no trabalho de Stassi e colaboradores [70].

Foram fabricados compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com diferentes proporções de inclusões FNA:PANI embebidas na matriz PDMS; entretanto, não foi possível inserir mais do que 10% de inclusões na matriz, devido às limitações mencionadas na seção 3.3 do Cap. 3. Mesmo contendo pequenas taxas de inclusões, observou-se nos resultados experimentais abordados ao longo deste capítulo que o PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} apresentou maior sensibilidade elétrica em função da pressão mecânica aplicada. Além disso, este compósito alcançou o nível máximo de condução, sob 250 kPa e, portanto, ele foi escolhido como o protótipo sensor de pressão. Conforme mostrado nas imagens da Fig. 14, os sensores de pressão orgânicos atualmente apresentam faixas de operação bem definidas, conforme o nível de sensibilidade do dispositivo; então, para comparar as aplicações de tais dispositivos ressaltados na literatura com as do dispositivo fabricado observem os dados apresentados na Tabela VI.

Tabela VI – Comparação das aplicações dos sensores de pressão apresentados na literatura [49] com os sensores de pressão fabricados para esta pesquisa.

Faixa de pressão (Pa)	Tipo de pressão	Aplicação	Aplicam-se (sim ou não)	
			Sensores de pressão da literatura [49]	Sensor de pressão fabricado
< 1	Ultra baixa	Sensível ao som	Sim	Não
1 – 1k	Sutil	Sensível ao movimento da pele	Sim	Não
1k – 10 k	Baixa	Sensível ao aperto de mão	Sim	Sim
10 k – 100 k	Média	Sensível ao peso humano	Sim	Sim
100 k – 250 k	Alta	Maiores do que o peso humano	Não	Sim

Como é possível notar na Tabela VI, o sensor de pressão a base de FNA:PANI em PDMS não se aplica em regimes menores do que 1 kPa, contudo, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, este dispositivo não só compreende as faixas de média pressão, como também se aplica a regime de alta pressão. Portanto, a faixa de operação do sensor é de 10 a 250 kPa. Além disso, o sensor de pressão fabricado apresenta estabilidade de no mínimo dois anos, se armazenado em ambiente seco.

Embora os resultados experimentais já caracterizem a eficiência deste sensor de pressão, contudo, para torná-lo um produto comercial ainda é necessário submeter este dispositivo a uma série de outras etapas, que avaliam os parâmetros de qualidade do dispositivo. Entretanto, como tais etapas não estão diretamente relacionadas ao propósito desta pesquisa, elas serão realizadas em trabalhos futuros.

Na próxima seção são apresentados e discutidos os principais resultados abordados ao longo desta seção.

5.6 DISCUSSÃO PARCIAL DOS RESULTADOS

Neste capítulo foram investigadas as propriedades elétricas dc e ac dos polímeros FNA, PANI e PDMS, bem como das misturas FNA:PANI e PDMS_{1-x}FNA:PANI_x. Para tanto, a Tabela VII relaciona os principais resultados, observados ao longo desta seção, divididos em três categorias: materiais, propriedades dos materiais e dispositivos.

Tabela VII – Principais aspectos experimentais observados ao longo desta seção.

Categorias	Principais resultados observados
Materiais	FNA, PANI e PDMS tratam-se de polímeros dos tipos, respectivamente, naturais, semicondutores e elastoméricos. Tais materiais possuem as propriedades necessárias para a fabricação do compósito.
Propriedade dos materiais	<p>A presença das bolhas evidenciadas pelas medidas de microscopia óptica (seção 5.1.3 deste Cap.) é resultado tanto dos materiais utilizados, como dos procedimentos de fabricação adotados, conforme discutido para os resultados da Fig. 38.</p> <p>Além disso, os resultados observados no decorrer desta seção levam a assumir que as bolhas atuam como cavidades, as quais interferem na conexão entre as FNA:PANI para sistemas com $x > 0,07$, pois, se não houvesse bolhas, possivelmente o comportamento da zona de condução mostrada no gráfico da Fig. 37a teria permanecido constante, uma vez que, em $x = 0,07$ para 250 kPa, observou-se o nível de condução máximo que o sistema poderia atingir, sendo análogo ao da FNA:PANI, observado anteriormente nos resultados da Fig. 33. Da mesma forma, as componentes tanto da impedância complexa (Fig. 47) quanto da condutividade alternada (Fig. 51) para $x = 0,08$ e $x = 0,10$ deveriam descrever comportamento semelhante ao de $x = 0,07$.</p> <p>As falhas superficiais no revestimento polimérico das FNA:PANI observadas nas imagens de microscopia óptica para o PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} na Fig. 28, mostraram-se irrelevantes, uma vez que os melhores resultados elétricos dc (Fig. 37) e ac (Fig. 51) foram obtidos a partir do referido compósito.</p> <p>Ademais, com base na literatura [6, 29] é possível concluir que o aumento da condutividade em função da pressão mecânica realizada sob os sistemas poliméricos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x é resultado da transferência de elétrons entre as FNA:PANI. Em outras palavras, a condução de elétrons, em compósitos como estes, deve-se principalmente a três mecanismos: a condução intrínseca de cada FNA:PANI; a condução ocasionada pelo contato entre as FNA:PANI, que justifica a redução da resistência equivalente nos sistemas com $x > 0,04$; e a condução oriunda do tunelamento quântico dos portadores de carga. Neste último caso, é necessário que o portador de carga, no caso o próton [67], ultrapasse uma região classicamente proibida para haver condução [41, 106].</p>

Dispositivo	Outro aspecto a ser abordado foi observado no trabalho de Zang e colaboradores [49], no qual os autores definiram apenas duas faixas de pressão: < 10 kPa (baixa pressão) e 10 – 100 kPa (média pressão). No entanto, o sensor de pressão desenvolvido neste trabalho não apresentou sensibilidade significativa em tais regimes de pressão; por outro lado, atingiu o máximo de condução ao ser submetido a uma pressão superior a 100 kPa. Logo, tendo em vista a faixas de pressão definidas por Zang e os resultados apresentados no decorrer deste capítulo, é possível assumir um terceiro regime de pressão, o qual compreende a faixa de 100 a 250 kPa. Este terceiro regime de pressão ressalta as excelentes propriedades mecânicas do dispositivo fabricado neste trabalho.
--------------------	--

Os resultados apresentados na Tabela VII ressaltam que a escolha das componentes não foi aleatória, mas sim baseada em trabalhos da literatura. Por mais que tal escolha tenha favorecido a formação de bolhas, as quais interferiram nas interconexões entre as FNA:PANI, mesmo assim se pode concluir que o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}, por ter atingindo o nível máximo de condução, pode ser usado como protótipo para o desenvolvido do sensor de pressão.

Para compreender o nível de complexidade dos mecanismos de condução em tais materiais, a literatura ressalta que o estudo do transporte de carga geralmente pode ser discutido por modelos relacionados a teorias de salto dos portadores de carga [24], bem como pela teoria de percolação [52]. Logo, para uma melhor interpretação dos mecanismos de condução presentes nos sistemas poliméricos que tiveram suas respostas elétricas dc e ac exploradas ao longo deste capítulo, eles são novamente retomados no próximo capítulo, no entanto, por meio de uma abordagem teórico-experimental.

Capítulo 6

ANÁLISE TEÓRICO-EXPERIMENTAL DA IMPEDÂNCIA COMPLEXA E DA CONDUTIVIDADE ALTERNADA

Neste capítulo são apresentadas as análises dos modelos teórico-experimentais da impedância complexa e da condutividade alternada para o estudo dos mecanismos de transporte de cargas dos sistemas isolados FNA, PANI, FNA:PANI, bem como dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x ($x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$) submetidos a pressão mecânica. Para tanto, são apresentados desde a descrição de modelos teóricos usados ao longo deste capítulo, até a correlação dos parâmetros convencionais usados para o estudo da condutividade alternada, s e t , como função da pressão mecânica.

6.1 MODELOS TEÓRICO-EXPERIMENTAIS PARA A ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Nesta seção são apresentadas as análises das curvas reais e imaginárias da impedância complexa e também da condutividade alternada, ambas em uma ampla faixa de frequência, para o estudo dos processos de condução dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x sob pressão, bem como dos componentes FNA, PANI e FNA:PANI. Para tanto, esta análise foi baseada na investigação de resultados experimentais discutidos no Capítulo 5 a partir de modelos relacionados a associação de circuitos equivalentes, e na teoria de saltos dos portadores de carga. A escolha de tais modelos foi feita a partir das características elétricas e morfológicas dos materiais fabricados, como será discutido nas próximas seções.

6.1.1 Modelos para Impedância Complexa

A desordem estrutural em termos da heterogeneidade de sistemas condutivos a nível macroscópico, a partir do comportamento das curvas de impedância complexa [25], pode ser analisada por meio de simples modelos de circuitos equivalentes compostos, basicamente, pela associação de resistores (R) e capacitores (C). Tal escolha deve-se ao fato de os circuitos equivalentes serem excelentes alternativas para a investigação do comportamento elétrico de sólidos desordenados, de acordo com a Equação de Maxwell para a corrente elétrica (Eq. 2.7), tal como escrito na seção 2.2.2 do Cap. 2. Contudo, a configuração de um sistema pode levar à combinação de R e C em série ou em paralelo, ou seja, quando há processos que ocorrem, respectivamente, sequencial ou simultaneamente entre si. Assim, representada por distribuições de tempos de relaxação, τ_0' , associados ao produto RC [17]. Neste caso, para os materiais ordenados, o tempo de relaxação, de acordo com a Eq 2.1 de um circuito RC em paralelo, é dado por um único $\tau_0' = 2\pi RC$. Por outro lado, para materiais desordenados, em referência a um único τ_0' , as características elétricas passam a ser governadas por uma distribuição de tempos de relaxação, ou seja, $\tau_0' \pm \Delta\tau_0'$. Assim, de acordo com Bianchi [107], a distribuição é simétrica, obedecendo a uma função gaussiana, assimétrica, obedecendo a uma função lorentiziana, ou ainda, obedecendo à mistura da forma gaussiana e lorentiziana. Essas características podem ser descritas pelo simples uso de parâmetros matemáticos que levam a tais distribuições. Neste caso, a expressão para o circuito equivalente RC, o qual obedece à lei de Maxwell para a corrente elétrica, passa a ser escrita como:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{[1+(i\omega RC)^\alpha]^\beta} \quad (2.11)$$

onde, para os casos, (i) $\alpha = 1$ e $\beta = 1$, a expressão resume-se à distribuição típica de um sólido ordenado (Eq 2.1), (ii) $\alpha \neq 0$ e $\beta = 1$, tem-se a expressão para a impedância que está de acordo com a função de tempo de relaxação simétrica (Eq 2.9), (iii) $\alpha = 1$ e $\beta \neq 0$, é o caso supracitado da distribuição assimétrica do tipo lorentiziana (Eq 2.10) e, por fim, (iv) para $\alpha \neq 0$ e $\beta \neq 0$, tem-se o caso da função que compreende a mistura das duas anteriores (Eq. 2.11). Neste último caso, a expressão é conhecida como expressão geral dos modelos fenomenológicos de Havrilliak-

Negami, cuja “desordem” estrutural de um dado material está simplificadamente associada ao comportamento simultâneo de α e de β . Logo, a partir desta equação é possível identificar o tipo de distribuição, α ou β , que melhor representa a estrutura desordenada dos sistemas experimentais fabricados neste trabalho, de modo a garantir que os mesmos não são ordenados ($\alpha = \beta = 1$) ou desordenados ($\alpha \neq \beta \neq 1$). Para tanto, dados referentes aos elementos de circuitos R e C são extraídos dos espectros de impedância e, em seguida, inseridos na Eq. 2.11, sendo necessário, um *software* matemático, o *Mathcad* versão 14.0.

Outros aspectos importantes, como os resultados experimentais dos sistemas isolados (Fig. 43) e dos compósitos (Fig. 49), submetidos a pressão mecânica, mostraram que os efeitos de volume sobrepuseram os efeitos interfaciais. Então, para os ajustes desta seção, baseados na associação de circuitos equivalente, foram levadas em consideração apenas as contribuições de volume. Além disso, para escolher a associação RC que melhor representa os sistemas experimentais, alguns fatores foram levados em consideração, como, por exemplo, a condutividade das amostras, a morfologia das inclusões FNA:PANI, assim como a morfologia da matriz de PDMS. Para garantir que os efeitos de transporte de carga livres e de cargas ligadas, ao longo do volume dos materiais investigados, são simultâneos, foi utilizada a associação dos circuitos equivalentes em paralelo.

Na Fig. 55 são mostradas as curvas $Z'(f)$ vs f e $|Z''(f)|$ vs f para FNA, Figs. 55(a) e (b), PANI, Figs. 55(c) e (d), FNA:PANI, Figs. 55(e) e (f), onde as linhas pontilhadas e as linhas cheias correspondem aos dados, respectivamente, experimentais e teóricos. De modo a corroborar com a observação das curvas teóricas sobre as curvas experimentais para estes sistemas isolados, na Fig. 56 são apresentados o comportamento de $|Z''(f)|$ vs $Z'(f)$ para FNA (Fig. 56a), PANI (Fig. 56b) e FNA:PANI (Fig. 56c). As curvas teóricas fazem referência aos modelos Debye (D – linha preta), Cole-Cole (CC – linha azul), Davidson-Cole (DC – linha verde) e Havrilliaki-Negami (HN – linha rosa). Estes gráficos são fundamentais para determinar se o sistema experimental é desordenado e, se confirmada a desordem, escolher o modelo fenomenológico que melhor representa a sua desordem macroscópica em termos da associação de circuitos equivalentes e, portanto, da distribuição dos tempos de relaxação.

Figura 55 – Gráficos teórico-experimentais de $Z'(f)$ vs f e $|Z''(f)|$ vs f . FNA, (a) e (b), PANI, (c) e (d), e FNA:PANI, (e) e (f), ajustados pelos modelos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).

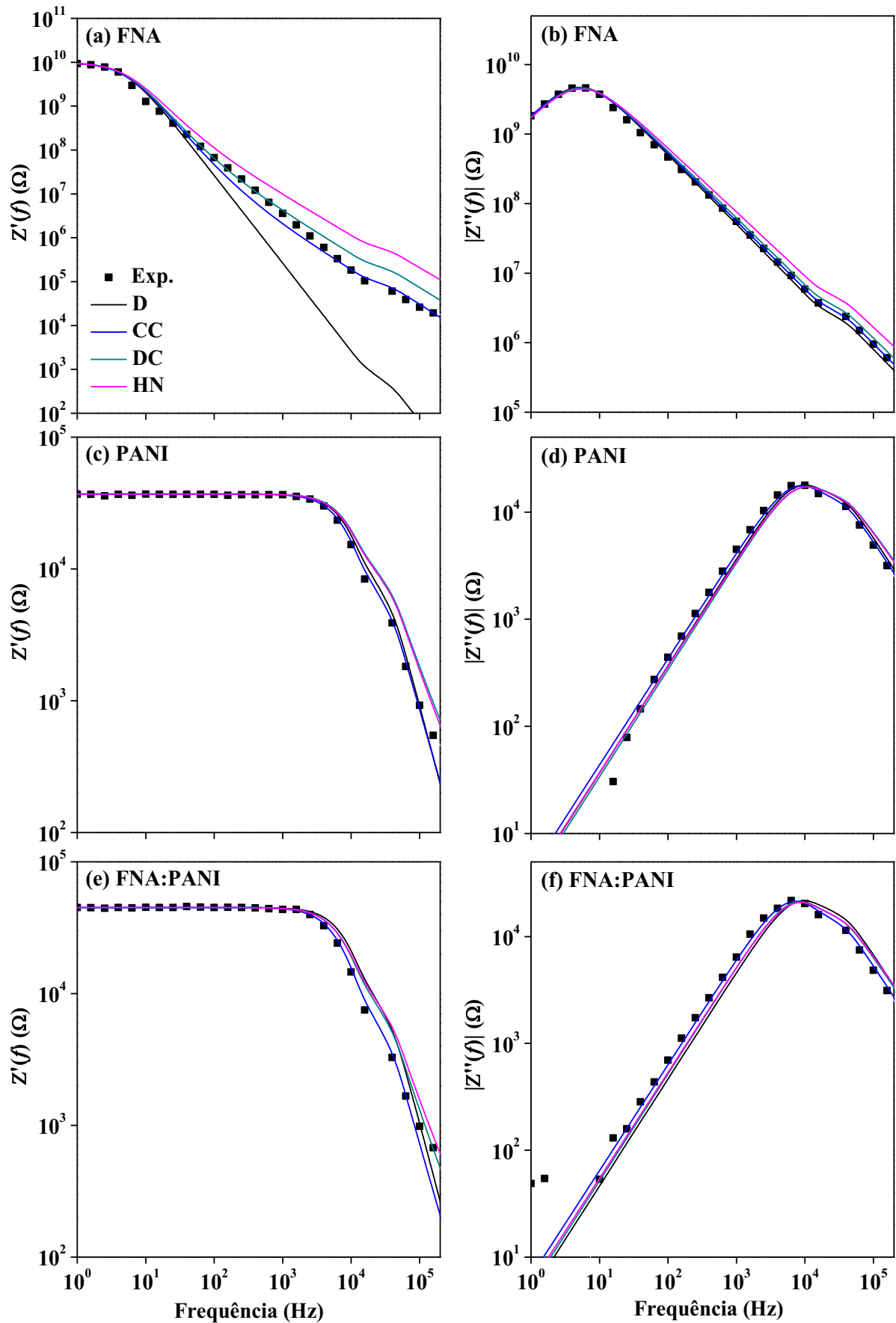
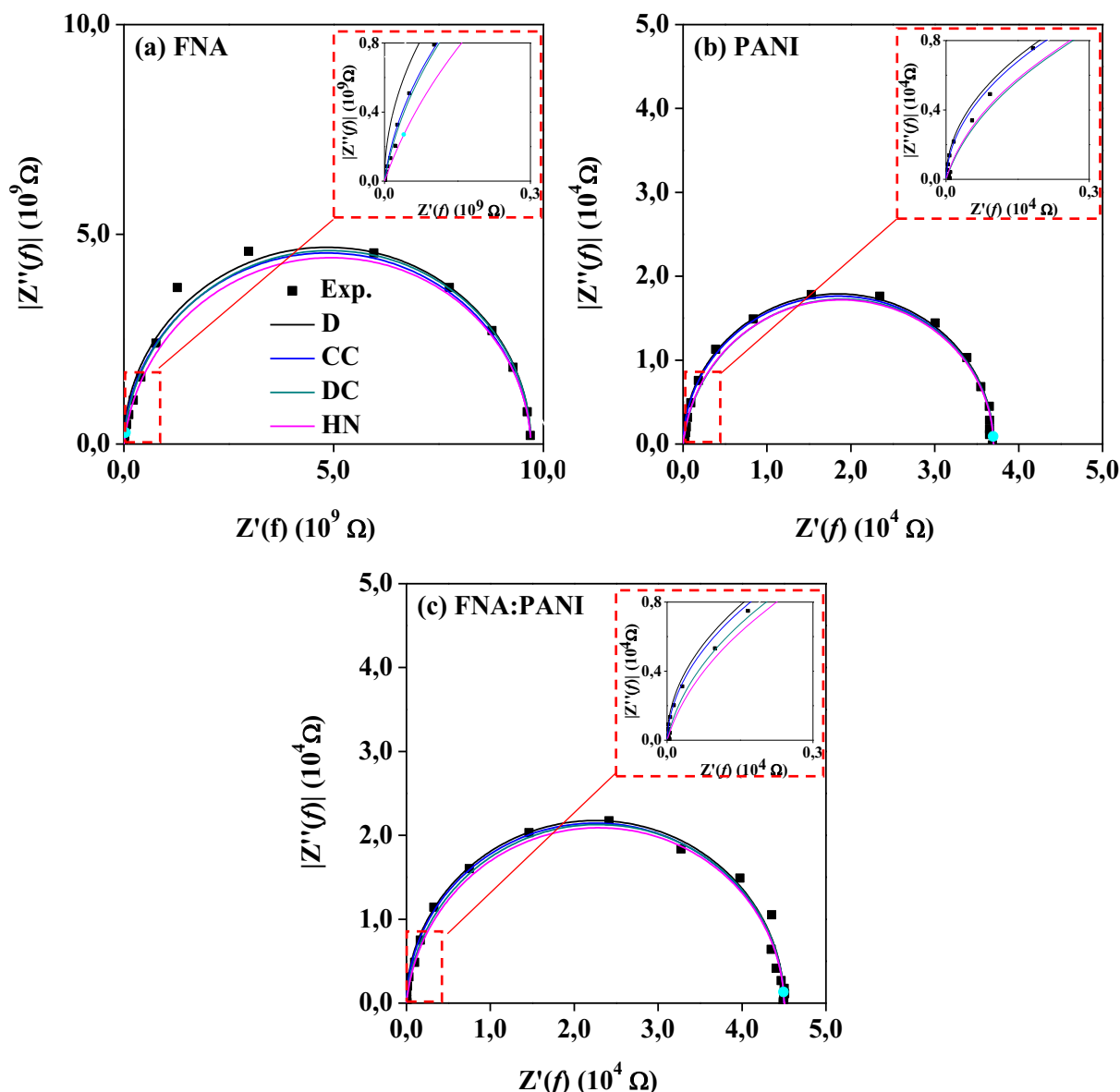


Figura 56 – Diagramas de *Argand* para (a) FNA, (b) PANI, (c) FNA:PANI, ajustados pelos modelos fenomenológicos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).



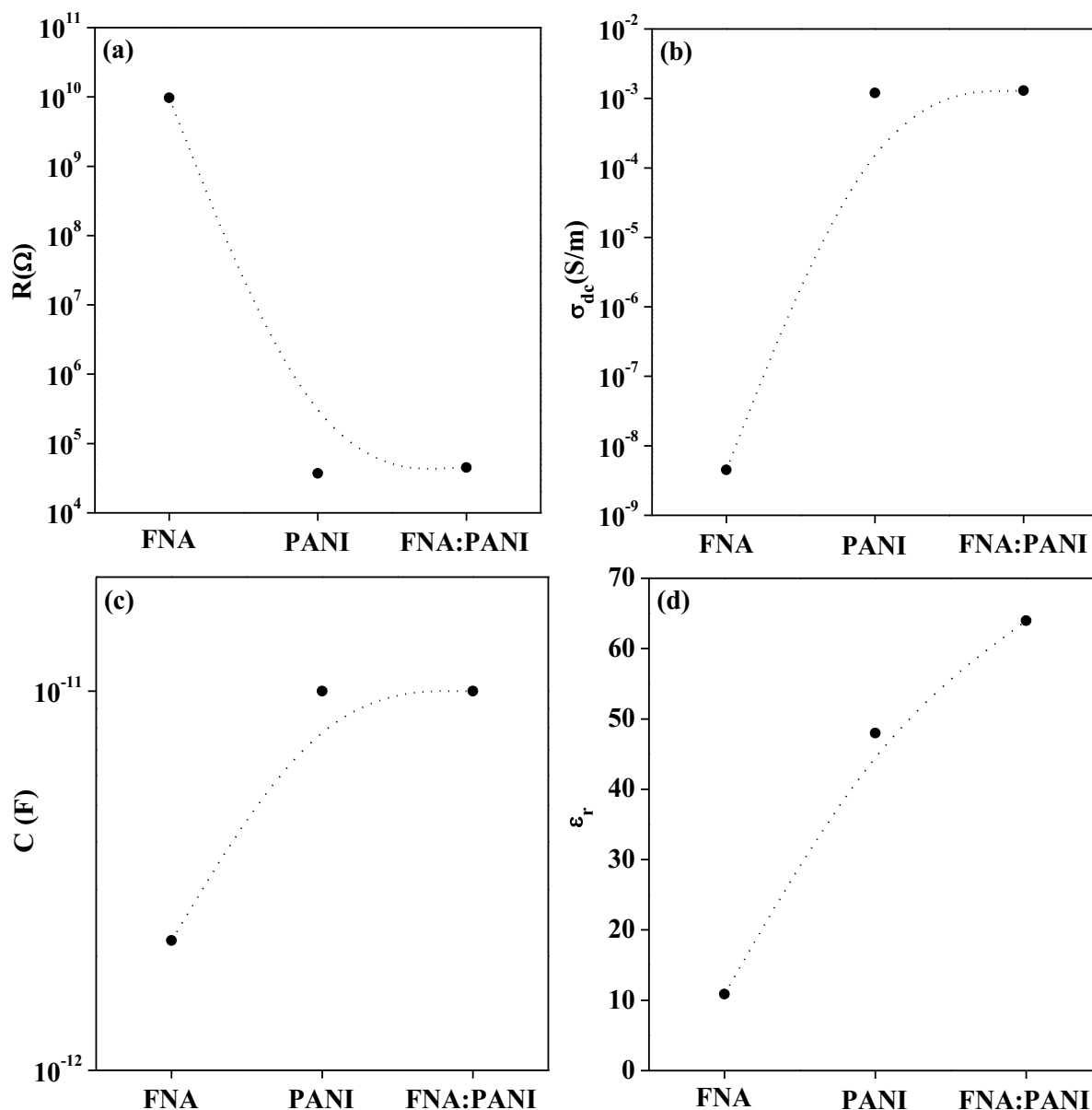
De acordo com os gráficos mostrados na Fig. 55 e na Fig. 56, é possível notar que a linha azul referente à dispersão descrita pelo modelo Cole-Cole descreve a melhor sobreposição teórica sobre as curvas experimentais. Trabalhos da literatura [13, 14] que investigaram a desordem macroscópica da polianilina corroboram com a escolha por este modelo. Logo, a distribuição dos tempos de relaxação prevista por este modelo sugere aos sistemas isolados uma desordem simétrica do tipo gaussiana. Conseqüentemente, foram utilizados os valores de R , C e α , os quais forneceram, com auxílio dos parâmetros geométricos, a área do eletrodo e a espessura das amostras, a condutividade, σ_{dc} , e a permissividade dielétrica, ϵ_r , de tais materiais. Para termos de conhecimento, tais parâmetros são listados na Tabela VIII.

Tabela VIII – Valores R , σ_{dc} , C e ϵ_r utilizados para o ajuste teórico-experimental da Fig. 56 com o modelo Cole-Cole.

Sistemas isolados	R (Ω)	C (F)	α	σ_{dc} (S/m)	ϵ_r
FNA	$9,7 \times 10^9$	$2,2 \times 10^{-12}$	0,99	$4,5 \times 10^{-9}$	10,88
PANI	$3,7 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{-11}$	0,99	$1,2 \times 10^{-3}$	47,98
FNA:PANI	$4,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{-11}$	0,99	$1,3 \times 10^{-3}$	63,97

Para uma melhor visualização dos dados teóricos apresentados na Tabela VIII foram plotadas as curvas da Fig. 57, as quais descrevem o comportamento dos elementos R (Fig. 57a), σ_{dc} (Fig. 57b), C (Fig. 57c) e ϵ_r (Fig. 57d).

Figura 57 – Curvas de (a) R , (b) C e (c) α das FNA, PANI e FNA:PANI, obtidas com auxílio da Eq. 2.9, referente ao modelo Cole-Cole. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



De acordo com os gráficos mostrados na Fig. 57 é possível notar que a curva pontilhada que liga os pontos relacionados a R (Fig. 57a) decresce da FNA, em relação a FNA:PANI e a PANI. Por outro lado, as curvas referentes a σ_{dc} (Fig. 57b), C (Fig. 57c) e ϵ_r (Fig. 57d) descrevem um comportamento inverso ao observado em R (Fig. 57a), em função das mesmas amostras. Possivelmente, o comportamento descrito por tais curvas deve-se às propriedades isolantes da FNA, as quais dificultam a passagem de corrente elétrica e, portanto, caracterizam um alto valor de R (Fig. 57a) e, ao mesmo tempo, um baixo valor para σ_{dc} (Fig. 57b), enquanto os valores de R (Fig. 57a) e σ_{dc} (Fig. 57b) para PANI e FNA:PANI se devem à alta condutividade da PANI [67]. Além disso, os valores de R (Fig. 57a) e σ_{dc} (Fig. 57b) para FNA:PANI e a PANI evidenciam

que as características semicondutivas da PANI se agregaram bem às propriedades mecânicas de FNA. Já o comportamento das curvas de C (Fig. 57c) e ϵ_r (Fig. 57d) está relacionado ao acúmulo de cargas nas FNA:PANI e PANI, uma vez que a polianilina no estado sal de esmeraldina se encontra altamente dopada [75]. O valor constante observado na Tabela VIII para o parâmetro α , por sua vez, está relacionado à distribuição do tempo de relaxação ($\tau_0 = RC$). Logo, a redução observada em R (Fig. 57a) ao mesmo tempo em que a C aumenta (Fig. 57c) demonstra que possivelmente houve certo equilíbrio entre as variações das grandezas R e C , e isto possivelmente justifica o comportamento constante de α .

A investigação teórico-experimental usando os modelos fenomenológicos para os compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x submetidos a deformação mecânica seguiu os mesmos procedimentos adotados para os ajustes dos sistemas isolados. No entanto, a investigação elétrica de tais compósitos elastoméricos considerou dois fatores, sendo eles: diferentes proporções de inclusões FNA:PANI na matriz de PDMS ($x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,07, 0,08$ e $0,10$) e a pressão mecânica (0 a 250 kPa). Desta forma, a fim de analisar a desordem macroscópica em função apenas do primeiro fator observe os gráficos $Z'(f)$ vs f e $|Z''(f)|$ vs f da Fig. 58 para os compósitos com $x = 0,00$, Figs. 58(a) e (b), $x = 0,07$, Figs. 58(c) e (d), e $x = 0,10$, Figs. 58(e) e (f). Tais resultados são importantes para justificar a escolha da função de dispersão que melhor representa a desordem dos compósitos, a partir de previsões fenomenológicas. Da mesma forma, a Fig. 59 mostra o comportamento das curvas experimentais e teóricas para $|Z''(f)|$ vs $Z'(f)$ e, assim, fornece uma outra perspectiva para a observação da sobreposição de tais curvas. Nesta figura, são apresentados os resultados referentes aos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x (Fig. 59a) $x = 0,00$, (Fig. 59b) $x = 0,07$ e (Fig. 59c) $x = 0,10$ para $P = 0$ kPa. As curvas teóricas fazem referência aos modelos Debye (D – linha preta), Cole-Cole (CC – linha azul), Davidson-Cole (DC – linha verde) e Havrilliaki-Negami (HN – linha rosa).

Figura 58 – Gráficos $Z'(f)$ vs f e $|Z''(f)|$ vs f do $\text{PDMS}_{1-x}\text{FNA:PANI}_x$, $x = 0,00$, (a) e (b), $x = 0,07$, (c) e (d), $x = 0,10$, (e) e (f), com os ajustes dos modelos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).

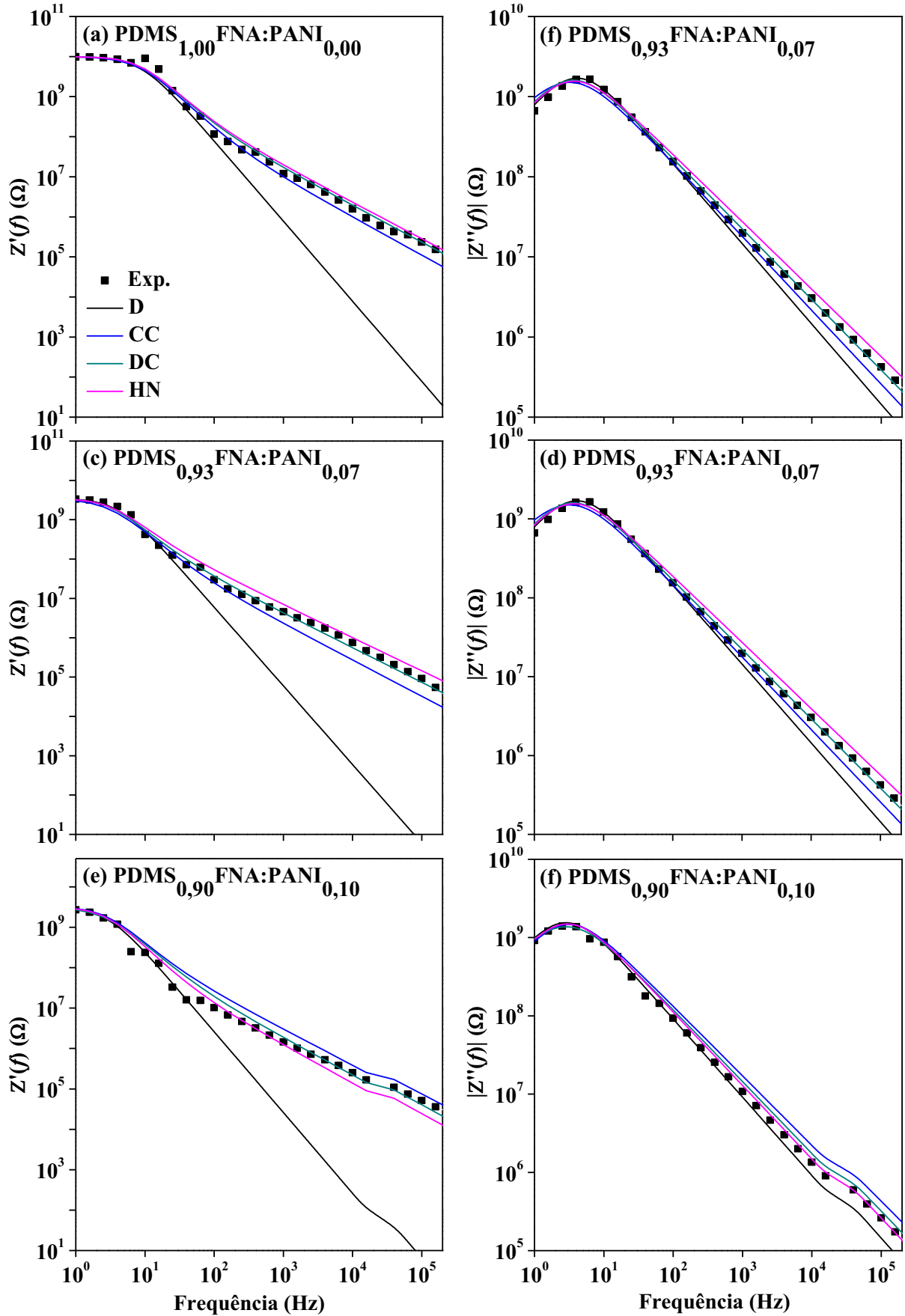
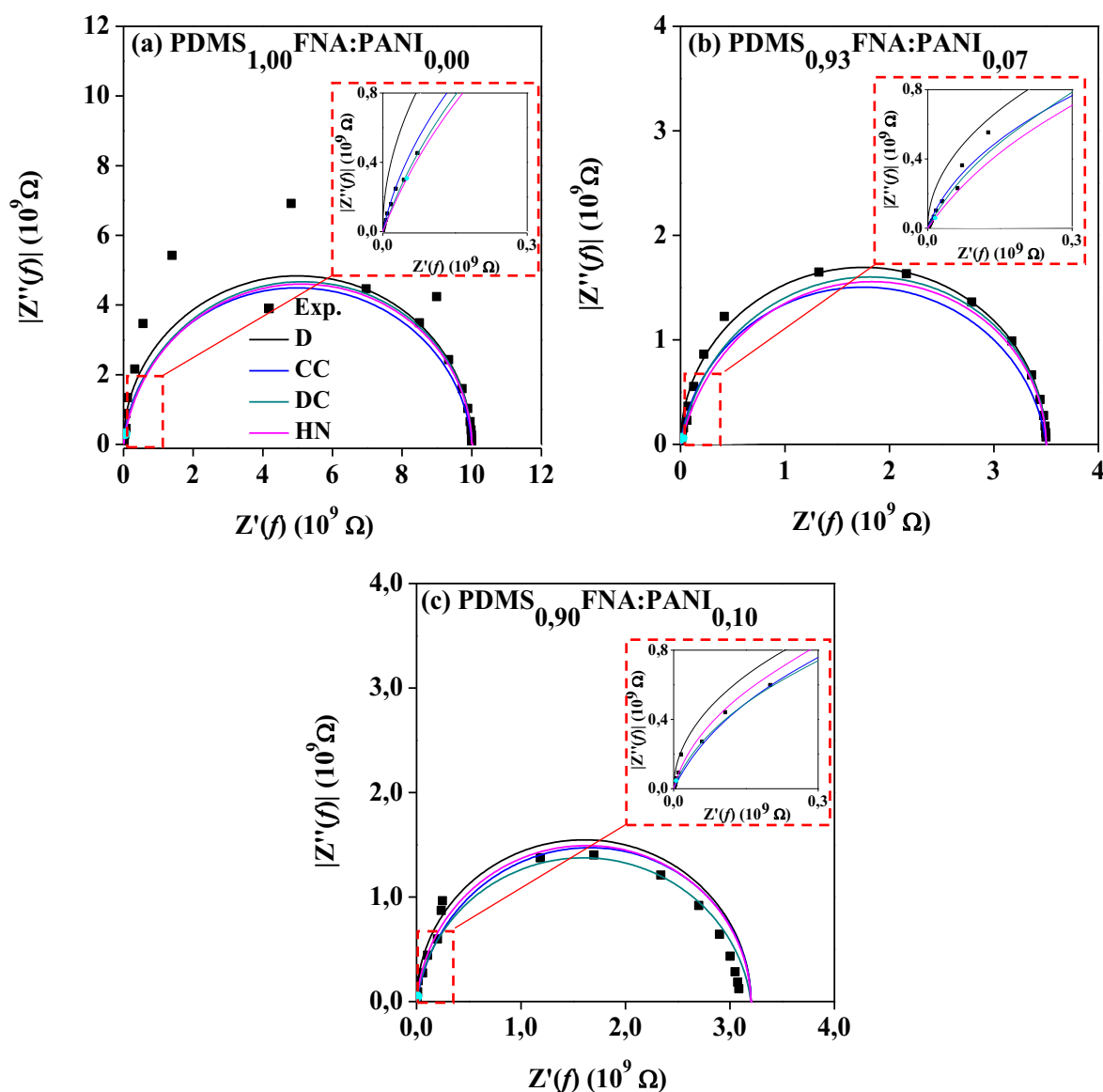


Figura 59 – Diagramas de *Argand* do PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,07$ e (c) $x = 0,10$, ajustados pelos modelos fenomenológicos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).



Para a resposta elétrica dos compósitos elastoméricos contendo diferentes quantidades de FNA:PANI, a distribuição de tempos de relaxação teórica que melhor representada nos gráficos de $Z'(f)$ vs f e $|Z''(f)|$ vs f , Fig. 58, e nos diagramas de $|Z''(f)|$ vs $Z'(f)$, Fig. 59, é a função de dispersão empírica descrita no modelo de Davidson-Cole (Eq 2.10) (Fig. 6). Para analisar a desordem de tais sistemas em função de P , observem os gráficos de $Z'(f)$ vs f e $|Z''(f)|$ vs f mostrados na Fig. 60, bem como os diagramas de $|Z''(f)|$ vs $Z'(f)$ apresentados na Fig. 61, ambos para PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}, submetido a pressões de 0 kPa e 100 kPa.

Figura 60 – Gráficos $Z'(f)$ vs f e $|Z''(f)|$ vs f dos PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} sob 0 kPa, (a) e (b), e 100 kPa, (c) e (d), ajustados pelos modelos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).

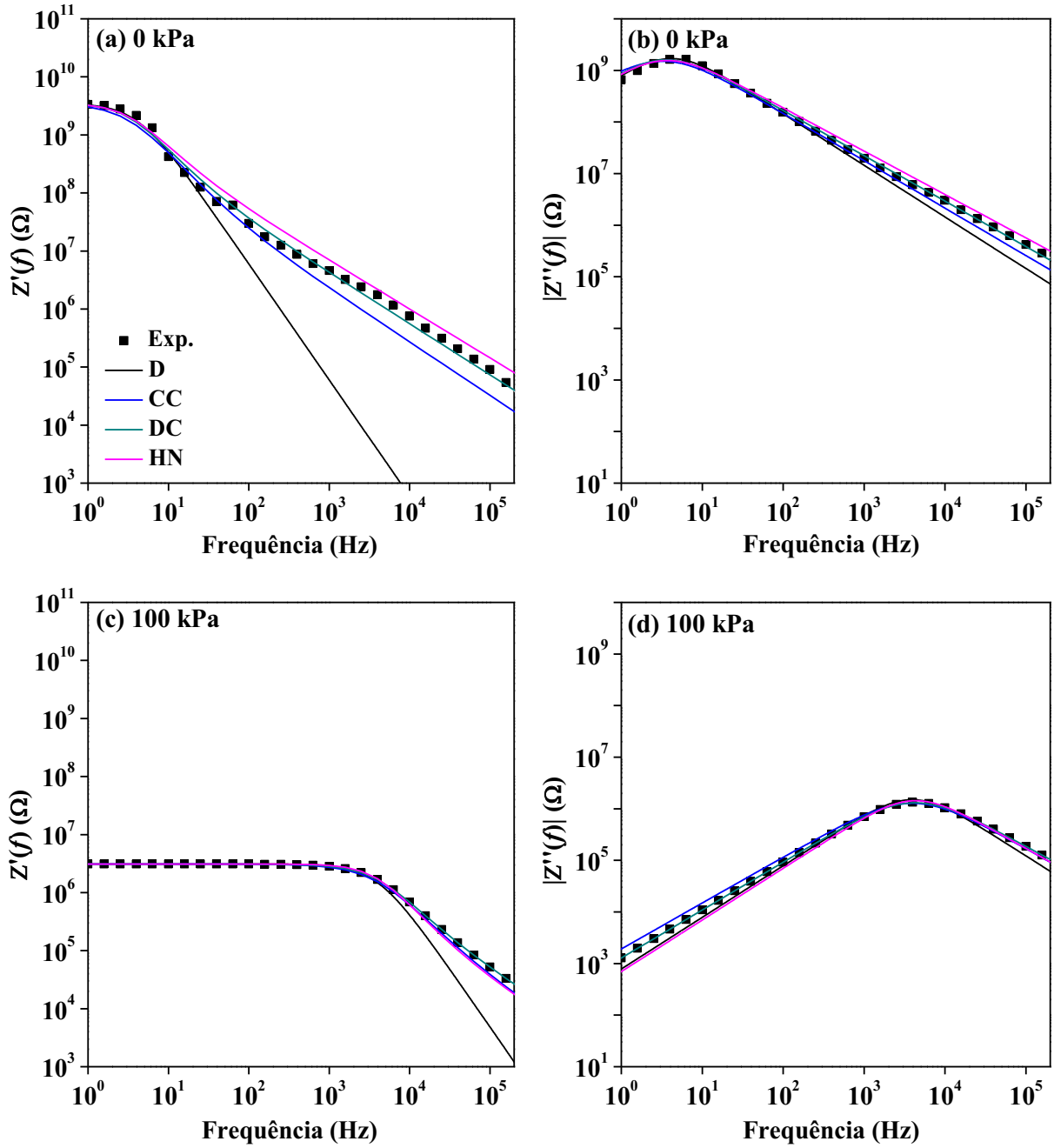
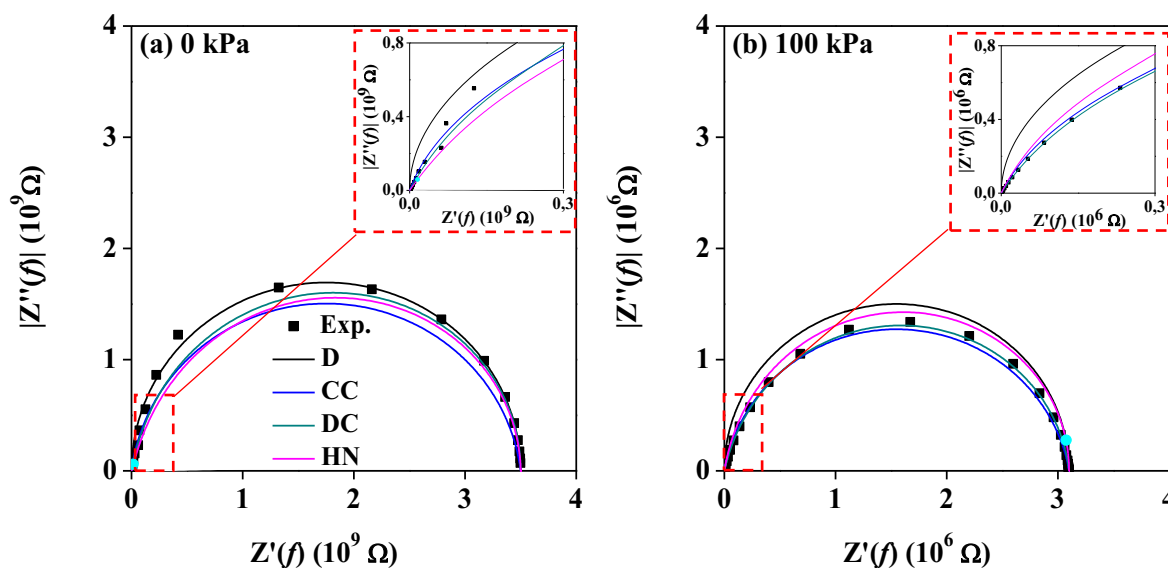


Figura 61 – Diagramas de *Argand* do PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} sob (a) 0 Pa e (b) 100 kPa ajustados pelos modelos fenomenológicos Debye (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (HN).



Os resultados apresentados nos espectros de impedância (Fig. 60) e nos diagramas de *Argand* (Fig. 61) evidenciam que a melhor sobreposição teórica é dada pelo modelo Davidson-Cole. Além disso, a escolha por este tipo de dispersão encontra-se em conformidade com o trabalho desenvolvido por Mapa e colaboradores [91]. Neste trabalho, foi investigada a desordem macroscópica de um sistema elastomérico sob deformação mecânica, e, após a análise fenomenológica, Mapa constatou a dispersão do modelo Davidson-Cole como mais representativa. A partir disto, é possível concluir que a distribuição dos tempos de relaxação para os compósitos elastoméricos é do tipo assimétrica lorentziana, representada pelo símbolo β .

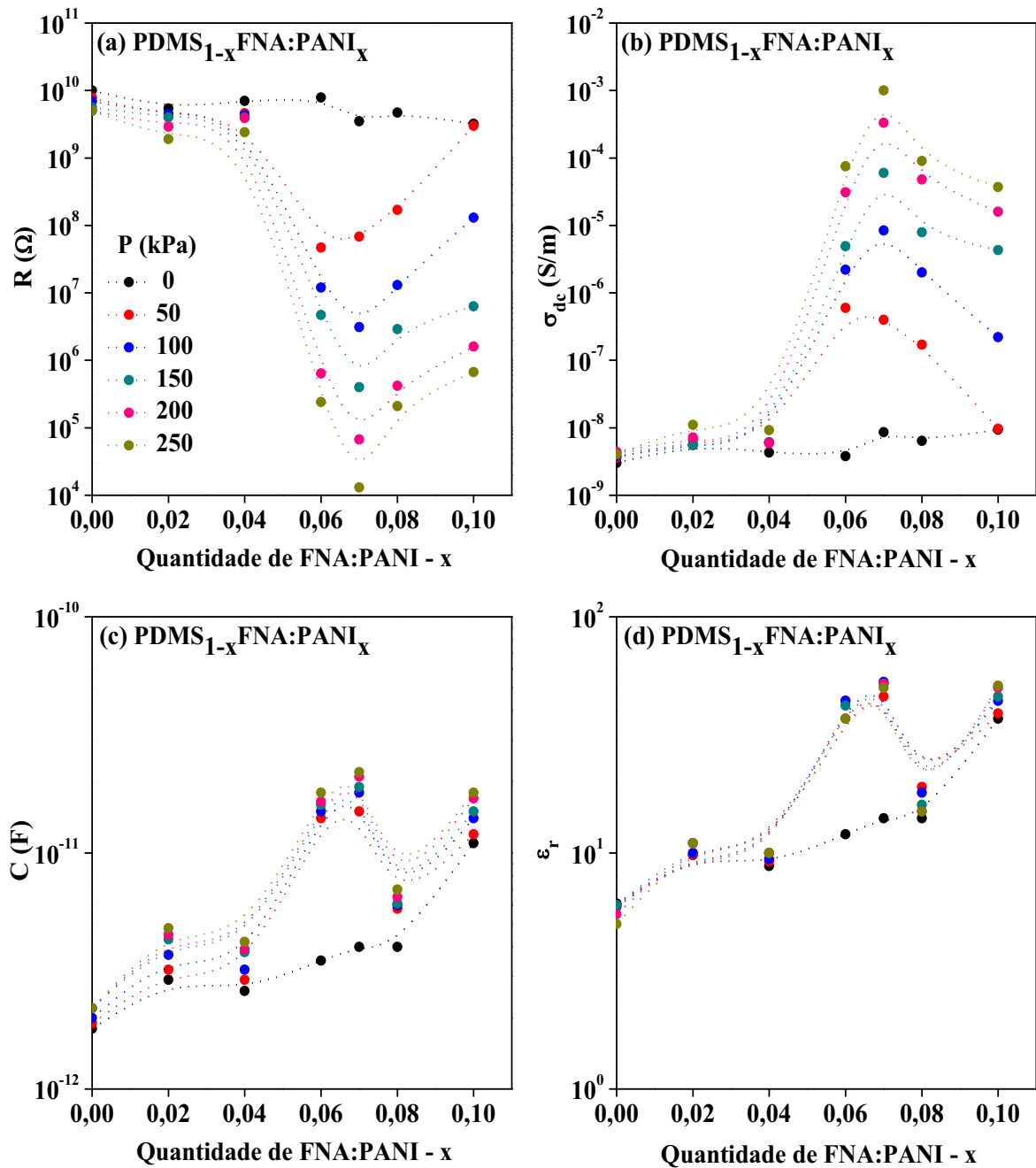
A Tabela IX relaciona os valores de R, C, β , σ_{dc} e ϵ_r , utilizados nos ajustes de todos os compósitos fabricados.

Tabela IX – Valores dos parâmetros R, C, β , σ_{dc} e ϵ_r dos compósitos obtidos com o ajuste teórico-experimental utilizando o modelo fenomenológico Davidson-Cole.

PDMS _{1-x} FNA:PANI _x	Pressão (k Pa)	R (Ω)	C (F)	β	σ_{dc} (S/m)	ϵ_r
x = 0,00	0	1,0x10 ⁹	1,8x10 ⁻¹²	0,92	3,0x10 ⁻⁹	6,1
	50	7,8x10 ⁹	1,9x10 ⁻¹²	0,96	3,6x10 ⁻⁹	6,0
	100	6,9x10 ⁹	2,0x10 ⁻¹²	0,95	3,8x10 ⁻⁹	5,9
	150	5,6x10 ⁹	2,2x10 ⁻¹²	0,95	4,0x10 ⁻⁹	6,0
	200	5,0x10 ⁹	2,2x10 ⁻¹²	0,95	4,4x10 ⁻⁹	5,5
	250	5,0x10 ⁹	2,2x10 ⁻¹²	0,95	4,0x10 ⁻⁹	5,0
x = 0,02	0	5,4x10 ⁹	2,9x10 ⁻¹²	0,95	5,6x10 ⁻⁹	9,8
	50	4,1x10 ⁹	3,2x10 ⁻¹²	0,96	6,6x10 ⁻⁹	9,8
	100	4,5x10 ⁹	3,7x10 ⁻¹²	0,97	5,6x10 ⁻⁹	10
	150	4,0x10 ⁹	4,3x10 ⁻¹²	0,96	5,5x10 ⁻⁹	11
	200	2,9x10 ⁹	4,5x10 ⁻¹²	0,95	7,2x10 ⁻⁹	11
	250	1,9x10 ⁹	4,8x10 ⁻¹²	0,94	1,1x10 ⁻⁹	11
x = 0,04	0	7,0x10 ⁹	2,6x10 ⁻¹²	0,94	4,3x10 ⁻⁹	8,8
	50	4,6x10 ⁹	2,9x10 ⁻¹²	0,95	6,1x10 ⁻⁹	9,2
	100	4,3x10 ⁹	3,2x10 ⁻¹²	0,96	6,0x10 ⁻⁹	9,4
	150	4,0x10 ⁹	3,8x10 ⁻¹²	0,95	6,0x10 ⁻⁹	10
	200	3,9x10 ⁹	3,9x10 ⁻¹²	0,96	5,9x10 ⁻⁹	10
	250	2,4x10 ⁹	4,2x10 ⁻¹²	0,94	9,2x10 ⁻⁹	10
x = 0,06	0	7,9x10 ⁹	3,5x10 ⁻¹²	0,94	3,8x10 ⁻⁹	12
	50	4,7x10 ⁷	1,4x10 ⁻¹¹	0,95	6,0x10 ⁻⁷	44
	100	1,2x10 ⁷	1,5x10 ⁻¹¹	0,95	2,2x10 ⁻⁶	44
	150	4,7x10 ⁶	1,6x10 ⁻¹¹	0,95	4,9x10 ⁻⁶	42
	200	6,4 x10 ⁵	1,7x10 ⁻¹¹	0,93	3,1x10 ⁻⁵	37
	250	2,4x10 ⁵	1,8x10 ⁻¹¹	0,89	7,5x10 ⁻⁵	37
x = 0,07	0	3,5x10 ⁹	4,0x10 ⁻¹²	0,92	8,6x10 ⁻⁹	14
	50	6,8x10 ⁷	1,5x10 ⁻¹¹	0,85	4,0x10 ⁻⁷	46
	100	3,1x10 ⁶	1,8x10 ⁻¹¹	0,84	8,4x10 ⁻⁶	53
	150	4,0x10 ⁵	1,9x10 ⁻¹¹	0,80	6,0x10 ⁻⁵	52
	200	6,7 x10 ⁴	2,1x10 ⁻¹¹	0,91	3,3x10 ⁻⁴	52
	250	1,3x10 ⁴	2,2x10 ⁻¹¹	0,82	1,0x10 ⁻³	50
x = 0,08	0	4,7x10 ⁹	4,0x10 ⁻¹²	0,92	6,4x10 ⁻⁹	14
	50	1,7x10 ⁸	5,8x10 ⁻¹²	0,93	1,7x10 ⁻⁷	19
	100	1,3x10 ⁸	6,0x10 ⁻¹²	0,89	2,0x10 ⁻⁶	18
	150	2,9x10 ⁶	6,1x10 ⁻¹²	0,88	7,9x10 ⁻⁶	16
	200	4,2x10 ⁵	6,5x10 ⁻¹²	0,92	4,8x10 ⁻⁵	15
	250	2,1x10 ⁵	7,0x10 ⁻¹²	0,92	9,0x10 ⁻⁵	15
x = 0,10	0	3,2x10 ⁹	1,1x10 ⁻¹¹	0,91	9,4x10 ⁻⁹	37
	50	3,0x10 ⁹	1,2x10 ⁻¹¹	0,92	9,7x10 ⁻⁸	39
	100	1,3x10 ⁸	1,4x10 ⁻¹¹	0,90	2,2x10 ⁻⁷	44
	150	6,3x10 ⁶	1,5x10 ⁻¹¹	0,86	4,3x10 ⁻⁶	46
	200	1,6x10 ⁶	1,7x10 ⁻¹¹	0,87	1,6x10 ⁻⁵	50
	250	6,7x10 ⁵	1,8x10 ⁻¹¹	0,85	3,7x10 ⁻⁵	51

A partir dos dados mostrados na Tabela IX, é possível notar que a magnitude da desordem macroscópica do tipo β varia em torno de 0,80 a 0,97, caracterizando-se, respectivamente, uma desordem de 20% a 3%. Assim, para facilitar a visualização das demais grandezas mostradas na Tabela IX, apresenta-se nos gráficos da Fig. 62 o comportamento de R (Fig. 62a), σ_{dc} (Fig. 62b), C (Fig. 62c) e ϵ_r (Fig. 62d).

Figura 62 – Curvas de (a) R , (b) σ_{dc} , (c) C e (d) ϵ_r dos $\text{PDMS}_{1-x}\text{FNA}:\text{PANI}_x$, obtidas com a Eq. 2.10, referente à função de dispersão descrita no modelo de Davidson-Cole. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



De acordo com os resultados apresentados na Fig. 62 é possível notar que as curvas de R (Fig. 62a) e as curvas de σ_{dc} (Fig. 48b) descrevem o comportamento análogo a suas correspondentes grandezas experimentais, respectivamente, Z_{dc} , (Fig. 48a) e σ_{dc} (Fig. 48b). Isto demonstra a correlação entre os resultados experimentais e teóricos. As curvas de C (Fig. 62c), por sua vez, permaneceram, praticamente, entre 10^{-10} e 10^{-12} F; contudo, apresentaram uma pequena elevação para $x = 0,06$ e $x = 0,07$. Da mesma forma, as curvas de ϵ_r (Fig. 62d) também apresentaram uma sutil elevação para $x = 0,06$ e $x = 0,07$. Logo, os valores mínimos, em torno de $x = 0,06$ e $x = 0,07$, nas curvas de R (Fig. 62a) e de σ_{dc} (Fig. 48b) em correlação aos valores máximos observados, para esta mesma proporção de inclusões, nas curvas de C (Fig. 62c) e ϵ_r (Fig. 62d), demonstram que a pressão mecânica provavelmente induziu variações locais mais expressivas nas propriedades físicas destes compósitos, favorecendo-lhe uma heterogeneidade maior em termos da distribuição de tempos de relaxação. Além disso, a redução de R associada ao aumento de C pode estar relacionada ao aumento do número de conexões, comportamento comum para sistemas análogos a este [5, 6]. Ademais, tal processo de conexão favorece o contato entre inclusões colunares, aumentando a condutividade elétrica do compósito [29].

Embora os modelos fenomenológicos tenham apresentado resultados sobre as características elétricas dos materiais isolados e dos compósitos elastoméricos de forma satisfatória, estes não levam em consideração a natureza dos mecanismos dos processos de transporte de portadores de carga ao longo do volume dos compósitos. Para contribuir com este estudo, a seção a seguir descreve o comportamento elétrico dos materiais à luz dos mecanismos de transporte por condução *via saltos* (*hopping*), tal como proposto por Dyre em 1984 [41] e adaptado por Bianchi em 1999 [31].

6.1.2 Modelo para Condutividade Alternada

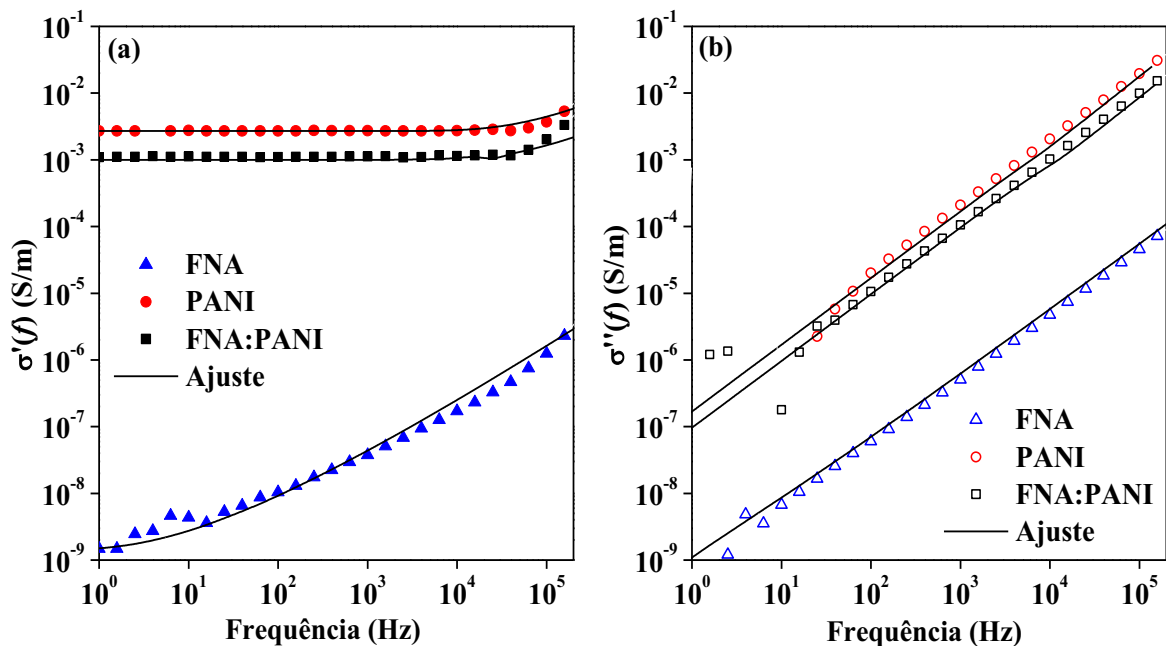
Esta seção apresenta o estudo dos mecanismos de condução destes sólidos desordenados à luz do modelo de saltos (*hopping*), usualmente empregado para polímeros condutores. Para tanto, de acordo com os resultados teórico-experimentais apresentados na seção 6.1.1 deste capítulo, nos quais a contribuição condutiva da PANI se sobrepõe às contribuições isolantes da FNA e do PDMS, e de acordo com os resultados apresentados nas referências [31, 41], assume-se aqui que tanto os compósitos $PDMS_{1-x}FNA:PANI_x$ como os sistemas isolados devem

obedecer ao modelo de Barreiras de Energia Livres Aleatórias (*Random Free Energy Barrier – RFEB*) atrelado a função dielétrica do tipo $\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon^*(\omega)$, como descrito no Cap. 2 (Eq. 15). Logo, por meio do RFEB mais o termo dielétrico mencionado, é possível somar as contribuições condutivas e dielétricas da FNA, da PANI e do PDMS. Assim, a expressão geral para a condutividade alternada é dada por:

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\ln\left(1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}}\right)} + i\omega\varepsilon_r\varepsilon_0 \quad (2.15)$$

onde $\sigma_{dc} = \sigma'(f \rightarrow 0)$, ω ($\omega = 2\pi f$), γ'_{\min} , ε_r e ε_0 são, respectivamente, a condutividade dc, a frequência mínima de saltos dos portadores de carga, a constante dielétrica e a permissividade elétrica dos sistemas investigados. Desta forma, a Fig. 63 mostra os gráficos de $\sigma'(f)$ vs f (Fig. 63a) e $\sigma''(f)$ vs f (Fig. 63b) referentes a FNA, a PANI e a FNA:PANI.

Figura 63 – Gráfico das condutividades (a) real, $\sigma'(f)$, e (b) imaginária, $\sigma''(f)$, em função da frequência f para FNA, PANI e FNA:PANI. As linhas cheias correspondem aos ajustes teórico-experimentais fornecidas pelo modelo RFEB.



De acordo com os gráficos da Fig. 63, é possível notar que o comportamento das componentes real (Fig. 63a) e imaginária (Fig. 63b), $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, dos sistemas isolados FNA, PANI e FNA:PANI apresenta comportamento típico de sólidos desordenados [23], pois as curvas teóricas e experimentais referentes a $\sigma''(f)$ descrevem uma dependência linear com frequência, para um gráfico do tipo $\log[\sigma''(f)]$ vs $\log(f)$ (Fig. 63b). As curvas de $\sigma'(f)$, por sua vez, apresentam um patamar proporcional às propriedades condutivas do material e, por este motivo, é observado um patamar maior para as curvas da PANI e da FNA:PANI (Fig. 63a). Além disso, ao final do patamar é possível notar que as curvas de $\sigma'(f)$ obedecem a uma lei de potência do tipo $\sigma'(f) \propto f^s$ ($0 \leq s \leq 1$) começando já em torno de 10 Hz, devido a suas características dielétricas, e iniciando-se em torno de 10^4 Hz para a PANI e FNA:PANI, por apresentarem uma maior contribuição em termos de condução elétrica. Assim, é possível concluir o modelo RFEB satisfatoriamente, ajustando as curvas de condutividade ac dos sistemas isolados.

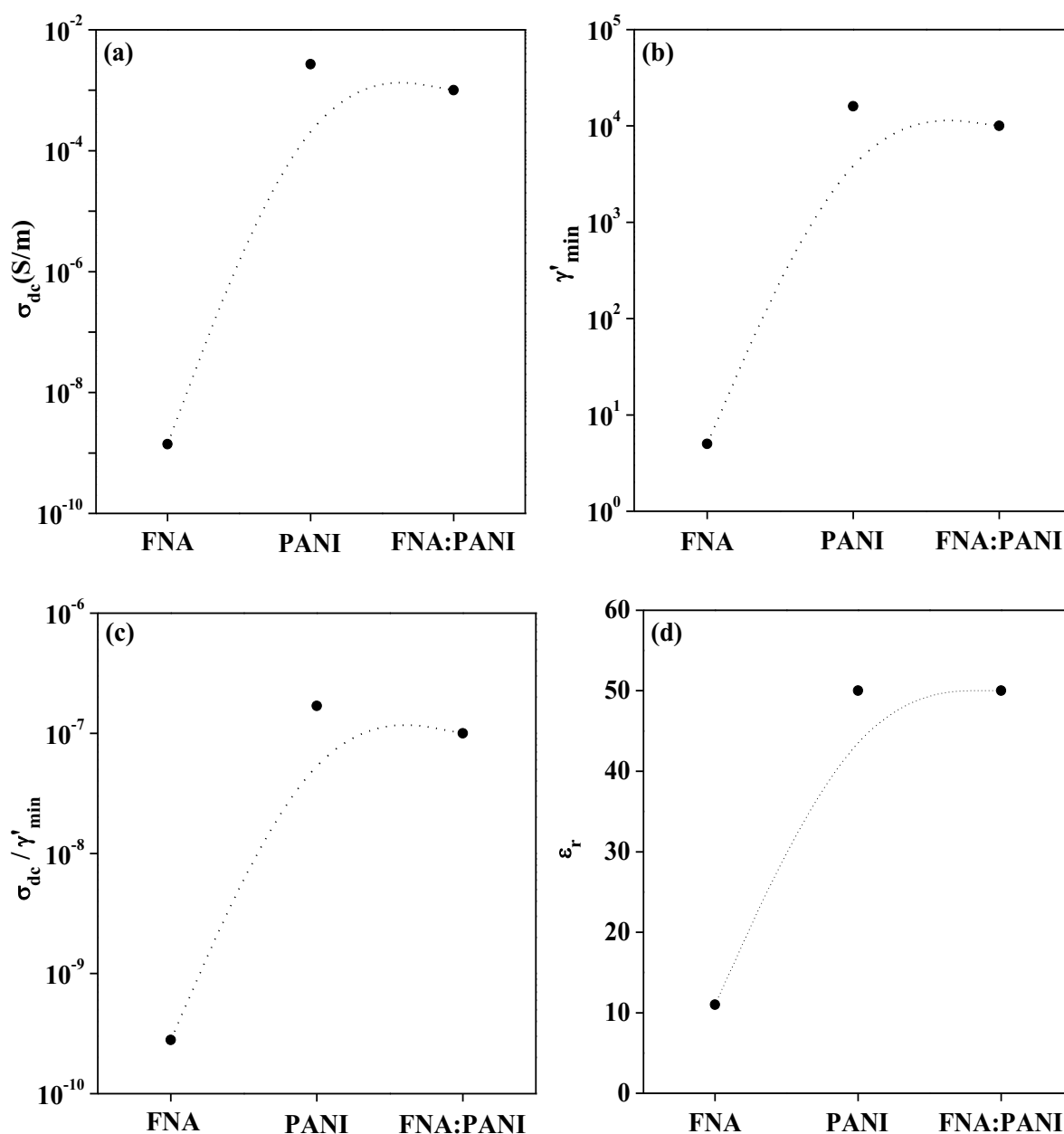
Observem-se na Tabela X os valores dos parâmetros teóricos da condutividade dc (σ_{dc}), da frequência mínima de saltos (γ_{min}), da razão $\sigma_{dc} / \gamma_{min}$ e da mesma forma da constante dielétrica (ϵ_r), necessários para os ajustes teóricos das componentes $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ da Fig. 63.

Tabela X – Parâmetros σ_{dc} , γ_{min} , σ_{dc}/γ_{min} e ϵ_r dos ajustes teórico-experimentais, utilizando-se o modelo RFEB.

Sistemas isolados	σ_{dc} (S/m)	γ'_{min} (rad/s)	$\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$	ϵ_r
FNA	$1,4 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-10}$	11
PANI	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-7}$	50
FNA:PANI	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-7}$	50

Para obter o comportamento descrito pelos parâmetros teóricos apresentados na Tabela X, observe as curvas da Fig. 64, respectivamente, para σ_{dc} (Fig. 64a), γ'_{min} (Fig. 64b), $\sigma_{dc} / \gamma'_{min}$ (Fig. 64c) e ϵ_r (Fig. 64d).

Figura 64 – Curvas dos parâmetros teóricos (a) σ_{dc} , (b) γ'_{min} , (c) $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ e (d) ϵ_r , obtidos a partir do ajuste teórico-experimental das FNA, PANI e FNA:PANI com auxílio da Eq. 2.16. As linhas tracejadas são para guiar os olhos.



Na Fig. 64 é possível notar que as curvas de σ_{dc} (Fig. 64a), bem como de γ'_{min} (Fig. 64b), assim como da razão $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ (Fig. 64c) e da mesma forma de ϵ_r (Fig. 64d), descrevem um aumento da FNA em relação às amostras PANI e FNA:PANI. Em princípio, pode-se assumir que os baixos valores observados para FNA devem-se, possivelmente, a suas significativas propriedades dielétricas. Por outro lado, os valores maiores observados para a PANI e a FNA:PANI podem estar relacionados a suas propriedades condutivas. Além disso, sabe-se que a σ_{dc} é proporcional à mobilidade dos portadores de cargas livres [26]. Em outras palavras, a σ_{dc}

do sistema depende da mobilidade dos portadores de cargas livres, μ_0 , da carga dos portadores, e , e da densidade dos portadores, η , conforme mostrado na relação:

$$\sigma_{dc} = \eta\mu_0 e \quad (2.17)$$

Assim, para haver condução é necessário que os portadores de cargas saltem barreiras de energias de potencial com alturas específicas que, por sua vez, influenciam nos valores de γ'_{min} , uma vez que os portadores precisam transpor tais barreiras para haver condução elétrica. Além disso, é razoável atribuir a altura da barreira como proporcional a energia potencial, conforme discutido na seção 2.3.2 do Cap. 2. Assim, torna-se razoável assumir que μ_0 depende de γ'_{min} . Desta forma, a razão $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ pode fazer referência à variação do número de portadores de carga ao longo do volume do sólido. Logo, é possível concluir que o comportamento observado nos gráficos da Fig. 64 está de acordo com o esperado, uma vez que o aumento dos parâmetros σ_{dc} , γ'_{min} e $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ em relação às FNA, PANI e FNA:PANI, nesta ordem, está atrelado à presença de cargas livres nas PANI e na superfície da FNA:PANI, uma vez que a polianilina no estado sal de esmeraldina é formada por uma banda de condução polarônica. Por outro lado, a FNA é formada basicamente por cargas ligadas, as quais dificultam a passagem de corrente elétrica. O aumento da ϵ_r , por sua vez, depende do armazenamento de cargas elétricas no sistema, o que neste caso também foi favorecido pela polianilina.

Os gráficos mostrados na Fig. 65 e na Fig. 66 correspondem às curvas experimentais e às teóricas obtidas com RFEB referentes às componentes $\sigma'(f)$ vs f e $\sigma''(f)$ vs f para os compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x com $x = 0,00$, Figs. 65 (a) e (b), $x = 0,04$, Figs. 65 (c) e (d), $x = 0,06$, Fig. 65 (e) e (f), $x = 0,07$, Fig. 66 (a) e (b), $x = 0,08$, Fig. 66 (c) e (d) e $x = 0,10$, Fig. 66 (e) e (f).

Figura 65 – Componentes $\sigma'(f)$ vs f e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, para $x = 0,00$ (a) e (b), $x=0,04$ (c) e (d) e $x=0,06$ (e) e (f). As linhas cheias são os ajustes teórico-experimentais usando o modelo RFEB.

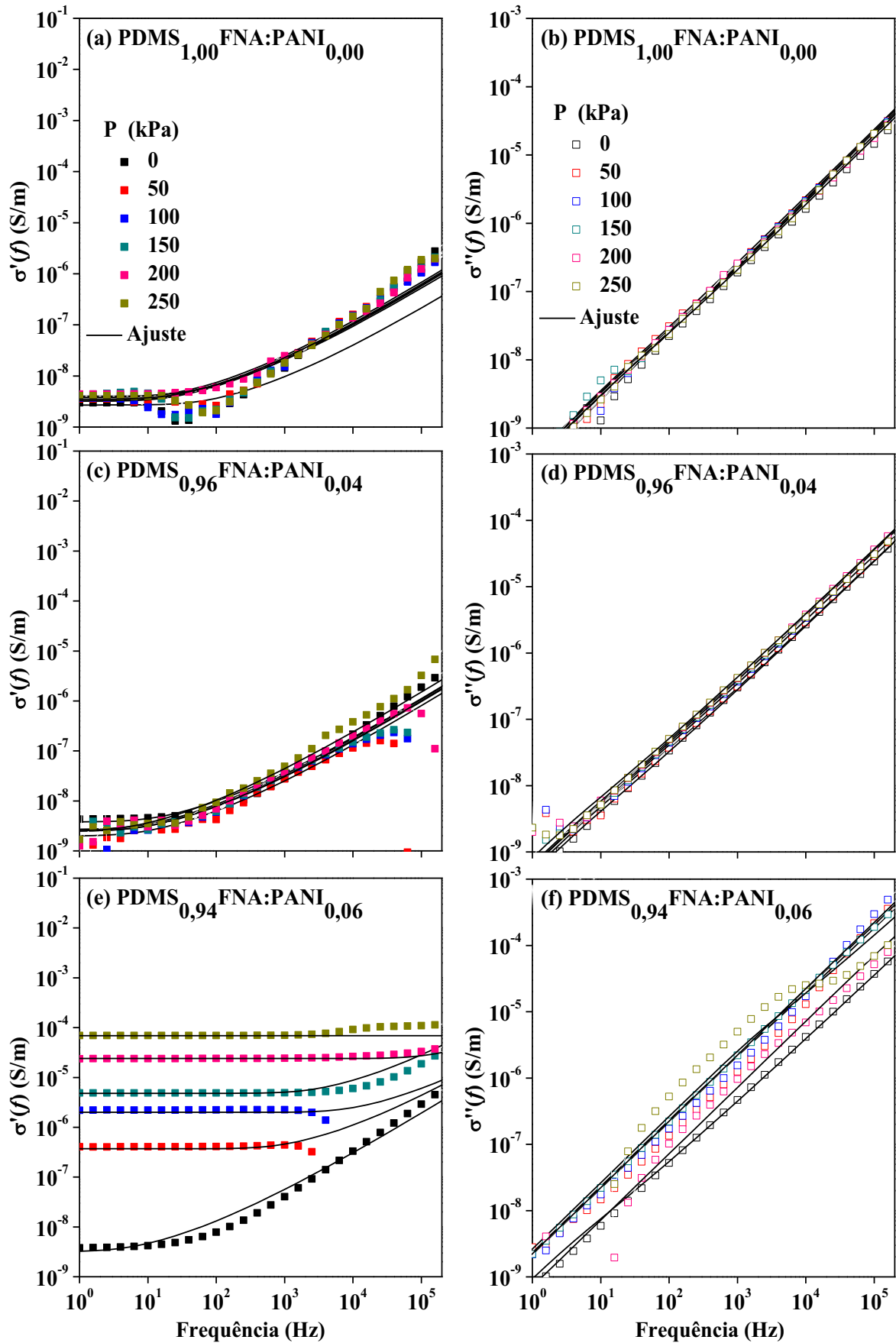
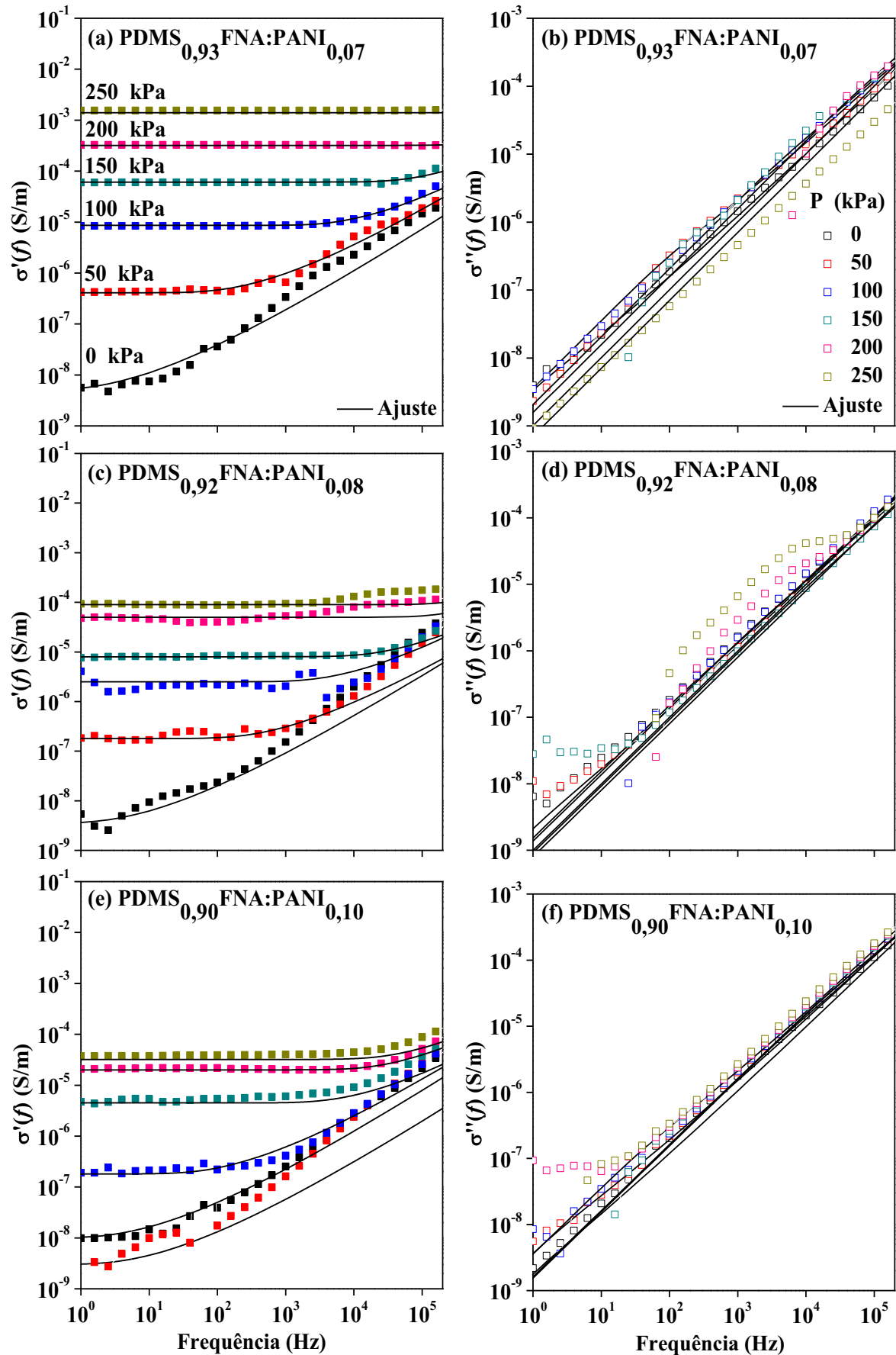


Figura 66 – Componentes $\sigma'(f)$ vs f e $\sigma''(f)$ vs f dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, para $x = 0,07$ (a) e (b), $x=0,08$ (c) e (d) e $x=0,10$ (e) e (f). As linhas cheias são os ajustes teórico-experimentais usando o modelo RFEB.



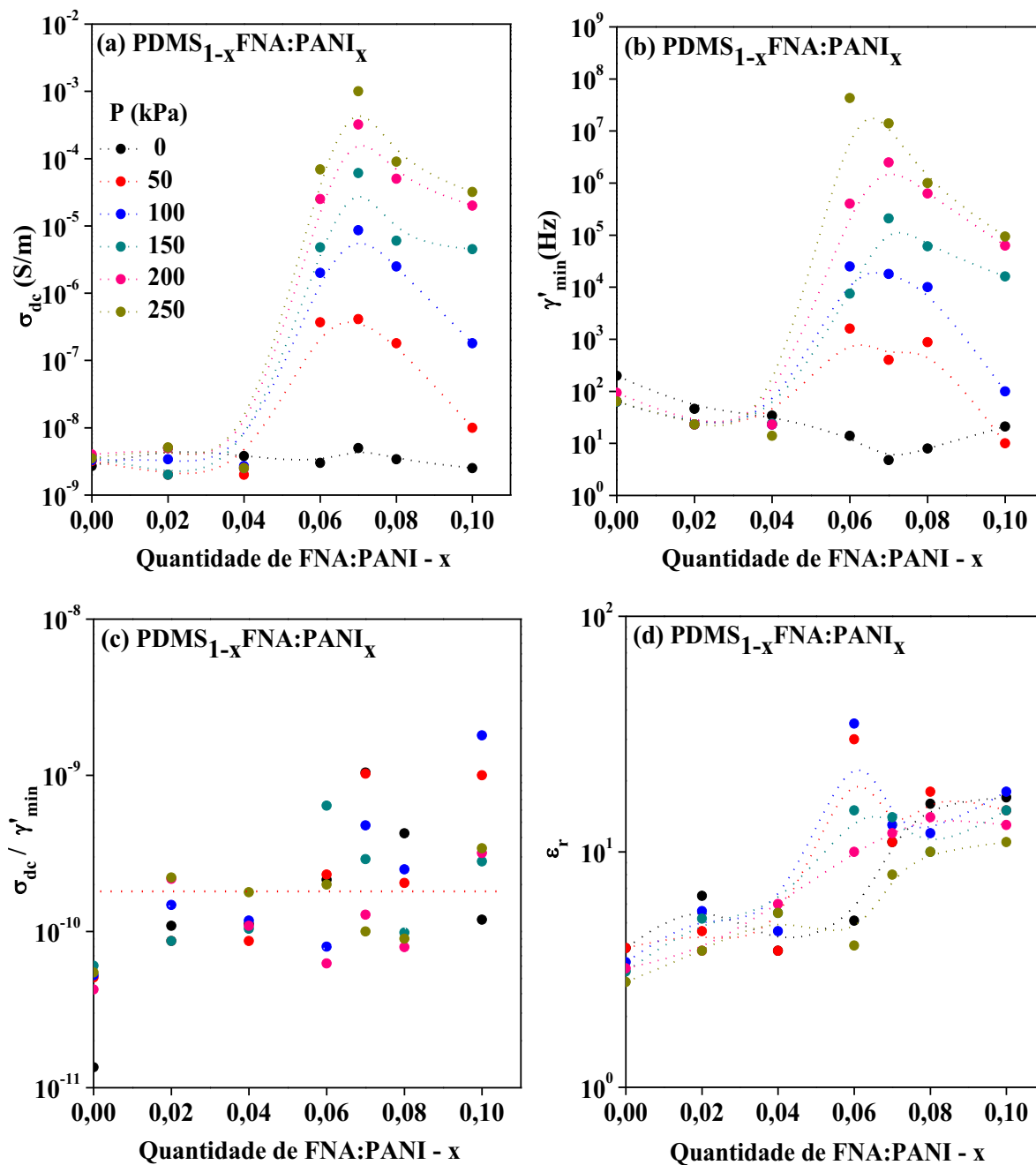
Nos gráficos da Fig. 65 e da Fig. 66 é possível notar que, para a faixa de frequência analisada, os ajustes teóricos por meio da Eq. 2.16, “ $\sigma'(\omega)_{\text{RFEB}} + i\omega\varepsilon_r\varepsilon_0$ ”, descreveram de modo satisfatório o comportamento previsto pelas componentes $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$. Ainda que sejam observadas pequenas dispersões em regime dc nas curvas de $\sigma'(f)$, bem como em baixas frequências nas curvas de $\sigma''(f)$. Além disso, as curvas de $\sigma'(f)$ para os sistemas com $x \geq 0,06$ em $P \geq 100$ kPa tratam-se de sistemas com maior nível de condução e, portanto, apresentam um platô proporcional a suas características condutivas e, por isso, tendem a um efeito Drude. Tal efeito dificulta a visualização do comportamento quase universal previsto pela condutividade ac. Como as curvas teóricas do modelo RFEB ajustam satisfatoriamente as curvas experimentais, é possível assumir que os sistemas elastoméricos submetidos a pressão mecânica são típicos sólidos desordenados. Logo, os valores dos parâmetros teóricos σ_{dc} , γ_{min} , $\sigma_{\text{dc}}/\gamma_{\text{min}}$ e ε_r , utilizados nos ajustes dos gráficos mostrados na Fig. 65 e na Fig. 66, são relacionados na Tabela XI.

Tabela XI – Parâmetros teóricos σ_{dc} , γ'_{min} , $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ e ϵ_r , obtidos com o modelo RFEB para o compósito PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, submetido a pressões de 0 a 250 kPa.

PDMS _{1-x} FNA:PANI _x	Pressão (kPa)	σ_{dc} (S/m)	γ'_{min} (rad/s)	$\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$	ϵ_r
x = 0,00	0	$2,7 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^2$	$1,4 \times 10^{-11}$	3,9
	50	$3,2 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^2$	$5,1 \times 10^{-11}$	3,9
	100	$3,3 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^2$	$5,2 \times 10^{-11}$	3,4
	150	$3,8 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^2$	$6,0 \times 10^{-11}$	3,1
	200	$4,0 \times 10^{-9}$	$9,4 \times 10^2$	$4,3 \times 10^{-11}$	3,2
	250	$3,5 \times 10^{-9}$	$6,4 \times 10^2$	$5,5 \times 10^{-11}$	2,8
x = 0,02	0	$5,0 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-10}$	6,5
	50	$2,0 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$8,7 \times 10^{-11}$	4,6
	100	$3,4 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$1,5 \times 10^{-11}$	5,6
	150	$2,0 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$8,7 \times 10^{-11}$	5,2
	200	$5,0 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$2,2 \times 10^{-10}$	3,8
	250	$5,1 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$2,2 \times 10^{-10}$	3,8
x = 0,04	0	$3,8 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-10}$	3,8
	50	$2,0 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$8,7 \times 10^{-11}$	3,8
	100	$2,7 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$1,2 \times 10^{-10}$	4,6
	150	$2,5 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^2$	$1,0 \times 10^{-10}$	5,5
	200	$2,5 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^2$	$1,2 \times 10^{-10}$	6
	250	$2,5 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^2$	$1,0 \times 10^{-10}$	5,5
x = 0,06	0	$3,0 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-10}$	5,1
	50	$3,7 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^3$	$2,3 \times 10^{-10}$	30
	100	$2,0 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^4$	$8,0 \times 10^{-11}$	35
	150	$4,8 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^4$	$6,4 \times 10^{-10}$	15
	200	$2,5 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^4$	$6,3 \times 10^{-11}$	10
	250	$6,9 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^6$	$2,0 \times 10^{-10}$	4
x = 0,07	0	$5,0 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^0$	$1,0 \times 10^{-9}$	11
	50	$4,1 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^{-9}$	11
	100	$8,6 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^4$	$4,8 \times 10^{-10}$	13
	150	$6,1 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^4$	$2,9 \times 10^{-10}$	14
	200	$3,2 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^5$	$1,3 \times 10^{-10}$	12
	250	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{-10}$	8
x = 0,08	0	$3,4 \times 10^{-9}$	8×10^0	$4,3 \times 10^{-10}$	16
	50	$1,8 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-10}$	18
	100	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^4$	$2,5 \times 10^{-10}$	12
	150	$6,0 \times 10^{-6}$	$6,1 \times 10^4$	$9,8 \times 10^{-11}$	10
	200	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^5$	$7,9 \times 10^{-11}$	14
	250	$9,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^6$	$9,0 \times 10^{-11}$	10
x = 0,10	0	$2,5 \times 10^{-9}$	$2,1 \times 10^2$	$1,2 \times 10^{-10}$	17
	50	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^{-10}$	15
	100	$1,8 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^2$	$1,8 \times 10^{-10}$	18
	150	$4,5 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^3$	$2,8 \times 10^{-10}$	15
	200	$2,0 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^4$	$3,2 \times 10^{-10}$	13
	250	$3,2 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^4$	$3,4 \times 10^{-10}$	11

Ainda a partir dos resultados teórico-experimentais obtidos com o modelo RFEB para os compósitos elastoméricos submetidos a pressão mecânica, a Fig. 67 apresenta as curvas referentes aos parâmetros teórico σ_{dc} (Fig. 67a), γ'_{min} (Fig. 67b), $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ (Fig. 67c) e ϵ_r (Fig. 67d).

Figura 67 – Curvas dos parâmetros teóricos (a) σ_{dc} , (b) γ'_{min} , (c) $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ e (d) ϵ_r , obtidos a partir do ajuste teórico-experimental nos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x submetidos as pressões de 0 a 250 kPa, utilizando o RFEB. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



De acordo com as curvas mostradas na Fig. 67, bem como os dados apresentados na Tabela XI, é possível notar que o comportamento da σ_{dc} dos ajustes (Fig. 67a) é equivalente aos valores da σ_{dc} obtidos experimentalmente (Fig. 37a). As curvas referentes a γ'_{min} , por sua vez, (Fig. 67b) descrevem comportamento análogo às curvas da σ_{dc} . Por outro lado, as curvas da razão $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ (Fig. 67c) mantiveram-se em torno de 10^{-10} , enquanto as curvas da ϵ_r (Fig. 67d) descrevem comportamento semelhante ao obtido por meio dos ajustes fenomenológicos (Fig.

62d). Portanto, o aumento da σ_{dc} (Fig. 67a) observado para $x > 0,04$ é proporcional à pressão aplicada, a qual possivelmente depende da mobilidade dos portadores de carga, μ_0 , e, portanto, está relacionada ao γ'_{min} , que, por sua vez, depende das energias das barreiras de potencial, as quais os portadores devem ultrapassar para que ocorra condução. Esta correlação explica o comportamento semelhante observado entre a σ_{dc} (Fig. 67a) e o γ'_{min} (Fig. 67b). Já a razão $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ faz referência a variações do número de portadores de cargas livres que saltam ao longo do volume do compósito elastomérico. Embora, a razão $\sigma_{dc}/\gamma'_{min}$ (Fig. 67c) apresente uma significativa variação, contudo, ao comparar essa variação com o aumento de σ_{dc} (Fig. 67a) de aproximadamente seis ordens de grandezas para $x = 0,07$ pode-se assumir que a esta variação é pequena. Assim, o aumento de σ_{dc} de $x > 0,04$, a partir de $P \geq 50$ kPa, deve-se a uma maior mobilidade dos portadores, que, por sua vez, são influenciadas pela pressão mecânica, e não pelo aumento do número dos portadores de carga.

O uso do modelo RFEB foi fundamental para a compreensão dos mecanismos de condução tanto dos compósitos quanto dos componentes isolados sob deformação mecânica. No entanto, para uma análise que leve em consideração tanto as propriedades geométricas, quanto os contrastes elétricos dos componentes presentes no compósito elastomérico, uma alternativa viável é o uso do modelo Generalização de Aproximação do Meio Efetivo (*Generalized Effective Medium Approximation – GEMA*) [43, 44].

6.2 MODELO SEMIEMPÍRICO DA TEORIA DE APROXIMAÇÃO DO MEIO EFETIVO

A investigação das propriedades elétricas de misturas macroscópicas com significativos contrastes elétricos, proporcionados pelas propriedades elétricas e dielétricas de seus respectivos componentes, requer, de forma geral, teorias amplas que, por sua vez, levem em consideração não apenas os valores e os comportamentos da sua condutividade elétrica e permissividade dielétrica, como também a forma e a razão (em massa) de seus componentes. Logo, para colaborar com este tema, neste capítulo o comportamento da condutividade elétrica ac e dc dos compósitos FNA:PANI/PDMS é investigado a partir da Generalização da Aproximação do Meio Efetivo (*Generalization of the Effective Medium Approximation – GEMA*) [44], que é própria para investigação da condutividade elétrica em misturas bifásicas que apresentam transição

isolante-metal típicas de sistema de percolação [56, 61], tal como apresentado no capítulo anterior deste trabalho. Não obstante, ainda nesta teoria, representada pela Eq. 2.16, que tem por base a teoria de Clausius-Mossoti, a universalidade da condutividade ac, do tipo $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, é representada por meio do parâmetro s , enquanto as propriedades “percolativas” e a forma das inclusões, ou FNA/PANI, no compósito, pelo parâmetro t . Por fim, o GEMA representa matematicamente a estrutura destes sistemas complexos, como é o caso do compósito PDMS_{1-x}FNA:PANI_x mostrado na ilustração da Fig. 68.

Figura 68 – Ilustração do compósito PDMS_{1-x}FNA:PANI_x a base de matriz de PDMS reforçada pelas inclusões e FNA:PANI. As setas vermelhas caracterizam que o compósito se encontra em regime de pressão mecânica, e, portanto, a sua resposta elétrica depende não só da proporção x , mas também da variação de P .

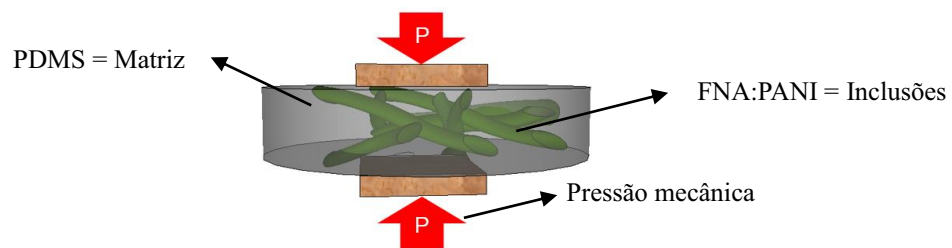


Imagem: Autor (2019).

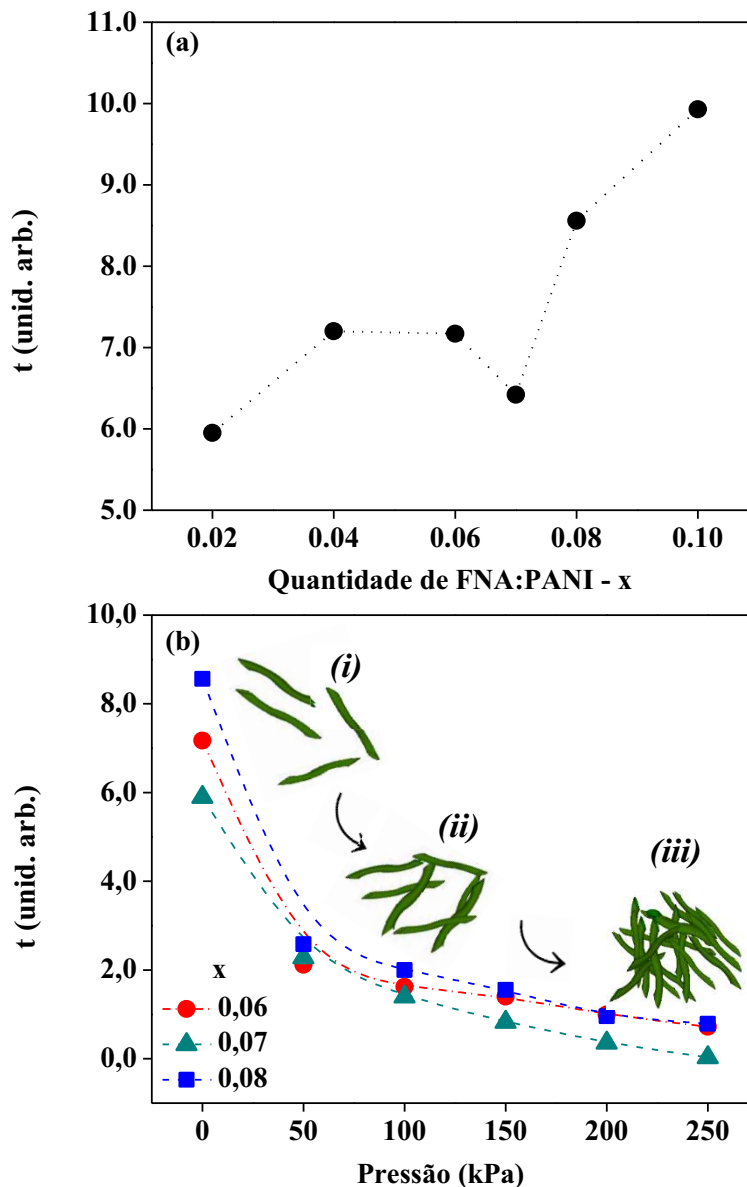
Na Fig. 68, é possível observar que as componentes, matriz e inclusões, estão relacionadas pela Eq. 2.16:

$$(1 - x) \frac{\sigma_M^s - \sigma_T^s}{\sigma_M^s + A\sigma_T^s} + (x) \frac{\sigma_I^t - \sigma_T^t}{\sigma_I^t + A\sigma_T^t} = 0 \quad (2.16)$$

onde x é a fração (em massa) de FNA:PANI na matriz de PDMS, σ_M é a condutividade dessa matriz, σ_I é a condutividade da FNA:PANI, σ_T é a condutividade total do sistema sob pressão, A é o parâmetro calculado a partir do limite de percolação, x_c , e, por fim, s e t são os expoentes relacionados ao comportamento da condutividade em função, respectivamente, da universalidade da condutividade alternada e da proporção de inclusões embebidas na matriz.

Para estabelecer o ajuste teórico-experimental dos resultados da condutividade elétrica do compósito PDMS_{1-x}FNA:PANI_x, com diferentes valores de x e submetidos a diferentes pressões (P), adotou-se o parâmetro $x_c = 0,04$, de acordo tanto com o resultado apresentado no gráfico da Fig. 37(a) (veja Cap. 5), quanto com os resultados prévios da literatura para sistemas com transição isolante-metal [16]. Por fim, o parâmetro $s \approx 0,6$ foi obtido diretamente do resultado apresentado na Figura 52 (ver Cap. 5), enquanto para regime dc, σ_M e σ_I são os valores experimentais do PDMS e FNA:PANI, respectivamente, iguais a $2,5 \times 10^{-9}$ S/m e a $1,1 \times 10^{-3}$ S/m. Por fim, os valores σ_T do compósito são extraídos das curvas mostradas na Figura 36 (ver Cap. 5). Dessa forma, a vantagem principal da aplicação deste modelo é o fato de que todos os parâmetros da Eq. 2.16 são extraídos diretamente dos resultados experimentais do compósito, exceto o parâmetro t . Além disso, sendo t o único parâmetro teórico de um modelo envolvendo tantas variáveis, ele ainda está ligado à forma das inclusões. Isso, necessariamente, viabiliza a investigação do comportamento experimental da condutividade dc e ac pelo modelo GEMA de forma sistemática e dentro de um cenário experimental conhecido. Conseqüentemente, a partir do ajuste dos resultados experimentais da condutividade dc e ac do compósito PDMS_{1-x}FNA:PANI_x da pela Eq. 2.16, é possível investigar o comportamento de t como função de x e P e, portanto, estabelecer a dependência da condutividade com a pressão em compósitos que apresentam transição metal-isolante. Os resultados iniciais da condutividade dc obtidos a partir desses ajustes são apresentados na Fig. 69, referentes às curvas de t em função da quantidade de inclusões x para $P = 0$ (Fig. 69a) e para $P > 0$ (Fig. 69b).

Figura 69 – Comportamento de t em regime dc. (a) t vs x e (b) t vs P para o sistema PDMS_{1-x}FNA:PANI_x. Os resultados foram obtidos com auxílio da Eq. 2.16. Neste ajuste, foram utilizados $s = 0,6$, $\sigma_M = 2,5 \times 10^{-9}$ S/m (σ_{dc} do PDMS), $\sigma_I = 1,1 \times 10^{-3}$ S/m (σ_{dc} da FNA:PANI) e para σ_T os valores mostrados nos resultados da Figura 36 (σ_{dc} dos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x submetidos de 0 a 250 kPa). Os índices (i), (ii) e (iii) indicam possíveis estágios de pressão, respectivamente, de 0 Pa, de 50 a 100 kPa e, por fim, 150 a 250 kPa. As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.

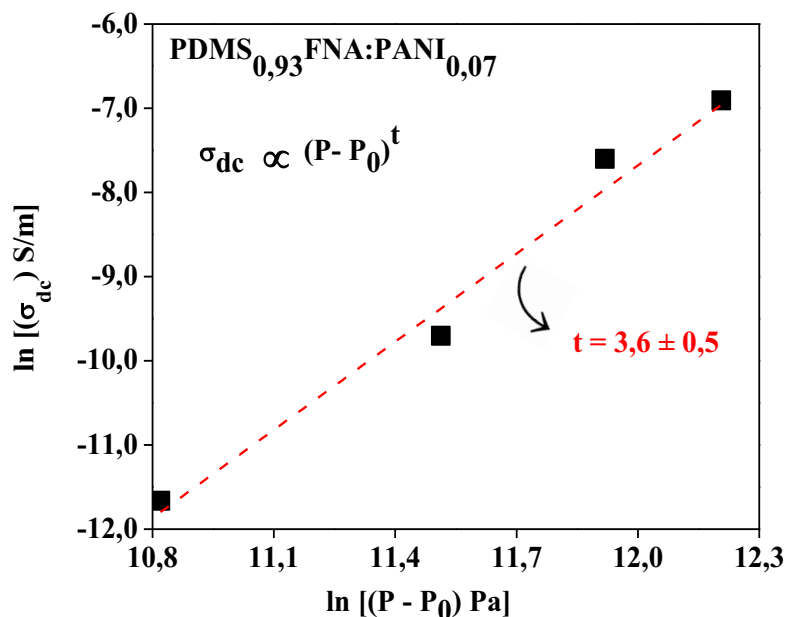


De acordo com a Fig. 69 é possível notar um aumento t em função da quantidade de FNA:PANI, representada por x , na matriz de PDMS (Fig. 69a). Este comportamento corrobora com os resultados da literatura [61], em que t é o parâmetro proporcional à quantidade de inclusões condutoras imersas em um sistema isolante. Além disso, as ilustrações que representam o comportamento das FNA:PANI sob compressão caracterizam possíveis estágios de interconexões facilitados por P , como discutido para os resultados experimentais mostrados

na Fig. 36a na seção 5.3.1 do Cap. 5. Ou seja, em um primeiro momento, estágio (*i*), quando o sistema se encontra isento de pressão, as inclusões estão afastadas e, portanto, o sistema encontra-se em uma zona isolante (Fig. 36a). No entanto, ao aplicar pressão, é possível considerar dois estágios de interconexões [49], de 50 a 100 kPa (estágio *ii*) e de 150 a 250 kPa (estágio *iii*), que caracterizam sensores de pressão de média e alta pressão. Logo, P pode ser tomado como um fator primordial por transformar um sistema isolante (Fig. 38a) em um sensor de pressão altamente sensível (Figura 38b), onde σ_{dc} aumenta significativamente em função de P . O fato de t diminuir em função de P está relacionado ao aumento das interconexões, que favorecem um caminho de condução mais eficiente e, portanto, mais condutor, transformando o compósito de isolante a “metálico”. Além disso, segundo Balberg 2017 [65], o valor $1,3 \leq t \leq 4,0$ para misturas metal-isolante é exatamente o valor encontrado para a condução apresentada na Fig. 69b para $P > 50$ kPa. Nesta mesma figura, observa-se que para o caso de $P = 0$ (Fig. 69a) e para os casos em que $P < 50$ kPa (Fig. 69a), independentemente dos valores de x , t está fora do limite estabelecido por Balberg. Isso demonstra que o compósito está longe de ser identificado como uma mistura binária metal-isolante próxima da percolação, como era de se esperar. Dito de outra forma, ao observar a curva da Fig. 38a, é possível notar que a faixa de pressão que compreende tais valores de t é de $50 \leq P \leq 100$ kPa. Por outro lado, t para $P < 0$ não se encontra na faixa estipulada por Balberg, uma vez que não há interconexão e, portanto, encontra-se em uma faixa isolante. Da mesma forma, para $150 \geq P \geq 250$ kPa, por mais que apresente maiores valores de σ_{dc} , apresenta valores de $t < 1$.

Geralmente, a percolação é observada onde a relação $\sigma \propto (x - x_c)^t$ é válida [3, 65]. Como apresentado na Figura 38a, σ_{dc} manteve-se em torno de 10^{-9} S/m em função do aumento de x . No entanto, o sistema proposto nesta pesquisa envolve no máximo 10% de inclusões condutoras na matriz isolante, e, possivelmente, devido a isso, os valores de t encontram-se menores do que os valores comumente observados na literatura [61, 65] para a faixa < 200 kPa. Logo, a pressão realizada no sistema foi fundamental para favorecer condução elétrica. Além disso, o compósito PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} apresentou ampla variação da condutividade elétrica na faixa de pressão estudada, ou seja, alta sensibilidade elétrica. A partir disso foi plotado o gráfico da Fig. 70, o qual relaciona $\ln(\sigma_{dc})$ vs $\ln(P - P_0)$.

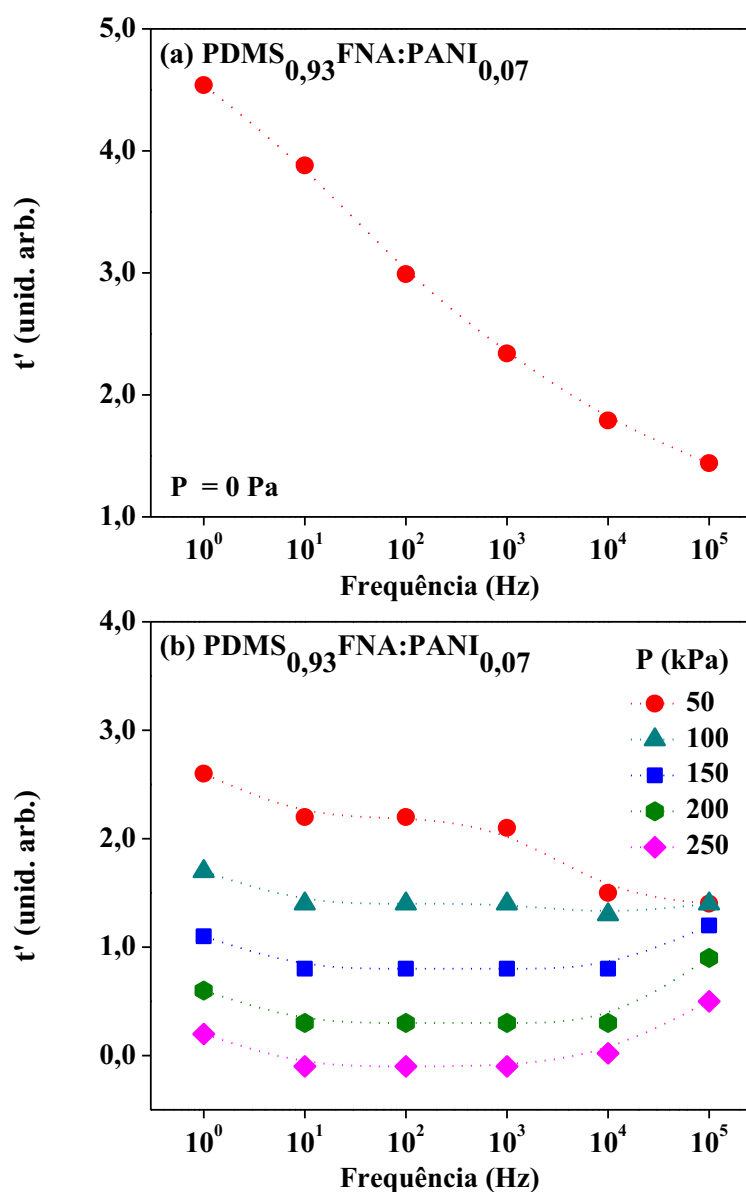
Figura 70 – Curva de $\ln(\sigma_{dc})$ vs $\ln(P - P_0)$ para $P_0 = 50$ kPa e $100 \leq P < 250$ kPa para PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}. A partir desta razão foi obtido $t = (3,6 \pm 0,5)$ e com isso observada a relação $\sigma_{dc} \propto (P - P_0)^t$.



No gráfico da Fig. 70 é possível notar um aumento linear de $\ln(\sigma_{dc})$ em função de $\ln[(P - P_0)]$. Assim, é possível considerar que a percolação neste sistema pode ser explicada pela relação $\sigma_{dc} \propto (P - P_0)^t$. Com isso, uma nova relação é terminada para t .

Também foi possível explorar o parâmetro t por meio de medidas ac para o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}. Para tanto, também foram considerados $x_c = 0,04$, $s = 0,6$ e $x = 0,07$, enquanto os valores de σ_M e σ_i correspondem aos dados da componente real da condutividade alternada, $\sigma'(f)$ em função de f , respectivamente, dos sistemas PDMS (Fig. 50a) e FNA:PANI (Fig. 44c). A partir de tais parâmetros, foi plotado o gráfico de t' em função de f , como mostra a Fig. 71. Esta análise está de acordo com a metodologia apresentada por Garne e colaboradores [61] para análise de misturas binárias. Finalmente, os valores de σ_T foram obtidos dos dados apresentados no gráfico da Fig. 51(a). Ressalta-se que para esta primeira análise foram considerados, nos ajustes da Eq. 2. 16, apenas os valores correspondentes à componente real da condutividade alternada, $\sigma'(f)$, em função das frequências, f , iguais a 1, 100, 1000, 10000 e 100000 Hz.

Figura 71 – Curva de t' vs f para o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} para (a) $P = 0$ kPa e (b) $50 < P < 250$ kPa. Tais ajustes foram feitos com auxílio da Eq. 2.16, sendo considerado os dados extraídos das curvas de $\sigma'(f)$ da FNA:PANI (Figura 44 c), do PDMS (Figura 50a) e do PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} (Figura 51a). As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



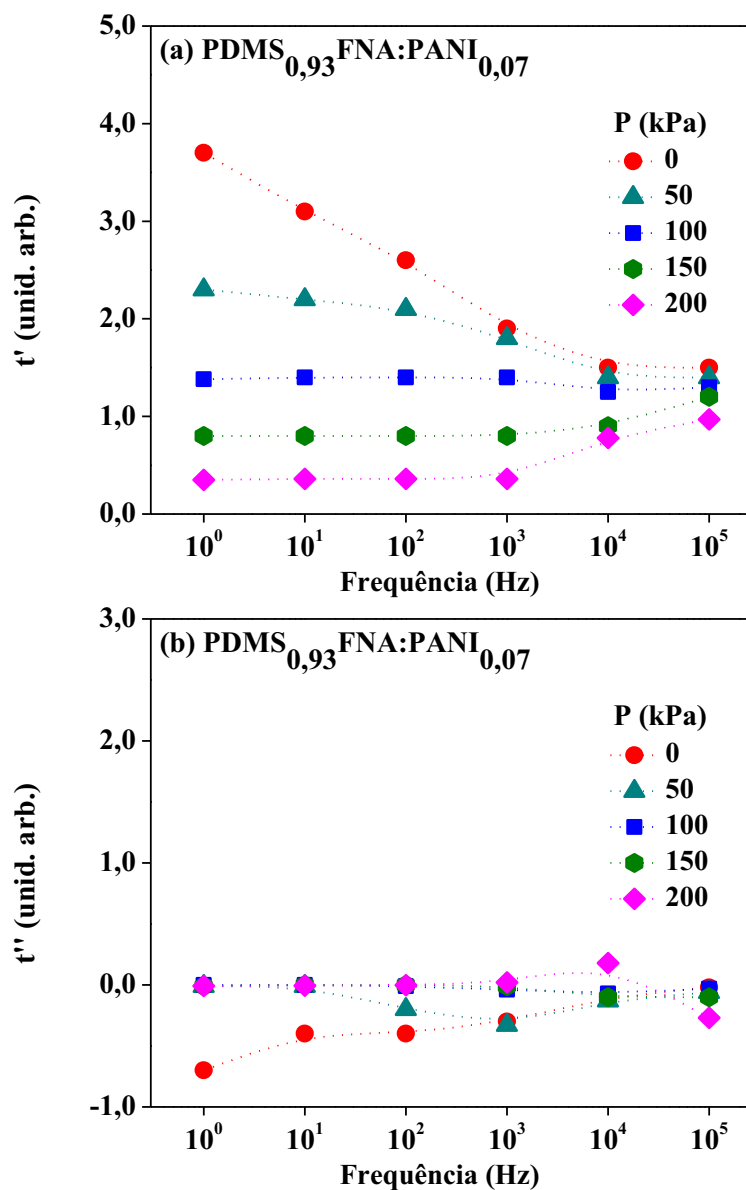
Nos resultados mostrados na Fig. 71 é possível notar para $P = 0$ (Fig. 71a) que t decresce de 4,57 a 1,44, apenas a partir de 10 Hz t passa a apresentar valores válidos para sistemas percolativos convencionais [65]. Já para $P > 0$ (Fig. 71b) é observado que as curvas praticamente independem de f ; além disso, para toda a faixa de frequência os valores de t são inversamente proporcionais a P . A literatura [61] demonstra que t não apresenta significativa dependência com f . Isso explica o platô presente nas curvas da Fig. 71(b).

No trabalho de Balberg [65], t é tomado como um parâmetro proporcional à

condutividade; contudo, Balberg trata em seu trabalho de sistemas percolativos convencionais [3], onde a condução é dominada por interconexões [29] que, por sua vez, devem-se ao aumento da quantidade de inclusões no volume do compósito. Entretanto, o gráfico da Fig. 71(b) demonstra que t diminuiu em relação ao aumento de P . Possivelmente, o fato de t diminuir em função de P pode estar relacionado ao aumento da condução elétrica no volume do compósito, ou seja, à medida que P aumenta, esta mistura heterogênea passa a descrever comportamento “percolativo” de sistemas metálicos formados por matrizes isolantes e inclusões metálicas de ferro e de aço inoxidável, os quais compreendem um intervalo $1 < t < 7$, segundo Garne e colaboradores [61]. Logo, é possível concluir que a compressão transformou um sistema aparentemente isolante em um sensor de pressão com alto desempenho elétrico.

Nos gráficos da Fig. 72 são apresentados os valores das componentes real e imaginária de t , sendo $t^* = t' + it''$, extraídos do ajustes da condutividade ac do sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} pela Eq. 2.16. Observa-se que não é usual a literatura apresentar os ajustes de t complexo. Porém, para analisar este parâmetro *via* Eq. 2.16, é imprescindível fazer tal colocação, uma vez que essa expressão utiliza grandezas complexas. Assim, em geral a literatura investiga apenas a componente real da condutividade, mas acaba, dessa forma, descaracterizando a componente imaginária na soma das contribuições condutivas e dielétricas efetivas. Para compreender o impacto dessa suposição, ou seja, a soma dessas contribuições efetivas, é que a Fig. 72 apresenta a análise de ambas as componentes, real e imaginária, de t . Para tanto, foram considerados novamente $x_c = 0,04$, $s = 0,6$ e $x = 0,07$, os valores de σ_M e σ_I correspondem aos dados das componentes real e da imaginária da condutividade alternada, $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, respectivamente, para os sistemas PDMS (Fig. 50a) e FNA:PANI (Fig. 44c). Para σ_T foram usados os dados apresentados nos gráficos das Figs. 51 (a) e (b). A partir destes dados foram obtidos valores de t' (Fig. 72a) *vs* f e t'' (Fig. 72b) *vs* f . Vale ressaltar que, devido a limitações do próprio *software*, não foi possível obter valores de t' e nem de t'' para $P = 250$ kPa, e por isso nos resultados apresentados são consideradas apenas as pressões de 0 a 200 kPa.

Figura 72 – Curvas de (a) t' vs f e (b) t'' vs f para o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} submetido a pressões de 0 a 200 kPa. Tais ajustes foram feitos com auxílio da Eq. 2.16 e considerando os dados extraídos das curvas de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$, referentes ao FNA:PANI (Figura 44 c), PDMS (Figura 50 a) e PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} (Figura 51a). As linhas tracejadas são apenas para guiar os olhos.



Dos resultados mostrados na Fig. 72, observa-se que os valores de t' (Fig. 72a) encontram-se na faixa estabelecida por Balberg [65], entre 0 e 4, enquanto os valores de t'' (Fig. 72b), por sua vez, são bem menores do que t' . Além disso, os valores de t' são similares aos valores de t' obtidos quando a Eq. 2.16 é analisada, desconsiderando-se a componente imaginária da condutividade (Fig. 71). Ou seja, este resultado demonstra que a componente imaginária, como estabelecido pelos resultados da literatura, pode ser desconsiderada na análise experimental da condutividade ac de compósitos binários a partir do modelo GEMA.

Outro resultado interessante que deve ser destacado da Fig. 72a é que, à medida que a frequência (f) aumenta, t tende ao valor mínimo estabelecido por Balberg para todas as pressões aplicadas. Como a frequência elétrica atua no sentido de confinar os portadores em uma região restrita, é de se esperar que a pressão atue no sentido de comprimir as fibras, enquanto a frequência de confinar os portadores em, por exemplo, uma única fibra. Estas, as fibras, por sua vez, passam a estar todas interligadas, contribuindo para estabelecer a conexão entre os eletrodos.

Portanto, os resultados obtidos dos ajustes da condutividade dc e ac dos compósitos PDMS_{1-x}FNA:PANI_x mostram que:

1. Todos os parâmetros apresentados na Eq. 2.16 são extraídos experimentalmente, exceto o parâmetro t . Este, por sua vez, está de acordo com o esperado pela forma das fibras;
2. As contribuições dielétricas e condutividade do PDMS, da FNA/PANI e do próprio compósito são extraídas diretamente dos resultados experimentais. Estes, por sua vez, obedecem aos modelos fenomenológicos de circuitos equivalentes (características condutivas e dielétricas) e ao modelo geral RFEB (mecanismo de salto com função dielétrica);
3. Tanto o ajuste da condutividade dc quanto o da componente real da condutividade ac pela GEMA estão de acordo entre si, mostrando, ainda, que a mistura binária tipicamente isolante-metal pode ser representada pelo regime percolativo e cuja condutividade das FNA/PANI obedecem a universalidade de s , tal como esperado pelo modelo RFEB;
4. Ao investigar as componentes real e imaginária da condutividade ac no compósito *via* GEMA para obter $t^* = t' + it''$ observa-se que $t' \gg t''$ para todas as frequências investigadas.
5. Ao investigar a evolução de t com a frequência para diferentes pressões, observa-se que a pressão tende a tornar o parâmetro t independente de P e de f .
6. A frequência tende a confinar os portadores em, por exemplo, uma fibra, enquanto a pressão as suas interconexões mais efetivas.

Por fim, considera-se que os resultados apresentados ao longo deste capítulo contribuem para a literatura por destacarem, pela primeira vez, a análise da condutividade ac de compósitos

binários isolante-condutor à luz da GEMA, e levando-se em consideração as características de um novo sensor flexível a base de material ativo polimérico condutor.

6.3 DISCUSSÃO PARCIAL DOS RESULTADOS

As FNA, PANI, FNA:PANI e PDMS_{1-x}FNA:PANI_x são típicos sólidos desordenados [30, 41], e por isso podem ter sua desordem macroscópica representada por funções de distribuição de tempos de relaxação referentes aos modelos Cole-Cole e Davidson-Cole, respectivamente. Em outras palavras, foi possível notar que a distribuição dos mecanismos de relaxação escolhidos para representar as componentes (FNA, PANI, FNA:PANI) é do tipo simétrico. Porém, com a inserção da matriz da PDMS e realização da pressão mecânica (PDMS_{1-x}FNA:PANI_x) a desordem evoluiu para uma dispersão do tipo assimétrico.

Outro aspecto explorado foi o estudo da desordem por meio da teoria de saltos, desenvolvida por Dyre em 1988 [25]. Os resultados obtidos demonstraram (Fig. 67b) que a frequência mínima de saltos, γ'_{\min} , é favorecida pela pressão mecânica. Tal resultado encontra-se em conformidade com os resultados experimentais apresentados nos gráficos da Fig. 36 e da Fig. 37, os quais demonstram que o domínio da condutividade é resultado do contato entre inclusões [29], neste caso, as FNA:PANI. Da mesma forma, os resultados apresentados no gráfico que relaciona a razão $\sigma_{dc}/\gamma'_{\min}$ em função da proporção de inclusões, x (Fig. 37c), mostra que o aumento da condutividade se deve não ao aumento do número de portadores de carga, mas sim ao aumento *hopping* destes portadores.

Por meio dos modelos fenomenológicos e do RFEB foi possível separar os efeitos condutivos e dielétricos, bem como determinar quais são contribuições isoladas da PANI, da FNA e do PDMS nas propriedades elétricas do compósito elastomérico. Neste caso, assume-se que a condução do compósito é governada pela polianilina, enquanto a contribuição dielétrica, por sua vez, é dominada pela soma das contribuições de tais materiais. Contudo, estes modelos não fornecem indicativos claros de como a mistura, inclusões FNA:PANI em PDMS, influencia na condução e nas propriedades elétricas do compósito.

Segundo Balberg [65], a relação $\sigma \propto (x - x_c)^t$ representa o processo de percolação em misturas bifásicas [43], onde x caracteriza a proporção de partículas dispersas aleatoriamente

numa rede de percolação [100], x_c é o limite de percolação e t é o parâmetro universal da percolação [61]. De acordo com tal relação, a condutividade do sistema deve ser dominada por interconexões, geralmente, favorecidas pelo aumento de inclusões [29]. No entanto, o comportamento observado no gráfico (Fig. 36a), o qual relaciona a σ_{dc} como função da proporção do aumento das FNA:PANI em matriz PDMS, não apresentou variação significativa da σ_{dc} , possivelmente por ser uma quantidade pequena de inclusões ($x \leq 10\%$). Desta forma, pode-se concluir que a relação $\sigma \propto (x - x_c)^t$ não é válida para os sistemas elastoméricos fabricados neste trabalho. Entretanto, em uma segunda análise, foi possível notar que a pressão favoreceu o aumento da condutividade elétrica, conforme observado no gráfico de percolação da Fig. 37(a). Da mesma forma, os ajustes usando a Equação 2.16 do GEMA possibilitaram obter para $P > 0$ valores de t entre 3 e 1 para a faixa de pressão de 50 a 150 kPa, conforme mostrado no gráfico da Fig. 69(a). Em seguida, foi obtido $t = 3,6$ por meio do ajuste linear nos gráficos da Fig. 69(b), onde foi possível considerar a relação $\sigma_{dc} \propto (P - P_0)^t$. Esta relação, por sua vez, correlaciona a percolação como resultado da pressão aplicada, principalmente, para sistemas com baixa densidade de inclusões.

A Tabela XIII apresenta as principais contribuições fornecidas pelos modelos teórico-experimentais explorados ao longo deste capítulo, além das “falhas” de cada modelo, as quais servem de justificativa para o uso do modelo seguinte.

Tabela XII – Relação das principais contribuições e desvantagens entre os modelos fenomenológicos, RFEB e GEMA usados no estudo das propriedades físicas dos compósitos e de suas componentes.

Modelos	Contribuições	Desvantagens
Fenomenológicos	Representaram a desordem macroscópica dos sistemas isolados e dos compósitos por funções de distribuição dos modelos, respectivamente, Cole-Cole e Davidson-Cole.	Não investigam os mecanismos de condução responsáveis pela condutividade elétrica.
	Permitiram o estudo isolado dos componentes usados nos compósitos elastoméricos.	
RFEB + $i\omega\epsilon_0\epsilon_r$	Possibilitou prever que os sistemas poliméricos investigados descrevem comportamento universal de típicos sólidos desordenados de acordo com a relação $\sigma(\omega) \propto \omega^s$.	Investiga os mecanismos de condução; contudo, não considera as características e/ou propriedades das misturas envolvidas.
	Possibilitou associar o aumento da condutividade elétrica como função da pressão mecânica, sendo proporcional a resistência de contato e , portanto, de γ'_{min} .	
GEMA	Representou matematicamente a estrutura do sistema PDMS _{1-x} FNA:PANI _x .	Não foi possível notar nenhuma desvantagem para justificar o uso de um quarto modelo.
	Favoreceu a associação de P com a percolação, por meio da relação $\sigma_{dc} \propto (P - P_0)^t$.	
	Forneceu suporte para investigar $t^* = t' + i t''$.	

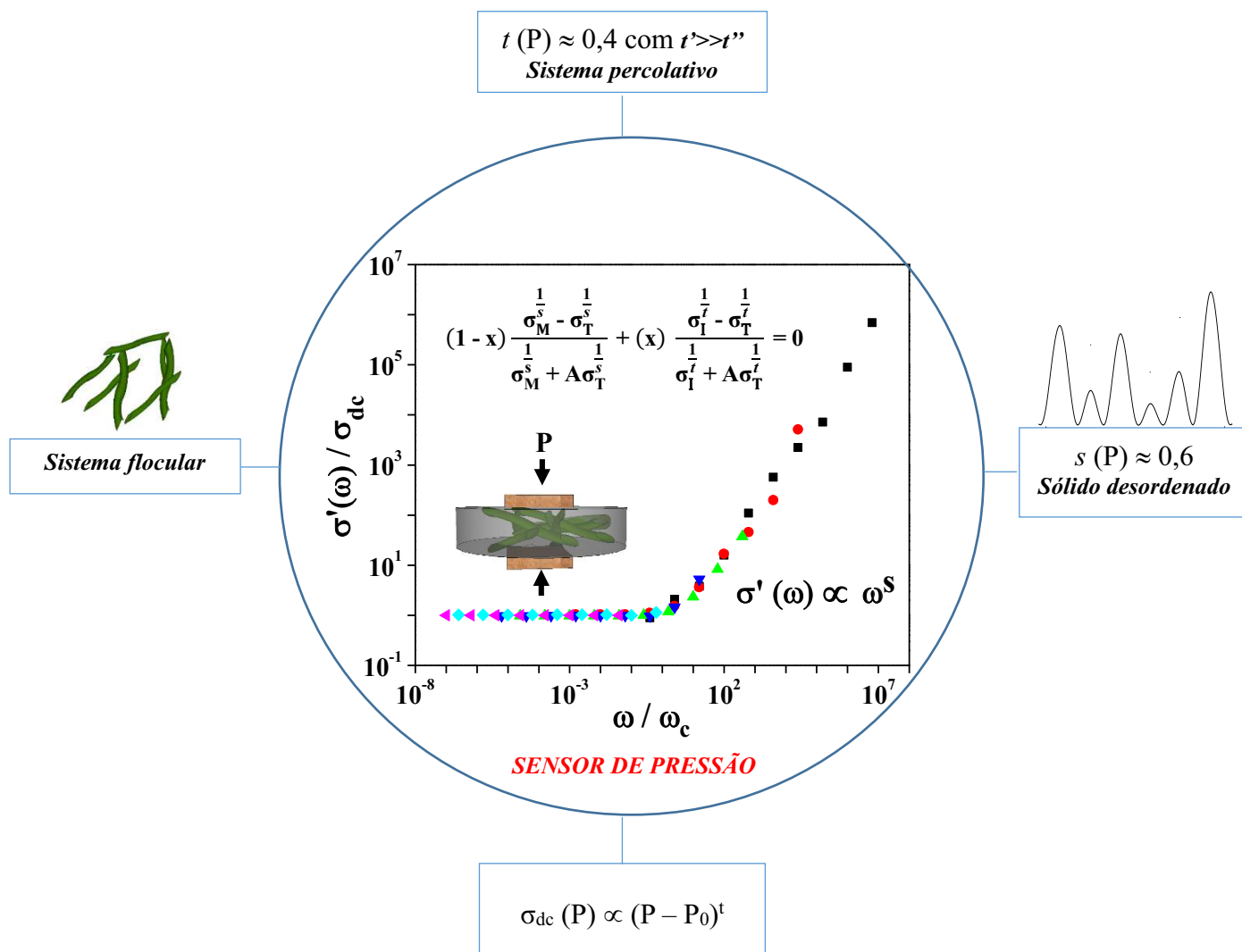
Capítulo 7

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados os efeitos da pressão mecânica nas propriedades elétricas ac de compósitos elastoméricos bifásicos, fabricados a base de FNA:PANI embebidas em PDMS. Componentes previamente escolhidas com base em suas propriedades intrínsecas (ex: condução, forma, força e flexibilidade), disponibilidade ilimitada, citações em referências científicas, facilidade de confecção e baixo custo. Da mesma forma, foram escolhidas estrategicamente técnicas de caracterizações morfológicas, elétricas e mecânicas, a partir das quais ficou evidente a contribuição da pressão mecânica para a condução elétrica nestes sistemas elastoméricos, formados por baixa densidade de inclusões condutoras dispersas em matriz isolante. No entanto, o compósito PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} foi o que apresentou maior eficiência elétrica em função da pressão aplicada, e por isso ele foi o escolhido como o protótipo de sensor de pressão. Isto demonstra que, embora o objetivo central deste estudo tenha sido compreender as propriedades elétricas como resultado da deformação mecânica, a obtenção de um dispositivo elétrico eficiente também foi alcançada, conforme abordado na seção 5.4 do Cap. 5. O sensor de pressão desenvolvido aqui não apresenta sensibilidade significativa para baixas pressões (< 50 kPa), como ocorre com os sensores convencionais; contudo, ele ultrapassa a faixa de operação de tais sensores orgânicos.

Ademais, somente com auxílio da teoria de modelos teóricos específicos às características dos sistemas experimentais investigados foi possível obter uma melhor compreensão a respeito dos parâmetros intrínsecos responsáveis pela condução elétrica do sistema PDMS_{1-x}FNA:PANI_x e de suas componentes isoladas. Para tanto, observe-se a Fig. 73, que representa as principais contribuições obtidas com o auxílio da análise dos modelos teórico-experimentais.

Figura 73 – Gráfico da razão $\sigma'(\omega)/\sigma_{dc}$ vs ω/ω_c para o sistema PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07}, submetidos a pressões de 0 a 250 kPa. No gráfico também são apresentados os valores obtidos para t e s .



O gráfico mostrado na Fig. 73 representa a independência de s como função de P , e que t se encontra na faixa característica de misturas metal-isolante, conforme determinado na literatura.

Além das conclusões mencionadas acima, bem como as contribuições mostradas no gráfico da Fig. 73, foram observadas ao longo do trabalho outras características gerais, a saber:

- i.* Facilidade de obtenção ou preparação dos materiais poliméricos (PANI, FNA e PDMS) para a confecção dos compósitos;

- ii.** A aquisição de um revestimento polimérico contínuo, favorecida pela síntese de polimerização química da PANI, a qual forneceu à FNA, após o revestimento, uma σ_{dc} igual a $1,0 \times 10^{-3}$ S/m, equivalente à da PANI;
- iii.** Em termos de tempo de desdopagem, a da FNA:PANI apresentou maior eficiência comparada à da PANI;
- iv.** O sensor de pressão desenvolvido foi submetido um terceiro regime de pressão (150 – 250 kPa), até então não mencionado na literatura;
- v.** A ausência de efeitos de eletrodos e/ou interface nas curvas das medidas de corrente vs tensão e espectroscopia de impedância forneceu aos sistemas maior sensibilidade elétrica, uma vez que as respostas elétricas estavam associadas a uma camada ativa;
- vi.** O fato de as curvas $Z'(f)$ e $Z''(f)$ não terem sido ajustadas pelo modelo de Debye conferiu aos sistemas caráter desordenado. Além disso, a adequação do compósito FNA:PANI com o ajuste Cole-Cole caracterizou-o como material desordenado representado por uma desordem do tipo gaussiana. Contudo, ao misturar as FNA:PANI com PDMS foi observada uma desordem do tipo lorentiziana;
- vii.** Os ajustes teórico-experimentais obtidos com o RFEB, bem como a obtenção de $s \approx 0,6$, evidenciam que os sistemas elastoméricos como função da pressão mecânica são típicos sólidos desordenados e, portanto, encontram-se em conformidade com o princípio universal da condutividade alternada;
- viii.** Com os resultados das medidas elétricas observou-se uma nítida dependência do aumento da condutividade e da frequência mínima de saltos em função da pressão;
- ix.** A partir do GEMA foi possível determinar uma nova relação, a $\sigma_{dc} \propto (P - P_0)^t$, que não só explica a percolação como função da pressão, como também se aplica a sistemas com baixa taxa de proporção de inclusões ($< 10\%$);
- x.** O GEMA possibilitou uma investigação pioneira de t^* em função de P e com isso demonstrou que $t'' \ll t'$ e, portanto, t' fornece maior contribuição na condução de um sistema percolativo.

Para trabalhos futuros, algumas possibilidades interessantes seriam dar continuidade às investigações das medidas elétricas no referido sensor de pressão, mas considerando para a análise uma série de outras variáveis, como, por exemplo, o controle do tamanho das inclusões, o uso de FNA:PANI com diferentes níveis de condução, bem como explorar outras formas de deformação, além da pressão, procurando-se, dessa forma, uma melhor compreensão dos mecanismos de transporte no volume deste sistema elastomérico. Outra possibilidade

interessante é a investigação mais ampla do funcionamento do compósito PDMS_{0,93}FNA:PANI_{0,07} como dispositivo eletrônico.

REFERÊNCIAS

- [1] R. F. Couto, J. D.; Santos, M.C.; Bianchi, “Exploring the universality of the alternating conductivity of disordered materials using Gaussian distribution of activation energies”, *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 4, p. 46302, 2019.
- [2] M. C. Santos, A. G. C. Bianchi, D. M. Ushizima, F. J. Pavinatto, and R. F. Bianchi, “Ammonia gas sensor based on the frequency-dependent impedance characteristics of ultrathin polyaniline films”, *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 253, pp. 156-164, 2017.
- [3] L. S. Cardoso, G. E. Gonçalves, D. H. F. Kanda, R. F. Bianchi, and H. N. Nagashima, “Charge transport in conjugated polymer–semiconductor nanoparticle composite near the percolation threshold”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 123, no. 12, pp. 1-9, 2017.
- [4] J. Zhou and G. Lubineau, “Improving electrical conductivity in polycarbonate nanocomposites using highly conductive PEDOT/PSS coated MWCNTs”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 6189-6200, 2013.
- [5] J. Zhou, I. Aguilar Ventura, and G. Lubineau, “Probing the role of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) -coated multiwalled carbon nanotubes in the thermal and mechanical properties of polycarbonate nanocomposites”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 9, pp. 3539-3549, 2014.
- [6] I. A. Ventura, J. Zhou, and G. Lubineau, “Investigating the Inter-Tube Conduction Mechanism in Polycarbonate Nanocomposites Prepared with Conductive Polymer-Coated Carbon Nanotubes”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 1-5, 2015.
- [7] J. P. F. Santos, M. Arjmand, G. H. F. Melo, K. Chizari, R. E. S. Bretas, and U. Sundararaj, “Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes”, *Mater. Des.*, vol. 141, pp. 333-341, 2018.
- [8] H. Park *et al.*, “Stretchable Array of Highly Sensitive Pressure Sensors Consisting of Polyaniline Nanofibers and Au-Coated Polydimethylsiloxane Micropillars”, *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9974-9985, 2015.
- [9] C. Pang *et al.*, “A flexible and highly sensitive strain-gauge sensor using reversible interlocking of nanofibres”, *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 9, pp. 795-801, 2012.

- [10] X. Zang, Y. Jiang, X. Wang, X. Wang, J. Ji, and M. Xue, "Highly sensitive pressure sensors based on conducting polymer-coated paper", *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 273, no. June, pp. 1195-1201, 2018.
- [11] N. Koch, "Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces", *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 10, pp. 1438-1455, 2007.
- [12] V. Erokhin, T. Berzina, and M. P. Fontana, "Hybrid electronic device based on polyaniline-polyethyleneoxide junction", *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 6, p. 64501, 2005.
- [13] M. C. Santos, M. L. Munford, and R. F. Bianchi, "Influence of NiCr/Au electrodes and multilayer thickness on the electrical properties of PANI/PVS ultrathin film grown by Lbl deposition", *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 177, no. 4, pp. 359-366, 2012.
- [14] R. F. Bianchi, H. N. Da Cunha, R. M. Faria, G. F. L. Ferreira, and J. M. G. Neto, "Electrical studies on the doping dependence and electrode effect of metal-PANI-metal structures", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 9, pp. 1437-1443, 2005.
- [15] M. O. Diniz, A. F. Golin, M. C. Santos, R. F. Bianchi, and E. M. Guerra, "Improving performance of polymer-based ammonia gas sensor using POMA/V2O5 hybrid films", *Org. Electron.*, vol. 67, pp. 215-221, 2019.
- [16] D. S. McLachlan, "Analytical functions for the dc and ac conductivity of conductor-insulator composites", *J. Electroceramics*, vol. 5, no. 2, pp. 93-110, 2000.
- [17] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 20, pp. 289-305, 1992.
- [18] L. Wang, C. Xu, and Y. Li, "Piezoresistive response to changes in contributive tunneling film network of carbon nanotube/silicone rubber composite under multi-load/unload", *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 189, pp. 45-54, 2013.
- [19] L. M. Mapa, A. F. Golin, C. C. Costa, Costa, and R. F. Bianchi, "The use of complex impedance spectroscopy measurements for improving strain sensor performance", *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 293, pp. 101-107, 2019.
- [20] H. H. Kristensen and C. Wathes, "Ammonia and poultry welfare: a review", *Worlds. Poult. Sci. J.*, vol. 56, no. 3, pp. 235-245, 2000.

- [21] D. R. Pehlke, D. Pavlidis, and S. Member, "Evaluation of the factors determining HBT high-frequency performance by direct analysis of S-parameter data", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 40, no. 12, pp. 2367-2373, 1992.
- [22] J. Macdonald and E. Barsouk, "Impedance spectroscopy", *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 20, pp. 289-305, 1992.
- [23] J. C. Dyre and T. B. Schrøder, "Universality of ac conduction in disordered solids", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, no. 3, pp. 873-892, 2000.
- [24] M. Pollak and T. H. Geballe, "Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon", *Phys. Rev.*, vol. 122, no. 6, pp. 1742-1753, 1961.
- [25] J. C. Dyre, "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids", *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 2456-2468, 1988.
- [26] C. M. Lepienski, R. M. Faria, and G. F. Leal Ferreira, "Alternating current conductivity in doped and undoped poly(o-methoxyaniline)", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 14, pp. 1906-1908, 1997.
- [27] J. M. G. Neto, G. F. Ferreira, J. R. S. Júnior, H. N. Cunha, I. F. Dantas, R. F. Bianchi. "Complex Conductance of Carnauba Wax/Polyaniline Composites" *Brazilian Journal of Physics.*, vol. 33, no 2, pp 371-375, 2003.
- [28] G. Psarras, "Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites", *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, pp. 1545-1553, 2006.
- [29] W. S. Bao, S. A. Meguid, Z. H. Zhu, and G. J. Weng, "Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites", *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 9, p. 93726, 2012.
- [30] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers", *Polymer (Guildf.)*, vol. 8, pp. 161-210, 1967.
- [31] R. F. Bianchi, G. F. Leal Ferreira, C. M. Lepienski, and R. M. Faria, "Alternating electrical conductivity of polyaniline", *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 9, pp. 4602-4607, 1999.
- [32] S. K. Clark and K. D. Wise, "Pressure Sensitivity in Anisotropically Etched Thin-

- Diaphragm Pressure Sensors”, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 26, no. 12, pp. 1887-1896, 1979.
- [33] M. Xu, Y. Gao, G. Yu, C. Lu, J. Tan, and F. Xuan, “Flexible pressure sensor using carbon nanotube-wrapped polydimethylsiloxane microspheres for tactile sensing”, *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 284, pp. 260-265, 2018.
- [34] P. Debye, “Polar Molecules”, *New Your Chim. Cataclog Co.*, vol. 94, 1929.
- [35] R. H. Cole, Kenneth S. Cole, “Dispersion and Absorption in Dielectrics”, *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 817, pp. 341-351, 1941.
- [36] R. . Davidson, D. W. Cole, “Dielectric-Relaxation in Glycol, and n-Propanol”, *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1484-1490, 1951.
- [37] T. Weiland, “On the numerical solution of Maxwell’s equations and applications in the field of accelerator physics”, *Part. Accel.*, vol. 15, no. DESY-84-006, pp. 245-292, 1984.
- [38] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [39] H. Böttger and V. V. Bryksin, “Hopping conductivity in ordered and disordered solids (I)”, *Phys. Status Solidi*, vol. 78, no. 1, pp. 9-56, 1976.
- [40] J. C. Dyre, “Universal low-temperature ac conductivity of macroscopically disordered nonmetals”, *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 17, pp. 12511-12526, 1993.
- [41] J. C. Dyre, “A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids”, *Phys. Lett. A*, vol. 108, no. 9, pp. 457-461, 1985.
- [42] A. K. Jonscher, “The ‘universal’ dielectric response”, *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp. 673-679, 1977.
- [43] D. S. McLachlan, “Equation for the conductivity of metal-insulator mixtures”, *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 18, no. 9, pp. 1891-1897, 1985.
- [44] D. S. McLachlan, “Equations for the conductivity of macroscopic mixtures”, *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 19, no. 9, pp. 1339-1354, 1986.
- [45] R. L. Hurt and J. R. Macdonald, “Distributed circuit elements in impedance

spectroscopy: A unified treatment of conductive and dielectric systems”, *Solid State Ionics*, vol. 20, pp. 111-124, 1986.

[46] D. Misra, K. Worhoff, and P. Mascher, *Dielectrics in Emerging Technologies*. The Electrochemical Society, INC, 2003.

[47] B. Jakoby, S. Member, M. J. Vellekoop, and S. Member, “Physical Sensors for Liquid Properties”, *IEEE Sens. J.*, vol. 11, no. 12, pp. 3076-3085, 2011.

[48] R. Shi, Z. Lou, S. Chen, and G. Shen, “Flexible and transparent capacitive pressure sensor with patterned microstructured composite rubber dielectric for wearable touch keyboard application”, vol. 61, no. April, pp. 1587-1595, 2018.

[49] Y. Zang, F. Zhang, C. Di, and D. Zhu, “Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications”, *Mater. Horiz.*, vol. 2, no. 2, pp. 140-156, 2015.

[50] H. Bin Yao *et al.*, “A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design”, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 46, pp. 6692-6698, 2013.

[51] D. L. Chinaglia and G. Gozzi, “Espectroscopia de impedancia no laboratorio de ensino”, *Rev. Bras. Ensino Fis.*, vol. 30, no. 4, p. 4505, 2008.

[52] D. S. McLachlan, “A new interaction of percolation conductivity results with large critical regimes”, *Solid State Communications*, vol. 60, no. 10, pp. 821-825, 1986.

[53] H. Scher and M. Lax, “Stochastic transport in a disordered solid. I. Theory”, *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 10, pp. 4491-4502, 1973.

[54] G. F. L. Ferreira and S. C. Costa, “Time Dependent Conductivity in Disordered Systems”, *Brazilian J. Physics*, vol. 29, no. 2, pp. 347-359, 1999.

[55] H. Bassler, “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors - A Monte Carlo Simulation Study”, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 15, no. 175, pp. 15-56, 1993.

[56] D. S. Mc Lachlan, “An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures”, *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 20, no. 7, pp. 865-877, 1987.

[57] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, and F. Hottier, “Investigation of effective-medium models

of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry”, *Phys. Rev. B*, vol. 20, no. 8, pp. 3292-3302, 1979.

[58] A. Jylha, Liisi; Sihvola and A. Sihvola, “Equation for the effective permittivity of particle-filled composites for material design applications”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 16, pp. 4966-4973, 2007.

[59] T. J. Kim *et al.*, “Investigation of effective-medium approximation, alloy, average-composition, and graded-composition models for interface analysis by spectroscopic ellipsometry”, *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 6, pp. 1-7, 2007.

[60] C. A. Foss Jr, M. J. Tierny, and C. R. Martin, “Template Synthesis of Infrared-Transparent Metal Microcylinders: Comparison of Optical Properties with the Predictions of Effective Medium Theory”, *J. Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 9001-9007, 1992.

[61] A. L. Garner, G. J. Parker, and D. L. Simone, “Predicting effective permittivity of composites containing conductive inclusions at microwave frequencies”, *AIP Adv.*, vol. 2, no. 3, p. 32109, 2012.

[62] T. K. H. Starke, C. Johnston, S. Hill, P. Dobson, and P. S. Grant, “The effect of inhomogeneities in particle distribution on the dielectric properties of composite films”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 7, pp. 1305-1311, 2006.

[63] A. N. Lagarkov, S. M. Matytsin, K. N. Rozanov, and A. K. Sarychev, “Dielectric properties of fiber-filled composites”, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 7, pp. 3806-3814, 1998.

[64] N. Deprez and D. S. McLachlan, “The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 1, pp. 101-107, 1988.

[65] I. Balberg, “Unified Model for Pseudononuniversal Behavior of the Electrical Conductivity in Percolation Systems”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, no. August, p. 80601, 2017.

[66] J. William D. Calliter, *Ciência e Engenharia de Materiais*, 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

[67] A. G. Macdiamid, J. C. Chiang, and A. F. Richter, “Polyaniline: a new concept in conducting polymers”, vol. 18, pp. 285-290, 1987.

- [68] J. Bleyer, “Mechanics and Physics of Solids Multiphase continuum models for fiber-reinforced materials”, *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 121, pp. 198-233, 2018.
- [69] E. B. Mano and L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*. 2004.
- [70] S. Stassi, V. Cauda, G. Canavese, and C. F. Pirri, “Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 3, pp. 5296-5332, 2014.
- [71] C. K. Chiang *et al.*, “Electrical conductivity in doped polyacetylene”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098-1101, 1977.
- [72] L. H. C. Mattoso, “Polianilinas: Síntese, Estrutura e propriedades”, *Quim. Nova*, vol. 19, no. 4, pp. 388-399, 1995.
- [73] W. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, “Polyaniline, a Novel Conducting Polymer”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* vol. 82, pp. 2385-2400, 1986.
- [74] E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, “Polyaniline: a historical survey”, *Synthetic Metals.*, vol. 36, pp. 139-182, 1990.
- [75] A. J. Gender, J. M.; Richater, A. F.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, “Insulator-To-Metal Transition in polyaniline”, *Solid State Commun.*, vol. 63, pp. 142-144, 1987.
- [76] F. G. de Souza Jr, L. O. Paiva, R. C. Michel, and G. E. de Oliveira, “Modificação da fibra de coco com polianilina e o seu uso como sensor de pressão”, *Polímeros*, vol. 21, no. 1, pp. 39-46, 2011.
- [77] F. G. de Souza Jr, P. H. S. Picciani, E. V. Rocha, G. E. Oliveira, “Estudo das propriedades mecânicas e elétricas de fibras de curauá modificada com polianilina”, *Polímeros*, vol. 20, no. 5, 2010.
- [78] F. G. Souza, R. C. Michel, and B. G. Soares, “A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites”, *Polym. Test.*, vol. 24, no. 8, pp. 998-1004, 2005.
- [79] E. F. . D’Almeida, M. L. O.; Koga, M. E. T.; Ferreira, D. C.; Pigozzo, R. J. B.; Toucini, R.; Reis, H. M.; Viana, *Celulose e papel-Celulose*. São Paulo: SENAI, 2013.
- [80] A. L. Mesquita, “Estudos de processos de extração e caracterização de fibras do fruto do

açaí (*Euterpe oleracea* MART.) da amazônia para produção de ecopainel de partículas homogêneas de média densidade”, Universidade Federal do Pará, 2013.

[81] M. R. Sanjay, G. R. Arpitha, L. L. Naik, K. Gopalakrishna, and B. Yogesha, “Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview”, *Nat. Resour.*, vol. 7, no. 3, pp. 108-114, 2016.

[82] M. Y. Cheng, C. M. Tsao, Y. Z. Lai, and Y. J. Yang, “The development of a highly twistable tactile sensing array with stretchable helical electrodes”, *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 166, no. 2, pp. 226-233, 2011.

[83] D. G. R. William D. Callister, Jr, *Materials Science and engineering an introduction*, 8 ed. Hoboken: Wiley, 2010.

[84] C. H. Thorne, *Cirurgia Plástica*. Rio de Janeiro: Theieme Revinter, 2018.

[85] W. D. Callister, *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

[86] Y. Zhao, J. Liu, Z. Chen, X. Zhu, and M. Möller, “Hybrid nanostructured particles *via* surfactant-free double miniemulsion polymerization”, *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1-9, 2018.

[87] H. Liu *et al.*, “A flexible conductive hybrid elastomer for high-precision stress / strain and humidity detection”, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 1, pp. 176-180, 2019.

[88] B. Kim, S. Yoo, Y. Kim, J. Park, and B. Kang, “A Strain-Regulated , Refillable Elastic Patch for Controlled Release”, pp. 1-8, 2016.

[89] M. A. A. Ponnamma, D., Sadasivuni, K. K., Wan, C., Thomas, S., AlMa, “Flexible and stretchable electronic composites”. *Springer*. Springer, 2015.

[90] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, “A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 101, no. 27, pp. 9966-9970, 2004.

[91] L. M. Mapa, “Desenvolvimento de extensômetro orgânico ultrasensível e de metodologia para melhorar o desempenho elétrico de dispositivos vestíveis”, Universidade Federal de Ouro Preto, 2018.

- [92] W. W. Focke and G. E. Wnek, "Conduction mechanisms in polyaniline (emeraldine salt)", vol. 256, pp. 343-352, 1988.
- [93] J. M. F. Paiva, W. G. Trindade, and E. Frollini, "Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais", *Polímeros*, vol. 9, no. 4, pp. 170-176, 1999.
- [94] A. L. Marinelli, M. R. Monteiro, J. D. Ambrósio, M. C. Branciforti, M. Kobayashi, and A. D. Nobre, "Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica", *Polímeros*, vol. 18, no. 2, pp. 92-99, 2008.
- [95] A. Kovalenko, K. Zimny, B. Mascaro, T. Brunet, and O. Mondain-Monval, "Tailoring of the porous structure of soft emulsion-templated polymer materials", *Soft Matter*, vol. 12, pp. 5154-5163, 2016.
- [96] E. Q. Li, J. M. Zhang, and S. T. Thoroddsen, "Simple and inexpensive microfluidic devices for the generation of monodisperse multiple emulsions", *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, no. 1, p. 15019, 2013.
- [97] S. Trey, S. Jafarzadeh, and M. Johansson, "In situ polymerization of polyaniline in wood veneers", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1760-1769, 2012.
- [98] N. Joseph, J. Varghese, and M. T. Sebastian, "In situ polymerized polyaniline nanofiber-based functional cotton and nylon fabrics as millimeter-wave absorbers", *Polym. J.*, vol. 49, no. 4, pp. 391-399, 2017.
- [99] A. R. M. A. Lampert, "Transient Behavior of the Ohmic Contact", *Physical Rev.*, vol. 113, pp. 1236-1239, 1959.
- [100] A. Stauffer, Dietrich; Aharony, *Introduction to percolation theory: revised second edition*, Second edi. CRC press, 2010.
- [101] A. Rose, "Space-charge-limited currents in solids", *Phys. Rev.*, vol. 97, no. 6, p. 1538, 1955.
- [102] M. de C. Santos, "Análise teórica-experimental das propriedades elétricas de sensores de amônia à base de polianilina", Universidade Federal de Viçosa, 2013.
- [103] Z. Wang, A. A. Volinsky, and N. D. Gallant, "Crosslinking Effect on

Polydimethylsiloxane Elastic Modulus Measured by Custom-Built Compression Instrument”, vol. 41050, pp. 1-4, 2014.

[104] V. da C. Almeida, I. M. Melo, I. S. Pinheiro, J. F. Freitas, and A. C. S. Melo, “Revalorização do caroço de açaí m uma beneficiadora de polpas do município de Ananindeua/PA: proposta de estruturação de um canal reverso orientado pela PNRS e logística reversa”, pp. 59-83, 2016.

[105] J. R. Araujo, C. B. Adamo, and M. A. De Paoli, “Conductive composites of polyamide-6 with polyaniline coated vegetal fiber”, *Chem. Eng. J.*, vol. 174, no. 1, pp. 425-431, 2011.

[106] J. W. Serway, Raymond A and Jewett, *Physics for scientists and engineers with modern physics*, 5th ed. Cengage learning, 2018.

[107] R. F. Bianchi, “Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos”, Universidade de São Paulo, 2002.