

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Percolação e Caracterização Elétrica em
Tintas Condutoras**

Vania Junqueira

Orientadora: **Carla Patrícia Lacerda Rubinger - UNIFEI**

Co-orientador: **Rero Marques Rubinger - UNIFEI**

Itajubá, Setembro de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Vania Junqueira

**Percolação e Caracterização Elétrica em
Tintas Condutoras**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de ***Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.***

Orientadora: **Carla Patrícia Lacerda Rubinger**

Co-orientador: **Rero Marques Rubinger**

Curso: **Mestrado em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metals**

Itajubá, Setembro de 2012

M.G. – Brasil

J968p

Junqueira, Vânia

Percolação e caracterização elétrica em tintas condutoras / Vânia Junqueira. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2012.
83 p. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Carla Patrícia Lacerda Rubinger.

Coorientador: Prof. Dr. Rero Rubinger.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Polivinil. 2. Poliuretana. 3. Negro de fumo. 4. Percolação. 5. Hopping. I. Rubinger, Carla Patrícia Lacerda, orient. II. Rubinger, Rero, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Percolação e Caracterização Elétrica em
Tintas Condutoras

Vania Junqueira

Dissertação aprovada por banca examinadora em 11 de Setembro de 2012,
conferindo ao autor o título de ***Mestre em Materiais para Engenharia***

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a Carla Patrícia Lacerda
Rubinger (Orientadora – UNIFEI)

Prof. Dr. Rero Marques Rubinger (co-
Orientador - UNIFEI)

Prof. Dr. Rodrigo Lacerda da Silva (IFF)

Prof^a. Dr^a. Maria Elena Leyva Gonzáles
(UNIFEI)

Itajubá, Setembro de 2012

*Aos meus pais: Walter (in memória) e Marize,
irmãos: Deise, Eliana e Paulo (in memória),
e a todos que me apoiaram.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus por sempre iluminar o meu caminho,

A Professora Dra. Carla Patrícia Lacerda Rubinger pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho, pelos ensinamentos, amizade, por toda atenção e paciência.

Ao Professor Dr. Rero Marques Rubinger pela co-orientação, amizade e grande ajuda prestada nos momentos que precisei, pelos conselhos e incentivo para que eu começasse o mestrado.

Aos professores Dr. Marcelos Peres e Dr. Antônio José Faria Bombard pela grande ajuda nas horas de dúvidas, compreensão e incentivo.

Ao professor Dr. Geraldo Mathias Ribeiro (UFMG - Departamento de Física) pela paciência e colaboração das medidas no criostato.

Ao professor Dr. Gilbert Silva (UNIFEI – Instituto de Engenharia Mecânica) pela disponibilidade do MEV.

Ao professor Me. Luiz Fernando Barca pela ajuda na análise do tamanho das partículas de negro de fumo.

Ao técnico do Laboratório de Química, Glauber M. da Silva Luz pela disponibilidade e apoio pela realização da técnica de picnometria.

Aos amigos André S. Chaves e Suelen de Castro pela amizade, incentivo e todo tipo de ajuda no decorrer do trabalho.

Aos amigos de Pós-Graduação: Paula C. O. Braga, Charlene A. Ribeiro, Lidiane G. da Silva, Glauber M. da Silva Luz, Vinícius F. de Castro, Thiago A. de Souza, Lívio C. Valeriano, Alexandre C. Lanza, Daniel Z. Pinto e Luiz H. Ribeiro, pelo incentivo, colaboração e amizade.

Aos técnicos do Almoxarifado (ICE - UNIFEI) e do Laboratório de Química pela colaboração.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A SEE pela licença concedida.

A todos que ajudaram direta ou indiretamente para que eu pudesse atingir esse objetivo.

*“Comece fazendo o que é necessário, depois, o que é possível
e der repente você estará fazendo o impossível”*

São Francisco de Assis

Resumo

JUNQUEIRA, Vania. (2012). *Percolação e Caracterização Elétrica em Tintas Condutoras*. Itajubá, 82p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Nesta dissertação, foram estudadas as propriedades elétricas de compósitos de negro de fumo/tinta a base de polivinil (NF/PV) e negro de fumo/tinta a base de poliuretano (NF/PU). Em ambos, as tintas foram utilizadas como matriz e o negro de fumo como material condutor. Os compósitos foram preparados com quantidades fixas de tinta e diferentes concentrações de negro de fumo. Medidas de corrente contínua (dc) das diferentes amostras permitiram a construção da curva I-V, da qual se obteve o valor da resistência elétrica. Através da análise dos gráficos de resistividade em função das diferentes concentrações de material condutor foi possível notar para essas amostras o comportamento característico dos sistemas percolativos. Foi observado um limiar de percolação da ordem de 1,04 % em massa de negro de fumo para o compósito NF/PV, e da ordem de 2,84 % em massa de negro de fumo para o compósito NF/PU à temperatura ambiente. Foram feitas medidas dc da

resistividade para a faixa de temperatura de 310 K a 4 K em um criostato em circuito aberto e do tipo de gás de troca. Com esses dados construiu-se o gráfico da energia de ativação diferencial (EAD) em função da temperatura (T), o que permitiu identificar a ocorrência do mecanismo de transporte por saltos (*hopping*) de alcance variável em três dimensões em todas as amostras. Aumentando concentração de negro de fumo a resistividade elétrica diminuiu conforme esperado.

Palavras-chave: Polivinil; Poliuretana; Negro de fumo; Percolação; *Hopping*.

Abstract

In this dissertation, we studied the electrical properties of composites of carbon black/polyvinyl and carbon black/polyurethane. In both inks were used as matrix and carbon black as conductive load. The composites were prepared with fixed amount of ink and different concentrations of carbon black. Measures of direct current (dc) of each sample allowed to obtain the I-V curve and thus to calculate the electrical resistance. From the analyses of graphs of resistivity as a function of the concentration of conductive load was possible to note the characteristic behavior of percolating systems. We observed a percolation threshold the order of 1,04 ww% carbon black/polyvinyl, and the order of 2,84 ww% carbon black/polyurethane at room temperature. dc electric transport measurements were carried out at temperatures ranging from 4 K to 310 K. With these data graphs of the differential activation energy (DAE) as a function of temperature (T) were built, which allowed us to identify the conduction by variable range-hopping as three dimensional for all samples. Increasing the concentration of carbon black, the electrical resistivity decreased as expected.

Keywords: Polyvinyl; Polyurethane; Carbon Black; Percolation; Hopping

Objetivos

Esse trabalho teve por objetivos desenvolver dois compósitos envolvendo uma material condutor e uma matriz isolante; verificar o limiar de percolação e o expoente crítico de cada um e determinar o processo de condução dominante nos compósitos através da energia de ativação diferencial.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	x
Objetivos	xii
Capítulo 1 INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 COMPÓSITOS E TEORIA DE PERCOLAÇÃO	4
2.1 Polímeros	4
2.2 Negro de Fumo	6
2.3 Compósitos	8
2.4 Teoria de Percolação	9
2.5 Condução por Saltos.....	13
Capítulo 3 MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1 Preparação do Compósito.....	19
3.2 Preparação dos Contatos.....	20
3.3 Caracterização Elétrica.....	22
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
3.5 Análise do Tamanho de Partículas	28
3.6 Picnometria	30
Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 Caracterização do Negro de Fumo.....	33
4.2 Caracterização Elétrica.....	36
4.2.1 Análise das Medidas a Temperatura Ambiente.....	37
4.2.2 Análise das Medidas em Temperaturas Criogênicas	43
Capítulo 5 CONCLUSÃO	58
Bibliografia	61

Lista de figuras

<i>Figura 2.1: Agregado de negro de fumo, cada bolinha é uma partícula; extraído de [1]</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2.2: Exemplos de percolação de sítios para uma rede bidimensional: a) $p < p_c$; b) $p = p_c$; c) $p > p_c$; extraído de [2]</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.3: Exemplos de percolação de ligações para uma rede bidimensional: a) $p < p_c$; b) $p = p_c$; c) $p > p_c$; extraído de [2]</i>	<i>12</i>
<i>Figura 3.1: Placa de circuito impresso corroída por percloroeto de ferro pronta para a deposição da tinta</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3.2: Substrato com o compósito depositado</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3.3: Amostra sobre a placa de circuito impresso com o contato mecânico</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.4: Amostra com os contatos para a medida no criostato</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.5: Montagem experimental para medidas da resistividade em função da temperatura</i>	<i>26</i>

<i>Figura 3.6: Criostato adaptado a um eletroímã que permaneceu desligado durante os experimentos</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3.7: Equipamento Malvern para análise do tamanho das partículas de negro de fumo por difração a laser</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.1: Espectro de microsonda do negro de fumo utilizado</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.2: Imagem do negro de fumo na forma de pó, obtida por MEV</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.3: Curva de distribuição de tamanhos para o negro de fumo. A abscissa representa a dimensão das partículas, a ordenada, à esquerda, representa a parcela percentual do volume total</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.4: Curva I-V para os compósitos, negro de fumo/polivinil</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.5: Curva I-V para os compósitos, negro de fumo/poliuretana</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.6: Resistividade em função da concentração de negro de fumo em escala logarítmica para os compósitos, negro de fumo/polivinil, em vermelho, e negro de fumo/poliuretana, em azul</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.7: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação 4.1 para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de polivinil</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.8: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação 4.1 para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de poliuretana</i>	<i>42</i>

<i>Figura 4.9: Resistividade em função da temperatura para o compósito negro de fumo/polivinil</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.10: Resistividade em função da temperatura para o compósito negro de fumo/poliuretana</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.11: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para o compósito NF/PV</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.112: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para o compósito NF/PU</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.13: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para as diferentes concentrações de negro de fumo do compósito NF/PV</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.14: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para as diferentes concentrações de negro de fumo do compósito NF/PU</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.15: Medidas da resistividade para o compósito negro de fumo/polivinil contendo as diversas concentrações de negro de fumo com a abscissa em $T^{-1/4}$. Os ajustes são representados por linhas contínuas</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.16: Medidas da resistividade para o compósito negro de fumo/poliuretana contendo as diversas concentrações de negro de fumo com a abscissa em $T^{-1/4}$. Ajustes são apresentados por linhas contínuas</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.17: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação 4.1 para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de poliuretana</i>	<i>55</i>

Figura 4.18: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação 4.1 para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de poliuretana55

Lista de tabelas

Tabela 4.1: Porcentagem dos elementos químicos encontrados no material negro de fumo utilizado nesta dissertação33

Tabela 4.2: Intervalos de temperatura onde ocorreu o mecanismo de condução por saltos de alcance variável de Mott para os compósitos NF/PV e NF/PU52

Tabela 4.3: Dados obtidos a partir da teoria de condução hopping de alcance variável tridimensional de Mott para o compósito negro de fumo/polivinil53

Tabela 4.4: Dados obtidos a partir da teoria de condução hopping de alcance variável tridimensional de Mott para o compósito negro de fumo/poliuretana54

Simbologia

dc = corrente contínua

I-V = curva corrente-tensão

NF/PV = negro de fumo/polivinil

NF/PU = negro de fumo poliuretana

EAD = energia de ativação diferencial

T = temperatura

ρ = resistividade

ρ_o = resistividade de transição

p = concentração do material condutor

p_c = concentração crítica de percolação

t = expoente crítico

d = dimensionalidade da rede percolativa

n = expoente relacionado à dimensionalidade da rede percolativa

K_B = constante de Boltzmann

HPV = hopping de primeiros vizinhos

HAV-Mott = hopping de alcance variável de Mott

HAV-ES = hopping de alcance variável de Efros-Shklovskii

\mathcal{E} = energia média necessária para um salto

T_o = temperatura de Mott

κ = constante dielétrica

r_{ij} = separação espacial entre os estados

β = constante adimensional

a = raio de localização da função de onda

$\eta(\mathcal{E}_F)$ = densidade de estados próxima do nível de Fermi

\mathcal{R} = distância média do salto

N = densidade de centros envolvidos na condução

MEV = microscopia eletrônica de varredura

m_t = massa real da tinta

m_{NF} = massa de negro de fumo

C = concentração em massa de negro de fumo

R = resistência

V = tensão

I = intensidade da corrente

e = espessura média da camada de tinta

A = área da arruela circular

r_e = raio externo da arruela

r_i = raio interno da arruela

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos pode-se notar um significativo crescimento no mercado de compósitos material condutor/polímero isolante devido a suas aplicações, como, por exemplo, dissipação de carga estática, proteção contra interferência eletromagnética e blindagem de dispositivos eletrônicos [1,2]. Como material condutor, é muito utilizado o negro de fumo ou partículas metálicas [3]. O negro de fumo é um material amorfo que pode ser produzido por combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos, sendo a diferença entre eles a presença ou não de oxigênio no processo [4,5]. A mudança na resistividade elétrica de polímeros isolantes com a adição de partículas condutoras pode ser explicada pela teoria da percolação [1]. Quando a concentração do material condutor é pequena, a resistividade da mistura é,

essencialmente, aquela do meio dielétrico. Com o aumento da concentração, um limite é observado, para o qual resistividade diminui rapidamente. Este é conhecido como limiar de percolação [4]. A concentração crítica do aditivo condutor deve ser a mais baixa possível de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, diminuir custos e minimizar problemas de processamento. O limiar de percolação indica uma mudança no estado de dispersão do material condutor formando-se uma rede condutora que facilita o transporte elétrico na mistura [6].

Os compósitos poliméricos, negro de fumo/polivinil e negro de fumo/poliuretana, foram caracterizados por medidas elétricas dc e feita uma análise dos resultados através das teorias de transporte elétrico em sistemas percolativos.

Os compósitos desenvolvidos foram depositados sobre placas de circuito impresso e feitos contatos para a investigação das suas propriedades elétricas em função da temperatura em um criostato de circuito aberto e gás de troca.

Esse trabalho teve por objetivos desenvolver compósitos condutores com negro de fumo/tinta a base de polivinil e negro de fumo/tinta a base de poliuretana, estudar a condutividade elétrica e analisá-la do ponto de vista da teoria de percolação, visando o desenvolvimento de um material condutor que possua boas propriedades elétricas com baixo custo e que agrida menos o meio ambiente.

Esta dissertação foi dividida em 5 capítulos, sendo o capítulo 1, uma introdução, onde foi apresentada a forma como foi organizada a dissertação e os objetivos deste trabalho. No capítulo 2 foi feita uma revisão bibliográfica onde foram introduzidos conceitos e definições utilizados no trabalho. O

capítulo 3 descreve os procedimentos experimentais utilizados para a obtenção dos compósitos, a preparação das amostras e as técnicas para a caracterização elétrica. O capítulo 4 trata da análise dos resultados obtidos, bem como da discussão dos mesmos. No capítulo 5 são sumarizadas as conclusões e as perspectivas futuras deste trabalho. Após o último capítulo encontram-se as referências utilizadas para a realização desse trabalho.

Capítulo 2

COMPÓSITOS E TEORIA DE PERCOLAÇÃO

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica dos conceitos fundamentais para uma melhor compreensão do que vem a ser percolação e quando ela ocorre, e do mecanismo de condução por *hopping* que conforme veremos no capítulo 3 é o mecanismo de transporte elétrico dominante nos compósitos estudados.

2.1 Polímeros

A palavra poli origina-se do grego que significa muitos, e meros que significa partes. O polímero é uma molécula grande formada por repetições de

estruturas pequenas através de ligações covalentes. É formado a partir da reação de um composto químico chamado monômero. Dependendo do tipo de monômero, do número de meros e do tipo de ligação covalente, podem ser divididos mecanicamente em termoplásticos, termorrígidos ou borrachas [7,8].

Polímeros são materiais usados em grande escala e de grande interesse por parte dos pesquisadores, devido às suas inúmeras aplicações. Podem ser classificados quanto à ocorrência em naturais, os encontrados na natureza, e sintéticos, aqueles obtidos industrialmente [7-10].

Na década de 50 surgiu a ideia de incorporar material condutor, tais como carbono ou materiais metálicos, aos polímeros isolantes. Esse novo material recebeu o nome de polímero condutor extrínseco (extrínseco, pois a carga condutora é adicionada) [11].

A maioria dos polímeros com aplicações elétricas são isolantes e têm materiais condutores misturados a eles, como negro de fumo ou partículas metálicas. Um exemplo da aplicação desses compósitos seria em embalagens de equipamentos eletrônicos usados para a blindagem eletrostática [4].

Os polímeros isolantes possuem a saturação completa dos átomos de carbono, o que significa que cada átomo está ligado a quatro outros átomos. E o tipo de ligação nos diz que a banda de condução está completamente vazia, a banda de valência completamente cheia, o que caracteriza o material como isolante [12].

2.2 Negro de Fumo

O negro de fumo é uma das variedades mais puras de carvão. É produzido pela combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos sob condições controladas [13,14]. O negro de fumo é um material amorfo, um subproduto do petróleo bruto, constituído por partículas nanométricas que variam entre 3 e 500 nm. Estas partículas se unem por forças eletrostáticas formando os agregados [5].

Apesar de ter uma semelhança com o grafite e o diamante, possui um grau organizacional extremamente inferior. Sua estrutura química é formada na maior parte por carbono, podendo apresentar hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre, dióxido de carbono e monóxido de carbono entre outros dependendo da sintetização [6,15,16].

A principal aplicação do negro de fumo é como carga de reforço para melhorar as propriedades mecânicas de materiais poliméricos. Porém, o negro de fumo semicondutor tem sido bastante utilizado como material condutor em compósitos poliméricos devido à sua capacidade de conduzir eletricidade, e por razões econômicas [6,15].

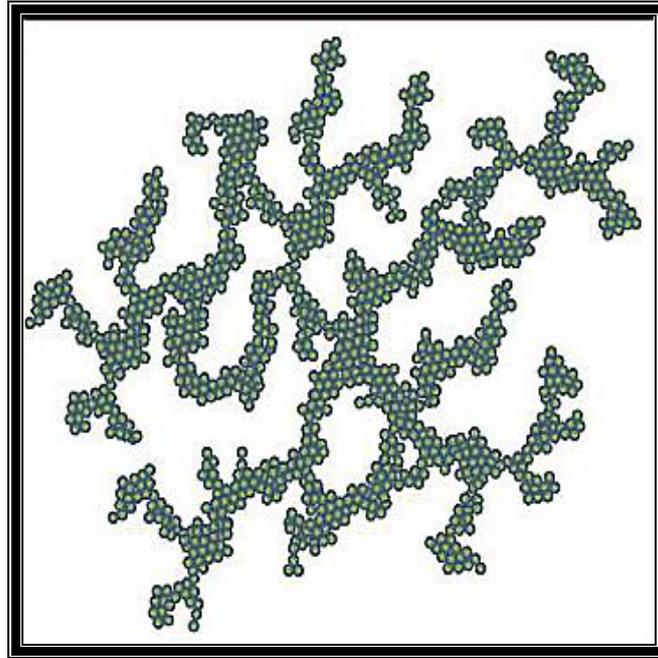


Figura 2.2: Agregado de negro de fumo, cada bolinha é uma partícula; extraído de [4].

Pelo processo de produção o negro de fumo pode ser classificado como:

- a) Negro de fumo de lamparina;
- b) Negro de fumo de cetileno;
- c) Negro de fumo de canal;
- d) Negro de fumo de fornalha;
- e) Negro de fumo térmico.

O negro de fumo utilizado nesse experimento foi o de fornalha, por corresponder a 95% do negro de fumo produzido no mundo por questões de custos e aplicações. O tamanho das partículas pode variar de 8 e 100 nm.

Mesmo sendo conhecido e utilizado desde a pré-história, nas pinturas de cavernas, o negro de fumo só foi amplamente produzido a partir de 1870 para atender as necessidades da indústria de tintas.

Dentre as muitas aplicações do negro de fumo uma delas é aumentar a condutividade elétrica dos polímeros. As partículas inseridas no composto

tendem a formar, na matriz isolante, trilhas condutoras, dependendo da quantidade de material condutor utilizado [2]. Quando a concentração é baixa as partículas se encontram dispersas e o material apresenta características isolantes. A partir de certa concentração as partículas entram em contato formando uma trilha condutora [6].

2.3 Compósitos

Chamamos de compósito a combinação de dois ou mais materiais distintos que formam um terceiro material, no qual seus componentes estão separados em fases. Esse terceiro material forma uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, que podem ser poliméricos ou não. São produzidos artificialmente visando à combinação das melhores propriedades das fases constituintes. Geralmente, uma fase, a matriz, é contínua e envolve a fase dispersa [9]. São denominados compósitos poliméricos, os materiais formados por uma matriz polimérica onde são utilizados como segunda fase sólidos condutores, semicondutores e fibras de vidro [4,6,10]. Uma das vantagens de adicionar negro de fumo nesses compósitos é que esse possui uma capacidade de formar uma trilha contínua na matriz diminuindo assim a resistividade do novo material [3].

Os compósitos poliméricos condutores são amplamente utilizados em muitas aplicações de engenharia e se desenvolveram com o crescimento do setor eletrônico e têm sido utilizados em blindagem contra radiação eletromagnética e proteção anti-estática de circuitos eletrônicos [1,16]

2.4 Teoria de Percolação

Quando adicionamos certa concentração de carga condutora, como por exemplo, partículas de prata ou negro de fumo em uma matriz polimérica, observamos que essa matriz que antes era isolante, passa a conduzir corrente elétrica.

Um compósito condutor apresenta duas fases, uma condutora e a outra isolante. Esse tipo de sistema exibe um limiar de percolação que foi estudado por Broadbent e Hammersley em 1957 [17].

Para explicar o mecanismo de condução nesse compósito condutor recorreremos à teoria de percolação, por possibilitar uma interpretação do comportamento da condução elétrica. Segundo a teoria de percolação a condutividade elétrica de um compósito é diretamente dependente da concentração de material condutor adicionado a matriz isolante, bem como de quanto condutivo é esse material [18].

A probabilidade de percolação é a probabilidade de uma determinada região estar conectada com o resto formando assim uma trilha condutora. Quando a concentração de material condutor é baixa surgem aglomerados isolados. À medida que se aumenta a concentração de material condutor, ocorrem aglomerados maiores permitindo o surgimento de um caminho condutor [17].

A resistividade dc de um compósito que apresenta comportamento percolativo é dada pela lei de potência:

$$\rho \propto \rho_0 (p - p_c)^{-t} \quad (2.1)$$

onde, ρ_0 é a resistividade de transição, p é a concentração de material condutor inserida na matriz isolante, p_c é a concentração crítica (valor a partir do qual o compósito passa de isolante para condutor) e t é o expoente crítico de percolação. Abaixo da probabilidade crítica de percolação o compósito é um isolante elétrico [4,19]. O expoente crítico representa o número médio de contatos por partículas na concentração crítica [20].

A equação 2.1 se torna válida quando $p - p_c$ é muito menor do que 1 e que existem três regimes distintos de condução. O material é isolante quando a concentração do material condutor, p , é menor que a concentração crítica de percolação, p_c ; o material se encontra na fase de transição quando a concentração do material condutor, p , é aproximadamente igual ao valor da concentração crítica de percolação, p_c ; e por fim, o material apresenta regime de condução metálica se a concentração de material condutor é maior do que a concentração crítica de percolação [21].

A teoria de percolação pode ser dividida em dois modelos: percolação por sítios e percolação por ligações [4,22].

Para entendermos a percolação por sítios devemos imaginar um quadrado coberto por uma rede de sítios, onde cada um tem a probabilidade p de estar ocupado e a probabilidade $q = 1 - p$ de estar vazio. Quando p é próximo de zero existe um número pequeno de sítios ocupados, mas quando p é igual a 1, surge um aglomerado de partículas que atravessa a rede de uma extremidade a outra. Entretanto, existe um determinado valor que é denominado limiar de percolação, ou probabilidade crítica de percolação, p_c ,

menor do que 1, que faz com que o aglomerado atravesse a rede de um lado a outro [4,22].

As figuras 2.1 e 2.2 representam uma rede quadrada, onde existe uma diferença de potencial entre os extremos superior e inferior e onde o fluxo de corrente depende da quantidade de sítios ocupados.

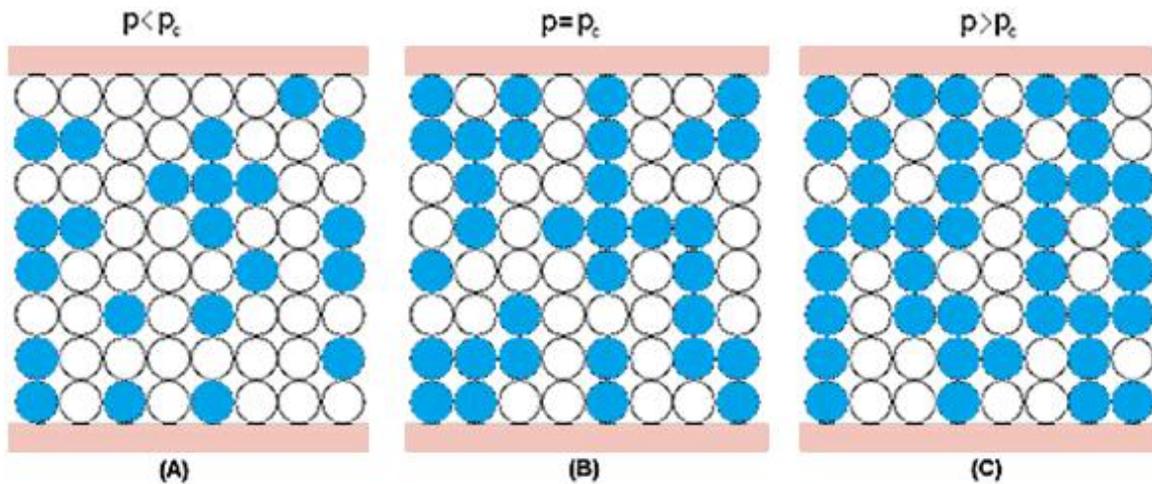


Figura 2.2: Exemplos de percolação de sítios para uma rede bidimensional:

a) $p < p_c$; b) $p = p_c$; c) $p > p_c$; extraído de [22].

Para o modelo de percolação por ligação, os sítios estão conectados por ligações. Podemos imaginar essas ligações como resistores, e somente haverá condução de corrente elétrica se a concentração de ligações, p , for igual ou maior que a concentração crítica, p_c [22].

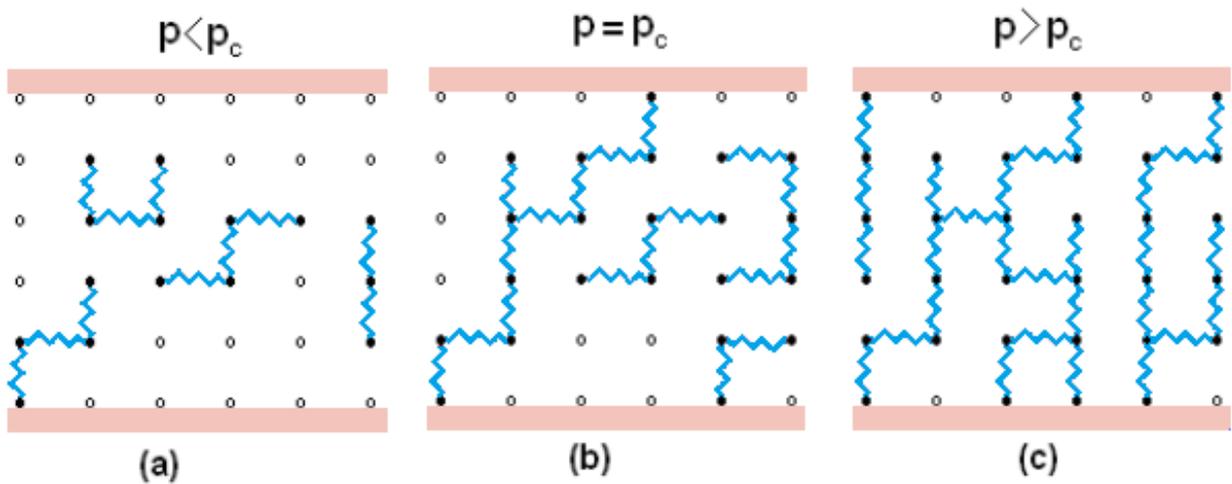


Figura 2.3: Exemplos de percolação de ligações para uma rede bidimensional:

a) $p < p_c$; b) $p = p_c$; c) $p > p_c$; extraído de [22].

Existem três enfoques distintos para explicar a teoria de percolação: Teoria de Aglomerados, Teoria de Rede de Resistores e Teoria de Tunelamento-Percolação. Aqui vamos descrever apenas a Teoria de Tunelamento-Percolação por ser a teoria que se aplica ao trabalho realizado. No modelo Teoria de Tunelamento-Percolação o transporte elétrico em um compósito, matriz isolante e carga condutora, ocorre tanto devido à percolação quanto ao tunelamento.

O aumento da condutividade elétrica dc em relação a uma maior concentração de material condutor no compósito é interpretado através da teoria de percolação. E a dependência da resistividade elétrica com baixas temperaturas é analisada pelo modelo *hopping* de alcance variável de Mott. O mecanismo de condução em um compósito negro de fumo/matriz polimérica está relacionado com a transferência de elétrons através da trilha condutora formada pelos agregados [3]. A percolação é um modelo empírico e com ela não é possível identificar os mecanismos de condução que ocorrem nos

compósitos poliméricos condutores. Entretanto, Mott desenvolveu a teoria de condução por saltos que é característica de materiais desordenados como os compósitos investigados. Um breve resumo do modelo de condução por saltos será apresentado na seção seguinte.

2.5 Condução por Saltos

A condução por saltos (*hopping*) é o regime de condução entre estados localizados. A única forma pela qual um elétron pode mover-se é via processos como tunelamento assistido por fônons ou *hopping*. Nesse tipo de condução os elétrons com função de onda localizada saltam de um estado localizado para outro estado vazio também localizado [23]. Nesse modelo a condução ocorre através do tunelamento assistido por fônons entre estados eletrônicos localizados [4,5].

A condução por saltos é um processo de tunelamento assistido por fônons, *i.e.* o quanta das vibrações do material. A quantidade de energia nos modos de fônons é definida por flutuações estatísticas de transferência de energia e momento nas interações fônon-fônon e elétron-fônon em torno da energia fornecida pelo equilíbrio térmico $K_B T$ e, portanto depende da temperatura. A passagem de fônons por uma região condutora do material provoca sua vibração ocasionando a aproximação e afastamento de sítios atômicos de forma a oscilar os níveis de energia de estados eletrônicos.

Esse processo faz com que a diferença de energia entre estados eletrônicos de partículas condutoras próximas varie, passando por valores pequenos que resultam em alta probabilidade de tunelamento.

Vamos analisar aqui três regimes de condução por saltos: *hopping* de primeiros vizinhos (HPV), *hopping* de alcance variável de Mott (HAV-Mott) e *hopping* de alcance variável de Efros-Shklovskii (HAV-ES). Os três regimes ocorrem em temperaturas diferentes, o *hopping* de primeiros vizinhos ocorre em temperaturas mais altas, o *hopping* de alcance variável proposto por Mott ocorre em temperaturas mais baixas e o *hopping* de alcance variável proposto por Efros-Shklovskii é observado em temperaturas *ainda* mais baixas, desde que se satisfaçam algumas condições [5].

A condução *hopping* de primeiros vizinhos decorre da flutuação na energia dos estados eletrônicos ser maior ou igual à distribuição de estados acessíveis em torno da energia de Fermi, ocasionando o tunelamento entre estados eletrônicos de partículas mais próximas, isto é entre primeiros vizinhos. Neste caso a energia de ativação \mathcal{E} é constante e depende da distância média entre os primeiros vizinhos [24,25].

Nesse processo, os elétrons têm energia suficiente apenas para saltar de um estado localizado para outro estado vazio também localizado. Esse fenômeno segue uma lei de potência do tipo $\ln \rho \propto T^{-1}$, e a equação da resistividade pode ser expressa por [5,25]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\mathcal{E}}{K_B T}\right) \quad (2.2)$$

À medida que a temperatura é reduzida, ocorre a transição entre HPV e HAV-Mott quando a flutuação de energia devida aos fônons passa a ser menor que a distribuição de estados acessíveis em torno da energia de Fermi. Esta restrição faz com que o tunelamento seja entre estados eletrônicos de

partículas distintas com menor diferença de energia, o que não ocorre necessariamente entre os primeiros vizinhos. Dessa forma, a distância média dos saltos tende a aumentar [4,5,24,25].

No modelo de condução por saltos de alcance variável a resistividade é uma função exponencial da temperatura, dada pela equação abaixo:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{n+1}{n+d+1}} \right] \quad (2.3)$$

Sendo que para o modelo proposto por Mott o expoente assume a forma $1/d + 1$, pois $n = 0$. Podendo assim o expoente assumir valores $1/2$, $1/3$ ou $1/4$ dependendo da dimensionalidade da rede percolativa, d , que pode ser 1 para sistema unidimensional, 2 para bidimensional e 3 para tridimensional [24]. Os modelos de condução por *saltos* são observados a baixas temperaturas [5]

Finalmente, para sistemas em que a densidade de estados em torno da energia de Fermi não é constante, ocorre, para temperaturas suficientemente baixas, uma transição para um regime de *gap* coulombiano. Para que este regime seja observado a flutuação da energia propiciada pelos fônons deve ser menor que a energia do *gap* coulombiano e^2/kr_{ij} onde k é a constante dielétrica e r_{ij} a separação espacial entre os estados [24,25]. Este regime foi descrito por Efros e Shklovskii e, portanto é conhecido como HAV-ES. Nesse modelo $n = 2$, logo o expoente, da relação entre a resistividade e a temperatura, pode assumir valores $3/4$, $3/5$ ou $1/2$ para sistemas unidimensional, bidimensional ou tridimensional, respectivamente.

A condução por HAV pode ocorrer de forma unidimensional, bidimensional e tridimensional. No regime HPV não há como distinguir entre as três formas de percolar.

Pode-se identificar o tipo de mecanismo de condução através da determinação da energia de ativação diferencial (EAD). Por meio da derivação da equação 2.3 com $\left[\frac{\partial(\ln\rho)}{\partial(KT)^{-1}}\right]$ é possível obter a energia de ativação diferencial (EAD),

$$EAD = \frac{K_B T_0^n T^{\frac{n-1}{n}}}{n} \quad (2.4)$$

No regime de condução por *hopping* de alcance variável tridimensional a constante T_0 é dada por:

$$T_0 = \frac{\beta}{K_B \eta(\mathcal{E}_F) a^3} \quad (2.5)$$

onde, β é a constante adimensional que assume um valor de 18,1 [24,26], K_B é a constante de Boltzmann, a é o raio de localização da função de onda cujo valor utilizado foi de 12 Å [24], e $\eta(\mathcal{E}_F)$ é a densidade de estados próxima do nível de Fermi. O valor de T_0 é obtido do gráfico feito no *Origin*. De posse desse valor podemos calcular $\eta(\mathcal{E}_F)$, que será usado para determinar a distância média do salto, \mathcal{R} , e a densidade de centros envolvidos na condução, N . Sendo que, N , nos permite calcular a energia média necessária para um

salto, \mathcal{E} . Esses valores podem ser expressos pelas equações matemáticas representadas abaixo [4,19,24,25,27].

$$\mathcal{R} = \left\{ \frac{9a}{[8\pi K_B T \eta(\mathcal{E}_F)]} \right\}^{1/4} \quad (2.6)$$

$$N = \frac{3}{4\pi R^3} \quad (2.7)$$

$$\mathcal{E} = \frac{N}{\eta(\mathcal{E}_F)} \quad (2.8)$$

Os valores dessas constantes serão apresentados no final do capítulo 4 e seus cálculos foram essenciais para a determinação da energia média necessária para um salto.

Capítulo 3

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para a obtenção dos compósitos, a confecção das amostras com seus contatos e a técnica de caracterização elétrica adotada. Haverá uma breve explicação das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação do tamanho dos agregados, de análise de tamanho de partículas por difração a laser, e de picnometria usada para a determinação da densidade do negro de fumo. As tintas condutoras foram preparadas na forma de solução, depositadas sobre substratos (placas de circuito impresso) e em seguida foram feitos contatos mecânicos para a realização da caracterização elétrica. As etapas para essa preparação, bem como os procedimentos de análise e outras técnicas de caracterização estrutural estão descritas a seguir.

3.1 Preparação do Compósito

Nesse trabalho foram desenvolvidos dois compósitos. O primeiro foi produzido utilizando tinta vinílica brilhante branca da marca Gênese Ind. E Com. de Produtos Químicos Ltda, solvente do mesmo fabricante e negro de fumo. O segundo foi preparado com tinta poliuretana brilhante branca da marca Saturno Indústria de Tintas Ltda, solvente do mesmo fabricante e negro de fumo.

Com relação à preparação dos compósitos as seguintes etapas foram adotadas. Primeiramente, colocou-se uma quantidade de 2,02 g de tinta em um béquer. A tinta foi pesada e o procedimento repetido a cada três dias. Após trinta dias, tempo necessário para que o solvente evaporasse completamente, foi obtida a massa real da tinta (m_t), o valor encontrado para a tinta a base de polivinil foi de 1,12 g e para a tinta a base de poliuretana foi de 1,34 g.

Feito isso, o negro de fumo foi triturado num graal de ágata e a massa a ser dispersa no compósito (m_{NF}), foi calculada a partir da massa resultante da tinta (m_t), por meio da seguinte equação matemática:

$$m_{NF} = \frac{C}{1-C} \cdot m_t \quad (3.1)$$

onde C é a concentração em massa de negro de fumo.

Os compósitos foram produzidos com quantidades fixas de tinta, 2,02 g, onde o elemento variante era o negro de fumo. Foram, preparados compósitos de concentrações em massa de 1,3%, 2,0%, 3,0%, 4,4%, 5,0%, 6,5%, 8,0%,

10,7%, 12,8% e 17,2% de negro de fumo para a tinta a base de polivinil e para a tinta a base de poliuretano. Para esse procedimento foi utilizada uma balança eletrônica da marca BIOPRECISA modelo FA2104N.

Na preparação do compósito, inicialmente, foi colocado 2,02 g de tinta em diversos recipientes, e adicionada em cada um, uma das concentrações de negro de fumo listadas no parágrafo anterior. Em seguida, os recipientes foram fechados e levados a um agitador orbital LabDancer, da marca IKA, por um período de cinco minutos. O procedimento foi repetido mais três vezes por um período de cinco dias.

Posteriormente a homogeneização, o compósito em solução foi depositado sobre uma placa de circuito impresso previamente preparada, livre de oxidações aparentes e limpa para a caracterização elétrica.

A preparação dessas placas e dos contatos elétricos será descrita a seguir.

3.2 Preparação dos Contatos

Para a preparação dos compósitos, primeiramente foi feito o desenho do contato que consiste de um círculo conectado a um triângulo por um retângulo estreito com uma caneta de marcar cd de cor preta sobre a placa de circuito impresso, que foi posteriormente corroída com percloro de ferro por 20 minutos para que o contato sobre a placa fosse definido, como mostra a Figura 3.1. Em seguida cortou-se as placas de circuito impresso nos tamanhos 1,3 cm x 2,6 cm.



Figura 3.1: Placa de circuito impresso corroída por percloroeto de ferro pronta para a deposição da tinta.

Os compósitos, negro de fumo/polivinil e negro de fumo/poliuretana foram depositados sobre a região circular da placa de circuito impresso preparada (figura 3.2) e em seguida, colocadas em um local bem arejado sob a temperatura ambiente durante quarenta e oito horas para a secagem.



Figura 3.2: Substrato com o compósito depositado.

Uma vez ocorrida à secagem, o contato mecânico na parte superior do compósito foi feito utilizando uma arruela circular metálica para a realização das medidas elétricas dc a temperatura ambiente. A Figura 3.3 apresenta a amostra com o contato mecânico.



Figura 3.3: Amostra sobre a placa de circuito impresso com o contato mecânico.

3.3 Caracterização Elétrica

As medidas das curvas I-V (Corrente-Tensão) à temperatura ambiente foram realizadas para se obter a resistência das amostras e verificar se as mesmas obedeciam à Lei de Ohm. Após ser calculada a resistividade a partir da resistência obtida da respectiva curva I-V e das dimensões da amostra (*i.e.* área do contato mecânico superior e espessura) foi feito um gráfico de resistividade versus concentração de negro de fumo. Este procedimento será detalhado adiante.

As medidas de caracterização elétrica dc foram realizadas com uma fonte de tensão programável modelo Keithley 2400, controlada através das interfaces GPIB por um programa feito em LabVIEW. O programa consistiu em aplicar uma tensão e medir uma corrente. As amostras foram submetidas a uma tensão que variava de um valor mínimo até um valor máximo, de - 2 V a + 2 V, com um passo constante e conhecido. Os valores mínimo e máximo foram escolhidos de forma simétrica com o mesmo módulo e sinais contrários e, de forma a limitar a corrente, evitando o aquecimento da amostra. O passo foi o suficientemente pequeno para obter bons ajustes lineares do comportamento ôhmico dos compósitos.

Com os dados coletados utilizamos o programa *Origin 7.0* para obter o gráfico da corrente versus a tensão e assim obter a resistência dos compósitos com diferentes quantidades de negro de fumo.

As amostras foram medidas seguindo a lei de Ohm, onde:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.2)$$

A inclinação da reta forneceu o valor da resistência. Após se obter o valor da área da arruela circular, utilizada no contato mecânico, e o valor médio da espessura da amostra, pode-se calcular a resistividade através da seguinte equação matemática:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{d} \quad (3.3)$$

onde, R é a resistência obtida da curva I-V, d é a espessura média da camada de tinta, e A é a área da arruela circular que serve de contato, dada pela equação:

$$A = \pi(r_e^2 - r_i^2) \quad (3.4)$$

sendo, r_e o raio externo e r_i o raio interno. A resistividade é dada em Ωm .

As medidas da resistividade em função da temperatura foram feitas em um criostato da marca Oxford, onde a diminuição da temperatura foi feita com fluxo de hélio. Para as medidas elétricas utilizou-se uma fonte de corrente da marca Keithley modelo 237, e um termopar para a indicação da temperatura da amostra. A temperatura variou de 310 K a 4 K com uma taxa de resfriamento de 1 K/min para todas as amostras. Para a realização dessas medidas foi necessário acomodar as amostras em um criostato o que exigiu que as mesmas fossem confeccionadas em tamanhos 0,6 cm x 0,9 cm, e que fossem utilizados fios de ouro para os contatos (figura 3.4).

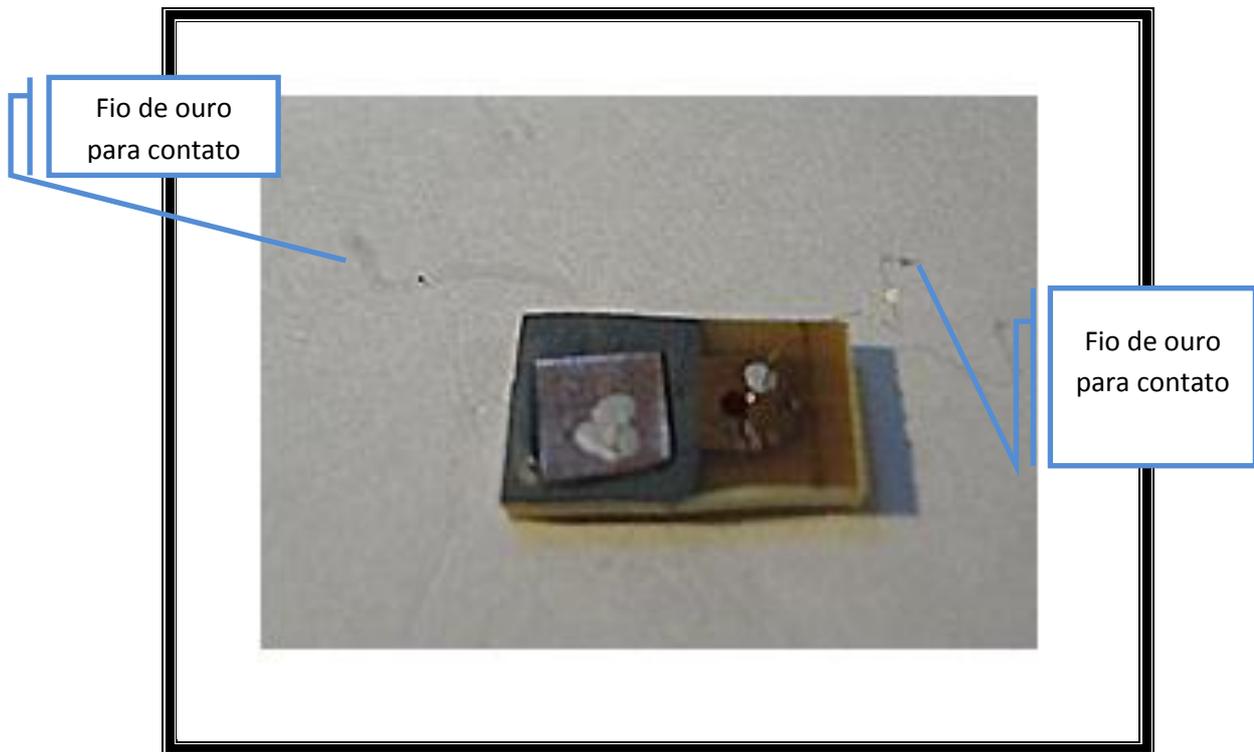


Figura 3.4: Amostra com os contatos para a medida no criostato.

Para estudar a resistividade elétrica em função da temperatura foi utilizado um reservatório de hélio, com capacidade de 100 litros e um tubo de transferência que leva o hélio líquido do reservatório até o criostato conforme mostra a montagem experimental utilizada representada na Figura 3.5.

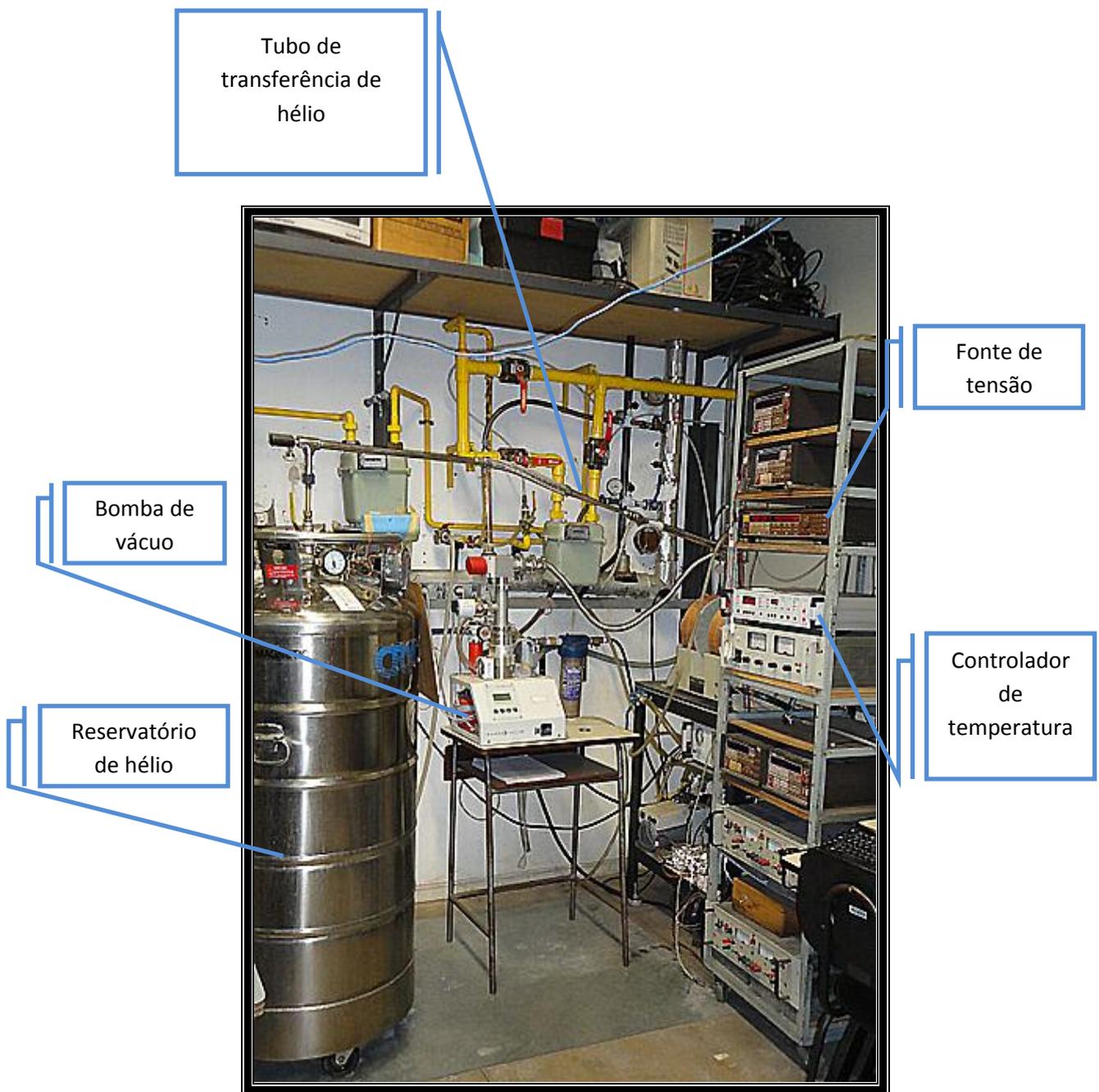


Figura 3.5: Montagem experimental para medidas da resistividade em função da temperatura.

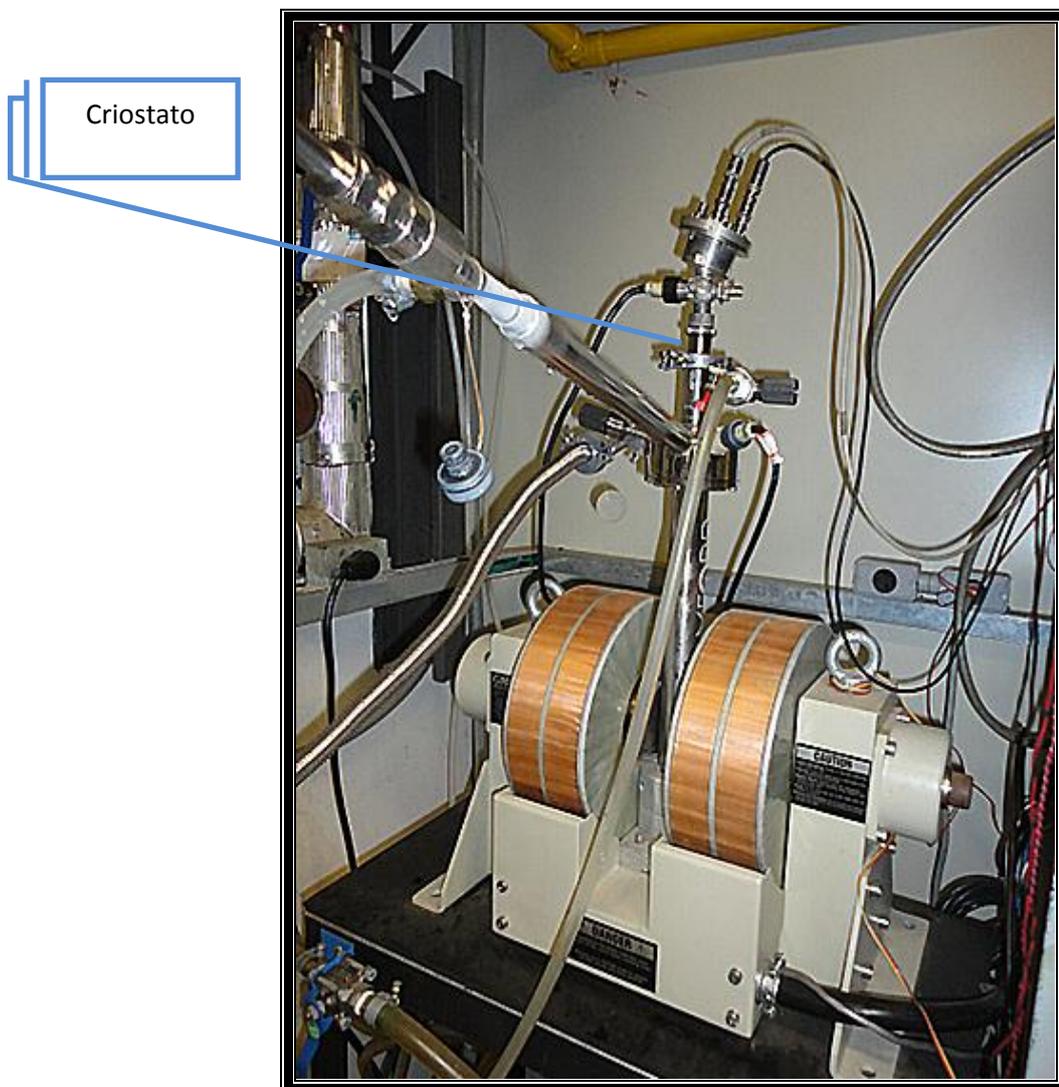


Figura 3.6: Criostato adaptado a um eletroímã que permaneceu desligado durante os experimentos.

Apesar da Figura 3.6 mostrar o criostato acomodado em um sistema de campo magnético, não foi aplicado um campo magnético.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) produz imagens de alta resolução da superfície da amostra a ser analisada. As imagens permitem a caracterização morfológica e estrutural da amostra.

As micrografias da amostra de negro de fumo foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1450VP. Não foi necessário fazer metalização, já que o negro de fumo é um material condutor.

As imagens obtidas por MEV do negro de fumo estudado foram realizadas com colaboração do professor Dr. Gilbert Silva (UNIFEI - Instituto de Engenharia Mecânica) no Departamento de Materiais-USP instalado na Escola de Engenharia de Lorena.

3.5 Análise do Tamanho de Partículas

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração a laser é muito utilizada pela facilidade de operação. Consiste na dispersão das partículas em um fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido. Essas descontinuidades são detectadas por uma luz incidente, e então é feita uma relação com o tamanho de partículas. Ao atingir as partículas a luz incidente sofre difração, refração, reflexão e absorção formando um manto tridimensional de luz. O tamanho e o formato desse manto são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores medem a

intensidade e o ângulo da luz espalhada. Através de algoritmos matemáticos esse sinal é convertido em valores que representam o tamanho da partícula [28].

Previamente houve uma investigação da melhor condição de preparação para uma boa dispersão do negro de fumo, e foi constatado que o melhor meio líquido seria o álcool.

A análise do tamanho das partículas de negro de fumo foi feita em um equipamento da marca Malvern, modelo Mastersizer 2000, com uma fonte de luz Laser HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm, numa faixa de medição de 0,2 μm a 2000 μm . O teste foi realizado com colaboração do professor Me. Luiz Fernando Barca (UNIFEI – Instituto de Engenharia Mecânica) no Laboratório de Separação de Fases.

As partículas de negro de fumo foram dispersas inicialmente em um béquer com 90 ml de álcool etílico, sendo homogeneizadas com o uso de um agitador magnético. No Malvern foi feito o background com o dispersante puro.

Essa solução diluída foi inserida no Malvern com quantidade suficiente para a obtenção da obscurência adequada para medição.

A recirculação da amostra foi mantida com o uso da bomba do Malvern, 2600 r.p.m., e para fazer com que fosse desfeita a aglomeração das partículas o ultrassom foi mantido ligado e as leituras só foram gravadas após a estabilização dos diâmetros lidos.

A figura 3.7 mostra o equipamento utilizado para a análise do tamanho das partículas de negro de fumo por difração a laser.



Figura 3 7: Equipamento Malvern para análise do tamanho das partículas de negro de fumo por difração a laser.

3.6 Picnometria

A determinação da densidade do negro de fumo foi feita por uma técnica denominada Picnometria, muito utilizada na indústria farmacêutica para a determinação de densidade relativa de pós. Os procedimentos foram realizados com colaboração do técnico químico Glauber M. S. Luz no Laboratório Didático de Química (UNIFEI-Instituto de Ciências Exatas)

A picnometria é um processo que determina a densidade relativa de dois materiais (líquido-líquido ou líquido-sólido). Existem dois tipos de picnômetros: de líquidos e de sólidos. O processo de enchimento de um picnômetro faz-se

através do deslizamento do líquido pela parede, para evitar a formação de bolhas de ar, que são fontes de erros experimentais.

Testes realizados forneceram a informação de que a amostra não se dispersava em água, porém tinha uma boa dispersão em álcool etílico.

O procedimento utilizado será descrito a seguir: um picnômetro de 100 cm^3 foi calibrado com água destilada, a uma temperatura ambiente de $27 \text{ }^\circ\text{C}$. De posse do volume real do picnômetro, determinou-se a densidade do álcool etílico, para utilizá-lo como meio dispersante para então se fazer a determinação da densidade da amostra.

Foram utilizadas para cada teste, massas entre $0,500 \text{ g}$ e $0,600 \text{ g}$ do negro de fumo.

A técnica é realizada da seguinte maneira: de posse de um picnômetro calibrado e de massa conhecida, adiciona-se uma massa, também conhecida da amostra sólida. Completa-se o volume do picnômetro com o líquido dispersante. Mede-se a massa do conjunto picnômetro + amostra + líquido. Ao medir-se essa massa, determina-se a massa de líquido na vidraria. Sendo conhecida a densidade do líquido, calcula-se o volume e então se determina a densidade da amostra sólida.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos referentes à caracterização do negro de fumo usado, o mecanismo de condução e a caracterização elétrica dos compósitos investigados. O principal objetivo desse trabalho é usar a energia de ativação diferencial (EAD) como ferramenta para determinar a faixa de temperatura associada a diferentes regimes de condução e calcular os diversos parâmetros de *hopping* de alcance variável tridimensional (HAV-Mott), que é o processo de condução dominante nos compósitos estudados. O negro de fumo utilizado foi caracterizado através das técnicas de análise de tamanho de partículas por difração a laser e de

microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar o tamanho das partículas e dos aglomerados.

4.1 Caracterização do Negro de Fumo

Para determinar a composição química do negro de fumo utilizado neste trabalho foi feita uma microscopia eletrônica de varredura acoplada a uma EDS. O resultado da análise do pó do negro de fumo mostra a presença de carbono, oxigênio e enxofre, e as porcentagens destes elementos químicos encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.2: *Porcentagem dos elementos químicos encontrados no material negro de fumo utilizado nesta dissertação.*

Elemento	% peso	% atômica
C	72.80	78.15
O	26.99	21.77
S	0.21	0.08
Total	100.00	100.00

A figura 4.1 mostra o gráfico obtido pela técnica de microsonda, onde os picos identificam os elementos químicos presentes no negro de fumo estudado correspondente às concentrações indicadas na tabela 4.1. Os elementos encontrados no negro de fumo variam de acordo com as condições de combustão e o material de fonte para a sintetização. Podendo apresentar

todos ou alguns dos elementos citados no Capítulo 2 [14] No caso do negro de fumo utilizado não foi encontrado hidrogênio.

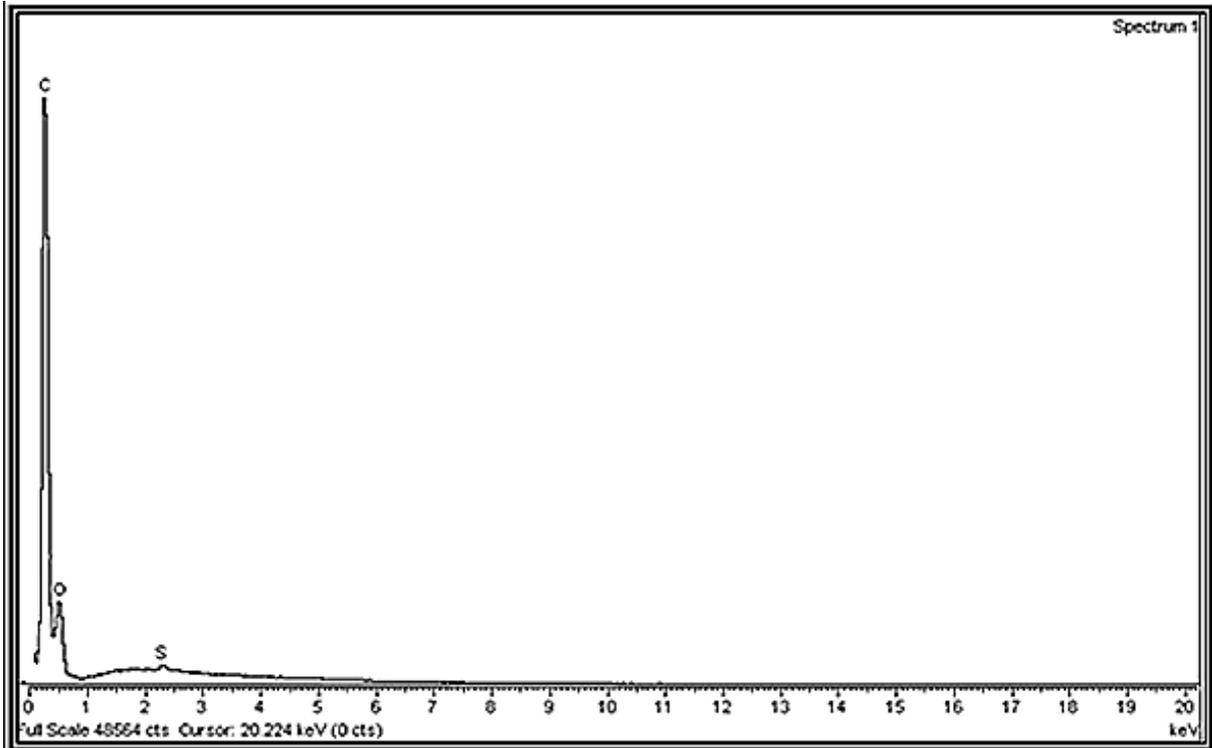


Figura 4.2: Espectro de microsonda do negro de fumo utilizado, gerado pelo EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva).

Além disso, através das imagens obtidas por MEV observa-se que o negro de fumo apresenta-se na forma de aglomerados de tamanho variados. O tamanho médio desses aglomerados é de 10 μm . A micrografia com ampliação de 1500 vezes está representada na Figura 4.2.

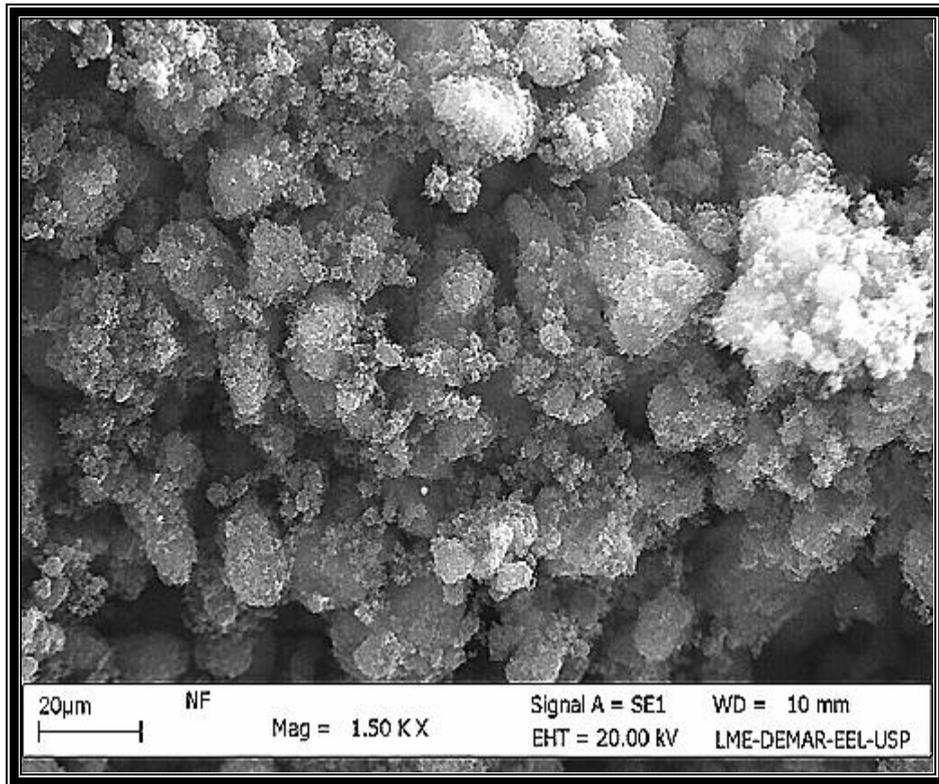


Figura 4.2: Imagem do negro de fumo na forma de pó, obtida por MEV.

A análise de medida de tamanho de partículas mais utilizada nos dias atuais é de difração a laser, por ser um processo de medição de fácil operação, rápido e confiável. A difração a laser funciona muito bem para pós-secos [29]. A Figura 4.3 apresenta a média da distribuição do tamanho das partículas de negro de fumo obtido pela técnica de análise de tamanho de partículas por difração a laser. De acordo com a Figura 4.3 o tamanho das partículas se encontra em uma faixa entre 1 μm a 30 μm, sendo que o tamanho mais provável é em média 8 μm. Pelos resultados obtidos pelo MEV concluímos que os aglomerados de negro de fumo não foram completamente dispersos pois os resultados de tamanho de partícula, tamanho mais provável aproximadamente 8 μm coincidem com os aglomerados observados no MEV Figura 4.2. Os

resultados do gráfico abaixo são exibidos em termos de volume, por ser esta a descrição mais apropriada para o material a granel [29].

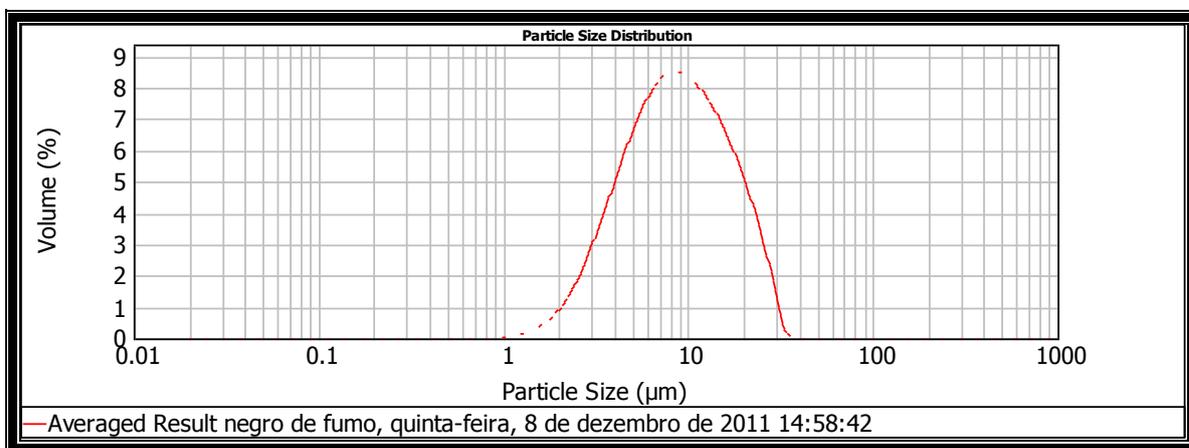


Figura 4.3: Curva de distribuição de tamanhos para o negro de fumo. A abscissa representa a dimensão das partículas, a ordenada, à esquerda, representa a parcela percentual do volume total.

Para a determinação da densidade do negro de fumo, foi utilizada a técnica de picnometria. As medições utilizando essa técnica fornecem o valor de $(0,94 \pm 0,13) \text{ g/cm}^3$ para o negro de fumo.

4.2 Caracterização Elétrica

Partículas condutoras de negro de fumo dispersas em tintas a base de polivinil e poliuretano tornaram essas tintas, antes isolantes, em condutoras de eletricidade. Com o objetivo de investigar a influência do negro de fumo na percolação e no transporte elétrico destes compósitos, realizou-se um estudo das medidas elétricas dc para a faixa de temperatura de 4 K a 310 K. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.2.1 Análise das Medidas a Temperatura Ambiente

A caracterização elétrica dc a temperatura ambiente foi realizada no Laboratório de Sensores e Dispositivos (LSD) no instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Com o intuito de verificar a teoria de percolação para a condutividade elétrica em função da concentração de carga condutora, foram feitas medidas elétricas dc da resistividade dos compósitos para as concentrações de negro de fumo de 1,3%, 2,0%, 3,0%, 4,4%, 5,0%, 6,5%, 8,0%, 10,7%, 12,8% e 17,2% para a tinta a base de polivinil e para a tinta a base de poliuretana.

Com as medidas da curva I-V obteve-se a resistência das amostras e verificou-se que todas obedeciam a Lei de Ohm. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram o comportamento da curva I-V nas amostras de 4,4% para o compósito negro de fumo/polivinil e 10,7% para o compósito negro de fumo/poliuretana

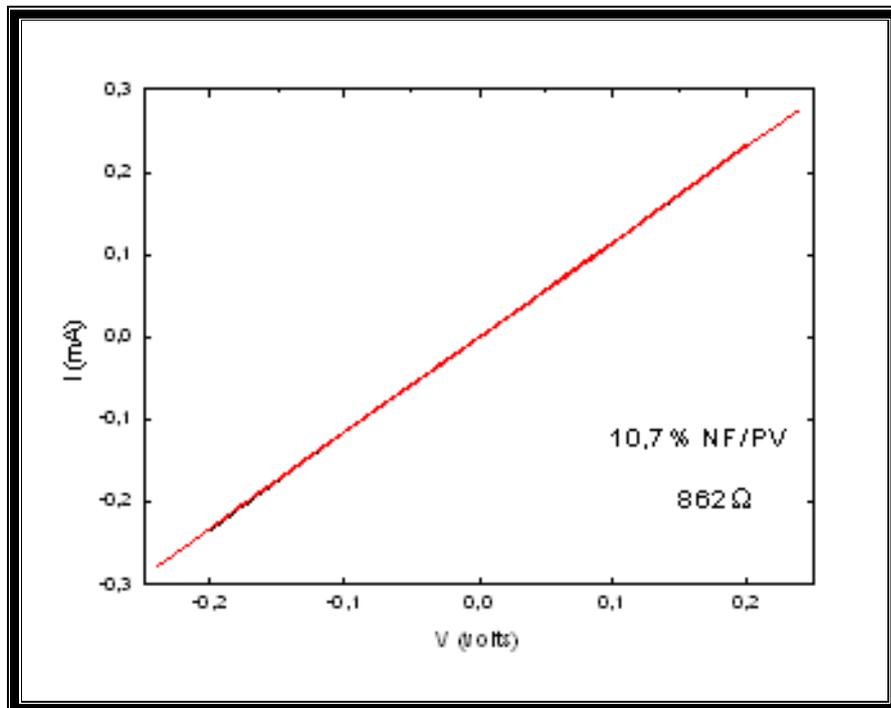


Figura 4.4: Curva I-V para os compósitos, negro de fumo/polivinil.

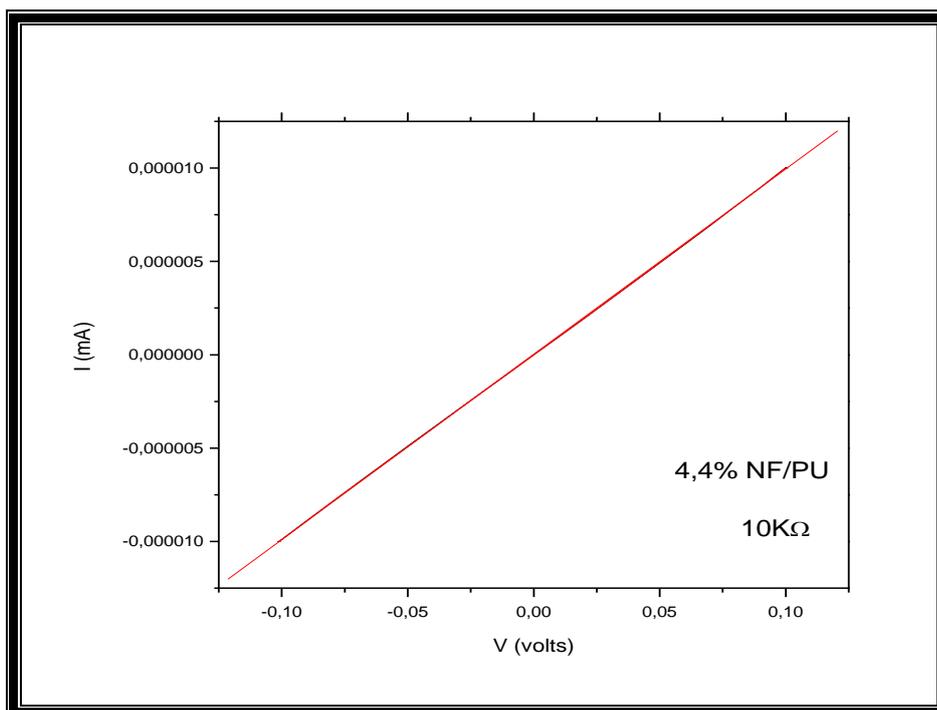


Figura 4.5: Curva I-V para os compósitos, negro de fumo/poliuretana.

A Figura 4.4 mostra as medidas de resistividade para todas as amostras a temperatura de 300 K, em função da concentração de negro de fumo, em porcentagem em massa. Elas representam a curva da resistividade em função da concentração de negro de fumo para os compósitos, negro de fumo/polivinil e negro de fumo/poliuretana.

Foi observado que a resistividade da tinta de poliuretana pura é da ordem de $10^9 \Omega \cdot m$ e sua percolação ocorre a uma concentração de 2,73% de negro de fumo. A resistividade da tinta de polivinil pura é da ordem de $10^6 \Omega$ e pode-se notar uma percolação a partir de 1,40% de negro de fumo. Para concentrações acima do ponto crítico, a resistividade do compósito se aproxima do valor apresentado pelas partículas condutoras.

O gráfico da figura 4.4 mostra a resistividade dc, na escala logarítmica, em função da concentração de negro de fumo em porcentagem em massa. A

escala logarítmica possibilita uma melhor análise, já que evidencia os detalhes dos dados obtidos. O decréscimo da resistividade dc com o aumento da concentração de negro de fumo ocorre devido ao surgimento de um caminho ininterrupto formado pelo material condutor na matriz isolante. Pode-se observar que em ambos os compósitos a resistividade dc diminuiu com o aumento da concentração de negro de fumo. Pela análise do gráfico pode-se concluir que no compósito negro de fumo/polivinil a resistividade diminuiu de 5 ordens de grandeza da amostra mais resistiva até a menos resistiva. Já no compósito negro de fumo/poliuretana houve uma variação da resistividade de 8 ordens de grandeza da amostra mais resistiva para a menos resistiva. Este comportamento pode ser atribuído a uma maior afinidade do negro de fumo com a matriz tinta a base de poliuretana o que faz com que haja uma melhor dispersão das partículas na matriz [30]. Pelo gráfico pode-se notar a dependência exponencial da resistividade em função da concentração de negro de fumo.

A análise do gráfico da figura 4.6 mostra que a baixas concentrações de material condutor a resistividade do compósito é essencialmente aquela do meio dielétrico. Podendo assim dizer que, o sistema não percolou para essas concentrações. Acima da concentração crítica de negro de fumo, a alteração no valor da resistividade é pequena, o que leva a crer que a partir desse ponto, o aumento de material condutor não ocasiona diminuição significativa na resistividade.

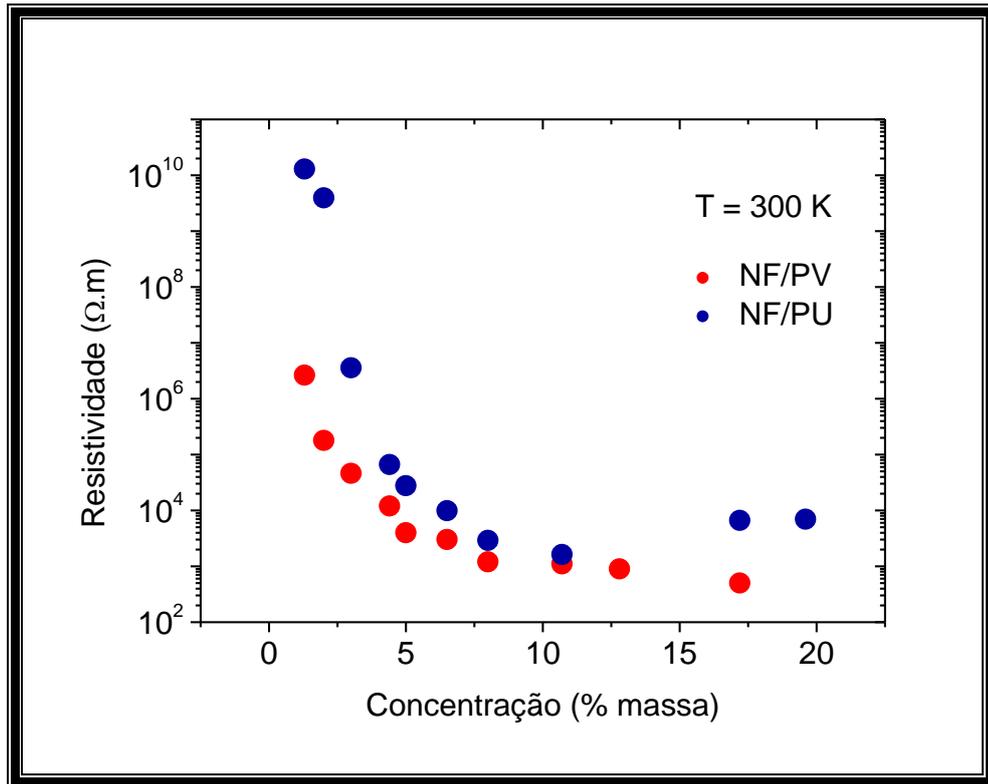


Figura 4.6: Resistividade em função da concentração de negro de fumo em escala logarítmica para os compósitos, negro de fumo/polivinil, em vermelho, e negro de fumo/poliuretana, em azul.

A partir do gráfico da resistividade em função da concentração de negro de fumo foi feita no Origin ajuste dos dados segundo a equação:

$$\rho = \rho_0 (p - p_c)^{-t} \quad (4.1)$$

para a determinação da resistividade de transição, ρ_0 , da concentração crítica do material condutor, p_c , e do expoente crítico, t . Esse ajuste foi realizado para os dois compósitos e está representado nas figuras 4.7 e 4.8.

Como podemos observar o valor do expoente crítico para o compósito contendo negro de fumo/polivinil, $t = (2,07 \pm 0,12)$, pode ser considerado um bom resultado se comparado com os valores experimentais encontrados na literatura. O mesmo ocorre com o valor do expoente crítico, $t = (1,77 \pm 0,30)$, encontrado para o compósito envolvendo poliuretana. Os valores de t obtidos estão próximos do valor de percolação para sistemas tridimensionais que é 2 [19,21]. O limiar de percolação obtido a partir dos ajustes da equação (4.1) foi de 1,04% para o compósito negro de fumo/polivinil e de 2,84% para o compósito negro de fumo/poliuretana (ver figuras 4.7 e 4.8).

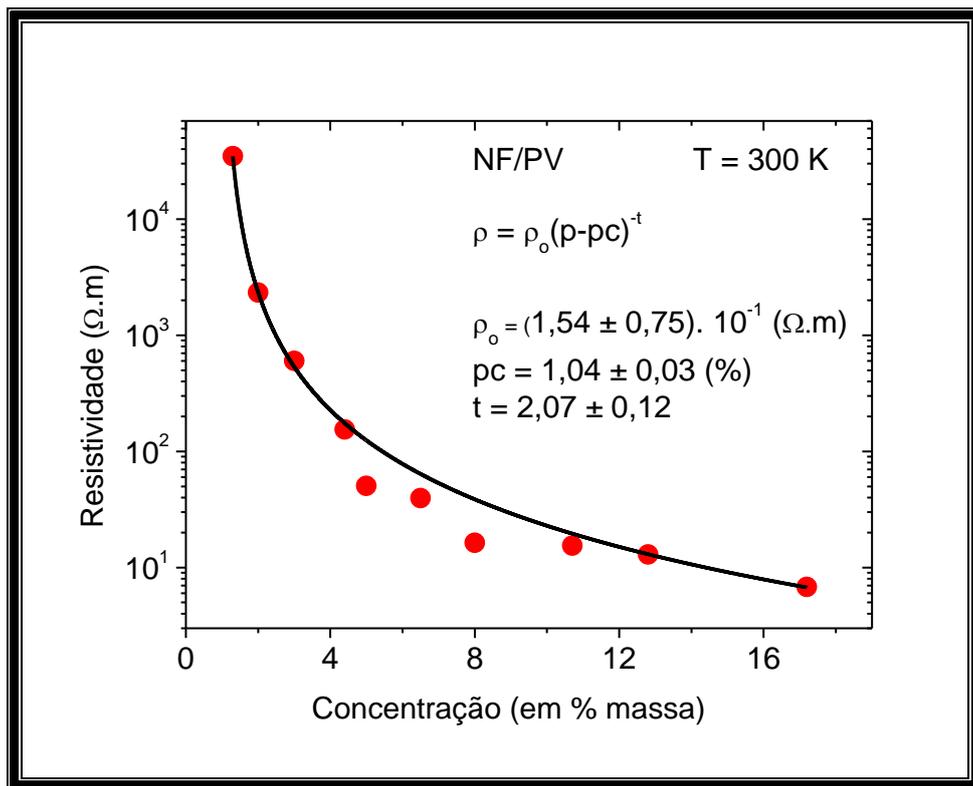


Figura 4.7: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação 4.1 para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de polivinil.

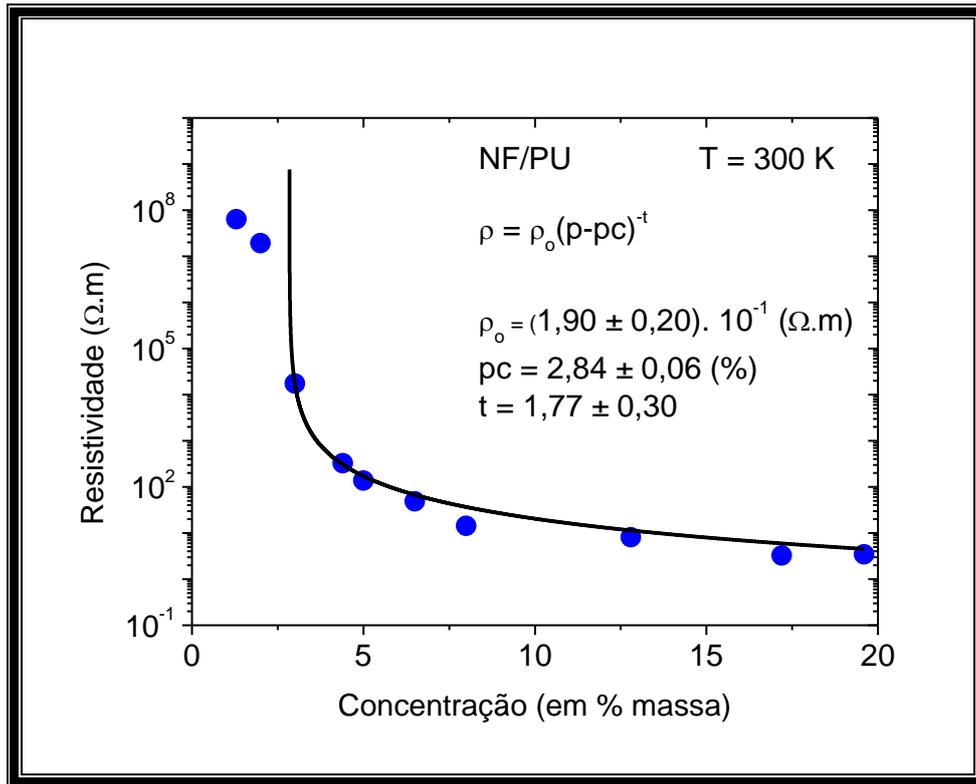


Figura 4.8: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação 4.1 para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de poliuretano.

Percolação é um modelo empírico no qual não é possível identificar os mecanismos de condução que ocorrem nos compósitos. Entretanto, Mott desenvolveu a teoria de condução por saltos, que pode ocorrer em materiais desordenados como os compósitos investigados. Segundo Mott [23], as cargas podem saltar de um estado localizado para um estado localizado vizinho com diferente energia, ou para um estado localizado com energia similar com separação espacial do sítio inicial, conforme visto no capítulo 2.

4.2.2 Análise das Medidas em Temperaturas

Criogênicas

A caracterização elétrica dc na região de baixas temperaturas foi realizada no Laboratório de Transporte Elétrico no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Utilizando um criostato de circuito aberto que opera com Hélio líquido, foram feitas medidas elétricas para as amostras com concentrações de negro de fumo de 2,0%, 3,0%, 4,4%, 5,0%, 6,5%, 8,0% e 10,7% para as tintas a base de polivinil e a base de poliuretana. Foi inviável a caracterização elétrica para as amostras de 2,0% e 6,5% para o compósito negro de fumo/polivinil e para a amostra de 6,5% do compósito negro de fumo/poliuretana. A impossibilidade da caracterização dessas amostras se deu pelo fato destas apresentarem alta resistividade e ultrapassar o limite dos multímetros e eletrômetros.

As Figuras 4.9 e 4.10 representam a variação da resistividade em função da temperatura. Nesses gráficos é possível observar que a resistividade varia exponencialmente com a temperatura, sendo esse um comportamento característico de um isolante. Sabemos que a temperatura afeta o valor da resistividade e que a diminuição desta provoca um aumento na resistividade nos materiais isolantes. Optou-se por uma representação na escala log para uma melhor visualização dos gráficos.

O gráfico da figura 4.9 mostra o comportamento elétrico da curva de resistividade em função da temperatura para as amostras do compósito polivinil com diferentes concentrações de negro de fumo. Observa-se um

comportamento semelhante para todas as amostras, com uma pequena variação na resistividade no intervalo de temperatura de 300 K a aproximadamente 50 K. Abaixo desse intervalo fica visível um crescimento abrupto na resistividade para temperaturas decrescentes. Também nota-se uma diferença de duas ordens de grandeza das amostras mais resistivas para as menos resistivas.

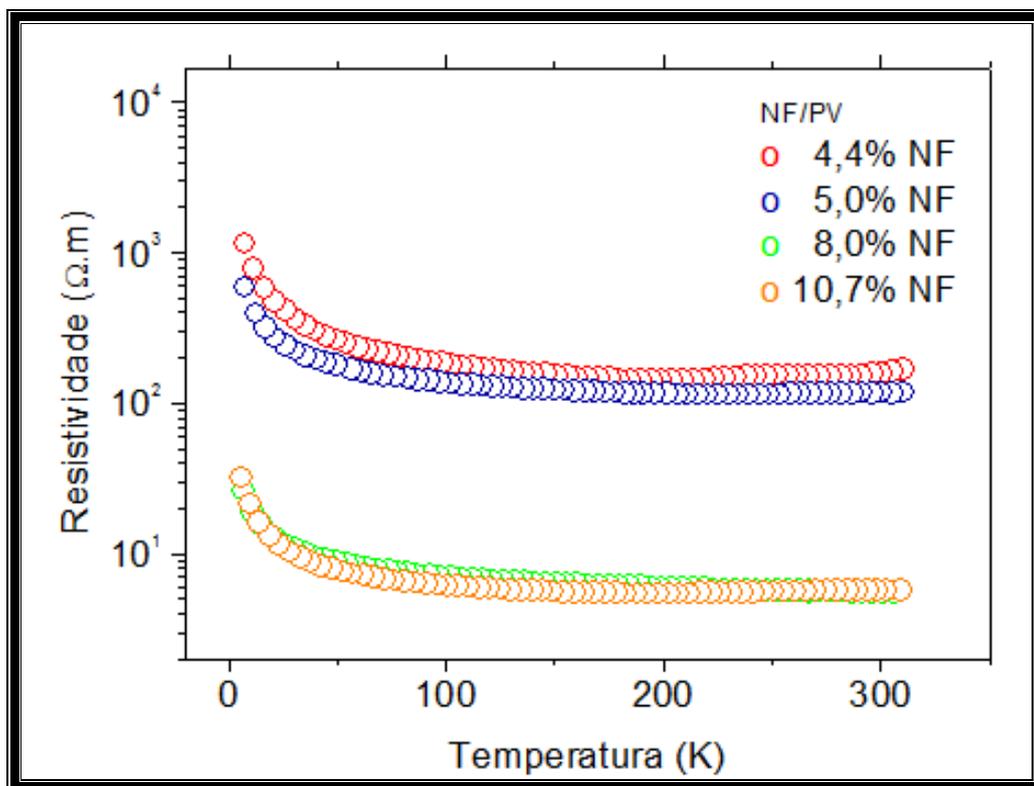


Figura 4.9: Resistividade em função da temperatura para o compósito negro de fumo/polivinil.

No gráfico da figura 4.10, para o compósito poliuretana com diferentes concentrações de negro de fumo, observa-se o mesmo comportamento para todas as amostras, diferindo apenas no valor da resistividade. Também notamos o aumento da resistividade com o decréscimo

da temperatura, o que está de acordo com a Equação 2.3 do Capítulo 2, onde o decréscimo da temperatura, T , implica no aumento da resistividade.

A explicação para o aumento da resistividade com o decréscimo da temperatura é que em baixas temperaturas o salto não ocorre entre estados próximos, pois os elétrons podem saltar para estados localizados mais distantes, mas que possuem energia mais próxima, pois há cada vez menos fônons disponíveis, quando reduzimos a temperatura.

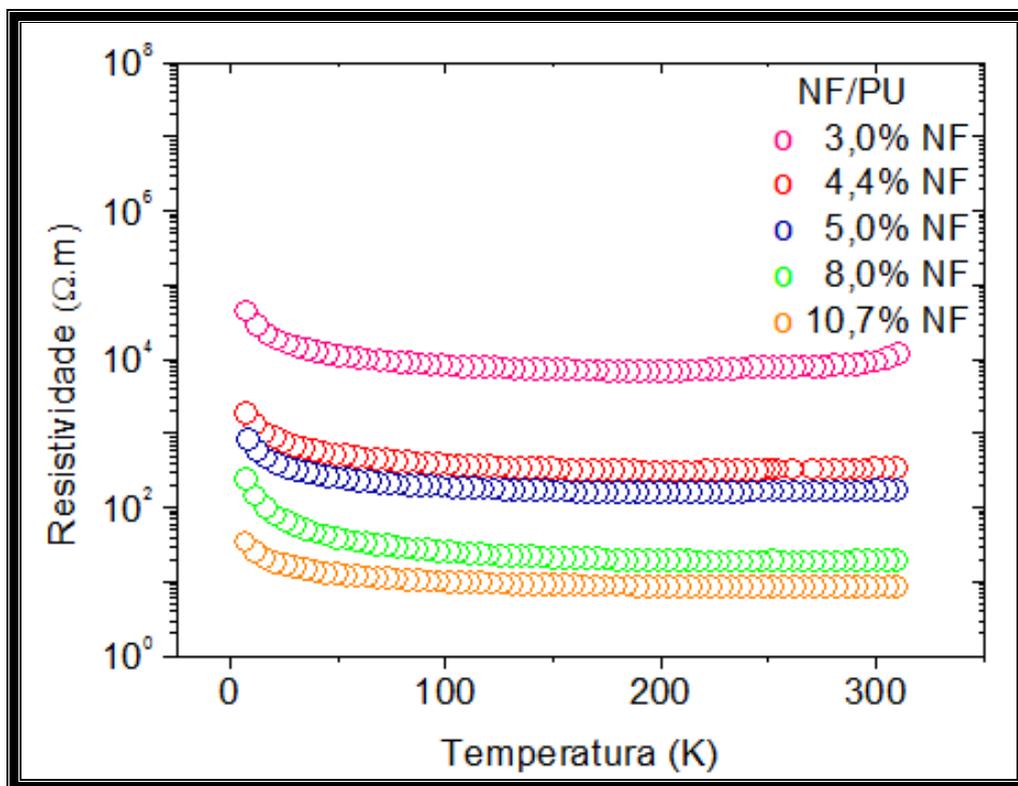


Figura 4.10: Resistividade em função da temperatura para o compósito negro de fumo/poliuretana.

Na referência [26] foi demonstrado que o uso da EAD é um método muito conveniente para identificar as faixas de temperatura dominadas por mecanismos de condução distintos. A EAD pode ser calculada diretamente dos

dados experimentais da resistividade em função da temperatura conforme apresentado nas Figuras 4.11 e 4.12 sem prévio conhecimento dos mecanismos de condução dominantes. Esse procedimento foi realizado para todas as concentrações de ambos compósitos. Contudo, o EAD permite obter uma dependência direta do expoente com a temperatura, como pode ser observado na equação 4.2 representada neste capítulo. Através do gráfico EAD, é possível identificar a ocorrência de platôs nos quais a energia de ativação é praticamente constante e regiões onde esta varia gradualmente ou de acordo com uma lei de potência. Os platôs podem ser associados com *hopping* de primeiros vizinhos. Transições graduais entre comportamentos distintos estão associados com a ocorrência de mecanismos de transportes concorrentes, ou seja, condução mista. Expoentes fracionários são associados com salto de alcance variável e o valor dos expoentes, os quais podem ser determinados pelo gráfico $\log(\text{EAD})$ versus $\log(T)$, permitem a identificação da dimensionalidade e do tipo de salto de alcance variável. No presente trabalho, o objetivo principal é demonstrar que a dimensionalidade do salto de alcance variável tridimensional pode ser obtida diretamente a partir dos ajustes utilizando a equação:

$$EAD = \frac{K_B T_0^n T^{\frac{1}{n}(n-1)}}{n} \quad (4.2)$$

As figuras 4.11 e 4.12 mostram os gráficos EAD para ambos os compósitos na concentração de 4,4 % de negro de fumo (*i.e.* $\partial(\ln \rho)/\partial(kt)^{-1}$) [24]. Foi feita uma interpolação polinomial de $\ln \rho$ versus $(k_B T)^{-1}$ antes da

diferenciação para assegurar que os pontos experimentais sejam igualmente espaçados.

Após a interpolação e o cálculo diferencial foi feita uma análise linear onde foi obtido o valor da inclinação 0,75 para todas as amostras dos dois compósitos. O valor 0,75 foi obtido da derivação da equação 2.3 vista no capítulo 2, para sistemas tridimensionais onde o expoente é 1/4. O ajuste indica a faixa de temperatura onde ocorreu salto de alcance variável tridimensional. Com método de EAD podemos inferir que o salto de alcance variável tridimensional é o transporte dominante nos compósitos.

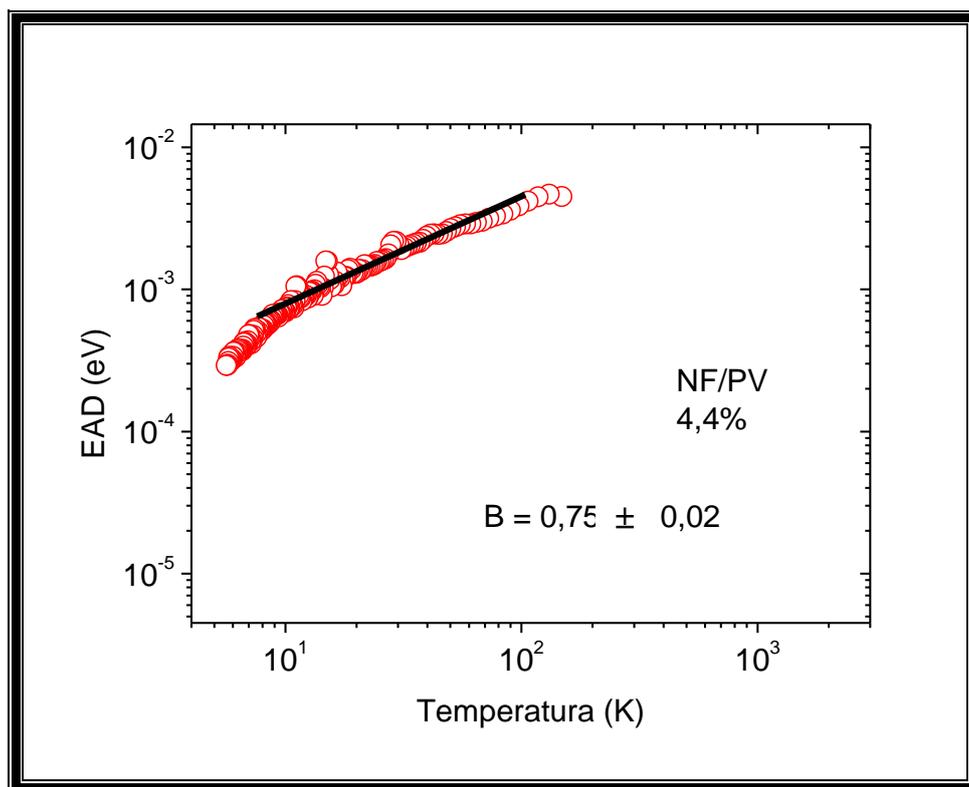


Figura 4.11: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para o compósito NF/PV.

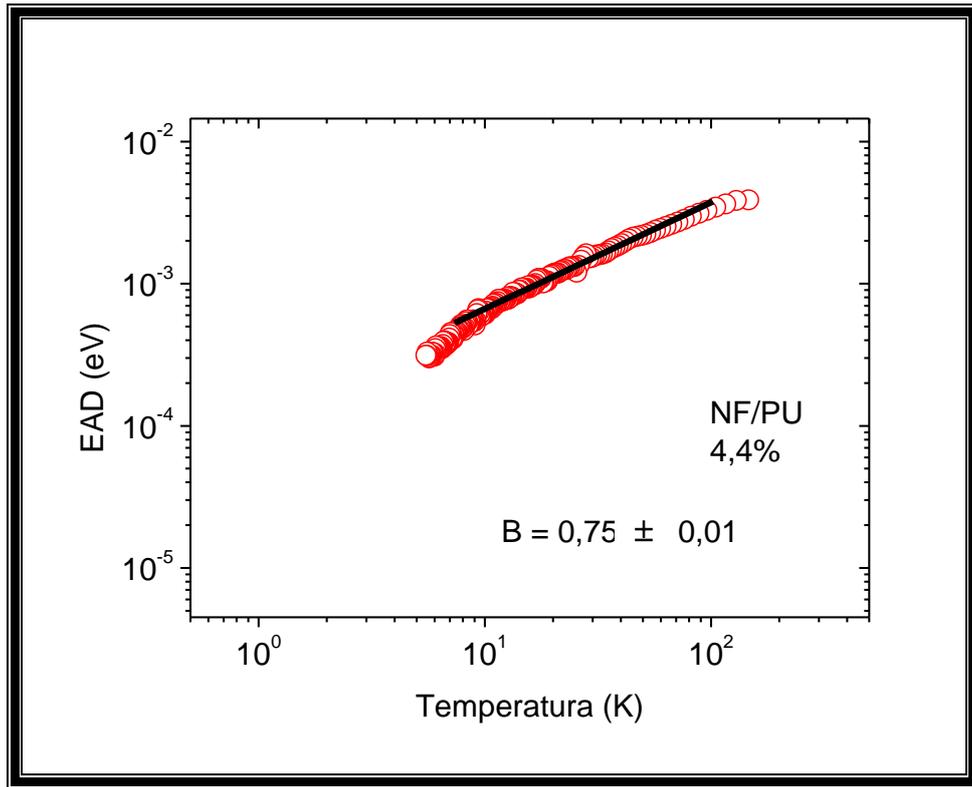


Figura 4.12: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para o compósito NF/PU.

O comportamento da energia de ativação diferencial em função da temperatura para os compósitos, negro de fumo/polivinil e negro de fumo/poliuretana, está representado nas figuras 4.13 e 4.14.

Através dos gráficos de energia de ativação obtidos a partir dos dados experimentais é possível identificar o mecanismo de condução por saltos de primeiros vizinhos no intervalo de 170 K a 130 K, para o compósito negro de fumo/polivinil, e no intervalo de 90 K a 170 K para o compósito negro de fumo/poliuretana. Esse intervalo de temperatura varia dependendo da concentração de negro de fumo. À medida que a temperatura decresce temos condução por saltos de alcance variável (HAV) tridimensional, como mostram as figuras 4.13 e 4.14. Para todas as amostras obtivemos o tipo de transporte proposto por Mott. Para temperaturas acima de 170 K, observa-se que o

gráfico de DAE apresenta uma redução abrupta chegando a apresentar valores negativos. Tal efeito é devido a uma transição do tipo isolante para metal, isto é de um comportamento de redução da resistividade com a temperatura para o oposto que é o de aumento da resistividade com a temperatura. Ao passar por esta transição, o número de portadores de carga e estados acessíveis para de aumentar e, portanto a energia de ativação perde seu significado físico. O aumento que passa a ocorrer na resistividade deve-se então a outro efeito que é a redução da mobilidade dos portadores de carga com a temperatura.

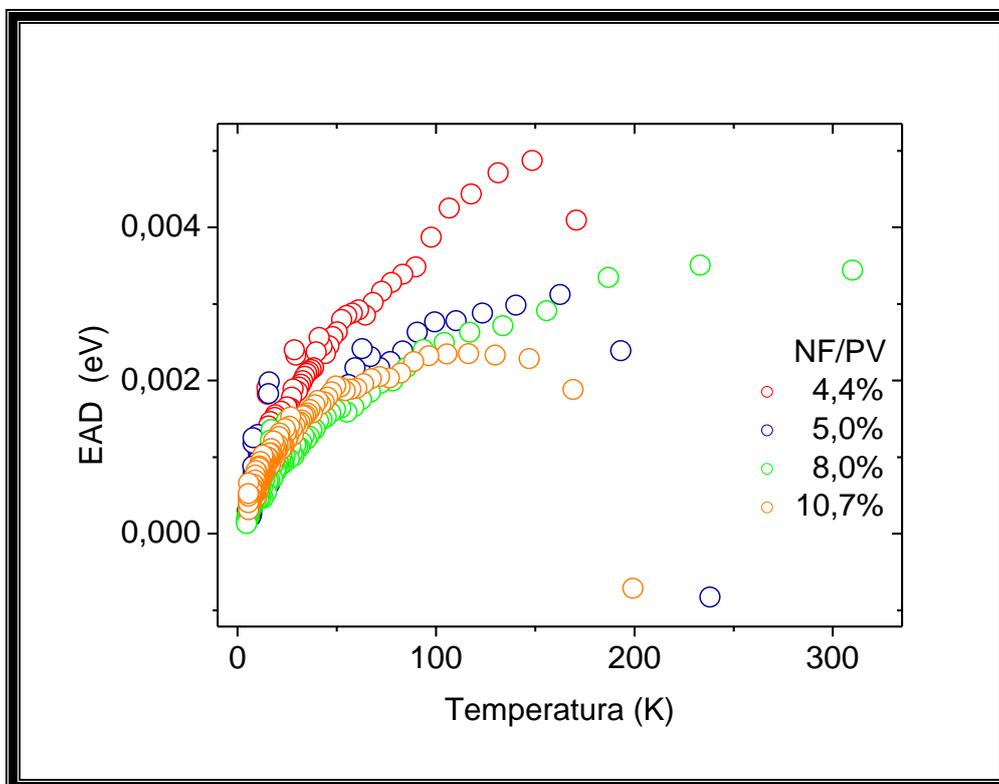


Figura 4.13: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para as diferentes concentrações de negro de fumo do compósito NF/PV.

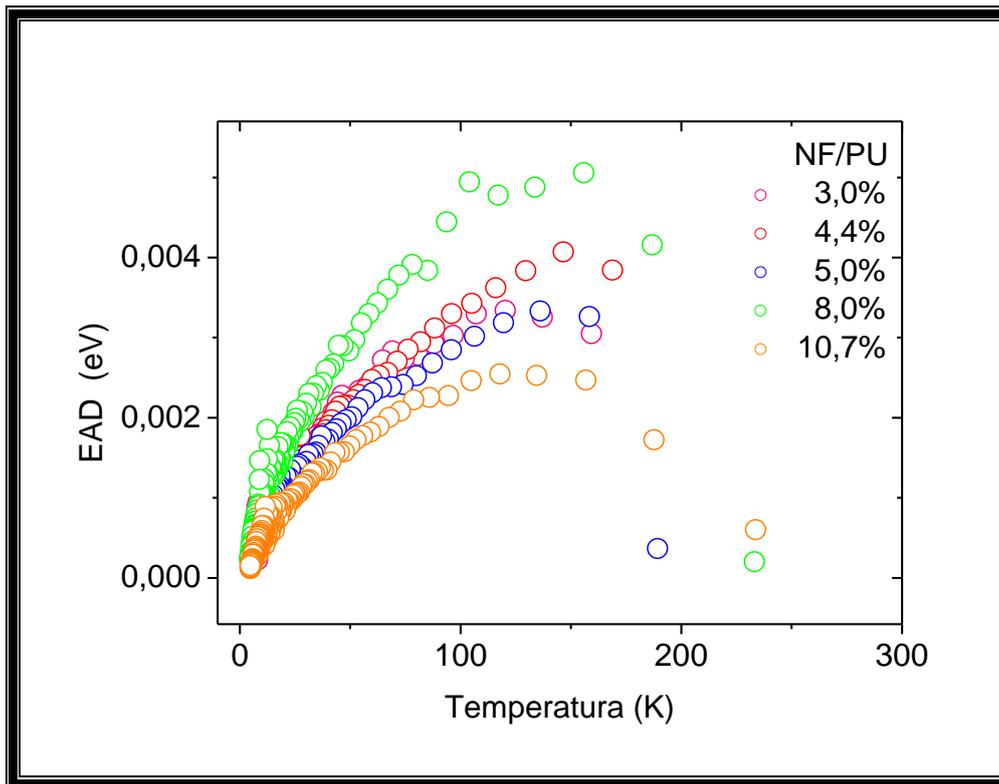


Figura 4.14: Energia de ativação diferencial em função da temperatura para as diferentes concentrações de negro de fumo do compósito NF/PU.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram a resistividade em função de $T^{-1/4}$ na escala logarítmica. Pela análise dos gráficos pode-se observar o comportamento elétrico em função da temperatura, onde a resistividade aumenta com a diminuição da temperatura. Isso acontece devido à influência de fônons no processo de condução elétrica. A vibração devido à agitação térmica proveniente dos fônons desloca o nível de Fermi, fazendo com que os portadores necessitem de uma menor energia para o salto. Os ajustes para o transporte por saltos de alcance variável são indicados pelas retas nas Figuras 4.15 e 4.16.

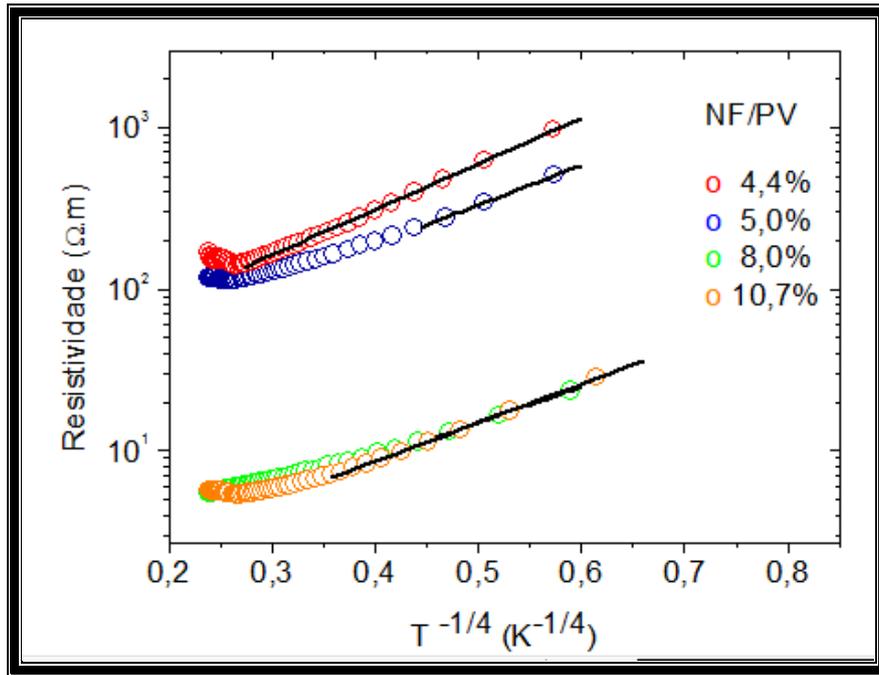


Figura 4.15: Medidas da resistividade para o compósito negro de fumo/polivinil contendo as diversas concentrações de negro de fumo com a abscissa em $T^{-1/4}$. Os ajustes são representados por linhas contínuas.

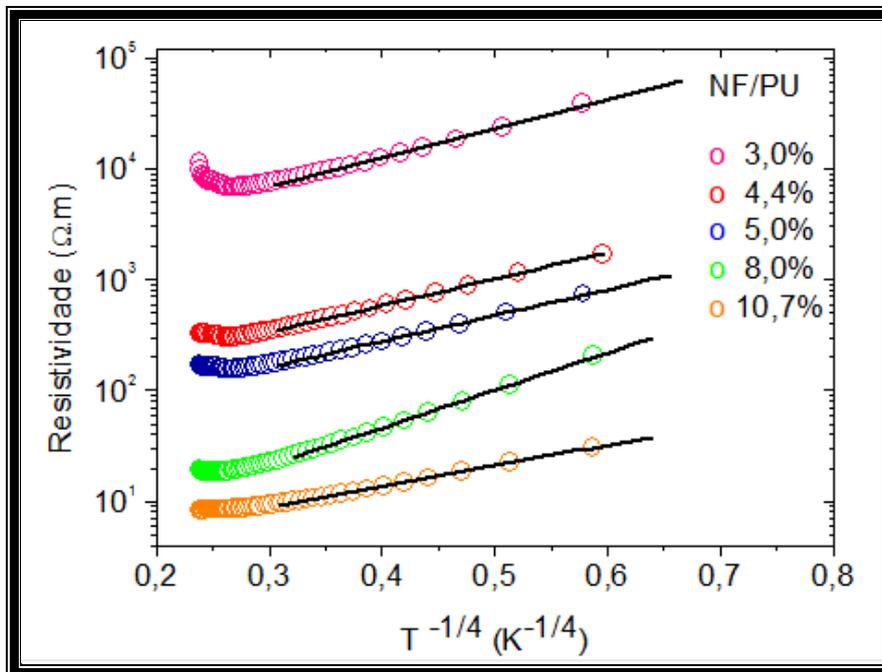


Figura 4.16: Medidas da resistividade para o compósito negro de fumo/poliuretana contendo as diversas concentrações de negro de fumo com a abscissa em $T^{-1/4}$. Ajustes são apresentados por linhas contínuas.

A partir da interpretação dos gráficos das Figuras 4.13 e 4.14 foi possível montar a tabela 4.2 que mostra os intervalos de temperatura para cada amostra dos compósitos onde ocorreu o mecanismo de condução por saltos de alcance variável tridimensional.

Tabela 4.2: Intervalos de temperatura onde ocorreu o mecanismo de condução por saltos de alcance variável de Mott para os compósitos NF/PV e NF/PU.

%	Intervalo de temperatura (K)	
	NF/PV	NF/PU
3,0	-----	6,00 ----- 81,00
4,4	9,00 ----- 123,00	9,00 ----- 82,00
5,0	8,00 ----- 23,00	7,00 ----- 80,00
8,0	5,00 ----- 65,00	7,00 ----- 67,00
10,7	6,00 ----- 48,00	7,00 ----- 79,00

Através da análise da energia de ativação diferencial dos compósitos contendo negro de fumo foi observado o transporte de saltos de alcance variável tridimensional para todas as amostras estudadas. Este resultado também está de acordo com os resultados obtidos nas Figuras 4.13 e 4.14, onde resistividade tem dependência com $T^{-1/4}$ para as regiões ajustadas. A partir dos parâmetros de *hopping*, foi possível obter a temperatura característica de Mott T_0 , a distância média entre saltos (R), a densidade de estados, a densidade de centros ativos ($\eta(E_F)$), e a energia (E) associada a eles.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os parâmetros obtidos por ajustes dos dados a partir da teoria de condução por saltos de alcance variável de Mott

para os compósitos, negro de fumo/polivinil e negro de fumo/poliuretana, respectivamente. Esses parâmetros são obtidos através das equações 2.5, 2.6, 2.7 e 2.8 apresentadas no capítulo 2. Das tabelas 4.3 e 4.4 observa-se que a energia média para o salto diminui com o aumento da concentração de negro de fumo, exceto para as amostras com concentração de 10,7% de negro de fumo/polivinil e 8,0% de negro de fumo/poliuretana. Possivelmente esse comportamento não esperado se deve a algum efeito ainda por ser determinado. Os valores de T_0 também dependem da concentração de negro de fumo, observa-se que quando a concentração aumenta os valores de T_0 diminuem. Compósitos com concentração de negro de fumo menor que o valor crítico exibem elevado valor de T_0 refletindo sua condutividade limitada [30]. Além disso, o parâmetro T_0 é considerado uma medida do grau de desordem [31].

Tabela 4.3: *Dados obtidos a partir da teoria de condução hopping de alcance variável tridimensional de Mott para o compósito negro de fumo/polivinil.*

AMOSTRA	$T_0^{-1/4}$ (K ^{-1/4})	T_0 (K)	$\eta(E_F)$ (eV.m) ⁻³	R (Å); T = 10 K	N (m ⁻³)	E (meV)
4,40%	6,528	1816	6,69x10 ²⁸	16,5	5,29x10 ²⁵	0,79
5,00%	5,043	647	1,88x10 ²⁹	12,8	1,15x10 ²⁶	0,61
8,00%	4,428	384	3,16x10 ²⁹	11,2	1,70x10 ²⁶	0,54
10,70%	5,509	921	1,32x10 ²⁹	13,9	8,81x10 ²⁵	0,67

Tabela 4.4: Dados obtidos a partir da teoria de condução hopping de alcance variável tridimensional de Mott para o compósito negro de fumo/poliuretana.

AMOSTRA	$T_0^{-1/4}$ (K ^{-1/4})	T_0 (K)	$\eta(E_F)$ (eV.m ⁻³)	R (Å); T = 10 K	N (m ⁻³)	E (meV)
3,0%	6,067	1355	$8,96 \times 10^{28}$	16,6	$5,18 \times 10^{25}$	0,58
4,4%	5,502	916	$1,33 \times 10^{29}$	15,1	$6,94 \times 10^{25}$	0,52
5,0%	5,444	878	$1,38 \times 10^{29}$	14,9	$7,17 \times 10^{25}$	0,52
8,0%	7,823	3745	$3,24 \times 10^{28}$	21,5	$2,42 \times 10^{25}$	0,75
10,7%	4,353	359	$3,38 \times 10^{29}$	11,9	$1,40 \times 10^{26}$	0,41

Com os dados obtidos nas medidas feitas no criostato foi efetivado o mesmo procedimento já realizado para a determinação da resistividade de transição, ρ_0 , da concentração crítica, p_c , e do expoente crítico, t da equação (4.1).

Do intervalo de temperatura medido no criostato foram utilizados apenas os dados referentes à temperatura de 300 K a fim de compará-los com os obtidos a temperatura ambiente. Não foi feita uma comparação da dependência do expoente crítico em relação à temperatura pelo fato de haverem poucos pontos para a curva. Tanto para a amostra de 3,0%, NF/PV, quanto para a amostra de 2,0%, NF/PU, não foi possível realizar medidas para temperaturas menores do que 237 K no criostato.

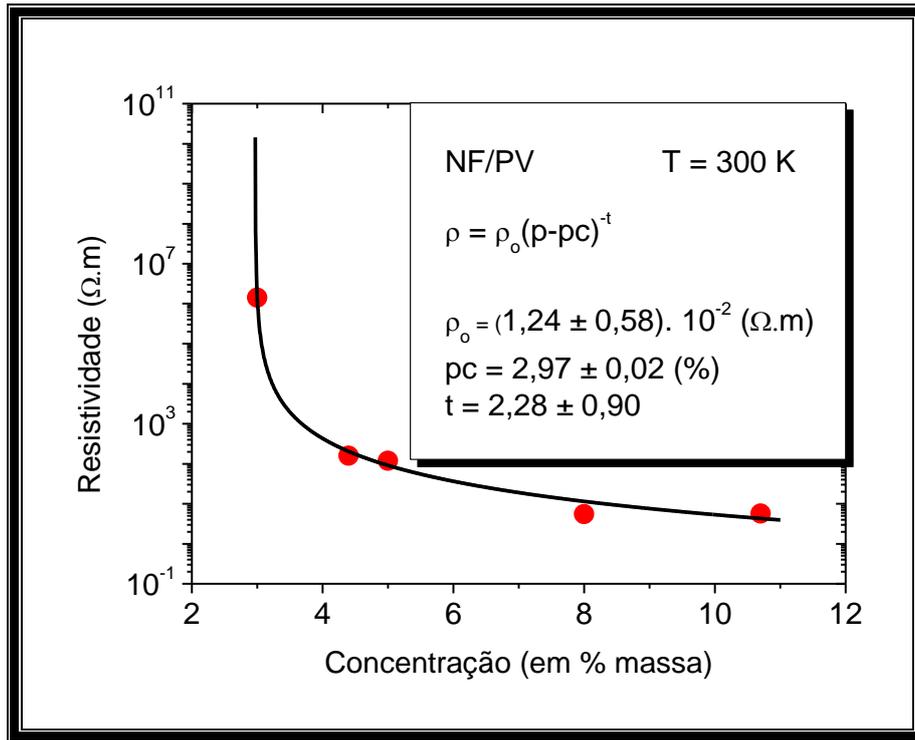


Figura 4.17: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação (4.1) para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de polivinil.

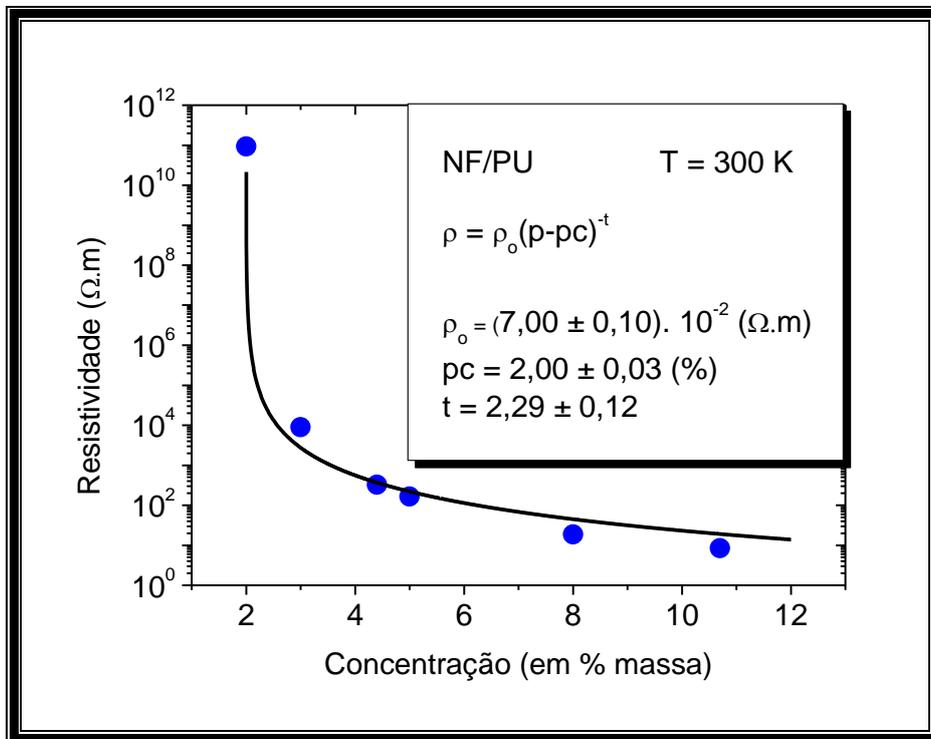


Figura 4.18: Ajuste do modelo empírico de percolação de acordo com a equação (4.1) para diferentes concentrações de negro de fumo na matriz de poliuretana.

O expoente crítico encontrado para o compósito negro de fumo/polivinil foi de $t = (2,28 \pm 0,90)$ e de $t = (2,29 \pm 0,12)$ para o negro de fumo/poliuretana. Os expoentes críticos obtidos a partir das medidas realizadas a temperatura ambiente estão bem próximos dos obtidos através das medidas do criostato para o valor de temperatura de 300 K, podendo assim ser considerado como um excelente resultado se comparado com a literatura [30,20]. Os valores das concentrações críticas ficaram próximos aos pontos de menores concentrações, com exceção para as amostras de negro de fumo/poliuretana feitos à temperatura ambiente.

Neste capítulo foram apresentados os resultados experimentais para os compósitos e foi feita uma análise através de um modelo de percolação e pela teoria da condução por *hopping*. Pode-se identificar que os resultados obtidos são compatíveis com a literatura, tendo-se obtido concentrações críticas e expoentes críticos da percolação compatíveis com o de compósitos similares reportados na literatura. O compósito preparado a partir da matriz poliuretana é mais resistivo abaixo do limiar de percolação, mas apresenta boa condutividade após o mesmo. Considerando a análise sob a teoria da condução por *hopping*, ambas as matrizes resultaram em condução tridimensional o que é bom para se obter um compósito homogêneo. A matriz de poliuretana apresentou uma maior redução do parâmetro de *hopping* com a concentração sugerindo que seja mais compatível com o negro de fumo. Embora as partículas tenham se aglomerado em formas arredondadas da ordem 8 μm , obtivemos limiares de percolação relativamente baixos o que permite que se preserve melhor as propriedades mecânicas das matrizes

isolantes. Assim podemos inferir que os compósitos aqui estudados podem e devem ser considerados como eficientes recobrimentos condutores.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

Esse trabalho consistiu no desenvolvimento de compósitos condutores, nos quais se usou negro de fumo/tinta a base de polivinil e negro de fumo/tinta a base de poliuretana, e na investigação da condutividade elétrica dc desses compósitos. Após a preparação, os compósitos foram depositados em substratos (placas de circuito impresso) para a caracterização elétrica. Foram feitas medidas elétricas dc a temperatura ambiente e no criostato, numa faixa de temperatura de 310 K a 4 K.

A técnica de caracterização elétrica utilizada foi a de quatro fios, pois nessa técnica o valor da resistência elétrica nos contatos e a resistência elétrica dos cabos de conexão são eliminados para o cálculo da resistência elétrica.

Através dos resultados observados dessas caracterizações, e das análises realizadas no capítulo 4, chegou-se a conclusão de que a resistividade das amostras diminuiu com o aumento da concentração de negro de fumo. Concluiu-se, pelos gráficos da energia de ativação diferencial, que o modelo de condução elétrica dc dos compósitos é do tipo *hopping* de alcance variável tridimensional proposto por Mott.

Nos gráficos da resistividade em função da concentração de material condutor foram feitos ajustes, que forneceram os valores da resistividade de transição, ρ_0 , das concentrações críticas, p_c e dos expoentes críticos, t . Para as medidas realizadas a temperatura ambiente os valores das variáveis concentração crítica e expoente crítico foram respectivamente 1,04 % em massa e $t = (2,07 \pm 0,12)$ para o compósito negro de fumo/polivinil e 2,84 % em massa e $t = (1,77 \pm 0,30)$ para o compósito negro de fumo/poliuretana. Também foram determinadas essas variáveis para as medidas realizadas no criostato. Os valores da resistividade utilizados foram os referentes à temperatura de 300 K para fim de comparação. Para o compósito envolvendo polivinil encontramos concentração crítica 2,97 % em massa e expoente crítico $t = (2,28 \pm 0,90)$. Para o compósito referente à tinta a base de poliuretana os valores encontrados são 2,00 % em massa e $t = (2,29 \pm 0,12)$, respectivamente.

Ao compararmos os resultados nos dois tipos de medidas, temperatura ambiente e criostato, observamos que a diferença nos expoentes críticos quase não é percebida em ambos os compósitos, e os valores encontrados estão de acordo com os valores encontrados por outros autores. O mesmo não ocorre

com as concentrações críticas, pois apresentam uma significativa variação. Essa discrepância pode ser devido ao reduzido número de amostras utilizado para as medidas à baixa temperatura.

Também foi feita uma análise do tamanho das partículas de negro de fumo, obtendo um tamanho médio de 8 μm . Esse valor foi obtido através da técnica de difração a laser e confirmado pela microscopia eletrônica de varredura. A microscopia eletrônica de varredura acoplada a uma microssonda permitiu identificar a porcentagem dos elementos químicos encontrados no negro de fumo utilizado nos compósitos. Resultados da análise dessa técnica identificou a presença de carbono (72,80 % peso), oxigênio (26,99 % peso) e enxofre (0,21 % peso).

Através da análise dos resultados chegamos à conclusão de que apesar do compósito envolvendo poliuretana ser mais resistivo, apresentou uma maior compatibilidade com o negro de fumo. Mas ambos os compósitos podem ser considerados bons condutores para revestimentos.

Bibliografia

1. TAWALBEH, T. M. . E. A. Low temperature electrical conductivity of low-density polyethylene/carbon black composites. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS**, n. 16, p. 351-354, 2005.
2. SANTOS, M. A. D. E. A. Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.
3. ELIMAT, Z. M.; ZIHLIF, A. M.; RAGOSTA, G. Dc electrical conductivity of poly(methyl methacrylate)/carbon black composites at low temperatures. **J Mater Sci: Mater Electron**, n. 19, p. 1035-1038, 2008.
4. COELHO, L. G. N. Modelo de Percolação e Condutividade Elétrica de Compositos de Poliuretana-Negro de Fumo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Minas Gerais-Belo Horizonte, Janeiro 2004.
5. FERREIRA, A. A. Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico em Negro de Fumo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Minas Gerais-Belo Horizonte, 2007.
6. SOARES, B. G.; FERREIRA, A. J. B.; JR., S. C. Condutividade Elétrica de Misturas de Poliestireno/Polibutadieno e Poliestireno/Copolímero em Blocos de Estireno-Butadieno Contendo Negro de Fumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, Jan/Mar 1998.
7. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
8. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3ª. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.
9. MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. 5ª. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1994.
10. WILLIAM D. CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
11. FAEZ, R.; AL, E. Polímeros Condutores. **Química Nova Na Escola**, v. 11, Maio 2000.
12. GOZZI, G. **Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-etil-hexiloxi)-1,4-(fenileno) (MEH-PPV)**. São Carlos: [s.n.], 2008.

13. [HTTP://WWW.CARBON-BLACK.ORG/WHAT](http://www.carbon-black.org/what). International Carbon Black Association. **http://www.carbon-black.org/what is.html**, 2006.
14. NIENOW, A. M.; ROBERTS, J. T. Heterogeneous Chemistry of Carbon Aerosols. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, 57: 105-128, 2006.
15. NAGASHIMA, H. N.; KANDA, A. Z. Análise dos Processos de Condução Elétrica em Compósitos de Poliuretano e Negro de Fumo. **17^a CBECIMat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu-PR, 3331-3339, 2006.
16. ZOPPI, A. Aplicações tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores, Campinas, Julho 1993.
17. KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **Reviews of Modern Physics**, v. 45: 574-588, 1973.
18. HUNT, A. E. E. R. **Percolation Theory for flow in Porous Media**. 2^a. ed. New York: Springer, 2008.
19. COSTA, L. C.; HENRY, F. DC electrical of carbon black polymer composites at low temperatures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357: 1741-1744, 2011.
20. LIVIO BRUNO, E. A. Imobilização de Proteínas do Veneno do Escorpião *Tytilus Serrulatus* em Blenda Condutora de Polianilina-Poli(Metacrilato de Hidroxietila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 156-161, 2004.
21. CATTANI, M.; SALVADORI, M. C.; TEIXEIRA, F. S. Insulator-Conductor Transition: A Brief Theoretical Review. **Arxiv**, 2009.
22. SILVA, M. J. D. Preparação e Caracterização Elétrica do Compósito de Poliuretano/Negro de Fumo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual Paulista-Ilha Solteira, 2009.
23. CHIQUITO, A. J.; JR., F. L. Super-redes semicondutoras: Um laboratório de Mecânica Quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 26, n. 4, p. 315-322, 2004.
24. RUBINGER, C. P. L. , et al. Hopping conduction on carbon black/styrene-butadiene-styrene composites. **Journal of Materials Science**, 47: 860-865, 2012.
25. SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic Properties of Doped Semiconductors**. New York: Springer-Verlag, 1984.
26. RUBINGER, R. M., et al. Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs. **SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY**, p. 1681-1685, 2006.

27. RUBINGER, C. P. L., et al. Hopping conduction on Pani/PSS blends. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 523-527, 2009.
28. PAPINI, C. J.; LEAL NETO, R. M. Análise Granulométrica de Pós Metálicos por Difração de Laser Via Seca. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006.
29. PSARRAS, G. C. Charge Transport Properties in Carbon Black/Polymer Composites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 2535-2545, 2007.
30. MANDAL P., et al. Temperature and magnetic-field dependence of the resistivity of carbon-black polymer composites. **Physical Review B**, v. 55, p. 452, 1997.
31. DIAS, J. C., et al. Eletromagnetic Radiation Absorbes With Aeronautical Applications. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 15, p. 33-42, Junho 2007.