

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Rafael Güntzel Arenhart

**MODELOS DE CONDUTIVIDADE EM COMPÓSITOS
CONDUTORES POR SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO
NO ESPAÇO CONTÍNUO**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz
de Oliveira Barra
Coorientador: Prof. Dr. Celso Peres
Fernandes

Florianópolis

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Arenhart, Rafael Güntzel

Modelos de condutividade em compósitos condutores por
simulação de Monte Carlo no espaço contínuo / Rafael Güntzel
Arenhart ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra ;
coorientador, Celso Peres Fernandes. - Florianópolis, SC,
2016.

149 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos
condutores. 3. Percolação no espaço contínuo. 4. Método de
Monte Carlo. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira. II.
Fernandes, Celso Peres. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. IV. Título.

Rafael Güntzel Arenhart

**MODELOS DE CONDUTIVIDADE EM COMPÓSITOS
CONDUTORES POR SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO NO
ESPAÇO CONTÍNUO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Florianópolis, 11 de Abril de 2016

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Guilherme Mariz de Oliveira
Barra, Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Ivan Helmuth Bechtold,
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Celso Peres Fernandes,
Co-Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Eros Comunello,
Univali

Prof., Dr. Hazim Ali Al-Qureshi,
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof., Dr. Sidnei Paciornik,
PUCRio

Prof., Dr. Luis Orlando Emerich dos
Santos,
Universidade Federal de Santa Catarina

Para Carolina e Catarina

AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos com o reconhecimento do papel do Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, que têm me orientado desde a confecção do trabalho de conclusão da graduação e agora me guia na última etapa do doutorado, fazendo parte da minha formação como profissional, pesquisador e engenheiro. Sou especialmente grato pela liberdade que ele me cedeu, permitindo que eu seguisse por caminhos menos trilhados, confiante na minha capacidade mas sempre presente, garantindo que eu não perdesse meu rumo.

Agradeço também ao coorientador Prof. Dr. Celso Peres Fernandes, que embarcou conosco nessa empreitada após ter participado da banca de defesa de mestrado, e cuja contribuição complementou de forma consonante a orientação, auxiliando a destrinchar os modelos matemáticos muitas vezes convolutos.

Também agradeço à Prof^ª. Dra. Márcia Mantelli, ao Prof. Dr. Fernando Cabral e ao Prof. Dr. Hazim Ali Al-Qureshi por terem permitido que eu lecionasse na disciplina de modelamento matemático, experiência que me concedeu a certeza de querer fazer do ensino o meu ofício e vocação.

Agradeço à CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Nomeio os colegas com quem compartilhei a vida acadêmica: Sílvia Ramôa, Claudia Merlini, Bruna Rosa, Adriana Silveira, Scheyla Kuester, Giseli Contri, Rodrigo Cercená, José Carlos Ferreira Júnior, Mauricio Markevitz, Débora Schmitz e Felipe Darabas Rzatki. Foram incontáveis as colaborações no desenvolvimento do trabalho de pesquisa e também inumeráveis os tão inestimáveis momentos de descontração.

Registro aqui meu grande apreço, carinho e agradecimento aos meus pais, Marco Antonio Arenhart e Lisete Matte Güntzel, e a meu avô, João Carlos Güntzel. Foi com a inspiração, exemplo e dedicação deles que hoje eu concluo mais uma etapa da minha vida.

Por fim, deixo aqui os meus agradecimentos à minha esposa, Carolina Helena Pasta, pelo seu amor e compreensão nesse momento em que construímos o nosso futuro, e à pequena Catarina Pasta Arenhart, minha filha, por ser a fonte radiante de felicidade que ela é.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a conclusão desse trabalho.

*“It was not so much that I was doing
mathematics, but rather that
mathematics had taken possession of
me”*

(Stanislaw Ulam, um dos pioneiros do
método de Monte Carlo)

RESUMO

Na presente tese foi desenvolvido um método de simulação do limiar de percolação, da condutividade elétrica e da resposta piezoresistiva para compósitos eletricamente condutores. Compósitos eletricamente condutores são compreendidos como compósitos nos quais uma matriz polimérica isolante é misturada a cargas particuladas condutoras de forma que o compósito resultante seja condutor. Nesse contexto o limiar de percolação é um valor que indica a concentração mínima do aditivo condutor para que agregados contínuos se formem no compósito e esse conduza eletricidade, e sua relevância tecnológica se deve à busca por compósitos com baixos limiares de percolação, pois uma baixa concentração de aditivos favorecem menores custos e uma melhor preservação das propriedades mecânicas e de processamento do compósito. Adicionalmente, a resposta piezoresistiva, definida como a variação da resistência elétrica em função da aplicação de uma deformação mecânica, está diretamente relacionada à aplicação dos compósitos eletricamente condutores como sensores mecânicos. O método de simulação é implantado utilizando a linguagem de programação Python e se baseia nos conceitos de teoria da percolação, percolação em espaço contínuo, percolação por tunelamento, percolação de núcleo rígido com concha macia, propriedades de deformação dos materiais e sinergia de cargas condutoras. Especificamente para a percolação em espaço contínuo, o código foi desenvolvido de forma a tratar de partículas nas formas esféricas, esferocilíndricas e discoidais, e pode lidar com qualquer combinação destas no mesmo compósito. As características de limiar de percolação, condutividade e piezoresistência foram avaliadas em função das seguintes propriedades das partículas: tipo de geometria, razão de aspecto e alinhamento em relação ao eixo de tensão elétrica. Para fornecer validação experimental, foi desenvolvido um compósito de poli(fluoreto de vinilideno) com cargas de fibras de sílica revestidas com polipirrol e microesferas de vidro revestidas de polipirrol. Ao final do trabalho, os modelos de simulação foram capazes de prever o limiar de percolação, a condutividade e a resposta piezoresistiva de Compósitos Eletricamente Condutores. Comparação dos valores simulados de condutividade com resultados experimentais acusaram boa correlação para compósitos com fibras, mas valores mais discrepantes para compósitos com esferas.

Palavras-Chave: Compósitos condutores, Percolação espaço contínuo, Simulação de Monte Carlo

ABSTRACT

In the present thesis a method was developed to predict the percolation threshold, electrical conductivity and piezoresistive response of electrically conductive composites. Electrically conductive composites encompass composites in which an insulating polymer matrix is mixed with a particulate conductive filler in a way that the resulting composite is electrically conductive. In this context, the percolation threshold is a value that indicates the minimal conductive filler concentration necessary for the formation of continuous clusters in the composite and cause electrical conductivity. Its technological significance is due to the search for composites with low percolation thresholds, as a low filler concentration leads to lower costs, better processability and the preservation of mechanical and processing properties of the composite. Furthermore, a piezoresistive response, defined as the change in the electrical resistance as a function of mechanical deformation is directly related to the use of electrically conductive composites as mechanical sensors. The simulation model is implemented using the Python programming language and is based on the concepts of percolation theory, continuum space percolation, tunneling percolation, hard-core soft-shell percolation, deformation properties of materials and conductive fillers synergy. Regarding continuum space percolation, the model was developed as to manage spherical, spherocylindrical and discoidal particles, and to deal with any combination of such particles in the composite. The percolation threshold, conductivity and piezoresistivity were evaluated taking in account the following particle properties: type of geometry, aspect ratio and alignment to the electrical current axis. To provide a validation of the model, composites of poly(vinylidene fluoride) filled with polypyrrole coated silica fibers and polypyrrole coated hollow glass spheres were created. Finally, the simulation models were used to predict the percolation threshold, the conductivity and the piezoresistive response of Electrically Conductive Composites. Comparing simulated values of conductivity with experimental results yielded good correlation for composites with fibers, but more discrepant values for composites with spheric particles.

Keywords: Conductive composites, continuum space percolation, Monte Carlo simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – resistência e diferença de potencial.....	25
Figura 2 – Resistores em série e em paralelo.....	26
Figura 3 – transformação delta estrela, se os valores de resistência forem escolhidos de forma adequada, a corrente que passa pelos nós externos se mantém.....	28
Figura 4 – esquematização da resistência de contato R_c entre os materiais 1 e 2 de resistências R_1 e R_2 , respectivamente.....	29
Figura 5 – Gráfico de resistência em função da distância de tunelamento normalizada para diferentes modelos de tunelamento, com unidades arbitrárias de resistência e distância. O eixo das abcissas está com escala linear no gráfico da esquerda e com escala logarítmica no gráfico da direita.....	33
Figura 6 – resposta piezoresistiva de compósito com negro de carbono com concentração próxima ao limiar de percolação. .	34
Figura 7 – transição de resposta piezoresistiva positiva para negativa em compósitos de poli(metilvinil siloxano) com diferentes concentrações de negro de carbono. a) concentração de 20%v e b) concentração 35%v.....	35
Figura 8 – O FERMIAC em operação para a solução do problema de movimentação de nêutrons em materiais diferentes, exemplo de aplicação do método de Monte Carlo com computação mecânica.....	36
Figura 9 – Condutividade em função da fração em volume da carga condutora de um compósito de poli (sulfeto de p-fenileno) com cobre granular.....	39
Figura 10 – a) condutividade em função da concentração para um compósito de grafite expandida em PPS, b) resistividade em função da concentração de compósitos de negro de carbono, negro de carbono e grafite, e grafite em polioximetileno (POM).....	40
Figura 11 – Reticulos bidimensionais quadrados (esquerda) e tridimensionais cúbicos (direita).....	42
Figura 12 – percolação por ligação (esquerda) e por sítio(direita).....	43

Figura 13 – Exemplos de concentração em uma rede reticular com percolação por ligação com as concentrações a) 25%, b) 49%, c) 51%, d)75%.....	44
Figura 14 – Ocorrência da percolação com aumento da concentração. Elementos verdes fazem parte do agregado que inicia à direita do sistema, as concentrações são a) 49%, e b) 51%.....	45
Figura 15 – Algoritmo de reposicionamento. a) a primeira partícula é adicionada, b) a segunda partícula é adicionada, verifica-se que não está sobreposta a nenhuma outra e portanto a partícula é deixada onde está, c) a terceira partícula é adicionada e verifica-se que ela está sobreposta à segunda partícula, e portanto deve ser reposicionada, d) a terceira partícula é reposicionada em uma nova posição escolhida arbitrariamente, verificando-se que ela não está sobreposta a nenhuma partícula e portanto é deixada onde está.....	48
Figura 16 – Algoritmo de deslocamento. a) todas as partículas são adicionadas sem verificação de contato, b) a partícula 1 está em contato com a partícula 2, então ela é deslocada até a fronteira da partícula 2, de forma que ambas estejam apenas em contato. c) a partícula 1 está em contato com a partícula 4, então ela é deslocada até a fronteira da partícula 4. d) a partícula 2 está em contato com a partícula 1, e portanto é deslocada até a fronteira da partícula 1.....	49
Figura 17 – Exemplo de determinação do limiar de percolação por ajuste da curva de distribuição normal cumulativa e intersecção das curvas.....	51
Figura 18 – Condutividade em função da concentração de grafeno em uma matriz de PVDF, a linha vermelha é o modelo ajustado.....	54
Figura 19 – Representação da área excluída de um círculo.....	57
Figura 20 – Volume excluído normalizado em função da razão de aspecto para cilindros.....	59
Figura 21 – Razão de aspecto para partículas cilíndricas.....	60
Figura 22 – Fibras de sílica amorfa puras (esquerda) e fibras de sílica amorfa revestidas de PPy (direita).....	72

Figura 23 – Esferas de vidro puras (esquerda) e esferas de vidro revestidas de PPy (direita).....	73
Figura 24 – Esquematização do teste de 4 pontas.....	74
Figura 25 – Exemplo de intersecção plano-cilindro que resulta em uma elipse.....	87
Figura 26 – Exemplo de intersecção plano-cilindro que resulta em uma elipse cortada.....	87
Figura 27 – Área excluída específica em função do inverso da razão de aspecto de uma elipse e um círculo de raio igual ao eixo menor da elipse.....	88
Figura 28 – Área excluída de uma elipse com corte externo e um círculo.....	90
Figura 29 – Relação entre área excluída, corte e razão de aspecto.....	90
Figura 30 – Área excluída relativa em função do inverso da razão de aspecto.....	91
Figura 31 – Área excluída de um círculo e uma elipse com um corte interno.....	92
Figura 32 - Razão de aspecto relative em função do corte, para diferentes razões de aspecto.....	92
Figura 33 - Área excluída relativa com corte interno em função do inverso da razão de aspecto.....	93
Figura 34 - Exemplificação de uma iteração do processo de acomodação gradual: a) estado inicial; b) as distâncias de interpenetração de cada partícula é calculado e adicionado em uma lista da partícula; c) partículas com mais de um vetor de deslocamento têm os vetores somados; d) Cada partícula é deslocada pelo seu vetor de deslocamento multiplicado pelo valor de passo.....	96
Figura 35 - Processo de acomodação gradual para esferas de núcleo rígido e concha macia.....	97
Figura 36 – Tempo de simulação em função do número de esferas simuladas. Laranja: Acomodação imediata, Azul: acomodação gradual sem células ligadas; Amarelo: acomodação gradual com células ligadas.....	98
Figura 37 – Resposta piezoresistiva em função da concentração	

para diferentes valores de compressão: linha laranja: 1% de compressão, linha azul: 5% de compressão, linha amarela: 10% de compressão.....	105
Figura 38 - Rede de resistências com $Z=2$	106
Figura 39 - Rede regular de resistências com $Z \times Z$ resistências longitudinais com $Z = 3$	107
Figura 40 seleção de caminhos para resolver rede de resistências.....	108
Figura 41 – Rede de resistências modelo para teste de exatidão. a) representação da rede conforme resolvida no código apresentado, b) representação da rede no LTSpiceIV.....	110
Figura 42 – Probabilidade de percolação em função da concentração para diferentes tamanhos de volume representativo.....	113
Figura 43 – Curvas logísticas ajustadas aos dados de probabilidade de percolação em função da concentração para diferentes tamanhos de volume representativo.....	114
Figura 44 – Inclinação da probabilidade de percolação em relação ao tamanho de volume representativo em função da concentração das partículas.....	114
Figura 45 – Probabilidade de percolação em função da concentração para fibras alinhadas para diferentes tamanhos de volume representativo.....	115
Figura 46 – Inclinação da probabilidade de percolação em relação ao tamanho representativo em função da concentração	115
Figura 47 – Gráfico dos erros quadrados para os ajustes de k e x' . A figura a) apresenta valores de k entre 150 e 300 e x' entre 0,04 e 0,055, enquanto a figura b) apresenta valores de k entre 230 e 260, e x' entre 0,049 e 0,0515.....	116
Figura 48 – Exemplo de uma curva e função ajustada do logaritmo de base 10 da condutividade em S.cm em função da concentração de aditivo condutor utilizando o algoritmo descrito.....	119
Figura 49 – Fibras sem alinhamento preferencial (1;1;0).....	120
Figura 50 – Fibras alinhadas ao plano XZ (0.1;1;0).....	121

Figura 51 – Fibras paralelas ao eixo Z (1;1;0,9).....	121
Figura 52 – Fibras perpendiculares ao eixo Z (1;0,1;0).....	121
Figura 53 – Fluxograma do simulador.....	122
Figura 54 – Resultados de termogravimetria.....	125
Figura 55 – Tensão em função do tempo para o circuito aberto	126
Figura 56 – Resultados de simulação de um compósito com fibras condutoras de comprimento de 39 e raio de 1,54 unidades, os pontos verdes indicam os pares de dados simulados e a linha azul representa os dados ajustados à Equação 155.....	128
Figura 57 – Condutividade de compósitos de fibra de sílica revestidas com PPy.....	128
Figura 58 – Comparação de resultados de simulação e experimentais para o compósito de PVDF/fibras revestidas, os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes da Equação 158.....	129
Figura 59 – Dados de simulação de esferas condutoras.....	129
Figura 60 – Resultados experimentais de condutividade de compósito de PVDF com esferas de vidro cobertas de PPy. .	130
Figura 61 – Comparação dos resultados experimentais com resultados de simulação para o compósito de PVDF/fibras revestidas, os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes da Equação 155.....	130
Figura 62 – comparação de resultados previstos e experimentais para o compósito PVDF/fibras revestidas/esferas revestidas. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes da Equação 157 e 158.....	132
Figura 63 – Resposta piezorresistiva para compósito com fibras condutoras de raio 0.55 e comprimento 10.....	135
Figura 64 – Resposta piezorresistiva de um compósito com esferas condutoras de raio 1.35.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados nas curvas da Figura 5.....	33
Tabela 2 – Tempos de execução dos três métodos de verificação de contato para esferas com raios distintos.....	100
Tabela 3 – Probabilidade de percolação em função da concentração e do tamanho do volume representativo.....	113
Tabela 4 – Resultados de densidade por picnometria a gás...	124
Tabela 5 – Resultados da perda de massa e estimativa da deposição de PPy por unidade de área superficial.....	125
Tabela 5 – Limiar de percolação simulado de sistemas binários com uma carga isolante e uma carga condutora.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CECs	- Compósitos eletricamente condutores
SI	- Sistema Internacional
PICs	- Polímeros Intrinsecamente Condutores
PPS	- Poli (sulfeto de p-fenileno)
POM	- Polioximetileno
VR	- Volume representativo
PVDF	- Poli (fluoreto de vinilideno)
Py	- Pirrol
DMF	- Dimetilformamida
PPy	- Polipirrol
CED	- Caixa Envelopantes Dinâmicas
SEQ	- Soma dos erros quadrados

LISTA DE SÍMBOLOS

- Ra - Razão de aspécto
- C - Coulomb
- e - Carga das partículas carregadas
- E - Campo elétrico
- λ - Livre caminho médio das partículas no meio
- v - Velocidade
- m - Massa
- A - Área
- v_d - Velocidade de deriva
- V - Diferença de potencial elétrico
- R - Resistência elétrica
- L - Comprimento
- C - Capacitância
- q - Carga elétrica
- I - Corrente elétrica
- ϵ - Permissividade dielétrica
- G - Condutividade de um resistor
- T - Coeficiente de transmissão por tunelamento
- E - Energia potencial
- \hbar - Constante de Dirac
- % - Percentual
- p - Probabilidade de percolação
- φ - Concentração de elementos abertos
- μ - Média da distribuição normal
- erf - Função erro
- σ - Condutividade de um CEC
- ρ - Concentração de elementos condutores
- ρ_c - Concentração de elementos condutores no limiar de percolação
- t - O expoente crítico
- σ_m - Condutividade da matriz
- σ_f - Condutividade da carga condutora
- r - Raio
- h - Altura
- V_{ex} - Volume excluído
- V - Volume
- V/V_{ex} - Volume excluído específico
- P - Vetor do centro de massa de uma partícula
- a - Vetor de meio eixo de um esfero cilindro
- FeCl₃.6H₂O - Cloreto férrico hexahidratado

- \hat{a} - Vetor unitário perpendicular a um disco
- T - Tortuosidade
- τ_t - Tortuosidade transversal
- τ_l - Tortuosidade longitudinal
- θ - Concentração de elementos condutores
- ν - Coeficiente de Poisson
- Å - Angstroms
- GHz- Gigahertz
- Ω - Ohm
- S - Siemen

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 OBJETIVOS.....	21
1.1.1 Objetivo Geral.....	21
1.1.2 Objetivos específicos.....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS.....	22
2.1.1 Introdução.....	22
2.1.2 Capacitância.....	24
2.1.3 Circuitos.....	25
2.1.4 Resistência de Contato.....	29
2.1.5 Tunelamento.....	30
2.1.6 Piezoresistividade.....	34
2.2 MÉTODO DE MONTE CARLO.....	35
2.3 COMPÓSITOS ELETRICAMENTE CONDUTORES... ..	36
2.3.1 Polímeros Intrinsecamente Condutores.....	37
2.3.2 Aditivos Condutores Não-Poliméricos.....	38
2.3.3 Dependência da Concentração na Condutividade em Compósitos Condutores.....	38
2.4 PERCOLAÇÃO.....	41
2.4.1 Introdução à teoria da percolação.....	41
2.4.2 Reticulado de Percolação.....	41
2.4.3 Concentração.....	43
2.4.4 Percolação no espaço contínuo.....	45
2.4.5 O Limiar de Percolação.....	46
2.4.5.1 Limiar de percolação por simulação de Monte Carlo. .	46
2.4.5.2 Modelos de Núcleo na Simulação de Monte Carlo no Espaço Contínuo.....	47
2.4.5.3 Extrapolação para Tamanho Infinito de Resultados de	

Simulação.....	49
2.4.5.4 Limiar de percolação experimental para polímeros condutores.....	51
2.4.5.5 Limiar de Percolação por Modelos Analíticos.....	55
2.4.5.5.1 Volume excluído.....	56
2.4.5.5.2 Razão de aspecto.....	58
2.4.5.5.3 Polidispersão da geometria das partículas.....	60
2.4.5.5.4 Sistemas com múltiplas matrizes.....	61
2.4.5.5.5 Sistemas com múltiplas cargas condutoras.....	61
2.4.5.5.6 Conformação de fibras flexíveis.....	62
2.4.5.6 Considerações sobre faixas de percolação.....	62
2.4.5.7 Simulação de Monte Carlo da Condutividade.....	63
2.4.5.8 Influência da Dispersão de Partículas na Condutividade de Compósitos Condutores.....	64
2.5 ALGORITMOS.....	65
2.5.1 Algoritmos de união.....	65
2.5.2 Descida de gradiente.....	67
2.5.3 Contato Esfera – Esfera.....	68
2.5.4 Contato Esferocilindro – Esferocilindro.....	68
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1 MATERIAIS.....	71
3.2 MÉTODOS.....	71
3.2.1 Métodos experimentais.....	71
3.2.1.1 Revestimento das fibras de sílica amorfa.....	71
3.2.1.2 Revestimento das esferas de vidro.....	72
3.2.1.3 Confeção dos compósitos.....	73
3.2.1.4 Microscopia ótica.....	74
3.2.1.5 Condutividade elétrica de 4 pontas.....	74
3.2.1.6 Picnometria a gás hélio.....	75
3.2.2 Modelos de contato.....	75
3.2.2.1 Contato esfera-esferocilindro.....	75
3.2.2.2 Contato disco-disco.....	76
3.2.2.3 Contato esfera-disco.....	79
3.2.2.4 Contato esferocilindro-disco.....	80
3.2.3 Representação de cilindros como discos.....	84
3.2.3.1 Cálculo do volume excluído.....	84

3.2.3.2 Volume excluído entre um cilindro e um disco.....	86
3.2.4 Considerações para percolação no espaço contínuo.....	95
3.2.4.1 Métodos de acomodação.....	95
3.2.4.2 Lista de células ligadas.....	97
3.2.4.3 Método das caixas envelopantes dinâmicas.....	98
3.2.5 Condutividade e piezoresistividade.....	101
3.2.5.1 Modelo de tortuosidade.....	101
3.2.6 Simulação da condutividade com retículos quadrados.	106
3.2.6.1 Simulação da condutividade por remoção de nós.....	109
3.2.7 Ajuste de curvas a pares de dados.....	111
3.2.7.1 Ajuste do limiar de percolação.....	111
3.2.7.2 Ajuste das curvas de condutividade.....	117
3.3 DETALHAMENTO DO CÓDIGO DE SIMULAÇÃO...	119
3.3.1 Dados de entrada.....	119
3.3.2 Funcionamento do algoritmo.....	122
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	124
4.1 RESULTADOS DE PICNOMETRIA.....	124
4.2 RESULTADOS DE TERMOGRAVIMETRIA.....	124
4.3 RESULTADOS DE CONDUTIVIDADE EXPERIMENTAL E SIMULADA DOS COMPÓSITOS DE PVDF/FIBRAS REVESTIDAS, PVDF/ESFERAS REVESTIDAS E PVDF/FIBRAS REVESTIDAS/ESFERAS REVESTIDAS.....	125
4.3.1 – Avaliação da linha base do condutímetro.....	126
4.3.2 Condutividade das cargas condutoras.....	127
4.3.3 Comparação condutividade simulada e experimental...127	
4.3.4 Discussão da previsão da condutividade experimental e simulada.....	132
4.4 PREVISÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO.....	133
4.5 RESPOSTA PIEZORRESISTIVA.....	134
5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	137
5.1 CONCLUSÃO.....	137
5.2 TRABALHOS FUTUROS.....	137

1. INTRODUÇÃO

Compósitos Eletricamente Condutores (CECs) compõem uma classe de materiais que são formados por uma matriz polimérica isolante e uma fase dispersa constituída por cargas condutoras. Os CECs apresentam a associação das propriedades mecânicas, reológicas, estabilidade e processabilidade dos polímeros isolantes e a condutividade elétrica das cargas condutoras (FOULGER, 1998). Esses materiais podem ser utilizados em várias aplicações tecnológicas como, por exemplo, blindagem eletromagnética (LI *et al.*, 2008), sensores óticos e químicos (LEVESQUE; LECLERC, 1997), LEDs, LASERS (ANDERSSON *et al.*, 1999), células solares (SPIEKERMANN *et al.*, 2001) e transistores orgânicos (HOROWITZ, 1999).

Um dos desafios na obtenção de CECs é o controle das propriedades do material, que depende da incorporação de uma quantidade adequada de cargas condutoras. Essa dificuldade se deve à necessidade de equilibrar o aumento da condutividade elétrica, favorecida pelo aumento da concentração dos aditivos condutores tendo em contraponto a preservação das propriedades mecânicas do polímero isolante, a minimização de problemas de processamento e a diminuição de custos, todos esses favorecidos por quantidades menores de aditivo condutor (HE; TJONG, 2013).

A relação entre a condutividade de um CEC e a concentração dos seus aditivos condutores possui um comportamento característico no qual concentrações de aditivo menores do que um certo limiar crítico resultam em um aumento negligenciável de condutividade, porém, ultrapassando esse limiar a condutividade sofre um aumento exponencial. Esse comportamento é comumente analisado sob os conceitos da teoria da percolação (DANI; OGALE, 1996).

A teoria da percolação é um modelo matemático que estuda a formação de redes contínuas de elementos condutores em um meio isolante. De acordo com esse modelo, existe uma concentração crítica de elementos condutores, denominada de limiar de percolação, a partir do qual formam-se caminhos condutores contínuos na matriz isolante (STAUFFER; AHARONY, 1992).

Um procedimento utilizado para a determinação do limiar de percolação e comportamento elétrico de CECs é a preparação e avaliação da condutividade elétrica de misturas físicas de polímeros isolantes com diferentes concentrações de cargas condutoras, obtendo-se assim uma curva da condutividade elétrica em função da concentração da carga condutora (HE; TJONG, 2013).

Uma alternativa a esse procedimento é a simulação computacional dos compósitos, utilizada, por exemplo, para avaliar a influência na percolação causada por processamento (DU; FISCHER; WINEY, 2005), geometria das partículas (LI, THOSTENSON; CHOU, 2008), e sistemas ternários (PANDEY; BISWAS, 2014). Esses modelos podem se basear em métodos numéricos ou analíticos.

Os modelos encontrados na literatura em geral concentram-se na forma e disposição das cargas condutoras na matriz isolante. Como exemplo, quanto maior a razão de aspecto (R_a , definida nesse trabalho como o comprimento dividido pelo seu raio) da partícula, menor será o limiar de percolação do compósito (BERHAM; SASTRY, 2007). Dessa forma, ao escolher cargas que sejam equivalentes em todas as suas demais características, convém escolher a carga que tenha a maior razão de aspecto.

Adicionalmente, existem métodos de previsão que além do limiar de percolação, podem dar informações importantes a respeito da curva de condutividade em função da concentração da carga condutora (FOYGEL *et al.*, 2005). Esses métodos são geralmente numéricos e apresentam informações referentes ao comportamento elétrico de compósitos similares aos obtidos pelos dados experimentais, calculados a partir da caracterização dos elementos condutores e da matriz isolante.

O desenvolvimento de modelos e métodos matemáticos para a previsão e caracterização de CECs é um campo abrangente, que com frequência exige conhecimentos multidisciplinares, especificamente nas áreas da física, química, matemática, mecânica e computação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver modelos de condutividade para CECs utilizando Monte Carlo no espaço contínuo.

1.1.2 Objetivos específicos

Os modelos desenvolvidos abordam especificamente as seguintes propriedades dos CECs:

- Previsão do limiar de percolação.
- Previsão da condutividade elétrica.
- Previsão da resposta eletromecânica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS

2.1.1 Introdução

No desenvolvimento de modelos voltados para compósitos eletricamente condutores é importante que a condutividade elétrica seja compreendida em diversas escalas, entre elas a escala macroscópica do compósito como um material homogêneo, a escala das fases que constituem o compósito e a escala dos portadores de carga.

Dentre as partículas que compõem os materiais, algumas delas possuem cargas eletrostáticas positivas ou negativas. A carga eletrostática é definida como uma grandeza escalar cuja unidade no Sistema Internacional (SI) é o Coulomb (C) (HALLIDAY; HESNIK; CRANE, 2003).

Certos materiais possuem partículas eletricamente carregadas capazes de se deslocar ao longo do material. A mais comum dessas partículas é o elétron, sendo que 6.242×10^{18} elétrons compõem uma carga elétrica de -1 C. Em condições normais, o elétron se movimenta de forma aleatória, portanto quando se considera a média de deslocamento de uma grande quantidade de partículas carregadas, não existe uma movimentação geral de cargas ao longo do material. Essa situação muda quando as partículas carregadas são sujeitas a um campo elétrico.

Um campo elétrico é definido em cada ponto do espaço como um vetor e representa o potencial de uma partícula carregada sofrer uma força de deslocamento devido às forças de atração e repulsão de outras partículas carregadas na proximidade. É possível calcular a força aplicada em uma partícula carregada no campo elétrico multiplicando a carga da partícula pelo vetor do campo elétrico na posição da partícula. É importante destacar que a carga de uma partícula não deve ser considerada quando se calcula o campo elétrico que a está afetando.

Quando um material com partículas carregadas está sob efeito de um campo elétrico, o movimento das partículas se torna menos aleatório, e uma velocidade de deriva pode ser percebida. Essa velocidade de deriva representa a velocidade média das partículas, e configura um deslocamento estatístico das partículas. A velocidade de deriva das partículas carregadas é representada por v_d , diferenciando da velocidade das partículas individuais v , e as duas são relacionadas pela Equação 1.

$$v_d = \frac{e E \lambda}{m v_m} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde

e é a carga das partículas carregadas.

E é o campo elétrico,

λ é o livre caminho médio das partículas no meio,

v_m é a velocidade média das partículas no meio, e

m é a massa da partícula.

O fluxo de carga elétrica causado pela deriva das partículas é chamado de corrente elétrica e é representado pela letra i , cuja unidade no SI é o ampere (A), definido como coulomb/segundo. A corrente é relacionada à velocidade de deriva pela Equação 2.

$$i = n A e v_d \quad \text{Eq. 2}$$

Onde

n é o número de partículas portadoras de carga por unidade de volume,

A é a área perpendicular à direção de fluxo,

e é a carga das partículas carregadas, e

v_d é a velocidade de deriva.

As Equações 1 e 2 definem a corrente elétrica na escala das partículas condutoras de carga. Para aplicações práticas, a corrente elétrica é definida de um ponto de vista macroscópico. Uma dessas definições macroscópicas, para um condutor com partículas carregadas livres que está sob o efeito de uma diferença de potencial elétrico, está representada na Equação 3.

$$i = \frac{V}{R} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde

V é a diferença de potencial elétrico aplicada ao condutor, e

R é a resistência elétrica do condutor.

No contexto da Equação 3, a diferença de potencial elétrico aplicada ao material cria um campo elétrico dentro do condutor que acelera portadores de carga e causa um fluxo médio das cargas. A

resistência elétrica é uma variável que engloba as propriedades elétricas e geométricas do condutor e dos seus portadores de carga conforme apresentado nas equações 1 e 2 e é normalmente obtida experimentalmente.

A resistência R é associada ao condutor e à sua geometria. Para caracterizar o material de um condutor, utiliza-se a resistividade do material, representada pela letra grega ρ , definida para um condutor de seção transversal constante pela Equação 4.

$$\rho = \frac{L R}{A} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde

R é a resistência do condutor,

A é a área transversal do condutor, perpendicular ao sentido do campo elétrico, e

L é o comprimento do condutor, paralelo ao sentido do campo elétrico.

Dependendo do que se deseja observar, pode ser mais prático utilizar as propriedades condutância S ou condutividade σ , definidas pelas Equações 5 e 6.

$$S = \frac{1}{R} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq. 6}$$

2.1.2 Capacitância

A capacitância é a propriedade de um objeto armazenar carga elétrica. Ele é definido matematicamente conforme a Equação 7.

$$C = \frac{q}{V} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde

C é a capacitância em Farads,

q é a carga elétrica em Coulomb, e

V é diferença de potencial em volts.

Como C é uma constante, e a corrente I é a taxa de fluxo de carga elétrica, é possível obter a relação entre tensão e corrente em um capacitor multiplicando a equação por V e derivando ambos os lados em função do tempo, resultando na Equação 8.

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad \text{Eq. 8}$$

Um elemento que possua uma capacitância significativa é chamado de capacitor. Um capacitor é definido como dois elementos condutores separados por um material isolante. A capacitância de um capacitor é definido pela geometria do material isolante, e da sua permissividade dielétrica. Por exemplo, o modelo mais simples de capacitor é composto por duas placas paralelas separadas por um meio isolante. A capacitância dessa estrutura é determinada pela Equação 9.

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} \quad \text{Eq. 9}$$

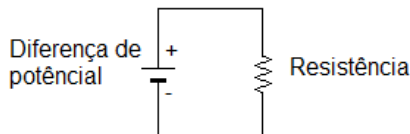
Onde

ε é a permissividade dielétrica do material,
 A é a área das placas paralelas, e
 d é a distância entre as placas paralelas.

2.1.3 Circuitos

Sob a perspectiva de avaliação de correntes elétricas, uma situação física pode ser representada por um circuito, um sistema abstrato de elementos resistivos e diferenças de potencial conectados por ligações de resistividade igual a zero, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Resistência e diferença de potencial



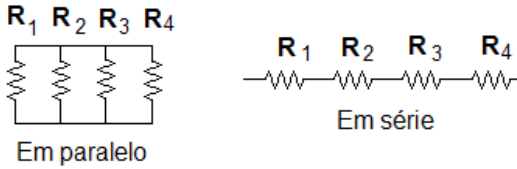
Fonte: Elaborada pelo autor

Esses elementos podem ainda representar outros componentes

como, por exemplo, indutores, capacitores e transistores. A Equação 3 pode ser utilizada para resolver circuitos mais simples como o da Figura 1, porém para resolver circuitos mais complexos, são utilizadas outras técnicas como a redução de resistores para resistores equivalentes, e as duas leis de Kirchoff.

A redução dos resistores pode ser feita quando resistores estão organizados em algumas combinações específicas. São duas possibilidades de organização nas quais se pode calcular um resistor equivalente, em paralelo e em série, conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Resistores em série e em paralelo



Fonte: Elaborada pelo autor

Os circuitos que tenham elementos em séries ou em paralelo possuem algumas propriedades comuns em relação as correntes e diferenças de potencial dos elementos individuais e do sistema como um todo. Essas relações são apresentadas nas Equações 10, 11, 12 e 13.

A resistência equivalente R_{eq} pode ser calculada com a Equação 10 para n resistências em paralelo.

$$R_{eq} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 10}$$

Ou pela Equação 11 para resistências em série.

$$R_{eq} = \sum_{i=1}^n R_i \quad \text{Eq. 11}$$

Onde

n é o número de resistores, e
 R_i é a resistência do resistor i .

Quando os resistores não se encontram em uma conformação que permita a redução em resistores equivalentes, podem ser aplicadas as

leis de Kirchhoff.

A primeira lei de Kirchhoff determina que em um ponto do circuito com mais de um caminho conectado, chamado de nó, a soma de todas as correntes que entram e saem deve ser igual a zero. Isso se deve à necessidade de se conservar o número de portadores de cargas no material. A primeira lei é especificada pela Equação 12

$$\sum_{x=1}^n i_x = 0 \quad \text{Eq. 12}$$

A segunda lei de Kirchhoff determina que, para qualquer percurso através da rede que saia de um nó e retorne a esse mesmo nó, a soma de todos os diferenciais de potencial deve ser igual a zero, conforme representado na Equação 13.

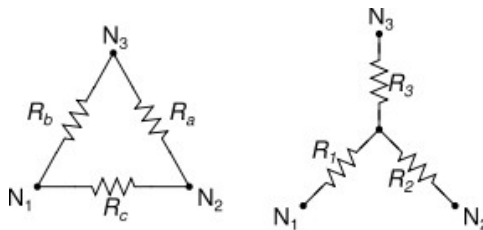
$$\sum_{x=1}^n V_x = 0 \quad \text{Eq. 13}$$

Utilizando a redução de resistências e as leis de Kirschhoff, é possível construir um sistema de equações pela qual é possível determinar a condutividade de circuitos com vários nós. Existem inclusive softwares gratuitos capazes de resolver circuitos utilizando essas equações, como por exemplo o *LTspiceIV*.

A aplicação direta dessas leis pode, porém, ser ineficiente e, quando utilizada como parte de um algoritmo, o seu tempo de execução pode ser excessivo. Existem outros métodos para simplificar ainda mais a rede e assim reduzir o tempo necessário para a sua execução.

O primeiro método data do século XIX, descrito por KENNELLY (1899) e é atualmente conhecido como conversão estrela-delta. O seu princípio é a possibilidade de se reescrever um sistema de um nó conectado a outros três nós por resistência como apenas esses três nós conectados entre si por resistências. O processo inverso também pode ser realizado. Esse processo é exemplificado na Figura 3.

Figura 3 – Transformação delta estrela, se os valores de resistência forem escolhidos de forma adequada, a corrente que passa pelos nós externos se mantém



Fonte: Domínio público

Para que as duas estruturas sejam equivalentes, ou seja, para que a corrente que passa pelos nós externos não mude com a conversão, as resistências devem obedecer a Equação 14.

$$R_a = \frac{R_1 R_2 + R_2 R_3 + R_3 R_1}{R_1} \quad \text{Eq. 14}$$

A obtenção dos valores para R_b e R_c podem ser facilmente estimados a partir da Equação 14. A utilidade da conversão delta estrela depende não somente da rede analisada ter ao menos uma das duas estruturas, como também a conversão efetivamente contribuir para facilitar a sua solução. Dessa forma não se pode contar com essa conversão para a solução de uma rede de resistências arbitrária.

Para facilitar a solução de redes com estruturas complexas e arbitrárias, pode-se utilizar o método da remoção de nós, que é essencialmente uma generalização da conversão estrela delta, segundo a qual qualquer nó de uma rede de resistências pode ser removido incrementando o valor de condutividade de todas as resistências entre todas as combinações de nós que estavam ligados ao nó removido. Esse método é descrito por KNUDSEN e FAZEKAS (2006) e pode ser resumido na Equação 15.

$$\Delta G_{jk} = \frac{G_j \cdot G_k}{\sum_{i=0}^n G_i} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde

ΔG_{jk} é o incremento da condutividade que deve ser aplicado à resistência

entre os nós j e k ,

G_j é a condutividade entre o nó removido e o nó j ,

G_k é a condutividade entre o nó removido e o nó k ,

G_i é a condutividade entre o nó removido e o nó i , e

n é o número de nós conectados ao nó removido.

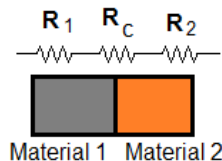
A Equação 15 pode ser aplicada apenas a nós internos, ou seja, nós que não estão diretamente ligados a uma fonte de diferença de potencial. Assim sendo, a construção de uma rede de resistências para simular um compósito condutor deve ter cada uma de suas partículas representando um nó interno, e então dois nós externos são acrescentados, um deles conectando todos os nós que representam partículas que estejam em contato com o plano $Z = 0$, e outro conectando todos os nós que representam partículas que estejam em contato com o plano $Z = h$, onde h é a altura do compósito.

A Equação 15 é então aplicada para remover todos os nós internos até que o sistema seja resumido a apenas os dois nós externos e uma resistência entre os dois. Essa resistência representa a resistência total do compósito entre os dois planos.

2.1.4 Resistência de Contato

Em termos práticos, dois componentes elétricos nunca possuem contato perfeito entre si, podendo ocorrer vazios na interface de contato devido à irregularidade dos materiais, ou a presença de um terceiro material entre eles, seja um contaminante ou uma camada de óxido. Apesar dos vazios e contaminantes na interface de materiais terem um comprimento associado, a resistência de contato é normalmente considerada como sendo adimensional, e é colocada em série entre as resistências dos materiais em contato, como representado na Figura 4.

Figura 4 – Esquemática da resistência de contato R_c entre os materiais 1 e 2 de resistências R_1 e R_2 , respectivamente



Fonte: Elaborada pelo autor

De forma geral a resistência de contato é normalmente obtida experimentalmente, sendo difícil prever o valor dessa resistência a partir de modelos. Entre os fatores que influenciam a resistência de contato estão a rugosidade dos materiais, a limpeza da superfície, a quantidade de óxidos e contaminantes e a pressão mecânica entre os dois materiais.

2.1.5 Tunelamento

O tunelamento é uma implicação da equação de onda que prevê a possibilidade de elétrons e outras partículas atravessarem uma barreira de potencial mais alta do que a energia do elétron.

Nos compósitos condutores, o tunelamento é uma alternativa à resistência clássica para modelar a influência da resistência de contato na condutividade dos compósitos (BAO *et al.*, 2012). A maior adequação da resistência de contato por tunelamento foi avaliada em um trabalho anterior (ARENHART, 2016).

A utilização do modelo de resistência de contato por tunelamento é devido ao fato de que em compósitos condutores a distância entre partículas pode ser de tal forma pequena que está em uma escala na qual a sua condutividade não pode ser representada de forma adequada pelo modelo de condutividade clássico, apresentado na Equação 4, sendo então substituída pelo modelo de condutividade por tunelamento.

Sob esse ponto de vista, a distância entre partículas condutoras pode ser interpretada como uma membrana isolante que age como uma barreira energética maior do que a energia dos portadores de carga. Essa interpretação é coerente com o fato de que a matriz é um material isolante e portanto não deve possuir portadores de carga livres.

Uma barreira de potencial mais alta que a energia da carga condutora pode ser resolvida com a função de onda, de forma a se obter a chance da partícula estar de cada lado da barreira (EISBERG e RESNICK, 1994).

A razão entre as probabilidades da partícula estar de cada lado de barreira é definida como a possibilidade de transmissão. A possibilidade de transmissão determina a frequência com que elétrons atravessam a barreira quando colidem com ela, em vez de serem refletidos por ela. Essa ocorrência de transmissão é chamada de tunelamento. A razão de transmissão pode ser definida pela Equação 17 (EISBERG e RESNICK, 1994).

$$T = \left[1 + \frac{(e^{Kd} - e^{-Kd})^2}{16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde

T é o coeficiente de transmissão,
d é a espessura da barreira de potencial,
E é a energia da partícula, e
 V_0 é a energia potencial da barreira.

A variável K da Equação 17 é definida pela Equação 18.

$$K = \sqrt{\frac{2mV_0 d^2}{\hbar^2} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde

\hbar é a constante de Dirac.

Esse fenômeno de transmissão e reflexão por tunelamento pode ser interpretado como um elemento resistivo clássico em um circuito elétrico. Essa interpretação converte a reflexão causada pelo tunelamento em uma resistência clássica equivalente.

O valor de resistência do resistor pode ser calculado a partir da proporção de tunelamento T obtida com a Equação 17 diretamente através das propriedades dos elementos condutores e da barreira de potencial. Adicionalmente, existem outros modelos obtidos através da observação empírica de sistemas onde ocorre tunelamento.

As equações 19, 20, 21, 22 e 23 apresentam modelos encontrados na literatura.

$$R_{tun} = Cl * 10^d \quad \text{Eq. 19 (YU, SONG e SUN, 2010)}$$

$$R_{tun} \propto \exp\left(\frac{d}{d_{max}}\right) \quad \text{Eq. 20 (AWARKE et al., 2011)}$$

$$R_{tun} = \frac{\hbar^2 d}{A e^2 \sqrt{2m V_0}} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m V_0}\right) \quad \text{Eq. 21 (OSKOUYI e MERTINY, 2011)}$$

$$R_{tun} = e^2 / \pi \hbar (1/T) \quad \text{Eq. 22 (IMRY e LANDAUER, 2011)}$$

$$R_{tun} = e^2 / \pi \hbar \left(\frac{(1-T)}{T} \right) \quad \text{Eq. 23 (IMRY e LANDAUER, 1999)}$$

Onde

d_{max} é a distância máxima de tunelamento,

A Equação 20 pode ser convertida em uma igualdade adicionando uma constante de proporcionalidade, resultando na Equação 23.

$$R_{tun} = C1 * \exp\left(\frac{d}{d_{max}}\right) \quad \text{Eq. 24}$$

A Equação 21 ainda pode ter as suas variáveis agrupadas em constantes de forma a se obter uma função que dependa unicamente da distância de tunelamento d , obtendo assim a Equação 25.

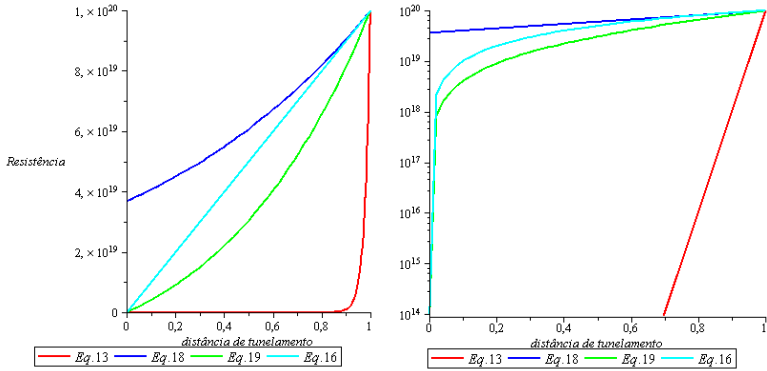
$$R_{tun} = C1 * d * \exp(C2 * d) \quad \text{Eq. 25}$$

A resistência da barreira isolante ainda pode ser interpretada utilizando princípios de física clássica, desconsiderando os efeitos quânticos de tunelamento. Sob essa perspectiva, a resistência é proporcional à largura da barreira isolante, o que resulta na Equação 26.

$$R_{tun} = C2 + C1 * d \quad \text{Eq. 26}$$

Para comparar os diferentes modelos, foram calculados valores de $C1$, $C2$ e d_{max} de tal forma que, para um valor de d igual à 1, a resistência equivalente seja igual à 10^{20} , e para um valor de d igual a 0, a resistência equivalente seja a mais próxima possível de 0 que o modelo permita. Curvas de resistência em função da distância, resultantes desses modelos, são apresentadas na Figura 5, onde são apresentadas como a resistência de equivalente em função da distância normalizada d/d_{max} .

Figura 5 – Gráfico de resistência em função da distância de tunelamento normalizada para diferentes modelos de tunelamento, com unidades arbitrárias de resistência e distância. O eixo das abcissas está com escala linear no gráfico da esquerda e com escala logarítmica no gráfico da direita



Fonte: Elaborada pelo autor

As constantes utilizadas para obter as curvas na Figura 5 são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados nas curvas da Figura 5

Modelo	C1	C2	d_{\max}
Eq. 13	1	-	20
Eq. 18	$10^{20}/e$	0	-
Eq. 19	$10^{20}/e$	1	1
Eq. 16	10^{20}	-	1

Fonte: Elaborada pelo autor

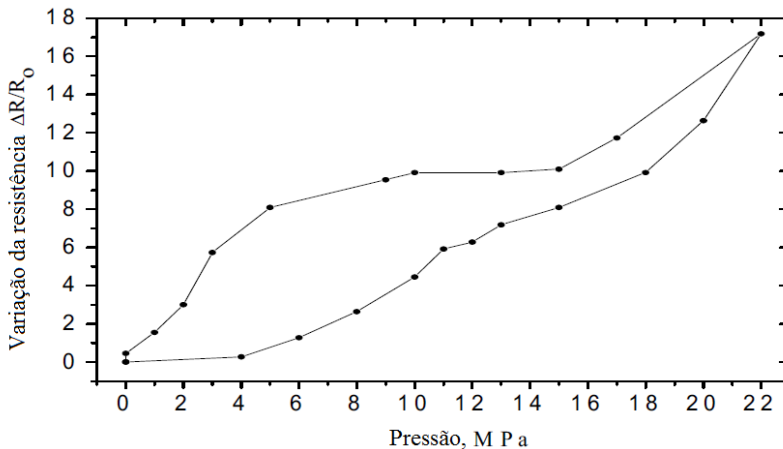
Essa situação de uma barreira isolante fina entre dois condutores pode ser utilizada para representar a resistência de contato entre partículas em um compósito condutor, onde é comum que as partículas estejam separadas por uma película fina de polímero isolante. Esses modelos podem dessa forma ser incorporados diretamente no processo de simulação da condutividade elétrica e piezorresistividade de compósitos condutores.

2.1.6 Piezoresistividade

Os efeitos eletromecânicos de um material descrevem qual é a reação das propriedades elétricas desse material quando ele sofre algum esforço mecânico. Entre as propriedades eletromecânicas a piezoresistividade tem uma importância significativa na confecção de sensores de deformação (HU *et al.*, 2010), e é definida como a variação da resistência elétrica do material quando ele sofre uma deformação mecânica.

A Figura 6 apresenta um exemplo de resposta piezorresistiva.

Figura 6 – Resposta piezoresistiva de compósito com negro de carbono com concentração próxima ao limiar de percolação

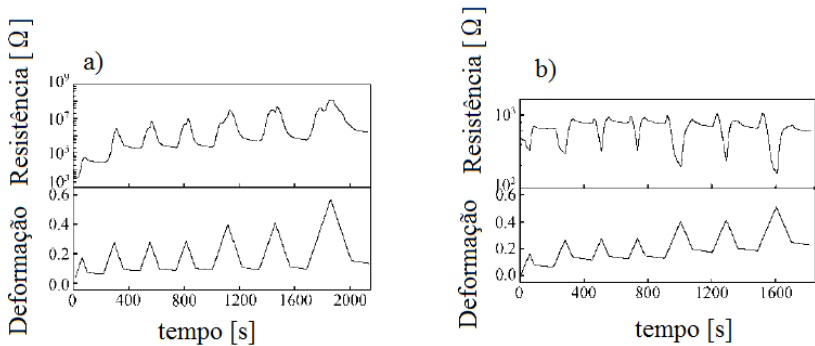


Fonte: Adaptada de (KNITE e ZAVICKIS, 2009)

A resposta piezoresistiva pode ainda ser classificada como positiva ou negativa. A resposta positiva indica um aumento da resistência do material quando ele é comprimido enquanto a resposta negativa indica uma redução da resistência quando ele é comprimido.

Um aspecto interessante da resposta piezoresistiva em CECs é a possibilidade de ocorrer uma transição de caráter positivo para negativo, ou vice-versa, para faixas de deformação ou concentração de aditivos condutores distintas. A Figura 7 apresenta um exemplo de compósito que sofre uma variação de piezoresistividade positiva para negativa em uma determinada faixa de concentração.

Figura 7 – Transição de resposta piezoresistiva positiva para negativa em compósitos de poli(metilvinil siloxano) com diferentes concentrações de negro de carbono. a) concentração de 20%v e b) concentração 35%v



Fonte: Adaptada de (YOUNGLIANG *et al.*, 2005)

Um dos mecanismos atualmente utilizados para explicar a resposta piezoresistiva em CECs é a variação de distância de tunelamento entre partículas (HU *et al.*, 2008) (HU *et al.*, 2010) (ZHAO *et al.*, 2013). Esse mecanismo específico será abordado em um capítulo subsequente.

2.2 MÉTODO DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo é uma classe de métodos de simulação numérica que utiliza um procedimento estocástico para determinar uma condição inicial e então aplica o modelo matemático sobre essa condição. As informações nesse capítulo se baseiam majoritariamente no trabalho de METROPOLIS (1987).

O termo foi inicialmente utilizado em 1964 e se refere ao cassino em Mônaco de mesmo nome. A escolha é apropriada considerando que o princípio do método envolve a aleatoriedade das condições iniciais para então se determinar o resultado final, diferente do que ocorre no modelo analítico e outros métodos numéricos, no qual as condições iniciais são definidas deterministicamente.

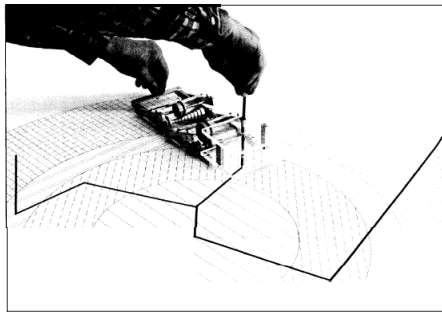
A primeira utilização do método foi pelos físicos do laboratório de Los Alamos para calcular a distância média que um nêutron transita dentro de um material levando em consideração a chance da partícula colidir com obstáculos. O problema, que desafiava uma solução analítica, foi resolvido usando computação mecânica através do FERMIAC (Figura 8), um carrinho que desenhava o percurso de uma

família de nêutrons dentro de um material a partir de valores aleatórios de direção e velocidade.

Desde essa primeira aplicação, o método de Monte Carlo têm sido utilizado para resolver problemas que se provaram elusivos para os métodos analíticos, e a versatilidade de método é tão marcante, que ele é aplicado em problemas em áreas tão distintas quanto simulação de tensões mecânicas (NECKEL, 2015), simulações em física quântica (GEZERLIS, 2013), integração numérica (DICK, KUO e SLOAN, 2013), análise de mercados financeiros (CREAL, 2012) e remoção de ruído de sinais (GODSIL, DOUCET e WEST, 2004).

O Método de Monte Carlo é também utilizado extensivamente na simulação do limiar de percolação e condutividade em compósitos condutores, e com essa finalidade ele será aplicado no presente trabalho.

Figura 8 – O FERMIAC em operação para a solução do problema de movimentação de nêutrons em materiais diferentes, exemplo de aplicação do método de Monte Carlo com computação mecânica



Fonte: (METROPOLIS, 1987)

2.3 COMPÓSITOS ELETRICAMENTE CONDUTORES

O principal objetivo da confecção de compósitos é obter materiais finais com propriedades distintas das propriedades dos materiais isolados. Um grande interesse tecnológico é referente à preparação de Compósitos Eletricamente Condutores (CECs), que tem como objetivo obter um material com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas de um material condutor e com as propriedades de processamento dos polímeros isolantes. Esses compósitos são confeccionados através da mistura de um polímero isolante com uma carga condutora, de forma que o polímero isolante forme uma matriz contínua e a carga condutora se distribua por essa matriz.

No presente trabalho, se optou por utilizar o termo compósito

eletricamente condutor para se referir a qualquer material que tenha uma matriz polimérica isolante e ao menos uma carga condutora, independentemente dessa carga condutora ser polimérica ou não. Essa escolha foi feita porque no presente trabalho todas as cargas são abordadas com os mesmos modelos e não seria prático ter que se referir constantemente a blendas e compósitos eletricamente condutores.

A capacidade dos CECs efetivamente conduzirem depende da formação de redes contínuas de cargas condutoras na matriz. Critérios de organização e concentração das cargas condutoras, assim como suas propriedades geométricas, definem se a rede contínua se forma ou não, e essa formação de redes contínuas é normalmente abordada utilizando a teoria da percolação, que será descrita na seção 2.4.

Uma questão que deve ser abordada ao utilizar o método de Monte Carlo computacionalmente, o algoritmo gerador de números aleatórios. Como na literatura foi identificado que diferentes algoritmos geradores, aplicados na determinação do limiar de percolação, resultaram em variações de até 0,0001% do valor do limiar (LEE *et al.*, 2008), foi determinado que, para a aplicação em CECs, a escolha do algoritmo gerador de números aleatórios não é relevante, e portanto foi utilizado o gerador de números aleatórios pré definido do Python.

2.3.1 Polímeros Intrinsecamente Condutores

Os Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs) são uma subdivisão dos polímeros, desenvolvidas no final da década de 70. Esses polímeros são normalmente compostos por uma cadeia conjugada que, quando dopada, é capaz de transportar cargas elétricas (FAEZ *et al.*, 2000).

Quando foram inicialmente sintetizados, resultado de um erro de processamento no qual uma quantidade excessiva de catalisador foi utilizada na sua polimerização, possíveis aplicações foram levantadas, como por exemplo para o polímero condutor poliacetileno, que pode ser dopado de forma a ser tanto um semiconductor do tipo p quanto n, indicando possibilidades de aplicação em dispositivos semicondutores (CHIANG *et al.*, 1978).

Menos de uma década depois, porém, as limitações de estabilidade e processamento restringiram as aplicações viáveis do novo material, impossibilitando muitas das ideias iniciais. A situação era ainda agravada pelo fato de que a estrutura molecular dos polímeros condutores, caracterizada pela alternância de ligações simples e duplas, é também a causa da sua baixa estabilidade e processabilidade (ALPER,

Ainda assim, os polímeros condutores tinham muitas propriedades de interesse tecnológico, de forma que foram investigadas formas de superar as suas limitações. Uma delas foi o aprimoramento do processamento do PICs, como por exemplo a substituição de solventes nocivos por alternativas menos agressivas (ABBET *et al.*, 2003), além da busca por PICs que mesmo tendo a mesma cadeia alternada sejam mais estáveis do que as alternativas.

A principal forma de lidar com a dificuldade de processamento, porém, é a utilização dos PICs como cargas condutoras em compósitos eletricamente condutores, dessa forma sendo possível associar algumas propriedades dos PICs, como por exemplo a sua sensibilidade química e propriedades magnéticas, com as propriedades de polímeros isolantes.

É importante destacar que no contexto da engenharia de polímeros, os termos intrinsecamente condutores e extrinsecamente condutores são utilizados com sentidos diferentes do que são normalmente utilizados no contexto da física.

Em textos de física, um condutor intrínseco é um condutor capaz de conduzir eletricidade em seu estado não-dopado e um condutor extrínseco é um condutor que pode conduzir apenas quando dopado. Na engenharia de polímeros um polímero intrinsecamente condutor é um polímero capaz de conduzir eletricidade independentemente de precisar ser dopado ou não, enquanto um polímero extrinsecamente condutor é as vezes utilizado para se referir aos compósitos condutores.

No presente trabalho, será utilizado o termo polímero condutor para os polímeros capazes de conduzir eletricidade, e o termo polímero extrinsecamente condutor não será utilizado, em favor do termo CEC.

2.3.2 Aditivos Condutores Não-Poliméricos

Os aditivos condutores não-poliméricos utilizados podem ser divididos em duas categorias: metálicos e orgânicos. Os aditivos metálicos são partículas metálicas de dimensões normalmente micrométricas, de geometria esférica, fibrilar ou lamelar, sendo alguns dos materiais encontrados na literatura o ferro, o níquel, a prata e o cobre. Esses aditivos condutores possuem condutividades elétricas altas, porém sua densidade é muito elevada e são normalmente necessárias quantidades muito elevadas de carga para se obter valores apropriados de condutividade no compósito.

Os aditivos não-metálicos utilizados são normalmente baseados em carbono, como o negro de carbono, a grafite, as fibras de carbono e os

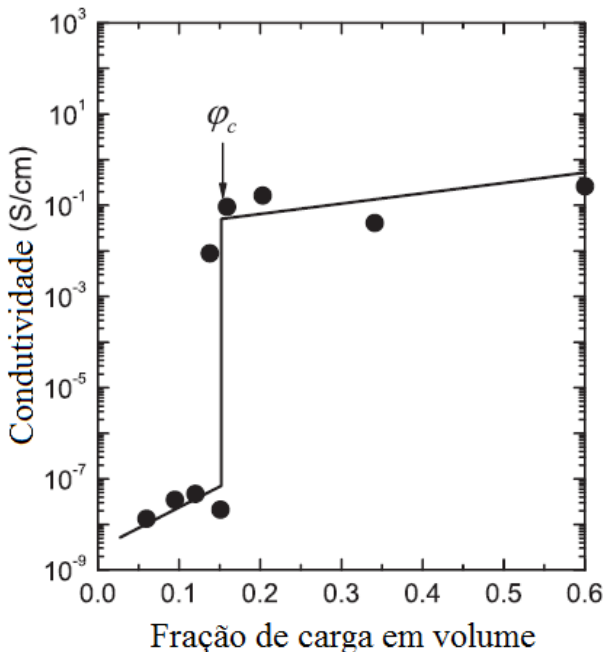
nanotubos de carbono. Apesar de a condutividade desses materiais ser em geral menor do que a dos metais, os aditivos não-metálicos possuem densidades muito mais baixas, normalmente compensando os menores valores de condutividade. Por esse motivo, os aditivos a base de carbono são muito estudados para aplicação em compósitos condutores.

2.3.3 Dependência da Concentração na Condutividade em Compósitos Condutores

A caracterização de um CEC possui dois espectros. Um deles é a caracterização direta das propriedades das amostras produzidas. O segundo se refere não a amostras específicas, mas sim ao sistema dos materiais utilizados.

Por exemplo, para um sistema de um polímero com adição de uma carga condutora, podem ser confeccionadas diversas amostras com diferentes concentrações de aditivos condutores. Para cada um desses aditivos, pode ser feita a medida de condutividade do material. Com esses dados, é feito um gráfico de condutividade em função da concentração, como exemplificado na Figura 9.

Figura 9 – Condutividade em função da fração em volume da carga condutora de um compósito de poli (sulfeto de p-fenileno) com cobre granular



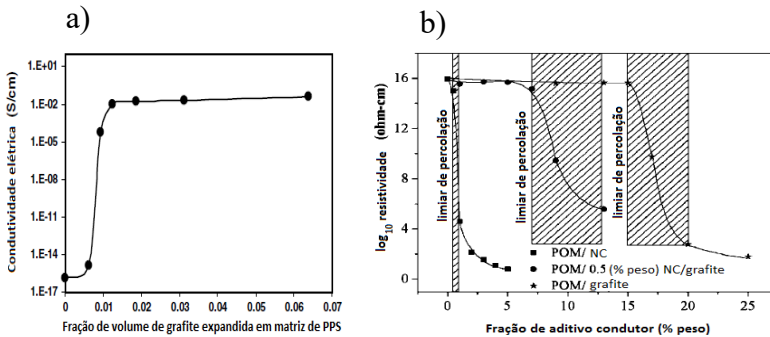
Fonte: (TSUTAKOA, 2013), adaptada pelo autor

Os pontos na Figura 9 representam os dados de amostras específicas, mas pode-se notar um padrão: na concentração de 16% em volume ocorre uma transição marcante, a condutividade dos compósitos com concentrações menores são significativamente inferiores às condutividades dos compósitos com concentrações maiores, indicando um comportamento crítico.

Essa transição, que ocorre na fração de volume de 16%, é considerada uma propriedade do sistema de poli (sulfeto de p-fenileno) (PPS) com o cobre granular utilizado pelo autor, pois é esperado que qualquer amostra produzida com esses materiais seja condutora se acima dessa concentração e isolante se abaixo.

Essa faixa de transição de condutividade é uma característica observada em muitos sistemas de CECs. A Figura 10 apresenta mais dois exemplos.

Figura 10 – a) condutividade em função da concentração para um compósito de grafite expandida em PPS, b) resistividade em função da concentração de compósitos de negro de carbono, negro de carbono e grafite, e grafite em polioximetileno (POM)



Fonte: Adaptado de (GOYAL *et al.*, 2010) e (SUN *et al.*, 2009)

Essa faixa de transição possui uma importância tecnológica significativa, pois determina um valor mínimo de concentração para que os CECs conduzam eletricidade, e sua caracterização é importante pois é normalmente desejado que um CEC tenha a menor quantidade de aditivo condutor possível, tanto por uma questão de custo quanto de otimização das propriedades mecânicas.

O principal modelo utilizado para explicar esse comportamento crítico nos compósitos condutores é a teoria da percolação, que descreve a formação de caminhos contínuos em um meio isolante. Segundo essa

teoria, para que o compósito efetivamente conduza eletricidade devem ser formados caminhos contínuos de partículas condutoras através do material, e isso só ocorre com uma concentração mínima, mas como a diferença de condutividade entre a matriz e a carga condutora é usualmente de várias ordens de grandeza, mesmo a formação de poucos caminhos condutores já resulta no aumento considerável da condutividade do compósito.

2.4 PERCOLAÇÃO

2.4.1 Introdução à teoria da percolação

A teoria da percolação foi inicialmente proposta por BROADBENT e HAMMERSLEY (1957), sugerida como uma forma de abordar o problema de infiltração de água em uma rocha porosa. A teoria aborda sistemas nos quais é importante avaliar a formação de redes contínuas em um meio, um modelo que se aplica de forma muito apropriada aos compósitos condutores, nos quais as cargas condutoras, ao formarem uma rede contínua, permitem a passagem de cargas elétricas ao longo do compósito, da mesma forma que os poros em uma rocha permitem a passagem de água ao formarem uma rede contínua. (STAUFFER; AHARONY, 1992)

A metodologia matemática utilizada para resolver esses sistemas envolve interpretar a situação como uma rede reticular bidimensional ou tridimensional, composta por sítios que podem ser abertos ou fechados. Sítios abertos são aqueles que permitem passagem por eles, enquanto sítios fechados são aqueles que impedem a passagem.

Isso significa que no exemplo da rocha porosa os sítios abertos representam os poros, e os sítios fechados representam a rocha, enquanto que em um compósito condutor os sítios abertos representam os elementos condutores e os sítios fechados representam os elementos isolantes. Com a rede reticular construída, verifica-se se é possível formar um caminho de um lado ao outro passando apenas por elementos abertos. Caso seja possível passar, é dito que a rede percola, caso contrário, a rede não percola.

2.4.2 Reticulado de Percolação

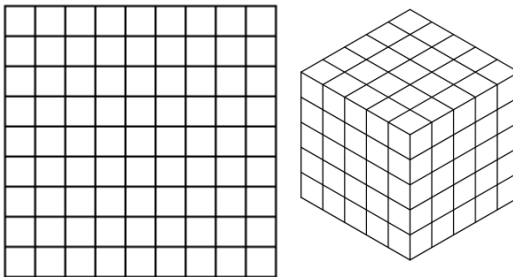
Vários tipos de estruturas reticulares são utilizadas em estudos de percolação, desde os mais simples como os cúbicos e quadrados até

retículos com várias formas geométricas ou estruturas irregulares.

Os retículos mais complexos porém são usualmente utilizados em estudos mais teóricos de percolação, enquanto nos estudos da percolação como modelo aplicado a compósitos condutores a escolha predominante é por retículos cúbicos e quadrados. A escolha entre retículos cúbicos ou quadrados depende da situação física para a qual se deseja aplicar o modelo: para situações nas quais as partículas condutoras se distribuem por um espaço tridimensional é utilizado o retículo cúbico, enquanto que para partículas condutoras que se distribuem de forma bidimensional é utilizado o retículo quadrado.

O número de dimensões nos estudos de percolação não se restringem a duas ou três dimensões, sendo estudados casos com uma ou mais de três dimensões, porém essas dimensões normalmente não são utilizados para modelos de compósitos condutores. Os retículos quadrados e cúbicos são exemplificados nas Figura 11.

Figura 11 – Retículos bidimensionais quadrados (esquerda) e tridimensionais cúbicos (direita)



Fonte: Domínio público, adaptada pelo autor

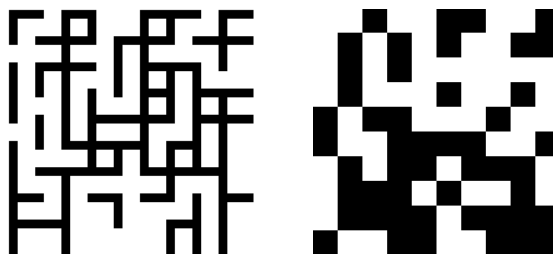
Além do número de dimensões avaliados no modelo de percolação, é necessário definir o tamanho da rede reticular. O tamanho da rede é normalmente definido em número de unidades de repetição em cada eixo, podendo ainda ser estabelecido como uma rede de tamanho infinito. Quando o modelo de percolação lida com redes de tamanho infinito, a percolação é definida quando surge um agregado de tamanho infinito na rede reticular, diferente da percolação em retículos finitos, no qual se determina que uma rede percola quando se estabelece um caminho contínuo de elementos abertos de um lado ao outro do reticulado.

Os elementos de uma rede reticulada podem se conectar de dois modos distintos: por sítio ou ligação (Figura 12). No modelo de sítio, cada elemento da rede é considerado como sendo aberto ou fechado,

enquanto que na percolação por ligação as fronteiras entre dois elementos são tratadas como sendo abertas ou fechadas.

Na percolação por sítio, a concentração de sítios abertos em relação ao total de sítios é diretamente análoga à concentração volumétrica de aditivos condutores em um compósito, enquanto na percolação por ligação as ligações abertas podem ser interpretadas como contatos entre partículas condutoras. Dessa forma, a escolha do modo de percolação depende do que se deseja enfatizar com o modelo.

Figura 12 – percolação por ligação (esquerda) e por sítio(direita)



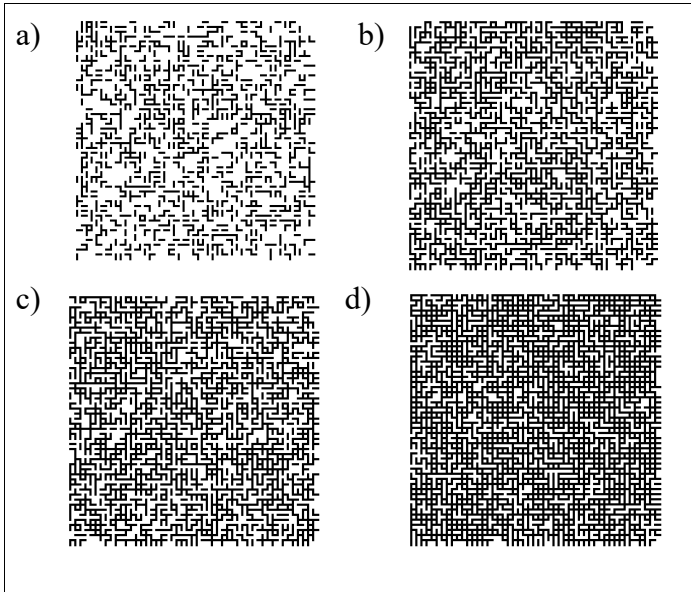
Fonte: Elaborada pelo autor

2.4.3 Concentração

A relação entre a quantidade de sítios abertos e fechados em um sistema de percolação é estabelecida pela concentração. Em um sistema finito, a concentração é definida pelo número de elementos abertos dividido pelo total de elementos na rede. Em um sistema infinito a concentração é a probabilidade Bayesiana de que cada elemento seja aberto. Por exemplo, se um sistema infinito tem uma concentração de 50%, significa que cada elemento individual tem uma possibilidade de ser aberto igual a 50%.

A Figura 13 representa diferentes concentrações em um sistema de percolação por ligação.

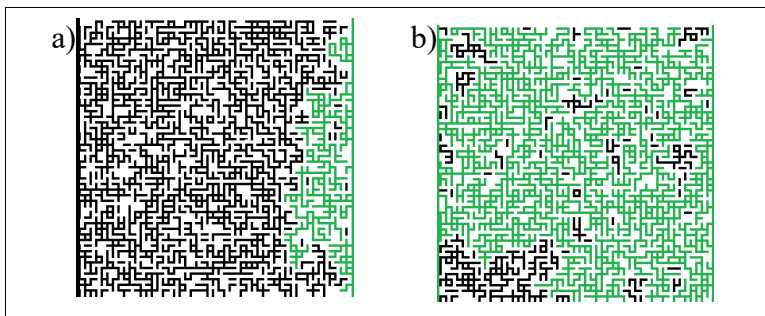
Figura 13 – Exemplos de concentração em uma rede reticular com percolação por ligação com as concentrações a) 25%, b) 49%, c) 51%, d)75%



Fonte: Elaborada pelo autor

Pode ser observado que em um sistema finito com uma concentração de 0% não ocorre percolação, e a concentração pode ser aumentada gradualmente até uma concentração na qual a percolação ocorre, e a partir dessa concentração a percolação se mantém. Na Figura 14 é exemplificada essa transição de um sistema sem percolação para um sistema com percolação com o aumento da concentração de ligações abertas.

Figura 14 – Ocorrência da percolação com aumento da concentração. Elementos cinza claro fazem parte do agregado que inicia à direita do sistema, as concentrações são a) 49%, e b) 51%



Fonte: Elaborada pelo autor.

O código desenvolvido para gerar as Figuras 13 e 14 está disponível na página <https://github.com/Arenhart/Tese/blob/master/Anexo_A>.

Devido à natureza estocástica da distribuição dos elementos abertos, podem ser encontradas transições do estado não-percolante para o estado percolante em concentrações diferentes entre sistemas finitos. Essa variação leva à formação de uma faixa de transição, abaixo da qual não ocorre percolação, e acima da qual sempre ocorre percolação, com a chance de percolação monotonicamente crescente dentro dessa faixa.

Essa faixa de transição também depende do tamanho do reticulado: quanto maior o reticulado, mais estreita é a faixa de concentrações nas quais a transição ocorre. No caso limite em que o reticulado é de tamanho infinito, essa faixa de transição se reduz a um único valor de concentração, que é chamado de limiar de percolação.

2.4.4 Percolação no espaço contínuo

Um desdobramento da teoria da percolação utilizando retículos, também chamada de percolação discreta, é a percolação no espaço contínuo.

Enquanto a percolação discreta ocorre em uma rede com elementos discretos definidos, sejam eles sítios ou ligações, os modelos de percolação no espaço contínuo utilizam a representação de partículas, definidas por sua posição e geometria, que no caso da percolação de CECs representam as partículas da carga condutora.

As partículas são mantidas em uma lista, onde suas propriedades

são gravadas, e então a formação de agregados é avaliada aplicando cálculos de contatos entre as partículas, sendo esse cálculo que efetivamente define qual é a geometria de cada partícula, ou seja, apenas se os modelos de detecção de contato estiverem corretos as partículas listadas irão se comportar como um objeto com a forma geométrica estabelecida.

A vantagem da percolação em espaço contínuo em relação à percolação no espaço discreto é a possibilidade de representar a geometria e posição das partículas com maior precisão, limitada unicamente pelo número de casas decimais dos valores registrados. No modelo de percolação discreta tamanho e posição são limitadas pela resolução do retículo.

2.4.5 O Limiar de Percolação

O limiar de percolação de um sistema é definido como a concentração em unidade de área ou volume de elementos abertos na qual ocorre a primeira formação de um agregado de tamanho infinito de elementos abertos em um espaço contínuo ou retículo de tamanho infinito. Para CECs, existem três formas de se determinar o limiar de percolação: por simulação de Monte Carlo, por métodos analíticos ou experimentalmente.

2.4.5.1 Limiar de percolação por simulação de Monte Carlo

Algoritmos de simulação de Monte Carlo programados para verificar a ocorrência de percolação possuem uma série de etapas em comum. Elas são descritas a seguir.

* Um espaço de simulação, chamado de Volume Representativo (VR), é definido, estando completamente ocupado por elementos fechados. Para facilitar a utilização das coordenadas cartesianas, os espaços de simulação são normalmente prismas retangulares ou retângulos, e salvo poucos casos, são cúbicos ou quadrados. O tamanho do espaço de simulação pode ser definido em unidades arbitrárias ou reais.

* Quando a simulação é feita no espaço discreto, elementos do espaço de simulação são transformados em elementos abertos, enquanto no espaço contínuo é criada uma lista de partículas, descrevendo a geometria e posição de cada uma. A criação de elementos abertos e de

partículas, em relação à sua posição, orientação e geometria é feita utilizando números gerados aleatoriamente. Partículas ou elementos abertos são adicionados até que seja obtida a estrutura alvo da simulação, normalmente definida pela concentração de elementos abertos, ou fração volumétrica das partículas condutoras.

* São identificados os agregados de partículas ou elementos que estejam em contato.

* Um eixo arbitrário, paralelo a uma das arestas do espaço de simulação, é escolhido. Se algum dos agregados abranger todo o comprimento do espaço de simulação nesse eixo, detecta-se que houve percolação. Caso contrário, é determinado que não ocorreu percolação.

A repetição dessas etapas múltiplas vezes para diferentes concentrações de elementos condutores resulta em dados na forma de probabilidade de percolação em função da concentração.

2.4.5.2 Modelos de Núcleo na Simulação de Monte Carlo no Espaço Contínuo

Uma consideração importante a ser feita quando se constrói o algoritmo de simulação de Monte Carlo é o modelo de núcleo que será utilizado. O modelo de núcleo determina o tipo de interação entre as partículas no espaço, principalmente se será permitido que elas ocupem o mesmo espaço. São três os principais modelos encontrados na literatura: Núcleo macio, núcleo rígido e núcleo rígido com concha macia.

* Núcleo macio: É o modelo mais rápido computacionalmente, por não exigir a aplicação de um algoritmo para posicionar as partículas em locais válidos. Por outro lado, o modelo não representa uma situação física real, pois partículas não podem ocupar o mesmo espaço. Apesar disso, ele é considerado uma boa aproximação quando se trabalham com partículas de razão de aspecto muito alta, onde a correlação espacial da distribuição das partículas é aproximadamente inexistente, ou em casos nos quais as partículas sejam flexíveis e possam se dobrar onde elas intersectam.

* Núcleo rígido: Não permite que duas partículas se sobreponham, de forma a gerar uma representação mais realista do composto condutor. É

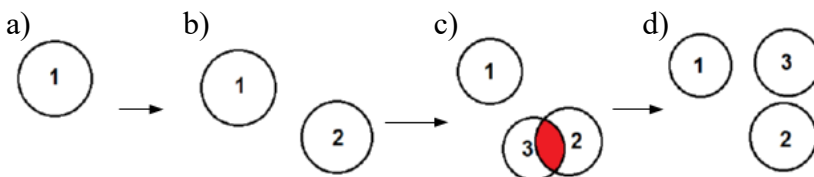
computacionalmente mais demorado do que o modelo de núcleo macio.

* Núcleo rígido com concha macia: Modelo criado para representar a possibilidade de ocorrer condução por efeitos de tunelamento entre partículas que estejam próximas mas não em contato geométrico. Nesse modelo, existe uma região no interior da partícula na qual não pode haver sobreposição, mas ao redor desse núcleo existe uma região macia na qual essa restrição não se aplica. A implementação desse modelo é muito semelhante à do modelo de núcleo rígido.

Dois algoritmos utilizados para implementar o modelo de núcleo rígido ou de núcleo rígido com concha macia foram encontrados na literatura: o algoritmo de reposicionamento e o algoritmo de deslocamento.

* Algoritmo de reposicionamento: Sempre que uma partícula é adicionada, verifica-se se ela está sobreposta a outra partícula. Caso isso ocorra, a partícula é removida e adicionada em outra posição escolhida aleatoriamente. Esse procedimento é exemplificado na Figura 15.

Figura 15 – Algoritmo de reposicionamento. a) a primeira partícula é adicionada, b) a segunda partícula é adicionada, verifica-se que não está sobreposta a nenhuma outra e portanto a partícula é deixada onde está, c) a terceira partícula é adicionada e verifica-se que ela está sobreposta à segunda partícula, e portanto deve ser reposicionada, d) a terceira partícula é reposicionada em uma nova posição escolhida arbitrariamente, verificando-se que ela não está sobreposta a nenhuma partícula e portanto é deixada onde está



Fonte: Elaborada pelo autor

O algoritmo de reposicionamento torna-se bastante lento a medida que mais partículas são adicionadas, muitas vezes a ponto de tornar o tempo de simulação inviável, sendo necessário dias para simular um único composto.

A exigência de tempos tão extensos ocorre não somente porque é necessário verificar com todas as outras partículas se existe contato, mas também porque como o espaço disponível para uma partícula ser

adicionada se torna cada vez menor e o algoritmo procura novas posições aleatoriamente, é comum serem necessárias muitas tentativas para se encontrar uma posição apropriada para cada nova partícula.

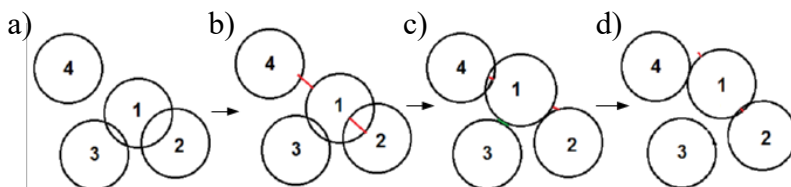
Adicionalmente, o resultado desse algoritmo não é necessariamente representativo de uma situação real, o que pode ser percebido mais claramente observando o modelo de núcleo rígido.

A única região onde a partícula está em contato com outra partícula sem estar sobreposta é na superfície do volume excluído dessa partícula. Como o volume de uma superfície é zero, a chance de uma partícula ser posicionada exatamente nessa superfície é praticamente zero. Existe uma chance mínima devido à precisão decimal dos números utilizados computacionalmente de que ocorra contato, mas devido ao grande número de casa decimais utilizadas, essa chance é desprezível.

Dessa forma, mesmo para concentrações altas, no modelo de núcleo rígido o algoritmo de reposicionamento gera uma grande quantidade de partículas sem que nenhuma esteja em contato com a outra.

* Algoritmo de deslocamento: Nesse algoritmo, todas as partículas são adicionadas no espaço de simulação, e então todas as partículas são verificadas em relação ao contato com outras partículas. Quando existe contato, uma das duas partículas é deslocada até que os seus núcleos rígidos estejam em contato, mas não sobrepostos. A Figura 16 exemplifica esse procedimento.

Figura 16 – Algoritmo de deslocamento. a) todas as partículas são adicionadas sem verificação de contato, b) a partícula 1 está em contato com a partícula 2, então ela é deslocada até a fronteira da partícula 2, de forma que ambas estejam apenas em contato. c) a partícula 1 está em contato com a partícula 4, então ela é deslocada até a fronteira da partícula 4. d) a partícula 2 está em contato com a partícula 1, e portanto é deslocada até a fronteira da partícula 1



Fonte: Elaborada pelo autor

Como exposto anteriormente, o limiar de percolação é definido como uma concentração para a qual um sistema de tamanho infinito passa do estado não-percolante para o estado percolante.

Como as simulações são feitas no espaço finito, são obtidas probabilidades de percolação em função da concentração e do tamanho do reticulado de simulação. Dessa forma, é necessário estabelecer uma metodologia para se obter o limiar de percolação a partir dos dados de probabilidade de percolação.

Para a simulação dos sistemas de percolação, o limiar de percolação é obtido a partir dos dados de probabilidade de percolação através de um método de extrapolação. Um método de extrapolação presente na literatura é o de LI e CHOU (2007).

O método consiste em obter os resultados de simulação de percolação para reticulados de dois tamanhos distintos e para uma faixa de concentrações que inclua a transição de aproximadamente 0% de chance de percolação para aproximadamente 100% de chance de percolação.

Para cada tamanho de retículo, os dados de chance de percolação em função da concentração são ajustados à função de distribuição normal cumulativa por mínimos quadrados. A função de distribuição cumulativa normal é definida na Equação 26.

$$p(\phi, \mu, d_{pad}) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\phi - \mu}{d_{pad} \sqrt{2}} \right) \right] \quad \text{Eq. 26}$$

Onde

p é a probabilidade de percolação,

ϕ é a concentração de elementos abertos,

μ é a média da distribuição normal,

d_{pad} é o desvio padrão da distribuição normal, e

erf é a função erro.

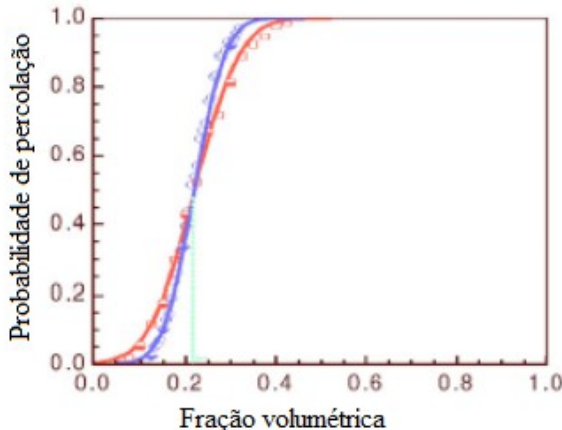
A função erro é definida na Equação 27

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad \text{Eq. 27}$$

Quando os parâmetros μ e d_{pad} são definidos para os dados dos dois

tamanhos de retículo, o limiar de percolação é estabelecido como a concentração onde as duas curvas se cruzam. Esse procedimento está ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Exemplo de determinação do limiar de percolação por ajuste da curva de distribuição normal cumulativa e intersecção das curvas



Fonte: Adaptada de (LI e CHOU, 2007)

2.4.5.4 Limiar de percolação experimental para polímeros condutores

A determinação experimental do limiar de percolação é feita com a confecção de corpos de prova de compósitos condutores com diferentes concentrações de aditivos condutores. A condutividade de cada um desses corpos de prova é então medida, gerando pares de dados de condutividade em função da concentração de aditivos condutores. As Figuras 9 e 10, apresentadas na seção 2.3.2, são exemplos de gráficos gerados a partir desses pares de dados.

Essas informações geradas experimentalmente são diferentes das informações geradas por métodos de simulação numérica, que são da forma de chance de percolação em função da concentração. O método para obtenção do limiar de percolação descrito na seção 2.4.5.3 é válido apenas para os casos em que os dados estão na forma de chance de percolação em função da concentração, e portanto não pode ser aplicado para os casos experimentais. A determinação do limiar de percolação é feita então com o ajuste dos dados de condutividade em função da concentração a um modelo matemático.

Antes de apresentar os modelos, é importante estabelecer a

terminologia utilizada para descrever os modelos. Os modelos são divididos em dois grupos: modelos *ab initio* e modelos semi-empíricos. Os modelos *ab initio* são modelos que podem ser resolvidos utilizando apenas parâmetros obtidos a partir da caracterização prévia dos elementos do modelo, antes que o fenômeno que o modelo descreve transcorra.

No caso dos compósitos condutores, um modelo *ab initio* permite calcular o limiar de percolação e/ou a condutividade em função da concentração para um compósito condutor apenas utilizando as propriedades da carga condutora e da matriz isolante, sem que seja necessário confeccionar os corpos de prova.

Os modelos semi-empíricos possuem parâmetros que não podem ser determinados unicamente a partir das caracterizações feitas antes da ocorrência do fenômeno modelado. Dessa forma, é necessário primeiro que o fenômeno ocorra e os resultados sejam coletados, e então utiliza-se uma técnica estatística, normalmente a dos mínimos quadrados, para ajustar os parâmetros do modelo aos dados experimentais.

Apesar desse requisito, os modelos semi-empíricos são bastante úteis no contexto de compósitos condutores. Eles permitem que sejam feitas previsões de condutividade para concentrações que não foram executadas experimentalmente, e também o resumo de uma série de pares de dados em alguns parâmetros padronizados facilita a comparação entre diferentes compósitos.

Dentre os modelos matemáticos mais utilizados, está o modelo descrito na Equação 28.

$$\sigma \propto (\rho - \rho_c)^t \quad \text{Eq. 28}$$

Onde

σ é a condutividade do compósito,

ρ é a concentração de elementos condutores,

ρ_c é a concentração de elementos condutores no limiar de percolação, e

t é um expoente crítico.

A Equação 28 é um modelo obtido a partir dos resultados de simulações Monte Carlo de percolação por ligação nas quais eram construídas redes tridimensionais cúbicas de resistores que poderiam ter valores de condutividade igual a um ou zero (KIRCKPATRICK, 1973). Essas simulações, porém, não são adequadas para compósitos condutores, pois nesses os elementos isolantes possuem uma condutividade diferente de zero, e o valor de condutividade dos elementos condutores pode ser determinada pela condutividade das

cargas condutoras. Utilizando esses dois valores, a Equação 28 é modificada de forma a resultar na Equação 29.

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_f \cdot (\rho - \rho_c)^t \quad \text{Eq. 29}$$

Onde

σ_m é a condutividade da matriz isolante,

σ_f é a condutividade da carga condutora,

ρ é a concentração de elementos condutores,

ρ_c é a concentração de elementos condutores no limiar de percolação, e

t é um expoente crítico.

A Equação 30 é utilizada em muitos dos trabalhos envolvendo polímeros condutores para identificar o limiar de percolação de compósitos avaliados experimentalmente, utilizando uma aproximação de mínimos quadrados para encontrar os parâmetros ρ_c e t . Esse procedimento, porém, apresenta uma complicação, que pode ser melhor demonstrada utilizando uma operação logarítmica para transformar a função em uma reta, conforme demonstrado na Equação 30.

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_m &= \sigma_f \times (\rho - \rho_c)^t \\ \log(\sigma - \sigma_m) &= \log(\sigma_f \times (\rho - \rho_c)^t) \\ \log(\sigma - \sigma_m) &= \log(\sigma_f) + t \cdot \log(\rho - \rho_c) \quad \text{Eq. 30} \end{aligned}$$

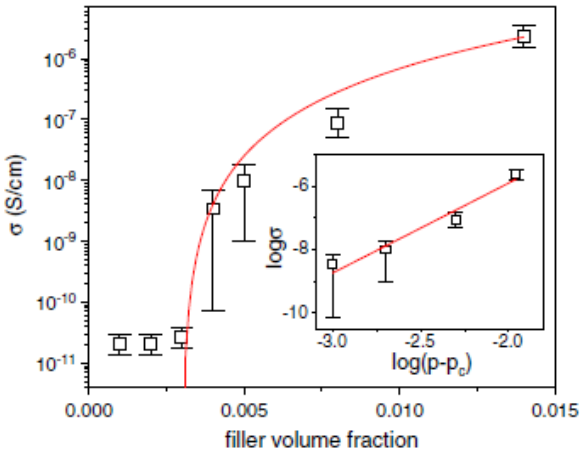
A Equação 30 apresenta o termo $\log(\rho - \rho_c)$, que não é definido para valores de $\rho < \rho_c$. A presença desse termo possui duas implicações: Primeiro, não é possível fazer uma aproximação de mínimos quadrados por regressão linear, sendo necessária uma técnica numérica para encontrar as variáveis. Em segundo, é necessário remover os pares de dados nos quais a concentração esteja abaixo do limiar de percolação antes que o limiar de percolação possa ser calculado. Isso pode levar à tendenciosidade por parte do operador.

Mesmo com as suas limitações, a Equação 31 é amplamente utilizada na literatura por fornecer valores experimentais para o limiar de percolação que podem ser usados para comparação entre amostras. Por exemplo, HE e TJONG (2013) avaliam a condutividade em função da concentração para um compósito de grafeno em PVDF, comparando os seus resultados com os resultados de compósitos com os mesmos materiais porém com meios de manufatura diferentes.

Para esse fim, é mais prático comparar um único valor numérico do que uma série de dados experimentais, de forma que os autores ajustam

os dados experimentais ao modelo da Equação 31, sem porém explicar como foram abordados os problemas do ajuste ao modelo, obtendo o limiar de percolação de 0,31%, que então é comparado com os limiares dos outros métodos de manufatura. Esse ajuste é ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Condutividade em função da concentração de grafeno em uma matriz de PVDF, a linha vermelha é o modelo ajustado



Fonte: (HE; TJONG, 2013)

Apesar da predominância da Equação 29 e suas variantes como modelos de condutividade em função da concentração em compostos condutores, existem outras equações presentes na literatura. Alguns desses modelos são apresentados a seguir (KALNAUS *et al.*, 2011).

Teoria do meio efetivo generalizada de McLachlan, Equação 31.

$$\frac{\rho(\sigma_f^{1/t} - \sigma^{1/t})}{\sigma_f^{1/t} + \left(\frac{1-\rho_c}{\rho_c}\right)(\sigma)^{1/t}} + \frac{(1-\rho)(\sigma_m^{1/t} - \sigma^{1/t})}{\sigma_m^{1/t} + \left(\frac{1-\rho_c}{\rho_c}\right)(\sigma)^{1/t}} = 0 \quad \text{Eq. 31}$$

Teoria de Maxwell-Wagner, Equação 32.

$$\frac{\sigma - \sigma_f}{\sigma + (d-1)\sigma_f} = (1-\rho) \frac{\sigma_m - \sigma_f}{\sigma_m + (d-1)\sigma_f} \quad \text{Eq. 32}$$

Teoria do meio efetivo assimétrico de Bruggeman, Equação 33.

57

$$\frac{(\sigma_m - \sigma)^d}{\sigma} = \frac{\rho^d (\sigma^m - \sigma_f)^d}{\sigma_f} \quad \text{Eq. 33}$$

Teoria do meio efetivo simétrico de Bruggeman, Equação 34.

$$\rho \frac{\sigma_f - \sigma}{\sigma_f + (d-1)\sigma} + (1-\rho) \frac{\sigma_m - \sigma}{\sigma_m + (d-1)\sigma} = 0 \quad \text{Eq. 34}$$

Modelo dos tijolos em série, Equação 35.

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\rho}{\sigma_f} + \frac{1-\rho}{\sigma_m} \quad \text{Eq. 35}$$

Modelo dos tijolos em paralelo, Equação 36.

$$\sigma = \rho \cdot \sigma_f + (1-\rho) \sigma_m \quad \text{Eq. 36}$$

Landau-Lifshitz, Equação 37.

$$\sigma^{1/3} = \rho (\sigma_f)^{1/3} + (1-\rho) (\sigma_m)^{1/3} \quad \text{Eq. 37}$$

Onde

σ é a condutividade efetiva do material,

σ_f é a condutividade da carga condutora,

σ_m é a condutividade da matriz isolante,

d é o número de dimensões do sistema,

ρ é a concentração de elementos abertos (condutores), e

ρ_c é a concentração de elementos abertos no limiar de percolação.

É interessante destacar que apenas a Equação 31 possui o limiar de percolação, de forma que o fenômeno crítico não é percebido nos outros modelos. É importante ao aplicar um modelo ao ajuste de dados levar em consideração que modelos fazem suposições sobre as características do fenômeno que modelam, e que essas suposições nem sempre são apropriadas, mesmo que seja possível ajustar a função de forma aparentemente satisfatória aos dados.

2.4.5.5 Limiar de Percolação por Modelos Analíticos

Além dos métodos experimentais e de Monte Carlo, alguns

trabalhos na literatura utilizam a abordagem analítica para encontrar o limiar de percolação para sistemas específicos, ou para estudar o efeito de uma característica específica de um sistema.

Um dos modelos analíticos para a percolação relaciona as dimensões de cargas no formato de discos com o limiar de percolação (LI e KIM, 2007). Essa correlação é especificada na Equação 38.

$$\rho_c = \frac{2\pi(2r)^2 h}{((2r) + d_{EP})^3} \quad \text{Eq. 38}$$

Onde

$2r$ é o diâmetro do disco,

h é a espessura do disco, e

d_{EP} é a distância entre partículas.

A distância d_{EP} não é determinada diretamente, mas quando $r/h > 250$ ela pode ser aproximada como $d_{EP} = 0$ sem prejudicar o cálculo do limiar de percolação.

Outros modelos analíticos avaliam os efeitos relativos de algumas propriedades do sistema no limiar de percolação, sem obter limiares exatos para um sistema determinado. Não é possível realizar previsões *ab initio* utilizando esses modelos, mas compreender as relações entre limiar de percolação e as propriedades das partículas, e ter modelos semi-empíricos apropriados, pode ser de grande ajuda na redução do tempo computacional das simulações numéricas à medida que é necessária uma quantidade menor de pontos para ajustar os modelos aos dados.

Alguns dos modelos abordam o efeito do volume excluído normalizado (CHATERJEE, 2008), razão de aspecto das cargas condutoras (PHILIPSE, 1996), polidispersão da geometria (CHATERJEE, 2008), sistemas com múltiplas matrizes (LEVON, MARGOLINA e PATASHINSKY, 1993), tortuosidade de fibras (BERHAN e SASTRY, 2007) e sistemas com múltiplas cargas condutoras (SUN *et al.*, 2009).

2.4.5.5.1 Volume excluído

O volume excluído é a característica das cargas condutoras que mais frequentemente é relacionada com o limiar de percolação. Uma das relações mais comuns é descrita na Equação 39.

$$\phi_c \propto \frac{V}{V_{ex}} \quad \text{Eq. 39}$$

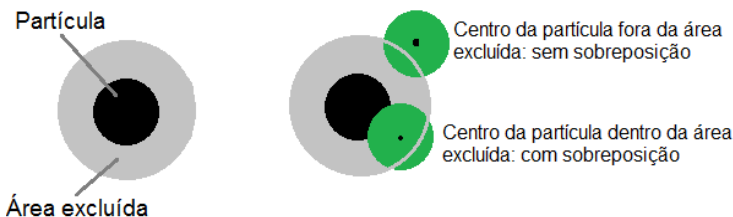
Onde

V_{ex} é o volume excluído da partícula, e
 V é o volume da partícula.

O termo (V/V_{ex}) é o volume excluído específico da partícula. Alternativamente, o volume excluído e o volume na Equação 39 podem ser substituídos por área excluída e área, respectivamente, quando a Equação 39 é aplicada a um sistema bidimensional. Por simplicidade, será utilizado o termo espaço excluído para se referir tanto ao volume excluído quanto à área excluída.

O espaço excluído de uma partícula é definido como o espaço ao redor de uma partícula onde outras partículas cujo centro esteja dentro desse espaço estarão em contato ou sobrepostas à partícula. Essa propriedade é ilustrada na Figura 19.

Figura 19 – Representação da área excluída de um círculo



Fonte: Elaborada pelo autor

As fórmulas para calcular o espaço excluído de algumas partículas em relação a partículas de mesma geometria, levando em consideração todos os ângulos que podem existir entre as partículas, são demonstradas nas Equações 40, 41, 42 e 43.

Para esferas:

$$V_{ex}^{esfera} = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \quad \text{Eq. 40}$$

Para círculos:

$$A_{ex}^{circulo} = \pi (2r)^2 \quad \text{Eq. 41}$$

Para cilindros (CHATERJEE, 2008):

$$V_{ex}^{cilindros} = \pi [3r^2 h + \pi r^3 + r h^2 + \pi r^2 h] \quad \text{Eq. 42}$$

Para retângulos (ARENHART, 2012):

$$A_{ex}^{retângulo} = 2 \pi r^2 h + \pi (\pi r^3 + r h^2 + \pi r^2 h + r^2 h) \quad \text{Eq. 43}$$

2.4.5.5.2 Razão de aspecto

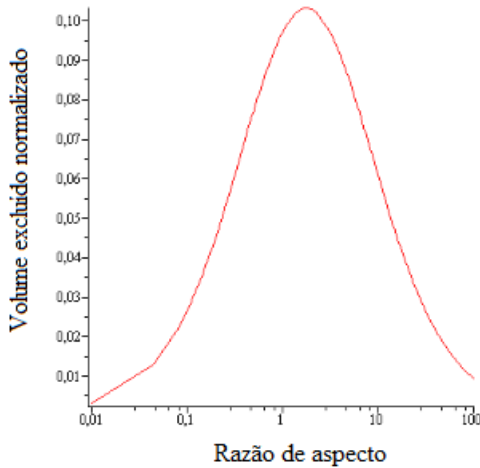
A relação entre limiar de percolação e razão de aspecto (Ra) em partículas cilíndricas é diretamente associada ao volume específico normalizado das partículas. No contexto do presente trabalho, a razão de aspecto é definida como o comprimento do cilindro dividido pelo seu raio, em contraste com alguns trabalhos que definem a razão de aspecto como o comprimento dividido pelo diâmetro, ou o raio dividido pelo comprimento.

É possível obter o volume excluído normalizado de cilindros dividindo o volume do cilindro $V = \pi r^2 h$ pela Equação 42, resultando na Equação 44.

$$\frac{V_{cilindro}}{V_{ex}^{cilindro}} = \left[3 + \pi \left(\frac{h}{r} \right)^{(-1)} + \left(\frac{h}{r} \right) + \pi \right]^{-1} \quad \text{Eq.44}$$

Como pode ser visto na Equação 44, o volume excluído normalizado para cilindros depende apenas da razão de aspecto ($h/r = Ra$ por definição), dessa forma demonstrado que a relação entre razão de aspecto e o limiar de percolação estão pode ser interpretada como sendo derivada da relação com o volume excluído. Na Figura 20 está apresentado o gráfico da função do volume excluído normalizado em função da razão de aspecto.

Figura 20 – Volume excluído normalizado em função da razão de aspecto para cilindros

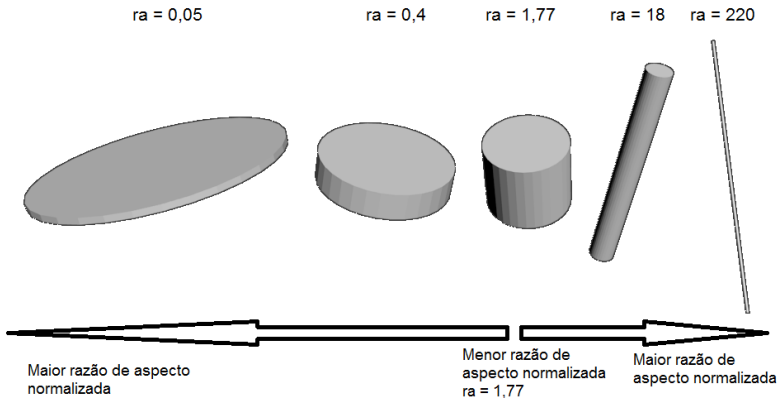


Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico da Figura 20 é visível que existe uma razão de aspecto na qual o volume excluído é máximo, e então quanto mais longe dessa razão de aspecto normalizada for a razão de aspecto da partícula, menor o volume excluído normalizado.

O valor da razão de aspecto máxima pode ser obtido derivando a Equação 44 e igualando a zero. Esse procedimento resulta no valor $\sqrt{\pi} \approx 1,77$ para a razão de aspecto com o maior volume excluído normalizado.

A relação entre razão de aspecto e volume excluído é exemplificada na Figura 21, onde a razão de aspecto normalizada é definida como o maior valor entre $Ra/1,77$ e $1,77/Ra$.

Figura 21 – Razão de aspecto para partículas cilíndricas

Fonte: Elaborada pelo autor

É possível relacionar o aumento da razão de aspecto normalizado com a redução do limiar de percolação conforme a Equação 39. As setas na Figura 21 também indicam o sentido de redução do limiar de percolação das partículas. É importante destacar, porém, que a Equação 39 depende de uma não-correlação entre a concentração e a distância entre partículas, o que não ocorre quando a razão de aspecto é próxima de 1.

Um critério aproximado para determinar a partir de qual razão de aspecto a Equação 39 é válida é considerar apenas para razões de aspecto maiores do que 15 (PHILIPSE, 1996).

2.4.5.5.3 Polidispersão da geometria das partículas

A grande maioria das cargas condutoras em situações normais não possuem geometrias monodispersas, ou seja, existe uma variação de tamanho entre as partículas individuais. Essa dispersão do tamanho de partículas pode ser abordada utilizando a Equação 39, integrando para todos os tamanhos de partícula em função da sua probabilidade de ocorrência (CHATERJEE, 2008).

Apesar desse método ser utilizado para calcular um intervalo de possibilidade para o limiar de percolação e não um valor exato, esse modelo serve para demonstrar que a distribuição de tamanhos de partícula influencia no limiar de percolação, e portanto as simulações de Monte Carlo devem levar em consideração a distribuição de tamanho das cargas condutoras.

Destaca-se também que é importante considerar que é possível que possam existir valores de mínimo do limiar de percolação em função da polidispersão, ou seja, há um grau de polidispersão diferente de 0 ideal para que o limiar de percolação seja mínimo, sendo o limiar de percolação maior se a polidispersão for aumentada ou reduzida (MECKE; SEYFRIED, 2002).

2.4.5.5.4 Sistemas com múltiplas matrizes

O uso de mais de uma matriz pode ser feito para obter limiares de percolação muito baixos, como já foi demonstrado experimentalmente para matrizes de poliestireno e polipropileno carregadas com negro de carbono (LEVON, MARGOLINA e PATASHINSKY, 1993).

Quando a carga se deposita unicamente em uma das fases da matriz, e essa fase é contínua na escala da carga condutora, o limiar de percolação do compósito binário com as fases a e b, com a deposição da carga condutora exclusivamente na fase b pode ser calculado pela Equação 45 (GUBBELS *et al.*, 1994).

$$\rho_c^{ab} = \rho_c^b \rho_c^b + \rho_c^a \rho_c^a \quad \text{Eq. 45}$$

Onde

ρ_c^{ab} é o limiar de percolação do compósito binário,

ρ_c^b é a fração volumétrica da fase b da matriz, e

ρ_c^b é o limiar de percolação da carga condutora em uma matriz do material b.

ρ_c^a é a fração volumétrica da fase a da matriz, e

ρ_c^a é o limiar de percolação da carga condutora em uma matriz do material a.

2.4.5.5.5 Sistemas com múltiplas cargas condutoras

Quando duas cargas condutoras diferentes são adicionadas em uma mesma matriz condutora, elas interagem entre si e contribuem para a formação da rede interconectada, permitindo que ela se forme mesmo com a concentração de ambas estando abaixo do seu limiar de percolação.

Um modelo analítico para prever se um compósito estará acima do limiar de percolação está descrito na Equação 46. A Equação 47 se baseia na hipótese de que a percolação ocorre quando a soma do número

de contatos relativo das duas cargas seja igual ou maior do que um. O número de contatos relativo é definido como o número de contatos efetivo no compósito dividido pelo número de contatos por partícula no limiar de percolação (SUN *et al.*, 2009).

$$\frac{\rho^a}{\rho_c^a} + \frac{\rho^b}{\rho_c^b} = 1 \quad \text{Eq. 46}$$

Onde

ρ^a é a fração volumétrica da carga a,

ρ^b é a fração volumétrica da carga b,

ρ_c^a é o limiar de percolação da carga a, e

ρ_c^b é o limiar de percolação da carga b.

Além do efeito de sinergia entre cargas condutoras, foi apresentado na literatura que, sob condições específicas, pode ocorrer efeito de sinergia entre uma carga condutora e uma carga particulada isolante (BILOTTI *et al.*, 2013).

Uma dessas condições é que as partículas isolantes sejam muito maiores do que as partículas condutoras e que a morfologia das cargas isolantes não torne a matriz descontínua na escala de tamanho das partículas condutoras. Não foram encontrados modelos que envolvam esse tipo de sinergia.

2.4.5.5.6 Conformação de fibras flexíveis

Partículas em forma de fibra nem sempre se estruturam como cilindros retos. Partículas como nanotubos de carbono e fibras de carbono normalmente são encontradas retorcidas e dobradas nos compósitos condutores. Essa estrutura altera as propriedades de percolação, mas executar simulações de Monte Carlo em fibras tortuosas é computacionalmente custoso, pois a fibra torta é segmentada em trechos de cilindros retos, e cada trecho é tratado computacionalmente como uma partícula separada (LI e CHOU, 2007).

Uma alternativa para não aumentar o custo computacional da simulação de partículas tortuosas é a utilização de uma aproximação na qual cada fibra tortuosa é representada por uma fibra reta, cujo comprimento é igual a distância entre os dois extremos da fibra tortuosa e o seu volume excluído normalizado é igual ao volume excluído normalizado da fibra tortuosa (BERHAN e SASTRY, 2007).

A Equação 29, que considera apenas uma curva de percolação acima do limiar de percolação, e uma condutividade constante abaixo, é predominante na literatura, mas artigos recentes começam a sugerir alternativas que se ajustam melhor aos dados experimentais.

Um deles sugere que abaixo do limiar de percolação a condutividade do compósito segue um comportamento semelhante. Esse comportamento pode ser observado em compósitos condutores, onde existe uma curva na qual existe um aumento sutil da condutividade antes do aumento crítico característico do limiar de percolação (FOULGER, 1998). Esse comportamento pode ser descrito como uma função por partes, na qual a condutividade é definida pela Equação 29 acima do limiar de percolação, e pela Equação 47 abaixo dele (VASILEIOU *et al.*, 2013).

$$\sigma = \sigma_m \cdot (\rho_c - \rho)^{-t} \quad \text{Eq. 47}$$

Onde

σ_m é a condutividade da matriz,

ρ_c é o limiar de percolação,

ρ é a concentração de aditivo condutor, e

t é o expoente crítico

Também foi constatado a partir de resultados experimentais que o comportamento da condutividade acima do limiar de percolação não segue o mesmo padrão por todas as faixas de concentração, sendo que é possível dividir o comportamento da condutividade acima do limiar de percolação em duas curvas, ambas obedecendo a Equação 29 mas com coeficientes de valores diferentes. A transição de uma curva para a outra ocorre em valores de concentração aproximadamente acima de duas vezes o limiar de percolação (KEBLINSKI; CLERI, 2004)

Uma terceira alternativa sugere que as mudanças de comportamento da condutividade em diferentes faixas de concentração não é devido a uma mudança de coeficientes, mas sim que o comportamento geral da condutividade é o resultado de uma soma de diversas curvas que obedecem a Equação 29 com valores de coeficientes diferentes (BALBERG *et al.*, 2013)(BALBERG *et al.*, 2014).

Os métodos descritos na seção 2.4.5.5 são voltados para a obtenção do limiar de percolação. Esses métodos são complementados pela simulação de Monte Carlo para a condutividade em função da concentração.

O princípio da simulação de Monte Carlo da condutividade elétrica envolve a construção de uma rede regular de resistores, que é então resolvida utilizando as duas leis de Kirchhoff (equações 12 e 13).

A construção dessa rede de condutores pode ser feita distribuindo nós de condutividade em um retículo regular ao longo do espaço de simulação. A condutividade entre cada par adjacente de nós é feito identificando se esses dois nós estão na mesma partícula, em partículas diferentes, um está na matriz isolante, ou ambos estão na matriz isolante (KALNAUS *et al.*, 2011).

Quando os dois nós estão na mesma partícula a resistência entre esse par de nós é igual à condutividade da partícula, quando um dos nós está na matriz, a resistência entre os nós é a resistência da matriz e quando os nós estão em duas partículas diferentes, a resistência entre os nós é determinada pelo modelo de resistência de contato utilizado.

São dois os tipos de modelos para a resistência de contato, a resistência clássica (KALNAUSS *et al.*, 2011) e a resistência de tunelamento (BALBERG, 2002). Depois que as resistências são definidas, as resistências são resolvidas para uma resistência única, que é atribuída à resistência do material.

Alternativamente, os nós do sistema podem representar partículas individuais de aditivos condutores geradas por simulação de Monte Carlo no espaço contínuo, e as resistências entre os nós a soma da resistência interna da partícula com a resistência de contato entre partículas. Esse modelo tem como objetivo representar a formação de caminhos condutores irregulares devido à distribuição aleatória das partículas condutoras.

2.4.5.8 *Influência da Dispersão de Partículas na Condutividade de Compósitos Condutores*

Ao determinar o algoritmo de simulação, é necessário levar em consideração as características dos compósitos que podem influenciar na formação das redes. Duas dessas características são a interação entre partículas e interação entre partícula e matriz. Esses fenômenos afetam a

organização das partículas na matriz, causando alinhamento de fibras e formação de agregados.

* alinhamento de fibras: O alinhamento de fibras pode ocorrer em consequência da atração entre partículas (VIGOLO *et al.*, 2005) (GRUJICIC, CAO e ROY, 2004) ou pelo tipo de processamento, e é definido como uma distribuição não-uniforme dos ângulos entre as partículas. O efeito do alinhamento na percolação não é monotônico: tanto um alinhamento total das partículas quanto uma distribuição totalmente aleatória apresentam valores locais máximos de limiar de percolação, enquanto o valor mínimo de percolação se encontra em um grau de alinhamento intermediário(VIGOLO *et al.*, 2005).

* agregados: Partículas podem se unir ou separar durante o processamento do compósito, alterando o tamanho e concentração de agregados. A formação de agregados pode ocorrer devido à incompatibilidade química entre matriz e carga (WU *et al.*, 2000) ou por ser o estado em que a matéria-prima é fornecida (HANSEN, ADAMS e FULLWOOD, 2012). Por outro lado, partículas podem ser desagregadas pela ação de força de cisalhamento durante o processamento (PIANA e PIANTEK, 2013) ou uma boa compatibilidade química entre partícula e matriz (MACKAY *et al.*, 2006). A formação de agregados influencia no limiar de percolação dos compósitos, sendo que é percebida uma redução no limiar de percolação quando existem agregado de partículas (PIANA e PIANTEK, 2013)(HANSEN, ADAMS e FULLWOOD, 2012).

Essa influência dos agregados no limiar de percolação tem como consequência que os parâmetros de processamento do compósito influenciam no seu limiar de percolação. Entre os parâmetros mais relevantes estão o tempo, a temperatura e a velocidade de cisalhamento.

A velocidade de cisalhamento tende a quebrar agregados formados (HANSEN, ADAMS e FULLWOOD, 2012), enquanto o tempo e a temperatura determinam o quanto as interações entre partícula e matriz ou partícula e partícula podem atuar aproximando ou distanciando as partículas (PIANA e PIANTEK, 2013). Como a atração ou repulsão entre partículas depende das propriedades de ambos os componentes (PIANA e PIANTEK, 2013)(MACKAY *et al.*, 2006), é de se esperar que variação do tempo e da temperatura de processamento possam afetar de forma distinta o limiar de percolação de compósitos diferentes.

2.5.1 Algoritmos de união

Algoritmos de união são utilizados para agrupar elementos obedecendo alguma regra preestabelecida, e é aplicado diretamente em algoritmos de percolação para identificar as partículas em um agregado (SEDEWICK e WAYNE, 2011).

Duas funções compõem o aspecto principal dos algoritmos de união, a função de união e a função de procura. A função de união não é responsável por definir quais elementos devem ser agrupados, mas é chamada quando é determinado que dois elementos precisam ser unidos. A função de procura é chamada quando é preciso determinar se duas partículas estão unidas ou não.

O algoritmo de união mais simples e direto é o chamado *Quick-Find*. O princípio dele é associar a cada elemento um valor que identifica a qual grupo ele pertence. Para verificar se duas partículas estão agrupadas, basta comparar o grupo das duas partículas, se for igual, elas fazem parte do mesmo agregado.

O problema desse algoritmo é na função de união, que coloca elementos diferentes no mesmo grupo. Quando a função é aplicada para uma partícula do grupo A e uma partícula do grupo B, todas as partículas existentes devem ser avaliadas, e aquelas que forem do grupo B devem ser passadas para o grupo A. O fato dessa função ter que avaliar todas as partículas sempre que executa a função de união possui um custo computacional bastante elevado a medida que o número de partículas aumenta.

Um algoritmo que reduz o custo computacional geral dos processos de união e procura é o algoritmo *Weighted Quick-Union with Path Compression* (WQUPC). O princípio básico desse algoritmo é que não seja associado o valor do grupo aos elementos, mas sim ao unir duas partículas, uma das partículas é associada a outra, sendo uma partícula considerada a partícula “filha” e a outra uma partícula “pai”. Se for tomada a precaução de ordenar quais partículas são “pais” e quais são “filhas”, mantendo sempre a partícula de menor índice como a partícula “pai”, são construídas árvores de grupos.

Partículas que fazem parte do mesmo grupo estão na mesma árvore, e todas compartilham a mesma partícula raiz. Quando duas partículas que já fazem parte de um grupo são unidas, o algoritmo simplesmente associa a raiz de um dos grupos à raiz do outro. Dessa forma, é possível unir os dois grupos com uma única operação, sem ter que procurar por

todas as partículas possíveis quais devem ser alteradas.

O processo de verificar se duas partículas fazem parte do mesmo grupo é feita verificando se as raízes das duas partículas são iguais. Esse princípio é tornado mais eficiente com duas alterações. A primeira é sempre verificar que, quando duas árvores são unidas, a árvore menor seja unida à raiz da árvore maior. A segunda melhoria envolve modificar o processo de procura da rede de uma partícula para que além de encontrar a raiz de uma partícula, ele também associe todas as partículas que foram verificadas a uma partícula um ponto acima dela na árvore, facilitando assim os procedimentos de procura subsequentes.

2.5.2 Descida de gradiente

O método de descida de gradiente é uma técnica numérica para encontrar as constantes de uma função que minimizam o valor dessa. O princípio básico envolve a variação em etapas arbitrariamente pequenas das constantes nos sentidos para os quais a derivada da função em relação a constante é negativa, ou seja, utiliza-se a derivada da função em relação à constante para identificar qual variação na constante resulta em um valor menor para a função. Por esse motivo, evidentemente o método só pode ser aplicado em funções diferenciáveis.

No presente trabalho o método de descida de gradiente é utilizado para realizar o ajuste de mínimos quadrados. Dessa forma, a função que se deseja minimizar é a soma dos erros quadrados Q , e existem n pares de dados (x,y) que representam os dados experimentais. Q é apresentada na Equação 48 para o caso específico onde o modelo a ser ajustado é uma função de uma variável com duas constantes K e L .

$$Q = \sum_{i=0}^n (y_i - f(x_i, K, L))^2 \quad \text{Eq. 48}$$

Onde

n é o número de pares de dados,

y_i é o i -ésimo valor de y dos pares de dados, e

x_i é o i -ésimo valor de x dos pares de dados.

Apesar de $f(x)$ ser tecnicamente uma função de uma variável, as duas constantes K e L são constantes indeterminadas e y_i e x_i são fixas em todo o processo de descida de gradiente, de forma que Q é uma função de K e L , ou seja, é uma função de duas variáveis $Q(K,L)$.

Nesse contexto, o método de descida de gradiente consiste em

iniciar o algoritmo com valores iniciais para duas variáveis K e L , denominados como K_0 e L_0 , e então calcular sucessivamente pares de valores K_i e L_i que resultem em menores valores de soma dos erros quadrados do modelo de forma que sempre $Q(K_{i+1}, L_{i+1}) < Q(K_i, L_i)$. A cada iteração do algoritmo, é aplicado $K_{n+1} = K_n - v * (\partial Q / \partial K)$ e $L_{n+1} = L_n - v * (\partial Q / \partial L)$.

A constante v é chamada de passo do algoritmo, e pode variar entre iterações. O método utilizado para determinar v escolhido é o método de *backtracking*, no qual se determina um valor inicial de $v = 1$, e se aplica a iteração, porém, se $|Q(n+1)| > |Q(n)|$, ou seja, se a nova iteração estiver mais longe do zero, a iteração é desfeita e então refeita com $v := v/2$.

2.5.3 Contato Esfera – Esfera

O algoritmo de contato entre esferas é possivelmente o mais simples dos algoritmos de contato. Conforme o axioma euclidiano no qual a menor distância entre dois pontos é uma linha reta, a menor distância entre os centros de duas esferas é uma linha reta que une os dois pontos. Se as coordenadas dos pontos centrais p_1 e p_2 forem respectivamente representadas pelos vetores (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) , a distância entre p_1 e p_2 é representada pela Equação 49.

$$d = \sqrt{((x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2)} \quad \text{Eq. 49}$$

Se as duas esferas tiverem raios definidos como r_1 e r_2 , existe contato se d for igual ou menor à soma de r_2 e r_1 .

Existe uma otimização do cálculo dessa distância. Como o custo computacional para calcular a raiz quadrada de um valor é em geral maior do que elevar um valor ao quadrado, é feita uma comparação da distância quadrada. A distância quadrada é calculada conforme a Equação 50.

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \quad \text{Eq. 50}$$

E o contato ocorre quando a condição estabelecida na Equação 51 é atendida.

$$d^2 \leq (r_1 + r_2)^2 \quad \text{Eq. 51}$$

2.5.4 Contato Esferocilindro – Esferocilindro

Um esferocilindro é um objeto geométrico que engloba todo o volume que esteja a uma distância igual ou menor a um raio R de um segmento de reta. Para o algoritmo especificado, o esferocilindro deve ser representado por um vetor referente às coordenadas do ponto central, um vetor representando o deslocamento entre o ponto central e um dos extremos arbitrários do segmento de reta (chamado de meio eixo) e o raio. O algoritmo utilizado é o caso específico para três dimensões do algoritmo descrito por (LUMELSKY, 1985) para calcular a distância entre segmentos de linha.

Para objetivo desse algoritmo, são definidas os seguintes parâmetros:

Os vetores de posição do ponto central para o esferocilindro i:

$$p_i = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) \quad \text{Eq. 52}$$

Os vetores de meio eixo para o esferocilindro i:

$$a_i = (A_i, B_i, C_i) \quad \text{Eq. 53}$$

A equação de reta do esferocilindro i é descrita parametricamente em função de uma variável t_i conforme a Equação 54.

$$\begin{aligned} X_i &= \alpha_i + t_i * A_i \\ Y_i &= \beta_i + t_i * B_i \\ Z_i &= \gamma_i + t_i * C_i \end{aligned} \quad \text{Eq. 54}$$

Sendo que o parâmetro t_i pode assumir valores entre -1 e 1 inclusos.

Para avaliar o contato entre dois cilindros, o valor i pode ser 1 ou 2, representando respectivamente o primeiro e o segundo esferocilindro.

$$t_2 = \frac{-t_1 K_2 - K_4}{K_5} \quad \text{Eq. 57}$$

$$t_1 = \frac{K_1 - t_2 K_2}{K_3} \quad \text{Eq. 58}$$

Sendo:

$$K_1 = A_1(\alpha_1 - \alpha_2) + B_1(\beta_1 - \beta_2) + C_1(\gamma_1 - \gamma_2)$$

$$K_2 = (A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2)$$

$$K_3 = (A_1^2 + B_1^2 + C_1^2)$$

$$K_4 = A_2(\alpha_1 - \alpha_2) + B_2(\beta_1 - \beta_2) + C_2(\gamma_1 - \gamma_2)$$

$$K_5 = (A_2^2 + B_2^2 + C_2^2)$$

As etapas do algoritmo são:

A – Utilizar a Equação 56 para calcular t_1 . Essa equação pode resultar em uma divisão por zero que as retas forem paralelas ou muito próximas retas paralelas. Se isso acontecer, considere que t_1 é igual a zero.

B – Aplicar a Equação 55 ao valor de t_1 , limitando o seu valor ao intervalo [-1..1].

C – Utilizar a Equação 57 para calcular o valor de t_2 a partir do valor de t_1 .

D – Aplicar a Equação 55 ao valor de t_2 , limitando o seu valor ao intervalo [-1..1].

E – Utilizar a Equação 58 para calcular um novo valor de t_1 a partir do valor de t_2 .

F – Aplicar a Equação 55 ao valor de t_1 , limitando o seu valor ao intervalo [-1..1].

G – Calcular as coordenadas dos pontos nas retas referentes a t_1 e t_2 utilizando a Equação 54.

H – Utilizar a Equação 50 para calcular a distância quadrática entre os dois pontos, e então avaliar a inequação 51, se ela for verdadeira, as partículas estão em contato.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Fibras de sílica no formato de cilindros retor com razão de aspecto média de 25,32, comprimento médio de 351,45 μm , diâmetro médio de 27,1 μm e área superficial específica aproximada de 0,148 μm^{-1} (ARENHART, 2012), fornecidas pela Cerâmica São Caetano LTDA.

Microesferas de vidro com raio médio de 9 μm e área superficial específica de 0,334 μm^{-1} , fornecida pela 3M Brasil.

A matriz utilizada foi o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) fornecido pela Sigma Aldrich, com densidade de 1,74 g/cm^3 e massa molar média em massa de 534.000 g/mol , segundo o fabricante.

Os reagentes utilizados foram monômero de pirrol (Py) com 99% de pureza, com massa molar de 67,09 g/mol , destilado previamente sob vácuo e armazenado em frasco âmbar a 4 °C, fornecido pela Sigma – Aldrich, cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com massa molar de 270,33 g/mol , e dimetilformamida (DMF), com grau de pureza analítica (P.A.), ambos procedentes da Vetec, e utilizados como fornecidos.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Métodos experimentais

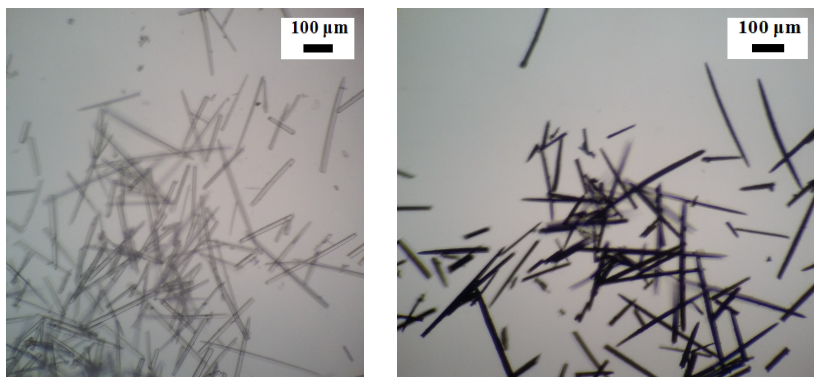
3.2.1.1 Revestimento das fibras de sílica amorfa

A metodologia adotada para revestir as fibras de sílica amorfa com polipirrol (PPy) consistiu em dispersar 5 g de fibras em um reator contendo 225 mL de água destilada e posteriormente adicionar 1,5 ml de monômero de pirrol. Uma solução aquosa de 11,5 g de cloreto férrico hexaidratado foi então adicionada lentamente à reação, à taxa de aproximadamente uma gota por segundo, que permaneceu no reator sob agitação mecânica e resfriamento.

Após o término da reação, a solução foi filtrada em papel-filtro utilizando álcool metílico para arraste. O produto resultante foi armazenado em um dessecador. Antes da utilização, as fibras revestidas de PPy foram secadas em uma estufa a vácuo a 40 °C por 1 hora. A Figura 22 ilustra a micrografia das fibras de sílica amorfa e fibras de

sílica amorfa revestida com polipirrol obtidas a partir de um microscópio ótico.

Figura 22 – Fibras de sílica amorfa puras (esquerda) e fibras de sílica amorfa revestidas de PPy (direita)



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.1.2 Revestimento das esferas de vidro

Tentativas preliminares de revestimento das esferas de vidro demonstraram, qualitativamente por inspeção em microscópio ótico, um recobrimento insuficiente, com a maior parte do polipirrol se polimerizando isoladamente, e não ao redor das esferas. Para melhorar o revestimento as esferas foram modificadas com um agente aminosilano.

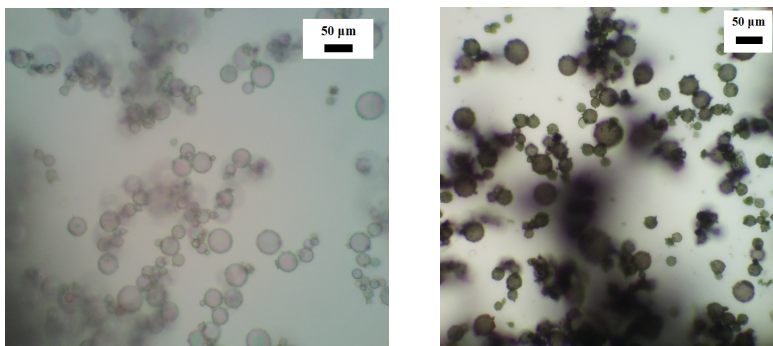
Antes da modificação, as esferas sofrem um pré-tratamento ácido, sendo mantidos por 3 horas em uma solução 0,1 molar de ácido clorídrico e água destilada à temperatura de 60 °C, sendo em seguida lavada com álcool etílico.

O tratamento com o agente aminosilano foi feito utilizando o aminosilano Dynasylan Sivo 214, fornecido pela Evonik, e a reação foi definida nas seguintes etapas: em um reator de 400 ml foram adicionados 196,5 ml de tolueno, 0,24 ml de aminosilano e 1,2 ml de ácido acético. O conteúdo do reator foi mantido sob agitação e então as esferas foram adicionadas. As esferas foram mantidas sob agitação por 3 horas e então filtradas em papel-filtro utilizando álcool etílico para arraste e secas em estufa a vácuo em temperatura ambiente.

O revestimento com polipirrol foi feito nas seguintes etapas: duas soluções foram preparadas separadamente, uma composta de 2,275 ml de monômero de pirrol e 325 ml de água destilada e outra contendo 20 g

de esferas modificadas com silanos, 17,47 g de cloreto férrico hexaidratado e 260 ml de água destilada. A dispersão contendo as esferas foi adicionada na solução com monômero. A reação foi mantida sob agitação por 4h e depois filtrada utilizando álcool etílico. Resultados de microscopia das esferas são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Esferas de vidro puras (esquerda) e esferas de vidro revestidas de PPy (direita)



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.1.3 Confeção dos compósitos

A obtenção das amostras de compósito condutor foi feita por mistura em solução seguida de evaporação do solvente.

O PVDF, em forma de pó, e as cargas foram adicionadas em uma placa de Petri de 8 cm de diâmetro. Em seguida, foram adicionados 6 ml de DMF na placa de Petri, que foi mantida sob agitação manual por 40 minutos em uma plataforma aquecida a 70 °C. A temperatura da plataforma foi então aumentada para 100° C e a agitação manual interrompida por um período de 2 horas. Após transcorrido esse período, ocorreu a evaporação do DMF, resultando em uma membrana sólida de compósito condutor.

Em todos os compósitos preparados, as quantidades de carga condutora e matriz são escolhidas de forma que o volume total de material fosse sempre 1,085 cm³.

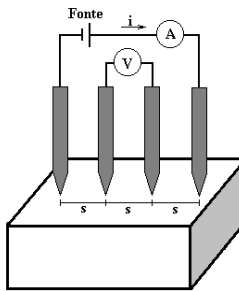
3.1.2.4 Microscopia ótica

As esferas de vidro e fibras de sílica foram avaliadas antes e depois do recobrimento utilizando um microscópio ótico da marca Bioval, modelo L2000C, com ampliação de 10x e 20x.

3.1.2.5 Condutividade elétrica de 4 pontas

A técnica de condutividade de 4 pontas foi utilizada para medir a condutividade no sentido longitudinal das membranas de compósito condutor. A figura 24 ilustra a montagem experimental para realizar o teste de 4 pontas.

Figura 24 – Esquematização do teste de 4 pontas



Fonte: (GIROTTO; SANTOS, 2002)

A partir dos valores de corrente elétrica aplicados e diferenças de potencial elétrico medidos, foi calculada a condutividade do material utilizando a Equação 59.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{h} \times \frac{\ln(2)}{\pi} \text{ Eq. 59}$$

Onde

σ é a condutividade do material, em Siemens-metro,
 I é a corrente aplicada pela fonte de tensão, em amperes,
 V é a tensão medida pelo eletrômetro, em Volts; e
 h é a espessura do filme, em metros.

3.2.1.6 Picnometria a gás hélio

As medidas de picnometria foram realizadas para avaliar a densidade dos materiais particulados utilizados: o PVDF, as fibras de sílica, puras e revestidas de PPy, e as esferas, puras e revestidas de PPy.

Foi utilizado um picnômetro Multi Pycnometer da Quanta Chrome.

Seu princípio de operação consiste em duas câmaras internas, uma com um volume conhecido de referência e outra onde a amostra foi colocada. O gás foi adicionado na câmara de referência até atingir uma pressão determinada e então uma válvula que separa ambas as câmaras foi aberta, tendo sido anotadas as pressões antes e depois da abertura da célula. A partir dos valores de pressão anotados, foi possível obter a densidade utilizando a Equação 60.

$$D = 56,559 \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{P_r}{P_c} \quad \text{Eq. 60}$$

Onde

D é a densidade do material, em g/cm³,

M é a massa da amostra, em gramas,

P_r é a pressão antes da abertura da válvula, e

P_c é a pressão após a abertura da válvula.

3.2.2 Modelos de contato

Como descrito anteriormente, os modelos de contato, que determinam se duas partículas definidas por sua geometria e posição estão em contato geométrico, são um elemento central da simulação de percolação por Monte Carlo no espaço contínuo. Os modelos para contatos do tipo esfera-esfera e esferocilindro-esferocilindro são encontrados na literatura e foram descritos nas seções 2.5.3 e 2.5.4.

Nesse capítulo serão apresentados os algoritmos de contato para esfera-esferocilindro, esfera-disco, esferocilindro-disco e disco-disco.

3.2.2.1 Contato esfera-esferocilindro

O contato entre esferas e esferos cilindros pode ser feito utilizando o mesmo modelo de contato entre esferocilindros, simplesmente considerando que a esfera é um esferocilindro de comprimento 0.

3.2.2.2 Contato disco-disco

Consideramos o contato entre dois discos, definidos como círculos bidimensionais dispostos em um espaço tridimensional. Cada disco é representado por um ponto central p_i , um vetor unitário perpendicular ao plano do círculo a_i , e um raio R_i .

O contato entre discos pode ser descrito da seguinte forma: cada um dos dois discos está contido em um plano diferente no espaço tridimensional. Esses dois planos se interceptam em uma linha n . Se o ponto q_i é o ponto na linha n mais próximo do ponto p_i , então para que exista contato entre os dois discos, as três condições a seguir devem ser satisfeitas:

$$d(q_1, n_1) \leq R_1 \quad \text{Eq. 61}$$

$$d(q_2, n_2) \leq R_2 \quad \text{Eq. 62}$$

$$d(q_1, q_2) \leq \sqrt{R_1^2 - (R_1 - d(q_1, n_1))^2} + \sqrt{R_2^2 - (R_2 - d(q_2, n_2))^2} \quad \text{Eq. 63}$$

As três distâncias podem ser calculadas implicitamente, sem ser necessário obter as coordenadas dos pontos n_1 e n_2 .

Inicialmente, é necessário determinar o vetor direção da linha n , que pode ser obtido com o produto matricial de a_1 e a_2 , como demonstrado na Equação 64.

$$\begin{aligned} a_1 \times a_2 &= \|a_1\| \|a_2\| \sin(\theta) \cdot n \\ a_1 \times a_2 &= 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{1 - \cos^2(\theta)} \cdot n \\ n &= \frac{a_1 \times a_2}{\sqrt{1 - \cos^2(\theta)}} \\ n &= \frac{a_1 \times a_2}{\sqrt{1 - (a_1 \cdot a_2)^2}} \\ n &= \frac{a_1 \times a_2}{\sqrt{1 - (A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2)^2}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 64}$$

Dessa forma, o vetor n pode ser definido com os componentes $n = (A_3, B_3, C_3)$, sendo:

$$A_3 = \frac{B_1 C_2 - C_1 B_2}{\sqrt{1 - (A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2)^2}} \quad \text{Eq. 65}$$

$$B_3 = \frac{C_1 A_2 - A_1 C_2}{\sqrt{1 - (A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2)^2}} \quad \text{Eq. 66}$$

$$C_3 = \frac{A_1 B_2 - B_1 A_2}{\sqrt{1 - (A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2)^2}} \quad \text{Eq. 67}$$

Uma vez que o vetor n tenha sido determinado, definimos que a linha que conecta os pontos q_1 e p_1 tem o vetor unitário de direção $n_1 = \langle A_4, B_4, C_4 \rangle$ e a linha que conecta os pontos q_2 e p_2 tem o vetor unitário de direção $n_2 = \langle A_5, B_5, C_5 \rangle$, sendo:

$$A_4 = \frac{B_1 C_3 - C_1 B_3}{\sqrt{1 - (A_1 A_3 + B_1 B_3 + C_1 C_3)^2}} \quad \text{Eq. 68}$$

$$B_4 = \frac{C_1 A_3 - A_1 C_3}{\sqrt{1 - (A_1 A_3 + B_1 B_3 + C_1 C_3)^2}} \quad \text{Eq. 69}$$

$$C_4 = \frac{A_1 B_3 - B_1 A_3}{\sqrt{1 - (A_1 A_3 + B_1 B_3 + C_1 C_3)^2}} \quad \text{Eq. 70}$$

$$A_5 = \frac{B_2 C_3 - C_2 B_3}{\sqrt{1 - (A_2 A_3 + B_2 B_3 + C_2 C_3)^2}} \quad \text{Eq. 71}$$

$$B_5 = \frac{C_2 A_3 - A_2 C_3}{\sqrt{1 - (A_2 A_3 + B_2 B_3 + C_2 C_3)^2}} \quad \text{Eq. 72}$$

$$C_5 = \frac{A_2 B_3 - B_2 A_3}{\sqrt{1 - (A_2 A_3 + B_2 B_3 + C_2 C_3)^2}} \quad \text{Eq. 73}$$

Para determinar as distâncias apresentadas nas equações 61, 62 e 63, definimos 3 linhas parametrizadas. A linha L_1 inicia no ponto p_1 e se desloca na direção do vetor n_1 parametrizada em t_1 , A linha L_2 inicia no ponto p_2 e se desloca na direção do vetor n_2 parametrizada em t_2 . Dessa forma, os pontos s_1 e s_2 são pontos nas linhas L_1 e L_2 respectivamente, e podem ser descritos pelas equações 74 e 75.

$$s_1 = p_1 + t_1 \cdot n_1 \quad \text{Eq. 74}$$

$$s_2 = p_2 + t_2 \cdot n_2 \quad \text{Eq. 75}$$

Adicionalmente, definimos o ponto s_3 como sendo um ponto na reta que inicia no ponto s_1 e se desloca na direção do vetor n parametrizada em t_3 e definida na Equação 76.

$$s_3 = s_1 + t_3 \cdot n \quad \text{Eq. 76}$$

O sistema das equações 74, 75 e 76 é definido quando forem determinados valores de t_1 , t_2 e t_3 de tal forma que a Equação 77 seja satisfeita.

$$s_2 = s_3 \quad \text{Eq. 77}$$

Para construir o sistema de equações, é necessário substituir a Equação 74 na Equação 75 e então as equações 75 e 76 na Equação 77, e então separar os componentes dos três eixos em três equações distintas, resultando nas equações 78, 79 e 80.

$$\text{eixo } X : \alpha_2 + t_2 \cdot A_5 = \alpha_1 + t_1 \cdot A_4 + t_3 \cdot A_3 \quad \text{Eq. 78}$$

$$\text{eixo } Y : \beta_2 + t_2 \cdot B_5 = \beta_1 + t_1 \cdot B_4 + t_3 \cdot B_3 \quad \text{Eq. 79}$$

$$\text{eixo } Z : \gamma_2 + t_2 \cdot C_5 = \gamma_1 + t_1 \cdot C_4 + t_3 \cdot C_3 \quad \text{Eq. 80}$$

Resolvendo o sistema de equações para t_1 , temos o resultado apresentado na Equação 81.

$$t_1 = \frac{-\Delta\alpha \cdot K_1 + \Delta\beta \cdot K_2 + \Delta\gamma \cdot K_3}{-A_4 \cdot K_1 + B_4 \cdot K_2 + C_4 \cdot K_3} \quad \text{Eq. 81}$$

Sendo:

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$$

$$\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1$$

$$\Delta\gamma = \gamma_2 - \gamma_1$$

$$K_1 = B_5 \cdot C_3 + C_5 \cdot B_3$$

$$K_2 = A_3 \cdot C_5 - A_5 \cdot C_3$$

$$K_3 = A_3 \cdot B_5 + B_3 \cdot A_5$$

Considerando t_1 constante, o sistema de equações pode ser resolvido para t_2 obtendo como resultado a Equação 82.

$$t_2 = \frac{\Delta\alpha \cdot B_3 - A_4 \cdot t_1 \cdot B_3 - A_3 \cdot \Delta\beta + A_3 \cdot B_4 \cdot t_1}{A_3 \cdot B_5 - A_5 \cdot B_3} \quad \text{Eq. 82}$$

Por fim, considerando t_1 e t_2 constantes, t_3 pode ser obtido com a Equação 83.

$$t_3 = \frac{\Delta\gamma - C_4 \cdot t_1 + C_5 \cdot t_2}{C_3} \quad \text{Eq. 83}$$

Considerando que, pela definição:

$$d(q_1, n_1) = t_1$$

$$d(q_2, n_2) = t_2$$

$$d(q_1, q_2) = t_3$$

Substituindo os valores de t_1 , t_2 e t_3 nas equações 67, 68 e 69, é possível verificar se existe contato entre os discos.

Quando aplicado em um algoritmo, sua eficiência pode ser melhorada verificando a Equação 61 logo após obter t_1 , se a condição não for obedecida, o contato não é possível. O mesmo pode ser feito ao calcular t_2 e avaliar a condição da Equação 62.

No total, avaliar o contato por esse método envolve 38 operações de soma, 56 operações de multiplicação, 12 operações de divisão e 6 operações de raiz quadrada. Como comparação, o algoritmo de contato entre esferocilindros envolve 31 operações de soma, 30 operações de multiplicação e 3 operações de divisão, sugerindo que a avaliação de contato entre discos será consideravelmente mais lenta.

3.2.2.3 Contato esfera-disco

O contato entre esferas e disco pode ser avaliado considerando que o menor caminho entre um ponto e um plano é uma linha reta perpendicular ao plano, sendo que uma linha perpendicular ao plano é paralela ao vetor a_1 do disco.

A partir dessas afirmações, é possível determinar o círculo que resulta da intersecção entre o plano do disco e a esfera. O contato pode ser determinado como a ocorrência de intersecção desse círculo com o disco.

Assumimos o índice 1 para a esfera e o índice 2 para o disco. A menor distância entre um ponto e um plano pode ser calculada com a Equação 84.

$$D = \frac{A_2 \alpha_1 + B_2 \beta_1 + C_2 \gamma_1 + d}{\sqrt{A_2^2 + B_2^2 + C_2^2}} \quad \text{Eq. 84}$$

Sendo:

$$d = -(A_2 \alpha_2 + B_2 \beta_2 + C_2 \gamma_2)$$

Se a distância D for maior do que r_1 , significa que a esfera não intersecta com o plano do disco e portanto o contato não é possível, indicando que a execução do algoritmo pode ser encerrada.

Obtemos a projeção P do centro da esfera no plano através da Equação 85.

$$P = p_2 - D \cdot a_2 \quad \text{Eq. 85}$$

Avaliamos então que existe contato entre a esfera e o disco se a desigualdade de Equação 86 for atendida.

$$\text{dist}(P, p_1) \leq r_1 + \sqrt{r_2^2 - D^2} \quad \text{Eq. 86}$$

3.2.2.4 Contato esferocilindro-disco

Consideramos como os dois objetos que se deseja verificar o contato, um esferocilindro com centro de massa no ponto p_e , vetor de meio-eixo a_e , e raio r_e ; e um disco com centro de massa no ponto p_d , vetor unitário normal \hat{a}_d , e raio r_d . Definimos ainda o vetor unitário normal do esferocilindro conforme a Equação 87.

$$\hat{a}_e = \frac{a_e}{|a_e|} \quad \text{Eq. 87}$$

Adicionalmente, definimos um terceiro objeto como a intersecção do esferocilindro no plano do disco. Essa projeção tem o formato de uma elipse com até dois cortes paralelos ao eixo menor da elipse. Os cortes são seguidos por semicírculos com raio igual à seção transversal do corte. Essa projeção possui o ponto central p_p , o eixo menor B_p , eixo maior A_p , e cortes C^+ e C^- , sendo C^+ o corte no mesmo sentido que o vetor \hat{a}_e e C^- o corte no outro sentido, onde o valor do corte é igual à distância do corte no eixo maior da elipse dividida pelo comprimento do eixo maior.

Todos os cálculos a seguir assumem que o ângulo entre os vetores normais é inferior a $\pi/2$, dessa forma é necessário garantir que \hat{a}_e e \hat{a}_d estejam no mesmo sentido, dessa forma, se o produto escalar $\hat{a}_e \cdot \hat{a}_d$ for menor do que 0, deve-se aplicar a transformação $\hat{a}_e \rightarrow -\hat{a}_e$.

Os três primeiros parâmetros da projeção são obtidos conforme as equações 88, 89 e 90.

$$p_p = p_e - \frac{\hat{a}_e \cdot D_{pe,pld}}{\hat{a}_d \cdot \hat{a}_e} \quad \text{Eq. 88}$$

$$B_p = r_e \quad \text{Eq. 89}$$

$$A_p = \frac{r_e}{\hat{a}_e \cdot \hat{a}_d} \quad \text{Eq. 90}$$

Sendo $D_{pe,pld}$ a distância entre o ponto p_e e o plano do disco, calculada conforme a Equação 91.

$$D_{pe,pld} = \hat{a}_d \cdot (p_e - p_d) \quad \text{Eq. 91}$$

Para obter C^+ e C^- é necessário executar os seguintes passos: Definimos $p1$ e $p2$ como os pontos centrais das superfícies planas do cilindro obtido removendo as extremidades esféricas do esferocilindro, sendo $p1$ o ponto na direção de \hat{a}_e e o ponto $p2$ como sendo na direção oposta. Obtemos $p1$ e $p2$ com as equações 92 e 93.

$$p1 = p_e + a_e \quad \text{Eq. 92}$$

$$p2 = p_e - a_e \quad \text{Eq. 93}$$

Estabelecemos ainda um passo adicional: Se a distância não absoluta entre $p1$ e o plano for menor do que a distância não absoluta entre $p2$ e $p1$, invertemos a notação, na forma $p2, p1 \rightarrow p1, p2$. Destacamos que a distância não absoluta entre um ponto e um plano definido por um ponto e um vetor é a distância em que, se o ponto estiver do lado do plano no sentido inverso do vetor do plano, a sua distância será um valor negativo.

Para facilitar a construção do algoritmo, definimos a função $PER(i,j)$ que resulta no vetor unitário perpendicular aos vetores unitários i e j , que pode ser calculada conforme a Eq. 94.

$$PER(i, j) = \frac{i \times j}{\sqrt{1 - (i \cdot j)^2}} \quad \text{Eq. 94}$$

Definimos ainda os vetores unitários $v1$ e $v2$ que indicam a direção do menor caminho entre os pontos $p1$ ou $p2$ ao plano do disco que seja perpendicular ao vetor \hat{a}_e conforme as equações 95 e 96.

$$v1 = PER(\hat{a}_e, PER(\hat{a}_e, \hat{a}_d)) \quad \text{Eq. 95}$$

$$v2 = v1 \quad \text{Eq. 96}$$

Como $v1$ e $v2$ são vetores unitários, definimos os vetores $V1$ e $V2$ que tem como grandeza a distância entre os pontos $p1$ ou $p2$ e o plano do disco na direção do vetor. Os vetores $V1$ e $V2$ são definidos nas equações 97 e 98.

$$V1 = v1 \cdot \left(\frac{D_{p1,pld}}{\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - (\hat{a}_d \cdot v1)\right)} \right) \quad \text{Eq. 97}$$

$$V2 = v2 \cdot \left(\frac{D_{p2,pld}}{\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - (\hat{a}_d \cdot v2)\right)} \right) \quad \text{Eq. 98}$$

Por fim, tendo definido as variáveis acima, podemos obter C^+ e C^- utilizando os sistemas de equações abaixo.

Para C^+ :

$$\text{Se } D_{pe,pld} \geq 0 \text{ e } |V1| \geq r_e \text{ então } C^+ = 1 \quad \text{Eq. 99}$$

$$\text{Se } D_{pe,pld} \geq 0 \text{ e } |V1| < r_e \text{ então } C^+ = \frac{|V1|}{r} \quad \text{Eq. 100}$$

$$\text{Se } D_{pe,pld} < 0 \text{ e } D_{p1,pld} \geq 0 \text{ e } |V1| \geq r_e \text{ então } C^+ = 1 \quad \text{Eq. 101}$$

$$\text{Se } D_{pe,pld} < 0 \text{ e } D_{p1,pld} \geq 0 \text{ e } |V1| < r_e \text{ então } C^+ = \frac{|V1|}{r} \quad \text{Eq. 102}$$

$$\text{Se } D_{pe,pld} < 0 \text{ e } D_{p1,pld} < 0 \text{ e } |V1| \geq r_e \text{ então contato impossível} \quad \text{Eq. 103}$$

$$\text{Se } D_{pe,pld} < 0 \text{ e } D_{p1,pld} < 0 \text{ e } |V1| < r_e \text{ então } C^+ = \frac{-|V1|}{r} \quad \text{Eq. 104}$$

Para C^- :

Se $D_{pe,pld} < 0$ e $|V2| \geq r_e$ então $C^- = 1$ Eq. 105

Se $D_{pe,pld} < 0$ e $|V2| < r_e$ então $C^- = \frac{|V2|}{r}$ Eq. 106

Se $D_{pe,pld} \geq 0$ e $D_{p2,pld} \leq 0$ e $|V2| \geq r_e$ então $C^- = 1$ Eq. 107

Se $D_{pe,pld} \geq 0$ e $D_{p2,pld} \leq 0$ e $|V2| < r_e$ então $C^- = \frac{|V2|}{r}$ Eq. 108

Se $D_{pe,pld} \geq 0$ e $D_{p2,pld} > 0$ e $|V2| \geq r_e$ então contato impossível Eq. 109

Se $D_{pe,pld} \geq 0$ e $D_{p2,pld} > 0$ e $|V2| < r_e$ então $C^- = \frac{-|V2|}{r}$ Eq. 110

Tendo caracterizado a intersecção elipsoide do esferocilindro com o plano, podemos, considerando que tanto o elipsoide quanto o disco estão no mesmo plano, transferir o sistema de coordenadas tridimensional para um sistema bidimensional com o centro do elipsoide na origem, e o eixo maior do elipsoide como o eixo x. Para tal, devemos obter o ângulo entre o eixo maior do elipsoide e a linha formada entre o centro do elipsoide e o ponto central do disco.

Um vetor V3, paralelo ao eixo principal do elipsoide pode ser obtido através da Equação 111.

$$V3 = (p1 + V1) - p_p \quad \text{Eq. 111}$$

Tendo V3, podemos obter o valor do cosseno de Ψ , onde Ψ é o ângulo entre o eixo maior do elipsoide e a linha que conecta o centro do elipsoide e o centro do disco, através da Equação 112.

$$\cos(\psi) = \frac{V3 \cdot (p_d - p_p)}{|V3| \cdot |(p_d - p_p)|} \quad \text{Eq. 112}$$

No sistema bidimensional de coordenadas, o ponto central do disco p'_d é definido pela Equação 113.

$$p'_d = (x_d; y_d) = \left((|p_d - p_p|) \cos(\psi); (|p_d - p_p|) \sqrt{1 - \cos^2(\psi)} \right) \quad \text{Eq. 113}$$

Como temos os parâmetros da elipse cortada e as coordenadas do ponto central do disco, podemos proceder através dos seguintes passos, assumindo que as coordenadas em x dos cortes são $x^+ = A_p * C^+$ e $x^- = A_p * C^-$, e que a largura da elipse nas regiões de corte são definidas pelas

equações 114 e 115.

$$B^- = \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{(x^-)^2}{A_p^2}\right)}{B_p^2}} \quad \text{Eq. 114}$$

$$B^+ = \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{(x^+)^2}{A_p^2}\right)}{B_p^2}} \quad \text{Eq. 115}$$

Finalmente, as quatro condições abaixo devem ser consideradas para avaliar se há contato.

A – Se o centro do disco estiver dentro das elipses e dentro dos eixos de corte, ocorre contato.

B – Se o centro do disco estiver fora de elipse, mas o ponto mais próximo na elipse estiver entre os eixos de corte, existe contato se a distância entre o ponto mais próximo da elipse e p_d for menor do que r_d .

C – Se $x_d > x^+$, então existe contato se a distância entre o ponto p_d e o ponto $(x^+, 0) \leq B^+ + r_d$.

D – Se $x_d < x^-$, então existe contato se a distância entre o ponto p_d e o ponto $(x^-, 0) \leq B^- + r_d$.

3.2.3 Representação de cilindros como discos

3.2.3.1 Cálculo do volume excluído

Existe um modelo para a avaliação de contato entre cilindros retos (KODAM, 2010), no qual o cilindro é representado por dois discos e um anel, e o contato entre as seis possíveis combinações dos dois cilindros deve ser avaliada. Porém, essa possibilidade incorre em uma complexidade computacional maior do que avaliar o contato entre dois discos.

Uma forma de contornar esse aumento de complexidade é representar os cilindros retos de baixa razão de aspecto (cilindros “chatos”) como discos. Essa representação é embasada na observação empírica de que a percolação é uma função do volume excluído específico quando esse é um valor alto (PHILIPSE, 1996).

Dessa forma, é sugerido que, para simplificar o processo computacional, um cilindro reto com uma razão de aspecto baixa (raio maior do que comprimento) pode ser representado por um disco que tenha o mesmo volume excluído.

Para calcular a equivalência entre raios de cilindros e discos de mesmo volume excluído, foi utilizada a Equação 116, um caso específico da equação apresentada por (CHATERJEE, 2008) no qual ambos os cilindros possuem as mesmas dimensões.

$$V_{cil}^e(R, L) = \pi(3R^3 L + \pi R^3 + R L^2 + \pi R^2 L) \quad \text{Eq. 116}$$

O volume excluído de um disco pode ser obtido a partir do volume excluído de um cilindro aplicando o limite de L tendendo a zero na Equação 26, conforme apresentado na Equação 117.

$$V_{dis}^e(R) = \lim_{L \rightarrow 0} V_{cil}^e = \pi^2 R^3 \quad \text{Eq. 117}$$

A presença do parâmetro pi ao quadrado levanta suspeitas de erro na equação. Para averiguar essa possibilidade, foi feita uma estimativa para o volume excluído de dois discos, apresentada na Equação 118.

$$V_{dis}^e(R) = 8 R^3 \quad \text{Eq. 118}$$

Tendo em vista a discrepância entre os volumes excluídos obtidos pelas equações 117 e 118, foi realizada uma implementação em Python do algoritmo de contato entre discos, apresentado na página <https://github.com/Arenhart/Tese/blob/master/Anexo_B>.

Os resultados de 400 simulações nas quais 100.000 discos de orientação e posição aleatórias são comparados com um disco central fixo. A razão de discos que estão em contato com o disco central em relação ao total de discos adicionados, multiplicado pelo volume total no qual o ponto central do disco pode ser posicionado é o volume excluído do disco.

Para um disco de raio 1, os resultados obtidos foram uma média de 8,015 com um desvio padrão de 0,276, indicando que a equação mais provavelmente correta é a Equação 118 e não a Equação 117. Como a Equação 117 é obtida a partir da Equação 116, pode-se inferir que a Equação 116 também deve ser incorreta, trazendo a necessidade de se definir outra forma para obter o volume excluído.

3.2.3.2 Volume excluído entre um cilindro e um disco

Para se obter forma de substituir os cilindros por discos sem alterar o volume excluído da partícula, é necessário possuir uma forma de calcular esses volumes excluídos. O volume excluído do disco já foi determinado na seção anterior, sendo então necessário obter o volume excluído de um cilindro e um disco. Não foi encontrada uma solução fechada para esse volume excluído, e determinar tal solução está fora do escopo do presente trabalho. Como alternativa, foi levantado e executado um método para se obter uma solução aproximada do volume excluído utilizando técnicas numéricas. Esse método envolve os seguintes passos:

- 1 – Determinar a seção do cilindro contida no plano do disco, em função do ângulo e posição relativa do cilindro.

- 2 – Determinar computacionalmente a área excluída da seção do cilindro e do disco no plano do disco.

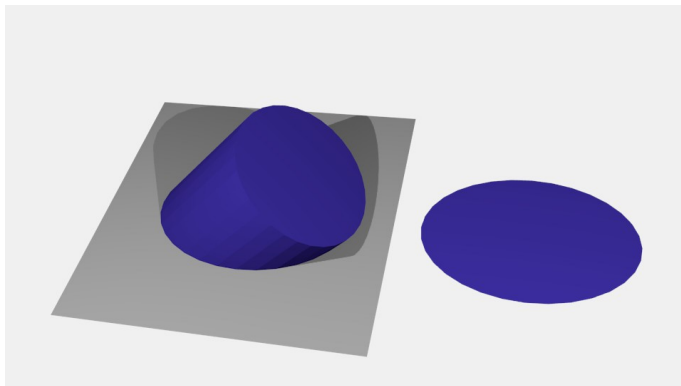
- 3 – Integrar a área excluída em relação à posição do disco no eixo central do cilindro para um ângulo arbitrário.

- 4 – Obter a média dos volumes excluídos para ângulos distribuídos uniformemente de 0 até $\pi/2$ radianos.

- 5 – Determinar qual o raio do disco que resultaria no mesmo volume excluído do que o cilindro em relação ao disco.

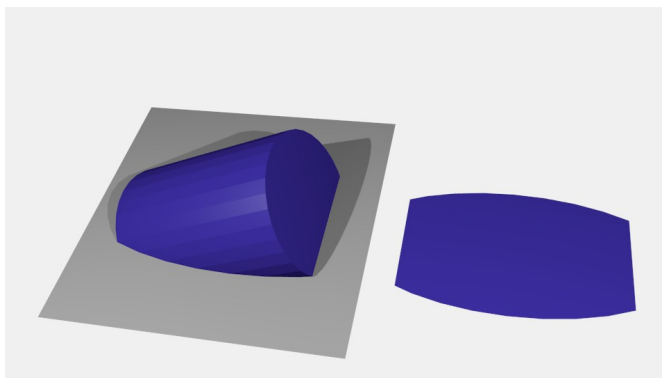
A primeira etapa exige determinar do objeto resultante da interseção do cilindro no plano do disco. A interseção entre um plano e um cilindro infinito é uma elipse, mas no caso de um cilindro finito, essa elipse pode estar cortada em até duas retas paralelas ao eixo menor da elipse, como exemplificado nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 – Exemplo de intersecção plano-cilindro que resulta em uma elipse



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 26 – Exemplo de intersecção plano-cilindro que resulta em uma elipse cortada



Fonte: Elaborada pelo autor

Em cada um dos casos, a área excluída é equivalente a toda a área dentro da elipse e até uma distância da elipse igual ao eixo menor desta. Para avaliar essa interação, foi criado um código computacional no qual é estabelecida uma área que seja a menor possível para conter o primeiro quadrante da elipse, na qual o centro da elipse está posicionado na origem. Essa área é subdividida em no mínimo 100.000 pontos espaçados regularmente, e então é verificado se cada um dos pontos está dentro da área excluída. O código está disponível na página <https://github.com/Arenhart/Tese/blob/master/Anexo_C>.

Para o caso da elipse inteira, pode-se utilizar o método descrito por (ESTALELLA, 2012) para obter a menor distância entre um ponto e uma elipse. Se a distância for menor do que o raio do círculo ou o ponto estiver dentro da elipse, considera-se que o ponto faz parte da área excluída. A área excluída total é obtida utilizando a Equação 117.

$$A_e = \frac{T_d}{T_t} \cdot (2B) \cdot (A+B) \quad \text{Eq. 117}$$

Onde

T_d é o total de pontos dentro da área excluída,

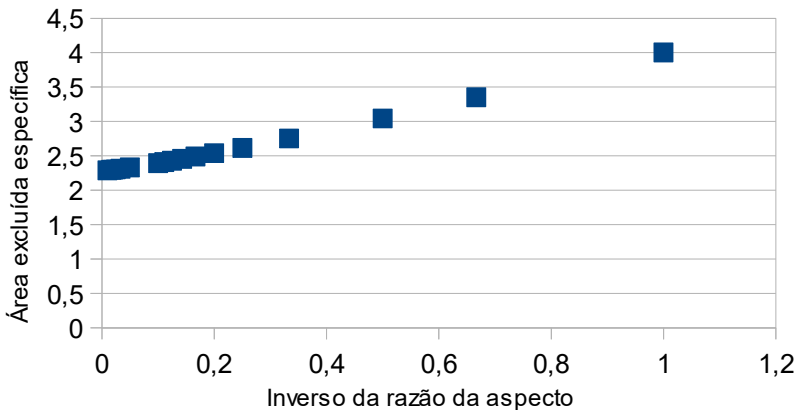
T_t é o total de pontos,

B é o meio-eixo menor da elipse, e

A é o meio-eixo maior da elipse.

Foram realizadas simulações para razões de aspecto com valores variando entre 1 e 100, onde a razão de aspecto é definida como A/B . Os resultados de área excluída específica em função do inverso da razão de aspecto são apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Área excluída específica em função do inverso da razão de aspecto de uma elipse e um círculo de raio igual ao eixo menor da elipse



Fonte: Elaborada pelo autor

É importante notar que, apesar de ser possível levantar a observação de que uma reta não seja o modelo ideal para ajustar aos dados, pois existe uma leve curvatura observável, o intervalo representado no eixo das ordenadas é de 0 a 1. Esse intervalo representa todo o domínio da função, pois o inverso da razão de aspecto B/A é

sempre menor ou igual a 1, devido ao fato de B ser o meio-eixo menor. Dessa forma, não ocorre extrapolação dos dados a partir da reta ajustada, apenas interpolação. A área excluída aproximada de um círculo e uma elipse sem corte pode então ser representado pela Equação 120.

$$A_e \approx A \cdot B \cdot \pi \cdot \left(\frac{1,7}{R} + 2,23 \right) \quad \text{Eq. 120}$$

Quando se considera a elipse cortada, é necessário utilizar um cálculo mais complexo. Definimos o corte como sendo a razão entre a distância entre o dentro da elipse e o valor de x onde a elipse é cortada, dividido pelo meio-eixo maior da elipse. Dessa forma, se $C = 1$ significa que a elipse não é cortada, e se $C = 0$ significa que a elipse é cortada na origem. Caso o corte remova a parte externa em relação ao centro da elipse (corte externo), definimos o ponto (p,q) onde a linha de corte intersecta a elipse. Reiteramos ainda que os meio-eixos menores e maiores são representados, respectivamente, por B e A, e que o círculo tem raio igual a B. Nesse caso, devem-se considerar 4 possibilidades diferentes ao se verificar se um ponto (x,y) está dentro da área excluída.

1 – O ponto está dentro da elipse: O ponto está dentro da área excluída se x for menor do que p, ou se for maior do que p mas menor do que p + B.

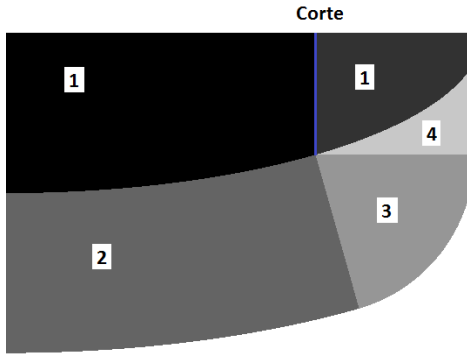
2 – O ponto na elipse mais próximo do ponto (x,y) não está cortado: o ponto está dentro da área excluída se a distância entre o ponto (x,y) e a elipse for menor do que B.

3 – y é maior do que q: O ponto está dentro da área excluída se a distância entre (x,y) e (p,q) for menor do que B.

4 – y é menor do que q: o ponto está dentro da área excluída se x-p for menor do que B.

A Figura 28 exemplifica a área excluída de um quadrante de uma elipse de razão de aspecto 3 cortada em 65% do seu eixo maior, com os 4 casos diferenciados.

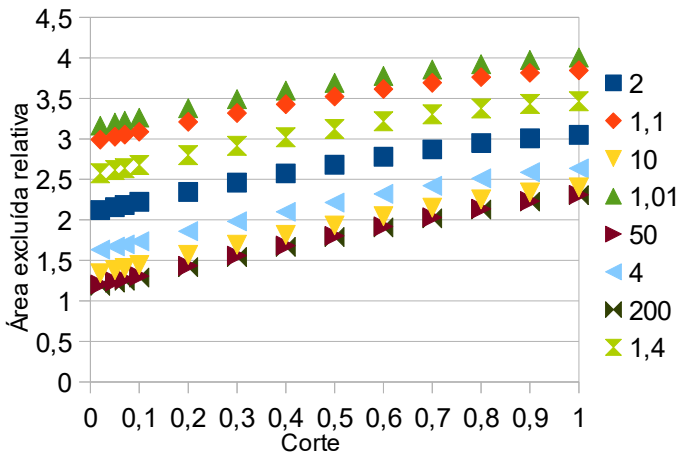
Figura 28 – Área excluída de uma elipse com corte externo e um círculo.



Fonte: Elaborada pelo autor

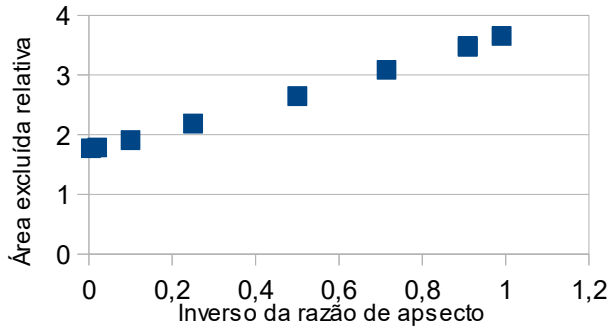
Foram realizadas simulações variando a razão de aspecto da elipse e o valor do corte. Os resultados obtidos são normalizados como área excluída relativa (e não específica), sendo a razão entre a área excluída da elipse cortada e a área da elipse sem corte. Os resultados são apresentados em forma de gráfico na Figura 29.

Figura 29 – Relação entre área excluída, corte e razão de aspecto



Fonte: Elaborada pelo autor

As áreas das curvas obtidas por interpolação em função da razão de aspecto são apresentadas na figura 30.

Figura 30 – Área excluída relativa em função do inverso da razão de aspecto

Fonte: Elaborada pelo autor

Com efeito, a partir dos ajustes das duas funções podemos obter um valor aproximado para a área excluída média de uma elipse com um corte externo entre 0 e 1 pode ser expressa pela Equação 121.

$$\int_0^1 A_e^{ce} dC \approx \pi A B \cdot \left(\frac{1,92}{R} + 1,73 \right) \quad \text{Eq. 121}$$

Por outro lado, quando consideramos o caso em que o corte remove a parte interna em relação ao eixo menor da elipse (corte interno), é necessário utilizar outro cálculo. Para essa situação, são consideradas as seguintes possibilidades, considerando novamente que a linha de corte intersecta a elipse no ponto (p,q):

1 – O ponto está dentro da elipse: O ponto está dentro da área excluída se x for maior do que p.

2a – O ponto está dentro da elipse, x é menor do que p e y é menor do que q: O ponto está dentro da área excluída se p - x for menor do que B.

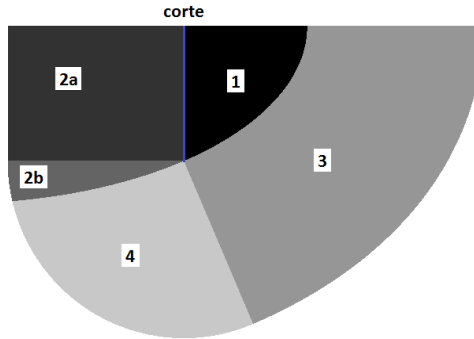
2b – O ponto está dentro da elipse e y é maior do que q: O ponto está dentro da área excluída se a distância entre (x,y) e (p,q) for menor do que B.

3 – O ponto mais próximo da elipse não está cortado: o ponto está dentro da área excluída se a menor distância entre o ponto (x,y) e a elipse for menor do que B

4 – O ponto mais próximo da elipse está cortado: o ponto está dentro da área excluída se a menor distância entre o ponto (x,y) e o ponto (p,q) for menor do que B

Os cinco casos são apresentados na Figura 31.

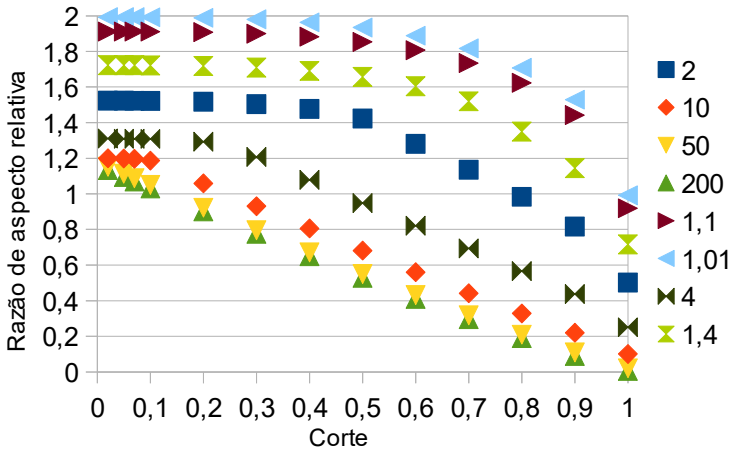
Figura 31 – Área excluída de um círculo e uma elipse com um corte interno



Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados de simulação de área excluída para diferentes razões de aspecto são apresentados na Figura 32.

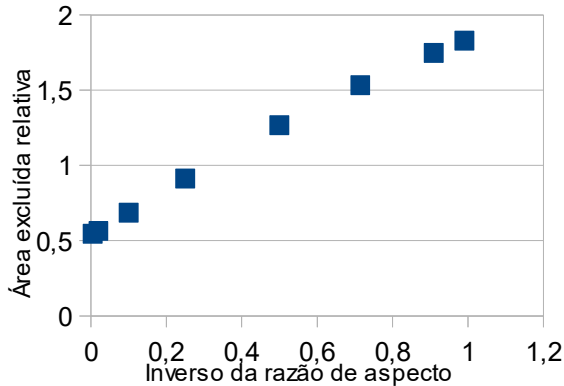
Figura 32 - Razão de aspecto relativa em função do corte, para diferentes razões de aspecto



Fonte: Elaborada pelo autor.

O mesmo procedimento de interpolação foi aplicado, obtendo os resultados apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Área excluída relativa com corte interno em função do inverso da razão de aspecto



Fonte: Elaborada pelo autor

Dessa forma, a área excluída entre um círculo e uma elipse com um corte interno pode ser aproximado com a Equação 122.

$$\int_0^1 A_e^{ci} dC \approx \pi AB \cdot \left(\frac{1,32}{R} + 0,56 \right) \quad \text{Eq. 122}$$

Por fim, podemos determinar que o volume excluído de um segmento de cilindro e um círculo em função do ângulo entre os eixos centrais dos dois objetos ρ , pode ser definido pela Equação 123.

$$V_e(\rho) = A_e \cdot (l^I + l^{IIII}) - l^{IIII} \cdot \left(\left(\int_0^1 A_e dC - \int_0^1 A_e^{ce} dC \right) + \left(\int_0^1 A_e dC - \int_0^1 A_e^{ci} dC \right) \right) \quad \text{Eq. 123}$$

Onde,

$$R = A = \frac{2}{\text{sen}(\rho)}$$

$$r = B = 1$$

$$l^I = h \cdot \text{sen}(\rho)$$

$$l^{IIII} = 2r \cdot \cos(\rho)$$

$$l'' = \frac{l^{IIII} - l^I}{2}$$

e h é o comprimento do cilindro.

Substituindo as Equações 121 e 122, a Equação 123 pode ser reescrita como a Equação 124:

$$V_e(\rho) \approx \left(1,7\pi + \frac{\pi \cdot 4,46}{\text{sen}(\rho)} \right) \cdot (h \cdot \text{sen}(\rho) - 2 \cdot \cos(\rho)) + \text{Eq. 124}$$

$$+ 2 \cos(\rho) \cdot \left(3,24\pi + \frac{4,56 \cdot \pi}{\text{sen}(\rho)} \right)$$

Como existe um volume excluído definido para qualquer ângulo ρ , a função deve ser determinável para qualquer valor de ρ entre 0 e $\pi/2$. Isso não ocorre, pois se $\rho = 0$ ocorre uma divisão por zero. Para que essa divisão não ocorra, as constantes 4,46 e 4,56 deveriam ser iguais.

A divergência pode ter ocorrido devido às aproximações necessárias em decorrência dos métodos numéricos utilizados. Para que a Equação 124 seja utilizável, foi feita uma correção na qual as duas constantes foram substituídas pela média entre elas, resultando na Equação 125.

$$V_e(\rho) \approx \left(1,7\pi + \frac{\pi \cdot 4,51}{\text{sen}(\rho)} \right) \cdot (h \cdot \text{sen}(\rho) - 2 \cdot \cos(\rho)) + \text{Eq. 125}$$

$$+ 2 \cos(\rho) \cdot \left(3,24\pi + \frac{4,51 \cdot \pi}{\text{sen}(\rho)} \right)$$

A partir da Equação 125, é possível obter o volume excluído médio independente do ângulo entre partículas, integrando a equação em função de ρ de 0 até $\pi/2$ e dividindo por $\pi/2$, o que resulta na Equação 126.

$$\overline{V_e}(h) \approx 17,57 \cdot h + 6,16 \quad \text{Eq. 126}$$

O fator de multiplicação do raio pode ser obtido resolvendo a Equação 127.

$$V_e^{d-} \cdot \frac{\overline{V_e}(h)}{V_e(0)} = V_e^{d+} \quad \text{Eq. 127}$$

Que resulta na Equação 128.

$$\frac{R'}{R} \approx \sqrt[3]{1 + 2,85 \cdot Ra} \quad \text{Eq. 128}$$

Onde

$\frac{R'}{R}$ é o fator de conversão do cilindro em um disco, e

Ra é a razão de aspecto do cilindro.

Dessa forma, um cilindro tridimensional de razão de aspecto h e raio r pode ser convertido em um disco bidimensional de raio igual a r vezes o fator da Equação 128 preservando o seu volume excluído.

3.2.4 Considerações para percolação no espaço contínuo

3.2.4.1 Métodos de acomodação

Como foi apresentado na revisão bibliográfica, existem na literatura dois métodos para implementar o modelo de núcleo rígido, o modelo de reposicionamento e o modelo de deslocamento. Como o modelo de reposicionamento foi considerado insuficiente para representar a situação física da percolação, o modelo de deslocamento foi escolhido.

A primeira implementação do método de deslocamento se provou impróprio, pois em simulações 3000 esferas ou mais, com elevada frequência, de aproximadamente uma vez para cada três simulações, a etapa de acomodação entra em um laço interminável.

Foi necessário portanto levantar um método alternativo para realizar a acomodação das partículas. A hipótese sugerida se baseou na observação do processo de acomodação de brita depositada em uma superfície plana: A medida em que uma brita cai, se ela entrar em contato com uma ou mais britas, todas se deslocam simultaneamente em uma direção aproximada à do vetor resultante da soma dos vetores de diferença de posição dos centros dos objetos, sendo que, quando britas de tamanho diferente se encontram, as pedras menores se deslocam mais rápido do que as maiores, proporcionalmente à sua massa. Um detalhe importante dessa acomodação é que o deslocamento não ocorre de forma imediata, mas ao longo de um período de tempo, de forma que a direção do deslocamento de cada brita vai sendo alterada a medida que as britas entram e saem de contato umas com as outras.

Esse processo então foi adaptado em um algoritmo de deslocamento gradual. Nesse algoritmo, em cada etapa todas as partículas são avaliadas por contato com outras partículas e as fronteiras

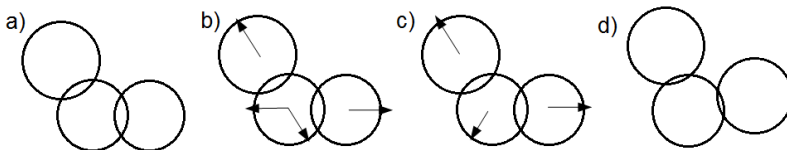
do espaço de simulação. Para cada contato, um vetor de orientação equivalente à distância entre as duas partículas ou a partícula e a fronteira, multiplicado pela razão entre o volume da partícula em relação à soma do volume das duas partículas é adicionado a uma lista individual para cada partícula. Quando todas as partículas são verificadas, todos os vetores de uma mesma partícula são somados em um único vetor resultante. Então cada partícula sofre um deslocamento igual à metade do vetor resultante multiplicado por um valor de passo menor do que 1.

Quanto maior for o valor de passo, mais rápida será a acomodação, mas também mais próximo será o método do deslocamento instantâneo, e portanto maior a chance de ocorrer um laço interminável. Durante todas as simulações foi utilizado um valor de passo de 0,5 sem que em nenhum momento ocorresse um laço interminável na acomodação das partículas.

É importante destacar que, como cada deslocamento é uma fração da distância de interpenetração entre as partículas, seria necessário um número infinito de iteração para que as partículas deixassem de se sobrepor no modelo de núcleo rígido. Por essa razão, o modelo de acomodação gradual é apropriado apenas para o modelo de núcleo rígido com concha macia, apesar de que o tamanho da concha macia pode ser arbitrariamente pequeno, podendo representar, por exemplo, a distância de tunelamento ou a capacidade de duas partículas se deformar ou acomodar.

As etapas de execução do método de acomodação gradual são ilustradas na Figura 34.

Figura 34 - Exemplificação de uma iteração do processo de acomodação gradual: a) estado inicial; b) as distâncias de interpenetração de cada partícula é calculado e adicionado em uma lista da partícula; c) partículas com mais de um vetor de deslocamento têm os vetores somados; d) Cada partícula é deslocada pelo seu vetor de deslocamento multiplicado pelo valor de passo



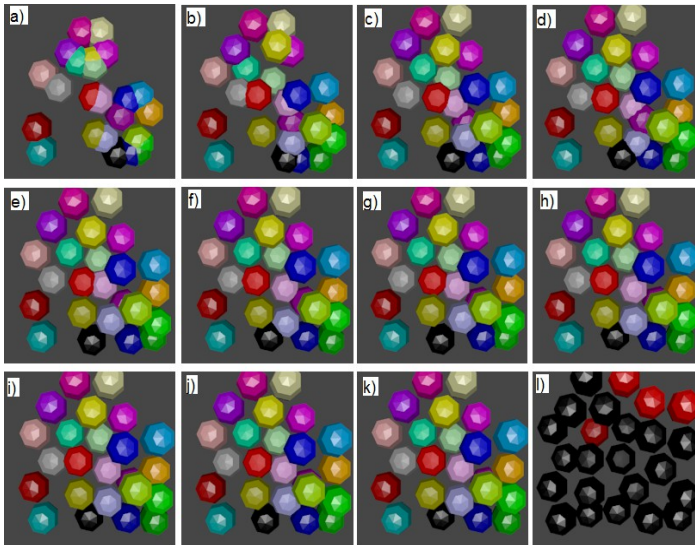
Fonte: Elaborado pelo autor

Inicialmente, o método demonstrou-se funcional, porém o tempo necessário para que ocorresse a acomodação foi inviável. Enquanto o método de acomodação instantânea, quando concluído, realizava a acomodação de um sistema com 2000 esferas em 120 segundos em um

determinado computador, o método de acomodação gradual, no mesmo computador, realizava a acomodação de 300 partículas em aproximadamente 780 segundos. Devido a natureza exponencial dos algoritmos envolvendo contatos entre partículas, não seria possível realizar a acomodação gradual de sistemas com 2000 partículas, tornando o método inferior à acomodação instantânea, a menos que uma forma de acelerar esse processo fosse encontrada.

A Figura 35 ilustra o processo de acomodação gradual.

Figura 35 - Processo de acomodação gradual para esferas de núcleo rígido e concha macia



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.4.2 Lista de células ligadas

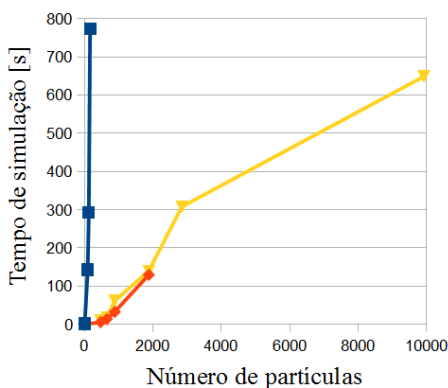
Entre os métodos descritos para melhorar a eficiência da detecção de contato, foi escolhido o de lista de células ligadas, pois não afeta a representatividade da simulação e é de fácil implementação.

Duas considerações tiveram que ser levantadas para a sua implementação em relação ao tamanho das células: simulação de compósitos com múltiplas partículas e a polidispersão do tamanho das partículas. As soluções utilizadas foram sempre utilizar como parâmetro para determinação do tamanho da célula a maior dimensão da maior partícula, e para o caso de partículas polidispersas é utilizado como valor efetivo das geometrias da partícula o limite superior do intervalo

de confiança de 95% de confiabilidade da distribuição do tamanho da partícula.

A implementação do método das listas de células ligadas apresentou uma melhora significativa no tempo de execução do código de acomodação, conseguindo realizar uma simulação com 10000 partículas em 660 segundos na mesma máquina. A Figura 36 apresenta uma comparação entre os três métodos de acomodação: Acomodação imediata, acomodação gradual sem células ligadas e acomodação gradual com células ligadas.

Figura 36 – Tempo de simulação em função do número de esferas simuladas.
Laranja: Acomodação imediata, Azul: acomodação gradual sem células ligadas;
Amarelo: acomodação gradual com células ligadas



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.4.3 Método das caixas envelopantes dinâmicas

É importante destacar que as comparações apresentadas na Figura 36 são feitas apenas com esferas de tamanho iguais. Como foi mencionado, quando existem partículas de tamanhos em escalas muito distintas, eficiência do método das células ligadas é reduzida, pois o número de partículas em cada célula acaba se tornando muito elevado.

Essa perda de eficiência foi constatada durante as execuções do código de simulação. Mesmo utilizando o método das células ligadas, o tempo de execução de simulações com partículas de tamanho muito distinto se tornava proibitivo, por exemplo quando a diferença entre as maiores dimensões de cada partícula se tornava maior do que dez vezes, para manter o tamanho do volume representativo igual a dez vezes a maior dimensão da maior partícula, mesmo depois de dias de execução o

simulador não terminava as suas iterações.

Segundo BIN (2012), essa perda de eficiência devido aos tamanhos diferentes pode ser compensada utilizando um método que ele denomina de lista do vizinho mais próximo, além de definir as células, as partículas são limitadas pelas suas caixas envelopantes, que são a menor caixa retangular com os eixos alinhados com o eixo do sistema de coordenadas que contém completamente o objeto.

Como esse sistema proposto por BIN (2012) ainda necessita das células, ele continua sensível à perda de eficiência por partículas de tamanhos diversos, foi proposto e desenvolvido um método alternativo dentro das atividades da presente tese.

O método alternativo, cujo nome escolhido foi método das Caixas Envelopantes Dinâmicas (CED), consiste em detectar diretamente quais partículas têm suas caixas envelopantes sobrepostas sem realizar a divisão do volume representativo em células e nem realizar testes entre pares arbitrários de células. As etapas do método são descritas a seguir.

1 – Toda partícula tem os limites da sua caixa envelopante calculados.

2 – Os seguintes passos são realizados individualmente para cada um dos três eixos.

3 – Para cada partícula, são adicionados dois pares de dados a uma lista, cada par consiste no valor da posição de um dos dois limites da caixa envelopante no eixo atual, e o índice da partícula.

4 – A lista com pares de dados é ordenada em função do valor da posição no eixo.

5 – Os pares de dados da lista são iterados sobre, e uma lista de índices abertos é mantida, quando um par de dados tiver um índice que não está na lista de índices abertos, o índice é adicionado à lista de índices abertos. Se o índice já estiver na lista, então ele é removido da lista e em uma terceira lista são adicionados pares de dados com as possíveis combinações do índice removido com os outros índices da lista.

6 – As etapas 3-5 são repetidas para os eixos faltantes.

7 – é obtida a interseção das três listas de pares de índices dos três eixos, e então a função de detecção de contato é executada sobre os pares dessa lista resultante.

Adicionalmente, para verificar se o método detecta todos os possíveis contatos, é feita uma etapa adicional. Uma variável iniciada em zero é incrementada sempre que um contato é detectado pelo produto dos índices das duas partículas em contato. Quando dois métodos não avaliam o contato das mesmas partículas, eles retornam valores diferentes, mesmo que o número de contatos seja igual.

O termo “dinâmico” do modelo se deve à possibilidade de passar os

valores dos limites da caixa envelopante para a lista em cada eixo não como um valor fixo, mas sim como uma referência ao valor calculado na própria célula. Dessa forma, quando as partículas forem movidas, como é o caso nas simulações de núcleo rígido, não é necessário construir uma nova lista, basta recalculá-la em cada uma das partículas, e então reordenar a lista, que estará em quase ordenada, tornando o método de ordenação mais rápido.

Para avaliar a eficiência desse método, foi implementado um código simples que compara a performance dos métodos de comparação de todos os pares de partículas, o método de células ligadas e o método das caixas envelopantes dinâmicas. Os dados gerados são apresentados na Tabela 2 e o código está disponível na página <https://github.com/Arenhart/Tese/blob/master/Anexo_K>.

Tabela 2 – Tempos de execução dos três métodos de verificação de contato para esferas com raios distintos

Esferas raio 1

Esferas:	100	1000	10000	20000
Simples	0,0136618459	1,3365384701	149,18220711	596,72882844
Células ligadas	0,0041130522	0,0438858748	0,6107346027	0,8875904583
CED	0,0041371217	0,1623541292	11,998859737	25,546837309

Esferas de raio 1 e 5

Esferas:	50-2	500-20	5000-200	10000-400
Simples	0,0037149731	0,364581168	37,435601663	158,50954819
Células ligadas	0,0049840934	0,292381104	5,6026786058	9,8250461637
CED	0,0026091527	0,0587320709	3,0083112797	9,150469376

Esferas de raio 1 e 10

Esferas:		500-5	5000-50	10000-100
Simples		0,3400521344	46,206347952	159,64545226
Células ligadas		0,4013905216	28,64966483	114,89738359
CED		0,0556901531	3,0774515966	12,892353307

Esferas de raio 1 e 100

Esferas:			5000-5	10000-10
Simples			36,666528085	167,44554918
Células ligadas			48,345060135	206,99105213
CED			2,6729616172	11,352105536

Fonte: Elaborada pelo autor

Os tamanhos dos volumes representativos foram escolhidos de forma que o volume total das esferas seja próximo a 30%. Nota-se que o método CED foi mais rápido do que o método simples em quase todos os casos, mas inferior ao das células ligadas quando são adicionadas apenas células de raio 1. Porém, a medida que são adicionadas esferas

de raio diferente e a diferença entre os raios das duas partículas aumenta, o método CED torna-se mais eficiente do que o método das células, podendo ter tempos de execução de até 1/20 do tempo desse, demonstrando que para situações multiescalares o método CED pode ser mais apropriado.

É importante destacar porém que o método CED apresentou uma limitação significativa em relação ao uso de memória. Ao montar a lista de pares de índices em cada eixo, quando a simulação era feita com mais de 20.000 partículas com frequência era ultrapassado o limite de memória disponível no computador, interrompendo prematuramente a simulação. Isso se deve à natureza combinatória desses pares de dados. Para poder utilizar o método CED para quantidades maiores de partículas, será necessário estabelecer outra forma de trabalhar com esses pares de dados que não envolva o seu armazenamento completo em listas antes da operação de intersecção.

3.2.5 Condutividade e piezoresistividade

3.2.5.1 Modelo de tortuosidade

Como descrito na revisão bibliográfica, a distância de tunelamento entre partículas e o coeficiente de Poisson são relacionados com a resposta piezoresistiva dos compósitos condutores. Para essa relação, foi desenvolvido um modelo para verificar se essas duas propriedades podem ser utilizadas para prever a piezoresistividade, e mais especificamente a transição de piezoresistividade negativa para positiva.

O princípio fundamental do modelo é que a variação da resistividade do compósito se dá devido à variação da distância entre partículas condutoras, e essa variação depende da inclinação entre a direção de contato de cada partícula e o eixo na qual a tensão é aplicada.

Como forma de quantificar esses caminhos, é definida uma variável denominada tortuosidade, que representa uma estimativa da razão entre a distância percorrida pela corrente elétrica em um compósito e o comprimento do compósito. Para representar a tortuosidade é escolhida a letra T.

Em um primeiro modelo, é considerada a tortuosidade em um compósito representado por um retículo de percolação por ligação. Para um sítio arbitrário que faça parte da rede condutora existe uma chance igual θ de que exista um sítio condutor adjacente na direção de percolação, uma chance igual a $1-(1-\theta)^2$ de que exista ao menos um sítio

em uma direção perpendicular à direção de percolação, e uma chance igual a θ de que exista um sítio em uma direção oposta a direção de percolação.

Se o compósito percolar, assume-se que para todos os sítios ao menos uma das três possibilidades é verdadeira. Adicionalmente, considera-se que a corrente forma caminhos auto-evitável, e que segue sempre preferencialmente pelos caminhos mais próximos a direção do campo de tensão elétrica. Dessa forma, as probabilidades de uma carga seguir em uma determinada direção são definidas como:

$$\begin{aligned} \text{Direção do campo de tensão elétrica:} & P1 = \theta \\ \text{Direção perpendicular ao campo de tensão elétrica:} & P2 = (1-\theta)*(1-(1-\theta)^2) \\ \text{Direção inversa ao campo de tensão elétrica:} & P3 = (1 - (\theta+(1-\theta)*(1-(1-\theta)^2)))*\theta \end{aligned}$$

Para obter a tortuosidade, calculamos antes dois parâmetros intermediários, o percurso longitudinal e o percurso transversal.

O percurso longitudinal é obtido através de P1 e P3. Considerando apenas os passos no sentido longitudinal, na direção de percolação e na direção inversa, para cada passo na direção de percolação, o número de passos dados na direção oposta é igual a P3/P1, de forma que, em média, para cada passo na direção de percolação, o deslocamento efetivo é $(1 - P3/P1)$ e a distância percorrida é $(1 + (P3/P1))$. Definimos assim o percurso longitudinal na Equação 129.

$$\tau_l = \frac{1 + (P3/P1)}{1 - (P3/P1)} = \frac{P1 + P3}{P1 - P3} \quad \text{Eq. 129}$$

O percurso transversal pode ser obtido considerando que, para cada sítio percorrido longitudinalmente, a chance de um sítio ser percorrido transversalmente é igual à razão entre a chance de ocorrer um deslocamento transversal e a chance de ocorrer um deslocamento longitudinal, de forma que podemos definir o percurso longitudinal como na Equação 130.

$$\tau_t = \tau_l \cdot \frac{P2}{P1 + P3} \quad \text{Eq. 130}$$

Por fim, a tortuosidade, pode ser obtida somando τ_l e τ_t , conforme a Equação 131.

$$T = \tau_l + \tau_t \quad \text{Eq. 131}$$

Para verificar a aplicabilidade das equações 129 e 130, algumas condições de contorno são avaliadas. Quando θ tende a zero, P1 deve tender a P3, pois a medida que não existam possibilidades de deslocamento, a regra de preferência de deslocamento se torna irrelevante. Adicionalmente, se P1 tender a P3, τ_l deve tender a infinito, pois se ambas as possibilidades forem iguais, o deslocamento médio deve ser nulo, de forma que o caminho nunca percola. Quando θ tende a um, P1 deve tender a 1 e P3 deve tender a zero, pois sempre haverá a possibilidade de seguir na direção de diferença de potencial. Por esse mesmo motivo, P2 e τ_l devem tender a zero quando θ for igual a 1.

$$\begin{aligned}\lim_{\theta \rightarrow 0^+} P3 &= (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))) \cdot \theta \\ \lim_{\theta \rightarrow 0^+} P3 &= (1 - ((1) \cdot (1 - (1)^2))) \cdot \theta && \text{Eq. 132} \\ \lim_{\theta \rightarrow 0^+} P3 &= 1 \cdot \theta = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lim_{\theta \rightarrow 0^+} P1 &= \theta = 0 \\ \lim_{\theta \rightarrow 0^+} P1 &= \lim_{\theta \rightarrow 0^+} P3 && \text{Eq. 133}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lim_{\theta \rightarrow 0^+} \tau_l &= \frac{P1 + P3}{P1 - P3} = \frac{\theta + (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))) \cdot \theta}{\theta - (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))) \cdot \theta} \\ \lim_{\theta \rightarrow 0^+} \tau_l &= \frac{\theta \cdot (1 + (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))))}{\theta \cdot (1 - (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))))} \\ \lim_{\theta \rightarrow 0^+} \tau_l &= \frac{(1 + (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))))}{(1 - (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))))} = \frac{1 + 1}{1 - 1} \\ \lim_{\theta \rightarrow 0^+} \tau_l &= \infty\end{aligned}$$

Eq. 134

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} P1 = \theta = 1 \quad \text{Eq. 135}$$

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} P3 = (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))) \cdot \theta$$

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} P3 = (1 - 1) \cdot \theta = 0$$

Eq. 136

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} P2 = (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2) = 0 \cdot 1 = 0 \quad \text{Eq. 137}$$

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} \tau_t = \tau_i \cdot \frac{P2}{P1 + P3} = \frac{(1 + (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))))}{(1 - (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2))))} \cdot \frac{(1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2)}{\theta + (1 - (\theta + (1 - \theta) \cdot (1 - (1 - \theta)^2)))}$$

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} \tau_t = \frac{1}{1} \cdot \frac{0 \cdot 1}{1 + 0} = \frac{0}{1} = 0$$

Eq. 138

As equações 132-138 confirmam as condições de contorno estabelecidas.

Deve-se destacar que esse modelo de previsão de tortuosidade possui algumas limitações quando comparado à situação real.

A primeira limitação se deve ao modelo desconsiderar a possibilidade do caminho condutor se deslocar para fora do volume do compósito, tanto nas laterais quanto na base.

A segunda limitação é referente ao fato de que o modelo desconsidera a possibilidade de um caminho cruzar a si mesmo, o que leva a caminhos efetivos mais curtos em uma situação real. Seria possível ampliar o modelo para compensar a primeira limitação, mas os caminhos auto-evitáveis são normalmente avaliados apenas por simulação, de forma que a existência de uma solução analítica não é garantida.

Os valores de τ_1 , τ_t e T podem ser utilizados para estimar a resposta piezoresistiva. Como descrito anteriormente na Equação 23, a resistência de tunelamento entre partículas pode ser aproximada como uma potência de base dez da distância de tunelamento. Dessa forma, a variação média das resistências dos contatos longitudinais e dos contatos transversais pode ser estimados pelas equações 139 e 140 respectivamente.

$$\delta R_l = 10^{Bs - \varepsilon} \quad \text{Eq. 139}$$

$$\delta R_l = 10^{Bs\varepsilon\nu} \quad \text{Eq. 140}$$

Onde

B é o coeficiente de ajuste da resistência de tunelamento,

R é a resistência de tunelamento, e

ε é a deformação compressiva longitudinal.

ν – o coeficiente de Poisson

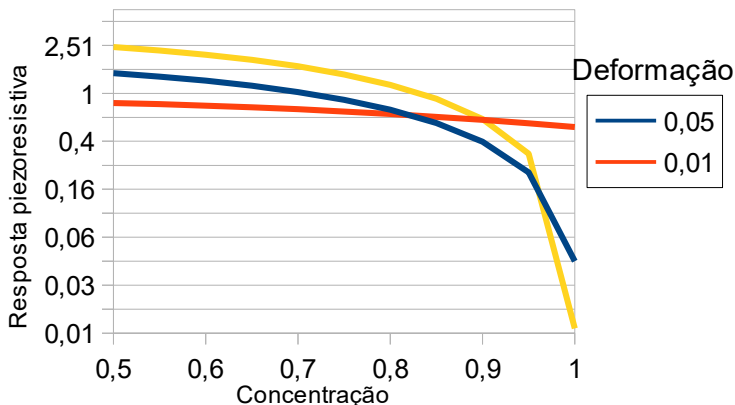
Com as equações 139-140, é possível definir uma estimativa da resposta piezoresistiva com a Equação 141

$$\delta R_{pzr} = \frac{\tau_l}{T} \cdot \delta R_l + \frac{\tau_t}{T} \cdot \delta R_t \quad \text{Eq. 141}$$

A Equação 141 não leva em consideração a distribuição de distância entre partículas e portanto não se espera que os valores absolutos de condutividade sejam apropriados para utilização como modelo *ab initio*, porém a função do modelo é averiguar o comportamento geral, e principalmente a transição de piezoresistividade negativa e positiva.

Utilizando a Equação 141 e selecionando valor de coeficiente de Poisson de 0,4, distância média entre partículas de 28 Å e coeficiente B igual a 1, foram calculadas as respostas piezoresistivas para diversas concentrações de sítios condutores e três compressões diferentes, apresentadas na Figura 37.

Figura 37 – Resposta piezoresistiva em função da concentração para diferentes valores de compressão: linha laranja: 1% de compressão, linha azul: 5% de compressão, linha amarela: 10% de compressão



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 37 apresenta todos os fenômenos esperados para a resposta piezoresistiva: mudança de resposta positiva para negativa com aumento da concentração e mudança de resposta positiva para negativa com aumento da compressão (na faixa de concentração de 75% a 80%), indicando que modelos baseados em percolação por tunelamento e deformação com coeficiente de Poisson são apropriados para abordar esse comportamento dos materiais.

3.2.6 Simulação da condutividade com retículos quadrados

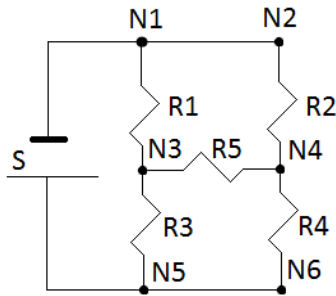
O modelo da seção 4.4.1 demonstra a viabilidade de utilizar os conceitos de percolação por tunelamento e de deformação com coeficiente de Poisson no desenvolvimento de modelos para condutividade e piezoresistividade, porém ele fornece valores de variação de condutividade, e não uma previsão da condutividade absoluta do compósito. Dessa forma, é necessário desenvolver outro método para fazer essa previsão, levando em consideração a distribuição de contatos com resistências diversas em uma rede de percolação.

Para esse fim, foi mantido o modelo de uma rede bidimensional quadrada de percolação, mas em um método onde são atribuídos valores para cada uma dessas resistências, e então a resistência equivalente dessa rede é avaliada. Os valores de resistência são atribuídos assumindo uma distribuição uniforme da distância entre partículas e então aplicando a Equação 19 de condutividade aproximada em função da distância de tunelamento.

Com a rede construída, as leis de Kirchoff são utilizadas para resolver a corrente que passa pela rede de resistências para uma tensão unitária e então obter a resistência equivalente do sistema.

A Figura 38 exemplifica uma rede resistências. Para o presente trabalho, denominamos essa uma rede de ordem $Z = 2$, pois é o número de resistências por aresta da rede se contarmos apenas as resistências paralelas à tensão.

Figura 38 - Rede de resistências com $Z=2$



Fonte: Elaborada pelo autor

Para exemplificar a resolução dessa rede, podem ser aplicadas as leis de Kirchoff nos nós N3 e N4, e nos caminhos N5-N3-N1-N5, N6-N4-N2-N5 e N5-N3-N4-N2-N5. Assumindo para esse exemplo $R1 = R2 = R3 = R4 = R5$, são obtidas as seguintes equações:

$$\frac{V3}{R} - \frac{V5}{R} - \frac{V1}{R} = 0 \quad \text{Eq. 142}$$

$$\frac{V4}{R} + \frac{V5}{R} - \frac{V2}{R} = 0 \quad \text{Eq. 143}$$

$$V3 + V1 - VS = 0 \quad \text{Eq. 144}$$

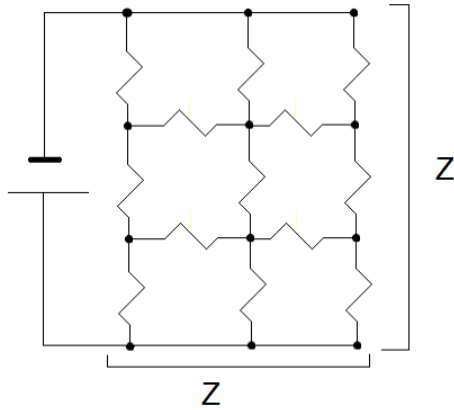
$$V4 + V2 - VS = 0 \quad \text{Eq. 145}$$

$$V3 + V5 + V2 - VS = 0 \quad \text{Eq. 146}$$

Resolvendo o sistema de equações 142-146 resulta em um sistema em que as 5 resistências são reduzidas a uma única resistência equivalente R e nenhuma corrente passa pela resistência $R5$.

Para ser possível resolver uma rede regular de resistências de tamanho arbitrário Z , é necessário desenvolver um método para a escolha dos nós e caminhos nos quais serão aplicados as leis de Kirchoff. A Figura 39 exemplifica uma rede onde $Z=3$.

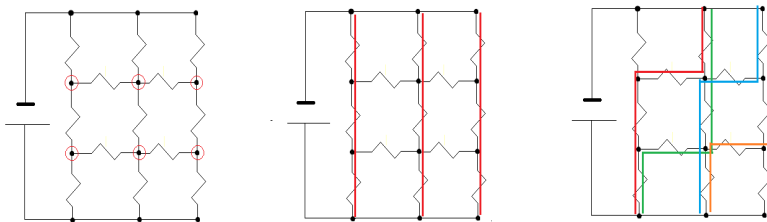
Figura 39 - Rede regular de resistências com $Z \times Z$ resistências longitudinais com $Z = 3$



Fonte: Elaborada pelo autor

Após a rede ser construída, as leis de Kirshoff são aplicadas para obter um sistema de equações compatível e determinado. A escolha é feita por todos os nós excetuando os das linhas inferiores e superior, todas as séries de resistências que iniciam em uma das resistências longitudinais na linha inferior e seguem até a linha superior passando apenas por resistências longitudinais e todas as séries únicas de resistências que iniciam em uma das resistências longitudinais da linha inferior, exceto a resistência no extremo direito da linha, e seguem pelas resistências longitudinais exceto por percorrer uma resistência transversal no sentido da esquerda para a direita. Essa seleção de caminhos é ilustrada na Figura 40.

Figura 40 seleção de caminhos para resolver rede de resistências



Fonte: Elaborada pelo autor

Para que um sistema seja determinado, o número de equações deve ser igual ao número de variáveis. Para a rede de resistências definidas,

as variáveis são a corrente que passa em cada uma das resistências para uma determinada diferença de potencial. O número de resistência é $Z^2 + (Z-1)^2$, portanto esse deve ser o número de equações. A primeira etapa (a análise dos nós) resulta em $Z*(Z-1)$ equações; a segunda etapa (caminhos longitudinais) resulta em $(Z-1)$ equações e a terceira etapa (linhas longitudinais e transversais) resulta em $(Z-1)*(Z-1)$ equações. Somando o número de equações das três etapas resulta em $Z*(Z-1)+(Z-1)+(Z-1)*(Z-1)$. Verificamos se a igualdade se mantém na Equação 147.

$$\begin{aligned} Z^2 + (Z-1)^2 &= Z \cdot (Z-1) + Z + (Z-1) \cdot (Z-1) \\ 2Z^2 - 2Z + 1 &= Z^2 - Z + Z + Z^2 - 2Z + 1 && \text{Eq. 147} \\ 2Z^2 - 2Z + 1 &= 2Z^2 - 2Z + 1 \end{aligned}$$

Sendo o sistema de equações determinado, ele pode ser resolvido por inversão de matriz. Esse método é de implementação fácil, necessitando de apenas uma linha de código para executar, mas o custo computacional da inversão é muito elevado. Testes preliminares indicam que o tempo de execução da solução da rede de resistências é de aproximadamente 2 s para $Z=3$, 5 s para $Z=4$ e 25 s para $Z=5$. Esses tempos são excessivamente elevados, tornando necessária a utilização de um método alternativo.

3.2.6.1 Simulação da condutividade por remoção de nós

Tendo avaliada a insuficiência do método de solução da rede de resistências por inversão de matriz, sendo esse um método genérico para solução de sistemas de equações, a simulação da condutividade foi feita baseada no método de KNUDSEN e FAZEKAS (2006) para a solução de redes de resistências, apresentada no capítulo 2.1.2.

As etapas do algoritmo são descritas a seguir:

1 – É feita uma entrada de dados com a rede de resistência na forma de uma lista de nós, o índice da entrada na lista é o índice do nó e onde em cada nó são representadas as resistências como um par de dados do índice do outro nó ligado à resistência e o valor de condutividade da resistência. Os nós externos devem ser obrigatoriamente os dois nós de maior índice

2 – O código lê os dados e os organiza em uma lista com tantas entradas quanto sejam os nós da rede, cada índice da lista representando o nó de mesmo índice. Para cada entrada, são adicionadas as resistências que iniciam naquele nó, na forma de um par de dados com a resistência de destino e o valor de condutividade. Para essa lista, toda resistência considera que o nó de início é o nó de menor índice e o de destino o de maior índice.

3 – Todas as resistências paralelas (mesmos nós de início e mesmos nós de destino) são somadas utilizando a Equação 10.

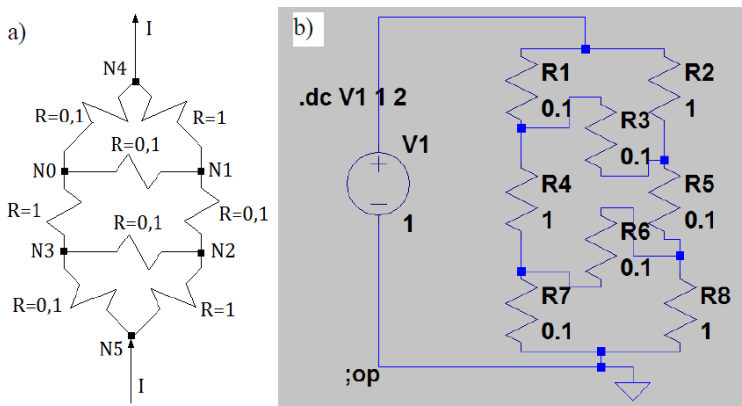
4 – Em ordem crescente, os nós são eliminados, o que significa remover todas as resistências que estejam adicionadas no índice da lista de nós e então aplicar a Equação 15 em todas os pares de nós aos quais o nó removido esteja conectado. Se não existe uma resistência entre os nós, uma nova resistência é adicionada tendo o valor calculado. Se já existe uma resistência entre os nós, o valor de condutividade dessa resistência é incrementado pelo valor calculado. É importante garantir que toda nova resistência seja registrada no nó de índice menor e como destino o nó de índice maior.

5 – O código é interrompido no penúltimo nó. Se a rede era percolante, haverá uma resistência entre o penúltimo e o último nó. Essa resistência é a resistência equivalente da rede e é o resultado final do algoritmo.

O código escrito está disponível na página <https://github.com/Arenhart/Tese/blob/master/Anexo_D>.

Para avaliar a exatidão do código, uma rede de resistências simples foi definida e resolvida tanto no código presente quanto no software LTSpiceIV. A resistência utilizada é apresentada na Figura 41.

Figura 41 – Rede de resistências modelo para teste de exatidão. a) representação da rede conforme resolvida no código apresentado, b) representação da rede no LTSpiceIV



Fonte: Elaborado pelo autor

Tanto o código apresentado quanto o LTSpiceIV obtiveram o valor de 2,649 S para a condutividade equivalente da rede, demonstrando a exatidão do algoritmo apresentado e justificando a escolha da remoção de nós como um método apropriado para a solução de redes.

A solução de redes de resistências por remoção de nós também se

demonstrou significativamente mais rápida do que a solução por inversão da matriz. Utilizando a mesma matriz quadrada, o tempo médio de resolução das redes foi de 0,0003 s quando $Z=3$ e 0,25 s quando $Z=20$. Considerando que para $Z=20$ existem 420 nós, é possível realizar a simulação da condutividade por Monte Carlo interpretando cada partícula como um nó e cada contato entre partículas como uma resistência.

A simulação da condutividade é então feita após a simulação da percolação, onde cada partícula é considerada como sendo um nó e uma lista de nós é criada, na qual cada contato entre partículas é gravado. O contato é gravado na forma de uma distância gerada aleatoriamente e um vetor unitário da direção de contato entre as partículas. Os limites inferior e superior para o valor da distância são escolhidas de forma que a condutância do contato resultante tenha um valor numérico entre a condutividade da matriz e a condutividade da partícula condutora. A condutividade do compósito pode então ser obtida resolvendo o sistema de resistências para uma única resistência equivalente.

Para simular a piezoresistividade, é dada como entrada um vetor que define a deformação uniaxial aplicada em cada um dos três eixos. A Equação 148 é então utilizada para obter as deformações resultantes em cada eixo devido ao coeficiente de Poisson (CALLISTER, 2002).

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \quad \text{Eq. 148}$$

Cada resistência da rede é então multiplicada pelo produto escalar do seu vetor unitário de contato e o vetor constituído pelo complemento da deformação resultante em cada um dos eixos.

3.2.7 Ajuste de curvas a pares de dados

3.2.7.1 Ajuste do limiar de percolação

O método para determinar o limiar de percolação parte do princípio apresentado na seção 2.4.4.3, porém foi feita uma busca por outra função para fazer o ajuste dos dados de chance de percolação.

Para modelar o comportamento senoidal, foi escolhida a função logística, por ser uma função que apresenta uma forma de S similar aos dados de condutividade e por ser uma função relativamente simples para implementar em um código computacional. A função logística é apresentada na Equação 149.

$$F(x) = \frac{1}{1 + e^{-k(x-x')}} \quad \text{Eq. 149}$$

Onde x' é o valor de x onde a função vale 0,5 e k é uma constante que determina o quão íngreme é a curva, sendo a curva mais íngreme conforme maior for k .

É sugerido que os valores de k e x' podem ser inicialmente estimados a partir da regressão linear dos dados, onde x' será o valor de x para $y = 0,5$ na função regredida e k pode ser obtido substituindo os valores de $F(x)$ e x para um x qualquer da função regredida e então isolando k , conforme a Equação 150.

$$k = \frac{\ln\left(\frac{1}{F(x)} - 1\right)}{x' - x} \quad \text{Eq. 150}$$

Para determinar quais valores de x' e k se ajustam melhor na curva, foi escolhido o método dos mínimos quadrados. O método dos mínimos quadrados consiste em encontrar os parâmetros para o qual a soma dos quadrados das diferenças entre o valor de cada ponto experimental e a função avaliada no mesmo valor da variável independente seja o menor possível. A soma dos quadrados das diferenças é demonstrado na Equação 151.

$$Q = \sum (F(x_i) - y_i)^2 \quad \text{Eq. 151}$$

Onde o par (x_i, y_i) é o i -ésimo par de dados experimentais. A determinação dos parâmetros de K e x' que resultam no menor Q possível é feita derivando Q e então igualando a derivada obtida a zero. Substituindo $F(x)$ da Equação 149 na Equação 150 e então derivando em função de k temos a Equação 152 e derivando em x' obtemos a Equação 153.

$$\frac{\partial Q}{\partial k} = \sum \frac{-2 \left(\frac{1}{1 + e^{-k(x_i - x')}} - y_i \right) \cdot (-x_i + x') \cdot e^{-k(x_i - x')}}{(1 + e^{-k(x_i - x')})^2} \quad \text{Eq. 152}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x'} = \sum \frac{-2 \left(\frac{1}{1 + e^{-k(x_i - x')}} - y_i \right) \cdot k \cdot e^{-k(x_i - x')}}{(1 + e^{-k(x_i - x')})^2} \quad \text{Eq. 153}$$

Os valores de k e x' que minimizam Q podem ser obtidos encontrando os zeros das Equações 152 e 153. Como não é possível

isolar as variáveis nas funções, é necessário utilizar um algoritmo de busca de raízes. Três algoritmos foram encontrados na literatura: Reta secante, método de Newton e Descida de gradiente. O método da reta secante exige dois pontos iniciais em que os sinais das derivadas sejam inversos e método de Newton exige que seja calculada a segunda derivada da função. Por não existir um método evidente para encontrar os dois pontos iniciais (eles dependerão dos dados experimentais) e a segunda derivada de Q é de tal forma complexa a convidar erros de transcrição e lentidão de cálculo, o método de descida de gradiente foi escolhido.

Tendo então estabelecido o método para ajustar a curva logística aos dados, a etapa seguinte para a determinação do limiar de percolação é ajustar uma curva logística para cada conjunto de dados de chance de percolação em função da concentração para cada tamanho de volume representativo. A partir das curvas ajustadas, são retirados pares de chance de percolação em função do tamanho representativo para várias concentrações, e então para cada uma desses conjuntos de dados é feita a regressão linear, e então é feita uma regressão linear dos coeficientes angulares em função da concentração. A concentração na qual essa segunda regressão linear cruza o eixo x determina o limiar de percolação do sistema.

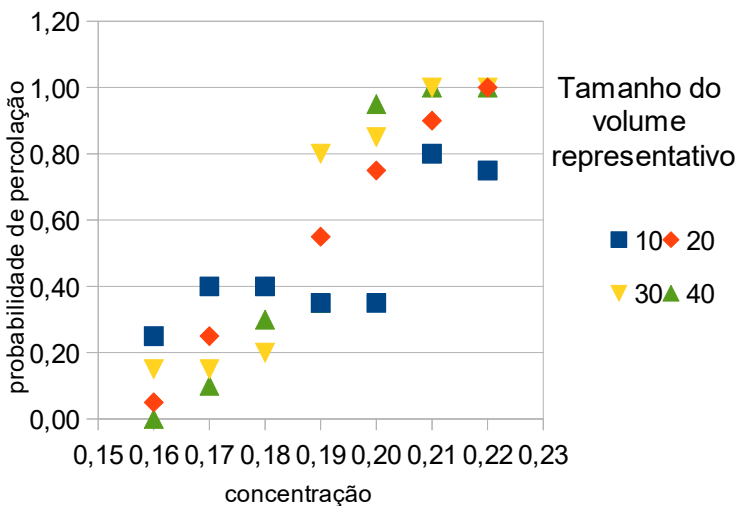
A seguir é apresentado um exemplo detalhado do uso do método para obter o valor de limiar de percolação para alguns sistemas. O limiar de percolação foi obtido a partir de um conjunto de dados de probabilidade de percolação de uma série de simulações de esferas de núcleo rígido em um volume representativo cúbico. Os dados obtidos da simulação estão expostos nas Tabela 3 e na Figura 42.

Tabela 3 – Probabilidade de percolação em função da concentração e do tamanho do volume representativo

Percolações Concentração	Tamanho do volume			
	10	20	30	40
0,16	0,25	0,05	0,15	0,00
0,17	0,40	0,25	0,15	0,10
0,18	0,40	0,40	0,20	0,30
0,19	0,35	0,55	0,80	0,35
0,20	0,35	0,75	0,85	0,95
0,21	0,80	0,90	1,00	1,00
0,22	0,75	1,00	1,00	1,00

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 42 – Probabilidade de percolação em função da concentração para diferentes tamanhos de volume representativo

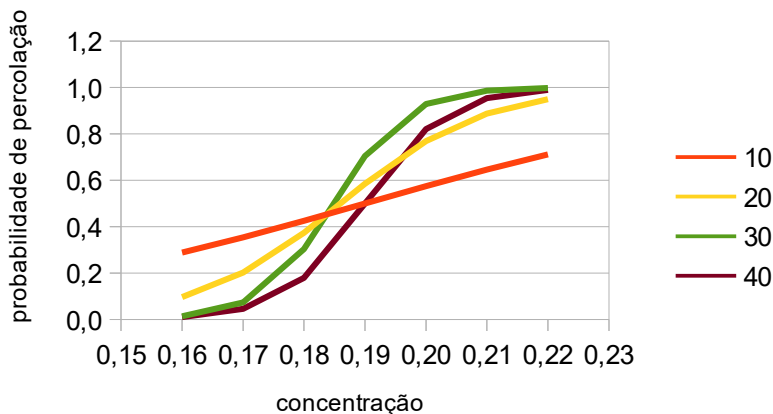


Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 42 ilustra um caso onde o método apresentado é apropriado: Os dados mostram demonstram a acentuação da curva com o aumento do tamanho do volume representativo, mas o ruído devido à natureza estocástica do método de Monte Carlo torna difícil precisar o ponto exato no qual as linhas se cruzam. O ajuste de uma curva logística aos dados permite uma compensação desse ruído.

As curvas resultantes do ajuste dos dados à função logística são apresentadas na Figura 43.

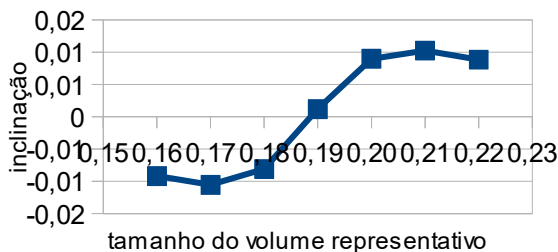
Figura 43 – Curvas logísticas ajustadas aos dados de probabilidade de percolação em função da concentração para diferentes tamanhos de volume representativo



Fonte: Elaborada pelo autor

A partir das curvas ajustadas, são calculadas as inclinações das curvas dos dados de probabilidade de percolação em função do tamanho representativo para cada concentração de partículas condutoras, esses dados são apresentados na Figura 44.

Figura 44 – Inclinação da probabilidade de percolação em relação ao tamanho de volume representativo em função da concentração das partículas



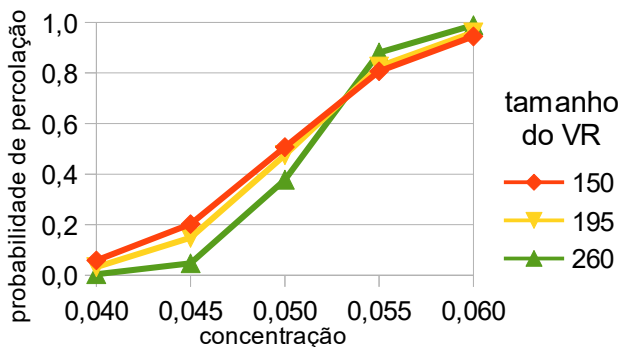
Fonte: Elaborada pelo autor

A partir dos dados que formam a curva da Figura 44, pode-se interpolar a concentração onde a curva cruza o eixo x como a concentração no limiar de percolação. Essa concentração é de 18,87% para esferas no modelo de núcleo rígido.

As figuras 45 e 46 representam o mesmo procedimento com os dados para fibras de razão de aspecto 12,66, espessura do compósito de

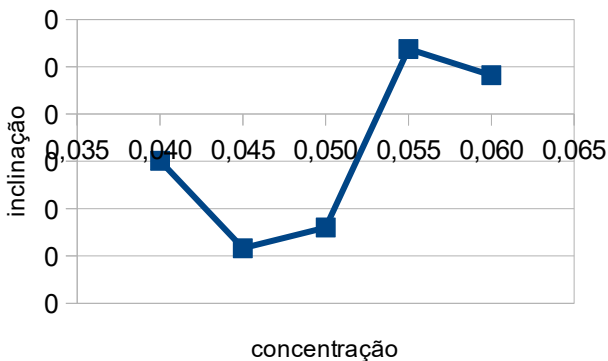
32,46 vezes o diâmetro de fibra e fibras alinhadas paralelas ao plano menos espesso do compósito com um valor máximo de ângulo entre a fibra e esse plano de 0,1 radiano.

Figura 45 – Probabilidade de percolação em função da concentração para fibras alinhadas para diferentes tamanhos de volume representativo



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 46 – Inclinação da probabilidade de percolação em relação ao tamanho representativo em função da concentração



Fonte: Elaborada pelo autor

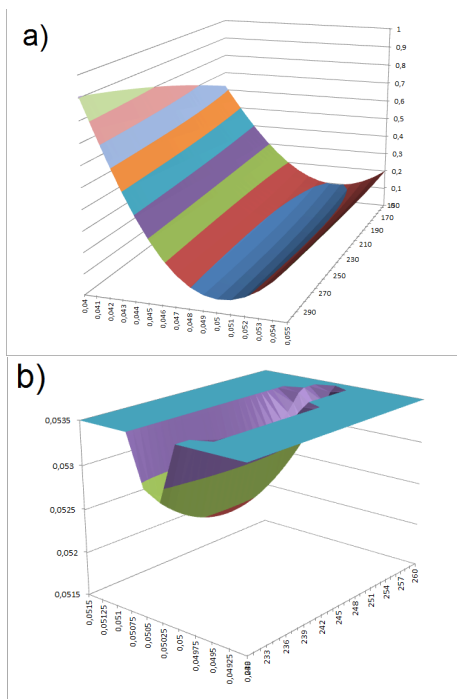
Interpolando os valores da Figura 46 para identificar onde a curva cruza o eixo x foi obtido o limiar de percolação de 5,32%.

Para o presente trabalho, foi implementada uma versão modificada do método de *backtracking*; a partir do segundo passo, a nova iteração utiliza como valor de passo v inicial o dobro do v da iteração anterior,

em vez de estabelecer a $v=1$ no início de cada iteração, dessa forma um v inicial pequeno, ou um v que tenha sido reduzido numa região mais plana da função, acaba sendo corrigido para um valor maior depois de um determinado número de iterações.

Apesar de funcional, o algoritmo de redução de gradiente se demonstrou muito lento, normalmente não convergindo mesmo depois de horas de execução. Analisando os gráficos dos erros quadrados, foram obtidos os gráficos da Figura 47.

Figura 47 – Gráfico dos erros quadrados para os ajustes de k e x' . A figura a) apresenta valores de k entre 150 e 300 e x' entre 0,04 e 0,055, enquanto a figura b) apresenta valores de k entre 230 e 260, e x' entre 0,049 e 0,0515



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 47 mostra que a função apresenta uma característica de vale, notável principalmente pela diferença de escala entre os eixos k e x' . Fletcher e Powell (1963) descrevem funções em vale como um tipo de função que converge muito lentamente por descida de gradiente (ou descida mais íngreme, como eles denominam). Existem métodos eficientes para encontrar os mínimos desse tipo de função, como por exemplo o método sugerido por esses mesmos autores, porém a sua

implementação é mais complexa do que o da descida de gradiente.

Para resolver a falta de convergência sem ser necessário implementar um novo algoritmo, foi proposta e implementada uma modificação simples no algoritmo durante o desenvolvimento do trabalho de tese.

A variável v é substituída por duas variáveis, v_k e v_x , cada uma substituindo a variável v na obtenção dos passos seguintes do algoritmo. Na prática, o que ocorre é a utilização de dois passos independentes, um para cada eixo. O procedimento do algoritmo é então iniciar v_k e v_x como 1, e então em cada passo realizar as três etapas: se a soma dos erros quadrados (SEQ) para os passos atuais for maior ou igual a SEQ corrente, ambos os passos são divididos por 2. Esse passo é então repetido até a SEQ do novo passo ser menor do que a anterior.

Em seguida, executam-se os seguintes passos, uma vez para cada eixo. Mantendo uma das variáveis de passo constante, divide-se a outra por dois, se a SEQ for maior ou igual, a divisão é desfeita, se a SEQ for menor, mantém-se a divisão e é feita uma nova divisão até que a SEQ do passo dividido seja maior ou igual a SEQ do passo inteiro.

Com as duas variáveis de passo definidas, os novos valores para as variáveis são obtidos e o procedimento é repetido com os valores de passo utilizados anteriormente multiplicados por dois.

Esse novo método se demonstrou bastante eficiente, obtendo convergência em todos os casos em que foi utilizado em aproximadamente um minuto, utilizando um processador i5 de 2,5 GHz.

3.2.7.2 Ajuste das curvas de condutividade

O ajuste das curvas de condutividade é de certa forma mais simples do que a obtenção do limiar de percolação, pois consiste unicamente em ajustar os dados a função conhecida demonstrada na Equação 29. É possível resolver o ajuste por descida de gradiente como foi feito na seção 3.5.2, mas a Equação 29 pode ser manipulada de forma a ter uma estrutura próxima a de uma função linear aplicando o logaritmo a ambos os lados da equação, conforme demonstrado na Equação 154.

$$\log(\sigma - \sigma_m) = \log(\sigma_c) + t \cdot \log(\rho - \rho_c) \quad \text{Eq. 154}$$

A Equação 154 pode ser ajustada por regressão linear se os valores de σ_m e ρ_c forem conhecidos e se $\rho > \rho_c$. É de certa forma fácil obter um valor para σ_m , pois a condutividade da matriz é uma propriedade do material normalmente conhecida. As outras duas condições, por outro

lado, não são tão facilmente superáveis. Foi então desenvolvido um algoritmo capaz de realizar o ajuste por regressão linear contornando essas limitações.

A questão da função ser válida apenas para $\rho > \rho_c$ apesar das amostras normalmente terem pares de dados acima e abaixo desse limite foi resolvida reescrevendo a função da Equação 154 como uma função por partes exposta na Equação 155.

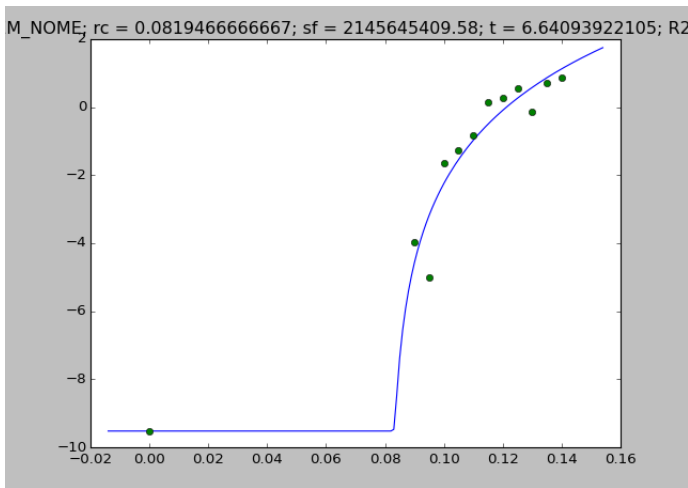
$$\log(\sigma - \sigma_c) = \begin{cases} 0 & \text{se } \rho \leq \rho_c \\ \log(\sigma_c) + t \cdot \log(\rho - \rho_c) & \text{se } \rho > \rho_c \end{cases} \quad \text{Eq. 155}$$

Utilizando a Equação 155, é possível fazer o cálculo da soma dos erros quadrados considerando todos os pares de dados, acima e abaixo do limiar de percolação. Os dados abaixo do limiar de percolação não são considerados na regressão linear, porém eles tem o mesmo peso do que os dados acima na avaliação da soma dos erros quadrados.

A forma de contornar a necessidade de um valor para ρ_c foi a utilização de uma lista de valores entre 0 e 1 com um intervalo 0,0001. A curva é então ajustada para cada um desses valores e então os dados ajustados para o ρ_c que resulte na menor soma dos erros quadrados são considerados, junto com o valor de ρ_c como os parâmetros de menor mínimo quadrado.

O algoritmo foi implementado em Python, com os módulos *tkinter* e *matplotlib* (HUNTER, 2007), na forma de um executável independente que lê um arquivo no formato .CSV e automaticamente gera um gráfico com os pares de dados, a curva ajustada e os parâmetros da curva. A Figura 48 apresenta um exemplo de pares de dados ajustados a uma curva utilizando o algoritmo.

Figura 48 – Exemplo de uma curva e função ajustada do logaritmo de base 10 da condutividade em S.cm em função da concentração de aditivo condutor utilizando o algoritmo descrito



Fonte: Elaborada pelo autor

3.3 DETALHAMENTO DO CÓDIGO DE SIMULAÇÃO

3.3.1 Dados de entrada

O objetivo geral do simulador é proporcionar valores de chance de percolação e, opcionalmente, condutividade e piezoresistividade a partir das características geométricas da partícula ou das partículas adicionadas a esse compósito. Valores de condutividade média das partículas e de condutividade da matriz são necessárias para obter valores de condutividade e piezoresistividade.

Os resultados são então expresso em função de cada combinação de valores de uma lista de concentrações e uma lista de tamanhos de Volume Representativo (VR), ambas listas fornecidas pelo usuário. Adicionalmente, o usuário também deve informar qual modelo de núcleo será utilizado, se núcleo macio ou núcleo rígido com concha macia, se existe um alinhamento preferencial das partículas e se o simulador deve gerar arquivos de texto com as listas de partículas para gerar a representação das partículas no software Blender3D.

No caso do modelo de núcleo rígido com concha macia, também deve ser determinado a espessura da concha macia e os parâmetros de tolerância.

Os parâmetros de tolerância evitam que o processo de acomodação

das partículas seja repetido um número desnecessário de vezes, principalmente devido à possibilidade de o processo inteiro ter que ser repetido, verificando-se todas as partículas, quando um número tão pequeno como apenas duas partículas estarem sobrepostas.

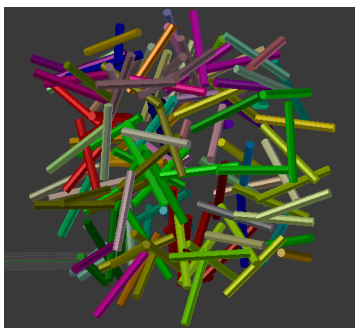
Dois parâmetros são utilizados, o limite de relaxamento e o limite de corte. O limite de corte determina depois de quantas operações do processo de acomodação é interrompido, independente de quantas partículas estão sobrepostas. O limite de relaxamento determina que a proporção da concha macia das partículas é aumentada cada vez que um determinado número de iterações é executada. Para uma proporção S_i , a próxima proporção relaxada S_{i+1} será determinada como $S_{i+1} = 1 - (1 - S_i)^2$.

Cada partícula adicionada deve ser definida por sua geometria, seja ela esférica, esferocilíndrica ou cilíndrica plana (comprimento menor do que o raio). Os parâmetros de raio ou raio e comprimento são então determinados para cada partícula, onde cada parâmetro pode ser determinado como um valor constante, uma distribuição ou uma distribuição logarítmica normal.

Por fim, cada partícula é determinada como sendo condutora ou isolante, e é designada a ela uma frequência. A frequência é relevante quando existem mais de um tipo de partícula no mesmo compósito; cada partícula adicionada tem uma chance de ser de um tipo específico igual à frequência desse tipo dividida pela soma das frequências de todas as partículas do compósito.

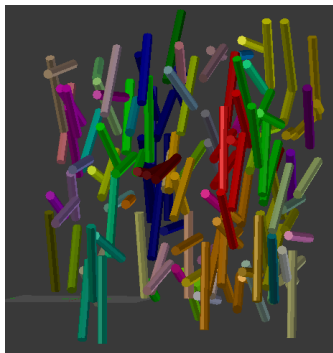
O alinhamento das partículas é dado como uma série de três valores, que representam limites nos ângulos. Os três valores são ângulo X máximo, ângulo Z máximo e ângulo Z mínimo. Por praticidade todos variam de 0 a 1, e o ângulo Z máximo deve ser sempre maior do que o ângulo Z mínimo. As Figuras 49, 50, 51 e 52 apresentam exemplos de alinhamentos obtidos com diferentes valores para essas três variáveis.

Figura 49 – Fibras sem alinhamento preferencial (1;1;0)



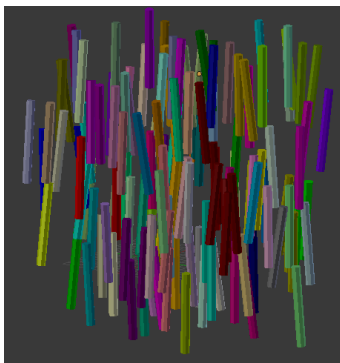
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 50 – Fibras alinhadas ao plano XZ (0.1;1;0)



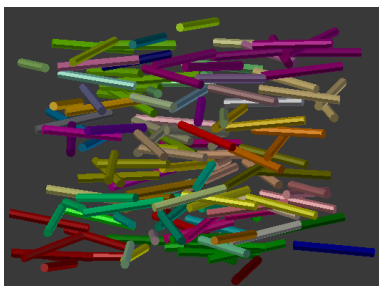
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 51 – Fibras paralelas ao eixo Z (1;1;0,9)



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 52 – Fibras perpendiculares ao eixo Z (1;0,1;0)

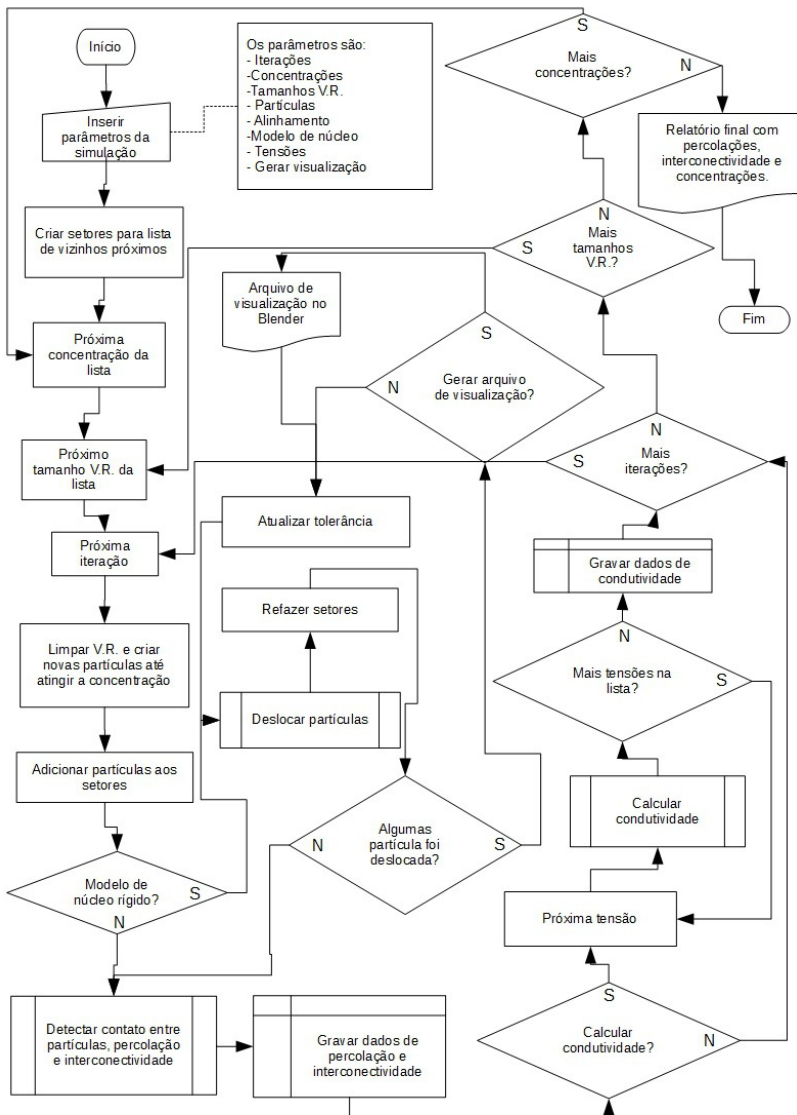


Fonte: Elaborada pelo autor

3.3.2 Funcionamento do algoritmo

As etapas de funcionamento do algoritmo são ilustradas no fluxograma apresentado na Figura 53.

Figura 53 – Fluxograma do simulador



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das listas de tamanhos de volume representativo, de concentrações e o número de iterações, o simulador executa para cada combinação de tamanho de volume representativo e de concentração um número de vezes igual ao número de iterações planejadas. A parte central do algoritmo se divide em três seções, a seção que identifica os agregados de partículas condutoras e determina se há percolação ou não, e duas seções que podem ser executadas ou não, dependendo da determinação do usuário, especificamente o algoritmo de acomodação de partículas de núcleo rígido e a simulação da condutividade.

Se for escolhido o modelo de núcleo rígido, a sequência de acomodação das partículas é repetida até o momento em que nenhuma partícula seja movida na sua execução, quando o algoritmo passa para a etapa seguinte. Se for pedido que os arquivos de visualização para o Blender3D sejam gerados, um é criado para cada execução de acomodação. Se for pedido o cálculo da condutividade, a simulação da condutividade é feita para cada vetor de deformação listado pelo usuário, sendo que obrigatoriamente o primeiro vetor deve ser o vetor $(0;0;0)$, que resulta na condutividade do material quando ele não está sujeito a uma tensão externa.

Ao final da execução de todas as iterações, o algoritmo gera um relatório de texto separado por tabulação que inclui a média de chance de percolação e da interconectividade para cada combinação de tamanho de volume representativo e de concentração. Se for pedido o cálculo da condutividade, é também gerada uma tabela com a condutividade do compósito sem deformação e a média dos logaritmos de base 10 das variações de condutividade para cada vetor de tensão aplicado no compósito, e os desvios padrões das medidas de condutividade.

O código do simulador está disponível na página https://github.com/Arenhart/Tese/blob/master/Anexo_E.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DE PICNOMETRIA

Foram realizados testes de picnometria do PVDF, das fibras puras, das fibras revestidas, das esferas puras e das esferas revestidas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de densidade por picnometria a gás

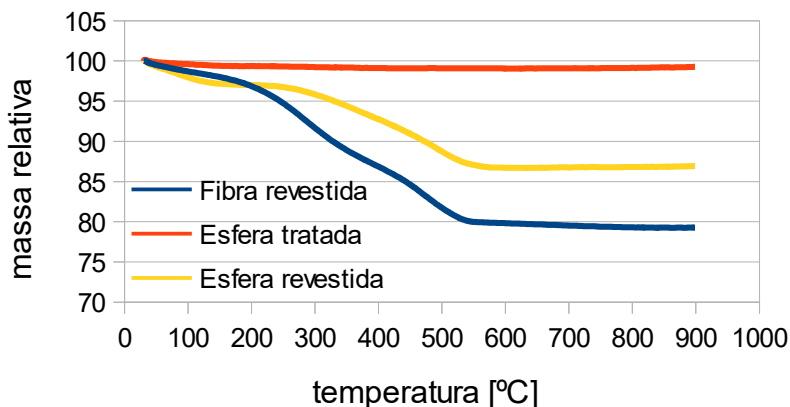
Material	Densidade (g/cm³)
PVDF	1,78
Esferas puras	0,597
Esferas revestidas	0,683
Fibras puras	1,75
Fibras revestidas	1,932

Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores de densidade são utilizados para calcular as concentrações em volume das cargas nos compósitos.

4.2 RESULTADOS DE TERMOGRAVIMETRIA

Amostras de fibras revestidas de PPy, esferas tratadas com aminosilanos e esferas revestidas de PPy foram analisadas por termogravimetria. Os resultados são apresentados na Figura 54.

Figura 54 – Resultados de termogravimetria

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

A temperatura de degradação do PPy é de aproximadamente 700 °C (ARENHART, 2012), a perda total de massa para cada uma das amostras ao atingir essa temperatura é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados da perda de massa e estimativa da deposição de PPy por unidade de área superficial

Amostra	Perda de massa	Deposição de PPy [g/μm ²]
Fibra revestida	20,70%	$3,09 \times 10^{-12}$
Esfera tratada	0,90%	0
Esfera revestida	13,20%	$0,251 \times 10^{-12}$

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 RESULTADOS DE CONDUTIVIDADE EXPERIMENTAL E SIMULADA DOS COMPÓSITOS DE PVDF/FIBRAS REVESTIDAS, PVDF/ESFERAS REVESTIDAS E PVDF/FIBRAS REVESTIDAS/ESFERAS REVESTIDAS

4.3.1 – Avaliação da linha base do condutímetro

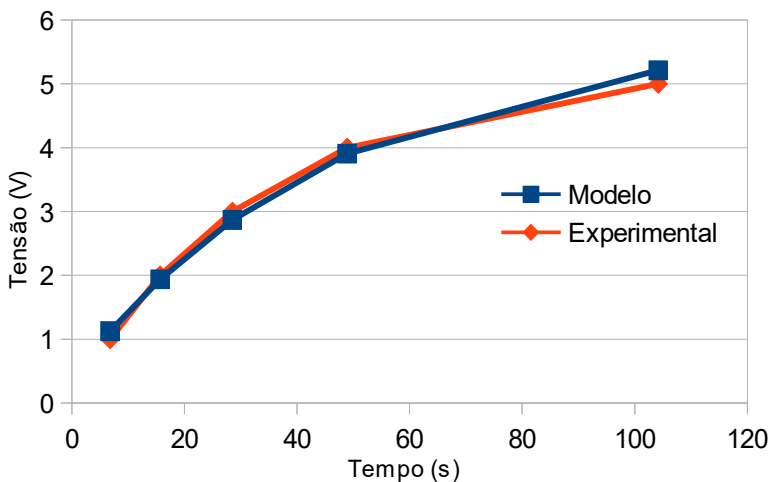
Para avaliar os valores mínimos de condutividade capazes de ser medidos no equipamento condutímetro, foi feita uma medida de condutividade com o circuito aberto (sem nenhuma amostra na sonda) a fim de avaliar a resistividade interna do equipamento. Porém, mesmo utilizando uma corrente de 0,1 nA, a tensão medida não se estabilizou, indicando que existe concorrência de comportamento resistivo e capacitivo.

Como modelo desse comportamento, foi utilizado o modelo de circuito com uma capacitância e uma resistência em paralelo. Para fazer os ajustes dos dados à função, foi utilizado o método de descida de gradiente, modificado para atuar sobre três constantes de ajuste. Os dados para ajuste foram obtidos cronometrando o tempo necessário para atingir determinados valores de tensão sob uma corrente constante.

O código utilizado para fazer o ajuste está disponível na página <https://github.com/Arenhart/Tese/blob/master/Anexo_F>.

Os resultados de pares de dados medidos e a curva ajustada são apresentados na Figura 55.

Figura 55 – Tensão em função do tempo para o circuito aberto



Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores obtidos de capacitância e resistência foram, respectivamente, $8 \cdot 10^{-10}$ F e $5,75 \cdot 10^{10}$ Ω . Esse valor de resistência obtido para o circuito aberto é equivalente ao que seria obtido por uma amostra

de compósito com 0,2 mm de espessura com uma resistividade de $1,62 \cdot 10^{10} \Omega\text{m}$, ou seja, para qualquer amostra de compósito com uma resistividade maior do que essa, a corrente elétrica correrá por dentro do eletrômetro e indicará esse valor, independentemente de qual seja a real condutividade da amostra.

Por esse motivo, foi considerada como a condutividade mínima das amostras, ou seja, a condutividade da amostra pura, como sendo igual a 10^{-10} S/m , tanto para a simulação quanto para as amostras que não tiverem a tensão estabilizada após 1 minuto de aplicação da corrente.

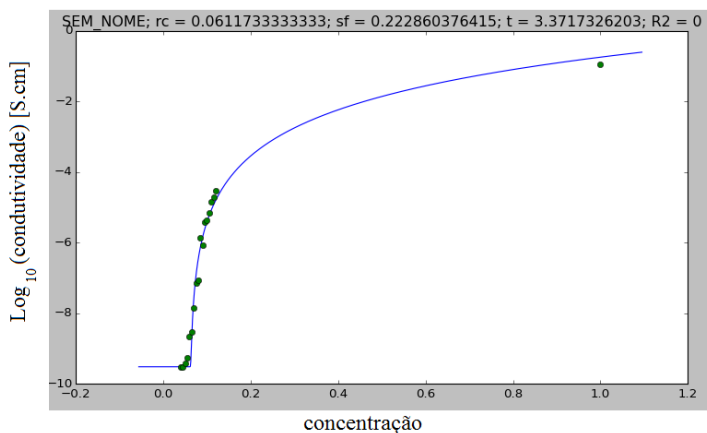
4.3.2 Condutividade das cargas condutoras

A obtenção da condutividade das cargas condutoras possui a dificuldade de não ser possível, por definição, obter uma amostra contínua do material particulado. Uma aproximação foi obtida medindo a condutividade de uma camada compactada das cargas, tanto das esferas revestidas quanto das fibras revestidas. Os valores de condutividade obtidos foram $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ para as esferas revestidas e $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ para as fibras revestidas.

4.3.3 Comparação condutividade simulada e experimental

Os resultados de simulação da condutividade de um compósito com fibras de comprimento de 39 e raio de 1,54 unidades, junto com a curva de percolação ajustada, estão apresentados na Figura 56. Os parâmetros de simulação foram espaço de simulação de tamanho de simulação de (150, 100, 150) e dez simulações por concentração.

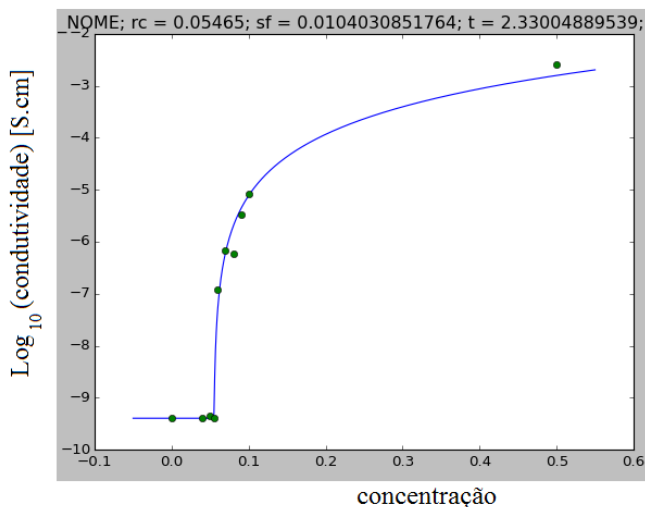
Figura 56 – Resultados de simulação de um compósito com fibras condutoras de comprimento de 39 e raio de 1,54 unidades, os pontos verdes indicam os pares de dados simulados e a linha azul representa os dados ajustados à Equação 155



Fonte: Elaborada pelo autor.

As medidas experimentais da condutividade de compósitos de fibra de sílica revestidas de PPy em uma matriz de PVDF, com a curva da Equação 155 ajustada são apresentadas na Figura 57.

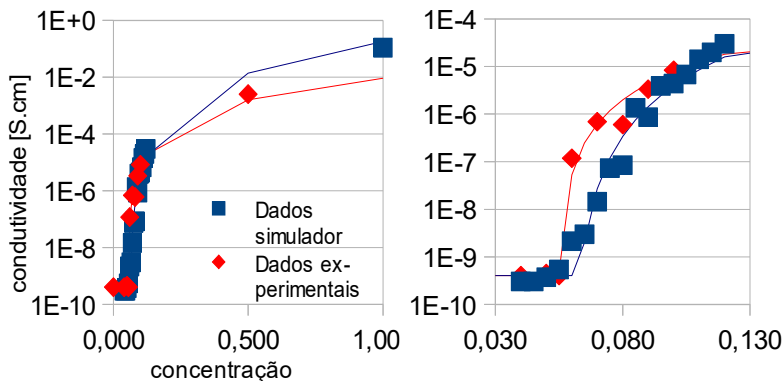
Figura 57 – Condutividade de compósitos de fibra de sílica revestidas com PPy



Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados de simulação e experimentais são comparados na Figura 58.

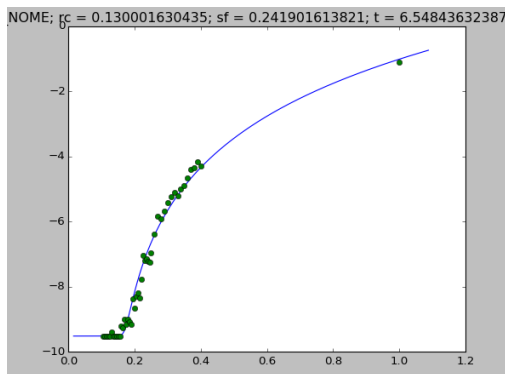
Figura 58 – Comparação de resultados de simulação e experimentais para o compósito de PVDF/fibras revestidas, os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes da Equação 158



Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados da simulação de esferas condutoras ajustadas à Equação 155 são expostos na Figura 59, utilizando como parâmetros experimentais esferas de raio 5, espaço de simulação de (150, 150, 150) e 10 simulações por concentração.

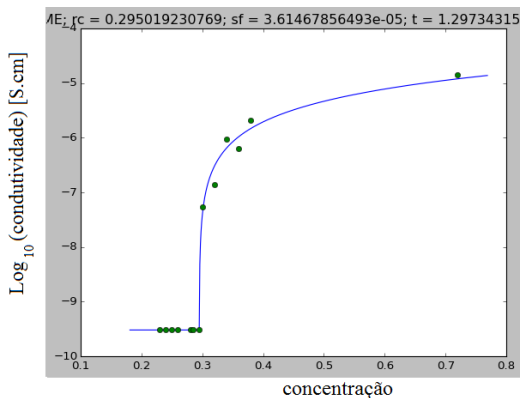
Figura 59 – Dados de simulação de esferas condutoras



Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados experimentais ajustados a Equação 155 são apresentados na Figura 60.

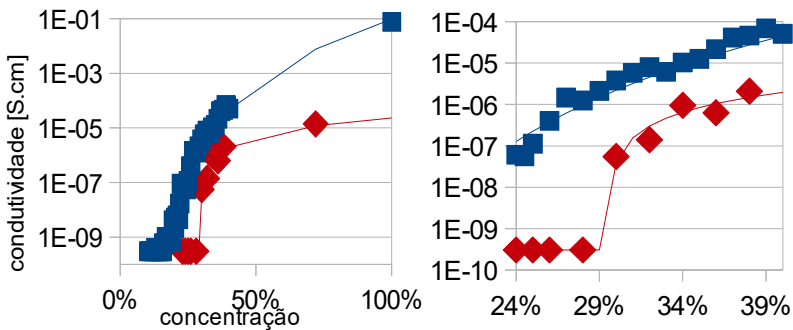
Figura 60 – Resultados experimentais de condutividade de compósito de PVDF com esferas de vidro cobertas de PPy



Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados experimentais e de simulação são comparados na Figura 61.

Figura 61 – Comparação dos resultados experimentais com resultados de simulação para o compósito de PVDF/fibras revestidas, os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes da Equação 155



Fonte: Elaborada pelo autor

O terceiro sistema avaliado foi o compósito ternário de fibras

revestidas e esferas revestidas em uma matriz de PVDF. Devido a limitações do algoritmo de simulação, não é possível realizar simulações com as esferas e as fibras simultaneamente, pois para que o tamanho do volume seja representativo para as fibras, o número de esferas teria um tempo de simulação impraticável.

Dessa forma, a previsão da condutividade do sistema ternário foi feita utilizando as Equações 157 e 158, sugerida a partir das Equações 35 e 36, e em com dois conjuntos de dados diferentes: um a partir do ajuste dos sistemas binários simulados e outro a partir do ajuste dos sistemas binários experimentais.

A Equação 157 considera um valor máximo de condutividade, como se as duas cargas estivessem em paralelo no compósito, enquanto a Equação 158 considera um valor mínimo de condutividade, como se as cargas estivessem em série no compósito.

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_a' \cdot \rho_a + \sigma_b' \cdot \rho_b}{\rho_a + \rho_b} \quad \text{Eq. 157}$$

$$\sigma_{ab} = \frac{\frac{1}{\sigma_a'} \cdot \rho_a + \frac{1}{\sigma_b'} \cdot \rho_b}{\rho_a + \rho_b}^{-1} \quad \text{Eq. 158}$$

Onde

σ_{ab} é a condutividade do compósito com as cargas a e b,

σ_a' é a contribuição da carga a para a condutividade do compósito,

ρ_a é a concentração volumétrica da carga a,

σ_b' é a contribuição da carga b para a condutividade do compósito, e

ρ_b é a concentração volumétrica da carga b.

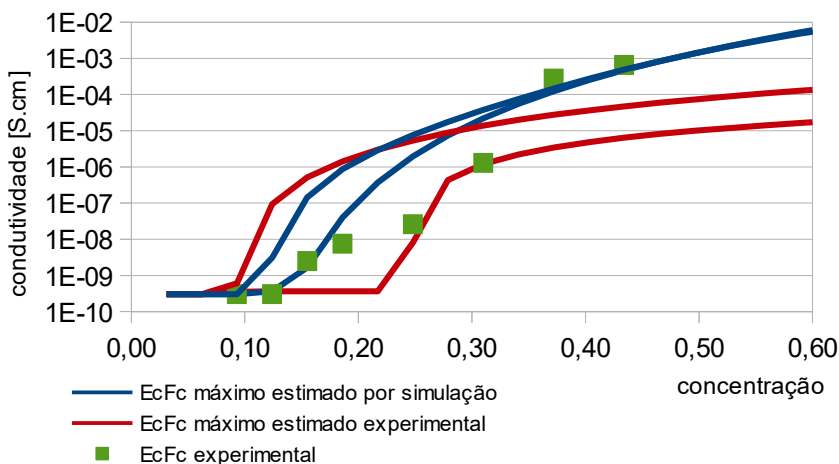
A contribuição σ_a' pode ser calculada com a Equação 140, utilizando os parâmetros da carga a, mas substituindo ρ por ρ' , que pode ser calculado pela Equação 159.

$$\rho_a' = \rho_a^c \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_a^c} + \frac{\rho_b}{\rho_b^c} \right) \quad \text{Eq. 159}$$

Enquanto a contribuição σ_b' pode ser calculada da mesma forma, invertendo os índices a e b na Equação 159.

Os resultados das previsões da condutividade utilizando as equações 157 e 158, junto com os resultados experimentais do sistema ternário são apresentados na Figura 62.

Figura 62 – comparação de resultados previstos e experimentais para o compósito PVDF/fibras revestidas/esferas revestidas. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes da Equação 157 e 158



Fonte: Elaborada pelo autor

4.3.4 Discussão da previsão da condutividade experimental e simulada

A comparação dos resultados experimentais e simulados para as fibras e para as esferas apresentaram resultados dispare. Nos resultados das fibras, a transição de isolante para condutor ocorreram na mesma faixa tanto para resultados experimentais quanto simulados, com a condutividade sendo subestimada na simulação. A boa correlação na faixa de concentração da transição indica que a simulação representa de forma apropriada a distribuição das fibras no compósito, enquanto a diferença nos valores de condutividade são muito provavelmente resultado da natureza aproximada do modelo de distância entre partículas na simulação, que estariam superestimadas.

Em relação simulação da condutividade das esferas, ocorreu tanto a superestimação da condutividade quanto a subestimação da concentração da faixa de transição de característica isolante para condutora, quando comparado com os dados experimentais.

Entre as possibilidades para essas divergências estão: a baixa deposição de PPy nas esferas demonstrada na Tabela 5, uma dispersão não homogênea das partículas, e distanciamento entre as esferas por formação de uma região cristalina ao redor dessas.

A baixa deposição de PPy pode fazer com que alguns contatos entre esferas não resulte em contato elétrico se a região de contato for pobre em PPy, a dispersão das partículas na matriz polimérica pode ter um efeito negativo na condutividade (HANSEN; ADAMS; FULLWOOD, 2012), e a formação da rede cristalina ao redor de cargas em CECs (GRUNLAN; GERBERICH; FRANCIS, 2000) tem um efeito potencialmente maior nas esferas do que nas fibras, por essas serem menores e mais leves.

4.4 PREVISÃO DO LIMIAR DE PERCOLAÇÃO

Na revisão bibliográfica foram apresentadas duas formas de prever as características de um compósito condutor, simulando diretamente a condutividade em função da concentração, e prevendo unicamente o limiar de percolação a partir das curvas de chance de percolação em função da concentração.

Cada método tem vantagens e desvantagens em relação ao outro. No âmbito das implementações específicas desenvolvidas no presente trabalho, foram identificadas as seguintes distinções.

Os resultados de curva de condutividade são as informações mais relevantes no desenvolvimento de compósitos condutores, pois a condutividade é a propriedade final normalmente mais desejada, enquanto o limiar de percolação pode ser utilizado para determinar uma concentração mínima de aditivo condutor, ou para realizar uma comparação indireta de sistemas diferentes.

Enquanto a previsão do limiar de percolação realiza uma extrapolação para uma matriz de tamanho infinito, a curva de condutividade é definida para um compósito de dimensões definidas. Dessa forma a previsão do limiar de percolação gera uma informação do sistema que independe das dimensões da amostra, resultando em comparações mais gerais, enquanto a previsão da curva de condutividade é representativa de amostras com dimensões específicas.

Por fim, a previsão apenas do limiar de percolação é significativamente mais rápida do que a simulação da curva de condutividade, tornando o método mais adequado para realizar comparações com quantidades maiores de sistemas.

Para exemplificar a previsão do limiar de percolação, o método foi utilizado para prever o limiar de percolação de sistemas com combinações de partículas isolantes e condutoras. As partículas consideradas são esferas de raio 1,35 e fibras de raio 0,55 e comprimento 10 (todas medidas em unidades arbitrárias). As concentrações apresentadas são as concentrações do aditivo condutor,

em todas as simulações, a fração volumétrica da carga condutora é igual à fração volumétrica da carga condutora. Os intervalos de confiança são obtidos com 95% de confiabilidade com amostras de tamanho 8. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Limiar de percolação simulado de sistemas binários com uma carga isolante e uma carga condutora

Sistema	Média do limiar de percolação	Intervalo de confiabilidade (95%)
Fibra condutora	8,238%	8,00% - 8,48%
Esfera condutora	17,877%	17,80% - 17,95%
Fibra condutora e Fibra isolante	6,503%	6,46% - 6,82%
Fibra condutora e Esfera isolante	4,737%	4,71% - 4,96%
Esfera condutora e Esfera isolante	17,971%	17,82% - 18,12%

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados da Tabela 5 indicam a ocorrência de sinergia para a fibra condutora, tanto quando misturada com as esferas isolantes quanto com as fibras isolantes, perceptível pela redução do limiar de percolação, que para as esferas condutoras foi percebido um aumento do limiar de percolação, apesar de a diferença estar muito próxima do intervalo de confiança para afirmar que ocorra anti-sinergia.

A sinergia pode ser explicada pelo mecanismo de exclusão de volume (PELISKOVA *et al.*, 2013), no qual o limiar de percolação de uma partícula condutora é reduzido pela presença de uma partícula isolante a medida que as partículas isolantes reduzem o espaço disponível para as partículas condutoras se posicionarem, aumentando o contato entre elas e portanto o limiar de percolação.

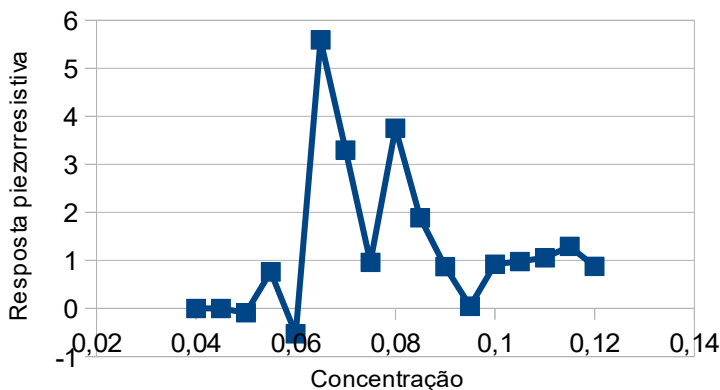
O motivo das esferas condutoras não terem apresentado sinergia pode estar relacionado ao seu baixo volume excluído específico: as esferas isolantes não criam um “volume proibido” suficientemente grande para afetar o número de contatos entre as partículas condutoras.

4.5 RESPOSTA PIEZORRESISTIVA

A resposta piezorresistiva de compósitos de fibras condutoras e

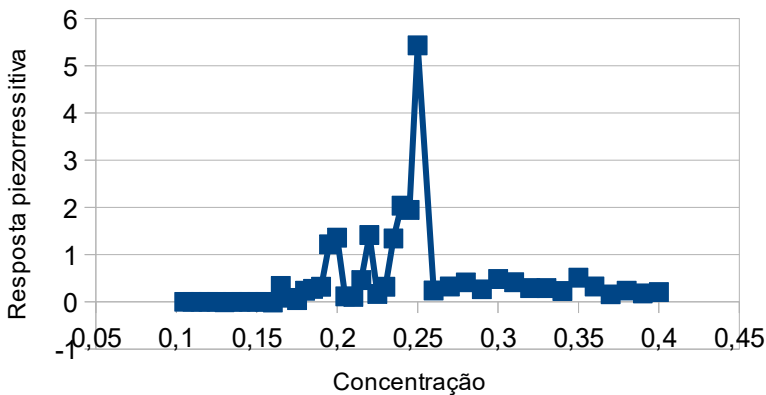
esferas condutoras foi calculada no método descrito na seção 4.4.3 e ambos resultados são apresentados nas Figuras 63 e 64.

Figura 63 – Resposta piezorresistiva para compósito com fibras condutoras de raio 0.55 e comprimento 10



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 64 – Resposta piezorresistiva de um compósito com esferas condutoras de raio 1.35



Fonte: Elaborada pelo autor

A resposta piezorresistiva é definida conforme a Equação 160.

$$PZ = \log_{10}(\sigma_l) - \log_{10}(\sigma_d) \quad \text{Eq. 160}$$

Onde

σ_l é a condutividade do compósito livre de tensão externa, e σ_d é a condutividade do compósito ao sofrer uma compressão de 50% no sentido do eixo de condução elétrica.

Duas características podem ser observadas nas simulações da resposta piezoresistiva. Em primeiro lugar, conforme previsto no modelo de tortuosidade, ocorre uma transição de resposta negativa para positiva com o aumento da concentração de aditivos condutores, e existe uma região de maior resposta em uma determinada faixa de concentrações. Ambas observações podem ser utilizadas na aplicação de compósitos condutores como sensores eletromecânicos.

As simulações apresentaram uma variabilidade muito grande nos resultados, indicando que os tamanhos das amostras são possivelmente insuficientes para prever com exatidão a resposta piezoresistiva com os algoritmos atuais, de forma que a aplicabilidade desse método depende de uma melhoria dos algoritmos.

5.1 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi desenvolvido e apresentado um modelo para a previsão da condutividade em função da concentração de aditivos de Compósitos Eletricamente Condutores (CECs). O modelo utiliza a método de simulação de Monte Carlo no espaço contínuo com partículas que podem ter geometria esférica, esferocilíndrica ou cilíndrica, e é capaz de simular combinações de múltiplas partículas, tanto condutoras quanto isolantes, e com modelos de núcleo macio e núcleo rígido com concha macia.

Foram também desenvolvidos e apresentados modelos para a previsão do limiar de percolação e da resposta piezorresistiva dos compósitos.

Resultados de previsão da condutividade utilizando o modelo foram comparados com resultados experimentais de condutividade. A matriz utilizada nos compósitos foi o polímero PVDF, enquanto as cargas utilizadas foram fibras de sílica amorfa revestidas de PPy e microesferas de vidro revestidas de PPy, tanto com apenas uma das cargas quanto com ambas as cargas juntas. A simulação do compósito de fibras descreveu de forma semelhante a transição de comportamento isolante para condutor, enquanto que para a previsão da condutividade das esferas houve uma subestimação do limiar de percolação e superestimação do valor da condutividade. Adicionalmente, os resultados de condutividade do compósito com ambas as cargas condutoras apresentou indício de sinergia acima de um determinado valor de concentração de aditivos.

A discrepância entre os valores simulados e experimentais nos compósitos com esferas foi atribuída à influência da matriz na dispersão das cargas condutoras, efeito que não foi abordado pelo modelo.

A simulação da piezorresistividade utilizando um modelo que considera o coeficiente de Poisson e a percolação por tunelamento apresentou a transição de resposta piezorresistiva positiva para negativa, demonstrando a validade do modelo.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

O seguimento do trabalho apresentado nessa tese se divide em três eixos principais: O desenvolvimento de um programa computacional

que aplica o modelo para fazer previsões de condutividade; O aprimoramento dos algoritmos utilizados com enfoque na simulação de partículas com tamanhos em escalas diferentes; e aprofundamento do modelo em relação à influência da matriz e a distribuição de distância entre partículas.

Sugestões do desenvolvimento do programa:

- Criar uma interface gráfica de usuário.
- Integrar os três modelos de previsão (limiar de percolação, condutividade e resposta piezoresistiva) em um único processo.
- Desenvolver um método de definição automática dos parâmetros de concentração, tamanho do volume representativo e número de iterações.

Sugestões do aprimoramento do algoritmo:

- Implementar o método das caixas envelopantes dinâmicas para aumentar a eficiência da simulação de compósitos com cargas de tamanhos diferentes.
- Implementar um método de volume representativo periódico (BAO, *et al.*, 2012) para diminuir a variabilidade de simulações em volumes representativos pequenos em relação ao tamanho das cargas.
- Desenvolver um método específico para simular modelos multiescalares baseado na técnica de hierarquia de escalas.

Sugestões para o aprofundamento do modelo:

- Considerar a influência das propriedades elétricas da matriz na distância de tunelamento (DEEPA; GOPIK; JAMES, 2013)
- Desenvolver um modelo para a distribuição de distância entre partículas (DAVY; GUILD, 1988)
- Utilizar técnicas de microtomografia, microscopia elétrica de transmissão e impedanciometria elétrica para caracterizar a distribuição de distância entre partículas em um compósito.

Adicionalmente, as esferas ocas de vidro tratadas com aminosilanos e então revestidas com PPy não são descritas na literatura, sendo uma sugestão de trabalho futuro a otimização dos parâmetros de síntese do material.

REFERÊNCIAS

ABBET, K., *et al.*, **Polymerization of 3-Undecylbithiophene and Preparation of Poly(3-undecylbithiophene)/Polystyrene Composites in Supercritical Carbon Dioxide**, *Macromolecules*, 36, pp. 3015-3019, 2003.

ALPER, J., **Conductive Polymers Recharged**, *Science*, v. 248, pp 208-210, 1989.

ANDERSSON, M., **Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors**, *J. Mater. Chem.*, 9, pp. 1933–1940, 1999.

ARENHART, R., **Método de Previsão de Limiar de Percolação e Condutividade Elétrica em Compósitos Poliméricos por Simulação de Monte Carlo**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

ARENHART, G., BARRA, G., FERNANDES, C., **Simulation of percolation threshold and electrical conductivity in composites filled with conductive particles: Effect of polydisperse particle size distribution**, *Polymer Composites*, v. 37(1), pp. 61–69, 2016.

AWARKE, A. *et al.* **Percolation-tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO₄ based Li-ion battery cathodes**. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 405-411, 2011.

BALBERG, I. **A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites**. *Carbon*, v.40, p. 139-143, 2002.

BALBERG, I., *et al.*, **The percolation staircase model and its manifestation in composite materials**, *Eur. Phys. J. B*, v. 86, n. 10, 2013.

BALBERG, I. *et al.*, **Validation of the tunneling percolation staircase model in granular metals**, *Applied Physics Letters* 104, p. 253109, 2014.

BAO, W., *et al.*, **A novel approach to predict the electrical conductivity of multifunctional nanocomposites**, *Mechanics of Materials*, n. 46, pp. 129–138, 2012.

BAO, W., *et al.* **Tunneling resistance and its effect on the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites**, Journal of Applied Physics, n. 111, p. 093726, 2012.

BERHAN,; SASTRY, A. **Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. II. The effect of waviness on the percolation onset**. Physical Review E, v. 75, p. 041121, 2007.

BILOTTI, E. *et al.* **Controlling the dynamic percolation of carbon nanotubes based conductive polymer composites by addition of secondary nanofillers: the effect on electrical conductivity and tuneable sensing behaviour**. Composites Science and Technology, v. 74, p. 85-90, 2013

BIN, L. **A Fast approach for contact detection of polydisperse sphere particle systems simulation**. International conference on computer Science and information processing, 2012

BROADBENT, S; HAMMERSLEY, J. **Percolation processes I. Crystals and mazes**, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **53**: 629–641, 1957.

CALLISTER, W. D. Jr., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª Edição, LTC S.A., 2002

CHATERJEE, A. P. **Percolation threshold for rod-like particles: polydispersity effects**. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 20, p. 255250-255254, 2008.

CHIANG, C., *et al.* **Polyacetylene, (CH)_x: n-type and p-type doping and compensation**, Appl. Phys. Lett. n. 33, v. 1, pp. 19-20, 1978.

CREAL, D., **A Survey of Sequential Monte Carlo Methods for Economics and Finance**, Econometric Reviews, v. 31 (3), pp. 245-296, 2012

DANI, A.; OGALE, A., **electrical percolation behavior of short-fiber composites: Experimental characterization and modeling**, Composites Science and Technology, n. 56, pp. 911-920, 1996.

DAVY, P.; GUILD, F., **The Distribution of Interparticle Distance and its Application in Finite- Element Modelling of Composite Materials**, Proc. R. Soc. Lond. A, n. 418, pp. 95-112, 1988.

DEEPA, K.; GOPIKA, M.; JAMES, J., **Influence of matrix conductivity and Coulomb blockade effect on the percolation threshold of insulator-conductor composites**, Composites Science and Technology, n. 78, pp. 18-23, 2013.

DICK, J., KUO, F., SLOAN, I., **High-dimensional integration: The quasi-Monte Carlo way**, Acta Numerica, v. 22, pp. 133-288, 2013.

DU, F.; FISCHER, J.; WINEY, K., **Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites**, PHYSICAL REVIEW B, n. 72, p. 121404R, 2005.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica**, 9. ed. Elsevier, 1994

ESTALELLA, R. **Distance to an ellipse**, 2012, disponível em: <http://www.am.ub.edu/~robert/Documents/ellipse.pdf>, acessado em 10/11/2015.

FAEZ, R., *et al.*, **Polímeros Condutores**, Química Nova na Escola, n. 11, pp. 13-18, 2000.

FLETCHER e POWELL, 1963, **A rapidly convergent descent method for minimization**, Comput. J., 6, pp. 163-168, 1964

FOULGER, S., **Electrical Properties of Composites in the Vicinity of the Percolation Threshold**, Journal of Applied Polymer Science, v. 72, pp. 1573-1582, 1999

FOYGEL, M., *et al.*, **Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity**, Physical Review B, n. 71, p. 104201, 2005.

GEZERLIS, A. *et al.*, **Quantum Monte Carlo Calculations with Chiral Effective Field Theory Interactions**, Phys. Rev. Lett. v. 111, p. 032501, 2013.

GIROTTI, E. M., SANTOS I.A. **Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente**, Química Nova N.

GODSIL, S., DOUCET, A., WEST, M. **Monte Carlo Smoothing for Nonlinear Time Series**, Journal of the American Statistical Association v. 99 (465), pp. 156-168, 2004.

GOYAL, R., *et al.* **Electrical properties of polymer/expanded graphite nanocomposites with low percolation**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 43, p. 365404, 2010.

GRUJICIC, M.; CAO, G.; ROY, W. **A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials**, Journal of Materials Science, v. 39, p. 4441-4449, 2004.

GRUNLAN, J.; GERBERICH, W.; FRANCIS, F., **Lowering the Percolation Threshold of Conductive Composites Using Particulate Polymer Microstructure**, Journal of Applied Polymer Science, v. 80, pp. 692-705, 2001

GUBBELS, F. *et al.* **Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: A useful tool to design electrical conductive composites**. Macromolecules, v. 24, p. 1972-1974, 1994.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. ; KRANE, S., **Física**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003

HAN, F.; AZDOUD Y.; LUBINEAU, G., **Computational modeling of elastic properties of carbon nanotube/ polymer composites with interphase regions. Part I: Micro-structural characterization and geometric modeling**, Computational Materials Science, n. 81, pp. 641-651, 2014.

HANSEN, N.; ADAMS, D.; FULLWOOD, D., **Quantitative methods for correlating dispersion and electrical conductivity in conductor-polymer nanostrand composites**, Composites: Part A, n. 43, pp. 1939-1946, 2012.

HE, L.; TJONG, S., **Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide**

in the polymer solution, Nanoscale Research Letters, n. 8, p. 132, 2013.

HOROWITZ, G., **Field-effect transistors based on short organic molecules**, J. Mater. Chem., 9, pp. 2021–2026, 1999.

HU, N., *et al.*, **Tunneling Effect in a Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensor**, Acta Materialia, n. 56, v.13 . pp. 2929-2936, 2008.

HUNTER, J. D., **Matplotlib: a 2D graphics environment**, Computing in Science & Engineering, 9, 3, pp 90-95, 2007

IMRY, Y.; LANDAUER, R. **Conductance viewed as transmission**. Reviews of Modern Physics, v. 71, n. 2, p. S306-S312, 1999.

KALNAUS, S. *et al.* **Effective conductivity of particulate polymer composite electrolytes using random resistor network method**. Solid State Ionics, v.199-200, p.44-53, 2011.

KEBLINKSI, P.; CLERI, F., **Contact resistance in percolating networks**, Physical Review B, n. 69, p. 184201, 2004.

KENNELLY, A., **Equivalence of Triangles and Three-Pointed Stars in Conducting Networks**, Electrical World and Engineer, vol. 34, pp. 413–414, 1899.

KIRCKPATRICK, S. **Percolation and conduction**, Reviews of Modern Physics, v. 45, n. 4, 1973.

KNITE, M.; ZAVICKIS, J. **Prospective Polymer Composite Materials for Applications in Flexible Tactile Sensors, Contemporary Robotics - Challenges and Solutions**, A D Rodi (Ed.), Available from: <http://www.intechopen.com/books/contemporary-robotics-challenges-and-solutions/prospective-polymer-composite-materials-for-applications-in-flexible-tactile-sensors>, 2009

KNUDSEN, H.; FAZEKAS, S., **Robust algorithm for random resistor networks using hierarchical domain structure**, Journal of computational physics, 211 pp. 700-718, 2006

KODAM, M. *et al.*, **Cylindrical object contact detection for use in**

discrete element method simulations. Part I – Contact detection algorithms, Chemical Engineering Science, 2010 pp 5852-5862, 2010

LEE, M., **Pseudo-random-number generators and the square site percolation threshold**, Physical Review E, n. 78, p. 031131, 2008

LEVESQUE, I.; LECLERC, M., **Novel Dual Photochromism in Polythiophene Derivatives**, Macromolecules, 30, pp. 4347-4352, 1997.

LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY, A. Z. **Multiple percolation in conducting polymer blends**. Macromolecules, v. 26, p. 4061-4063, 1993.

LI, C.; CHOU, T-W. **Continuum percolation of nanocomposites with fillers of arbitrary shapes**, Applied Physics Letters, v. 90, p.174108, 2007.

LI, C.; THOSTENSON, E.; CHOU, T-W., **Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites**, Composites Science and Technology, n. 68, pp. 1445–1452, 2008.

LI, J.; KIM, J-K. **Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets**. Composites Science and Technology, v. 67, p. 2114-2120, 2007.

LI, Y. *et al.*, **Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyacrylate composite films**, Applied Surface Science, n. 254, pp. 5766–5771, 2008.

MACKAY, M. *et al.* **General strategies for nanoparticle dispersion**. Science, v. 311, p. 1740-1743, 2006.

MECKE, K.; SEYFRIED, A., **Strong dependence of percolation thresholds on polydispersity**, Europhys. Lett., n. 58, v. 1, , pp. 28–34, 2002.

METROPOLIS, N. **The beginning of the Monte Carlo method**. Los Alamos Science, special issue, 1987.

NECKEL, *et al.*, **Mechanical tests and simulation on load sharing in**

alumina fiber bundles. *Ceramics International*, v. 41 (10), pp. 13257–13263, 2015.

OSKOUYI, A. B.; MERTINY, P. **Monte Carlo model for the study of percolation threshold in composites filled with circular conductive nano-disks.** *Procedia Engineering*, v. 10, p. 403-408, 2011.

PANDEY, G.; BISWAS, A., **Estimating electrical conductivity of multi-scale composites with conductive nanoparticles using bidirectional time marching percolation network mapping,** *Computational Materials Science*, n. 89, pp. 80–88, 2014.

PHILIPSE, A. **The random contact equation and its implications for (colloidal) rods in packings, suspensions, and anisotropic powders.** *Langmuir*, v. 12, p. 1127-1133, 1996.

PIANA, F.; PIONTECK, J. **Effect of melt processing conditions on the conductive paths formation in thermoplastic polyurethane/expanded graphite (TPU/EG) composites.** *Composites Science and Technology*, v. 80, p. 39-46, 2013.

POLISKOVA, M. *et al.*, **The electrical conductivity of ethylene butyl-acrylate/carbon black composites: The effect of foaming on the percolation threshold,** *Synthetic Metals*, n. 188 , pp. 140– 145, 2014.

SEDGEWICK, R., WAYNE, K. **Algorithms**, 4th edition, Addison-Wesley Professional, 2011

SPIEKERMANN, S., **Poly(4-undecyl-2,2'-bithiophene) as a hole conductor in solid state dye sensitized titanium dioxide solar cells,** *Synthetic Metals*, 121, pp. 1603-1604, 2001.

STAUFFER, D; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**, 2a ed. Taylor and Francis, Londres, 1992

SUN, Y. *et al.* **Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites.** *Macromolecules*, v. 42, p. 459-463, 2009.

SUN, Y.; BAO, H-D.; GUO, Z-X.; YU, J. **Modelling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites.** *Macromolecules*, v. 42(1), p. 459-453, 2009.

VASILEIOU A., *et al.* **The role of non-covalent interactions and matrix viscosity on the dispersion and properties of LLDPE/MWCNT nanocomposites**, *Polymer* 54, pp. 5230-5240, 2013.

VIGOLO, B. *et al.* **An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes**. *Science*, v. 309, p. 920-923, 2005.

WU, G. *et al.* **A delay in percolation time in carbon-black-filled conductive polymer composites**, *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 3, p. 1480-1487, 2000.

YU, Y.; SONG, G.; SUN L.; **Determinant role of tunneling resistance in electrical conductivity of polymer composites reinforced by well dispersed carbon nanotubes**. *Journal of Applied Physics*, v. 108, p.084319, 2010.