



fimat

Programa de Pós-graduação em Ciências  
Física de Materiais  
Universidade Federal de Ouro Preto

**Universidade Federal de Ouro Preto**

Programa de Pós-Graduação em Ciências  
Física de Materiais

---

Dissertação

---

**CONDUTIVIDADE AC DE  
COMPÓSITO DE PDMS  
ELASTOMÉRICO REFORÇADO COM  
FIBRAS DE AÇAÍ RECOBERTAS  
COM PANI**

*Gilton Martins Lopes Júnior*

*Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando  
Bianchi*

Ouro Preto  
2021



UFOP

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS – FÍSICA DE**  
**MATERIAIS**

**“CONDUTIVIDADE AC DE COMPÓSITO DE PDMS ELASTOMÉRICO  
REFORÇADO COM FIBRAS DE AÇAÍ RECOBERTAS COM PANI”**

**Autor: Gilton Martins Lopes Júnior**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências: Física de Materiais FIMAT- UFOP, como parte integrante dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciências – Física de Materiais.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L864c Lopes Junior, Gilton Martins .

Condutividade AC de compósito de PDMS elastomérico reforçado com fibras de açaí recobertas com PANI. [manuscrito] / Gilton Martins Lopes Junior. - 2021.

91 f.: il.: color., gráf., tab.. + Equações.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Condutividade elétrica. 3. Fibras Vegetais - Açaí. 4. Polímeros. I. Bianchi, Rodrigo Fernando. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
REITORIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



### FOLHA DE APROVAÇÃO

Gilton Martins Lopes Júnior

Condutividade AC de compósitos de PDMS elastomérico reforçado com fibras de aço recobertas com PANI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovada em 12 de agosto de 2021.

#### Membros da banca

Dr. Rodrigo Fernando Bianchi - Orientador(a) - Universidade Federal de Ouro Preto  
Dra. Elídia Maria Guerra - Universidade Federal de São João del Rei  
Dr. Leandro Vinicius Alves Gurgel - Universidade Federal de Ouro Preto

Rodrigo Fernando Bianchi, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 24/08/2021



Documento assinado eletronicamente por Mariana Cristina Moreira Souza, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO, em 24/08/2021, às 11:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Rodrigo Fernando Bianchi, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR, em 27/08/2021, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 0211107 e o código CRC 0A5F2CBD.

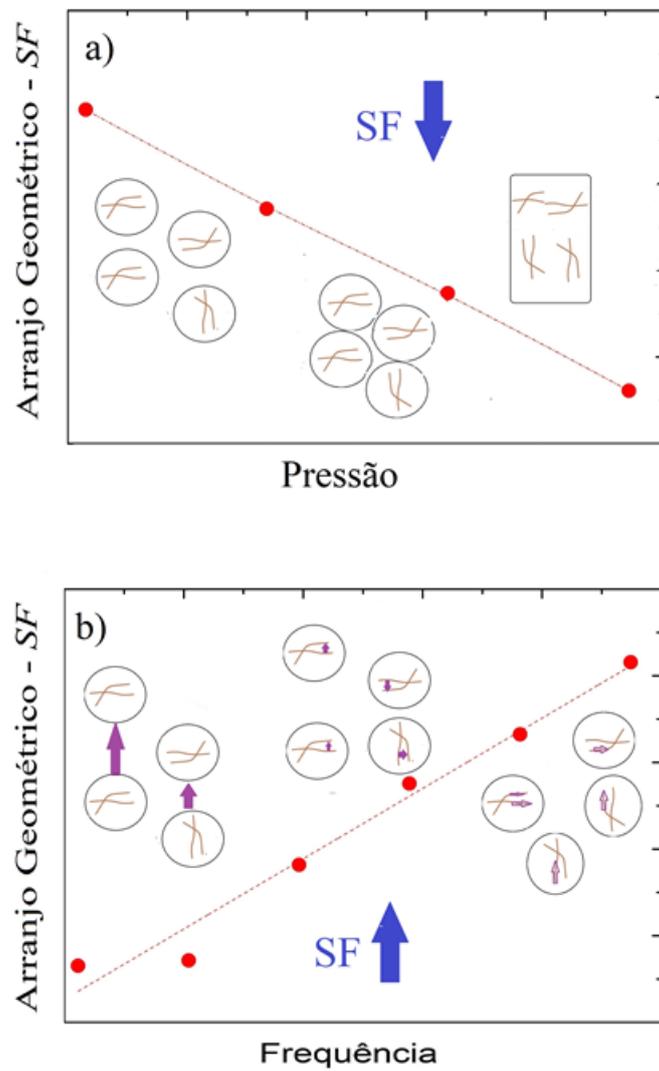


Figura ilustrativa mostrando a principal contribuição deste trabalho: variações do comportamento do arranjo geométrico efetivo (*Screening Factor* – *Sf*) com a (a) pressão e (b) frequência em sistemas FNA-PANI/PDMS de, respectivamente, esférico para colunar e interdomínio para interfibras.

*“O mundo te respeitará na exata proporção  
que você não tiver medo dele. Porque tudo  
é só uma relação de forças”.*

Clóvis de Barros Filho

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus e Nossa Senhora por estarem comigo, a todo momento me dando forças durante toda minha vida.

Agradeço a minha mãe Kelly Mara por todas orações e conselhos. Agradeço também ao meu irmão Higor e sua esposa Priscila, pelo apoio e, por fim, à minha querida tia Cátia por toda oração, também à minha prima Cristiane, por todo apoio em momentos difíceis. De modo especial agradeço a minha noiva Gessilie Barbosa pelo amor, carinho e pelas brincadeiras que diversas vezes me fez rir quando mais precisava, e por tudo que faz por mim. Obrigado meu amor!

Agradeço especialmente o meu orientador Prof. Dr. Rodrigo F. Bianchi, pela paciência e por estar sempre ao meu lado me dando confiança, amizade e, principalmente, me ensinando como trilhar meu caminho, tanto profissionalmente, como em minha vida, compartilhando um conhecimento incrível.

Meu muito obrigado aos meus queridos amigos Ramon Rapallo, Gabriel Mendes, Wanessa Almeida, Fabiano Júnior e Leonardo “Jhow”.

Agradeço a Mariana Souza Secretária do Fimat, por toda ajuda e amizade que me proporcionou ao longo de minha graduação e meu mestrado.

Não poderia deixar de agradecer aos queridos amigos do LAPPEM com quem tive a oportunidade de estudar junto. Meu amigo Alisson, Luiz Tadeu e, de maneira muito especial, à Dra. Cleidinéia Costa por toda amizade, conselho e ajuda que me foram dados neste tempo.

Meu muito obrigado aos professores do FIMAT com quem tive a oportunidade de desfrutar do conhecimento durante o mestrado, são eles: Professores Dr. Matheus Josué, Dr. Júlio Cesar, Dr. Ronaldo Júnior e Dr. Thonimar Alencar.

Agradeço aos amigos do LED, especialmente à Profa. Dra. Jaqueline Soares, Profa. Dr. Taise Manhabosco, Michael Stanley, Michele, Larissa e Juliana, por todo conhecimento compartilhado e amizade.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq, INEO/INCT/CNPq, FAPEMIG e CAPES (Código de Financiamento 001).

# SUMÁRIO

Capítulo 1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVO.....	4
1.1.1	OBJETIVO GERAL .....	4
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
1.2	DESCRIÇÃO DO TRABALHO.....	5
Capítulo 2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.....	6
2.2	SISTEMAS COMPÓSITOS .....	7
2.2.1	COMPÓSITOS.....	9
2.3	POLÍMEROS .....	11
2.3.1	POLÍMEROS SEMICONDUTORES .....	14
2.3.2	POLIANILINA (PANI) .....	16
2.3.3	POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS .....	17
2.3.4	POLÍMEROS NATURAIS.....	19
2.4	TEORIA DA PERCOLAÇÃO.....	20
2.5	CONDUTIVIDADE ALTERNADA .....	22
2.5.1	UNIVERSALIDADE AC .....	24
2.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA .....	26
Capítulo 3	EQUIPAMENTOS E MÉTODOS .....	31
3.1	APROXIMAÇÃO DO MEIO EFETIVO (EMA).....	31
3.2	FATOR GEOMÉTRICO.....	36
3.3	EQUIPAMENTO COMPUTACIONAL .....	38
3.4	SOFTWARE SCILAB .....	38
3.5	CÁLCULO DA PERMISSIVIDADE COMPLEXA E CONDUTIVIDADE PARA MISTURAS.....	40
3.5.1	GEOMETRICA COLUNAR .....	40
3.5.2	GEOMETRIA ESFÉRICA .....	42
3.5.3	GEOMETRIA DISCO PLANO ( <i>FLAT DISK</i> ) .....	44
Capítulo 4	RESULTADOS TEÓRICO - EXPERIMENTAIS DA CONDUTIVIDADE ALTERNADA .....	47
4.1	$\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE FNA-PANI EM PDMS E P = 0 KPa.....	47

4.2	$\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ PARA DIFERENTES PRESSÕES E FNA-PANI/PDMS EM 7% .....	51
4.3	COMPORTAMENTO DE $\sigma_{DC}$ EM BAIXAS FREQUÊNCIAS, ISTO É, $f < 10$ Hz	55
4.3.1	COMPORTAMENTO DE $\sigma_{DC}$ EM FUNÇÃO DA PRESSÃO P.....	55
4.3.2	FATOR GEOMÉTRICO COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FNA-PANI NA MATRIZ PDMS PARA $x$ (0 – 8%) e $f \leq 10$ Hz. ....	56
4.3.3	FATOR GEOMÉTRICO COMO FUNÇÃO DAS PRESSÕES (0,50,100 E 150 KPa) EM FNA-PANI NA MATRIZ PDMS. ....	58
4.3.4	FATOR GEOMÉTRICO NO SISTEMA FNA-PANI/PDMS(7%) COMO FUNÇÃO DE $\sigma_{DC}$ E $f_c$ VARIANDO A PRESSÃO EM REGIME DC. ....	59
4.3.5	FATOR GEOMÉTRICO MANTENDO $f$ CONSTANTE À 1 Hz EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA CRÍTICA ( $f_c$ ) NO REGIME DC PARA $f \leq 10$ Hz. ....	60
4.4	COMPORTAMENTO DO FATOR GEOMÉTRICO PARA $f \geq 1000$ Hz. ....	61
4.4.1	EFEITOS DE PRESSÃO. ....	61
4.5	COMPORTAMENTO DO FATOR GEOMÉTRICO PARA $1 < f < 10^5$ Hz SOB EFEITO DA PRESSÃO P. ....	62
4.5.1	EFEITOS DA PRESSÃO E FREQUÊNCIA. ....	63
Capítulo 5	CONCLUSÃO.....	65
Capítulo 6	REFERÊNCIAS .....	67

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Comportamento universal da condutividade alternada sob efeito de percolação.....	4
<b>FIGURA 2:</b> Sensor híbrido impresso para detecção de glicose e lactato.....	7
<b>FIGURA 3:</b> Representação esquemática das características geométricas e espaciais da fase dispersa. a) concentração, b) tamanho, c) forma, d) distribuição e e) orientação.....	9
<b>FIGURA 4:</b> Compósitos com reforço de partículas e fibras .....	10
<b>FIGURA 5:</b> Esquema ilustrativo de contato das fibras por pressão mecânica e no ar para a) $P_1 = 0$ , b) $P_2 > P_1$ , c) $P_3 > P_2$ e d) $P_4 > P_3$ .....	11
<b>FIGURA 6:</b> Estrutura do Polietileno .....	12
<b>FIGURA 7:</b> Sistema de percolação compósito representado por fibras condutoras (em verde) embebidas em matriz isolante (em branco) dentro do círculo.....	13
<b>FIGURA 8:</b> Curva típica de percolação em 3 estágios, a) pequena variação da condução, b) alta variação da condução e c) pequena variação da condução.....	14
<b>FIGURA 9:</b> Escala de condutividade para polímeros, isolantes, semicondutores e semicondutores metálicos.....	15
<b>FIGURA 10:</b> Hibridização $sp^2$ de um átomo de carbono.....	15
<b>FIGURA 11:</b> Estrutura química da polianilina.....	16
<b>FIGURA 12:</b> Estrutura da polianilina no estado de Sal Esmeraldina.....	17
<b>FIGURA 13:</b> Comportamento tensão-deformação para polímeros. A – sistema frágil, B - regime plástico e C - regime elástico.....	18
<b>FIGURA 14:</b> Representação esquemática das moléculas de polímeros elastoméricos com ligações cruzadas durante a deformação elástica .....	18
<b>FIGURA 15:</b> Caroço da fruta açaí recoberto com fibras (FNA).....	19

<b>FIGURA 16:</b> Estrutura das fibras (FNA) ilustrando a Lignina, Hemicelulose, Celulose e Glicose.....	20
<b>FIGURA 17:</b> Componente real da condutividade alternada em sólidos desordenados para temperaturas diferentes ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).....	25
<b>FIGURA 18:</b> Comportamento típico do componente real da condutividade para modelos de salto.....	25
<b>FIGURA 19:</b> Esquema ilustrativo do uso da técnica Espectroscopia de Impedância para análise de materiais desconhecidos .....	27
<b>FIGURA 20:</b> Representação esquemática de circuito RC equivalente representando a condutividade alternada em sólidos desordenados.....	29
<b>FIGURA 21:</b> Comportamento de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ para circuito RC paralelo.....	30
<b>FIGURA 22:</b> Representação do modelo de <i>Maxwell-Garnett</i> para ilhas esféricas ( $\epsilon_a$ ) e matriz isolante $\epsilon_b$ .....	33
<b>FIGURA 23:</b> Representação de inclusões <i>Flat Disk</i> em uma matriz polimérica.....	34
<b>FIGURA 24:</b> Figura ilustrativa do sistema FNA-PANI/PDMS. em azul a matriz PDMS, em verde a PANI e em roxo as FNAs.....	35
<b>FIGURA 25:</b> Ilustração do processo de aplicação de pressão e contato entre as inclusões. a) Apresenta inclusões em formato colunar como o do sistema FNA-PANI/PDMS. b) Apresenta inclusões do tipo esférica como ilhas condutores. c) Apresenta inclusões no formato planar.....	37
<b>FIGURA 26:</b> Fluxograma funcional do software Scilab.....	38
<b>FIGURA 27:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (0%) em função de $f$ e $P = 0$ KPa. Destaque para $f_c \sim 10$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-8}$ S/m.....	48
<b>FIGURA 28:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (4%) em função de $f$ e $P = 0$ KPa. Destaque para $f_c \sim 9$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-8}$ S/m .....	48

<b>FIGURA 29:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (6%) em função de $f$ e $P = 0$ KPa. Destaque para $fc \sim 4$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-8}$ S/m.....	49
<b>FIGURA 30:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de $f$ e $P = 0$ KPa. Destaque para $fc \sim 2$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-8}$ S/m.....	49
<b>FIGURA 31:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (8%) em função de $f$ e $P = 0$ KPa. Destaque para $fc \sim 2$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-8}$ S/m.....	50
<b>FIGURA 32:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (10%) em função de $f$ e $P = 0$ KPa. Destaque para $fc \sim 2$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-8}$ S/m.....	50
<b>FIGURA 33:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de $f$ e $P = 0$ KPa. Destaque para $fc \sim 3$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-9}$ S/m.....	52
<b>FIGURA 34:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de $f$ e $P = 50$ KPa. Destaque para o valor de $fc \sim 160$ Hz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-7}$ S/m.....	53
<b>FIGURA 35:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de $f$ e $P = 100$ KPa. Destaque para o valor de $fc \sim 10$ KHz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-6}$ S/m.....	53
<b>FIGURA 36:</b> Comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de $f$ e $P = 150$ KPa. Destaque para o valor de $fc \sim 100$ KHz e $\sigma_{dc} \sim 10^{-5}$ S/m.....	54
<b>FIGURA 37:</b> Comportamento de $\sigma_{DC} / fc$ no sistema FNA-PANI/PDMS (7%) em função de $f$ e sob efeito de pressão ( $P = 0$ a 150 KPa).....	55
<b>FIGURA 38:</b> Comportamento do Fator Geométrico ( <i>Screening Factor-Sf</i> ) mediante variação da concentração de FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS no regime dc com $f \leq 10$ Hz e $4\% \leq x \leq 10\%$ .....	57
<b>FIGURA 39:</b> Comportamento do Fator Geométrico ( <i>Screening Factor-Sf</i> ) como função das pressões (0,50,100 e 150 KPa) mediante alteração da concentração de FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS para $f \leq 10$ Hz.....	58
<b>FIGURA 40:</b> Comportamento do Fator Geométrico ( <i>Screening Factor-Sf</i> ) no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) como função de $\sigma_{dc}$ e $fc$ mediante variação da pressão $P$ (0,50,100 e 150 KPa) para $f \leq 10$ Hz.....	59

**FIGURA 41:** Comportamento do Fator Geométrico (*Screening factor-Sf*) mantendo  $f$  constante e igual a  $1\text{ Hz}$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) como função da frequência crítica  $f_c$  mediante variação de pressão P de 0 a 150 KPa.....60

**FIGURA 42:** Comportamento do Fator Geométrico (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS (7%) como função de P (0 – 150 KPa) mantendo  $f = 1\text{ KHz}$ .....61

**FIGURA 43:** Comportamento do Fator Geométrico (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS (7%) como função de P (0 - 150 KPa) variando-se  $f (1 - 10^5\text{Hz})$ ...62

**FIGURA 44:** Comportamento do Fator Geométrico (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS (7%) como função de  $f (1 - 10^5\text{ Hz})$  variando-se P (0 - 150 KPa)..63

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA I:</b> Variáveis complexas em função da frequência dependentes da impedância complexa.....	28
<b>TABELA II.</b> Fator de polarização $y$ e Fator Geométrico ( <i>Screening Factor – Sf</i> ) para diferentes geometrias .....	36
<b>TABELA III.</b> Valores de $\sigma_{dc}$ e $fc$ obtidos a partir do comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (0 a 10%) em função de $f$ , na ausência de pressão $P = 0$ KPa. Os resultados foram obtidos a partir das curvas apresentadas nas Figs. 27 à 32.....	51
<b>TABELA IV.</b> Valores de $\sigma_{dc}$ e $fc$ obtidos a partir do comportamento de $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de $f$ , para $P$ variando de 0 a 150 KPa. Os resultados foram obtidos a partir das curvas apresentadas nas Figs. 33 à 36.....	54

## LISTA DE SÍMBOLOS

I	Corrente Elétrica
V	Tensão Elétrica
$\sigma_{dc}$	Condutividade em Regime de Corrente Contínua
P	Pressão Mecânica
E	Campo Elétrico
$Z^*$	Impedância Complexa
$f$	Frequência Linear
$\sigma^*$	Condutividade Complexa
$Y^*$	Admitância Complexa
$\tau_0'$	Tempo de Relaxação
$\gamma'_{min}$	Frequência Mínima de Saltos dos Portadores de Carga
$\gamma'_{max}$	Frequência Máxima de Saltos dos Portadores de Carga
R	Resistência Elétrica
C	Capacitância Elétrica
R//C	Resistor e Capacitor em Paralelo
X	Concentração da Fase Condutora
Y	Parâmetro de Polarização
$S_f$	Fator Geométrico ( <i>Screening Factor</i> )
$\sigma_t$	Condutividade Total do Sistema
$\sigma_i$	Condutividade de Inclusões PANI-FNA
$\sigma_M$	Condutividade da Matriz PDMS

## LISTA DE ABREVIACOES

PANI	Polianilina
FN	Fibra Natural
FNA	Fibra Natural de Açai
PDMS	Polidimetilsiloxano
dc	Corrente Contínua (Direct Current)
ac	Corrente Alternada (Alternating Current)
EMA	Aproximação do Meio Efetivo ( <i>Effective Medium Approximation</i> )
RFEB	Modelo de Distribuição de Barreiras de Energia Livres Aleatórias ( <i>Random Free Energy Barrier Model</i> )
RC	Circuito Resistivo-Capacitivo
CC	Modelo Fenomenológico Cole-Cole
IS	Espectroscopia de impedância (Impedance Spectroscopy)
HN	Modelo Fenomenológico Havrilliak-Negami

## RESUMO

O desenvolvimento de compósitos poliméricos condutivos reforçados (CPCs) com fibras vegetais sob efeitos de deformação mecânica é um tema atraente científico e tecnologicamente. Este trabalho tem por objetivo investigar e compreender o comportamento da condutividade alternada,  $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$  ( $\omega = 2\pi f$ ), de CPCs à base de fibras naturais de açaí (FNA) recobertas com polianilina (PANI) e dispersas em matriz de polidimetilsiloxano (PDMS), em faixas de pressão (P) e frequência elétrica (f) iguais a, respectivamente, 0 à 200 kPa e 1 à  $10^5$  Hz. Os resultados obtidos de  $\sigma^*(f)$  como função de P e  $\omega$  mostram os comportamentos de percolação e *quasi*-universal da condutividade alternada [ $\sigma'(f) \propto f^s$  com  $s \sim 0,8$ ] a partir de 50 kPa e de razões FNA-PANI/PDMS iguais ou superiores a 7%. Os resultados obtidos foram investigados a partir de modelos teórico-experimentais baseados em aproximações de meio efetivo, mecanismos de percolação e condução em meios sólidos desordenados. Como resultado, a aproximação do meio efetivo (EMA - *Effective Medium Approximation*) mostrou-se adequada para representar os materiais com fases distintas, miscíveis, dielétricas e condutoras obedecendo, para tanto, o limiar de percolação elétrica do sistema FNA-PANI/PDMS. Em paralelo, a resposta elétrica da FNA recoberta com PANI foi investigada pelo modelo de energia livres e aleatórias (RFEB-*Random Free Energy Barrier Model*) que mostra, além da característica *quasi*-universal de  $\sigma'(f)$ , que tanto a frequência quanto a pressão atuam no sentido de confinar os portadores de carga em regiões mais localizadas nas fibras recobertas com polímero condutor tornando, assim, o sistema mais condutivo. Conseqüentemente, as dependências de  $Sf$  com P e f sugerem variações geométricas de, respectivamente, esférica para colunar e interdomínio para interfibras. Portanto, o presente trabalho contribuiu para a compreensão dos mecanismos de condução em novos compósitos flexíveis à base de PANI, FNA e PDMS e, portanto, para o estudo do desempenho elétrico e desenvolvimento de sensores de deformação totalmente poliméricos.

## ABSTRACT

The development of reinforced conductive polymeric composites (CPCs) with vegetable fibers under mechanical deformation effects is a scientific and technological topic. This work aims to investigate the behavior of the alternating conductivity [ $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$  ( $\omega = 2\pi f$ ),] of CPCs based on natural Açai fibers (FNA) coated with polyaniline (PANI) and dispersed in a polydimethylsiloxane matrix (PDMS) for pressure (P) and electrical frequency (f) equal to 0 to 200 kPa and 1 to  $10^5$  Hz ranges, respectively. The results obtained from  $\sigma^*(f)$  as a function of P and  $\omega$  show the results of the percolation and almost universal of the alternating conductivity [ $\sigma'(f) \propto f^s$  with  $s \sim 0.8$ ] from 50 kPa and FNA-PANI / PDMS ratios equal to or greater than 7%. The results were investigated from theoretical-experimental models based on effective medium approximations, percolation mechanisms and conduction in disordered solid media. As a result, the Effective Medium Approximation (EMA) simulates the materials with distinct, miscible, dielectric and conductive phases, obeying, for that, the electric percolation threshold of the FNA-PANI/PDMS system. In parallel, the electrical response of the FNA coated with PANI was investigated by the Random Free Energy Barrier model (RFEB) which shows, in addition to the *quasi*-universal characteristic of  $\sigma'(f)$ , that both frequency and pressure they act to confine charge carriers in more characteristic regions in the fibers covered with transforming polymer, thus making the system more conductive. Consequently, the dependencies of  $Sf$  with P and f are geometric variations from, respectively, spherical to columnar and interdomain to interfiber. Therefore, the present work contributed to the understanding of the conduction mechanisms in new flexible composites based on PANI, FNA and PDMS and, therefore, to the study of electrical performance and development of fully polymeric strain sensors.

# Capítulo 1 INTRODUÇÃO

No estudo dos materiais a técnica de condutividade alternada,  $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ , tem se apresentado como uma ferramenta poderosa tanto para o estudo sistemático do comportamento das propriedades elétricas de materiais poliméricos, cerâmicos, compósitos etc., como também na análise da eficiência de, por exemplo, sensores elétricos e eletrônicos [1-3]. Segundo Pollak e Geballe [2], em um intervalo de frequência ( $f$ ) característico entre 0,01 Hz e 10 MHz, a condutividade alternada apresenta um comportamento *quase*-universal [3], mostrando que o logaritmo da componente real da condutividade,  $\sigma'(\omega)$ , exibe uma condutividade constante a baixas frequências [3]. É este comportamento padrão que tem sido amplamente utilizado para a investigação de diversos materiais [3,4].

Em especial, destaca-se à classe dos compósitos [5], os quais são constituídos pela combinação de propriedades complementares de sistemas orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, a condutividade alternada, por ser uma técnica espectroscópica surge como alternativa de investigação sistemática da mistura e também do comportamento separadamente, propiciando, dentre outras características, a compreensão dos efeitos de um agente externo como, por exemplo, a pressão em cada um destes sistemas [6]. Assim, para os compósitos, é observada uma fase contínua, denominada matriz, e, uma fase dispersa, denominada reforço, tal como encontrado em fibras de açaí (FNA) recobertas com polianilina (PANI) e embebidas em uma matriz de polidimetilsiloxano (PDMS). Neste sistema FNA-PANI/PDMS em particular, ao se compreender os papéis da fibra como reforço recoberto com polímero condutor (polianilina) no sistema como todo, sob efeito de pressão, proporcionará aplicação mais vantajosa e eficiente, como *Strain Gauges* ou sensores de pressão [6,7]. Ou seja, tais compósitos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas e elétricas, combinadas com a processabilidade e flexibilidade dos polímeros orgânicos e elastoméricos [7-11].

Não obstante, destacamos no estudo sobre sensores à base de compósitos a facilidade de processamento aliada a simplicidade de operação como estímulo ao estudo e desenvolvimento destes sensores [5]. Essa característica tem gerado um grande número de pesquisas multidisciplinares, resultando no desenvolvimento de vários

mecanismos para melhorar a qualidade de vida [7,10,11]. Com isto, na literatura, é possível encontrar diferentes tipos de aplicações envolvendo sensores à base de compósitos, como é o caso dos sensores de pressão [12-15].

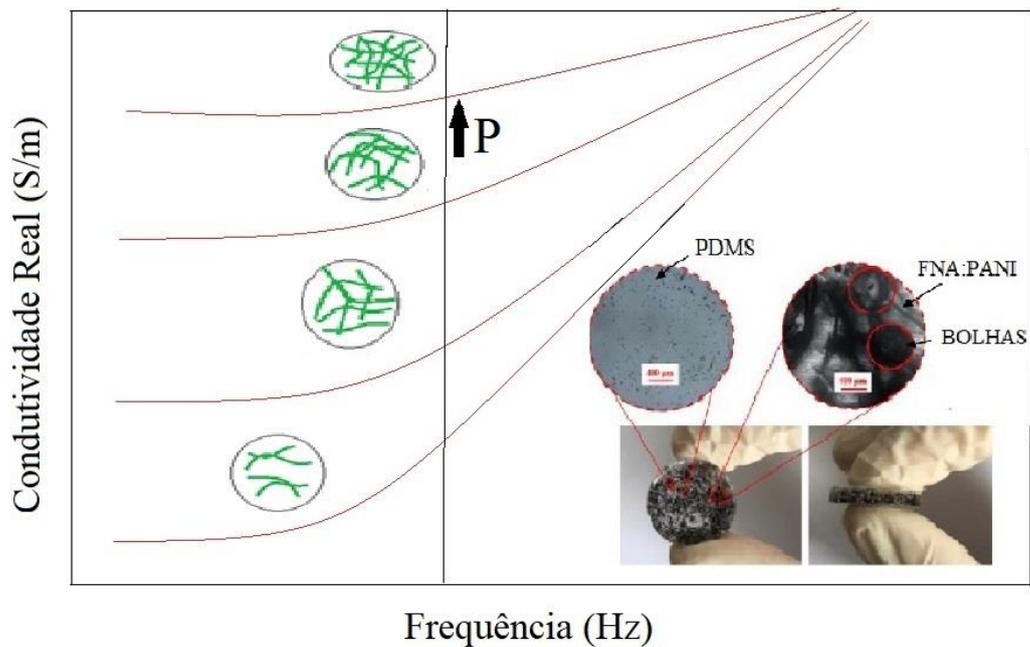
Contudo, embora exista na literatura trabalhos voltados ao desenvolvimento de novos dispositivos à base de compósitos e fibras naturais [14-18], pouco é mencionado a respeito dos princípios físicos responsáveis pela condução elétrica nesses dispositivos, possivelmente por não ser o foco destes trabalhos, ou devido à complexidade para tal estudo. Como resultado, a exploração destes princípios físicos, como o estudo da condutividade elétrica torna-se oportuno no sentido de contribuir para a compreensão das propriedades intrínsecas do material, como a investigação dos mecanismos de transporte de portadores de cargas, bem como a separação dos efeitos de interface e volume, além dos efeitos condutivos e dielétricos [1- 3,8,16].

Neste sentido, compreender a condução elétrica em materiais compósitos é de suma importância pois permite, além do estudo sistemático dos mecanismos de condução elétrica nesses sistemas, a possibilidade de desenvolvimento de sensores de pressão mais eficientes [17]. Ademais, a percolação surge como alternativa viável ao processo de condutividade de materiais isolantes, pois, devido a inserção de ilhas condutoras a uma matriz isolante, permite-se que o material passe a apresentar valores significativos de condutividade elétrica sob efeito de pressão. Contudo, mediante ao aumentando o número de ilhas, um valor de concentração crítica é atingido, ponto no qual existe um decréscimo rápido da resistividade, chamado composição de percolação, devido a formação de um caminho condutor dentro da matriz [17]. Ou seja, com o aumento do número de concentrações de ilhas condutoras dentro da matriz é possível reaugmentar a condutividade do sistema. Não obstante, a pressão neste processo é um agente importante pois proporciona o aumento o número de interconexões entre as ilhas permitindo que os portadores de carga tenham maior mobilidade caracterizando os mecanismos de condução nesta matriz [17,18]. Neste contexto, uma série de estudos contribuíram para a compreensão destes efeitos em materiais híbridos [17], como por exemplo: Simmons [18] derivou uma série de equações para compreender o tunelamento dos elétrons isolados por um filme isolante [18]. Porém, de modo mais simples, a utilização de modelos de circuitos RC equivalente é comum no estudo de suas propriedades elétricas [16], uma vez que a componente R simula o efeito de cargas livres no processo de condução, enquanto a componente C, por sua vez, simula

processos dielétricos através de cargas ligadas [16,24]. Portanto, a utilização de sistemas RC's em paralelo deve-se ao fato processos dielétricos e condutivos acontecerem simultaneamente [16,24] em materiais com propriedades condutivas e dielétricas.

Com isto, modelos e teorias para estudo da condutividade elétrica em sólidos desordenados foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar a compreensão destes fenômenos, como é o caso do modelo de barreiras de energias livres aleatórias (*Random Free Energy Barrier Model* – RFEB), desenvolvido por J.C. Dyre [19]. Contudo, devido às limitações ao investigar as características dielétricas do sistema, torna-se oportuno o uso de um novo modelo de análise. Neste presente trabalho usaremos a aproximação do meio efetivo (*Effective Medium Approximation* – EMA), devido principalmente a facilidade no estudo das propriedades elétricas de uma vasta gama de materiais compósitos oriundos da mistura de fases, pois baseia-se na heterogeneidade das combinações condutivas e dielétricas no sistema [20]. O EMA tem como maior aplicabilidade a análise das propriedades dos componentes de um compósito utilizando equações conhecidas como a Bruggeman e Maxwell-Garnet [20].

Neste contexto, o estudo da condutividade ac de compósitos condutivos elastoméricos é de importância científica e tecnológica pois proporciona, dentre outras características, a possibilidade de investigação sistemática dos mecanismos de condução eletrônica de sistema híbridos sob efeito de percolação atrelada, por sua vez, a possibilidade de desenvolvimento de novos sensores de pressão [11,16] à base de materiais naturais, com a fibra do açáí, como mostra a Fig. 1. Este, por fim, é o principal objetivo deste trabalho.



**Figura 1:** Comportamento universal da condutividade alternada sob efeito de percolação. Adaptado de COSTA [16].

## 1.1 OBJETIVO

Em linhas gerais, este trabalho teve por objetivo o estudo sistemático do comportamento da condutividade alternada (ac), sob efeito de pressão e em diferentes frequências, e dos efeitos da geometria de compósitos de polidimetilsiloxano (PDMS) elastomérico reforçados com fibras de açáí (*Euterpe Oleracea Mart*) recobertas, por sua vez, com polianilina (PANI).

### 1.1.1 OBJETIVO GERAL

Compreender e analisar o comportamento experimental da condutividade ac e s influências da geometria em compósitos FNA-PANI/PDMS à temperatura ambiente, com várias proporções de FNA-PANI em matriz de PDMS (de 0 a 10%), na faixa de frequência de 1 Hz à 10 MHz, e sob efeito de baixas a altas pressões (de 0 a 200 KPa).

### 1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i). Investigar o comportamento experimental da condutividade ac, em ampla faixa de frequência e sob efeito de pressão, de compósito FNA-PANI/PDMS com diferentes relações em massa de PANI/FNA em matriz de PDMS;
- (ii). Compreender os efeitos de percolação elétrica, induzidos por deformação mecânica (ou pressão, P) em ampla faixa de frequência, em compósitos FNA-PANI/PDMS com diferentes relações em massa de PANI/FNA em matriz de PDMS;
- (iii). Desenvolver modelos a partir das aproximações do meio efetivo (*Effective Medium Approximation* - EMA) e da barreira de energia livre aleatória (*Random Free Energy Barrier Model* - RFEB) para analisar o comportamento da condutividade ac do compósito FNA/PANI-PDMS.

### 1.2 DESCRIÇÃO DO TRABALHO

Além do **Capítulo 01** referente a introdução e objetivo desta pesquisa, este trabalho foi dividido em outros cinco. Deste modo, no **Capítulo 2** é apresentado brevemente uma revisão literária sobre dispositivos eletrônicos, sistemas compósitos com Secção para compósitos, polímeros com quatro subsecções divididos em polímero semicondutor, polianilina (PANI), polímeros elastoméricos e polímeros naturais, teoria da percolação, condutividade alternada (com Secção para universalidade AC) e, por fim, os detalhes da espectroscopia de impedância. No **Capítulo 3** por sua vez, são descritos os equipamentos e métodos utilizados para realização da pesquisa subdivididos em equipamento computacional, software, aproximação do meio efetivo (EMA), *Screening Factor*, bem como o cálculo médio efetivo da permissividade complexa e da condutividade para as geometrias descritas. Ademais, no **Capítulo 4** são apresentados os resultados teóricos experimentais obtidos neste trabalho. Em seguida no **Capítulo 5** é apresentada a conclusão desta dissertação. Por fim, no **Capítulo 6**, são apresentadas as referências usadas como base dessa dissertação.

## Capítulo 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

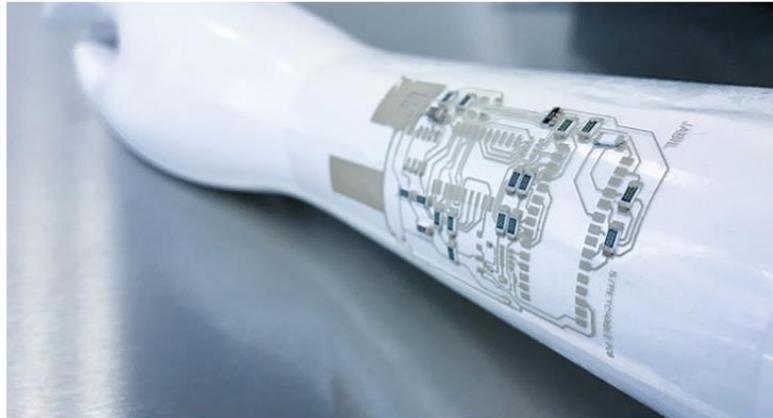
Neste capítulo são apresentados os principais temas abordados neste trabalho. Iniciamos, com estudo sobre os dispositivos eletrônicos, seguindo pela descrição de sistemas compósitos com ênfase aos compósitos. Em seguida são apresentadas brevemente as características associadas aos sistemas poliméricos usados no trabalho, como a polianilina (PANI) e a fibra natural de açaí (FNA), bem como a teoria de percolação para análise da condutividade alternada. E, em seguida, é apresentada as características da condutividade alternada de compósitos. Indo dos mecanismos condutivos e dielétricos em sistemas flexíveis, até o estudo sistemático da técnica de espectroscopia de impedância e condutividade alternada associadas ao circuito RC equivalente. Por fim, é apresentado o modelo de circuito RC equivalente utilizando a abordagem teórica da aproximação do meio efetivo (*Effective Medium Approximation*) utilizada como princípio fundamental para elaboração desta dissertação.

### 2.1 DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Um grande interesse científico nos últimos anos em produção de novas tecnologias tem levado ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos usando materiais compósitos devido, principalmente, às propriedades que advém destes materiais como, por exemplo, baixo peso, flexibilidade mecânica ou mesmo facilidade de processamento além de outras [11,16,25]. Não obstante, o estudo e a caracterização de filmes e sistemas compósitos à base de polianilina (PANI) em aplicações em dispositivos eletrônicos tem apresentado grande interesse tecnológico [26]. Este interesse é devido a capacidade do polímero em controlar sua condutividade elétrica por meio de exposição a meios ácidos ou básicos, pequeno custo para produção, alta gama de solubilidade em solventes e estabilidade térmica, química e elétrica de suas propriedades tornando assim promissor para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos [11,16,26].

Nestas aplicações destacam-se sensores à base de compósitos de pressão [16,27,28]. A pressão é uma grandeza física relacionada a força aplicada sobre uma determinada área. Não obstante é responsável por auxiliar as funções do corpo humano, mais especialmente em termos de pressão arterial e pressão intraocular, em sistema de funções hidráulicas e mecânicas. Neste contexto, sua aliança a um sistema híbrido

polimérico permite a criação de sensores de pressões flexíveis [16,27-28]. Estes sensores geram sinais específicos oriundos de uma pressão mecânica, ou sinal eletroquímico, sinal de radiação ou mesmo sinal elétrico [16,28]. A Fig. 2 mostra um dispositivo eletrônico flexível desenvolvido pela NASA por técnica de eletrônica impressa [29]



**Figura 2:** Sensor Híbrido impresso para detecção de glicose e lactato, fonte [11].

A Fig. 2 mostra um sensor flexível polimérico desenvolvido pela NASA para detecção de níveis de glicose e lactose através da pele. A utilização de materiais compósitos para desenvolvimento de sensores é de grande interesse tecnológico pois os mesmos são capazes de combinar propriedades o que torna possível uma alta gama de aplicações [7].

Neste contexto, na Secção 2.2, são abordados os sistemas compósitos e suas propriedades, bem como aplicabilidades. Em seguida, na Secção 3.2.1 é apresentada uma breve descrição dos compósitos, indo desde suas estruturas até suas propriedades, passando ainda por abordagens sobre os potenciais tecnológicos desses sistemas.

## 2.2 SISTEMAS COMPÓSITOS

Diversas tecnologias requerem materiais que combinem propriedades diferentes para desenvolvimento de sistemas únicos [7]. Normalmente essas características não são

facilmente encontradas em um único constituinte, e esta combinação tem levado a formação de materiais com propriedades melhoradas [7,30]. Neste contexto, materiais híbridos orgânicos-inorgânicos têm atraído um grande interesse comercial principalmente devido as suas propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e elétricas que são comumente combinadas a processabilidade e flexibilidade de compósitos e diversos polímeros [7,30].

Material híbrido é obtido pelo uso de dois ou mais tipos de fibras diferentes no interior de uma matriz polimérica [6]. Deste modo, possuem uma melhor combinação global de propriedades do que os compósitos que contém somente um tipo de fibra. Existem diversas maneiras segundo as quais duas fibras podem ser combinadas e que deste modo afetam as propriedades globais dos materiais híbridos [6]. Por exemplo, as fibras podem apresentar alinhamento e serem intimamente misturadas umas as outras; ou em outro caso, podem consistir em camadas superpostas, sendo cada uma destas camadas composta por um único tipo de fibra onde existe alternância das camadas destas fibras. [6-7,30]. Com isto, os sistemas híbridos podem ser classificados como sistemas heterogêneos e desordenados possuindo em sua composição nanocompósitos [30-31]. Tais compósitos são materiais em que um de seus componentes tem dimensão nanométrica [31]. Basicamente, um componente serve de matriz enquanto um segundo tem suas partículas dispersas na matriz [30-31].

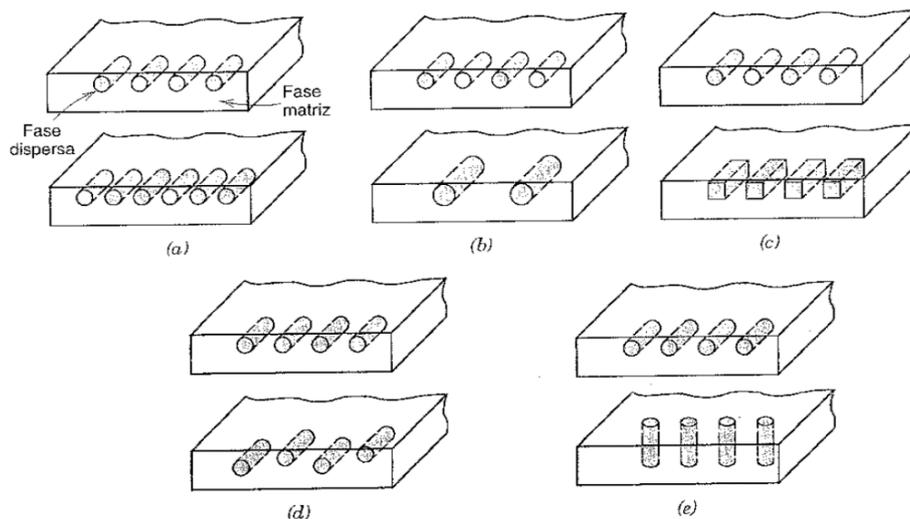
Normalmente, uma matriz que pode ser polimérica é formada para a dispersão aleatória de nanopartículas condutivas e semicondutoras [11,32]. Não obstante, entender as propriedades elétricas destes materiais como: condutividade e permissividade, está diretamente ligada ao estudo da dispersão de nanopartículas no material de forma a entender o contato entre a matriz polimérica e as nanopartículas [11]. Logo, pode-se concluir que quanto maior a área, maior será o contato entre a matriz polimérica e as nanopartículas. Com o resultado deste contato, tem-se respostas elétricas e dielétricas do material híbridos [11]. Neste contexto, materiais híbridos merecem destaques pois apresentam propriedades únicas derivados dos materiais de origem o que permite, dentre outras características, maior aplicabilidade em novas tecnologias.

No item 2.2.1 é abordado o conceito de compósitos bem como suas propriedades e aplicações seguindo os materiais usados neste trabalho.

### 2.2.1 COMPÓSITOS

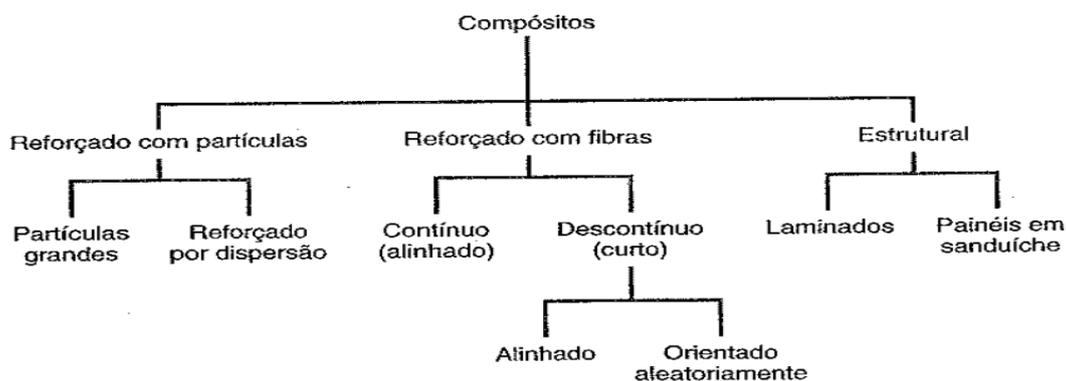
Tecnologias modernas exigem materiais com combinação incomum de propriedades, não encontradas facilmente em materiais como ligas metálicas, cerâmicas e poliméricas [6]. A combinação de características únicas de cada material resulta em uma ampla gama de aplicações em indústrias, transporte, energia e mesmo saúde [6]. Neste sentido, diversos estudos exploram a potencialidade de aplicação destes materiais na atualidade, os compósitos.

Compósitos, consistem em materiais multifásicos produzidos artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente [6]. Fases constituinte deste material ficam separadas por uma interface distinta. Materiais compósitos são, portanto, compostos por duas fases, sendo uma denominada matriz encobrindo a outra fase, e outra denominada dispersa que fica envolvida [6,30]. As propriedades do material em questão são funções das propriedades dos materiais constituintes, relativas as quantidades e formas geométricas apresentada pela fase dispersa como mostra a Fig. 3 [6,30].



**Figura 3:** Representação esquemáticas das características geométricas e espaciais da fase dispersa. a) concentração, b) tamanho, c) forma, d) distribuição e e) orientação. Adaptado de Callister [6].

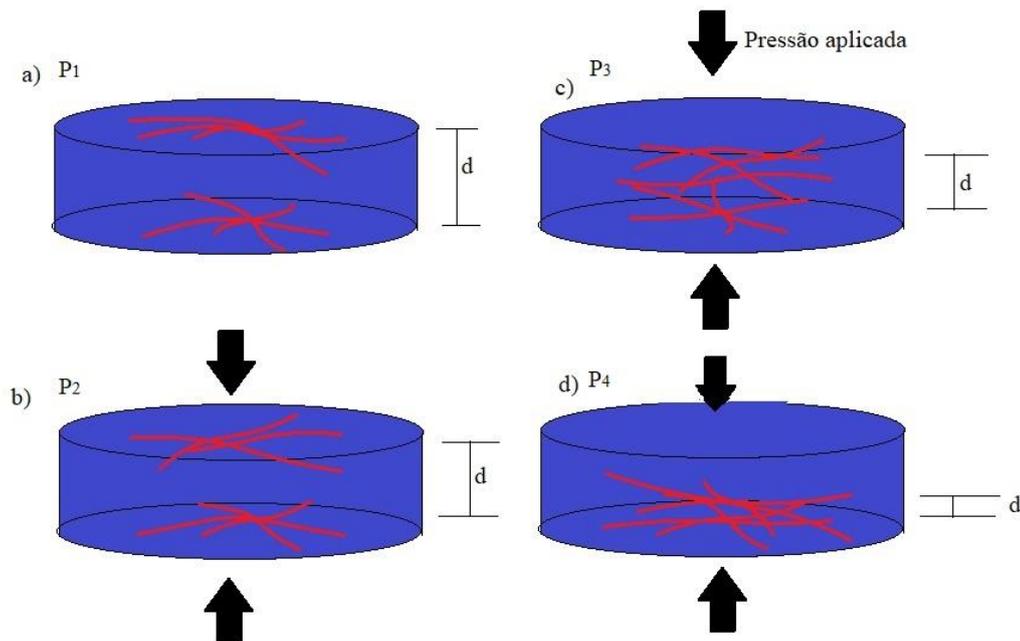
A Fig. 3 mostra diversas representações de uma fase dispersa como reforço em uma matriz, sendo ela partícula, fibras ou estruturais. Não obstante, a Fig. 4 consiste em um esquema de três divisões principais para reforço de compósitos, sendo a segunda matriz do tipo partícula, fibras ou estruturais [6]. A fase dispersa para compósitos reforçados com partículas tem eixos iguais, a fase dispersa para compósitos reforçados com fibras tem dimensões iguais e a fase para estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos [6,22].



**Figura 4:** Compósitos com reforço de partículas e fibras. Adaptado de Callister [6].

No presente trabalho utilizou-se compósitos reforçados com fibras naturais denominado PANI-FNA. Estes compósitos podem ser classificados pelo comprimento da fibra sendo uma característica deste reforço o aumento da resistência/rigidez de acordo com o tamanho da fibra reforçada.

Características mecânicas ou mesmo propriedades elétricas advindas de ligações matriz-fibra, não dependem exclusivamente do tamanho da fibra, mas também da carga aplicada transmitida para as fibras pela matriz [6,16]. Sendo a magnitude da ligação interfacial entre as fibras e matriz, muito importante para essa transmissão de carga. Sob a aplicação de tensão essa ligação fibra-matriz ocorre, produzindo um padrão de deformação e assim permitindo também o contato entre as fibras. Como mostra a Fig. 5. [6,16].



**Figura 5:** Esquema ilustrativo de contato das fibras por pressão mecânica e no ar para. a) ausência de pressão  $P_1 = 0$  kPa b)  $P_2 > P_1$  c)  $P_3 > P_2$  e d)  $P_4 > P_3$  , Fonte: próprio autor.

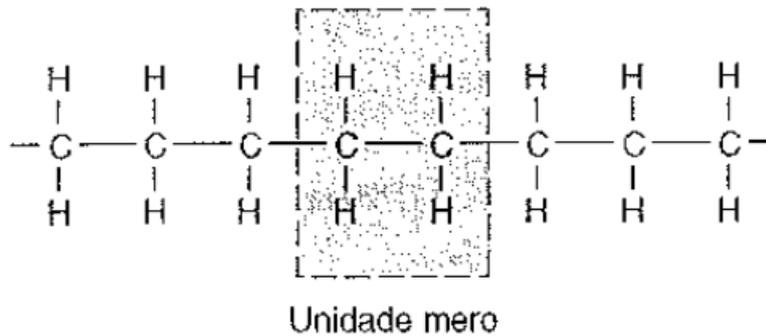
Observa-se na Fig. 5, em azul a matriz, em amarelo as fibras e em vermelho o fluxo de cargas indo de um ponto ao outro ao aplicar uma tensão ou pressão sobre a matriz elastomérica produzindo uma deformação capaz de ligar as fibras e aproxima-las. Com isto os portadores de cargas são capazes de migrar de um ponto ao outro quando estimulados. Ademais, uma matriz elastomérica hospedeira como o polímero PDMS através de suas propriedades elásticas permitem maior aplicação de tensões aproximando ainda mais as fibras condutoras [6].

Na Secção 2.3 aborda-se brevemente uma descrição dos polímeros indo desde sua estrutura até propriedades, passando pelos polímeros semicondutores, a polianilina (PANI) e sua dopagem, bem como os polímeros elastômeros como é o caso do polidimetilsiloxano (PDMS). Por fim, abordamos os polímeros naturais (FN).

### 2.3 POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas cuja caracterização deve-se ao tamanho, estrutura química e interação intra e intermolecular [6,32]. Podem se dividir em

polímeros naturais como seda, celulose e fibras de algodão ou mesmo em sintéticos como é o caso da polianilina (PANI) entre outros [32]. Em sua estrutura, apresenta-se ligações covalentes que se repetem ao longo de sua cadeia [32]. Não obstante, são materiais que apresentam uma estrutura diferenciada visto que são compostas por diversos conjuntos de estruturas meros que se ligam através da polimerização para forma a cadeia polimérica como mostra a Fig. 6 [6,33].



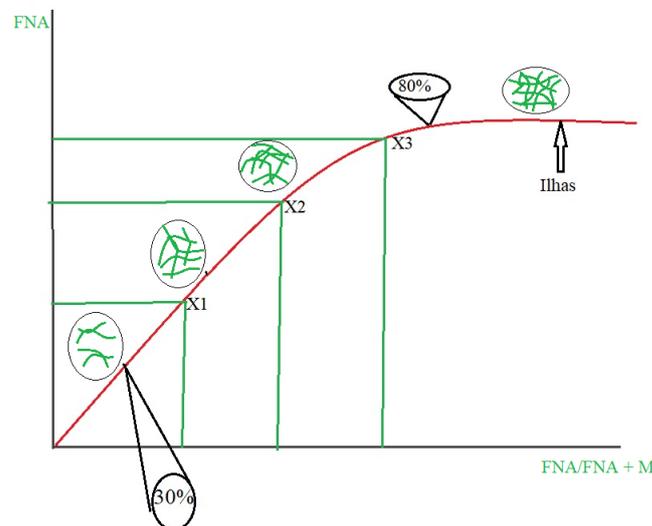
**Figura 6:** Estrutura do polietileno [6].

Inicialmente, acreditava-se que os polímeros eram materiais que não apresentavam condutividade, ou seja, isolante. Contudo, 1970 o pesquisador Hideki Shirakawa junto a sua equipe descobriu que o processo de dopagem de um polímero melhorava a condutividade do mesmo [32]. Ao se dopar com iodo o polímero *Trans*-poliacetileno, passava-se a apresentar propriedades elétricas advindas do material, logo descobriu-se que o processo de dopagem com iodo aumentava em  $10^9$  vezes a condutividade do polímero em relação ao polímero não dopado [32,33]. Neste contexto, destaca-se a polianilina (PANI), quando dopada a (PANI) encontra-se no estado oxidado de sal esmeraldina, muito usado devida a alta gama de aplicações possíveis, por exemplo; em desenvolvimento de sensores elétricos [6,11,16,33]

Na dopagem de polímeros, ocorrerá modificação química como reações de oxidação e/ou redução e o dopante permanece na matriz polimérica [31-33]. Durante o processo de dopagem, um polímero semiconductor, conjugado ou isolante é convertido em um condutor com condutividade entre  $1-10^4$  S/cm enquanto antes da dopagem sua condutividade variava entre  $10^{-10}$  a  $10^{-5}$  S/cm [33]. Neste contexto, a engenharia de materiais tem buscado combinar a versatilidade dos polímeros junto as propriedades

elétricas dos metais [25,34]. Assim, um processo comum para aumento da condutividade do polímero é através da incorporação de aditivos condutivos específicos nos polímeros, estes aditivos são chamados de ilhas. Pode-se citar como exemplo a relação entre compósitos de borracha com negro de fumo [34].

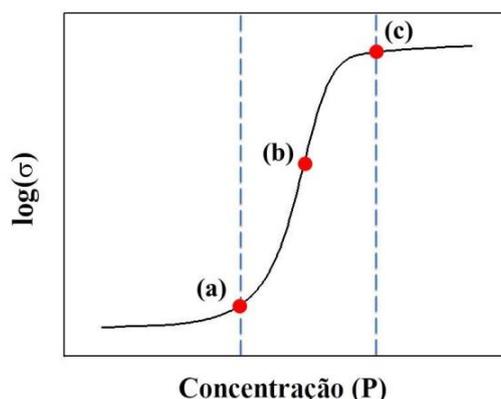
As partículas de negro de fumo, formam na matriz isolante ilhas condutoras que dependem da quantidade de carga utilizada [11,33-34]. Em baixas concentrações é observado que a resistividade do material é basicamente isolante. Contudo, aumentando o número de ilhas, um valor de concentração crítica é atingido, ponto no qual existe um decréscimo rápido da resistividade, chamado composição de percolação, devido a formação de um caminho condutor dentro da matriz [11,16,34]. A Fig. 7 apresenta um esquema para essa percolação.



**Figura 7:** Sistema de percolação compósito representado por fibras condutoras (em verde) embebidas em matriz isolante (em branco) dentro do círculo. Fonte: próprio Autor.

Pode-se observar que na Fig. 7 a existência uma pequena quantidade de fibras condutoras a baixa concentração perto de 30%, com isto, a matriz isolante é quem está no controle da condutividade do material e desta maneira o tornando ainda um isolante. Não obstante, à medida que se aumenta o número de ilhas condutoras como visto na nos pontos de percolação  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  a condutividade do material aumenta até que as fibras condutoras sejam dominantes sobre as propriedades de condução deste polímero em aproximadamente 80% de concentração de fibras condutoras [11,16,33].

Está teoria desenvolvida em 1957 por Hammersley [35]. Tem como característica há mudança brusca das propriedades elétricas do material [11]. O ponto máximo da percolação acontece quando a concentração de ilhas condutoras chega em um ponto crítico quando não depende mais do número de ilhas para tornar-se um material condutor [11,33-34]. Neste ponto o material é inteiramente condutivo como mostra a Fig. 8 [11,33].



**Figura 8:** Curva típica de percolação em 3 estágios, a) pequena variação da condução, b) alta variação da condução e c) pequena variação da condução. Fonte [11].

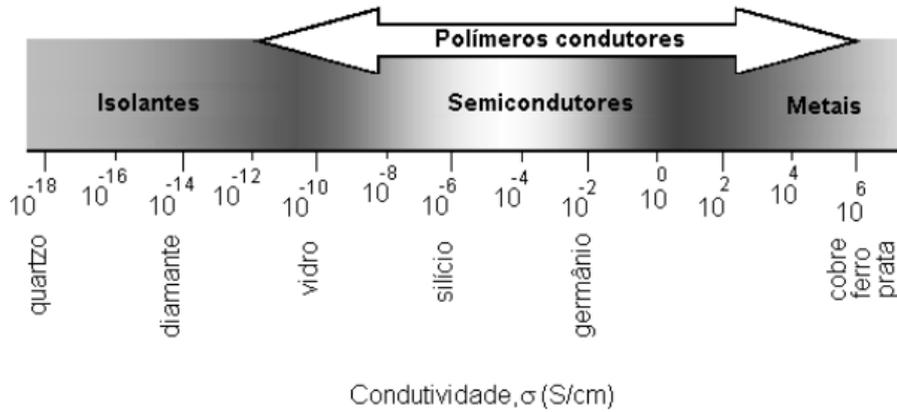
A Fig. 8, representa o comportamento da percolação de ilhas condutoras em uma matriz polimérica isolante. As regiões (a) e (c) representam uma pequena variação na condução do polímero, enquanto em (b) existe um aumento significativo da condutividade [11].

Na Secção 2.3.1 é apresentado o estudo dos polímeros condutores e suas propriedades, assim, aborda-se a condutividade destes polímeros bem como o conceito de ligação alternada presentes.

### 2.3.1 POLÍMEROS SEMICONDUTORES

A condutividade de materiais poliméricos é sem dúvida uma das propriedades física que mais variam, apresentando valores desde  $10^{10}$  S/cm a 1K, para os melhores condutores e cerca de  $10^{-22}$  S/cm para os melhores isolantes [25]. Não obstante,

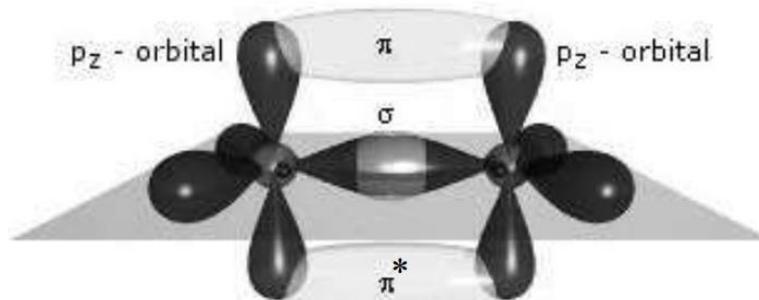
materiais condutores possuem condutividade da ordem de  $10^5$  S/cm, diferente dos isolantes que apresentam condutividade de  $10^{-10}$  S/cm a  $10^{-22}$  S/cm ou mesmo os semicondutores na faixa intermediária de  $10^{-8}$  a  $10^6$  S/cm, como mostra os dados apresentados na Fig. 9 [25].



**Figura 9:** Escala de comparação de condutividade entre polímeros e materiais isolantes, semicondutores e condutores metálicos [32].

Ademais, existe uma classe de polímeros chamados polímeros semicondutores, os quais são caracterizados por uma estrutura conjugada com alternâncias de ligações duplas e simples, como mostra na imagem da Fig. 10 [32].

Essa classe de polímeros é bastante utilizada, pois apresentam propriedades elétricas que podem ser descritas em termos da sobreposição dos orbitais  $n$ -  $sp_z$  oriundos da hibridização ( $sp^2 + p_z$ ) dos átomos de carbono em sua estrutura [11,33-36]. Não obstante, a justaposição dos orbitais  $sp^2$  dão origem a ligações  $\sigma$  enquanto os orbitais  $n$ -  $sp_z$  não hibridizados quando sobrepostos dão origem as ligações  $\pi$  dando origem aos orbitais vazios  $\pi^*$  e preenchidos  $\pi$  como mostra a Fig. 10 [11,33,36].

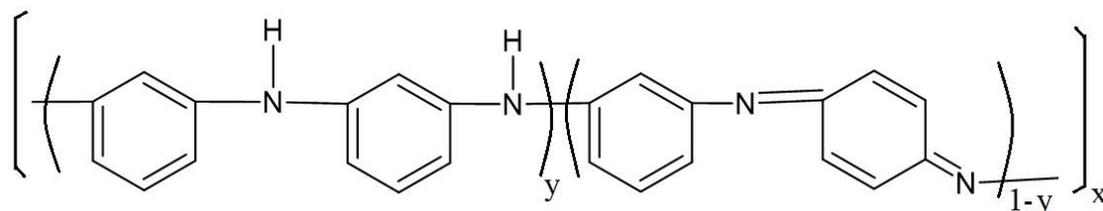


**Figura 10:** Hibridização  $sp^2$  de um átomo de carbono [30].

Na Secção 2.3.2 aborda-se o conceito de polímero condutor Polianilina (PANI), suas características, propriedades, estrutura bem como suas formas de oxidação.

### 2.3.2 POLIANILINA (PANI)

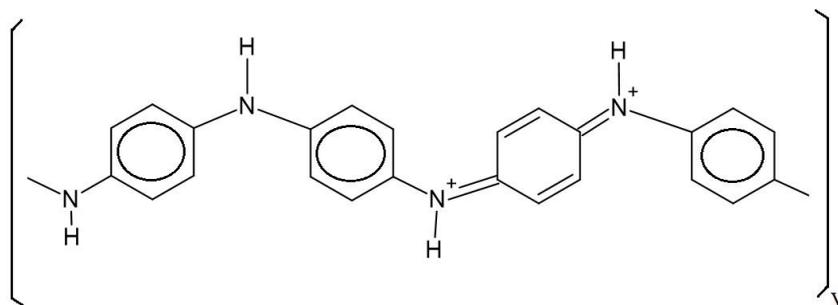
Deste modo, nesta classe de polímeros semicondutores, vale ressaltar a polianilina (PANI) citada anteriormente. Relatada pela primeira vez em 1862 por H. Letherby, a (PANI) inicialmente em seu estado natural é considerado um isolante como mostra a Fig. 11 [11,35]. Esta formula estrutural consiste de um (grupo de amina:  $y$ ) e uma pequena fração oxidada de (grupos imina:  $1-y$ ). Para tanto,  $y$  pode apresentar variação continua de 0 (Pani oxidada, contendo nitrogênio imina) a 1 (Pani reduzida, contendo nitrogênio amina). Os graus de oxidação dependem do polímero PANI está ligado ao valor de  $y$ , sendo ( $y = 1$ ) relativo a Leucoesmeraldina, ( $y = 0,75$ ) Protoesmeraldina e, quando ( $y = 0,5$ ) sal esmeraldina, sendo esta sua forma mais estável e, portanto, apresenta maior interesse a aplicação científica. Ademais, por se tratar de um polímero o  $x$  representa o número de repetições desta estrutura da polianilina seguindo uma cadeia.



**Figura 11:** Estrutura química da polianilina. Fonte próprio autor.

Contudo, em (1910-1912) a polianilina foi descrita em várias formas de oxidação como leucoesmeraldina, protoesmeraldina e esmeraldina entre outros. Não obstante, o estado completamente oxidado da polianilina não há torna condutora e sim o estado parcialmente oxidado como é o caso da Esmeraldina [11,35]. De 1950 a 1970, diversos artigos publicaram os efeitos do ácido nas propriedades elétricas da (PANI) na forma esmeraldina [11,33-37].

Neste contexto, o processo usando ácido para dopar a (PANI) é chamado protonação [34]. A protonação ocorre quando um próton se liga a um átomo, molécula ou mesmo íon. Com isto, a (PANI) passa a ser Sal Esmeraldina um polímero conjugado como mostra a Fig. 12 onde ( $y = 0,5$ ) apresenta condutividade e coloração verde. Ademais, segundo a literatura [34], o processo de protonação ocorre devido a formação de domínios protonados. Com isto, o processo não é homogêneo e portanto dão origem a ilhas condutoras embebidas em matrizes ou regiões isolantes não protonadas [11,34].

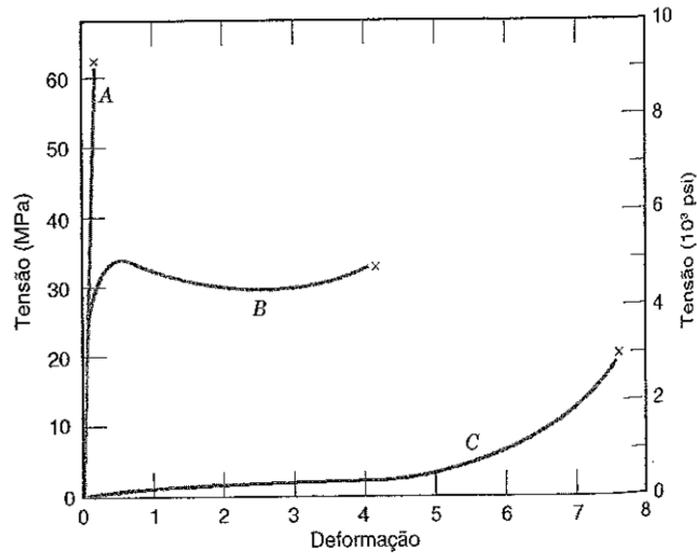


**Figura 12:** Estrutura da polianilina no estado sal esmeraldina. Fonte: Próprio autor.

Na Secção 2.3.3 será descrito brevemente os polímeros elastoméricos indo desde sua propriedade até suas ligações cruzadas associadas as fibras. Assim, passamos por sua interação molecular e por fim as deformações associadas.

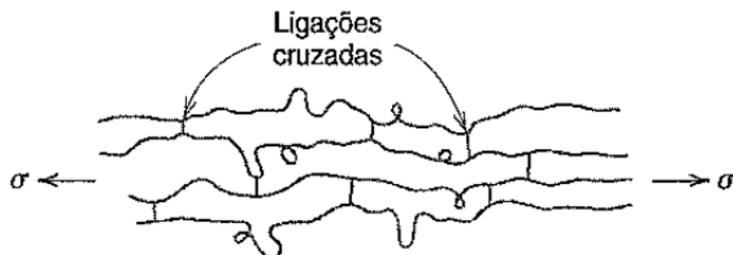
### 2.3.3 POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS

Materiais elastoméricos são amplamente utilizados em vários setores industriais como calçadista, automobilística, hospitalar entre outros [38]. Devido principalmente as propriedades físicas advindas destes materiais como a alta capacidade elástica semelhante à da borracha [6]. Isto é, estes materiais são capazes de sofrer alta deformação e após o processo retornarem elasticamente às formas originais [6,39]. Não obstante, tal comportamento requer baixo grau de interação intermolecular e ligações cruzadas para impedir que o regime mude para plástico [39]. As características típicas de tensão-deformação nos regimes elásticos e plásticos são mostradas na Fig. 13.



**Figura 13:** Comportamento tensão-deformação para polímeros. A – Sistema frágil, B - regime plástico e C - regime elástico. Adaptado de CALLISTER [6].

A deformação elástica em C, quando causada pela aplicação de uma carga de tração, consiste em retificar e distorcer as cadeias de tal modo a alonga-las na direção da tensão aplicada como mostra a Fig. 14 [6,34].



**Figura 14:** Representação esquemática das moléculas de polímeros elastoméricos com ligações cruzadas durante a deformação elástica. Adaptado de CALLISTER [6].

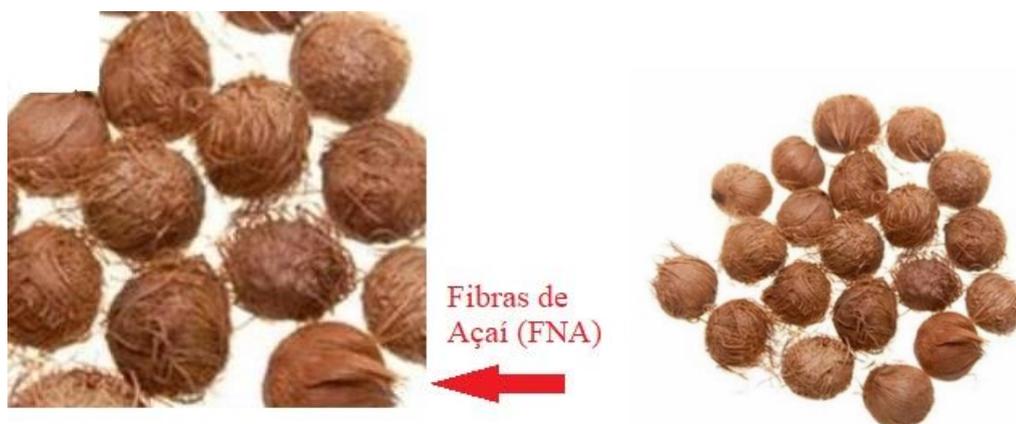
A Fig. 14 representa como as fibras de um polímero elastomérico se comportam mediante aplicação de uma tensão em sua extremidade. Observa-se as ligações cruzadas existentes em sua estrutura quando aplicamos tal tensão ao sistema. Baseado nesta representação esquemática podemos associar este formato ao da FNA considerado polímero natural.

Neste contexto, na próxima Secção 2.3.4 iremos abordar o conceito de polímero natural dando ênfase ao material usado nesta pesquisa, a fibra natural de açaí FNA.

#### 2.3.4 POLÍMEROS NATURAIS

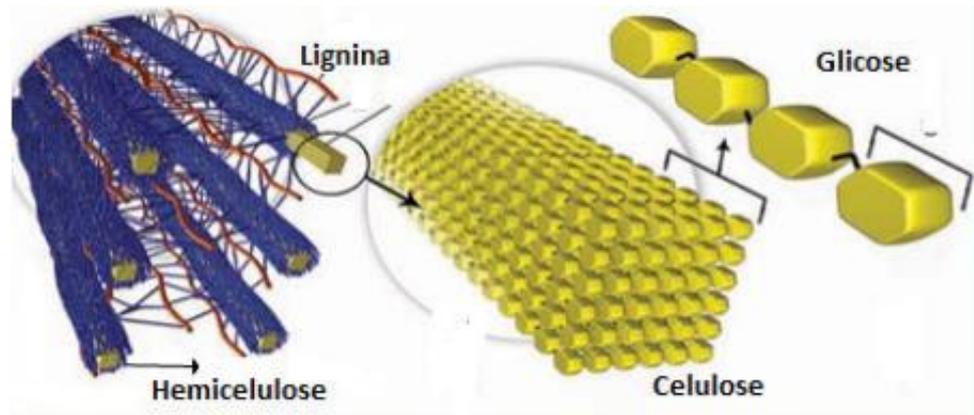
Uma grande vantagem nos polímeros elastômeros é sua alta flexibilidade, o que permite uma imensa gama de aplicações tecnológicas como em sensores elétricos [11]. Outra classe de materiais com grandes propriedades elásticas são os polímeros naturais, neste contexto, destacamos a borracha natural extraída das seringueiras.

A pesquisa científica de novos meios de vinculação de princípios ativos *in vivo*, permitiu o desenvolvimento de diversos sistemas utilizando polímeros naturais [40]. Neste contexto, destacamos as fibras de açaí (FNA) ou como conhecida pelo nome científico (*Euterpe Oleracea Mart*) que além de possuir baixo custo é economicamente sustentável seguindo onda verde. Além disto, são retiradas do fruto do açaí como mostra Fig. 15 [16].



**Figura 15:** Carço da fruta açaí recoberto com fibras (FNA) Fonte: Imagem da internet modificada pelo autor.

As fibras de açaí, são compostas por celulose em percentual (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (15-25%) como mostra a Fig. 16[16,41-42].



**Figura 16:** Estrutura das fibras (FNA) ilustrando a Lignina, Hemicelulose, Celulose e Glicose. Fonte: Imagem da internet modificada pelo autor.

Ademais, as FNAs apresentam carácter hidrofílico devido as ligações de hidrogênio formadas na celulose  $C_6H_6O_5$ , assim com sua composição a FNA devido a lignina apresenta resistência mecânica significativa o que possibilita uma gama de aplicações como no caso de dispositivos eletrônicos [43]. Não obstante, a Hemicelulose entra como fator muito importante para as FNAs pois possuem função estrutural como uma matriz para as microfibras celulosas, possui uma estrutura ramificada e amorfa, além disto é responsável pelo carácter hidrofílico [43]. Assim, devido ao formato colunar, estas fibras são usadas como material disperso em uma matriz isolante, permitindo com que existe condução em materiais isolantes através do processo de percolação [11,44].

Nesta Secção 2.4, aborda-se a teoria de percolação fenômeno responsável pela condução elétrica em compósitos poliméricos. Não obstante, será discursado os principais efeitos desta teoria indo desde o princípio de concentração até o limiar da percolação nestes compósitos.

## 2.4 TEORIA DA PERCOLAÇÃO

A discussão teórica sobre mecanismos de condução em compósitos poliméricos, advém de um bom entendimento sobre o processo condutivo entre as partículas incorporadas a matriz polimérica, no caso deste trabalho as fibras de aço [16,45]. Não obstante, alguns fatores como a aproximação ou contato entre as partículas dispersas na matriz, são determinantes para a condução destes materiais [16,45]. Desta maneira, a

condutividade elétrica baseada em uma partícula condutora imersa em uma matriz isolante é dependente criticamente da concentração de cargas condutoras adicionadas a matriz polimérica [45]. Ademais, baixas frações levam a maior distanciamento entre as partículas, o que limita o sistema a somente conduzir pela matriz, assim, valores de condução são encontrados tipicamente na casa de  $10^{-15}$  S/cm [11,16,45].

Neste contexto, se uma quantidade de partículas suficiente é dispersa na matriz polimérica, a aproximação das partículas permite assim a condução, momento esse no qual é observado uma mudança drástica na condutividade do material para baixo teor de variação de partículas dispersas [45]. A este comportamento, dá-se o nome de limiar da percolação. Processo no qual a partir deste ponto, alterações na matriz não interferem na condutividade elétrica do compósito polimérico como mostrado na Fig. 14 já mencionada [45].

Deste modo o limiar da percolação acontece no ponto, ponto este no qual o material não mais depende de mudanças realizadas na matriz. Ademais, a representação condutiva pode ser expressa pela Eq (1).

$$\sigma_{dc} \approx (P - P_c)^t \quad (1)$$

Sendo  $P_c$  o limiar da percolação,  $t$  o expoente crítico acima do limiar de percolação e  $P$  a concentração da fase condutora dispersa. Assim, para o caso de  $P > P_c$  temos o limiar da percolação citado anteriormente no ponto C. Contudo,  $P < P_c$ , existe distanciamento entre as partículas não permitindo a condução [11,45].

Para o caso de  $P_c$  próximo a  $P$ , a Eq. do estado se torna Eq. 2.

$$\sigma_{dc} \approx (P_c - P)^{-s} \quad (2)$$

onde  $s$  é o expoente crítico do sistema para baixos processos de percolação. Assim tanto  $s$  quanto  $t$  apresentam valores definidos baseados na forma estrutural [11].

Não obstante, os dois modelos percursos para o desenvolvimento da percolação em compósitos poliméricos são os Modelos de Bruggeman [46] e de Garland e Tanner [47]. Sendo, com base nestes modelos a inclusão de parâmetros antes não mencionados como orientação da fibra, forma ou mesmo fração volumétrica [45]. A partir destes modelos pode-se estudar o comportamento elétrico através do EMA que

será apresentado no capítulo 4 e assim intender a condutividade elétrica em dispositivos eletrônicos.

Na Secção 2.5, descreve-se brevemente o conceito de condutividade alternada ac, muito importante para o estudo sistemático deste trabalho. Ademais, o conceito sobre a universalidade ac encontrada nos sólidos desordenamos.

## 2.5 CONDUTIVIDADE ALTERNADA

No início da década de 1960 deu-se início aos estudos envolvendo a condutividade alternada e sua investigação em relação ao grau de desordem de sistema [1,2]. Porém, até hoje cientistas e pesquisadores vêm a importância de seu estudo quando vista a necessidade de compreensão quanto aos mecanismos de transporte de cargas em materiais sólidos desordenados [1,2,3]. Segundo Dyre [2], o estudo da condutividade alternada pode ser dividido em duas escolas; a escola dielétrica e a escola condutiva.

Com isto, os primeiros estudos no comportamento da condutividade ac em materiais desordenados, foram realizados pela escola dielétrica em materiais como vidros e óxidos iônicos [19-21]. Cujos trabalhos baseavam-se na investigação das propriedades elétricas dos materiais estudando o comportamento da constante dielétrica como função da frequência e temperatura [20]. A Eq.3 mostra a definição da constante dielétrica por Dyre [2].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (3)$$

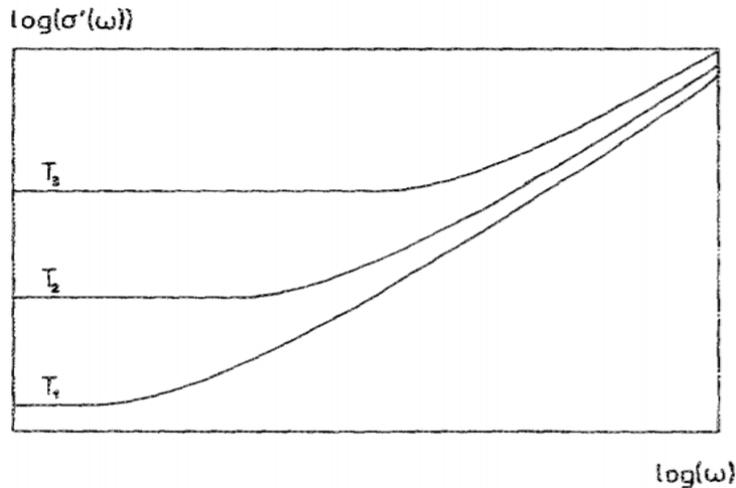
Pode-se observar a constante dielétrica  $\varepsilon^*(\omega)$ , como função da parte real  $\varepsilon'(\omega)$  e da parte imaginária  $i\varepsilon''(\omega)$ . A segunda escola sugerida por J.C.Dyre [2] seria a de estudo da condução em materiais semicondutores e condutores, cuja condutividade é em termos de cargas livres, definida pela Eq. (4) [21].

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (4)$$

onde, pode-se observar a parte real da condutividade  $\sigma'(\omega)$  e a parte imaginária  $i\sigma''(\omega)$ . Apesar das ideias e terminologias serem diferentes, ambas as escolas no quesito experimental se assimilam, mostrando uma relação entre a condutividade ac e a constante dielétrica no material, representado pela Eq. (3).

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega) - \sigma^*(0)}{i\omega} \quad (5)$$

Neste contexto, a principal contribuição dos estudos destas duas escolas, foram relacionar a dependência da temperatura com as frequências dielétricas do material, mostrando que possuem a mesma energia de ativação da condutividade dc como mostra a Fig. 17 [2].



**Figura 17:** Componente real da condutividade alternada em sólidos desordenados para temperaturas diferentes ( $T_1 < T_2 < T_3$ ). Fonte: DYRE [2].

A partir das curvas apresentadas na Fig. 17, foram observados à baixas frequências que a condutividade mostra um patamar constante. Contudo, a altas frequências, é observado uma dependência da condutividade com a lei da potência fornecendo uma frequência característica que marca o início da condutividade ac. Este resultado mostra também a dependência dc e ac com a temperatura [2,21]. Tal comportamento da condutividade AC, chamado de quase universal, em sólidos desordenados é motivação de estudos e investigações científicas e tecnológicas na área de física de sistema sólidos, ou materiais.

Na Secção 2.5.1 será abordada o conceito de *universalidade ac* indo desde a descoberta até as características que a definem, passando ainda pela relação entre a condutividade e a frequência na forma  $\sigma'(\omega) \propto A\omega^S$ .

### 2.5.1 UNIVERSALIDADE AC

A universalidade ac, foi descoberta pela primeira vez em óxidos de vidros iônicos [1]. Desde então, diversos estudos vêm sendo realizados para melhor compreensão. Neste contexto, o que causaria esta *universalidade ac*? A condutividade alternada  $\sigma^*(\omega)$  em materiais sólidos desordenados medida entre as faixas de frequência 0,01 Hz e 10 MHz, apresenta um comportamento universal em que o logaritmo da componente real da condutividade  $\sigma'(\omega)$  exibe uma região com duas frequências [3]. Uma região é encontrada para baixas frequências onde poderia ser considerado um platô para corrente contínua dc seguido de uma região com aumento de condutividade que obedece a seguinte relação  $\sigma'(\omega) \propto \omega^n$ , onde  $0 \leq n \leq 1$  [3].

Neste contexto, a principal característica da condutividade alternada em sólidos desordenados é a relação entre a componente real  $\sigma'(\omega)$  e a frequência do sistema [3]. Na Fig. 2, observamos um patamar constante em baixas frequências seguidas de um aumento potencial de um ponto denominado frequência de corte  $\gamma_{\min}$  [2,3]. Segundo Bianchi [3], podem aparecer um segundo patamar constante a partir de uma dada frequência máxima  $\gamma_{\max}$  sendo um comportamento padrão encontrado em alguns materiais como cerâmicos, semicondutores, filmes orgânicos entre outros. Pollak e Gaballe [4], ao observar este comportamento, estabeleceram uma relação entre a condutividade  $\sigma'(\omega)$  e a frequência  $\omega$  mostrada na Eq. 6.

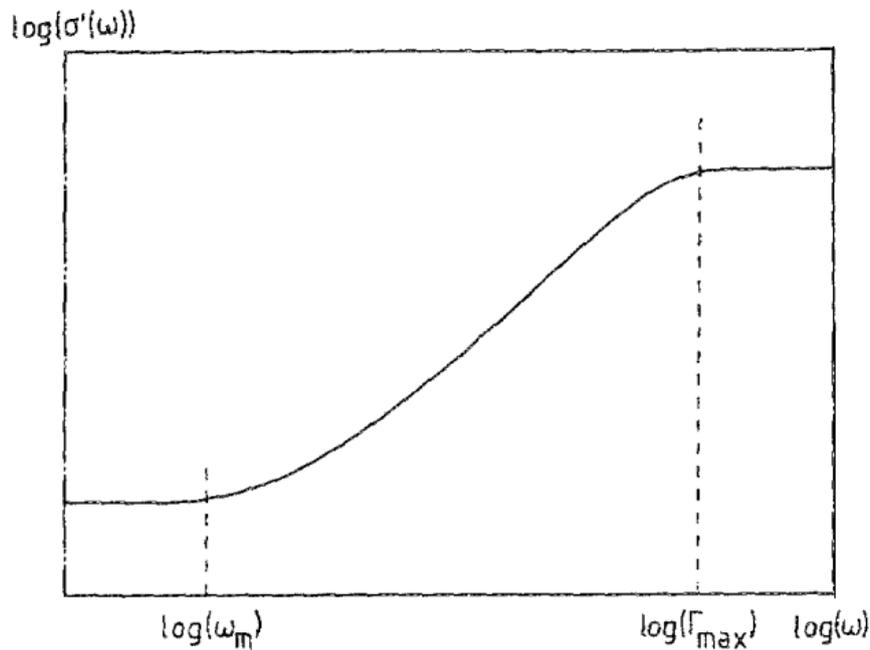
$$\sigma'(\omega) \propto A\omega^S \quad (6)$$

onde  $s$  pode assumir valores entre 0 e 1 é denominado parâmetro de salto [3,22].  $A$  é uma constante complexa não dependente da frequência [4]. Como  $s$  é dependente da condutividade, pode-se ser encontrado a partir da curva de condutividade em função da frequência como mostra a Fig. 1. Dado a condutividade complexa na Eq. (4)

Pode-se assumir variáveis de contorno como  $\sigma'(0) = \sigma_0$  e  $\Delta\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) - \sigma'(0)$  deste modo, podemos definir o coeficiente angular da relação  $\sigma' \propto \omega^S$  como Eq. 7,

$$S = \frac{d[\ln \frac{\Delta\sigma(\omega)}{\sigma_0}]}{d[\ln \frac{\omega}{\omega_0}]} \quad (7)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência crítica do comportamento mostrado pela condutividade ac na Fig. 18, s para maioria dos materiais tem valor próximo a 0,8, porém como a condutividade varia com a temperatura, pode-se chegar a 1 a baixas temperaturas [23].



**Figura 18:** Comportamento típico do componente real da condutividade para modelos de salto Fonte: DYRE [2].

Na imagem da Fig. 18 observa-se que a condutividade apresenta um patamar constante a baixas frequências e próximo a frequência dos fônons um novo patamar é observado em uma frequência máxima onde  $\omega_m$  [2,3]. Segundo J.C.Dyre [2], algumas características fundamentais da *universalidade ac*, podem ser descritas como:

- a) Para altas frequências, a condutividade real  $\sigma'(\omega)$ , segue uma relação de potência no qual  $\sigma' \propto \omega^S$ .
- b) S é definido no intervalo 0,6 e 1,0
- c) Para uma frequência fixa, s é inversamente proporcional a temperatura
- d) Para baixas frequências, tipicamente em regime dc, existe uma região onde a condutividade independe da frequência
- e) A curva padrão é basicamente a mesma para todos os sólidos desordenados

Contudo, algumas características citadas por Dyre [2] não são necessariamente válidas para todos os sólidos desordenados [24]. Embora algumas sejam utilizadas como motivação para desenvolvimento de teorias e modelos apresentados a seguir [24]. Não obstante, o estudo dos processos condutivos e dielétricos apresentados advém da técnica de espectroscopia de impedância apresentada na Seção 2.6, que também apresenta os modelos de circuitos equivalentes e suas aplicações.

## 2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

De um modo geral, a investigação do comportamento elétrico dos materiais é associada a utilização de medidas de corrente contínua (dc). No entanto, diversos trabalhos trazem a utilização de corrente alternada (ac) para investigações destas propriedades, diversos são os materiais para aplicação como é o caso de polímeros condutores [3, 49-53]. Assim, quando se muda de um circuito dc para um circuito ac, a noção de resistência inicialmente atribuída a resistores deve ser estendida, pois além dos resistores, capacitores e indutores oferecem resistência a passagem de uma corrente alternada [49-52]. Deste modo, as resistências que estes componentes opõem a passagem de corrente alternada é chamada reatância e resistências reativas [53].

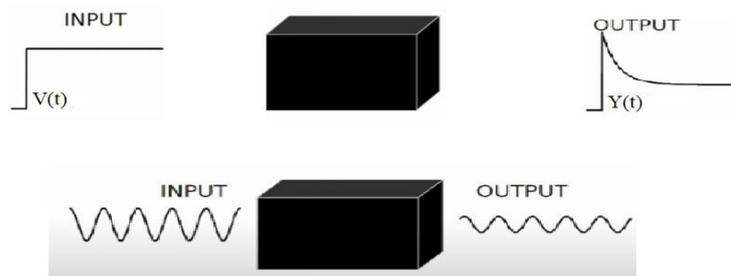
Ademais, do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que a resistência dissipa energia unicamente na forma de calor enquanto na reatância a energia é armazenada em campos elétricos ou magnéticos sem perda de calor [48-53]. Deste modo, a ação conjunta da resistência e reatância é definida como impedância, assim uma técnica muito usada para medir corrente alternada (ac) é a *Espectroscopia de Impedância* (IS - *Impedance Spectroscopy*), permitindo estabelecer efeitos condutivos e dielétricos bem como a obtenção de uma frequência ideal para otimização de um dispositivo [52-53].

Sendo a principal técnica de caracterização elétrica em correntes alternada, a IS permite estudar um comportamento geral do sistema quando um grande número de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades, utilizando modelos de circuitos como é o caso do circuito RC pode-se determinar diversas características

elétricas do material [53]. Não obstante, sua utilização é abrangente, indo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos como células fotovoltaicas [53-56] e sistemas de corrosão [30,31].

Assim, de uma maneira geral a técnica de medida consiste em colocar uma amostra sob eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante [49]. Ademais, vários tipos de estímulos como corrente e tensão alternada podem ser utilizados, sendo que o mais comum ou padrão, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal  $V(t)$  como mostra a Fig. 19, e medir as partes reais  $Z'(\omega)$  e imaginárias  $Z''(\omega)$  da impedância complexa em função da frequência como mostra a Eq. (8) [49-52].

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (8)$$



**Figura 19:** Esquema ilustrativo do uso da técnica Espectroscopia de Impedância para análise de materiais desconhecidos. Fonte: autor.

A Fig. 19 representa um sinal de entrada da tensão elétrica alternada  $V(t)$  senoidal que atinge a caixa preta representando nosso material, assim uma resposta é obtida na saída, esta resposta é a corrente alternada  $I(t)$  senoidal. Não obstante, o estímulo elétrico nos processos relacionados aos portadores de carga, nos permitem obter a partir da tensão alternada  $V(t)$  e corrente alternada  $I(t)$  a impedância  $Z^*$  do sistema através da Eq. 8 [49-52]. Observe nas Eqs. (9) e (10) as funções da, respectivamente, tensão e corrente senoidais como função da frequência e do tempo.

$$V(t) = V_m [\cos(\omega t) + i \text{sen}(\omega t)] = V_m \cdot e^{i\omega t} \quad (9)$$

Já para corrente alternada tem-se a Eq. 10.

$$I(t) = I_m [\cos(\omega t + \phi) + i \text{sen}(\omega t + \phi)] = I_m \cdot e^{i(\omega t + \phi)} \quad (10)$$

Relacionando a tensão alternada com a corrente alternada pela Eq. (10) temos a impedância elétrica.

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (11)$$

Substituindo Eq. 8 e Eq. 9 em Eq. 11 temos a seguinte Eq. 12:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m [\cos(\omega t) + i \text{sen}(\omega t)]}{I_m [\cos(\omega t + \phi) + i \text{sen}(\omega t + \phi)]} = \frac{V_m}{I_m} \cdot e^{-i\phi} \quad (12)$$

Não obstante, para processar o sinal, o circuito utilizado na amostra é representado pelas combinações de resistores e capacitores. Medidas de Impedância  $Z^*$ , capacitância  $C^*$ , admitância  $Y^*$  ou grandezas equivalentes são determinadas em função da frequência e estabelecendo os parâmetros, funções complexas derivadas de  $Z^*$  podem ser obtidas como mostra a Tabela I [24].

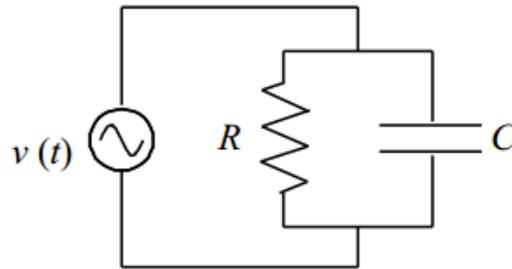
**TABELA I:** Equações complexas em função da frequência e dependentes da impedância complexa [24].

FUNÇÃO COMPLEXA	SÍMBOLO	COMPONENTE REAL	COMPONENTE IMAGINÁRIA
<b>Impedância</b>	$Z^*(\omega)$	$Z'(\omega)$	$Z''(\omega)$
<b>Admitância</b>	$Y^*(\omega)$	$Y'(\omega) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y''(\omega) = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
<b>Condutividade</b>	$\sigma^*(\omega)$	$\sigma'(\omega) = \frac{1}{A} Y'(\omega)$	$\sigma''(\omega) = \frac{1}{A} Y''(\omega)$
<b>Permissividade</b>	$\varepsilon^*(\omega)$	$\varepsilon'(\omega) = -\frac{1}{A\omega} Y''(\omega)$	$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega A} Y'(\omega)$

Imagem: D.C.JULLIANA [24].

A Tabela I mostra as funções complexas relacionadas as componentes real e imaginária da impedância. Ademais, a IS utiliza modelos de combinação de resistores e capacitores para determinar as contribuições dielétricas e condutivas de um dado material. Obedecendo por sua vez à Lei de Maxwell para corrente elétrica [49]. Neste

contexto, podemos representar a estrutura desordenada de um sólido alternado utilizando um circuito equivalente composto por resistores e capacitores associados conforme o circuito apresentado na Fig 20. Os resistores representam os efeitos de condução ou cargas livres. Os capacitores, por sua vez, estão associados aos efeitos dielétricos relacionados às chamadas cargas ligadas.



**Figura 20:** Representação esquemática de circuito RC equivalente representando a condutividade alternada em sólidos desordenados [57].

A utilização de circuitos RC em paralelo no sistema fenomenológico utilizando corrente alternada advém da capacidade do circuito em representar processos de condução e processos dielétricos simultaneamente. Não obstante, para o caso de circuitos RCs, como o apresentado na Fig. 20, observamos contribuições capacitivas e reativas. Portanto, a expressão para a impedância complexa do circuito como apresentado na Eq. 13:

$$\frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{Z_R^*(\omega)} + \frac{1}{Z_C^*(\omega)} \quad (13)$$

Na Eq. 13,  $Z_R^*(\omega) = R$  é denominado impedância reativa e  $Z_C^*(\omega) = -i/\omega C$  é denominado reatância capacitiva [57]. Substituindo ambos na Eq. (13), temos:

$$\frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{-i}{\omega C}} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (14)$$

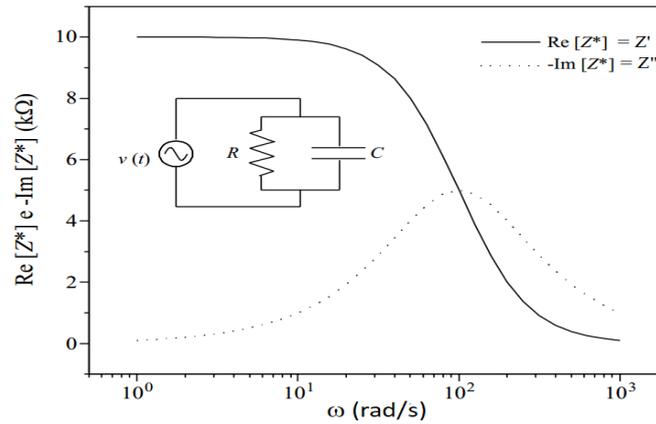
Logo, associando-se a Eq. 8 á Eq. 13, obtém-se:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad (15)$$

A partir da multiplicação da Eq. 15 pelo complexo conjugado  $1-i\omega RC / 1-i\omega RC$ , obtém-se:

$$Z^*(\omega) = \frac{R(1-i\omega RC)}{1+(\omega RC)^2} = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - \frac{i\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (16)$$

cujos comportamentos das componentes real e imaginária como função da frequência estão apresentados graficamente na Fig. 21.



**Figura 21:** Comportamento de  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$  para circuito RC paralelo [57].

Como podemos observar, o comportamento de  $Z'(\omega)$  apresentado na Fig. 21 segue um patamar para baixas frequências, diminuindo linearmente, até a formação de um segundo patamar, para mais altas frequências. Não obstante, a componente  $Z''(\omega)$  mostra um pico em relação a  $\omega$  em toda frequência analisada. Os comportamentos apresentados por  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$  são característicos de um circuito RC paralelo, definindo um único tempo de relaxação onde se encontram  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$  também denominado frequência crítica [54]. Assim, a polarização do campo elétrico, é caracterizado por apenas um decaimento exponencial tendo apenas um tempo de relaxação [55-58]. Não obstante, a necessidade de utilização deste sistema advém do fato do material de estudo ser híbrido e, portanto, requer como alternativa a esta pesquisa o uso da aproximação do meio efetivo ou (EMA).

## Capítulo 3 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados os resultados experimentais da condutividade alternada de compósito FNA-PANI/PDMS gerados pela Dra. Cleidinéia Cavalcante tal como disponível na ref. [16]. Essa parceria foi estabelecida para promover a compreensão e posteriormente análise dos mecanismos de condução dependentes da composição do sistema elastomérico investigado sob efeito de percolação. Para tanto foi utilizado equipamentos e software computacionais e aproximações do meio efetivo, para investigar o papel das misturas FNA-PANI em PDMS, e de condução em sistemas sólidos desordenados. As características e detalhes dos equipamentos, software e aproximações são apresentados a seguir.

Portanto, neste capítulo aborda-se o modelo EMA (*Aproximação do meio efetivo*) indo desde seu desenvolvimento até a aplicação passando por Clausius Mossotti até *Maxwell-Garnett*, e sua Eq. (modelo). Assim, descreve-se o parâmetro de despolarização ( $\gamma$ ) e sua relação com o formato das inclusões na matriz bem como o *Screening Factor* ( $S_f$ ) e o algoritmo utilizado para resolver a Eq. descrita do modelo.

### 3.1 APROXIMAÇÃO DO MEIO EFETIVO (EMA)

Segundo D.E. ASPENES [59], o estudo dos sistemas elétricos utilizando corrente alternada em compósitos com uma combinação de efeitos condutivos e dielétricos em um sistema de percolação matriz-inclusão tem como alternativa a utilização da teoria da aproximação do meio efetivo (EMA) [16,24,59]. Neste contexto, diversas áreas utilizam o EMA com o intuito de investigar as propriedades elétricas e dielétrica de uma vasta gama de compósitos híbridos [59-63]. Assim, o estudo destes materiais híbridos utilizando o EMA podem descrever modelos para investigar a condutividade do sistema como é o caso do modelo de *Maxwell-Garnett* [63]. O mesmo, propõem um sistema híbrido em que ilhas condutoras eram embebidas em uma matriz isolante [61]. Este mesmo modelo em 1999 foi adaptado por Bianchi *et al* [3] quando estudou o comportamento elétrico da PANI ao ser dopada com HCl em diferentes concentrações e temperatura [3,63].

Contudo, a maior aplicabilidade da teoria do meio efetivo é na quantificação das propriedades dos compósitos em um sistema híbrido em função das propriedades das matrizes constituintes [11]. Com isto, o uso de expressões matemáticas para análises da condutividade e permissividade efetiva em misturas distintas miscíveis são muito comuns. Não obstante, a mais utilizada é a de Clausius Mossoti Eq. 20 [58]

$$fa \frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + \gamma \epsilon_b} + (1 - fa) \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + \gamma \epsilon_b} = 0 \quad (17)$$

Onde a permissividade dos constituintes a e b são, respectivamente,  $\epsilon_a$  e  $\epsilon_b$ . A permissividade da matriz é dada por  $\epsilon$ . Assim  $fa$  e  $fb$  representam as frações volumétricas das fases são  $(1-f_a) = f_b$ .  $\gamma$  é o fator de polarização das inclusões na matriz. Logo:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + \gamma \epsilon_b} = f_b \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + \gamma \epsilon_b} \quad (18)$$

sendo conhecida como equação de *Maxwell-Garnett* [11,58].

No presente trabalho estudamos o compósito FNA-PANI/PDMS onde  $\sigma_t$  simboliza a condutividade total do sistema,  $\sigma_m$  a condutividade da matriz (PDMS) e  $\sigma_i$  a condutividade das inclusões FNA-PANI. Contudo é necessário a conversão entre as permissividades e a condutividade usando a relação da Eq. 19.

$$\sigma^* = i\omega \epsilon^* \quad (19)$$

Logo, manipulamos a Eq. 19 de tal modo e isolamos o  $\epsilon^*$  convertendo na Eq. 20.

$$\epsilon^* = \frac{\sigma^*}{i\omega} \quad (20)$$

Assim podemos substituir a Eq. 20 em 18 para obtermos a Eq. 21.

$$\frac{\frac{\sigma_t^*}{i\omega} - \frac{\sigma_m^*}{i\omega}}{\frac{\sigma_t^*}{i\omega} + \gamma \frac{\sigma_m^*}{i\omega}} = f_b \frac{\frac{\sigma_i^*}{i\omega} - \frac{\sigma_m^*}{i\omega}}{\frac{\sigma_i^*}{i\omega} + \gamma \frac{\sigma_m^*}{i\omega}} \quad (21)$$

Deste modo, o fator  $i\omega$  é eliminado na Eq. 21 dando origem à Eq. 22

$$\frac{\sigma_t - \sigma_m}{\sigma_t + y\sigma_m} = f_b \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + y\sigma_m} \quad (22)$$

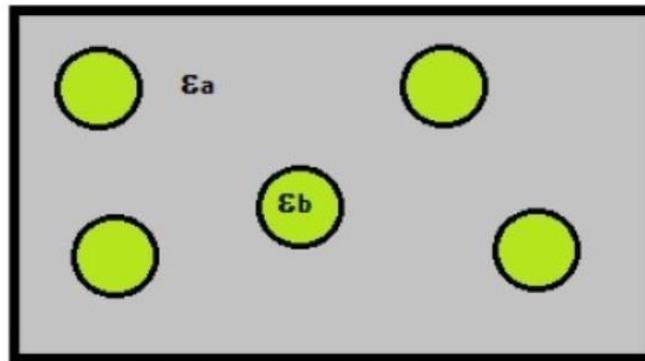
Ademais, substituindo o fator  $f_b$  relativos as inclusões por  $x$  correspondendo a concentração de inclusões na matriz podemos modificar a Eq. 22 para forma utilizada no presente trabalho dada pela Eq. 23.

$$\frac{\sigma_t - \sigma_m}{\sigma_t + y\sigma_m} = x \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + y\sigma_m} \quad (23)$$

Não obstante, o parâmetro  $y$  como dito anteriormente está relacionado ao formato das inclusões no qual pode variar seu valor baseado no sistema. Os valores conhecidos para  $y$  de acordo com o formato das inclusões são esféricos onde  $y = 2$  representados na Eq. 24, inclusões do tipo *flat disk* (disco plano) onde o fator  $y = 0$  é representado na Eq. 25 e o caso deste trabalho onde o parâmetro  $y = \infty$  pois as inclusões de fibras têm formato colunar [63].

$$\frac{\sigma_t - \sigma_m}{\sigma_t + 2\sigma_m} = x \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + 2\sigma_m} \quad (24)$$

A Eq. 24 representa as inclusões esféricas em uma matriz polimérica onde  $y = 2$  e sua representação é análoga ao modelo de *Maxwell-Garnet* mostrado na Fig. 22 onde as inclusões estão representadas em  $\epsilon_b$  e a matriz polimérica representada por  $\epsilon_a$  [64].



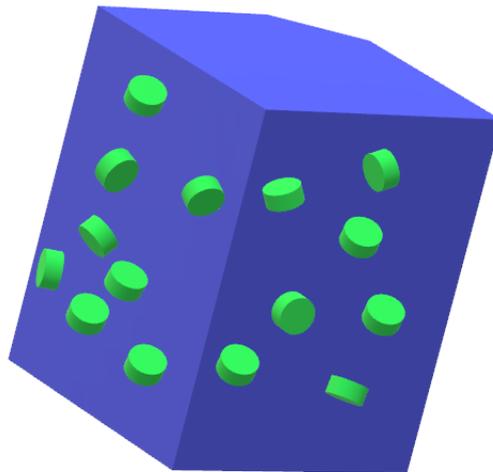
**Figura 22:** Representação do modelo de *Maxwell-Garnett* para ilhas esféricas ( $\epsilon_a$ ) e matriz isolante ( $\epsilon_b$ )[63].

A Fig. 22 representa a teoria de *Maxwell-Garnett*, onde inclusões esféricas são adicionadas a matriz isolante em um sistema de percolação afim de se identificar a condutividade do sistema [64].

Ademais, o parâmetro  $y$  como mencionado anteriormente também pode estar relacionado ao formato *Flat Disk* ou disco plano onde o parâmetro  $y$  assume o valor  $y = 0$ . A Eq. 25 relaciona o fator *Flat Disk* a Eq. de Maxwell-Garnett.

$$\frac{\sigma_t - \sigma_m}{\sigma_t + 0\sigma_m} = \chi \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + 0\sigma_m} \quad (25)$$

A Fig. 23 demonstra como seria o modelo de um sistema híbrido para inclusões do tipo *Flat Disk* mencionado na Eq. 25.



**Figura 23:** Representação de inclusões *Flat Disk* em uma matriz polimérica [63].

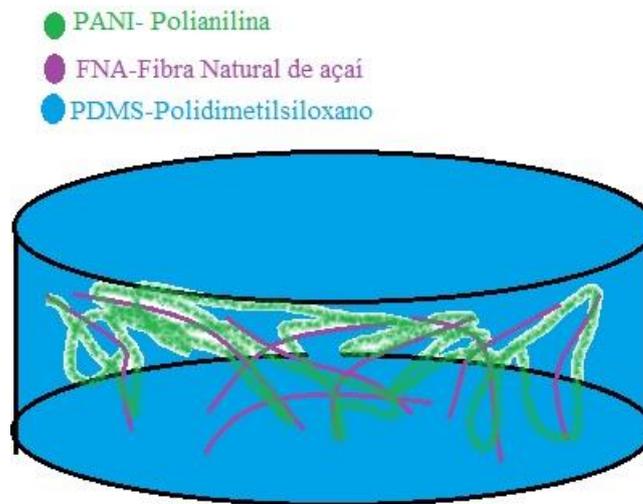
A Fig. 23 mostra as inclusões, em formato de disco (verde), imersas em uma matriz isolante (azul). Quanto maior o número de inclusões dentro do sistema maior será sua condutividade segundo o processo de percolação por ilhas.

Para o caso deste trabalho, as inclusões de fibras naturais de açaí possuem o formato colunar, o que caracteriza o parâmetro  $y$  tendendo ao infinito ou  $y \rightarrow \infty$ . Logo, quando os valores de  $y$  explodem indo ao infinito, o sistema reconhece as inclusões

presentes como colunares [63-64]. A Eq 26 mostra a relação da Eq. de *Maxwell-Garnett* para as inclusões colunares.

$$\frac{\sigma_t - \sigma_m}{\sigma_t + \infty \sigma_m} = \chi \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + \infty \sigma_m} \quad (26)$$

A Fig. 24 mostra o formato das inclusões na matriz, em verde as fibras FNA-PANI e em azul o polidimetilsiloxano (PDMS).



**Figura 24:** Figura ilustrativa do sistema FNA-PANI/PDMS. em azul a matriz PDMS, em verde a PANI e em roxo as FNAs. Fonte: Próprio Autor.

Ademais, o estudo do parâmetro  $y$  em função da frequência permite inferir sobre o estado de condução dos portadores de carga dentro do sistema FNA-PANI/PDMS, ou seja, pode-se identificar a característica condutiva do sistema. Ou seja, se a condução no sistema é inter domínios (isto é, entre um aglomerado e outro de fibras), inter fibras (isto é, entre uma fibra e outra) ou intra (isto é, dentro da fibra). Para compreender esses efeitos, usou-se um novo parâmetro relacionado diretamente à geometria das inclusões chamado Fator Geométrico (*Screening Factor*) -  $S_f$

### 3.2 FATOR GEOMÉTRICO

O Fator Geométrico ( $S_f$ ) é o parâmetro correlacionado ao fator de despolarização  $y$  ligado a geometria das inclusões. Neste contexto, denominamos o  $S_f$  como fator geométrico o qual podemos relaciona-lo ao parâmetro  $y$  pela Eq. 27 [66].

$$y = \frac{1}{S_f} - 1 \quad (27)$$

Com base na Eq. 25 podemos isolar o  $S_f$  e obtemos a Eq. 28.

$$y = \frac{1 - S_f}{S_f} \quad (28)$$

Realizando a multiplicação cruzada temos a Eq. 28.

$$y * S_f = 1 - S_f \quad (29)$$

Isolamos o  $S_f$  no lado esquerdo da Eq. 27 obtendo a Eq. 30.

$$y * S_f + S_f = 1 \quad (30)$$

Neste contexto, precisamos evidenciar o  $S_f$  tendo a Eq. 31.

$$S_f(y + 1) = 1 \quad (31)$$

Por fim ao isolarmos o  $S_f$  obtemos à expressão final Eq. 32.

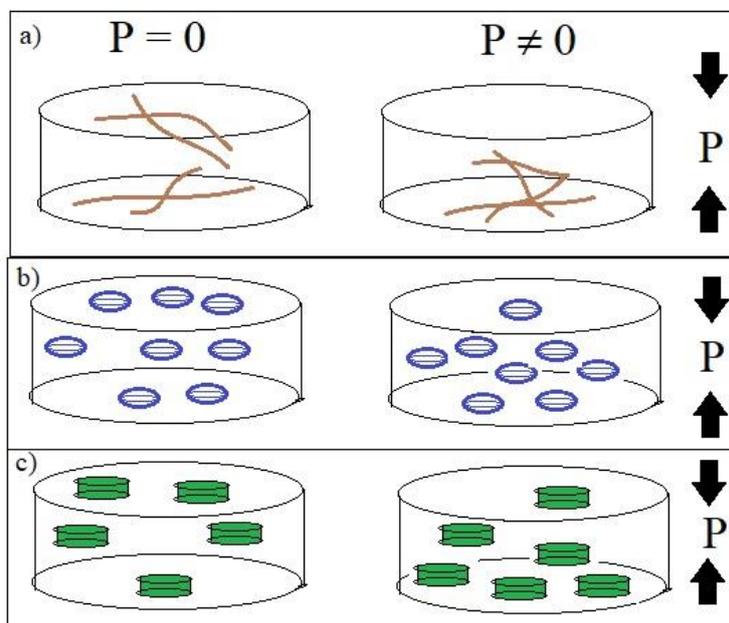
$$S_f = \frac{1}{y + 1} \quad (32)$$

Segundo AULIKA *et al* [66] os valores teóricos do parâmetro  $y$  para as geometrias esféricas, disco planas e colunares são respectivamente  $y = 2$ ,  $y = 0$  e  $y \rightarrow \infty$ . Logo os valores usados para identificar o formato real da fibra advêm dos valores de  $S_f$  dados pela Tabela II.

**TABELA II.** Fator de Polarização  $y$  e Fator Geométrico  $S_f$  para diferentes geometrias

Geometria	Esférica 	Disco Plana 	Colunar 
$y$	2	0	$\infty$
$S_f$	1/3	1	0

Com base nos valores de  $S_f$  encontrados, podemos obter a Permissividade complexa e condutividade do sistema para as três diferentes geometrias. Neste sentido, podemos fazer uma analogia ao comportamento do sistema mediante aplicação de pressão  $P$  para inclusões esféricas, planares e colunares. Devido ao formato esférico e planar espera-se que o mesmo sistema de pressão  $P$  aplicada não consigam os mesmos caminhos condutores devido a necessidade de aproximação dos sistemas. Contudo, a geometria colunar devido ao seu formato necessita de um espaço menor para criação dos caminhos condutores e, portanto, requer menor distanciamento entre as inclusões logo necessitaria de menores pressões para obter condução no sistema em relação aos demais. Isto é observado na Fig. 25.



**Figura 25:** Ilustração do processo de aplicação de pressão e contato entre as inclusões. a) Apresenta inclusões em formato colunar como o do sistema FNA-PANI/PDMS. b) Apresenta inclusões do tipo esférica como ilhas condutores. c) Apresenta inclusões no formato planar.

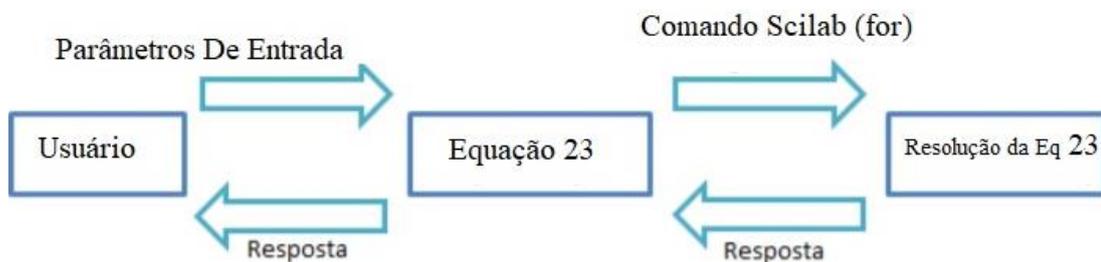
Como apresentado na Fig. 25, o mesmo sistema em comparação a três formatos diferentes de inclusões, mostra que o formato colunar tende a apresentar mediante aplicação de pressão maior facilidade para geração de caminhos condutores em a), enquanto que em b) e c) para os formatos esféricos e planares respectivamente necessitariam de maior pressão para criação dos caminhos de condução para o sistema.

### 3.3 EQUIPAMENTO COMPUTACIONAL

Para realização deste trabalho utilizou-se um computador ACER modelo Aspire-VX 15 Intel Core I5 7th geração com 8 Gb de memória RAM. A utilização deste computador permitiu o uso satisfatório do software Scilab para desenvolver os modelos e as aproximações para análise e compreensão da condutividade ac experimental, de acordo com os resultados experimentais disponíveis na ref. [16]. Destaca-se que o computador é portátil e, portanto, apresenta maior comodidade, pois, o trabalho pode ser desenvolvido não somente no laboratório, mas também no ambiente residencial. Ademais, utilizou-se também software Origin. Para análise e tratamento dos dados obtidos.

### 3.4 SOFTWARE SCILAB

Para desenvolvimento e resolução da Eq. 23, utilizou-se o software Scilab. O mesmo, foi desenvolvido na INRIA, na França, sendo uma linguagem de programação utilizada amplamente em aplicabilidade de controle e processamento de sinais [65]. Sua utilização é similar à do C+. Porém com maior facilidade de linguagem [65]. Não obstante, é capaz de realizar operações lineares, matriciais entre outras usando rotinas FORTRAN ou C [65]. Neste contexto, criamos um algoritmo em que usamos o comando for para analisar o sistema com os valores de intervalos definidos y buscando possíveis soluções apresentado na Fig 26.



**Figura 26:** Fluxograma funcional do software Scilab. Fonte: Autor.

Como apresentado na Fig. 26, o programa funciona baseado em comandos dados pelo seu operador. Entra-se com comando original no sistema mostrando os parâmetros

de entradas representados por  $x$ ,  $St$ ,  $Sp$ ,  $Sd$  e por fim o parâmetro  $Y$  que percorre o programa procurando soluções possíveis para a Eq.. Ademais, as possíveis soluções para a Eq. 23 encontradas são determinadas através da separação da Eq. em  $A1$ ,  $A2$ ,  $B1$  e  $B2$  de modo que a solução final coincide com o valor  $A/B$  igual a 1. Ou seja, neste ponto  $A$  e  $B$  são iguais. Como resultado está igualdade possibilita a solução deste sistema. Como mostra o algoritmo a seguir:

```
clear
clc
x= input("Digite o valor da fração em massa")
St =complex ([σt'],[σt''])
Sp = complex ([σm'],[σm''])
Sd= complex ([σi'],[σi''])
for Y =1:0.5:1000000
A1 = St-Sp
A2= Sd-Sp
B1 = St+Y*Sp
B2 = Sd+Y*Sp
A = A1/(x*A2)
B = B1/B2
Disp (A/B,Y)
end
```

O comando *complex* é usado para variar possíveis valores reais e imaginários da condutividade do sistema e deste modo pode-se procurar em baixas e altas frequências correspondentes a sistema DC e AC. Neste contexto, o programa iniciou-se a busca de uma solução para  $y$  variando a condutividade conforme  $x$  em % modificava-se, a frequência em Hz e a Pressão kPa. Assim, após análise dos valores de  $y$  obtidos, o programa considera solução baseando-se no regime dc e ac.

Para o regime dc, ou seja, baixas frequências a componente imaginária não influência na solução, portanto era considerado solução o ponto onde a solução era:

$$Y = 100000000 \quad \text{Solução} = 2 + 0i$$

Neste ponto observa-se que existe a componente real, mas não existe a imaginária. Para baixas frequências é um ponto aceitável como solução. Logo para altas frequências o processo é oposto e espera-se encontrar a componente imaginária diferente de zero.

$$Y = 100000000 \quad \text{Solução} = 0 + 2i$$

Como resultado, o algoritmo mostra a solução da equação solicitada e o valor de  $Y$  associado a esta solução.

### 3.5 CÁLCULO DA PERMISSIVIDADE COMPLEXA E CONDUTIVIDADE PARA MISTURAS.

O cálculo da condutividade para um compósito onde temos ilhas condutoras inseridas em uma matriz isolante, requer a utilização da Eq. de Claussius-Mossotti. Supondo as permissividades dos meios compósitos matriz e ilhas como  $\epsilon_a$  e  $\epsilon_b$  e constante dielétrica igual a  $\epsilon_0$ . Podemos utilizar a Eq. 21 em um sistema com  $N$  sendo proporcional ao número de moléculas do sistema por unidade de volume e  $\alpha$  igual a polarizabilidade do meio. Obtemos a Eq. 33.

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (33)$$

Neste caso, vamos supor que o parâmetro de polarização  $y$  esteja tendendo ao infinito ou seja  $y \rightarrow \infty$ . Para este caso inferimos que o  $Sf$  equivale à 0 e, portanto, trata-se de uma forma geométrica colunar para as inclusões à matriz. Deste modo no item 4.3.1 trata-se do cálculo efetivo para forma colunar.

#### 3.5.1 GEOMETRICA COLUNAR

Supondo as inclusões de forma colunar, de raio  $R$ , podemos desenvolver a Eq. 33 com auxílio da Eq. 34 para obtermos a Eq. 35.

Assim, temos:

$$N = \frac{1}{V} = \frac{1}{\pi R^2 L} \quad (34)$$

Onde L representa o comprimento das inclusões colunares. No caso deste trabalho as fibras FNA. Para tanto, substituímos Eq 34 em 33.

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3\pi R^2 L} \alpha = \frac{4\alpha}{3R^2 L} \quad (35)$$

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\alpha}{3R^2 L} \quad (36)$$

Logo, isolando o  $\alpha$  podemos determinar polarizabilidade do sistema em função do raio R e comprimento da fibra L. Deste modo obtemos a Eq. 37.

$$\alpha = \frac{3R^2 L (\epsilon_a - \epsilon_0)}{4(\epsilon_a - y\epsilon_0)} \quad (37)$$

$$x = \frac{V_{condutor}}{V_{total}} = \pi R^2 L \quad (38)$$

Podemos escrever N como função de x e R obtendo a Eq. 37.

$$N = \frac{x}{\pi R^2 L} \quad (39)$$

Substituindo a Eq. 37 e Eq. 39 na Eq. 33 temos a constante dielétrica efetiva do sistema escrita por:

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} \frac{x}{\pi R^2 L} \frac{3R^2 L (\epsilon_a - \epsilon_0)}{4(\epsilon_a - y\epsilon_0)} \quad (40)$$

Da Eq. 40 encontramos a Eq. de *Maxwell-Garnett* para o formato colunar em razão dos fatores geométricos com base no sistema composto de matriz isolante e ilhas condutoras.

$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + y\epsilon_b} = (\pi R^2 L) \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + y\epsilon_b} \quad (41)$$

Simplificando a Eq. 41, obtemos,

$$(\epsilon_a + y \epsilon_b)(\epsilon - \epsilon_b) = (\pi R^2 L) (\epsilon_a - \epsilon_b)(\epsilon + y \epsilon_b) \quad (42)$$

$$\epsilon_a \epsilon_a + y \cdot \epsilon_a \epsilon_b - \epsilon_a \epsilon_b - y \epsilon_a^2 = (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a \epsilon_a + y \cdot (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a \epsilon_b - (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a \epsilon_b - y (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a^2 \quad (43)$$

$$\epsilon [\epsilon_a + y \cdot \epsilon_b - (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a + (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a] = \epsilon_a \epsilon_b + y \cdot \epsilon_b^2 = y \cdot (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a \epsilon_b - y (\pi R^2 L) \cdot \epsilon_a^2 \quad (44)$$

Portanto,

$$\epsilon = \epsilon_b \cdot \frac{y \cdot \epsilon_b (1 - \pi R^2 L) + \epsilon_a (1 + y (\pi R^2 L))}{\epsilon_b (y + \pi R^2 L) + \epsilon_a (1 - (\pi R^2 L))} \quad (45)$$

Simplificando em termos de x podemos reescrever a Eq 45 na forma da Eq 46.

$$\epsilon = \epsilon_b \cdot \frac{y \cdot \epsilon_b (1 - x) + \epsilon_a (1 + yx)}{\epsilon_b (y + x) + \epsilon_a (1 - x)} \quad (46)$$

Determinando a condutividade media do Sistema como função de  $\epsilon$ , podemos obter a expressão complexa da condutividade usada para ajustes em curvas experimentais.

$$\sigma(\omega) = i\omega\epsilon = i\omega\epsilon_b \cdot \frac{y \cdot \epsilon_b (1 - x) + \epsilon_a (1 + yx)}{\epsilon_b (y + x) + \epsilon_a (1 - x)} \quad (47)$$

Em termos de  $Sf$  Colunar, o parâmetro  $y \rightarrow \infty$  portanto substituímos na Eq 46.

$$\sigma(\omega) = i\omega\epsilon = i\omega\epsilon_b \cdot \frac{\infty \cdot \epsilon_b (1 - x) + \epsilon_a (1 + \infty x)}{\epsilon_b (\infty + x) + \epsilon_a (1 - x)} \quad (48)$$

### 3.5.2 GEOMETRIA ESFÉRICA

Supondo as inclusões de forma esférica, de raio R, podemos desenvolver a Eq. 33 com auxílio da Eq. 49 para obtermos a Eq. 50.

$$N = \frac{1}{V} = \frac{1}{\frac{4\pi R^3}{3}} \quad (49)$$

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} \frac{4\pi R^3}{3} \alpha = \frac{\alpha}{R^3} \quad (50)$$

Logo, isolando o  $\alpha$  podemos determinar polarizabilidade do sistema em função do raio R. Deste modo obtemos a Eq. 51.

$$\alpha = \frac{(\epsilon_a - \epsilon_0)R^3}{(\epsilon_a - \gamma\epsilon_0)} \quad (51)$$

$$x = \frac{V_{condutor}}{V_{total}} = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (52)$$

Assim, podemos escrever N como função de x e R.

$$N = \frac{3x}{4\pi R^3} \quad (53)$$

Como resultado, a constante dielétrica efetiva do sistema é escrita como

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + \gamma\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} \frac{3x}{4\pi R^3} \frac{R^3(\epsilon_a - \epsilon_0)}{(\epsilon_a - \gamma\epsilon_0)} \quad (54)$$

Consequentemente, Eq. 55 pode ser reescrita como:

$$\frac{\epsilon_- - \epsilon_b}{\epsilon_+ + \gamma\epsilon_b} = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + \gamma\epsilon_b} \quad (55)$$

Como trata-se de inclusões esféricas, o parâmetro de polarização  $\gamma$  é conhecido e tem valor  $\gamma$  igual a 2. Assim, substituindo na Eq 55 e retornando o fator x. reescrevemos 55 como a Eq. 56.

$$\frac{\epsilon_- - \epsilon_b}{\epsilon_+ + 2\epsilon_b} = x \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b} \quad (56)$$

$$(\epsilon_a + 2\epsilon_b)(\epsilon_- - \epsilon_b) = x(\epsilon_a - \epsilon_b)(\epsilon_+ + 2\epsilon_b) \quad (57)$$

$$\epsilon_- \epsilon_a + 2\epsilon_- \epsilon_b - \epsilon_a \epsilon_b - 2\epsilon_a^2 = x \epsilon_a \epsilon_a + 2x \epsilon_a \epsilon_b - x \epsilon_- \epsilon_b - 2x \epsilon_b^2 \quad (58)$$

$$\epsilon_- [\epsilon_a + 2\epsilon_b - x \epsilon_a + x \epsilon_a] = \epsilon_a \epsilon_b + 2\epsilon_b^2 = 2x \epsilon_a \epsilon_b - 2x \epsilon_b^2 \quad (59)$$

Define-se, assim:

$$\epsilon_- = \epsilon_b \cdot \frac{2\epsilon_b(1-x) + \epsilon_a(1+2x)}{\epsilon_b(2+x) + \epsilon_a(1-x)} \quad (60)$$

Em termos de R podemos reescrever a Eq. 60 como 61.

$$\epsilon = \epsilon_b \cdot \frac{2 \cdot \epsilon_b \left(1 - \frac{4\pi R^3}{3}\right) + \epsilon_a \left(1 + 2\frac{4\pi R^3}{3}\right)}{\epsilon_b \left(2 + \frac{4\pi R^3}{3}\right) + \epsilon_a \left(1 - \frac{4\pi R^3}{3}\right)} \quad (61)$$

Desta maneira, podemos escrever a condutividade média do sistema em função de  $\epsilon$ .

$$\sigma(\omega) = i\omega\epsilon = i\omega\epsilon_b \cdot \frac{2 \cdot \epsilon_b (1-x) + \epsilon_a (1+2x)}{\epsilon_b (2+x) + \epsilon_a (1-x)} \quad (62)$$

Em função de R tem-se a condutividade dada por 63.

$$\sigma(\omega) = i\omega\epsilon = i\omega\epsilon_b \cdot \frac{2 \cdot \epsilon_b \left(1 - \frac{4\pi R^3}{3}\right) + \epsilon_a \left(1 + 2\frac{4\pi R^3}{3}\right)}{\epsilon_b \left(2 + \frac{4\pi R^3}{3}\right) + \epsilon_a \left(1 - \frac{4\pi R^3}{3}\right)} \quad (63)$$

### 3.5.3 GEOMETRIA DISCO PLANO (*FLAT DISK*)

Supondo as inclusões de forma disco plano, de raio R, podemos desenvolver a Eq. 33 com auxílio da Eq 64 para obtermos a Eq 65.

$$N = \frac{1}{V} = \frac{1}{\pi R^2 L} \quad (64)$$

onde L representa o comprimento das inclusões disco planares. Contudo devido a largura do disco ser praticamente desprezível o  $L \rightarrow 0$  desta forma obtemos a Eq 65.

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3\pi R^2} \alpha = \frac{4\alpha}{3R^2} \quad (65)$$

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\alpha}{3R^2} \quad (66)$$

Isolando-se o  $\alpha$  podemos determinar polarizabilidade do sistema em função do raio R. Deste modo obtemos a Eq. 67.

$$\alpha = \frac{3R^2(\epsilon_a - \epsilon_0)}{4(\epsilon_a - y\epsilon_0)} \quad (67)$$

$$x = \frac{V_{condutor}}{V_{total}} = \pi R^2 \quad (68)$$

Pode-se, assim, escrever N como função de x e R obtendo a Eq. 69.

$$N = \frac{x}{\pi R^2} \quad (69)$$

Substituindo-se a Eq. 67 e 69 na Eq. 33 tem-se a constante dielétrica efetiva do sistema escrita por:

$$\frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + y\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} \frac{x}{\pi R^2} \frac{3R^2(\epsilon_a - \epsilon_0)}{4(\epsilon_a - y\epsilon_0)} \quad (70)$$

A partir da Eq. 70 encontra-se a Eq. de *Maxwell-Garnett* para o formato colunar em razão dos fatores geométricos com base no sistema composto de matriz isolante e ilhas condutoras.

$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + y\epsilon_b} = (\pi R^2) \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + y\epsilon_b} \quad (71)$$

Simplificando a Eq. 72, obtemos,

$$(\epsilon_a + y\epsilon_b)(\epsilon - \epsilon_b) = (\pi R^2)(\epsilon_a - \epsilon_b)(\epsilon + y\epsilon_b) \quad (72)$$

$$\epsilon \cdot \epsilon_a + y \cdot \epsilon \cdot \epsilon_b - \epsilon_a \cdot \epsilon_b - y \epsilon_a^2 = (\pi R^2) \cdot \epsilon \cdot \epsilon_a + y \cdot (\pi R^2) \cdot \epsilon_a \cdot \epsilon_b - (\pi R^2) \cdot \epsilon \cdot \epsilon_b - y(\pi R^2) \cdot \epsilon_b^2 \quad (73)$$

$$\epsilon[\epsilon_a + y \cdot \epsilon_b - (\pi R^2) \cdot \epsilon_a + (\pi R^2) \cdot \epsilon_a] = \epsilon_a \cdot \epsilon_b + y \cdot \epsilon_b^2 = y \cdot (\pi R^2) \cdot \epsilon_a \cdot \epsilon_b - y(\pi R^2) \cdot \epsilon_b^2 \quad (74)$$

Portanto,

$$\epsilon = \epsilon_b \cdot \frac{y \cdot \epsilon_b (1 - \pi R^2) + \epsilon_a (1 + y(\pi R^2))}{\epsilon_b (y + \pi R^2) + \epsilon_a (1 - (\pi R^2))} \quad (75)$$

Simplificando a Eq. 75 em termos de  $x$ , tem-se:

$$\epsilon = \epsilon_b \cdot \frac{y \cdot \epsilon_b(1-x) + \epsilon_a(1+yx)}{\epsilon_b(y+x) + \epsilon_a(1-x)} \quad (76)$$

Determinando a condutividade média do Sistema como função de  $\epsilon$ , pode-se obter a expressão complexa da condutividade usada para ajustes em curvas experimentais.

$$\sigma(\omega) = i\omega\epsilon = i\omega\epsilon_b \cdot \frac{y \cdot \epsilon_b(1-x) + \epsilon_a(1+yx)}{\epsilon_b(y+x) + \epsilon_a(1-x)} \quad (77)$$

que é a equação para a condutividade alternada em termos do fator de polarização ( $y$ ) e da razão em massa da inclusão na matriz ( $x$ ).

Em termos de *Sf* Colunar, o parâmetro  $y \rightarrow \infty$  na Eq. 77, obtém-se:

$$\sigma(\omega) = i\omega\epsilon = i\omega\epsilon_b \cdot \frac{0 \cdot \epsilon_b(1-x) + \epsilon_a(1+0 \cdot x)}{\epsilon_b(0+x) + \epsilon_a(1-x)} \quad (78)$$

que é a equação para a condutividade alternada em termos do fator geométrico para o caso colunar.

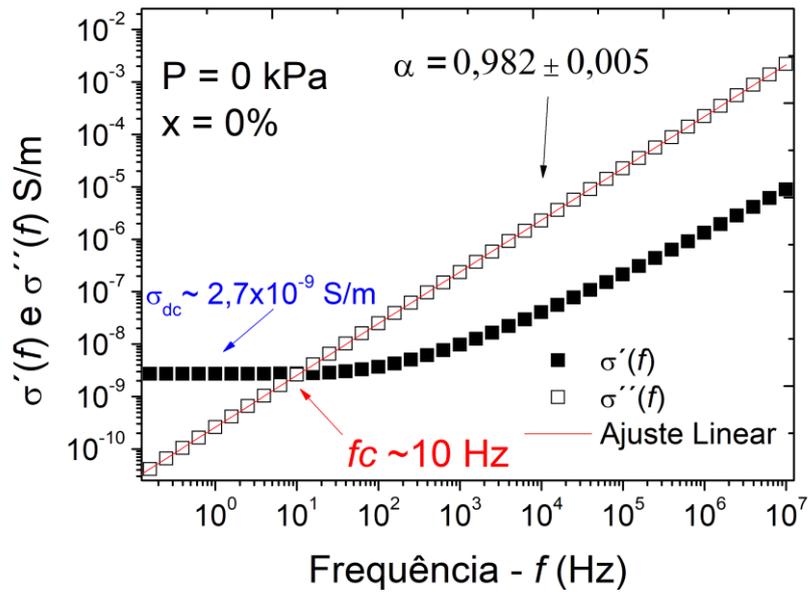
## Capítulo 4 RESULTADOS TEÓRICO - EXPERIMENTAIS DA CONDUTIVIDADE ALTERNADA

Neste capítulo são apresentadas as análises dos resultados experimentais de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de sistemas FNA-PANI/PDMS, para a composição de 7% e sob diferentes frequências (~dc – 10 MHz) e pressões (0 – 200 KPa). Para tanto, foram analisados desde os resultados de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  para identificação das frequências críticas ( $f_c$ ) e da condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ), até o estudo sistemático do comportamento do *Screening Factor* ( $S_f$ ) como função da frequência, composição e pressão, para identificação tanto dos arranjos geométricos de FNA-PANI em PDMS, como também dos processos de condução nas fibras de açaí recobertas com PANI (FNA-PANI). Ênfase especial foi dada ao emprego da Aproximação do Meio Efetivo (*Effective Medium Approximation - EMA*) [61,63] como alternativa de compreensão do papel da mistura da FNA-PANI condutiva na matriz isolante de PDMS.

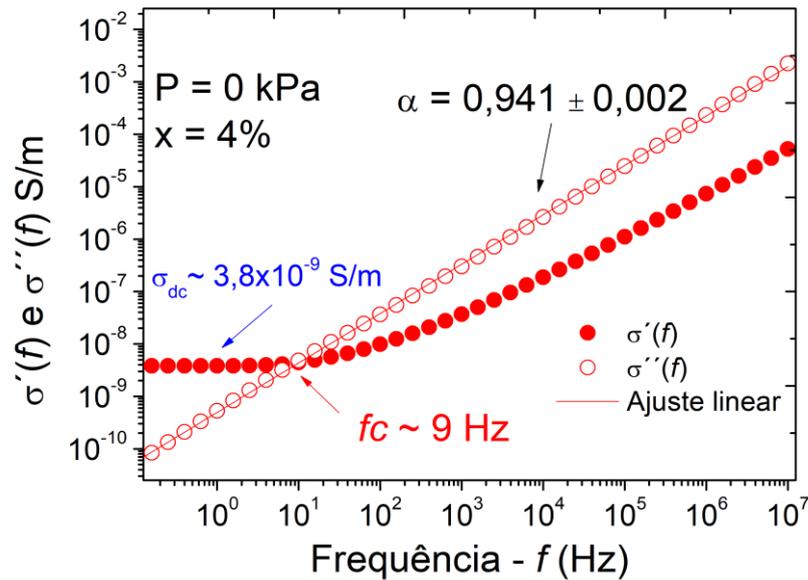
A seguir são apresentados os resultados dos ajustes teóricos-experimentais da condutividade alternada dos sistemas FNA-PANI/PDMS.

### 4.1 $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE FNA-PANI EM PDMS E P = 0 KPa

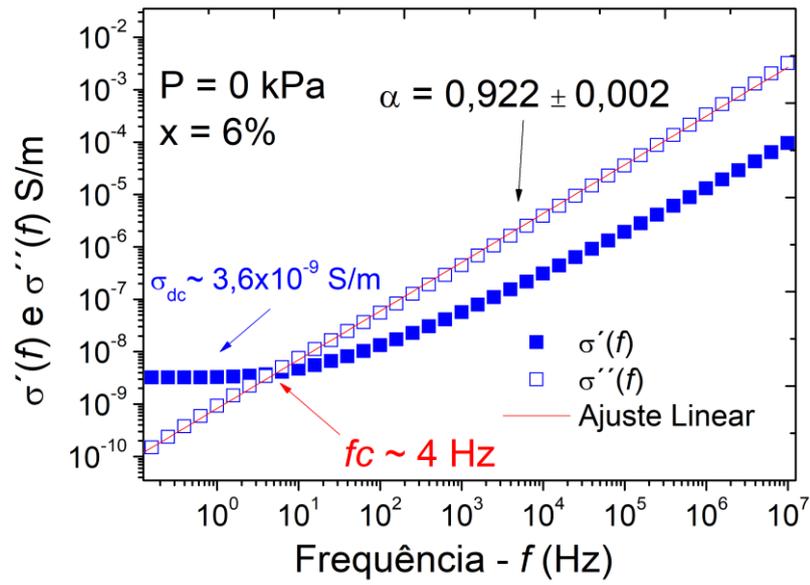
A Fig. 27 apresenta os comportamentos de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS com concentração de 0% de FNA-PANI, na faixa de  $f$  variando de 1 Hz (~dc) até 10 MHz, na ausência de pressão ( $P = 0$  KPa). Observa-se que  $\sigma'(f)$  apresenta o comportamento típico da *quasi* universalidade de sólidos desordenados, *i.e.* um patamar a baixas frequências, o qual define a condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ), seguido de  $\sigma'(f) \propto f^s$  ( $0 \leq s \leq 1$ ), para frequências acima de  $f_c$ , quando  $\sigma'(f) \cong \sigma''(f)$ . Já  $\sigma''(f)$ , por sua vez, varia linearmente com  $f$  em todo intervalo de frequência analisado. Tais comportamentos também são observados quando o sistema FNA-PANI/PDMS apresenta variação da concentração de FNA-PANI em matriz elastomérica de PDMS em (0,4,6,7,8 e 10%) sem efeito de pressão ( $P = 0$  KPa), como apresentado nas Figs. 28 a 32.



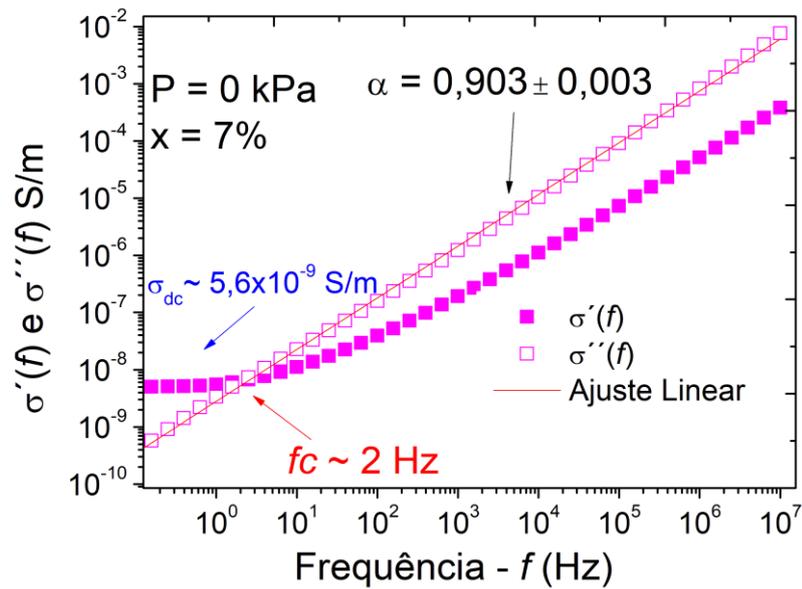
**Figura 27:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (0%) em função de  $f$  e na ausência de pressão ( $P = 0$  KPa). Destaque para o valor de  $f_c \sim 10$  Hz e  $\sigma_{dc} \sim 2,7 \times 10^{-9}$  S/m.



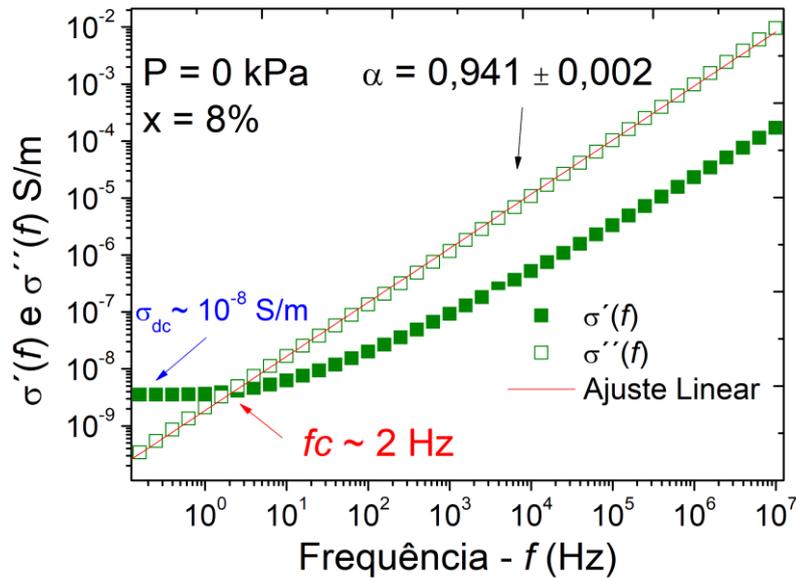
**Figura 28:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (4%) em função de  $f$  e na ausência de pressão mecânica ( $P = 0$  KPa), no ar e a temperatura ambiente. Destaque para o valor de  $f_c \sim 9$  Hz e  $\sigma_{dc} \sim 3,8 \times 10^{-9}$  S/m.



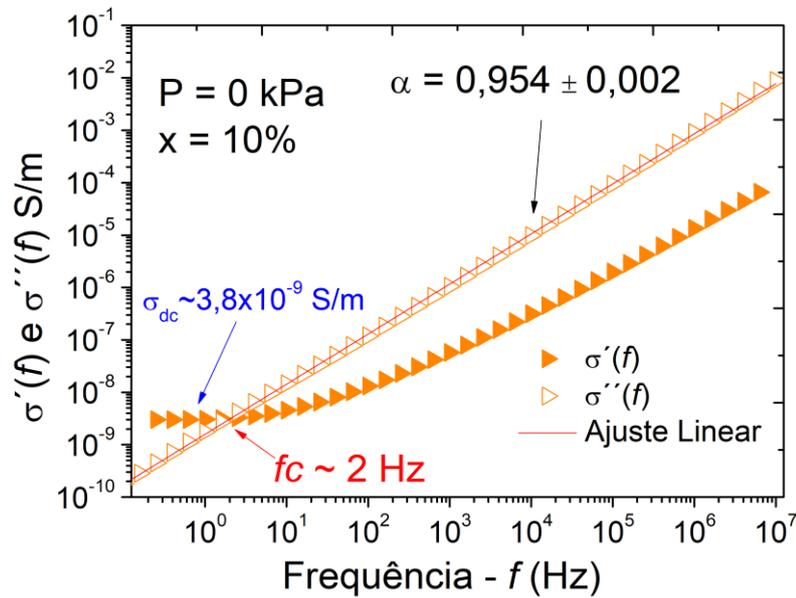
**Figura 29:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (6%) em função de  $f$  e na ausência de pressão mecânica ( $P = 0$  KPa). Destaque para o valor de  $fc \sim 4$  Hz e  $\sigma_{dc} \sim 3,6 \times 10^{-9}$  S/m.



**Figura 30:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de  $f$  e na ausência de pressão ( $P = 0$  KPa). Destaque para o valor de  $fc \sim 2$  Hz e  $\sigma_{dc} \sim 5,6 \times 10^{-9}$  S/m.



**Figura 31:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (8%) em função de  $f$  e na ausência de pressão ( $P = 0$  KPa). Destaque para o valor de  $f_c \sim 2$  Hz e  $\sigma_{dc} \sim 3,910^{-9}$  S/m.



**Figura 32:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (10%) em função de  $f$  e na ausência de pressão ( $P = 0$  KPa). Destaque para o valor de  $f_c \sim 2$  Hz e  $\sigma_{dc} \sim 3,8 \times 10^{-9}$  S/m.

Com base nos resultados obtidos nas Figs. 27 a 32 observa-se que  $\sigma_{dc}$  permanece constante em  $\sim 10^{-9}$  S/m enquanto que  $f_c$  diminui com a concentração de FNA-PANI de

$f_c \sim 10$  Hz a 0% de FNA-PANI (Fig. 27) até atingir o valor de  $\sim 2$  Hz para  $P = 0$  KPa (Fig. 30) onde permanece constante até (Fig.32), passando por  $\sim 9$  Hz (Fig. 28),  $\sim 4$  Hz (Fig. 29) e  $\sim 4$  Hz (Fig.31). Contudo, por apresentar variação muito pequena a  $f_c$  pode ser considerada como constante neste processo. Ademais, nota-se também que  $\sigma''(f)$ , na Figura log-log, apresenta à 0% de FNA-PANI em PDMS valor de  $\sim 10^{-10}$  S/m (Fig. 27) até 6% de FNA-PANI, onde apresenta aumento de  $\sigma''(f)$  para  $10^{-9}$  S/m (Fig.28) onde permanece constante nas Figs. 30 a 32. Não obstante, o coeficiente angular  $\alpha$  para  $\sigma''(f)$  permanece praticamente constante em todo processo nas Figs 27 a 32. O sistema FNA-PANI/PDMS foi submetido, isto é,  $x$  variando de 0 a 10% em concentração de FNA-PANI em matriz PDMS de 1 Hz até 10 MHz para  $P = 0$  KPa. Tais resultados são apresentados na Tabela III.

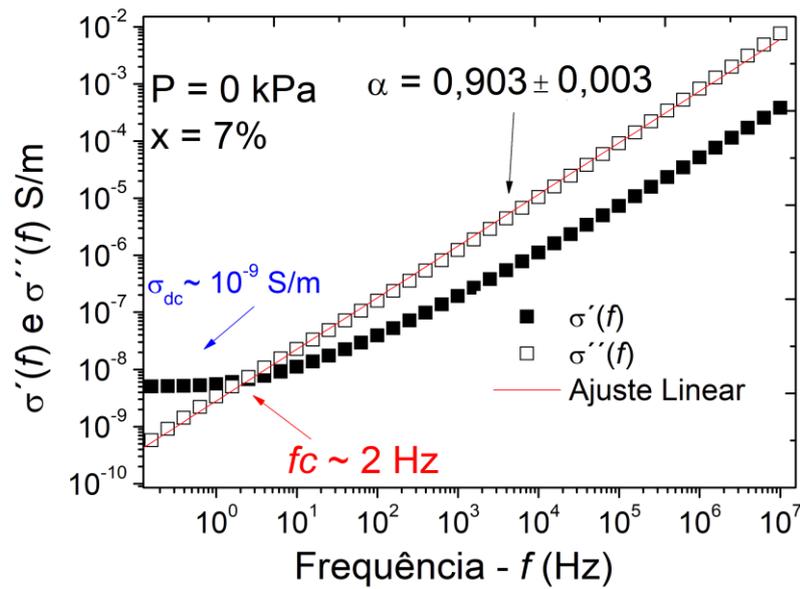
**TABELA III.** Valores de  $\sigma_{dc}$  e  $f_c$  obtidos a partir do comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (0 a 10%) em função de  $f$ , na ausência de pressão  $P = 0$  KPa. Os resultados foram obtidos a partir das curvas apresentadas nas Figs. 27 a 32.

Concentração de FNA-PANI-x	Frequência Crítica- $f_c$ (Hz)	$\sigma_{dc}$ (S/m)	Pressão-P (KPa)	Coeficiente angular $\alpha$
0%	9,8	$2,7 \times 10^{-9}$	0	0,982
4%	8,7	$3,8 \times 10^{-9}$	0	0,941
6%	3,8	$3,6 \times 10^{-9}$	0	0,922
7%	2,2	$5,6 \times 10^{-9}$	0	0,903
8%	2,0	$3,9 \times 10^{-9}$	0	0,941
10%	1,9	$3,8 \times 10^{-9}$	0	0,954

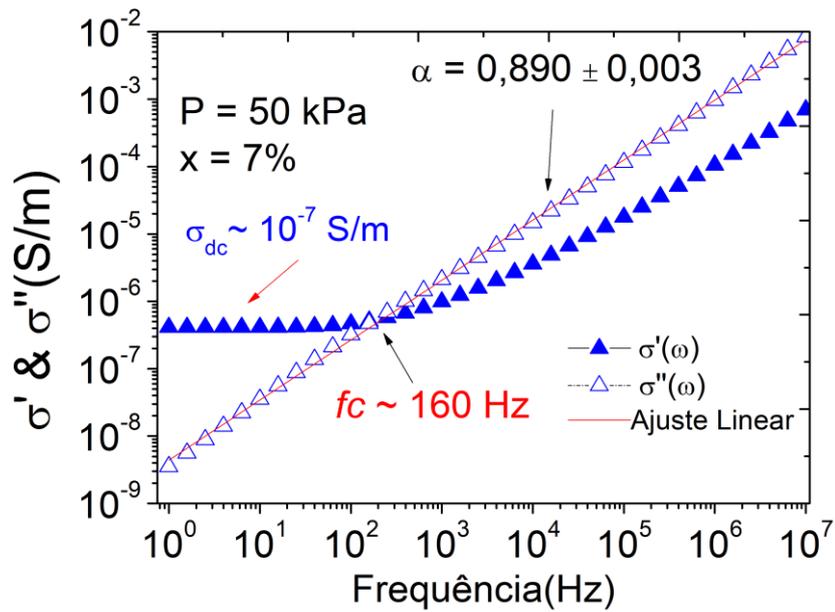
#### 4.2 $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ PARA DIFERENTES PRESSÕES E FNA-PANI/PDMS EM 7%

A Fig. 33 apresenta os comportamentos de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (7%), na faixa de  $f$  variando de 1 Hz ( $\sim dc$ ) até 10 MHz, na ausência de pressão ( $P = 0$  KPa). Observa-se que  $\sigma'(f)$  apresenta o comportamento típico da *quasi* universalidade

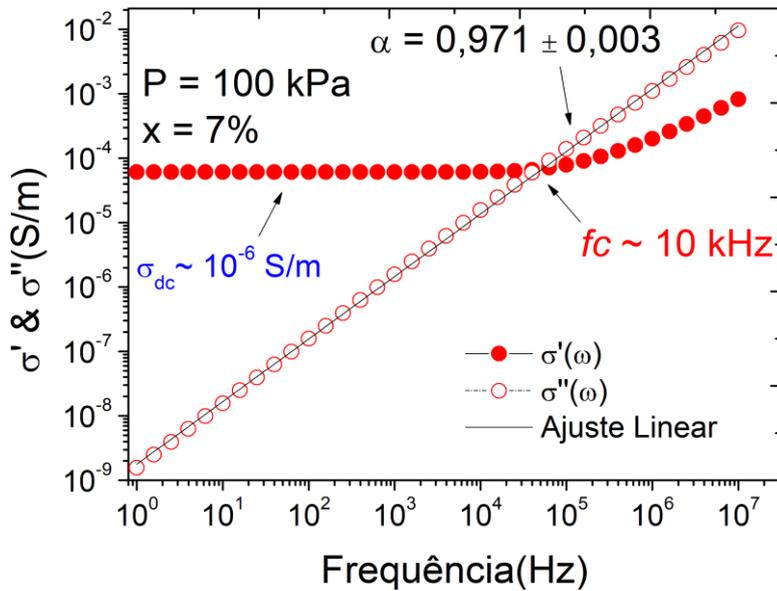
de sólidos desordenados, *i.e.* um patamar a baixas frequências, o qual define a condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ), seguido de  $\sigma'(f) \propto f^s$  ( $0 \leq s \leq 1$ ), para frequências acima de  $f_c$ , quando  $\sigma'(f) \cong \sigma''(f)$ . Já  $\sigma''(f)$ , por sua vez, varia linearmente com  $f$  em todo intervalo de frequência analisado. Tais comportamentos também são observados quando o sistema FNA-PANI/PDMS (7%) está sob efeito de pressão (50, 100 e 150 KPa), como apresentado nas Figs. 34, 35 e 36.



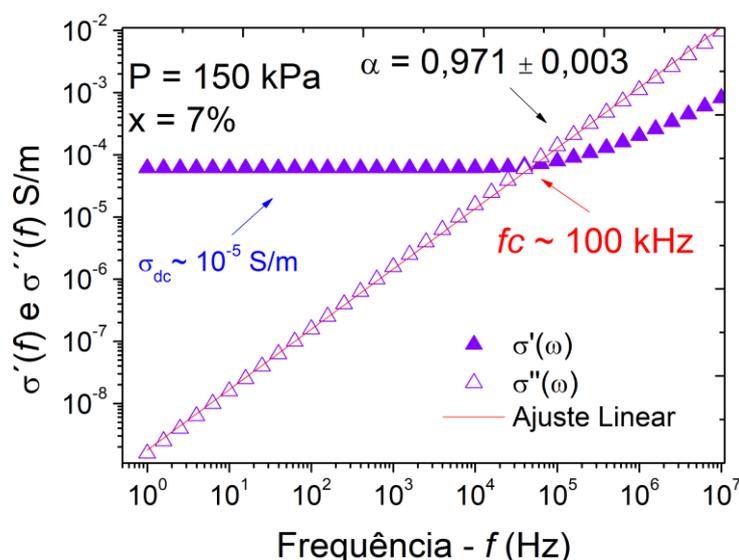
**Figura 33:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de  $f$  e sob efeito de pressão ( $P = 0$  KPa). Destaque para o valor de  $f_c \sim 3$  Hz e  $\sigma_{dc} \sim 10^{-9}$  S/m



**Figura 34:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de  $f$  e sob efeito de pressão ( $P = 50 \text{ kPa}$ ). Destaque para o valor de  $fc \sim 160 \text{ Hz}$  e  $\sigma_{dc} \sim 10^{-7} \text{ S/m}$



**Figura 35:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de  $f$  e sob efeito de pressão ( $P = 100 \text{ kPa}$ ). Destaque para o valor de  $fc \sim 10 \text{ kHz}$  e  $\sigma_{dc} \sim 10^{-6} \text{ S/m}$



**Figura 36:** Comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de  $f$  e sob efeito de pressão ( $P = 150$  KPa). Destaque para o valor de  $f_c \sim 100$  KHz e  $\sigma_{dc} \sim 10^{-5}$  S/m.

Nas Figs. 33 a 36 obtém-se que  $\sigma_{dc}$  e  $f_c$  aumentam com a pressão variando de  $\sim 10^{-9}$  S/m e  $\sim 3$  Hz para  $P = 0$  KPa (Fig. 33) até  $\sim 6 \times 10^{-5}$  S/m e  $\sim 40$  KHz para  $P = 150$  KPa (Fig. 36), passando por  $10^{-7}$  S/m e 160 Hz (Fig. 34) e  $10^{-6}$  S/m e 10 KHz (Fig. 35). Nota-se também que  $\sigma''(f)$ , no gráfico log-log, apresenta o mesmo coeficiente angular para todas as pressões nas quais o sistema FNA-PANI/PDMS foi submetido, isto é,  $\sigma''(f)$  varia de  $\sim 3 \times 10^{-9}$  S/m em 1 Hz até  $\sim 10^{-2}$  S/m em 10 MHz para  $P = 0, 50, 100$  e 150 KPa. Tais resultados são apresentados na Tabela IV.

**TABELA IV.** Valores de  $\sigma_{dc}$  e  $f_c$  obtidos a partir do comportamento de  $\sigma'(f)$  e  $\sigma''(f)$  de FNA-PANI/PDMS (7%) em função de  $f$ , para  $P$  variando de 0 a 150 KPa. Os resultados foram obtidos a partir das curvas apresentadas nas Figs. 33 a 36.

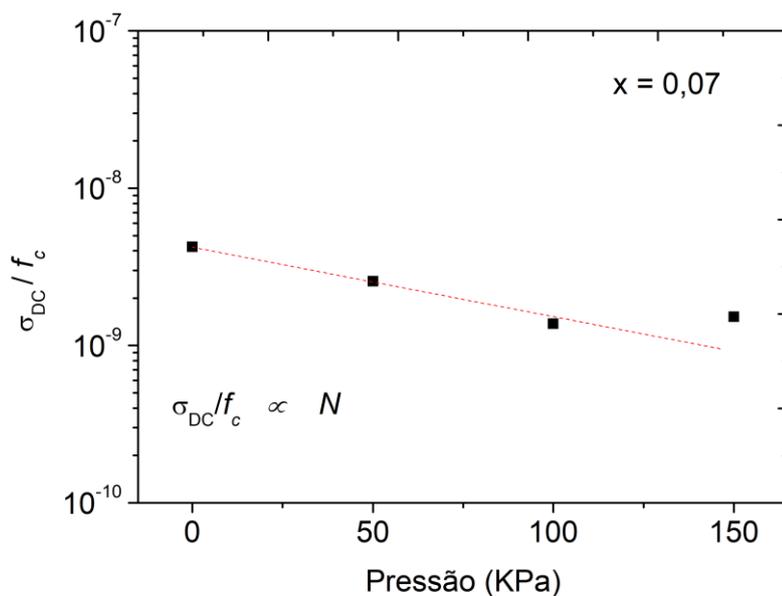
Concentração de FNA-PANI-x	Frequência Crítica- $f_c$ (Hz)	$\sigma_{dc}$ (S/m)	Pressão-P (KPa)	Coefficiente angular $\alpha$
7%	2,98	$5,8 \times 10^{-9}$	0	0,903
7%	159,8	$4,1 \times 10^{-7}$	50	0,890
7%	10002	$8,6 \times 10^{-6}$	100	0,971
7%	40001	$6,1 \times 10^{-5}$	150	0,971

### 4.3 COMPORTAMENTO DE $\sigma_{DC}$ EM BAIXAS FREQUÊNCIAS, ISTO É, $f < 10$ Hz

Com base nos resultados encontrados na tabela IV, estudou-se o comportamento de  $\sigma_{dc}$  para  $f \leq 10$  Hz. Deste modo, compreendeu-se o comportamento da fibra mediante variação da concentração de FNA-PANI em matriz elastomérica PDMS no sistema de percolação para concentrações de FNA-PANI no intervalo  $4\% < x < 10\%$ . Com isto, pode-se verificar-se o comportamento do sistema FNA-PANI/PDMS(7%) quanto a pressão  $P$  e frequência  $f$  de modo a determinar as dependências do (*Screening Factor-Sf*) bem como os portadores de carga no sistema FNA-PANI/PDMS.

#### 4.3.1 COMPORTAMENTO DE $\sigma_{DC}$ EM FUNÇÃO DA PRESSÃO $P$ .

A Fig. 37 mostra o comportamento de  $\sigma_{dc}$  em função de  $f_c$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob efeito da pressão (0 - 150 KPa).



**Figura 37:** Comportamento de  $\sigma_{DC} / f_c$  no sistema FNA-PANI/PDMS (7%) em função de  $f$  e sob efeito de pressão ( $P = 0$  a 150 KPa).

Como resultado, a Fig. 37 mostra que  $\sigma_{DC}$  em função da frequência crítica  $f_c$  sob efeito da pressão  $P$  no intervalo de  $0 \leq P \leq 150$  KPa para o sistema FNA-PANI/PDMS(7%) permanece praticamente constante. Ademais, sendo  $f_c$  o ponto onde os portadores de carga  $N$  passam a ter maior mobilidade no sistema FNA-

PANI/PDMS(7%), pode-se dizer que  $\sigma_{DC}$  em função de  $fc$  está diretamente relacionada aos portadores de carga  $e$ , portanto, obedece a relação de proporcionalidade quanto ao número de portadores de carga  $N$  do sistema como mostram as Eqs 79,80, 81 e 82.

$$\sigma = \mu \cdot N \cdot e \quad (79)$$

$$Fc \rightarrow \mu \quad (80)$$

$$\frac{\sigma}{fc} = \frac{\mu Ne}{\mu} \quad (81)$$

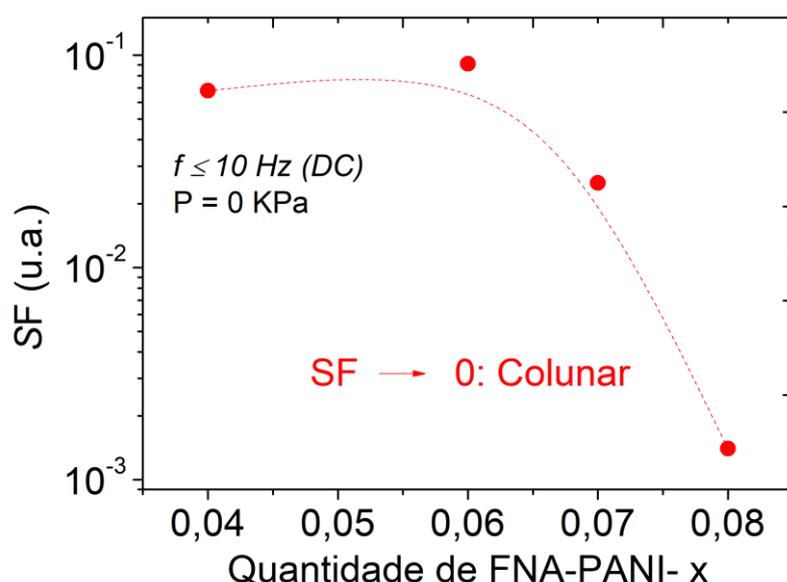
Na Eq. 81 pode-se eliminar a densidade dos portadores de carga  $\mu$ . Deste modo, obtém-se a relação de proporcionalidade entre  $\sigma/fc$  e  $N$  como mostra a Eq. 82.

$$\frac{\sigma}{fc} = \frac{\mu Ne}{\mu} \rightarrow N \quad (82)$$

Neste sentido, o comportamento dos portadores de carga está ligado ao seu meio de condução, no caso a FNA-PANI [16]. Deste modo estuda-se o comportamento geométrico das inclusões do sistema FNA-PANI/PDMS(7%) pelo fator geométrico (*Screening Factor- Sf*) afim determinar o comportamento das inclusões dentro da matriz elastomérica PDMS mediante alterações de pressões  $P$  e frequências  $f$  neste sistema [62].

#### 4.3.2 FATOR GEOMÉTRICO COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FNA-PANI NA MATRIZ PDMS PARA $x$ (0 – 8%) e $f \leq 10$ Hz.

Na Fig. 38, estuda-se o comportamento geométrico das inclusões FNA-PANI na matriz PDMS. Com a análise do  $Sf$  mediante sistema percolativo da concentração de FNA-PANI em  $4\% \leq x \leq 8\%$ , pode-se determinar a geometria das inclusões FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS.

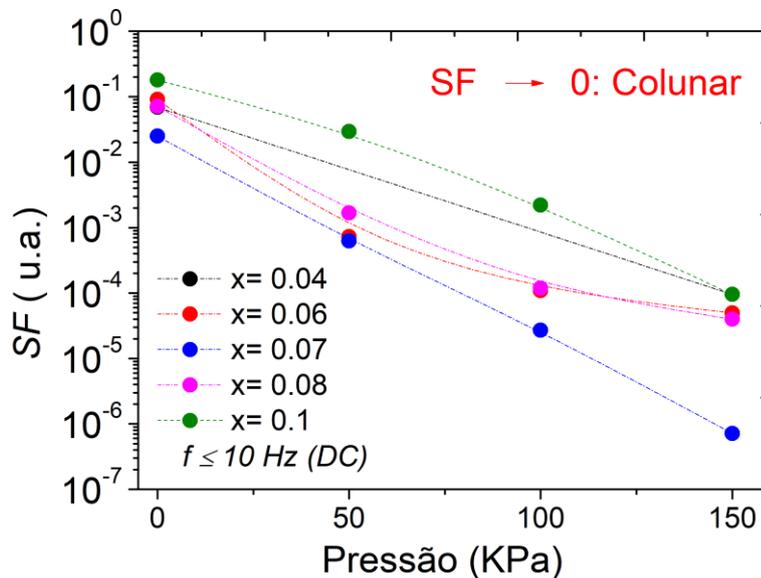


**Figura 38:** Comportamento do Fator geométrico (*Screening Factor-Sf*) mediante variação da concentração de FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS no regime dc com  $f \leq 10$  Hz e  $4\% \leq x \leq 10\%$ .

O comportamento mostrado na Fig. 38 revela que com o aumento da concentração de FNA-PANI na matriz de PDMS, o fator geométrico- *Sf* tende a diminuir indo próximo a  $10^{-3}$ , assim, pode-se afirmar que a geometria das inclusões tende ao formato colunar como mostra a tabela II [63,64]. Ademais, na concentração de 10% o parâmetro  $y \rightarrow \infty$  deste modo o *Sf* chega a valores tão próximos de zero que é impossível mostrar seu comportamento na Fig. 37, com isto, pode-se confirmar que o com aumento da quantidade de FNA-PANI na matriz PDMS o *Sf* é de fato colunar [64,65]. Não obstante, o aumento das concentrações de FNA-PANI na matriz PDMS favorece o aumento do número de interconexões entre as inclusões e, portanto, os portadores de cargas passam a ter maior mobilidade no sistema FNA-PANI/PDMS [16,63-65].

Neste sentido, estuda-se na Secção 4.3.3 especificamente na Fig. 39, o comportamento do fator geométrico- *Sf* mediante variação da pressão *P* (0 - 150 KPa) em função da concentração de FNA-PANI em (4%,6%,7%,8% e 10%). Deste modo é permitido verificarmos se o aumento de interconexões em comum com a pressão modifica a geometria das inclusões FNA-PANI.

#### 4.3.3 FATOR GEOMÉTRICO COMO FUNÇÃO DAS PRESSÕES (0,50,100 E 150 KPa) EM FNA-PANI NA MATRIZ PDMS.

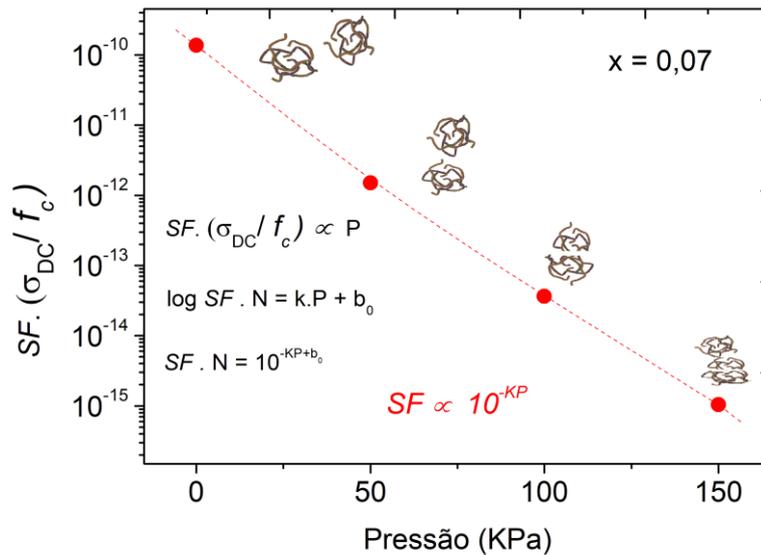


**Figura 39:** Comportamento do fator geométrico (*Screening Factor-Sf*) como função das pressões (0,50,100 e 150 KPa) mediante alteração da concentração de FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS para  $f \leq 10$  Hz.

A Fig.39 mostra o comportamento do fator geométrico (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS nas concentrações (4,6,7,8 e 10%) de FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS. Observa-se na Fig. 38 uma diminuição do  $Sf$  no intervalo ( $10^{-1}$  à  $10^{-6}$ ) mediante aumento da pressão  $P$  aplicada em (0,50,100 e 150 KPa), isto é, à 0 KPa, ou seja, na ausência de pressão o valor do  $Sf$  é  $\sim 10^{-1}$  no sistema FNA-PANI/PDMS(0,4,6,7,8 e 9%) e em 150 KPa  $Sf \sim 10^{-6}$  para o sistema FNA-PANI/PDMS(7%), passando  $10^{-3}$  nos sistemas FNA-PANI/PDMS(6%,7% e 8%) para  $P = 50$  KPa e  $Sf \sim 10^{-4}$  para  $P = 100$  KPa no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) [16,63-65]. Neste sentido, destaca-se o sistema FNA-PANI/PDMS(7%) por sua linearidade observada na Fig. 38, no sistema em questão, nota-se que o  $Sf$  cai linearmente de  $10^{-1}$  até  $10^{-6}$  com o aumento da pressão  $P$ , ou seja, a medida que aumenta-se os caminhos de interconexões de FNA-PANI na matriz PDMS aproxima-se também os aglomerados de inclusões da matriz PDMS fazendo o sistema sair de aglomerados esféricos para

colunares e demonstrando que existe uma relação de proporcionalidade entre  $Sf$  e  $P$  no sistema FNA-PANI/PDMS.

#### 4.3.4 FATOR GEOMÉTRICO NO SISTEMA FNA-PANI/PDMS(7%) COMO FUNÇÃO DE $\sigma_{DC}$ E $f_c$ VARIANDO A PRESSÃO EM REGIME DC.

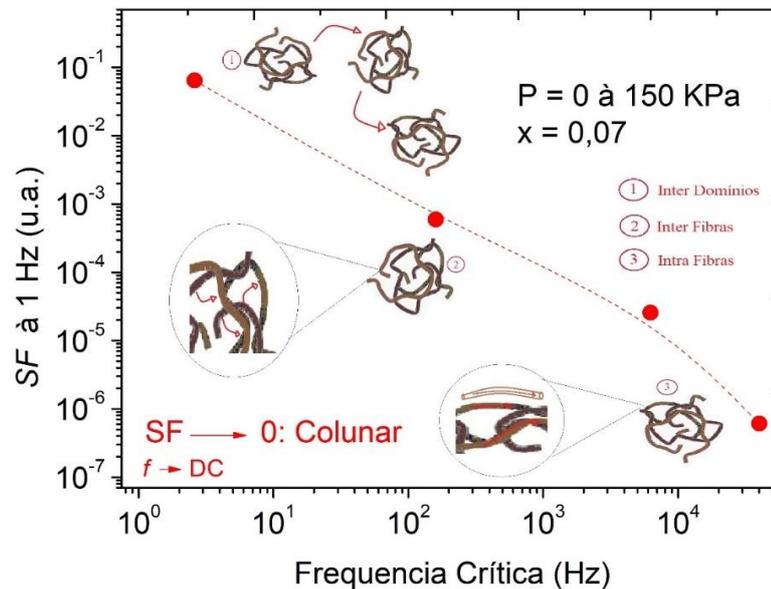


**Figura 40:** Comportamento do Fator geométrico (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) como função de  $\sigma_{dc}$  e  $f_c$  mediante variação da pressão  $P$  (0,50,100 e 150 KPa) para  $f \leq 10$  Hz.

Na Fig. 40 observa-se o comportamento das inclusões FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS para o sistema FNA-PANI/PDMA(7%). No sistema em questão, é possível observar sua linearidade quanto a dependência entre o fator geométrico  $Sf$  e a pressão  $P$  na forma  $Sf \propto 10^{-KP}$ , ou seja, quanto maior a pressão  $P$  menor é o fator geométrico  $Sf$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) atingindo valores mais próximos de zero. Em paralelo, existe a aproximação ou compactação dos aglomerados de inclusões FNA-PANI na matriz polimérica PDMS, representada na Fig. 39. Deste modo, aumenta o número de interconexões dentro do sistema favorecendo assim maior mobilidade dos portadores de carga, logo, aumenta-se a condutividade  $\sigma'(f)$  no sistema FNA-PANI/PDMS.

#### 4.3.5 FATOR GEOMÉTRICO MANTENDO $f$ CONSTANTE À 1 Hz EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA CRÍTICA ( $f_c$ ) NO REGIME DC PARA $f \leq 10$ Hz.

Através das Figs. 33 a 34 foi observado uma dependência entre  $f_c$  e a pressão  $P$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%). A Fig. 41, mostra o comportamento dos portadores de carga no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) quando se varia  $f_c$  em função da pressão para o regime dc quando  $f = 1$  Hz.



**Figura 41:** Comportamento do Fator geométrico (*Screening factor-Sf*) mantendo  $f$  constante e igual a 1 Hz no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) como função da frequência crítica  $f_c$  mediante variação de pressão  $P$  de 0 a 150 KPa.

Na Fig. 41 observa-se que o  $Sf$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) apresenta um comportamento praticamente linear e decrescente, de modo que a medida que aumentasse a  $f_c$  o  $Sf$  tende valores cada vez mais próximos de zero. Segundo Bianchi. *et al* [3], o aumento da frequência tende a maior confinamento dos portadores de carga. Deste modo, observa-se que os meios de condução dos portadores no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) através das inclusões FNA-PANI se modificam conforme a frequência  $f_c$  aumenta, isto é, inicialmente a baixas frequências, o sistema conduz através de migrações entre os aglomerados de fibras caracterizado pelo número (1) na

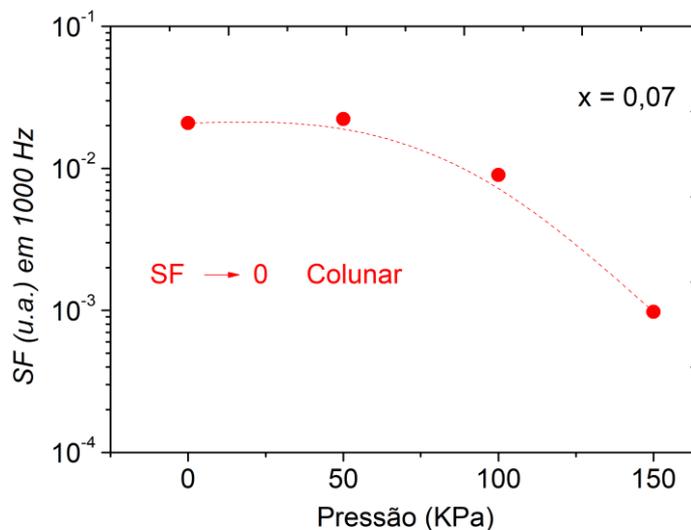
Fig. 39, este processo recebe o nome de condução interdomínio onde os portadores de carga, devido a baixas frequências e portanto menos confinados tendem a ir de domínio a domínio no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) como meio de condução. Além disso, com o aumento da frequência, existe o confinamento de mais portadores de carga e deste modo vemos no índice (2) da Fig. 41 que as inclusões FNA-PANI passam a conduzir entre as fibras, ou seja, muda-se a condução do sistema FNA-PANI/PDMS(7%) passando a ser conhecido como condução interfibras.

Ademais, o aumento de  $f$  leva ao regime AC favorecendo ainda mais o confinamento dos portadores de carga e assim os portadores tendem a ficar mais localizados no sistema FNA-PANI/PDMS(7%). Assim, observa-se no índice (3) que a melhor forma de condução deste sistema passa a ser localizado, ou seja, dentro da própria fibra FNA, através deste processo a condução muda e passa a se chamar intrafibras, isto é, os portadores se movimentam dentro da FNA.

#### 4.4 COMPORTAMENTO DO FATOR GEOMÉTRICO PARA $f \geq 1000$ Hz.

Na Secção 4.4.1 é analisado o comportamento do fator geométrico  $S_f$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob variação da pressão P (0 – 150 KPa) para  $f \geq 1$  KHz.

##### 4.4.1 EFEITOS DE PRESSÃO.

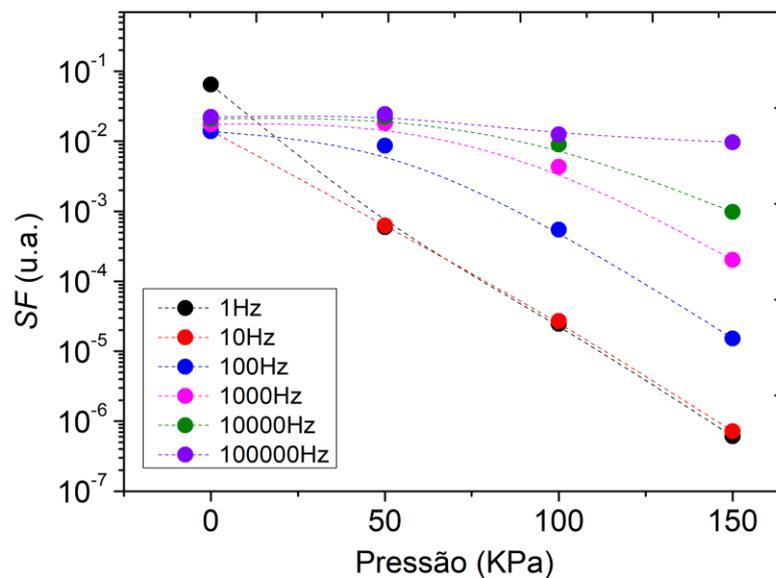


**Figura 42:** Comportamento do (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob efeito da Pressão P (0 – 150 KPa) mantendo  $f = 1$  KHz.

Na Fig. 42 observa-se o comportamento do  $Sf$  em altas frequências, especificamente no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) à  $f = 1$  KHz. Assim, através da análise da Fig.41 é possível concluir que o comportamentos das inclusões no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob efeito da pressão  $P$  (0-150 KPa) são similares aos efeitos obtidos no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) no regime dc para  $f \leq 10$  Hz. Isto é, conclui-se que o  $Sf$  continua tendendo a um valor próximo de zero  $Sf \rightarrow 0$  indicando assim um formato colunar das inclusões FNA-PANI na matriz elastomérica PDMS. Ademais, pode-se concluir a existência das aproximações das fibras FNA para o sistema FNA-PANI/PDMS(7%) em altas frequências o que caracteriza maior número de interconexões e deste modo, favorecendo o movimento dos portadores de carga, que por sua vez, encontraram-se na frequência de 1KHz tratando-se assim de um sistema mais confinado em comparação ao regime  $DC$ .

#### 4.5 COMPORTAMENTO DO FATOR GEOMÉTRICO PARA $1 < f < 10^5$ Hz SOB EFEITO DA PRESSÃO $P$ .

A Fig. 43 mostra o comportamento do  $Sf$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob efeitos da frequência  $f$  ( $1-10^5$  Hz) e pressão  $P$  (0 – 150 KPa).

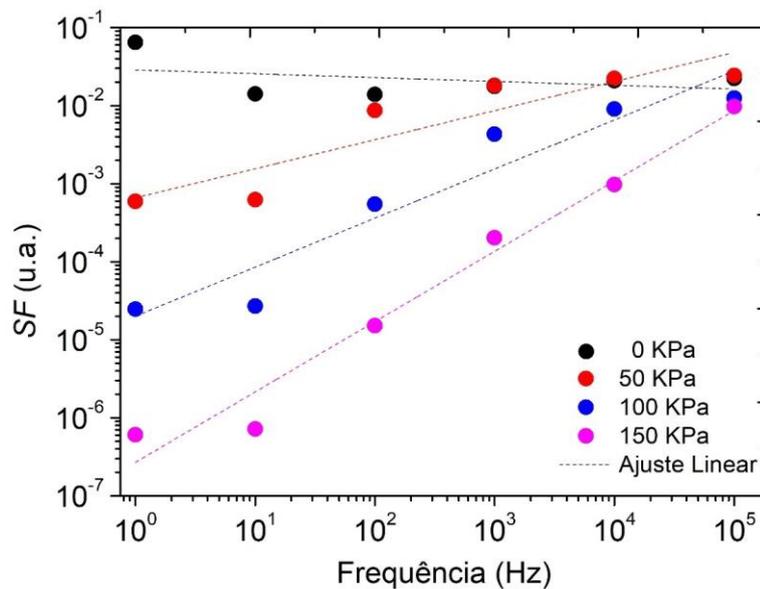


**Figura 43:** Comportamento do fator geométrico (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) como função da Pressão  $P$  (0 - 150 KPa) mediante alteração de  $f$  ( $1 - 10^5$ Hz) .

Observa-se na Fig.43 a variação do  $Sf$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob influência de cada frequência em função da pressão aplicada  $P$ . Nota-se que o  $Sf$  tende a diminuir sob efeito de pressão independentemente do  $f$  adotado e com isto pode-se afirmar que seu formato colunar não sofre alteração. Ademais, sob efeito da frequência  $f$  nota-se um aumento do  $Sf$  mediante elevação de  $f$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%). Acredita-se que esta variação se deve ao aumento dos portadores de carga localizados a medida que se aumenta a frequência do sistema. Ademais, a pressão compacta as fibras FNA-PANI na matriz PDMS aumentando o número de interconexões e com isto facilitando o caminho dos portadores. A altas frequências como em  $10^5$  Hz os portadores estão bem localizados e portanto, acredita-se que o sistema passa a conduzir como ilhas localizadas dentro da matriz aumentando assim o  $Sf$ .

#### 4.5.1 EFEITOS DA PRESSÃO E FREQUÊNCIA.

A Fig. 44 mostra o comportamento do  $Sf$  no sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob ação da pressão mecânica  $P$  (0 – 150 KPa) para baixas frequências, isto é,  $f \leq 10$  Hz e altas frequências  $f \geq 1$  KHz.



**Figura 44:** Comportamento do (*Screening Factor-Sf*) no sistema FNA-PANI/PDMS sob ação da pressão  $P$  (0 – 150 KPa) e frequência  $f$  (1 –  $10^5$  Hz).

Na Fig. 44, observa-se que à medida que aumentamos a frequência  $f$  o  $Sf$  aumenta simultaneamente para todas as pressões. Nota-se também, que o sistema FNA-PANI/PDMS(7%) sob influência da pressão  $P$  converge para o mesmo valor em que  $Sf \sim 10^{-2}$ . Com isto, confina-se os portadores de carga mediante aumento da frequência  $f$  e o processo de condução passa pelos estágios de interdomínios, interfibras e intrafibras.

## Capítulo 5 CONCLUSÃO

Analisando os resultados encontrados no regime *DC* e a altas frequências para regime *AC*, com o objetivo de compreender a condutividade alternada ac de compósito de PDMS elastomérico, reforçado com fibras de açaí recobertas com PANI. Pode-se concluir três pontos importantes nesta dissertação.

- A Condutividade dc em função da frequência crítica não varia com alteração da pressão e deste modo podemos afirmar que existe relação entre a condutividade em função de  $f_c$  e o número de portadores de carga  $N$  no sistema. Ou seja, o número de portadores de carga permanece constante mediante variação da pressão.
- Segundo ponto é que através do aumento da concentração de FNA-PANI no sistema de percolação, aumenta-se o número de interconexões o que favorece o caminho dos portadores de carga. Logo, o aumento de  $x$  mostra que os fatores geométricos das inclusões tendem a zero e deste modo podemos afirmar que sua estrutura é colunar. Não obstante, em 0,07 de concentração FNA-PANI considerada mais efetiva para análise, o  $S_f$  quando submetido a variação de pressão no intervalo de 0 a 150 KPa no sistema *DC* demonstra formato colunar pois tende a valores próximos de zero a partir disto observou-se uma relação linear entre  $S_f$  e a pressão  $P$ . Além disto, observou-se que a 200 KPa o parâmetro  $y$  tende ao infinito o que se pode afirmar sobre o formato colunar das fibras.
- Com o aumento da frequência no sistema observou-se maior confinamento dos portadores de carga e com isto o formato de condução no sistema passa por três estágios onde a condução inicia-se entre os aglomerados de fibras conhecidos como domínios, após aumento da frequência passa a conduzir entre as fibras (isto é, interfibras) e a altas frequências o confinamento é extremamente alto e, portanto, passa a conduzir dentro da fibra, ou seja, (intrafibras). Por fim, notamos que o processo é reversível onde à medida que a frequência aumenta o sistema que antes estava conduzindo dentro da fibra, volta ao estágio anterior convergindo a ponto de  $S_f$  perto de  $10^{-2}$  (u.a.). Contudo o  $S_f$  ainda tende a

valores próximos de zero e todos os pontos convergem a valores próximos confirmando o confinamento dos portadores de carga. Portanto, este trabalho apresenta como principal contribuição à literatura a apresentação de uma nova abordagem para o estudo do comportamento da condutividade elétrica e dos mecanismos de condução de materiais híbridos formados a partir de sistemas elastoméricos e fibras naturais condutores para promover não somente a investigação científica desses sistemas, como também o desenvolvimento de sensores de pressão sustentáveis economicamente (baixo custo) e ambientalmente (materiais naturais, isto é, fibras).

## Capítulo 6 REFERÊNCIAS

- [1] J.C. DYRE, B.T. SCHRODER, *Universality ac conduction in disordered solids*, Rev. Mod. Phys.72, 873 (2000).
- [2] J.C. DYRE, *The random free energy barrier model for ac conduction in disordered solids*, J. Appl. Phys. 64, 2456 (1988).
- [3] R.F. BIANCHI, G.F. LEAL FERREIRA, C.M. LIPIENSKY e R.M. FARIA, *Alternating electrical conductivity of polyaniline*, J. Chem. Phys.110, 4602 (1999).
- [4] M. POLLAK, T.H. GERBALLE, *Low- frequency conduction due to hopping process in silicon*, Rev. Phys.122, 1742 (1961).
- [5] M.C. SANTOS, A.G.C. BIANCHI, D.M. USHIZIMA, F.J. PAVINATTO, R.F. BIANCHI, *Ammonia gas sensor based on the frequency-dependent impedance characteristics of ultrathin polyaniline films*, Sensors Actuators, A Phys.253,156 (2017).
- [6] W.D. CALLISTER J.R, *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*, 5ª Edição, Editora LTC–Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, (2002).
- [7] M.N. JOSÉ, L.A.S.A. PRADO, *Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos: preparações e algumas aplicações*, Química Nova 28, 281 (2005).
- [8] H. PARK, Y.R. JEONG, J. YUN, S.Y. HONG, S. JIN, S. LEE, G. ZI, J.S. HA, *Stretchable Array of Highly Sensitive Pressure Sensors Consisting of Polyaniline Nanofibers and Au-Coated Polydimethylsiloxane Micropillars*, ACS Nano, 9,9974 (2015).
- [9] B. KILIC, *Produce of carbon nanotube/ZnO nanowires hybrid photoelectrode for efficient dye-sensitized solar cells*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, (2019).
- [10] L. MENG, Y. WU, T. ZHANG, H. TANG, Y. TIAN, Y. HUAN, Q. ZHANG, Y. ZENG, J. LU, *Highly conductive NiSe<sub>2</sub> nanostructures for all-solid-state battery–supercapacitor hybrid devices*. J. Mat. Sci. 54, 571 (2019).
- [11] D.S. CALHEIROS, *Ajuste do limite de detecção elétrica de compósitos condutivos para melhorar o desempenho de sensores híbridos*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal De Ouro Preto. (2019).

- [12] Y. ZANG, F. ZHANG, C. DI, D. ZHU, *Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications*, *Mater. Horiz.* 2, 140 (2015).
- [13] H.B. YAO, J. GE, C.F. WANG, X. WANG, W. HU, Z.J. ZHENG, Y. NI, S.H. YU, *A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design*, *Adv. Mater.* 25, 6692 (2013).
- [14] R. SHI, Z. LOU, S. CHEN, G. SHEN, *Flexible and transparent capacitive pressure sensor with patterned microstructure composite rubber dielectric for wearable touch keyboard application*, *Science China Materials* 61,1587 (2018).
- [15] B. JAKOBY, M. J. VELLEKOOP, *Physical Sensors for Liquid Properties*, *IEEE Sens. J.* 11, 3076 (2011).
- [16] D.C.C. COSTA, *Efeito da pressão mecânica nas propriedades elétricas AC, em compósitos elastoméricos à base de fibras naturais recobertas com polímero condutor*, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal De Viçosa (2019).
- [17] W.S. BAO, S.A. MEGUID, Z.H. ZHU, G. J. WENG, *Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites*, *J. Appl. Phys.* 111, 9, 93726 (2012).
- [18] R.A. ILYAS, S.M. SAPUAN. *The preparation methods and processing of natural fibra bio-polymer composites*, *Rev. Cur. Org. Synt.* 16, 1068 (2019).
- [19] J.C. DYRE, *Universal low-temperature ac conductivity of microscopically disordered nonmetals*, *Phys. Rev. B* 48, 12511 (1993).
- [20] ROLDUGHIN, V. VYSOTSKII, *Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity*. *Progress in Organic Coatings* 200, 39, 2, 81 (2000).
- [21] J.C. DYRE, *A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids*, *Phys. Lett. A*, 108, 9, 457 (1985).
- [22] K. JONSCHER, *The universal dielectric response*, *Nature* 267, 673 (1977).
- [23] S.R. ELLIOT, *Ac conduction in amorphous chalcogenite and pnictide semiconductors*, *Adv. in Phys.* 36,135 (1987).
- [24] D.C. JULLIANNA, *Generalização do modelo de barreiras de energias livres aleatórias para o estudo da condutividade ac de sistemas sólidos desordenados*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal De Ouro Preto (2011).

- [25] S. WANG, Y. KANG, L. WANG, H. ZHANG, Y. WANG, Y. WANG, *Organic/inorganic hybrid sensors: A review*, *Sensors and Actuators B: Chemical* 182, 467 (2013).
- [26] S.A. TRAVAIN, R.F. BIANCHI, *Dispositivos flexíveis de monitoramento de pH e de deflexão mecânica à base de polianilina*, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 17, 4, 334 (2007).
- [27] R. SHI, Z. LOU, S. CHEN, AND G. SHEN, *Flexible and transparent capacitive pressure sensor with patterned microstructure composite rubber dielectric for wearable touch keyboard application*, *Science China Materials* 61, 1587 (2018).
- [28] H.B. YAO, J. GE, C.F. WANG, X. WANG, W. HU, Z.J. ZHENG Y. NI, S.H. HU, *A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design*, *Adv. Mater.* 25, 46, 6692 (2013).
- [29] Y. KHAN, A. THIELENS, S. MUIN, J. TING, C. BAMBAUER, A.C. ARIAS, *The Growth of the Flexible Hybrid Electronics Market*, *Printed Electronics Now Magazine*, Spring (2018).
- [30] C.C.A. ESTEVES, B.T. ANA, T. TITO, *Nanocompósitos de matriz poliméricas: Estratégia de síntese de matérias híbridos*, *Quim.Nova*, 27, 5,798 (2004).
- [31] F. LIU, S. LI, J. HE, J. WANG, R. VOCÊ, Z. YANG, L. ZHAO, P. SUN, X. YAN, X. LIANG, X. CHUAI, G. LU, *Highly selective and stable mixed-potential type gas sensor based on stabilized zirconia and  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sensing electrode for  $\text{NH}_3$  detection*, *Sensors and Actuators B: Chemical* 279, 213 (2019).
- [32] H. SHIRAKAWA, S. IKEDA, *Infrared spectra of poly (acetylene)*, *Polymer Journal* 2, 231 (1971).
- [33] E.S. MEDEIROS, J.E. OLIVEIRA, N. CONSOLIN-FILHO, L.G. PATERNO, L.H.C. MATTOSO, *Uso de polímeros condutores em sensores*, *Rev. Eletrônica de Mat. e Proc.* 7, 2, 62 (2012).
- [34] A. GOLDONI, V. ALIJANI, L. SANGALETTI, L. D'ARSIÈ, *Advanced promising routes of carbon/metal oxides hybrids in sensors: A review*. *Electrochemical Acta* 266, 139, (2018).
- [35] G. GONÇALVES, *Condutividade alternada de polianilina embebida com nanopartículas de Óxido de estanho e Índio. Tese de doutorado*, Universidade Federal de Ouro Preto (2013).

- [36] A.G. MACDIARMID, A.J. EPSTEIN, *Secondary doping in polyaniline*, Synt. Met, 69, 85(1995).
- [37] R. DAVIDSON, D.W. COLE, *Dielectric-Relaxation in Glycol, and n-Propanol*, J. Chem. Phys. 19,12,1484 (1951).
- [38] A. ZANCHET, N.D. 'ACQUA, T. WEBER, J.S. CRESPO, R.N. BRANDALISE, R.C.R. NUNES, *Propriedades geométricas e mecânicas e morfologia de compósitos desenvolvidos com resíduos elastoméricos vulcanizados*, Polímeros 17, 1, 23 (2007).
- [39] D. CHOI, H. KIM, N. PERSSON, P.H. CHU, M. CHANG, J.H. KANG, S. GRAHAM, R. REICHMANIS, *Elastomer – Polymer Semiconductor Blends for high-performance stretchable charge transport networks*, Chem. Mater. 28, 1196 (2016).
- [40] P. SEVERINO, M.H.A. SANTANA, S.M. MALMONGE, L.B. SOUTO, *Polymers for drug delivery systems formulations*, Polímeros 21, 5, 361 (2011).
- [41] M.L. D'ALMEIDA, M.O. KOGA, M.E.T. FERREIRA, D.C. PIGOZZO, *Composição química da madeira e matérias-primas fibrosas*, Ed. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2013).
- [42] A. L. MESQUITA, *Estudos de processos de extração e caracterização de fibras do fruto do açaí (Euterpe Oleracea Mart.) da Amazônia para produção de eco painel de partículas homogêneas de média densidade*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará (2013).
- [43] M. RAHAMAN, T.K. CHAKI, D. KHASTGIR, *Polyaniline, Ethylene Vinyl Acetate Semi-Conductive Composites as Pressure Sensitive Sensor*, J. Appl. Pol. Sci. 128, 161 (2013).
- [44] C.C.A. ESTEVES, B.T. ANA, T. TITO, *Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials*, Química Nova, 27,5, 798 (2004).
- [45] S. PATRICIA, S.A.H. MARIA, M.M. SONIA, *Polímeros usados como sistema de transporte de princípios ativos*, Polímeros, 21, 5,361 (2011).
- [46] H. NEGAMI JR, S.J. HAVRILIAK, *Dielectric and mechanical relaxation in materials – analysis interpretation and application to polymers*, Ed. Hanser Publisher (1997).

- [47] M.A. DUBSON, J.C. GARLAND, *Measurement of the conductivity exponent in two-dimensional percolation networks: square lattice versus random-void continuum*, *Phys. Rev. B* 32, 7621 (1985).
- [48] E. BARSOUKOV, J.R. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2<sup>a</sup> Ed. Editora, Inc, (2005).
- [49] A.C. LILIANE, R.A. ADALGISA. *Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis*, *Química Nova* 29, 4, 769 (2006).
- [50] J. BISQUERT, B.G. GARCIA, S.F. FABREGAT, N.S. FERRIOLS, P. BOGDANOFF, E.C. PEREIRA, *Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> nanoporus in aqueous solution*, *Phys. Chem.* 104, 2287 (2000).
- [51] M. GRATZEL, *High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquidpolymer gel electrolyte*, *Nature* 414, 338 (2001).
- [52] D.L. CHINAGLIA, G. GOZZI, R.A.M. ALFARO, R. HESSEL. *Impedance Spectroscopy used in a teaching lab*, *Rev. Brasileira de Ensino* 30, 4, 4504 (2008).
- [53] J. MACDONALD, E. BARSOUK, *Impedance spectroscopy*, *Ann. Biomed. Eng.* 20, 289 (1992).
- [54] V.A. ALVES, L.A.D. SILVA, J.F.C. BOODTS, *Eletrochemical impedance spectroscopic study of dimensionally stable anode corrosion*, *J. Appl. Electrochem.* 28, 899 (1998).
- [55] D.E. ASPNES, J.B. THEETEN, F. HOTTIER, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, *Phys. Rev. B* 20, 8, 3292 (1979).
- [56] W.T. DOYLE, *The Clausius-Mossotti problem for cubic arrays of spheres*, *Journal of Applied Physics* 49, 795 (1978).
- [57] S.C. COSTA, *Condutividade e movimento de carga especial em materiais desordenados*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (2000).
- [58] A.R.D. ANDRADE, P.M. DONATE, P.P.D. ALVES, *Ehtanol electro-oxidation in Ruthenium-oxide-coated*, *J. Electrochem. Soc.* 145, 3839 (1998).

- [59] D. E. ASPNES, J. B. THEETEN, F. HOTTIER, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, *Phys. Rev. B* 20, 8, 3292 (1979).
- [60] W.T. DOYLE, *The Clausius-Mossotti problem for cubic arrays of spheres*, *Journal of Applied Physics* 49, 795(1978).
- [61] A. JYLHA, L. SIHVOLA, A. SIHVOLA, *Equation for the effective permittivity of particle-filled composites for material design applications*, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 40, 16, 4966 (2007).
- [62] A. ARIFUTZAMAN, A.F. ISMAIL, I.I. YAACOB, A.A. KHAN, M.Z. ALAM, *Experimental investigation and effective medium approximation of thermal conductivity of water based exfoliated graphene nanofluids*, *International Journal of Applied Engineering Research* 13, 7477 (2018).
- [63] A.L. GARNER, G.J. PARKER, D.L. SIMONE, *Predicting effective permittivity of composites containing conductive inclusions at microwave frequencies*, *AIP Adv.* 2, 3, 32109 (2012).
- [64] Y. LIU, J. QIU, L. LIU, *Applicability of the effective medium approximation in the ellipsometry of randomly micro-rough solid surfaces*. *Opt. Express* 26, 16460 (2018).
- [65] D. WERDEHAUSEN, I. STAUDE, S. BURGUER, J. PETSCHULAT, T. SCHARF, T. PERTSCH, M. DECKER, *Using effective medium theories to design tailored nanocomposite materials for optical systems*, *SPIE Optical Eng. and Applic.* 10745, 107450H-1 (2018).

