



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE – UFS
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS CARBONO-
ARGILA OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE PETRÓLEO PELO MÉTODO DE
QUATRO PONTAS**

Makcydra Amisterdania Costa Ferreira Sousa

São Cristóvão - SE

Março de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Makcydra Amisterdania Costa Ferreira Sousa

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS CARBONO-
ARGILA OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE PETRÓLEO PELO MÉTODO DE
QUATRO PONTAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração: caracterização, propriedades e desenvolvimento de materiais da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientadora Prof^a Dr^a. Iara de Fátima Gimenez

São Cristóvão - SE

Março de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S725e Sousa, Makcydra Amisterdania Costa Ferreira
Estudo das propriedades elétricas de compósitos carbono-argila obtidos a partir da borra de petróleo pelo método de quatro pontas / Makcydra Amisterdania Costa Ferreira Sousa. – São Cristóvão, 2010.
93 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Iara de Fátima Gimenez

1. Condutividade elétrica. 2. Borra de petróleo. 3. Compósito carbono-argila. 4. Método quatro pontas. I. Título.

CDU 537.311.3-032.32



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

BANCA EXAMINADORA

Iara de Fátima Gimenez
Orientadora - UFS

Viviane Costa Felicíssimo
Examinadora - UFS

Nivan Barreto Costa
Examinador - UFS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS CARBONOARGILA OBTIDOS A PARTIR DA BORRA DE PETRÓLEO PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS

Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pela aluna
Makcydra A. Costa Ferreira Sousa, aprovada pela
Comissão Julgadora em 05 de março de 2010.

Faust. Gomes

Presidente da Banca

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos àquelas pessoas que estiveram ao meu lado, apoiando e incentivando a realização deste trabalho.

- Agradeço primeiramente a Deus, que me firmou, orientou, e me capacitou,
 - À minha família, maravilhosa que me ajudou na superação de mais um degrau na minha vida profissional. Aos meus pais, Ribamar e Helena, pelo amor incondicional, dedicação e auxílio. Obrigada a vocês por terem investido em minha educação e de minha irmã além da condição de vocês. Obrigada por todo esforço de nos manter em escolas, e cursos de inglês, querendo sempre que aprendêssemos além da escola, e principalmente nunca deixando que os obstáculos impossibilitassem o que já tinham traçado para minha mana e eu. À minha irmã Maxwelllem, que foi sempre além de irmã, minha melhor amiga, obrigada pelas palavras de incentivo que você sempre teve, não deixando com que eu parasse no meio do caminho. Obrigada pelos conselhos quase que diários e principalmente por suas orações, que foram as que me sustentaram.
 - Ao homem da minha vida, meu esposo, Jair, meu grande companheiro, agradeço imensamente pelo amor, incentivo, dedicação, companheirismo e compreensão nos momentos de ausência. Só nós dois sabemos o que passamos pra conquistar mais essa vitória.
 - Aos meus sogros, Sônia e Jairton, e aos meus cunhados, Jaziel, Suzimara e Aldo, pelo incentivo.
 - À minha orientadora Iara de Fátima Gimenez, pelo apoio, orientação, compreensão, paciência e ensinamentos dados.
 - À professora Ledjane Silva Barreto pelas orientações, ensinamentos e pela coorientação deste trabalho.
 - Agradeço imensamente às minhas amigas Angélica, Viviana, Michella, Liliane, Andrea e Gracy que proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho e momentos inesquecíveis, Obrigada pelo o esforço, ajuda, compreensão, amizade, carinho e dedicação.
 - Ao aluno de mestrado Cochiran Pereira Santos, pela amizade, paciência e disposição para a montagem experimental.
 - Ao professor Marcelo Macedo por disponibilizar o laboratório.
 - Ao Francisco e o pessoal do CETENE, pelo MEV e EDS.
-

-
- Ao professor Nívan por participar da banca do exame de qualificação e de dissertação.
 - À professora Viviane por participar da banca de defesa.
 - Gostaria de agradecer o grande valor da contribuição dos amigos do LSAM, Eduardo e Talita, pelas idas e vindas ao forno, pela ajuda nas caracterizações e no laboratório.
 - Ao CNPQ / CAPES e PROENG pelo apoio financeiro, que graças a esse apoio, conseguimos concluir este trabalho.
-

"Ame muitas coisas, porque em amar está a verdadeira força. Quem ama muito conquistará muito, e o que for feito com amor estará bem feito".

(Vincent Van Gogh)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	19
1.1 Introdução Geral.....	19
1.2 Objetivos.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Propriedades Elétricas.....	23
2.1.1 Resistividade e Condutividade.....	23
2.1.2 Orbitais Moleculares e Estrutura de Bandas.....	24
a) Metais descritos em termos de OM's.....	24
b) Nível de Fermi, Banda de Valência e Banda de Condução.....	26
c) Semicondutores.....	27
d) Isolantes.....	29
2.1.3 Mecanismo de condução.....	30
a) Condução Eletrônica.....	30
b) Condução Iônica.....	32
2.1.4 Condutividade Elétrica do Carbono.....	33
a) Condutividade dos Carbonos Ativados.....	34
b) Condutividade dos Carbonos Grafite.....	36
c) Condutividade dos Nanotubos de Carbono.....	37
2.2 Medidas de Resistividade Elétrica <i>dc</i>	38
2.2.1 Método de pulsos.....	39
2.2.2 Método utilizando pontes de impedância.....	39
2.2.3 Método duas pontas.....	40
2.2.4 Método de Van der Pauw.....	40
2.2.5 Método de quatro pontas.....	41
2.2.6 Métodos que não utiliza contato.....	41
2.3 Método de Quatro Pontas.....	42
2.3.1 Fatores de correção.....	46
2.3.2 Possíveis erros nas medidas do sistema de quatro pontas.....	49
a) Dimensão da amostra	49
b) Espaçamento das pontas.	49
c) Corrente de fuga do substrato.....	49
d) Temperatura.....	49

e) Luz.....	49
f) Efeito termoelétrico.....	49
g) Correntes induzidas.....	49
h) Tensão aplicada.....	49
i) Corrente injetada.....	50
2.3.3 Fonte de Corrente Constante.....	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 Tratamento da borra de petróleo.....	52
3.2 Caracterizações.....	53
3.2.1 Caracterização por FTIR.....	53
3.2.2 Caracterização por DRX.....	53
3.2.3 Caracterização por Raman.....	53
3.2.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
3.3 Sistema de Medida de Quatro Pontas.....	54
3.3.1 Aparato Experimental.....	54
3.3.2 Fonte de Corrente Constante.....	55
a) Circuito 1: Proposto na literatura.....	55
b) Circuito 2: Montagem da fonte de corrente constante.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1 Caracterização.....	60
4.1.1 Caracterização por FTIR.....	60
4.1.2 Caracterização por DRX.....	61
4.1.3 Caracterização por Raman.....	65
4.1.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e por	
EDS.....	68
4.2 Sistema de Medida de Quatro Pontas.....	74
4.2.1 Fonte de Corrente Constante.....	74
a) Circuito 1 proposto.....	74
b) Circuito 2: Montagem e funcionamento da fonte de corrente constante.....	75
4.2.2 Resultados da aplicação do método.....	76
a) Fonte de corrente constante ligada aos terminais (latão) do experimento.....	76
b) Eletrômetro Keithley ligado aos terminais (latão e platina) do experimento.....	77
5. CONCLUSÕES.....	80

BIBLIOGRAFIA.....	82
APÊNDICE A.....	91

Lista de Figuras

Figura 1. Lagoa com borra de petróleo [8].....	20
Figura 2. Representação da passagem de corrente elétrica em um material [19]....	23
Figura 3. Esquema ilustrando as energias dos orbitais atômicos 3s e 3p de átomos de Si isolados; a energia dos seus híbridos sp^3 ; os estados ligantes e antiligantes originados na sobreposição entre híbridos sp^3 de átomos vizinhos [21].....	25
Figura 4. Nível de Fermi.....	26
Figura 5. Estrutura de bandas.....	27
Figura 6. a) Semicondutores tipo p são dopados com átomos que removem elétrons de uma banda de valência; b) semicondutores tipo n são dopados com átomos que fornecem elétrons a banda de condução.....	29
Figura 7. (a) Resistividade no plano basal; (b) Resistividade perpendicular.....	37
Figura 8. Montagem para medida utilizando pontes de impedância.....	39
Figura 9. Montagem para medida de duas pontas.....	40
Figura 10. Método de Van der Pauw.....	41
Figura 11. Método de quatro terminais para medição de resistividade de terra.....	42
Figura 12. Faixa de condutividade a temperatura ambiente para condutores, semicondutores e isolantes [20].....	42
Figura 13. Representação da medida de quatro pontas [14, 47].....	45
Figura 14. Dimensões da amostra [14].....	48
Figura 15. Fonte de corrente constante [46].....	50
Figura 16. Pastilhas de borra de petróleo com 0,208 mm (48 mesh), 0,147 mm (65 mesh) e 0,104 mm (100 mesh) sinterizadas.....	52
Figura 17. Representação para o método de quatro pontas; fotografia do sistema utilizado.....	55
Figura 18. Fonte de corrente [45].....	56
Figura 19. Circuito para um gerador de corrente constante feito no programa para simulação de circuitos elétricos Multisim.....	57
Figura 20. Circuito para um gerador de corrente constante.....	57
Figura 21. Montagem do método quatro pontas com uma fonte de corrente constante.....	58
Figura 22. Montagem do método quatro pontas com uma fonte de corrente e com a ligação dos multímetros.....	58

Figura 23. Montagem do método quatro pontas acoplado a um Eletrômetro Keithley..	
237.....	59
Figura 24. FTIR da borra de petróleo seca a 110°C/48h.....	61
Figura 25. Difractogramas de raios-X para borra de petróleo submetida a diferentes tratamentos.....	63
Figura 26. Espectro Raman para B100P3s.	66
Figura 27. Espectro Raman para B30mFeCIPis.....	67
Figura 28. Pôlarons e Bipôlarons	67
Figura 29. MEV das amostras B48P3s, B48P5s, B65P3s e B65P5s.....	69
Figura 30. MEV das amostras B100P3s, B30mFeCPI e B24hFeCIPi.....	71
Figura 31. EDS das amostras B100P3s, B30mFeCPI e B24hFeCIPi.....	72
Figura 32. EDS das amostras B65P3s, B100P3s, B30mFeCPI e B24hFeCIPi.....	73
Figura 33. Representação das conexões dos pinos do LM723.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores típicos de Condutividade em função do mecanismo.....	32
Tabela 2. Classificação dos poros e termos de diâmetros médios, segundo a IUPAC [35].....	34
Tabela 3. Geometria das amostras sobre substrato condutor e não-condutor.....	47
Tabela 4. Valores para F_3 [14].....	48
Tabela 5. Valores para F_4 [14].....	49
Tabela 6. Nomenclatura utilizada para identificação das amostras.....	53
Tabela 7. Fases constituintes para as amostras da borra de petróleo.....	64
Tabela 8. EDS.....	74
Tabela 9. Medidas de condutividade elétrica em $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ Eletrodos de Latão.....	78
Tabela 10. Medidas de condutividade elétrica em $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ Eletrodos de Platina.....	78

Lista de Abreviaturas e Siglas

OM's - Orbitais Moleculares

OA - Orbital Atômico

FTIR - Espectroscopia por Transformada de Fourier no Infravermelho

DRX - Difração de raio X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Sistema de Dispersão de Energia

B48P3s - Borra a 48 mesh prensada a 3 toneladas e sinterizada

B65P3s - Borra a 65 mesh prensada a 3 toneladas e sinterizada

B100P3s - Borra a 100 mesh prensada a 3 toneladas e sinterizada

B48P5s - Borra a 48 mesh prensada a 5 toneladas e sinterizada

B65P5s - Borra a 65 mesh prensada a 5 toneladas e sinterizada

B30mFeCIPis - Borra com 30 minutos em FeCl_3 gotejadas com pirrol sinterizada

B24hFeCIPis - Borra com 24 horas em FeCl_3 gotejadas com pirrol sinterizada

Lista de Símbolos

ρ - resistividade elétrica do material

R - resistência elétrica do material

ℓ - o comprimento do condutor/amostra

A - área da amostra

σ - condutividade elétrica do material

n - densidade de portadores

e - carga do elétron

m - massa efetiva

f - trajeto livre

μ - mobilidade

v_f - velocidade de Fermi

V - tensão aplicada

I - corrente elétrica que passa pelo material

w - espessura da amostra.

$R_{AB,DC}$ e $R_{BC,AD}$ - resistências entre os contatos

2π - seção de área pela qual flui a corrente I

x - espaçamento entre os terminais de contato;

F - fator de correção

F_e - efeitos de espessura

F_{dl} - efeitos de fronteira ou dimensões laterais

F_{lp} - efeitos de localização das pontas

λ - comprimento de onda da radiação incidente

d_{hkl} - espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl)

θ - ângulo de difração

Resumo

A indústria petrolífera produz quantidades significativas de resíduos em vários dos seus processos, desde a perfuração de poços até a distribuição de seus derivados. Nesse ambiente industrial surge a chamada *água produzida*, que ao ficar em tanques de flotação, gera um resíduo chamado de “borra de petróleo”. A partir de uma observação preliminar, realizada por Andrade *et al*, do compósito carbono-argila, utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica, foi possível identificar que o material em estudo é um semicondutor. Desta maneira, surgiu o interesse de estudar com mais profundidade as características elétricas do mesmo. O objetivo deste trabalho é realizar um estudo das propriedades elétricas do compósito, destacando seus parâmetros principais como condutividade e resistividade elétricas, pelo método de quatro pontas e caracterizar a borra de petróleo gerada no tratamento de água produzida. A borra de petróleo foi seca inicialmente por 48 horas a 110°C, foram feitas pastilhas com material peneirado a granulometrias diferentes e depois sinterizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, até 800°C com isoterma de 2h. Em seguida, foi realizada a montagem do aparato de quatro terminais utilizando eletrodos de latão e de platina, para medição de resistividade elétrica do material e a montagem de uma fonte de corrente constante. Através do espectro FTIR, observou-se banda referentes aos estiramento O-H de argilominerais; bandas de resíduos orgânicos; e banda dos componentes minerais. As análises de DRX apresentaram como constituintes a montmorilonita, quartzo, calcita e barita, bem como a cristobalita, ghelenita, anortita e magnetita. O Raman apresentou banda devido à presença de carbono grafite e banda devido à desordem na estrutura do carbono grafite. A análise por MEV apresentou em algumas amostras superfície mais compactada com a presença de grãos e aglomerados. Tanto com a fonte construída, quanto com um eletrômetro obteve-se uma estabilidade de corrente na faixa de 640µA a 37mA. Foi possível comprovar com ambas as medidas que o material em estudo é um material que apresentou um valor de condutividade na faixa da semicondução ($\approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

Palavras-chave: compósito carbono-argila. condutividade elétrica. método de quatro pontas.

Abstract

The petroleum industry produces significant amounts of residues in several of its processes, from the perforation of wells, production, storage, transport and refining, to the distribution of its derivatives. The wastewater generated in the oil extraction step is known as produced water and, when stored in flotation tanks, it generates a residue called "oily sludge". In a previous report, carbon-clay composites were obtained from this oily sludge and it was found that this material shows semiconductor properties. Thus, here we aimed to further evaluate the electrical properties of the carbon-clay composites using a home-made four probe apparatus. The carbon-clay composites have been prepared using the pyrolysis conditions reported in the previous study, changing here the precursor granulometry then afterwards characterizing the samples by FTIR, XRD, Raman and SEM. The presence of clay-mineral phases as well as carbon rich phases was evidenced from FTIR spectroscopy. Raman spectra revealed the presence of graphitic crystallites in addition to a disordered carbon matrix. XRD data allowed us to properly identify the mineral phases. SEM images have shown a clear effect of the precursor granulometry on the microstructure of the final pellets. Compact pellets can be expected when using a precursor with smaller particle size. The electrical measurements were accomplished using both a current source especially built for this and alternatively a Keithley 237 electrometer coupled to the four-probe apparatus. Satisfactory current values in terms of stability and reproducibility were obtained with both sources in the range of 640 μA (minimum potential) to 37 mA (maximum potential). Applying current values in this range for the carbon-clay composite samples it was possible to confirm their semiconductive properties, since conductivities were found to lie in the range $\approx 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Finally the sample compactness was found to play a significant role in the electrical conductivity since the higher conductivity values were found for more compact samples.

Keywords: carbon clay composites, electrical conductivity, four probe method.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução Geral

A indústria petrolífera produz quantidades significativas de resíduos em vários dos seus processos, desde a perfuração de poços, produção, armazenamento, transporte e refino do petróleo, até a distribuição de seus derivados [1-3]. Nesse ambiente industrial, surge a chamada *água produzida*, que é um subproduto no processo da extração do petróleo. A água produzida é a fase aquosa que é co-produzida num poço de petróleo junto com a fase de óleo e/ou gás durante uma operação rotineira de extração [4, 5]. A água produzida, ao ficar em tanques de flotação, gera um resíduo chamado de "borra oleosa" ou "borra de petróleo", que é composto por óleo, água, sólidos suspensos, compostos químicos tóxicos, sais inorgânicos e metais pesados, os quais dificultam seu tratamento e disposição final [6, 7].

No início da exploração, produção e refino de petróleo no Brasil, aproximadamente na década de 50, não haviam alternativas tecnológicas para tratamento ou reaproveitamento das borras oleosas geradas [7, 8]. A disposição de resíduos sólidos industriais era realizada de forma descontrolada e sem nenhuma restrição, em consequência da falta de uma política ambiental efetiva [9].

Em relação aos resíduos produzidos pela indústria petrolífera, alguns autores relatam que, por vários anos, a maior preocupação com os resíduos oleosos gerados por este tipo de indústria se concentrou somente na redução do conteúdo de óleos. O objetivo, neste caso, seria recuperar a parcela com valor comercial, permanecendo ao final deste processo um resíduo sólido ou semi-sólido (borra de petróleo), o qual por não possuir valor comercial, era acumulado em lagoas ou diques, figura 1. O termo "borra de petróleo" é empregado na indústria petrolífera para resíduos de diferentes etapas do processo [2, 6, 7].



Figura 1. Lagoa com borra de petróleo [8].

Nos últimos anos, a borra de petróleo vem sendo incorporada em materiais cerâmicos (vermelha – estruturais) e para pavimentação asfáltica, com o intuito de reciclar e reaproveitar esse resíduo, como alternativa à simples deposição no solo [2, 7, 10]. Neste contexto, a possibilidade de que a adição do resíduo traga melhorias às propriedades do material é sempre uma meta a ser perseguida.

O presente trabalho é uma continuidade ao estudo da borra oleosa proveniente de uma indústria do estado de Sergipe, formada especificamente na etapa de flotação da água produzida [6].

O compósito carbono-argila obtido a partir do referido resíduo foi sintetizado e caracterizado no trabalho inicial, e posteriormente suas propriedades elétricas, foram preliminarmente avaliadas para futura aplicação em sensores ou dispositivos eletroquímicos [11]. Dentre as técnicas de caracterizações utilizadas inicialmente, encontram-se: a difração de raios-x (DRX), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), adsorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e de impedância eletroquímica [6]. Dentre as técnicas acima, despertou grande interesse a técnica de espectroscopia de impedância, pois verificou-se através desta, que a borra de petróleo apresenta características de um material semiconductor, devido ao valor de condutividade elétrica observado.

Antes da carbonização, a borra de petróleo apresentou como constituintes: argilominerais como a montmorilonita calcita, barita e quartzo, identificados através das técnicas de FTIR, DRX e EDS. A borra apresentou também material orgânico, tendo uma morfologia característica de aglomerados em forma de flocos (MEV) [6]. Ao tratar-se termicamente a borra, ou seja, após a sua carbonização, verificou-se

que a mesma apresenta em sua constituição o quartzo, cristobalita, wollastonita, anortita, ghelenita, magnetita e traços de óxido de cálcio, impregnadas ao longo da fase rica em carbono, a qual contém domínios gráficas (com dimensões de 6 nm que foram analisados por DRX, Raman e MET) [6].

A condutividade do resíduo, antes do tratamento térmico, revelou que o mesmo apresenta características de um material isolante. Porém, quando o material foi sinterizado em atmosfera inerte de nitrogênio, a caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que o compósito apresenta propriedades elétricas típicas de um material semiconductor, cuja condutividade elétrica foi de $8,65 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [6].

A partir da observação preliminar de que o material em estudo é um semiconductor, despertou-nos o interesse de estudar com mais profundidade as características elétricas do mesmo. Neste contexto, os materiais, em sua grande diversidade podem ser classificados com relação as suas propriedades de condução de eletricidade como condutores, semicondutores e isolantes. Como exemplo, os materiais metálicos (exemplo: ouro e cobre) são reconhecidos como excelentes condutores de eletricidade, já os plásticos convencionais (polietileno, polipropileno, policloreto de vinila) são ditos isolantes elétricos (exceto os chamados polímeros condutores). Esta classificação está associada ao valor da condutividade elétrica, ou seja, à quantidade de elétrons que fluem através do material quando na presença de um campo elétrico, bem como sua dependência com a temperatura. Neste sentido, os cientistas desenvolveram inúmeras técnicas para caracterizar e quantificar o valor da condutividade dos materiais [12, 13].

No presente trabalho, para o compósito oriundo da borra de petróleo, foi realizado um estudo das propriedades elétricas baseado no método de quatro pontas, destacado adiante. Tal método permite avaliar o comportamento do material quando da passagem de uma corrente elétrica, fornecendo os valores de resistividade elétrica e condutividade elétrica. Este método foi escolhido, dentre os diversos métodos experimentais para medição desta propriedade [14], em virtude da possibilidade de aplicação em amostras com diversos formatos, desde que os valores de resistividade sejam corrigidos quanto aos possíveis erros decorrentes da geometria da amostra e dos terminais de contato. Para isto, usam-se os chamados fatores de correção.

Neste trabalho, ainda, as medidas através do método de quatro terminais, foram realizadas de duas maneiras: (i) utilizando uma fonte de corrente *d.c.* (construída em laboratório), e (ii) utilizando um eletrômetro, para fins de comparação de resultados.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi realizar um estudo das propriedades elétricas do compósito carbono-argila obtido a partir da borra oleosa, destacando os seus parâmetros principais como condutividade e resistividade elétricas, pelo método de quatro pontas.

Como objetivos deste trabalho destacam-se ainda:

- Preparação do material compósito carbono-argila, segundo o procedimento de Andrade et al [6];
 - Caracterização do material por técnicas como a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, e análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - Montagem do aparato experimental para o sistema de quatro pontas, utilizando terminais de latão e platina;
 - Montagem de uma fonte de corrente constante para a obtenção de valores que pudessem ser comparados com valores obtidos através de um eletrômetro;
 - Validação do sistema montado, através de medidas realizadas com materiais de condutividade elétrica conhecida.
-

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedades Elétricas

2.1.1 Resistividade e Condutividade

O comportamento dos materiais, quando são submetidos à aplicação de um campo elétrico externo, é determinado pelas propriedades elétricas dos mesmos. Estas propriedades dependem de diversas características dos materiais, como a composição, a estrutura e microestrutura, a natureza das ligações químicas e sua estrutura eletrônica [15].

A corrente elétrica que circula por um material reflete o movimento de portadores de carga (elétrons como sendo portadores de carga negativa e buracos como sendo portadores de carga positiva) que ocorre internamente, em resposta à ação de um campo elétrico externo. São portadores de carga: ânions, cátions, elétrons e buracos [16].

Dentre as propriedades elétricas mais estudadas, destacam-se a *resistividade elétrica* e a *condutividade elétrica*. A resistividade elétrica do material está relacionada com a resistência imposta pelo material à passagem de uma corrente elétrica sobre o mesmo [17].

A resistividade para um corpo de seção transversal com área A e comprimento ℓ (figura 2), é definida como [18, 19]:

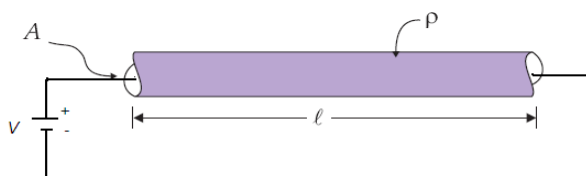


Figura 2. Representação da passagem de corrente elétrica em um material [19].

$$\rho = R \frac{A}{\ell} \quad \text{Equação (1)}$$

onde:

ρ - resistividade elétrica do material e

R - resistência elétrica do material

A condutividade elétrica é uma propriedade que está relacionada com a capacidade de conduzir a corrente elétrica. A condutividade elétrica é definida como sendo o inverso da resistividade elétrica do material [17].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação (2)}$$

onde:

σ - condutividade elétrica do material

ρ - resistividade elétrica do material

2.1.2 Estrutura Eletrônica de Sólidos: Orbitais Moleculares e o Modelo de Bandas

A teoria dos orbitais moleculares (OM's) pode ser estendida para descrever a estrutura eletrônica de sólidos, tratando-os como agregados infinitos de átomos. Por exemplo, no caso dos metais, características como elevadas condutividades elétricas e térmicas, brilho e maleabilidade, podem ser explicadas partindo-se do princípio de que todos os átomos da rede contribuem para a formação de um “mar” de elétrons [20]. É o Modelo de Bandas para a estrutura eletrônica dos sólidos, que será detalhado a seguir.

A condutividade elétrica (σ), por exemplo, é proveniente da mobilidade deste “mar” de elétrons, como consequência de uma diferença de tensão ou de um campo elétrico oscilante. Por outro lado, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura é utilizada como critério para distinguir metais e semicondutores, uma vez que para os metais a condutividade diminui com o aumento da temperatura e, para os materiais semicondutores, aumenta com o aumento da temperatura. Para os metais quando há aumento de temperatura a condutividade elétrica diminuirá porque a condução eletrônica é dificultada pelo aumento da resistência ao percurso dos elétrons, devido às vibrações térmicas da rede e devido ao choque entre partículas [20-22].

a) Metais descritos em termos de OM's

De modo simplificado, a formação de bandas pode ser ilustrada, por exemplo, considerando-se uma linha de átomos, e supondo que cada átomo fornece um

orbital que se sobrepõe ao de seu vizinho mais próximo, no caso ilustrativo considerando átomos de hidrogênio. Se essa linha de átomos é composta por apenas dois átomos, haverá a formação de dois orbitais moleculares, um dito ligante e o outro antiligante. O orbital ligante resulta de um aumento da densidade eletrônica na região internuclear, o que se traduz em uma energia mais baixa que do conjunto inicial de átomos não-ligados. No orbital antiligante, há um chamado nó nesta mesma região, correspondendo a uma densidade eletrônica nula, resultante do cancelamento das duas funções de onda, referentes aos orbitais atômicos. Por esta razão, o orbital antiligante está associado a uma energia mais alta do que o par não ligado, de modo que a formação da ligação química somente será vantajosa caso o grau de ocupação do orbital ligante seja maior que do seu par antiligante. Uma regra geral é que a energia associada a cada orbital é proporcional ao número de nós. Considerando que um terceiro átomo se junte a eles, haverá então três orbitais moleculares, sendo que um deles é chamado não-ligante (pois não estabiliza nem desestabiliza o sistema) e os demais são, respectivamente, ligante e antiligante. Quando se adiciona mais átomos, cada um contribuirá com um OA, e resultando na formação de mais um OM. Quando há n átomos na linha, há n OM's [20].

Se os átomos estão todos em uma linha unidimensional, o orbital de menor energia não teria nenhum nó, e o de mais alta teria $n-1$ nós. Para um número infinito de orbitais moleculares, como o número de nós entre orbitais adjacentes difere em apenas 1 unidade, as energias de orbitais adjacentes são muito próximas, o que leva o conjunto a ser representado como bandas virtualmente contínuas. Todavia, a largura da banda é finita, mesmo com n aproximando-se do infinito, e depende da força de interação entre os átomos vizinhos [20], de acordo com a figura 3.

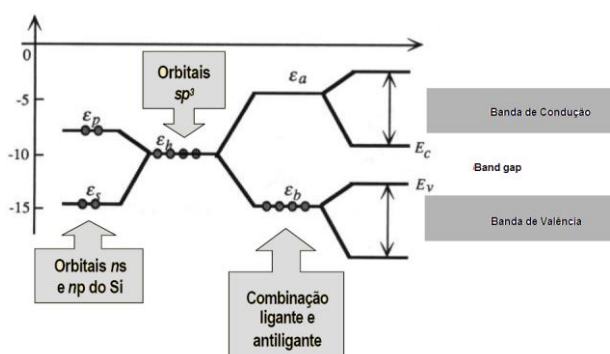


Figura 3. Esquema ilustrando as energias dos orbitais atômicos $3s$ e $3p$ de átomos de Si isolados; a energia dos seus híbridos sp^3 ; os estados ligantes e antiligantes originados na sobreposição entre híbridos sp^3 de átomos vizinhos [21].

b) Nível de Fermi, Banda de Valência e Banda de Condução

Para Temperatura $T=0K$, os elétrons ocupam OM's individuais das bandas de acordo com o princípio da construção. Se cada átomo fornece um elétron s , então a $T=0$, os $n/2$ (n – número de orbitais) orbitais mais baixos são ocupados. O orbital ocupado de mais alta energia a $T=0$ é chamado de nível de Fermi e o mesmo encontra-se próximo ao centro da banda (figura 4) [20, 22].

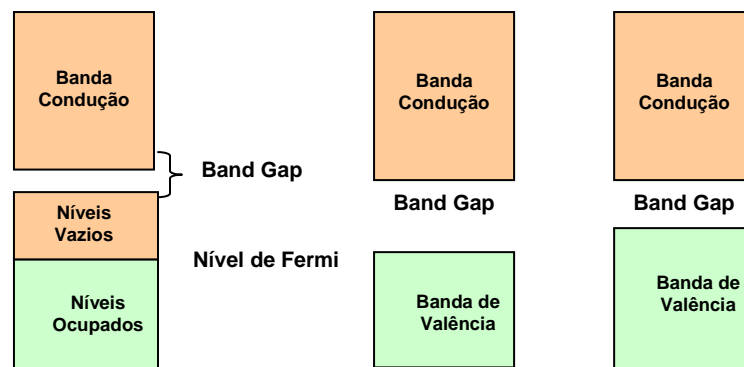


Figura 4. Materiais condutores, isolantes e semicondutores.

Acima de $T=0K$, a população dos orbitais é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, a qual é uma versão da distribuição de Boltzmann que leva em conta o Princípio da Exclusão de Pauli [20]. Para uma banda que não está completamente preenchida, os elétrons próximos ao nível de Fermi podem ser movidos para os níveis mais próximos. Essa mobilidade acontece porque os orbitais de uma banda podem ser considerados como ondas estacionárias (sobreposições de ondas em deslocamento com sentidos opostos). Quando não ocorre diferença de potencial, as direções do deslocamento são degeneradas e preenchidas igualmente até o nível de Fermi. Mas quando uma diferença de potencial é aplicada, os elétrons que viajam em uma direção têm energia distinta dos que viajam em direção contrária, e considerando que as séries dos orbitais estão preenchidos de forma diferente, haverá mais elétrons se movendo em uma direção do que em outra, fazendo com que uma corrente elétrica flua através deste sólido, ver figura 5 referente a formação das bandas [20].

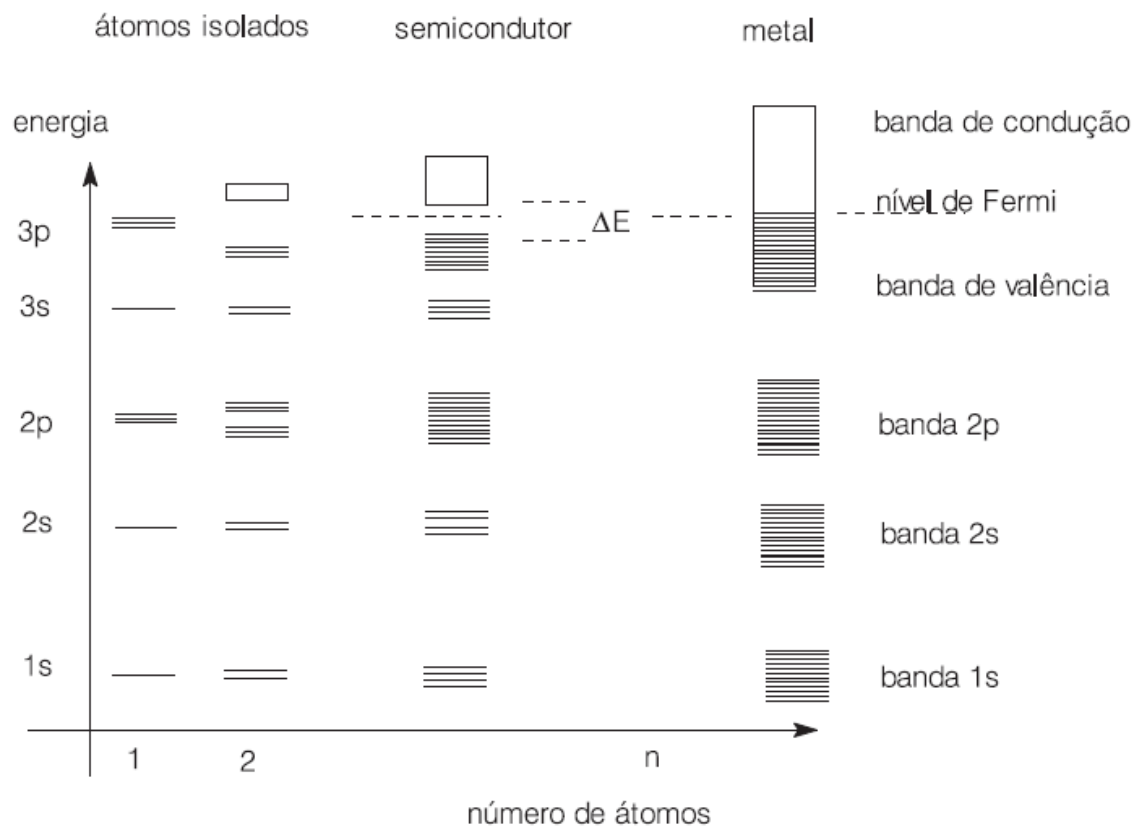


Figura 5. Estrutura de bandas.

Como vimos, as bandas são constituídas de níveis muito próximos em energia. No limite inferior das bandas (menor energia), os orbitais moleculares são totalmente ligantes; no limite superior, são totalmente antiligantes. Uma região de orbitais moleculares vazios ou incompletos é chamada *banda de condução*. A região contendo orbitais preenchidos é chamada *banda de valência* [22, 23].

c) Semicondutores

A principal característica física observada em um semicondutor é o aumento de sua condutividade elétrica quando há um aumento de temperatura. Para temperatura ambiente, as condutividades dos semicondutores se encontram entre as dos metais e dos isolantes, sendo este limite determinado pela dimensão da energia de separação entre as bandas [20, 22].

✓ *Semicondutores intrínsecos*

Para semicondutores intrínsecos a pequena energia de separação entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) resulta na distribuição de Fermi-Dirac com alguns elétrons preenchendo a banda vazia superior. A ocupação da banda de condução introduz portadores negativos (elétrons) no nível superior e buracos no inferior. Para um semicondutor, à temperatura ambiente, sua condutividade apresenta-se mais baixa do que se comparada a um metal, porque somente alguns elétrons e buracos poderão atuar como transportadores de carga.

✓ *Semicondutores extrínsecos*

Para semicondutores extrínsecos, a quantidade de portadores de carga poderá ser aumentada se forem introduzidos átomos com um número diferente de elétrons de valência do que o original, por um mecanismo chamado de *dopagem*, figura 6. Para o caso de se dopar um cristal de silício (valência 4) com átomos de fósforo (valência 5), para cada átomo de dopante inserido, um elétron adicional estará disponível. Os níveis de energia dos átomos de P serão encontrados com maior energia que os elétrons de valência da rede do Si. A banda preenchida do dopante (P) geralmente está próxima da banda vazia da rede. Para um aumento de temperatura, ou seja, para $T > 0K$, alguns de seus elétrons serão promovidos termicamente para a banda de condução, ou seja, a excitação térmica fará com que haja transferência de um elétron de um átomo de P para os orbitais vazios de um átomo de Si vizinhos e, em seguida, migrará na rede pelos OM's formados pela sobreposição Si-Si. Este processo acontece para os semicondutores do tipo-n (n = os portadores de carga são elétrons negativos) [20].

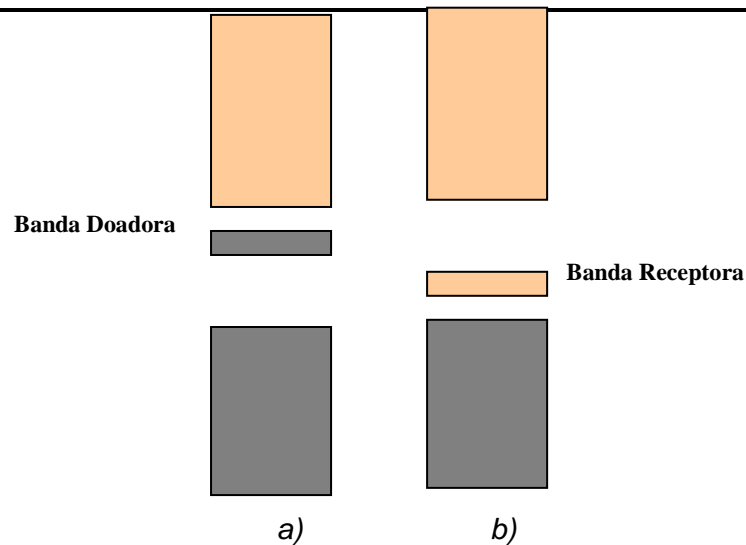


Figura 6. a) Semicondutores tipo *n* são dopados com átomos que removem elétrons de uma banda de valência; b) semicondutores tipo *p* são dopados com átomos que fornecem elétrons à banda de condução.

É possível ainda, dopar o Si (valência 4) com átomos de um elemento com menos elétrons de valência, exemplo o B (valência 3). Um átomo dopante de B introduzirá vacâncias no Si, de forma que os átomos dopantes formam uma banda receptora estreita, que se encontra acima da banda preenchida do Si. Para $T=0K$ a banda receptora está vazia, porém, com o aumento da temperatura, a banda receptora ganhará elétrons que foram excitados termicamente da banda de valência do Si. Dessa forma, buracos são criados na banda de valência, figura 6b. Este processo acontece para os semicondutores do tipo-p (p = os portadores de carga são buracos positivos) [20].

d) Isolantes

Um sólido isolante é caracterizado por uma condutividade elétrica muito baixa. Entretanto, quando tal condutividade pode ser medida, verifica-se um aumento da mesma com o aumento da temperatura, como a de um semicondutor. Quando uma quantidade razoável de elétrons está presente para preencher completamente uma banda e existe uma grande separação de energia até o primeiro orbital vazio, diz-se que esse sólido é um isolante. Como grande parte dos polímeros e dos materiais cerâmicos, o *gap* (banda proibida) é largo (> 2 eV) o que impede a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, ficando essa banda vazia. Mesmo que haja um aumento de temperatura, a energia

térmica não é suficiente para transferir elétrons de uma banda a outra. Quando $2N$ elétrons (N = número de elétrons) estão presentes, a banda de condução é preenchida e o material é um isolante a $T=0K$. Em temperaturas acima de $T=0K$, elétrons propagam-se a níveis superiores à banda de condução e o sólido é um semicondutor [18, 20, 22].

2.1.3 Mecanismo de condução

Uma corrente elétrica resulta do movimento de partículas eletricamente carregadas em resposta às forças que agem sobre elas a partir de um campo elétrico externamente aplicado. Partículas positivamente carregadas são aceleradas no sentido do campo, as partículas negativamente carregadas são aceleradas no sentido oposto ao do campo. Dentro de muitos materiais sólidos, tal corrente surge a partir do fluxo de elétrons, sendo denominada *condução eletrônica*. Em adição, para materiais iônicos é possível um movimento líquido de íons carregados que produz uma corrente; tal é denominada *condução iônica*.

a) *Condução Eletrônica*

Em muitos materiais metálicos, semicondutores e isolantes existem apenas condução eletrônica e a magnitude da condutividade elétrica é fortemente dependente do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução. Entretanto, nem todos os elétrons em todo átomo acelerar-se-ão na presença de um campo elétrico. O número de elétrons disponíveis para condução elétrica num particular material está relacionado ao arranjo de estados ou níveis de elétrons em relação à energia e deste modo a maneira na qual estes estados são ocupados pelos elétrons. Contudo, apesar da existência de modelos gerais bem estabelecidos, grande parte dos esforços de pesquisas nesta área referem-se à determinação de fatores adicionais que podem levar a otimização das propriedades elétricas de materiais específicos, sejam óxidos simples ou mistos, materiais a base de carbono, compósitos, dentre muitas outras famílias de materiais que podem apresentar propriedades elétricas atrativas.

Neste contexto, Chiang et al [24], estudaram o controle das propriedades físicas do óxido de cério, destacando a condutividade elétrica em função da pressão

parcial de oxigênio. Os autores observaram que amostras nanoestruturadas de dióxido de cério apresentam fundamentalmente condução eletrônica, em contraste ao predomínio de condução iônica, quando o mesmo material é obtido na forma de grãos macroscópicos. Tal dependência do mecanismo com o regime de tamanhos foi justificada como uma consequência da segregação de defeitos receptores de elétrons nos contornos do grão, com a diminuição de tamanho e consequente aumento no número de interfaces. Deste modo, quanto menor o tamanho do grão, maior o número de interfaces e, portanto, mais evidente a predominância da condução eletrônica [24].

Existe ainda, segundo os autores como Sekaran e Kastening, outro mecanismo que possibilita o transporte de elétrons, chamado de condução por *hopping* [25, 26], o qual é particularmente importante para os materiais de carbono. De modo geral, o transporte de carga nestes materiais depende da habilidade dos elétrons se moverem ao longo do material, o que para, sistemas ordenados como as camadas de grafeno (lamelas bidimensionais de grafite), é favorecido pela extensão da sobreposição de orbitais π . Para sistemas desordenados, entretanto, esta extensão é limitada e, desta forma, a condução pode ser descrita como o tunelamento dos elétrons ao longo do material. Portanto, no mecanismo de *hopping*, os portadores de carga conduzem a corrente elétrica através de um tunelamento ativado termicamente, a partir de um estado localizado ocupado para um estado não-ocupado. A energia térmica necessária para que o processo ocorra é adquirida a partir do sistema de fônons (vibração coletiva de átomos), de modo que o mecanismo também é conhecido como tunelamento assistido por fônons. Vale comentar que também pode haver *hopping* de íons, não sendo o mecanismo exclusivo de elétrons, e que a condução por *hopping* é favorecida quando a densidade de estados é elevada. Contudo, a densidade de estados não é uniforme ao longo de uma banda porque os níveis de energia podem apresentar-se mais próximos em umas regiões do que em outras. Nos semicondutores amorfos que possuem alta densidade de defeitos, este mecanismo tende a dominar a condução em baixas temperaturas. Este tipo de transporte varia fortemente com a densidade de defeitos [27].

b) Condução Iônica

A condução iônica ocorre a partir da migração de íons, porém somente uma minoria dos sólidos iônicos apresenta este tipo de condução. Além disso, os valores de condutividade podem variar em uma faixa bastante ampla (ver tabela 1), pois a condução iônica depende muito do tipo de estrutura cristalina, da presença de defeitos e da microestrutura [28].

Tabela 1. Valores típicos de Condutividade em função do mecanismo.

Condutividade Elétrica dos materiais ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹		
	Condução Eletrônica	Condução Iônica
Metais	$10^3 - 10^7$	-
Semicondutores	$10^{-7} - 10^5$	-
Isolantes	$<10^{-10}$	-
Cristais Iônicos	-	$<10^{-16} - 10^{-2}$
Eletrólitos Sólidos	-	$10^{-1} - 10^3$
Eletrólitos Fortes (líquidos)	-	$10^{-1} - 10^3$

Alguns sólidos, conhecidos como eletrólitos sólidos ou condutores iônicos rápidos, possuem íons que podem mover-se livremente. Esses sólidos têm estruturas cristalinas específicas, nas quais existem camadas ou “túneis” abertos, onde os íons podem se mover. Desta forma, para que um sólido apresente condução iônica rápida é necessário que ele tenha elevada concentração de carregadores ou potenciais carregadores, tenha elevada concentração de vacâncias ou sítios intersticiais e apresente ainda baixa energia de ativação para movimentação de íons. Quanto à estrutura, alguns estudos mostram que em sólidos condutores iônicos rápidos os íons condutores estão distribuídos estatisticamente em um grande conjunto de sítios e têm grande amplitude vibracional [20, 28].

Apesar da classificação da condutividade quanto ao tipo de portadores de carga, são conhecidos sistemas em que ambos os tipos de portadores estão presentes. Florio et al [29], em sua análise sobre materiais cerâmicos utilizados em células a combustível, mostrou que existem materiais que possuem mecanismo de condução tanto eletrônica quanto iônica. Porém, para o caso dos eletrólitos sólidos usados em células a combustível, o ideal é que a condutividade elétrica seja exclusivamente iônica, ou seja, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante ou com o combustível. Eletrólitos sólidos, por sua vez, são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos

elementos que os compõem. Idealmente, um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico [29].

2.1.4 Condutividade Elétrica do Carbono

Destacam-se neste tópico as características quanto à condutividade elétrica de diferentes materiais a base de carbono, como os carbonos ativados, diamante, nanotubos e grafite.

Alguns trabalhos de revisão, tais como o de Charlier et al [30], relacionam a natureza das ligações nas diferentes formas de carbono com o comportamento elétrico destes materiais. As propriedades eletrônicas dos materiais a base de carbono variam dentro de uma faixa extremamente ampla dependendo do caráter σ ou π das ligações. Para a ligação σ , os orbitais ligantes e antiligantes criam uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um grande *gap* de energia. Na ausência de elétrons π , o material é um isolante (ex. diamante). Entretanto, quando elétrons π estão presentes, a banda de valência e de condução tendem a preencher o *gap* entre as bandas σ . Isto acontece com os condutores elétricos (ex: carbono grafite). Defeitos relacionados a vacâncias, deslocamentos, contorno de grãos são armadilhas naturais para elétrons. Adicionalmente, é possível modificar as propriedades elétricas destes materiais por meio de dopagem e intercalação com espécies doadoras ou aceitadoras, que propiciam uma modificação controlada do número de elétrons π no sistema [30].

Sayeed et al [31], em seu trabalho, realizou medidas de condutividade d. c. (corrente contínua) de carbono amorfo, e observou que a condutividade tem uma dependência com a temperatura de preparação desses carbonos. Nos precursores dos carbonos, sabe-se que átomos de hidrogênio são ligados ao carbono com hibridização sp^3 . Com o aquecimento e decomposição controlada do material, os átomos de hidrogênio são liberados e os átomos de carbono mudam para hibridização sp^2 , de forma que os elétrons nos orbitais moleculares do tipo π contribuem para o processo de condução de cargas, como mencionado anteriormente [31].

a) Condutividade dos Carbonos Ativados

O carbono ativado é o carbono tratado para que algumas de suas propriedades possam ser melhoradas, como, por exemplo, as propriedades adsorptivas de um material a base de carbono poroso. Tem como principal característica a grande área superficial interna (que varia de 500 a 1200 m²/g), desenvolvida durante a ativação e formada por poros (micro, meso e macroporos), ver tabela 2. A determinação da distribuição de tamanho de poro de um carbono ativado ajuda a entender o seu desempenho.

Tabela 2. Classificação dos poros em termos de diâmetros médios, segundo a IUPAC [32].

Tamanho de poros	
Microporos	poros de largura interna menor que 2 nm
Mesoporos	poros de largura interna entre 2 nm e 50 nm
Macroporos	poros de largura interna maior que 50 nm

O carbono ativado, considerado como um dos carbonos não-cristalinos é composto, na realidade, por cristalitos grafíticos com tamanhos em escala nanométrica dispersos na matriz não-cristalina. Como os carbonos ativados porosos são na maior parte amorfos por natureza, uma pequena presença de estruturas de carbono sp² melhoram a possibilidade de usar estes materiais de carbono para várias aplicações envolvendo a condutividade elétrica. Os carbonos porosos contêm frações de carbono sp³ e considerável fração de carbono sp², dependendo das condições de preparação e do estado natural do material usado. O carbono ativado pode ser convertido em grafite sob alta temperatura, como a maioria dos materiais de carbono amorfos [33].

Sekaran et al [25], mostrou que a condutividade elétrica em carbono ativado poroso a partir do compósito de carbono derivado da casca de arroz é controlada por pressão de compressão. Durante o tratamento térmico das amostras, o componente da celulose da casca do arroz é convertido em carbono, enquanto os poros são criados em consequência da liberação dos produtos de decomposição. Os autores concluíram que quanto maior a força de pressão de compressão exercida

sob a amostra maior será o valor de condutividade elétrica, pelo favorecimento da formação dos cristalitos grafíticos [25].

Kastening et al [26], estudaram as propriedades elétricas de dupla camada de carbonos ativados e forneceram evidências sobre a importância do mecanismo de *hopping* em carbonos ativados, traçando semelhanças com o processo de condução em polímeros condutores.

Zhao et al [34], realizou um estudo sobre o desenvolvimento das propriedades elétricas no processo de grafitação do carbono ativado, por sinterização a alta pressão. Essa alta pressão pode reduzir significativamente a temperatura de grafitação e acelerar a transição cinética dos carbonos ativados e outros carbonos não cristalinos. O carbono ativado formado no processo de grafitação deste estudo apresentou três regiões principais: região de não-grafitação, região próxima a grafitação e região grafitada. Na região não-grafitada há muitas regiões de contorno de grãos, e o transporte elétrico entre estas regiões depende principalmente do *hopping*. As análises mostraram que na região próxima a grafitação, o mecanismo de condução está entre o semicondutor e semimetal. Os autores concluíram ainda que a transição metal-isolador ocorre entre a região de não-grafitação e a região próxima a grafitação [34].

b) Condutividade do Grafite

O carbono grafite é uma forma alotrópica do carbono à pressão normal, na qual cada átomo de carbono está unido a outros três em um plano composto de células hexagonais. A estrutura cristalina do grafite é formada por camadas planas de átomos de carbono, ligados em hexágonos formando lamelas. Os elétrons π acabam ficando localizados ao longo das camadas de grafeno. Como esses elétrons não ficam fortemente ligados aos átomos, eles têm certa mobilidade e quando o grafite é exposto a uma diferença de potencial os elétrons acabam se movendo, permitindo a passagem de corrente elétrica.

Charlier e Issi [30] desenvolveram um estudo sobre condutividade elétrica das formas de carbono, dentre elas o grafite e nanotubos de carbono. O carbono grafite pode ser considerado como um condutor semimetálico, ou seja, quando uma banda preenchida e uma banda vazia podem coincidir em energia, mas com valor zero de densidade de estados em sua junção (tem poucos elétrons que podem atuar como portadores

de carga). De fato, uma folha de grafeno isolado é um semicondutor com pequeno gap de energia entre bandas. Sua condutividade é dada usando a regra de Drude [30]:

$$\sigma = ne\mu \Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\ell}{mv_f} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

n – densidade de portadores

e – carga do elétron

m – massa efetiva

f - trajeto livre dos elétrons

μ - mobilidade

v_f – velocidade de Fermi

ℓ - comprimento da folha

Os mecanismos de transporte são interpretados considerando o modelo de bandas, onde elétrons nas bandas de condução e buracos na banda de valência a $T= 0$ K, caracterizam o comportamento semimetálico. Medidas de resistividade elétrica a temperatura ambiente, encontram-se na faixa de $2,5 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$, quando paralela ao plano basal. No entanto, por causa do grande espaçamento entre os planos, a resistividade perpendicular é da ordem de 10^3 a 10^4 vezes maior do que a resistividade paralela ao plano basal. A resistividade elétrica do carbono grafite no plano basal aumenta com a temperatura (figura 7.a), o que é típico do comportamento metálico. Nos metais com a elevação da temperatura, há um aumento na frequência de choques entre elétrons do metal e os núcleos atômicos que passam a oscilar com maior amplitude, sendo que o resultado é que os elétrons são cada vez mais desviados pelos núcleos atômicos, aumentando assim a resistividade do material. No entanto, a resistividade elétrica na direção perpendicular diminui com o aumento da temperatura, possivelmente porque os elétrons podem “saltar” de um plano para outro, devido ao aumento da ativação térmica (figura 7.b) [30, 35].



Figura 7. (a) Resistividade no plano basal; (b) Resistividade perpendicular.

c) Condutividade dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) são materiais nanoestruturados cilíndricos com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros. Os nanotubos apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Eles são formados a partir de uma camada de grafeno que se enrola, produzindo cilindros, em arranjo hexagonal e com ligações covalentes C-C [30, 33].

As características elétricas dos nanotubos, podem variar de acordo com a forma pela qual a camada plana foi enrolada para formar o tubo. Se ela for enrolada sobre si mesma de modo a manter a linearidade da estrutura, o nanotubo será um excelente condutor de eletricidade (configuração *armchair*). Mas se a camada sofrer uma ligeira torção antes de ser enrolada, o nanotubo se comportará como um semiconductor (quiral / zigzag) [30, 36].

Medidas de resistividade elétrica em nanotubos mostraram que para um feixe de nanotubos de carbono, a uma temperatura acima de 2K, o feixe exibiu comportamento semimetálico, semelhante ao encontrado somente para uma folha de grafeno [30].

Finalmente, com relação à incorporação em materiais vislumbrando futuras aplicações, Amaral et al [37], realizou a caracterização estrutural e eletroquímica de compósitos de nanotubos de carbono e *poli (epicloridrina-co-óxido de etileno)*, onde encontrou um valor de condutividade elétrica de 20 Scm^{-1} , para as maiores concentrações de nanotubos de multicamadas. Os compostos carregados com partículas condutivas apresentaram um aumento na condutividade de maneira não linear. No início, a condutividade é pouco afetada pelo carregamento, mas aumenta consideravelmente quando se atinge uma determinada concentração de carga na matriz polimérica [37].

2.2 Medidas de Resistividade Elétrica *d.c.*

Alguns métodos de medidas de resistividade empregados na caracterização de materiais semicondutores serão estudados a partir desta seção. Esses métodos funcionam como uma ferramenta para a análise dos materiais estudados no presente trabalho.

Dentre as propriedades tecnologicamente importantes dos materiais, merecem destaque as propriedades térmicas, ópticas, elétricas e magnéticas. Em meio a estas, as propriedades elétricas são de extrema importância para a caracterização de novos materiais e avaliação de seu potencial de aplicação.

Um dos parâmetros físicos mais estudados quanto ao comportamento elétrico é a resistividade elétrica *d.c.*, que é uma propriedade do material da qual uma dada amostra é constituída. A resistividade elétrica é uma grandeza que relaciona o impedimento que os portadores de carga (elétrons livres e buracos) sofrem no processo de condução, sendo ainda uma característica intrínseca do material, independente das dimensões [14].

A resistividade elétrica ρ , além de poder ser dada como o inverso da condutividade (equação 2), ainda pode ser definida em função da corrente, da diferença de potencial aplicada e das dimensões da amostra, como mostrado na equação a seguir [16]:

$$\rho = \frac{AV}{I\ell} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo:

A - área da amostra

V - tensão aplicada

I - corrente elétrica que passa pelo material

ℓ - o comprimento do condutor/amostra

Para as medidas de resistividade elétrica *d.c.* e *a.c.* (corrente alternada), em sólidos, ambas são diferenciadas quanto à aplicação do campo elétrico. Se estivermos medindo resistividade elétrica *d.c.*, o material está sob a ação de um campo elétrico *d.c.* (corrente contínua) se, no entanto, estamos medindo resistividade elétrica *a.c.*, o material estará sob a ação de um campo elétrico *a.c.* [14, 37].

Na literatura, existem alguns métodos para a medida de resistividade elétrica dos materiais. Destacam-se os seguintes métodos [14]:

2.2.1 Método de pulsos

Este método emprega uma diferença de potencial de curta duração sobre o material e, mediante essa tensão aplicada, realiza uma medida da corrente que passa através deste material. O método de pulsos é aplicado quando se deseja evitar o aquecimento ou quando a amostra tem baixa rigidez dielétrica (medida da tensão máxima que o material pode suportar antes de perder suas características de isolante).

2.2.2 Método utilizando pontes de impedância

Este método emprega o uso de pontes de impedância, as chamadas pontes de Wheatstone, e é utilizado para medidas de condutividade elétrica *d.c.* ou *a.c.* A função original das pontes de impedância, representado pelo circuito apresentado na figura 8, é para medição de grandezas elétricas. A medição com ponte de Wheatstone é um processo comparativo, não depende da precisão do voltímetro V , que basicamente deve ter sensibilidade adequada para a indicação de zero. Com uso de tensões alternadas, grandezas como capacitância, indutância e impedância podem ser medidas.

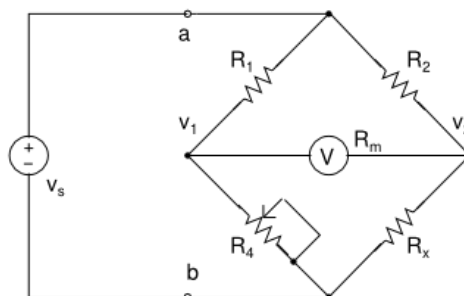


Figura 8. Montagem para medida utilizando pontes de impedância.

O método das pontes de impedância é utilizado em materiais que possuem pouca resistência de contato e/ou quando há mudanças no valor de impedância, e não é tão preciso quanto os métodos que utilizam sondas ou terminais.

2.2.3 Método duas pontas

Este método mede a diferença de potencial no material e a corrente que passa pelo mesmo, quando um campo elétrico *d.c.* é aplicado.

Para se eliminar o efeito da resistência de contato, usa-se o método das duas pontas, que emprega dois contatos independentes.

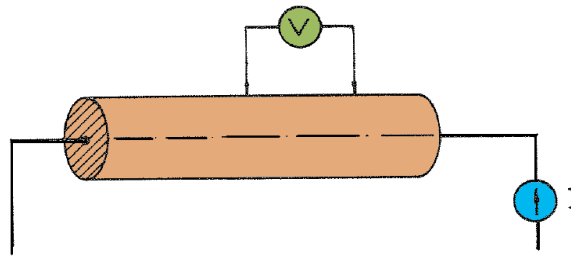


Figura 9. Montagem para medida de duas pontas.

As restrições impostas para utilização desse método são as seguintes:

- a secção reta da amostra deve ser uniforme;
- a corrente que passará pela amostra deve ser relativamente baixa para não provocar aquecimento sobre a mesma;
- o voltímetro deve ser de alta impedância;
- a geometria dos contatos deve ser adequada para que em suas vizinhanças as linhas equipotenciais não sofram distorções.

No método de duas pontas é necessário conhecer as dimensões precisas da amostra do material para se obter a medida de resistividade elétrica *d.c.* direta.

2.2.4 Método de Van der Pauw

O método de duas pontas pode apresentar como problema na realização da medida, o fato da resistência dos contatos no semicondutor poder apresentar valores falsos na medida da resistividade da amostra semicondutora. O método de Van der Pauw, por sua vez, permite eliminar este problema. Este método permite a medida da resistividade de uma amostra plana, de forma arbitrária, que cumpra os requisitos seguintes: os contatos estejam na periferia da amostra, os contatos sejam suficientemente pequenos, a amostra tenha uma espessura homogênea, e que a superfície da amostra não apresente orifícios [14, 38].

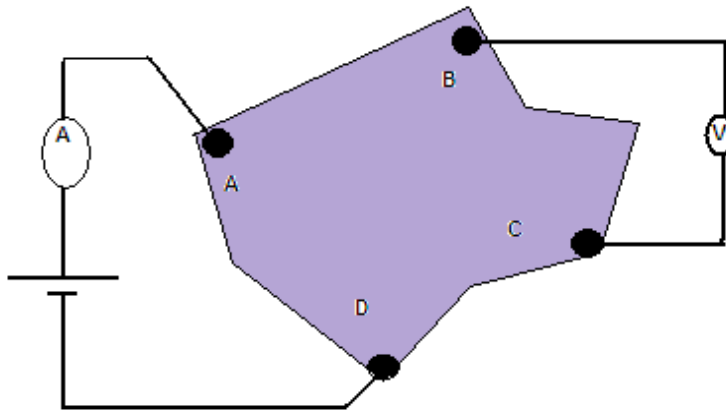


Figura 10. Método de Van der Pauw.

Nesse método, foi demonstrado que, se numa amostra de forma arbitrária se realizam 4 contatos que verificam as condições anteriores, a resistividade será dada por:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi w}{2 \ln 2} (R_{AB,DC} + R_{BC,AD}) \quad \text{Equação (5)}$$

onde:

w – espessura da amostra.

$R_{AB,DC}$ e $R_{BC,AD}$ – resistências entre os contatos.

2.2.5 Método de quatro pontas

Este método emprega o uso de quatro terminais para a medida de resistividade elétrica. Entre dois desses terminais será aplicado uma corrente constante e os outros dois terminais serão utilizados para a medida de tensão. Este método é de interesse no presente trabalho, pois pode ser construído com relativa facilidade e será mais bem detalhado no item 2.3.

2.2.6 Métodos que não utiliza contato

Todos os métodos relatados acima necessitam do contato entre a amostra e os terminais. Porém, medidas de resistividade também podem ser realizadas através de métodos em que não ocorra contato (ex: método de propagação de resistência, método de descarga de capacitor, etc).

2.3 Método de Quatro Pontas

O método de quatro pontas é um método de medida usado para a medição de resistividade elétrica dos materiais. Esse método surgiu por volta de 1916, para medição de resistividade de terra (figura 11), onde os terminais eram enterrados no solo e em seguida eram realizadas medidas de corrente e tensão (as especificações técnicas para obtenção de resistividade de terra pode ser encontrada através da NBR-7117).

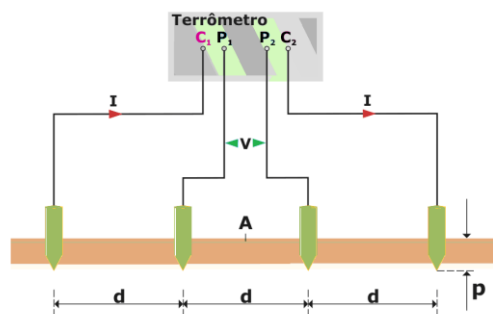


Figura 11. Método de quatro terminais para medição de resistividade de terra.

Este método, hoje em dia, é amplamente utilizado na medição de resistividade elétrica de materiais semicondutores (figura 12), que possuem valor de resistividade entre os metais (10^{-6} a 10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$) e os isolantes (10^{10} a 10^{20} $\Omega\cdot\text{cm}$). Como a borra de petróleo possui um valor de condutividade na faixa dos semicondutores, esse método foi o escolhido para o estudo no presente trabalho [14, 24].

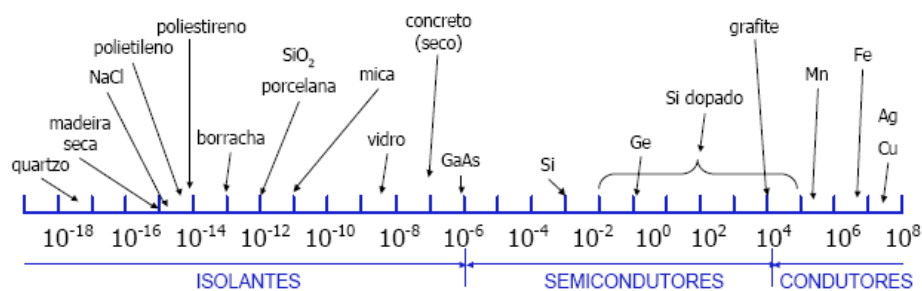


Figura 12. Faixa de condutividade a temperatura ambiente para condutores, semicondutores e isolantes ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ [18, 20].

Smits, em seu artigo [39], faz uma correlação entre as medidas de resistividade e os formatos de amostra retangulares e circulares de dimensões finitas. Apresenta o método através de equações logarítmicas estipulando sempre as

medidas de corrente e tensão entre dois pontos para amostras retangulares e circulares [39].

L. Valdes [40] por sua vez, faz uma relação entre a resistividade ρ , a tensão e a corrente elétrica para várias geometrias de dimensões finitas e infinitas [40].

Dias et al [41], utiliza o método de quatro terminais em seu trabalho de síntese, caracterização e estudo das propriedades elétricas de compostos com ânion π -condutor. Como resultados do estudo das propriedades elétricas, os autores conseguiram verificar que um de seus compostos apresentaram resistividade da ordem de semicondutores, onde houve diminuição no valor de resistividade elétrica com o aumento de temperatura; enquanto o outro composto estudado apresentou comportamento elétrico variável devido a não-linearidade dos valores de resistividade e, ainda comportamento de um capacitor devido a simetria da curva $I \times V$ [41].

Silveira et al [42], utilizou o método de quatro pontas para a caracterização das propriedades elétricas de filmes condutores feitos de material compósito de nanotubos de carbono em matriz de vidro. Nesse trabalho o desenvolvimento de filmes eletricamente condutores foi obtido para materiais compósitos de nanotubos de carbono em matriz de vidro, sendo que a resistividade obtida foi da ordem de $2,11 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ [42].

Botter Jr. et al [43], construiu uma fonte de corrente para ser utilizada junto ao método de quatro terminais. Nesse trabalho, os autores utilizaram filmes de polipirrol sinterizado sobre borracha de silicona, mostram a comparação entre os resultados obtidos pelo sistema montado, e os resultados obtidos através de condutímetro de referência [43].

Wieder [44] apresenta alguns métodos e técnicas usados para a caracterização quantitativa a partir da medida com quatro pontas, o qual apresenta um sistema de quatro pontas com terminais espaçados igualmente e em contato com uma superfície plana do material a ser medido. A resistividade é calculada, bem como os erros decorrentes do tamanho, posição e geometria dos terminais [44].

Kastening et al [26], em seu trabalho sobre características elétricas de carbono ativado, utilizou a técnica de quatro terminais em amostras esféricas e em amostras em formato de filamentos porque o método permite eliminar-se a resistência dos contatos [26].

O método de quatro pontas ou quatro terminais é um dos mais utilizados na literatura científica para medidas de resistividade elétrica, sendo usado para amostras de materiais nas mais variadas formas (circulares, retangulares, quadradas, etc) [14, 44]. Destacaremos a partir de agora maiores detalhes desse método, sua construção e suas medidas com o material.

O método de quatro terminais surgiu como aprimoramento do método de duas pontas; isso porque, no método de duas pontas a resistência elétrica total engloba a contribuição da resistência elétrica dos contatos dos terminais com o material, a contribuição quanto à resistência elétrica da condução de corrente e contribuições referentes à amostra do material. Como as contribuições quanto à condução de corrente e quanto ao contato dos terminais não podem ser precisamente determinados, poderá ocorrer um erro considerável na medida da resistividade da amostra. Devido a esses valores de resistividade desconhecidos, o método quatro pontas emprega dois terminais para a passagem da corrente elétrica e dois terminais para medição da diferença de potencial aplicada a amostra [14, 44].

No método de quatro pontas, há a presença de resistências parasitas (indesejáveis) referentes à resistência no contato dos terminais e resistência de propagação da corrente, porém, essas contribuições de resistência indesejáveis são muito pequenas e, neste caso, são desconsideradas no cálculo da resistividade [14].

A figura 13 representa o esquema de como ocorre a medida no método de quatro pontas. Os terminais são dispostos espaçados linearmente, sendo que nas pontas externas (terminais 1 e 4) é aplicada uma tensão entre os terminais e, em seguida, medida a corrente que passa pela amostra. Finalmente, nas pontas internas (terminais 2 e 3), ocorre a monitoração do nível de tensão que está aplicado sobre a amostra [14, 42, 45].

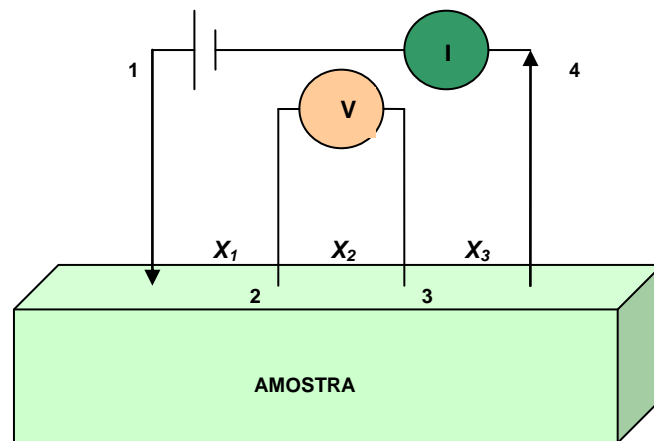


Figura 13. Representação da medida de quatro pontas [14, 45].

A tensão que os terminais internos (2 e 3) monitorará tem sua origem no campo elétrico proveniente da tensão *d.c.* da fonte aplicada nos terminais (1 e 4), de forma que a diferença de potencial aplicada na fonte não será a mesma que o circuito monitorará e será este o valor de tensão que deverá ser considerado nos cálculos da resistividade. Os valores de corrente elétrica e tensão elétrica que serão utilizados nos cálculos deverão ser os valores medidos através da amostra do material em estudo [14].

No método de quatro pontas, para o caso em que se tem as pontas espaçadas de forma variada sobre uma superfície da amostra semi-infinita (ou seja, não possuem fator de correção porque a geometria da amostra tem dimensões imprecisas) a resistividade será dada por [14, 45]:

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{I}}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_3} - \frac{1}{(x_1 + x_2)} - \frac{1}{x_2 + x_3}} \quad \text{Equação (6)}$$

Porém na maioria das vezes, a medida de quatro pontas é feita com os terminais espaçados igualmente, ou seja, $x = x_1 = x_2 = x_3$, de forma que a equação de resistividade elétrica fica:

$$\rho = 2\pi x \frac{V}{I} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

2π - seção de área de um eletrodo/terminal pela qual flui a corrente I .

x - espaçamento entre os terminais de contato;

2.3.1 Fatores de correção

Para medidas nas quais não se dispõe de um material de dimensões semi-infinitas, a equação 7 deve passar por correções de forma a se obter uma geometria finita. Dessa forma, na equação de resistividade haverá um fator de correção F , que será calculado de acordo com as dimensões da amostra que será submetida a medida [14].

$$\rho = 2\pi x \frac{V}{I} F \quad \text{Equação (8)}$$

O fator de correção deve ser utilizado para corrigir efeitos de espessura (F_e), efeitos de fronteira ou dimensões laterais (F_{dl}) e efeitos de localização das pontas da amostra (F_{lp}). Dessa forma, a equação 8, será reescrita como:

$$\rho = 2\pi x \frac{V}{I} F_e F_{dl} F_{lp} \quad \text{Equação (9)}$$

Na medida de quatro pontas, o fator de correção F depende da dimensão da amostra, da corrente de fuga do substrato, do espaçamento das pontas, da luz, da temperatura, do efeito termoelétrico, da injeção pelas pontas, da corrente induzida, da corrente injetada e da tensão aplicada. Para medidas realizadas em amostras nos mais variados formatos (circular, retangular, cilíndrica, entre outras), as pontas devem estar o mais próximo do centro da amostra [14, 39-44].

Para se utilizar o fator de correção adequado, devem-se levar em consideração os diferentes tipos de geometria das amostras e se estão depositadas sob materiais condutores ou isolantes (tabela 3) [14, 45].

Tabela 3. Geometria das amostras sobre substrato condutor e não-condutor.

Amostra depositada sobre substrato condutor	Amostra depositada sobre substrato não-condutor
amostras circulares de dimensões laterais semi-infinitas (diâmetro $\geq 40x$) e espessura w .	amostras circulares de dimensões laterais semi-infinitas e espessura w .
amostras circulares de dimensões laterais finitas (diâmetro $< 40x$) e espessura w .	amostras circulares de dimensões laterais finitas (diâmetro $< 40x$) e espessura w .
amostras retangulares de comprimento finito ℓ , largura finita y e espessura w .	amostras retangulares de comprimento finito ℓ , largura finita y e espessura w .

✓ *Amostras Finas e Volumosas*

Para o cálculo da resistividade elétrica, considera-se que a tensão entre os eletrodos internos seja induzida pelos eletrodos externos, com correntes de mesma intensidade, porém com sentidos opostos, de forma que haverá uma sobreposição de correntes. Dessas considerações resulta que para amostras:

- Finas, ou seja, onde a espessura w das amostras é muito menor que o espaçamento x entre os terminais ($w \ll x$). Admite-se para amostras finas, que haja ocorrência de corrente circular na amostra. Sua resistividade será dada por:

$$\rho = \frac{\pi w}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad \text{para amostras finas } (w \ll x) \quad \text{Equação (10)}$$

- Volumosas, ou seja, onde a espessura w das amostras seja muito maior que o espaçamento x entre seus terminais ($w \gg x$). Admite-se para amostras volumosas, que haja ocorrência de corrente esférica saindo das pontas dos terminais externos. Sua resistividade será dada por [44, 45]:

$$\rho = 2\pi x \frac{V}{I} \quad \text{para amostras volumosas } (w \gg x) \quad \text{Equação (11)}$$

Para a amostra do material aqui estudado, usaremos em princípio, as equações para amostras depositadas sobre substrato não-condutor, sendo na forma retangular de comprimento finito ℓ , largura finita y e espessura w .

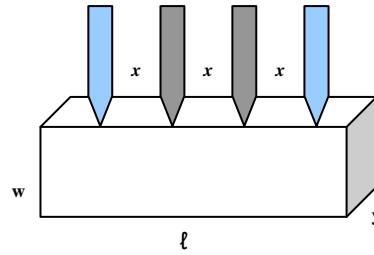


Figura 14. Dimensões da amostra [14].

Para espessura $w < (\frac{4}{10x})$, temos que a resistividade é dada por:

$$\rho = \frac{V}{I} w F_3 \quad \text{Equação (12)}$$

Para espessura $w \approx x$ e $w > x$: temos que a resistividade é dada por:

$$\rho = \frac{V}{I} w F_3 F_4 \quad \text{Equação (13)}$$

Giroto *et al* [14] demonstram as fórmulas para se calcular os valores de F_3 e F_4 , caso o valor não esteja referenciado nas tabelas 4 e 5 [14].

Tabela 4. Valores para F_3 [14].

Fator de correção F_3				
$\frac{y}{x}$	$\frac{\ell}{y} = 1$	$\frac{\ell}{y} = 2$	$\frac{\ell}{y} = 3$	$\frac{\ell}{y} \geq 4$
1,0			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5121	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5325	4,5324

Tabela 5. Valores para F_4 [14].

$\frac{w}{x}$	Fator de correção F_4
< 0,4	1,0000
0,4	0,9995
0,5	0,9974
0,6	0,9918
0,7	0,9816
0,8	0,9662
0,9	0,9459
1,0	0,9214
1,2	0,8643
1,4	0,8026
1,6	0,7419
1,8	0,6852
2,0	0,6336
3,0	0,4484
4,0	0,3420
5,0	0,2753

2.3.2 Possíveis erros nas medidas do sistema de quatro pontas [45]

- a) *Dimensão da amostra* - ocorre quando não se efetua todas as correções decorrentes das limitações geométricas;
- b) *Espaçamento das pontas* - o espaçamento entre os terminais é utilizado diretamente no cálculo da resistividade, de forma que qualquer erro na determinação do espaçamento reverte em erro de leitura.
- c) *Corrente de fuga do substrato* – a corrente de fuga pode causar erro de medida.
- d) *Temperatura* – erros podem ser induzidos nas medidas, tanto pela falta de controle da temperatura ambiente quanto pelo aquecimento da amostra por efeito Joule devido à corrente injetada.
- e) *Luz* – ao ser incidida sobre a superfícies de terminados materiais pode adicionar uma tensão espúria devido ao efeito fotovoltaico.
- f) *Efeito termoelétrico* – alteração de temperatura causada tanto por corrente alta tanto pelo ambiente podem gerar tensões devido ao efeito termoelétrico.
- g) *Correntes induzidas* – quando a corrente injetada for corrente contínua pode ocorrer contribuição nas medidas de correntes espúrias induzidas na amostra.
- h) *Tensão aplicada* – se o campo elétrico for extremamente alto, a mobilidade dos portadores se satura, resultando numa resistividade maior que a real.

i) *Corrente injetada* - se a corrente injetada for alta, a ponto de causar aquecimento da amostra, a condutividade poderá ser modulada.

2.3.3 Fonte de Corrente Constante

Para utilização do método de quatro pontas, necessita-se de uma fonte de corrente constante para que suas medidas sejam realizadas de forma correta. Uma boa parcela do trabalho experimental realizado, refere-se à construção e otimização desta fonte. Por esta razão, a partir deste ponto veremos uma breve introdução teórica sobre esse tipo de fonte para entendermos parte da montagem que foi realizada neste trabalho.

As fontes estabilizadas eletronicamente, graças à ação dos circuitos estabilizadores, conseguem manter a tensão dentro de uma faixa de corrente constante, o que não acontece com uma fonte comum. Em algumas aplicações é muito mais importante manter a corrente constante numa carga, e não a tensão aplicada; um exemplo disso é a fonte de corrente que montamos para nosso estudo. Uma forma mais elaborada de se obter uma regulação de corrente é a que emprega circuitos integrados [46, 47].

Na figura 15 verifica-se a configuração típica de uma fonte de corrente constante usando um circuito integrado. A corrente na carga será obtida através da divisão da tensão de referência pela resistência ligada em série. Uma fonte de corrente constante, portanto, nada mais é do que um circuito cuja corrente não varia de intensidade, mesmo que ocorram variações das condições de alimentação da carga e consumo, por exemplo, sua resistência [46, 48, 49].

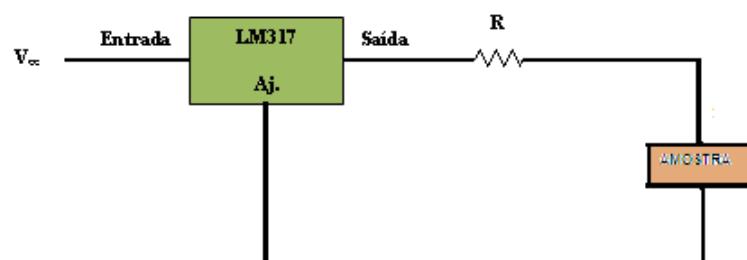


Figura 15. Fonte de corrente constante [46].

Os circuitos integrados comuns, que são usados como reguladores de tensão em fontes de alimentação lineares, também podem ser empregados eficientemente como reguladores de corrente. Assim, a partir da tensão da rede de energia, temos inicialmente um transformador redutor que possui um secundário com tomada central. Essa tomada central permite o uso de dois diodos apenas em um circuito retificador, que transforma a tensão alternada na rede em tensão contínua. A tensão depois do diodo é pulsante, exigindo uma filtragem que é feita por um capacitor. Nesse ponto do circuito já dispomos de uma tensão contínua, mas sem controle algum, podendo até haver a sobrecarga do transformador, então a regulagem será realizada pelo circuito integrado [46, 50].

O circuito integrado (ex: LM317) é ligado da forma mostrado na figura 15. Nesta configuração um resistor funciona como elemento que vai determinar a intensidade da corrente de saída. Esse circuito integrado possui um diodo zener interno, que serve de referência fixando a tensão em sua saída. Então, se o terminal de referência for ligado da forma indicada, a tensão de referência sobre o circuito interno do integrado passará a ser dependente da corrente sobre o resistor [46, 48].

Se a corrente for ajustada para um determinado valor e ocorrerem variações, também variará a tensão no circuito de referência, que então agirá no sentido de fazer a correção. O valor do resistor determina a corrente e, para obter-se a corrente basta dividir a tensão de referência pelo resistor utilizado [46].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia desenvolvida para a preparação das amostras e para as medidas realizadas com o sistema de quatro pontas, ou seja, a montagem do aparato experimental e os procedimentos de controle para se realizar as medidas. Adicionalmente, serão abordados os procedimentos realizados bem como os equipamentos utilizados nas técnicas de caracterizações utilizadas no compósito carbono-argila. A montagem da fonte de corrente envolveu a participação essencial do aluno Cochiran Pereira Santos, do Núcleo de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

3.1 Tratamento da borra de petróleo

A borra de petróleo foi seca inicialmente por 48 horas a 110°C. O material foi peneirado em peneiras de 48 mesh (0,208 mm), 65 mesh (0,147 mm) e 100 mesh (0,104 mm). Foram feitas pastilhas com material peneirado nas três granulometrias, sendo prensadas posteriormente a 3 e 5 toneladas, em pastilhador de aço. Em seguida, as pastilhas foram aquecidas em forno tubular sob atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C com isoterma de 2h nessa temperatura. Foram feitas, ainda, pastilhas com material peneirado a 65 mesh e prensadas a 3 toneladas, tratadas com FeCl₃ e pirrol, por 30 minutos e 24 horas.

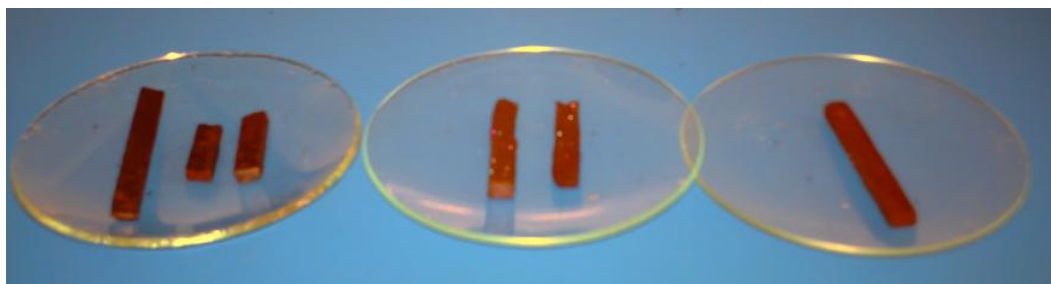


Figura 16. Pastilhas de borra de petróleo com 0,208 mm (48 mesh), 0,147 mm (65 mesh) e 0,104 mm (100 mesh) sinterizadas.

Para melhor entendimento foram realizadas abreviações, na nomenclatura das amostras deste trabalho, listados de acordo com a tabela 6.

Tabela 6. Nomenclatura utilizada para identificação das amostras.

Amostras	Abreviações
Borra a 48 mesh prensada a 3 toneladas e sinterizada	B48P3s
Borra a 65 mesh prensada a 3 toneladas e sinterizada	B65P3s
Borra a 100 mesh prensada a 3 toneladas e sinterizada	B100P3s
Borra a 48 mesh prensada a 5 toneladas e sinterizada	B48P5s
Borra a 65 mesh prensada a 5 toneladas e sinterizada	B65P5s
Borra com 30 minutos em FeCl ₃ gotejadas com pirrol sinterizada	B30mFeCIPis
Borra com 24 horas em FeCl ₃ gotejadas com pirrol sinterizada	B24hFeCIPis

Obs: Quando, ao longo do texto, no final da abreviação não aparecer a letra “s”, trata-se de uma amostra que não passou pelo processo de sinterização.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Caracterização por FTIR

A caracterização do material, antes e após o tratamento térmico, por FTIR foi realizada em um aparelho Perkin Elmer - BX, no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com 32 varreduras (acumulações) por espectro, com resolução de 4 cm⁻¹, usando a técnica de pastilhas de KBr.

3.2.2 Caracterização por DRX

As análises por DRX foram obtidas em um equipamento Rigaku, com radiação CuK α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 40 mA, velocidade de varredura de 3^o/min. As amostras foram preparadas a partir da amostra sólida em forma de pó.

3.2.3 Caracterização por Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Senterra Bruker, tendo como condições de trabalho: laser = 785 nm, potência = 100 mW, abertura de laser = 50 μm , temperatura ambiente e faixa espectral de 4000 – 400 cm⁻¹.

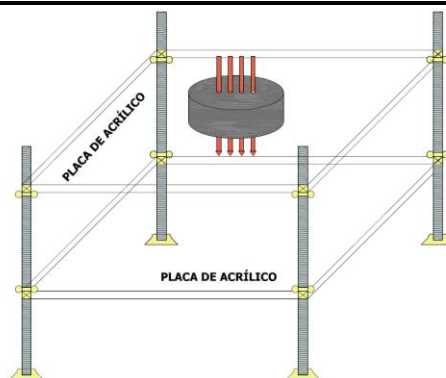
3.2.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização por microscopia de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200F, com 20 kV de aceleração, e realizado no alto vácuo. Para complementar a análise o Quanta estava interligado a um Sistema de Dispersão de Energia (EDS), para uma análise elementar das amostras. As amostras das ampliações realizadas até 2500 x não foram recobertas com ouro, porém a partir desta ampliação foi necessário o recobrimento das amostras por *sputtering*. Para as análises, as amostras em forma de pastilhas, foram fixadas sobre tinta de carbono a um suporte de alumínio, para serem levadas ao porta-amostras do equipamento.

3.3 Sistema de Medida de Quatro Pontas

3.3.1 Aparato Experimental

As figuras 17 (a) e (b) representam a montagem do sistema para medida segundo o método de quatro pontas. Foram utilizadas duas placas de acrílico medindo 10x15 cm e com espessura de 4 mm. As placas foram espaçadas por quatro parafusos de 12 cm de comprimento, que serviram como colunas das placas, sendo que os parafusos são rosqueados para poder ajustar a altura das placas, durante a análise da amostra, por porcas borboletas. Foram utilizadas hastes de latão como eletrodos com diâmetro das pontas com 1,6 mm e 50 mm de comprimento e, posteriormente, eletrodos de platina com diâmetro de 0,3 mm e 50 mm de comprimento. As pontas dos eletrodos de latão foram revestidas em ouro por eletrodeposição para evitar oxidação e facilitar o contato elétrico. Como suporte dos eletrodos, foi utilizado uma peça circular de teflon de 45 mm de diâmetro e 24 mm de espessura, para limitar o comprimento os eletrodos de latão quando estes estivessem em contato com a amostra. Os furos feitos na peça de teflon e na placa superior de acrílico foram de 2 mm de diâmetro espaçados um do outro por 4 mm.



(a)



(b)

Figura 17. Representação para o método de quatro pontas; fotografia do sistema utilizado.

O aparato experimental foi colocado em caixa de acrílico 150x200 mm, com espessura de 4 mm.

3.3.2 Fonte de Corrente Constante

a) Circuito 1: Proposto na literatura

A figura 18, proposta por Botter Jr. et al [43], representa a montagem de um circuito gerador de corrente com fonte de tensão $\pm 18V$. Utilizou-se os CI's 7818 para regulagem do nível de tensão (18V), conectados após o transformador abaixador (220/110)V. Os capacitores foram ligados para retirar ao máximo a parte a.c. do sinal de entrada. Os operacionais, por sua vez, A1 e A2 (Ca3140), são utilizados para uma maior estabilidade de corrente. Utilizou-se como fonte de tensão o LM723. Os eletrodos externos do sistema de quatro pontas devem ser ligados à fonte de corrente e a um amperímetro. Os eletrodos internos devem ser ligados a um voltímetro para monitoração da tensão na amostra [43].

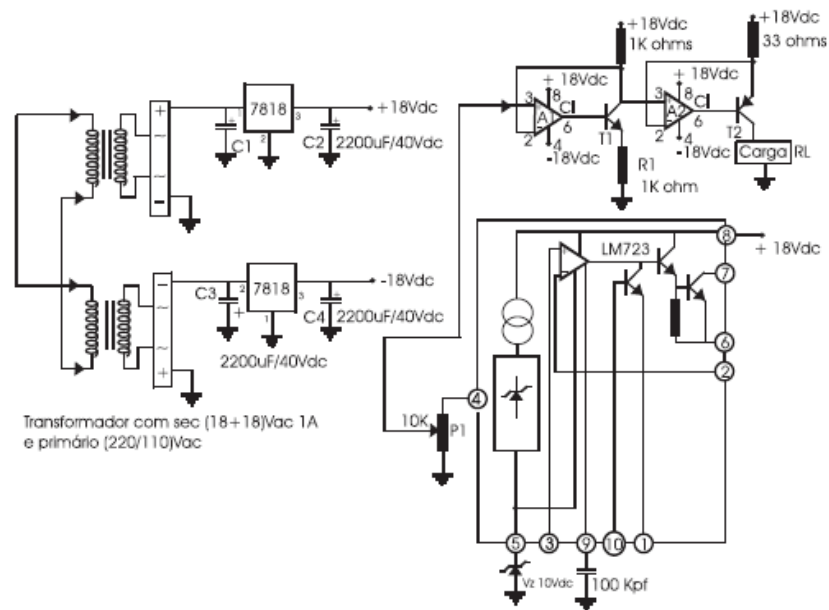


Figura 18. Fonte de corrente [43].

b) Circuito 2: Montagem da fonte de corrente constante aqui proposta

A figura 19 representa a montagem do circuito completo da fonte de corrente constante utilizado no método de quatro pontas. Utilizou-se um transformador abaixador de tensão com enrolamento primário (220/110)V e secundário (18 + 18)V, para reduzir a tensão aplicada no circuito de forma a utilizarmos uma tensão menor que a da rede de alimentação. Os capacitores ligados em paralelo, por sua vez, se encarregam de deixar passar somente a parte do sinal *d.c*, eliminando ao máximo possível a oscilação *a.c* no circuito. O CI7818 também foi utilizado para regulação do nível de tensão. O circuito integrado LM317 foi utilizado para regulação da corrente de saída. O resistor de 33Ω é utilizado para limitar a faixa de corrente, e o potenciômetro multivoltas P de 250K é responsável pelo ajuste da corrente na carga sobre a amostra.

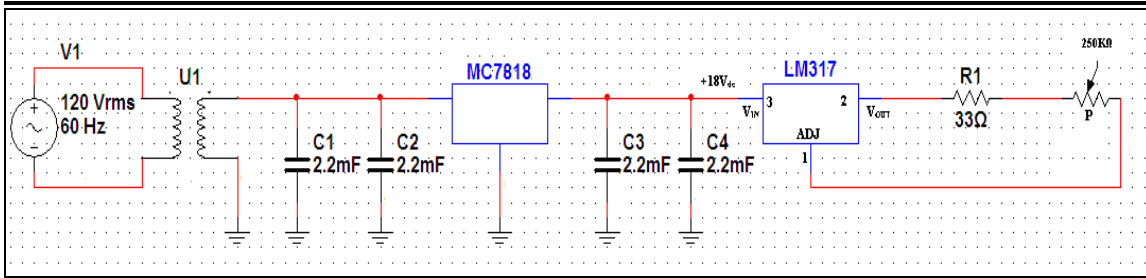


Figura 19. Circuito para um gerador de corrente constante feito no programa para simulação de circuitos elétricos Multisim.

A disposição dos componentes, logo após a montagem, foi feita numa placa de circuito impresso, de acordo com o apresentado na figura 20, sendo em seguida disposta em uma pequena caixa para fixação.

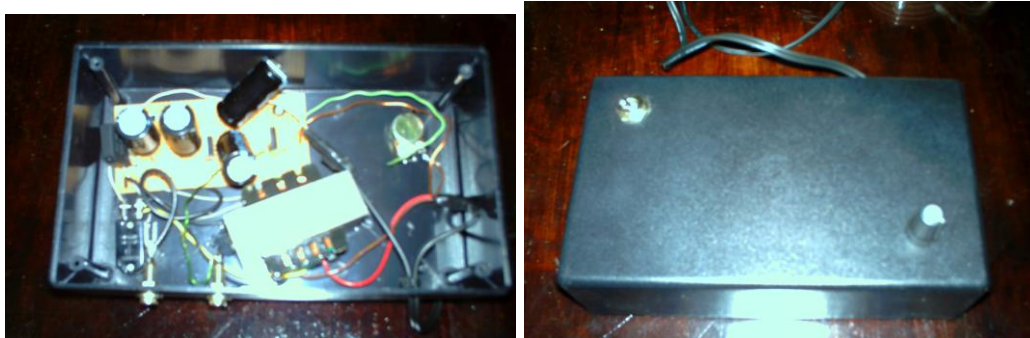


Figura 20. Circuito para um gerador de corrente constante.

Após a montagem do aparato experimental e da fonte de corrente constante (circuito 2), ligou-se os eletrodos internos a um multímetro para monitoração da tensão sobre a amostra, e os eletrodos externos, foram ligados inicialmente à fonte de corrente constante e monitoradas por um amperímetro ligado em série, de acordo com as figuras 21 e 22.

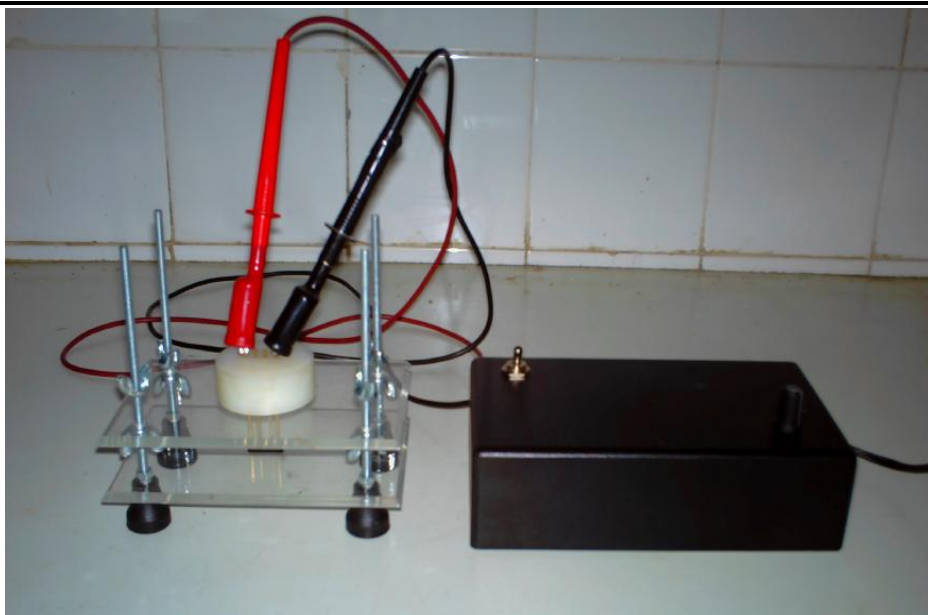


Figura 21. Montagem do método quatro pontas com uma fonte de corrente constante.

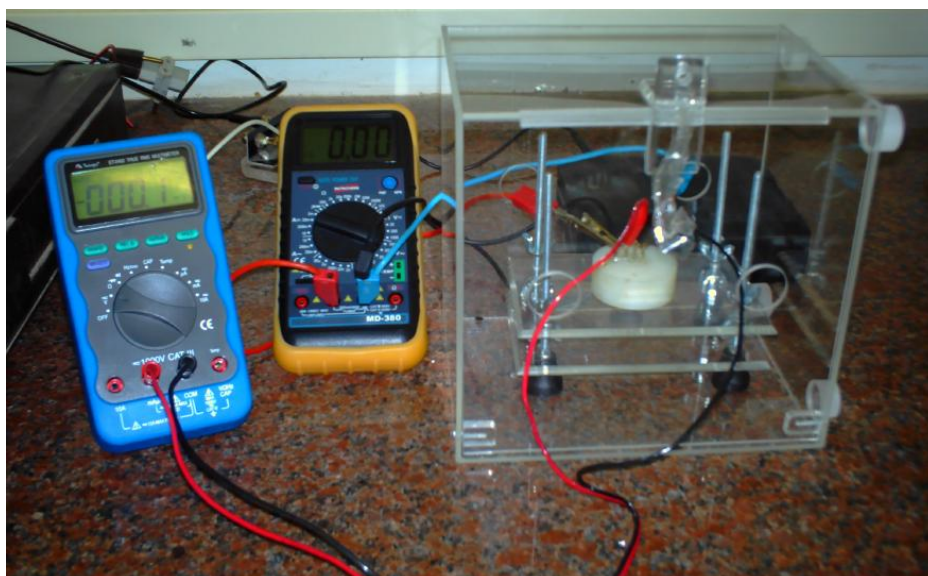


Figura 22. Montagem do método quatro pontas com uma fonte de corrente e com a ligação dos multímetros.

Em uma segunda montagem utilizou-se no lugar da fonte um eletrômetro Keithley 237 conforme o disposto na figura 23.



Figura 23. Montagem do método quatro pontas acoplado a um Eletrômetro Keithley 237.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

Como já mencionado, o material em estudo neste trabalho foi descrito previamente por Andrade et al [6]. Inicialmente, as condições de preparação aqui utilizadas foram as mesmas já descritas. Neste caso, os materiais foram caracterizados por FTIR, DRX, MEV, Espectroscopia Raman e pelo sistema de medidas de quatro pontas, sendo que as condições de preparação não foram modificadas.

4.1.1 Caracterização por FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier foi utilizada para a amostra de borra seca a 110 °C por 48 horas (figura 24 a) e do compósito carbono-argila obtido a 800 °C. A caracterização por FTIR foi realizada em vários pontos da amostra (figura 24 b).

Observou-se, no espectro da borra seca, uma banda larga em 3446 cm^{-1} referente a vibrações estiramento O-H de argilominerais, figura 24 [42]. O espectro apresenta ainda, bandas em aproximadamente 2920 cm^{-1} /2850 cm^{-1} correspondentes ao estiramento C-H de resíduos orgânicos; banda larga em torno de 1000 cm^{-1} /1033 cm^{-1} referente ao estiramento Si-O dos componentes minerais. Estas bandas são compatíveis com a presença de uma mistura de resíduos de óleo e de componentes minerais, identificados como sílica (quartzo), montmorilonita, barita e calcita, o que está de acordo com as observações descritas previamente [6].

Para a borra tratada termicamente, as principais modificações no espectro se referem à diminuição pronunciada na intensidade das bandas associadas aos estiramentos C-H da fração oleosa, na região de 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} , o que é esperado com base na decomposição térmica desta fração. As bandas na região em torno de 1000 cm^{-1} e 870 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos estiramentos Si-O e Si-O-Si têm sua largura diminuída, provavelmente em função de transformações

térmicas dos componentes argilosos e formação de fases cristalinas minerais. Por fim, a banda na região de $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ aparentemente tem sua intensidade relativa aumentada, porém, isto pode ser um efeito aparente da diminuição de intensidade de outras bandas como dos estiramentos O-H e C-H. Em alguns trabalhos, referentes à espectroscopia infravermelho de compósitos argila/materiais carbonosos [51], tal banda é atribuída a deformações angulares C-H₂, porém no presente caso, dada a diminuição de intensidade dos estiramentos C-H, não consideramos tal atribuição adequada, propondo que se trate de regiões da amostra em que houve a formação de dolomita a partir de calcita, pois tal fase pode apresentar bandas nesta região, atribuídas a deformações dos grupos carbonato.

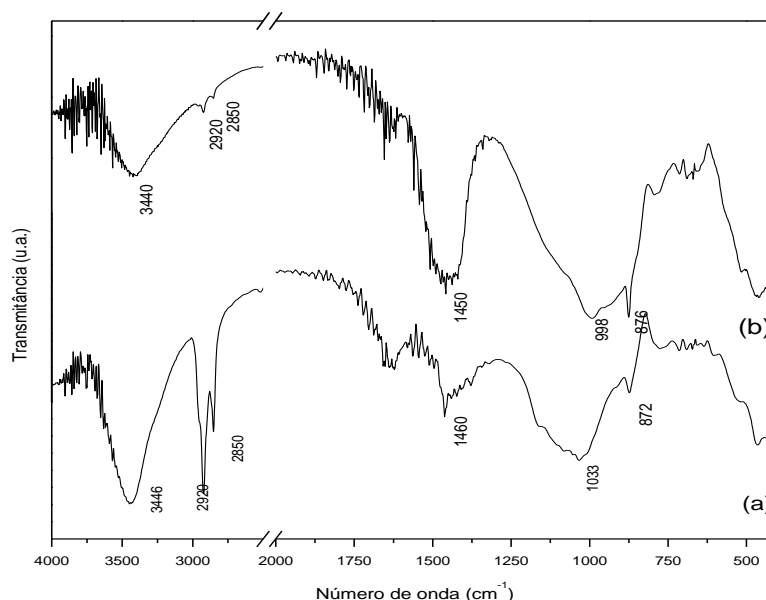


Figura 24. FTIR a) borra de petróleo seca a 110 °C/48h; b) borra tratada a 800 °C.

4.1.2 Caracterização por DRX

A caracterização por difração de raio-X é uma técnica precisa e amplamente empregada em pesquisa científica e tecnológica, principalmente em ensaios não-destrutivos. Atualmente, é usada para a determinação e identificação de estruturas cristalinas e amorfas, sendo utilizada ainda para a visualização direta de imperfeições de planos atômicos, no crescimento dos cristais, na geração de defeitos, nas etapas de transformações de fase [52].

A difração de raios-X consiste na incidência de um feixe de raios-X sobre a amostra, segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hki} , devem satisfazer a Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação (14)}$$

Onde:

λ - comprimento de onda da radiação incidente

d_{hkl} - espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl)

θ - ângulo de difração

Existe uma relação ente o espaçamento interplanar d_{hkl} com o parâmetro de rede (a) e os índices de Miller (hkl). Para o caso de uma estrutura cúbica esta relação é representada pela expressão:

$$d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Equação (15)}$$

A figura 25 mostra o difratograma de raios-X do compósito carbono-argila para amostras B48P3, B65P3s, B100P3s, B30mFeCIPis, e B24hFeCIPis. Análises de DRX referentes às amostras prensadas a 5 toneladas (B48P5s, B65P5s e B1005s), não foram dispostos porque apresentaram os mesmos picos das amostra prensadas a 3 toneladas .

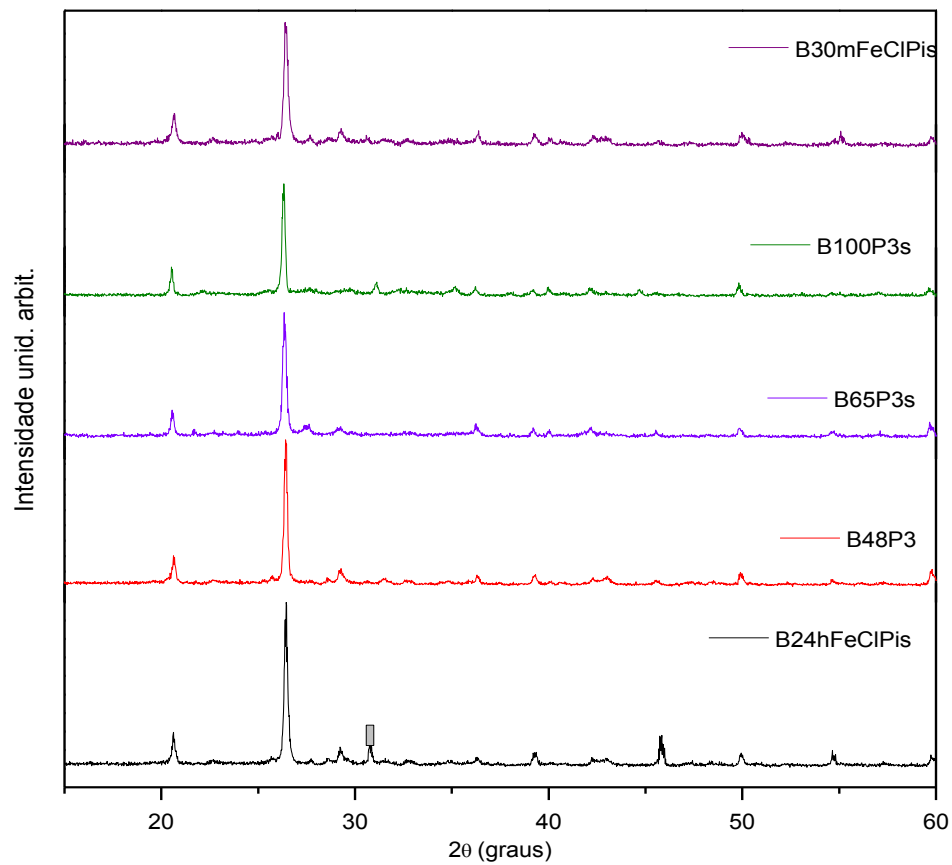


Figura 25. Difratogramas de raios-X para borra de petróleo submetida a diferentes tratamentos.

Os resultados das análises realizadas por DRX foram dispostos na tabela, apresentando os seguintes constituintes e seus picos (tabela 7):

Tabela 7. Fases constituintes para as amostras da borra de petróleo.

Amostras	Constituintes
B48P3	Montmorilonita (20,8° - 25,4°) Quartzo (21,7° - 26,8°) Calcita (24,2° - 29,8°), Barita (26,8°- 29,1° - 32,6° - 43,6°)
B65P3s	Wolastonita (12,3° - 30°)
B100P3s	Quartzo (21,2° - 26,9°) Barita (32,8°) Cristobalita (24,1° - 32,8°) Ghelenita (23,8°-29°-32,8°) Anortita (21,9°- 27,8°-30,3°- 35,8°) Magnetita (42,1°)

No presente caso, o difratograma da amostra B48P3 – antes do tratamento térmico - mostra a presença de montmorillonita, quartzo, calcita e barita. Para as amostras após tratamento térmico, B65P3s e B100P3s, os picos referentes à montmorillonita e calcita desaparecem e os difratogramas apresentam picos atribuídos às fases identificadas como wollastonita, quartzo, barita, cristobalita, ghelenita, anortita e magnetita [53]. Os picos característicos da anortita (21,9°- 27,8°- 30,3°- 35,8°) e da ghelenita (23,8°-29°-32,8°) só podem ser vistos a partir de 700°C.

Diversas fases minerais formadas a altas temperaturas, a partir de argilas, podem contribuir para a condutividade elétrica de compósitos carbono-argila. Neste contexto, diversos trabalhos merecem destaque. Linares-Solano et al [54], estudou compósitos condutores carbono-cerâmica a partir de piche de carvão e cerâmicas monolíticas, verificando que as amostras tratadas a temperaturas mais elevadas apresentaram as maiores condutividades elétricas. Os resultados da análise de DRX das amostras tratadas a altas temperaturas indicaram os seguintes constituintes: quartzo, caulinita, feldspato e carbetto de ferro [54].

Cazorla-Amorós et al [55], estudaram compósitos carbono/cerâmica, preparados a partir de piche e argila. Neste caso, revelou-se que o efeito da evolução estrutural com o tratamento térmico sobre a condutividade é determinado pela argila. As amostras obtidas tendo como precursor a montmorillonita apresentaram as condutividades elétricas mais altas, provavelmente por uma contribuição de fases minerais condutoras formadas a partir desta. O difratograma de raios-X para as amostras tratadas termicamente apresentaram os seguintes constituintes: quartzo, feldspato, carbetto de ferro e caulinita [55].

Os polímeros condutores são bastante estudados por suas potenciais aplicações em compósitos condutores, dispositivos eletrônicos, etc. O polipirrol é obtido através da polimerização do monômero pirrol, que pode ocorrer por via química, usando agentes oxidantes como o FeCl_3 [56-58]. As análises de DRX para as amostras tratadas com pirrol (B30mFeCIPis e B24hFeCIPis) não apresentaram alterações no DRX, provavelmente em virtude do caráter não-cristalino deste polímero.

4.1.3 Caracterização por Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares e estendidos, porque proporciona informação química e estrutural do material ou composto orgânico e/ou inorgânico permitindo assim sua identificação [59, 60]. No caso de materiais a base de carbono, tal técnica é de especial utilidade, sendo sensível à presença de domínios amorfos e grafíticos [61,62].

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman nas amostras de borra de petróleo após o tratamento térmico, porém as que apresentaram espectros mais bem definidos foram as B100P3s e B30mFeCIPis, cujos espectros são mostrados nas figuras 26 e 27. Para as demais amostras, foram obtidos espectros com forte componente de fluorescência.

O espectro Raman da amostra B100P3s caracteriza-se pela presença de uma banda larga em 1591 cm^{-1} correspondente à banda G, que aparece devido à presença de carbono grafite. Neste, os átomos de carbono estão acoplados em camadas hexagonais, sendo atribuída ao modo vibracional (E_{2g}). Por outro lado, a banda em 1335 cm^{-1} , correspondente a banda D, que ocorre devido à desordem na estrutura do carbono grafite, sendo atribuída ao modo A_{1g} . Pode-se afirmar, portanto, que a borra de petróleo carbonizada em atmosfera inerte de N_2 apresenta domínios grafíticos dispersos em uma matriz de carbono com um alto grau de desordem [6, 63].

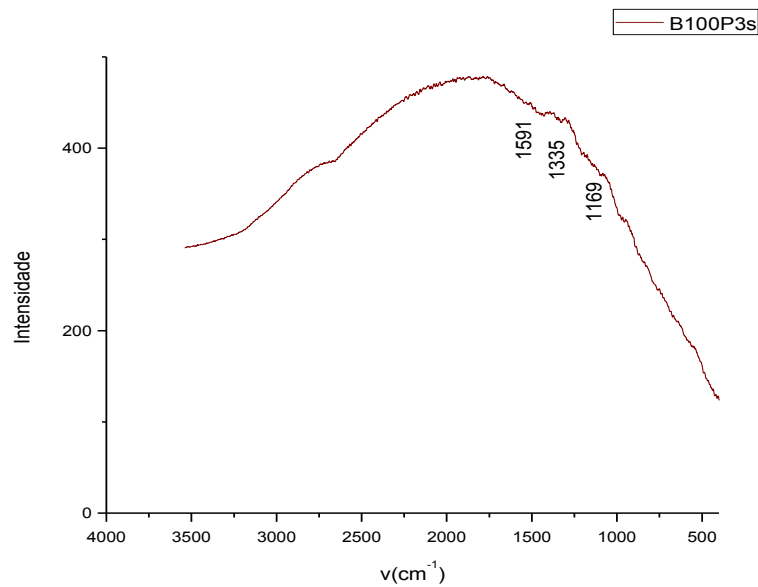


Figura 26. Espectro Raman para B100P3s.

Skovroinski [61] em seu trabalho destacou os espectros Raman de diversas amostras sintetizadas de carbono grafite e do carbono vítreo (comercial). Nos espectros dos carbonos sintetizados e no carbono vítreo comercial aparecem as bandas D (em 1320 cm^{-1}) e G (em 1566 cm^{-1} e perto de 1590 cm^{-1}), onde a banda D é atribuída aos efeitos de tamanho das partículas e ao aumento da desordem do carbono presente na amostra. A banda G, característica do carbono grafite, é referente ao modo vibracional E_{2g} (movimentos das ligações de pares de carbono sp^2), e foi observada em 1575 cm^{-1} em monocristal de grafite. Autores como Tuinstra et al, chegaram a conclusão que essa banda é a única que aparece em um espectro Raman de monocristal de grafite. Alargamentos nas bandas D e G são referentes aos efeitos do tamanho de grão, da distribuição de tamanho de grão e do ambiente ao qual o material está submetido [61, 62].

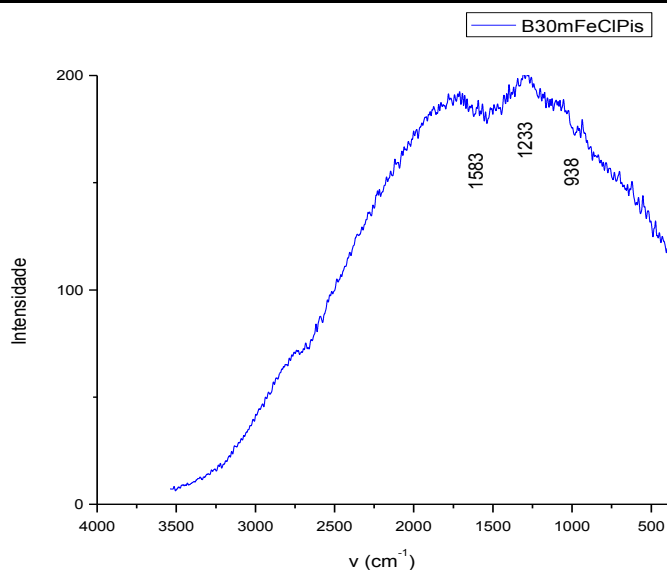


Figura 27. Espectro Raman para B30mFeCIPis.

Na amostra contendo polipirrol, sugerimos que uma banda bastante fraca e de baixa definição em 1583 cm^{-1} possa corresponder ao estiramento C=C, que é atribuída a ligações C=C de pôlarons e bipôlarons (estruturas formadas quando um elétron é removido da cadeia polimérica ocasiona a criação de um estado pôlaron, porém quando é removido do estado pôlaron já existente, ocasiona a criação de um bipôlaron), ver figura 28 [63]. Tais entidades são consideradas como responsáveis pela condutividade destes polímeros. Quando da presença de polipirrol, e quanto este está no estado oxidado, são observadas as bandas por volta de 938 (deformação antissimétrica do anel) e 970 cm^{-1} , enquanto que para este polímero na forma reduzida observa-se uma única banda em 915 cm^{-1} . As bandas por volta de 1050 (deformação C-H) e 1090 cm^{-1} estão relacionados também ao polipirrol oxidado, sendo que na sua forma reduzida observa-se somente uma única banda em 1040 cm^{-1} [63-65].

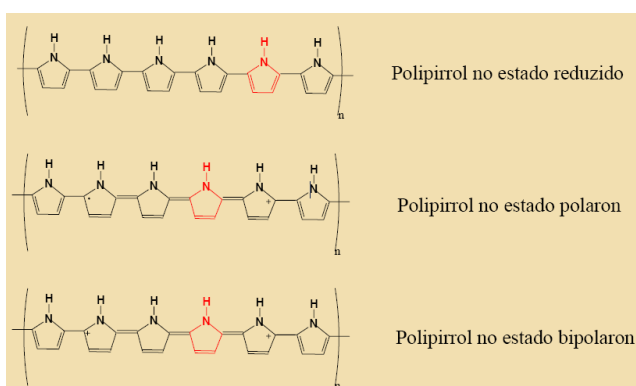


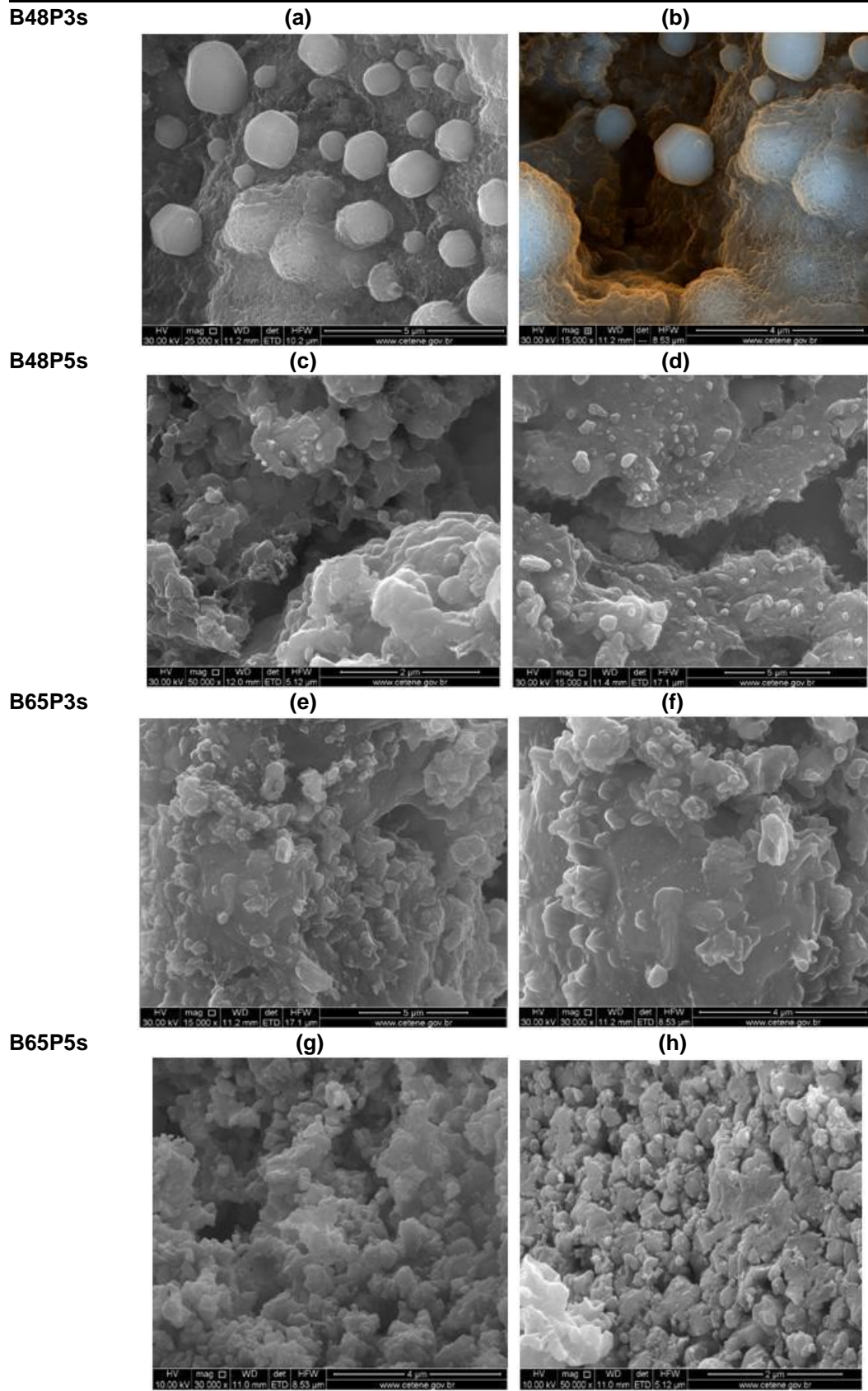
Figura 28. Pôlarons e Bipôlarons.

4.1.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura e por EDS

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito usada para observação e análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica [60].

As microscopias de varredura da borra de petróleo foram realizadas nas amostras B48P3s, B48P5s, B65P3s, B65P5s, B100P3s, B30mFeCIPis e B24hFeCIPis.

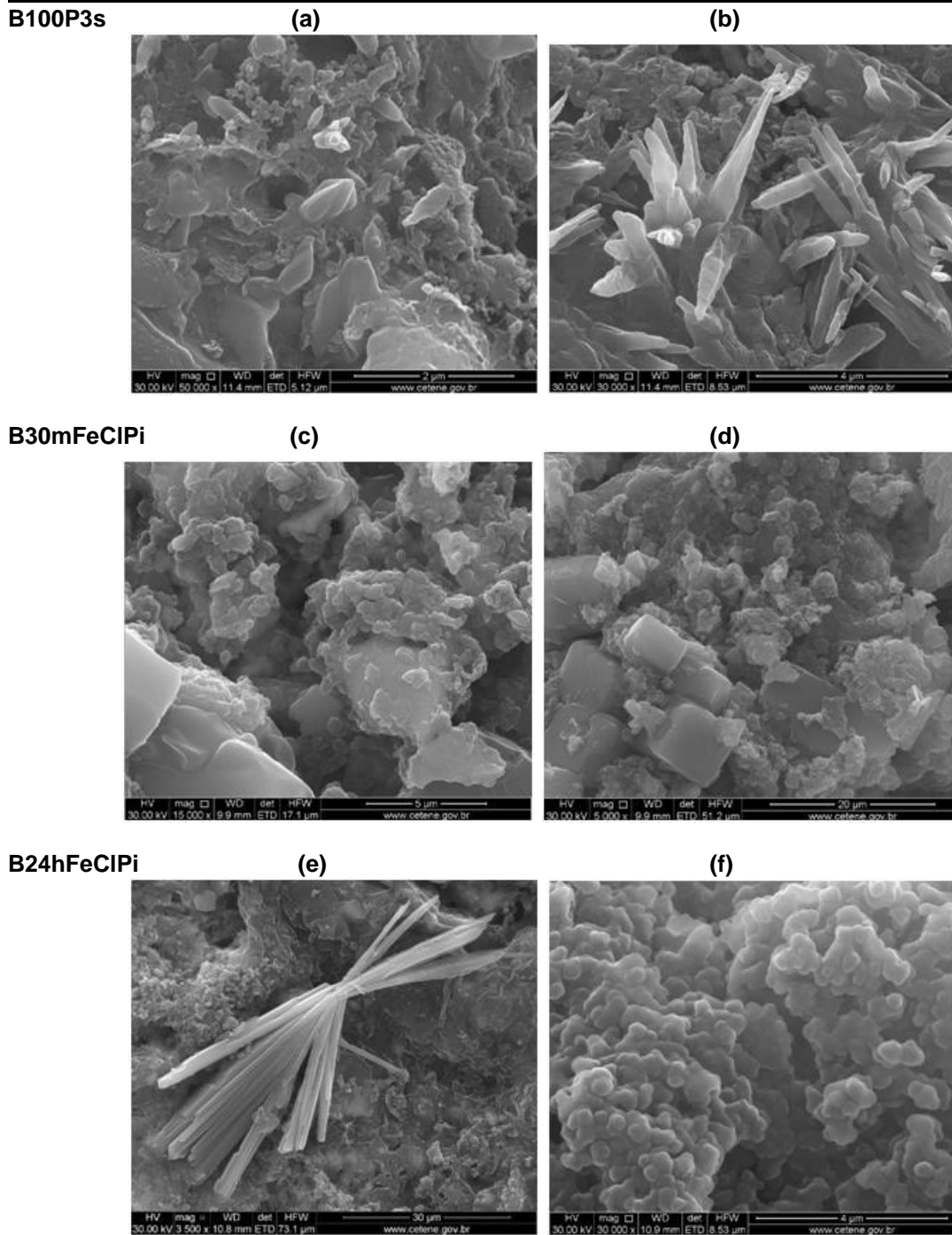
A microscopia de varredura da amostra B48P3s (figura 29 (a) e (b)) apresenta grãos maiores, canais mais largos e se apresenta pouco compacta com a presença de grãos dispersos, se comparada com as amostras B65P3s (figura 29(c) e (d)) e B100P3s (figura 29(e) e (f)). Estas características provavelmente são uma consequência das diferenças de granulometria dos materiais de partida. As amostras B48P5s (figura 29(c) e (d)) e B65P5s (figura 29(g) e (h)), apresentaram placas, presença de grãos maiores e melhor compactação de grãos, quando comparadas com as amostras prensadas a 3 toneladas.



Figuras 29. MEV das amostras B48P3s, B48P5s, B65P3s e B65P5s.

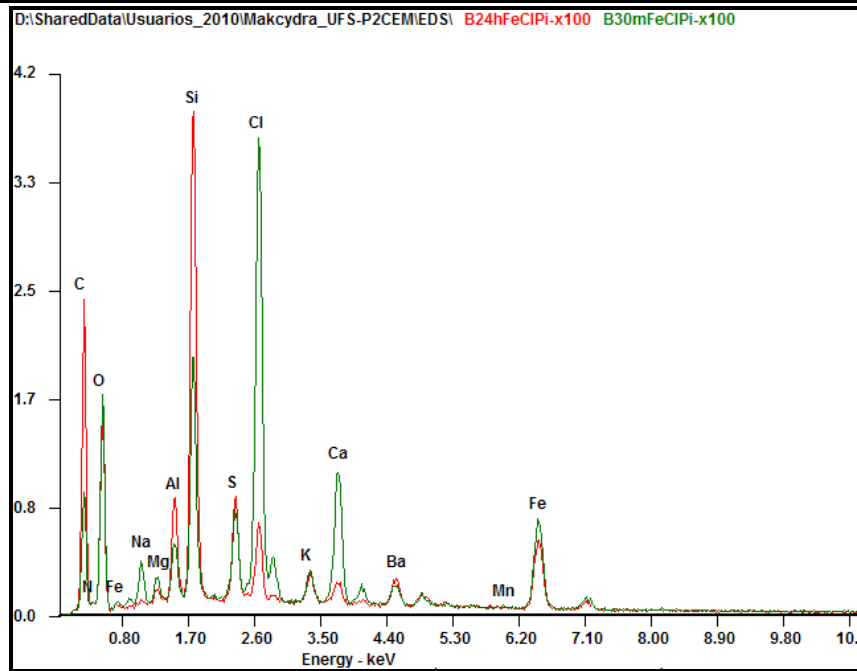
As imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de granulometria mais baixa (B100P3s) e para amostras contendo polipirrol são apresentadas na figura 30. Para a amostra B100P3s, observam-se diferentes tamanhos de grão, aglomerados em placas e em algumas partículas com forma de filamentos, além de algumas estruturas em forma de esponjas, evidenciando seu caráter heterogêneo. A amostra B30mFeCIPis apresenta grãos maiores, presença de placas e aglomerados (figura 30(c) e (d)). A borra B24hFeCIPis, figura 30.(e) e (f), apresenta uma mistura de placas e filamentos em algumas regiões (figura 30.(e)) e, em outras regiões com ampliação (figura 30.(f)), uma superfície composta de aglomerados que pode ser devida ao recobrimento pelo polímero. Vale comentar que a amostra B100P3s é a que apresenta melhor compactação de sua estrutura, se comparada com as amostras peneiradas a 48 e 65 mesh (B48P3s, B48P5s, B65P3s e P65P5s). Como será visto no item 4.2, a amostra B100P3s é a que apresenta melhores valores de condutividade, sendo que estes ficaram totalmente na faixa da semicondução, podendo-se inferir que tal característica se deve à melhor compactação nessa amostra.

As características morfológicas observadas para o material aqui estudado é característica de amostras derivadas de resíduos de composição complexa, gerando materiais heterogêneos. Garcia e col. [66] em seu trabalho sobre obtenção e caracterização de carbono ativado a partir de resíduos provenientes de bandas de rodagem, em sua análise por microscopia, observou a morfologia dos poros das amostras. Para a amostra tratada a temperaturas mais baixas, as fotomicrografias apresentaram-se na forma de um aglomerado de pequenas partículas com poros irregulares. Já para a amostra tratada a temperatura mais alta, obteve-se uma estrutura porosa mais compacta, porém com relativa heterogeneidade [66].

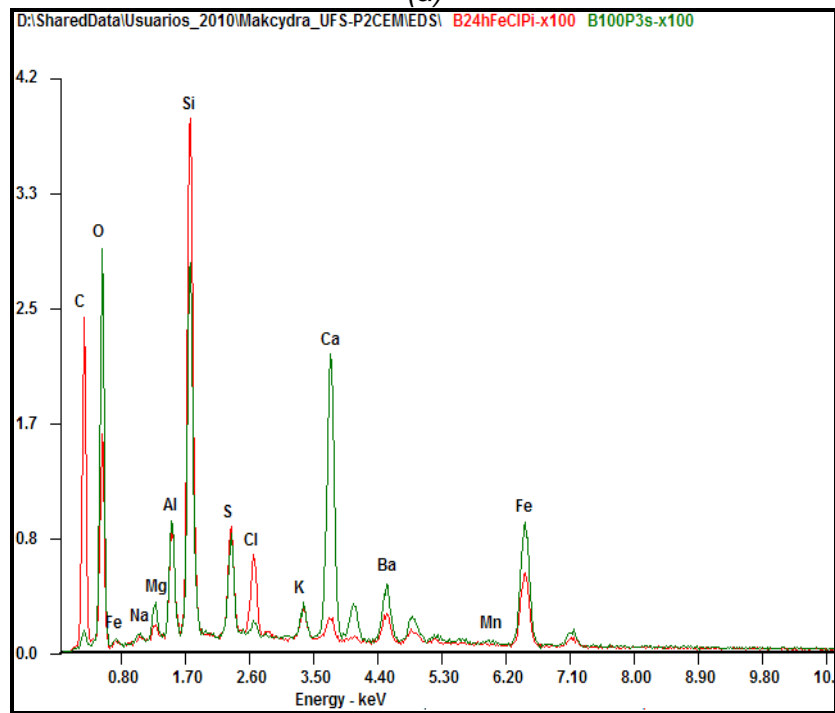


Figuras 30. MEV das amostras B100P3s, B30mFeCIPis e B24hFeCIPis.

As imagens de microscopia por varredura, acoplado a um sistema de dispersão de energia (EDS), foi ainda realizada nas amostras de borra de petróleo.

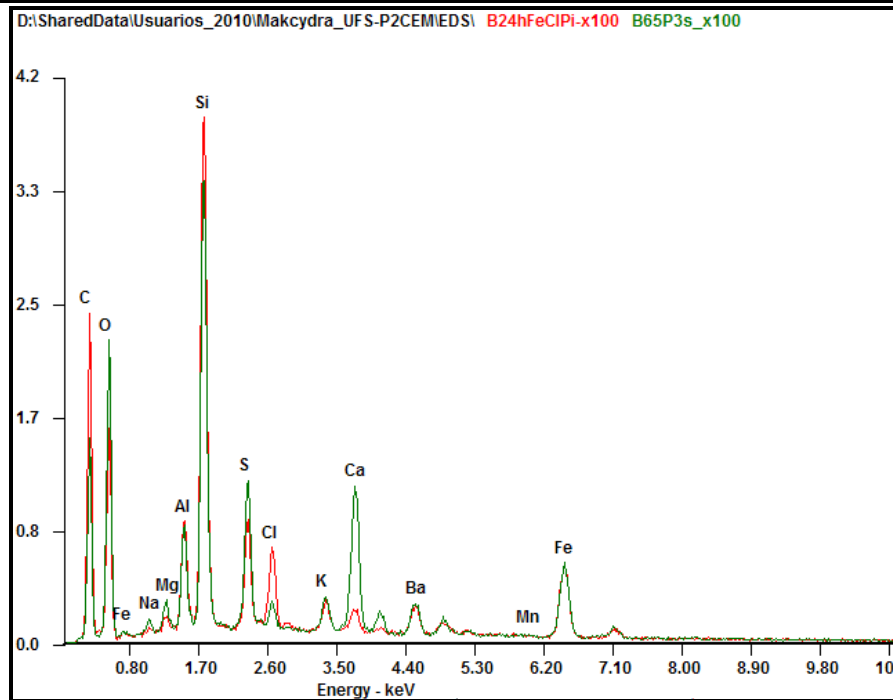


(a)

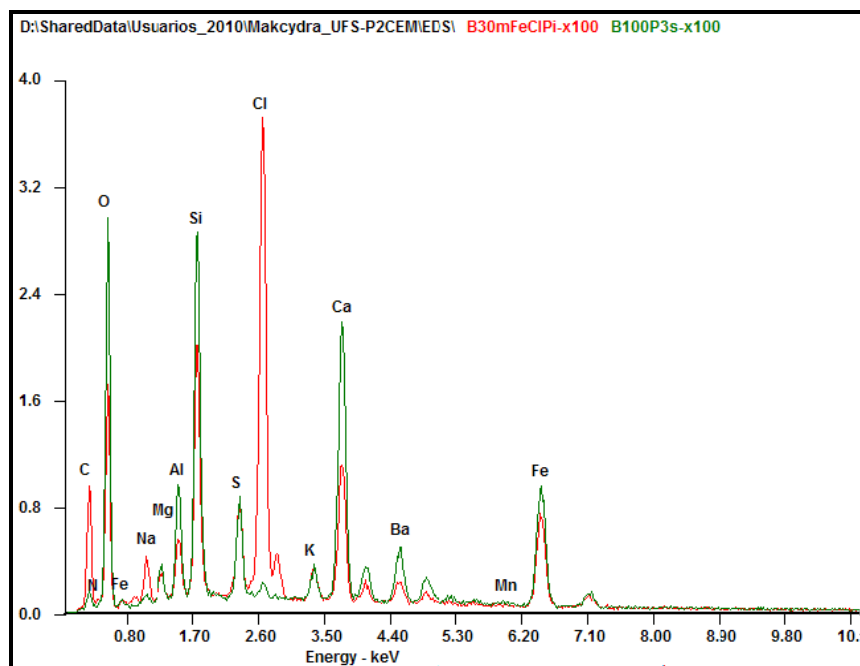


(b)

Figuras 31. EDS das amostras B100P3s, B30mFeCIPis e B24hFeCIPis.



(a)



(b)

Figuras 32. EDS das amostras B65P3s, B100P3s, B30mFeCIPis e B24hFeCIPis.

Os espectros de EDS mostram a presença dos elementos como: carbono, silício, oxigênio, ferro, sódio, magnésio, alumínio, enxofre, cloro, potássio, cálcio, bário e manganês. A análise dos espectros permite observar a presença de determinados elementos em maiores ou menores quantidades para as várias amostras. Os espectros de EDS, neste trabalho, estão de acordo com os espectros

apresentados por Andrade e col. e por Marafon, em seu trabalho sobre um eletrodo de carbono grafite [6, 67].

Os EDS's das amostras foram feitos no intuito de se ter uma análise semiquantitativa dos constituintes das amostras, sendo os resultados destacados na tabela 8 quanto à quantidade de C, Fe e Si.

Tabela 8. EDS

Amostras	Resultados	Constituintes
B48P3s <i>versus</i> B48P5s	B48P3s	↑Si
	B48P5s	↑C, ↑Fe
B65P3s <i>versus</i> B65P5s	B65P3s	↑C, ↑Si
	B65P5s	↑Fe
B65P3s <i>versus</i> B100P3s	B65P3s	↑Si
	B100P3s	≈ Fe
B24hFeCIPis <i>versus</i> B48P3s	B24hFeCIPis	↑C, ↑Si
	B48P3s	↑Fe
B24hFeCIPis <i>versus</i> B65P3s	B24hFeCIPis	↑C, ↑Si
	B65P3s	≈ Fe
B24hFeCIPis <i>versus</i> B100P3s	B24hFeCIPis	↑C, ↑Si
	B100P3s	↑Fe
B30mFeCIPis <i>versus</i> B48P3s	B30mFeCIPis	↑C
	B48P3s	↑Si, ≈ Fe
B30mFeCIPis <i>versus</i> B65P3s	B30mFeCIPis	↑Fe
	B65P3s	↑C, ↑Si
B30mFeCIPis <i>versus</i> B100P3s	B30mFeCIPis	↑C
	B100P3s	↑Si, ↑Fe
B24hFeCIPis <i>versus</i> B30mFeCIPis	B24hFeCIPis	↑C, ↓Si
	B30mFeCIPis	↑Fe

Destacamos os resultados para a amostra B24hFeCIPis, que indicam que esta é uma amostra rica em Si e C, porém, apresenta picos menores de Fe. Os espectros de EDS referentes a todas as amostras analisadas apresentaram-se bem parecidos, porém com mudança de intensidade de picos.

4.2 Sistema de Medida de Quatro Pontas

4.2.1 Fonte de Corrente Constante

a) Circuito 1: Proposto na literatura

O estudo preliminar, referente à montagem do circuito da figura 18, foi baseado no artigo da referência [43], seguindo-se rigorosamente a descrição da construção da fonte de corrente.

O circuito da figura 18 foi montado com os componentes eletrônicos indicados, porém não funcionou como o descrito no artigo, seja tanto por falta de informação suficiente quanto por conter uma representação de ligações equivocadas. Alguns problemas foram identificados na montagem, como:

- na primeira parte do circuito, após o segundo transformador o CI que após o secundário do transformador dará -18V será o CI 7918 e não o CI 7818 como representado.
- não é mostrado o valor do capacitor C1, que também é de 2200 μ F.
- foi representada na segunda parte do circuito a ligação do LM723 (regulador de tensão), porém os pinos desse componente foram curto-circuitados de maneira errada. No “data sheet” do regulador de tensão, foi possível identificar as ligações dos pinos do componente LM723 (figura 33), bem como algumas aplicações como exemplos de fontes de corrente.
- mesmo seguindo a forma como o circuito do artigo texto foi montado, e tendo identificado os itens acima não foi possível colocar a fonte de corrente em funcionamento.

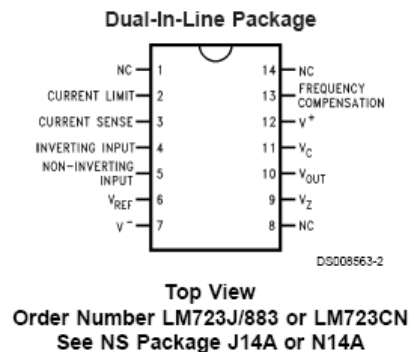


Figura 33. Representação das conexões dos pinos do LM723.

Devido à não obtenção do que o circuito de corrente inicial propunha, decidiu-se então procurar na literatura um circuito de fonte de corrente constante para a medição de corrente, visando estabilidade, baixo custo e aproveitamento dos mesmos componentes eletrônicos utilizados na primeira montagem [18, 46, 49, 50].

b) Circuito 2: Montagem e funcionamento da fonte de corrente constante

Após realizar uma pesquisa bibliográfica em algumas revistas e livros na área de eletrônica, procurou-se adaptar a nova fonte de corrente com os mesmos, ou

pelo menos, com a maioria dos componentes que foram usados na primeira montagem. A fonte escolhida foi a que apresentou uma boa estabilidade quanto à variação de corrente *d.c.* constante e quanto à variação do valor de corrente elétrica que fluirá pelo material em estudo.

Na figura 19, tem-se o diagrama completo da fonte de corrente que foi montada, testada e que foi utilizada no método quatro pontas. A fonte de corrente constante mostrada nessa figura apresentou uma boa estabilidade na faixa entre mA e μ A.

Para um teste do circuito basta ligá-lo à alimentação e ajustar sua saída para a corrente mínima. Variou-se o valor da resistência do potenciômetro, verificando a tensão após este resistor. Dividindo-se o valor da tensão medida pela resistência do resistor e potenciômetro usados, obtém-se o valor de corrente que percorrerá a amostra. Utilizando este procedimento, pode-se ajustar o potenciômetro para fornecer diversos valores de corrente e com isso obter uma variação de corrente para essa fonte.

$$I = V / (R_{33\Omega} + R_{POT}) \quad \text{Equação (16)}$$

Onde:

I – corrente medida

V - tensão aplicada

$R_{33\Omega}$ – resistência do resistor de 33 Ω

R_{Pot} – resistência aplicada pela variação do potenciômetro

Através desse circuito (figura 19) obtivemos uma estabilidade de corrente medida na faixa de 640 μ A a 37 mA. Para o valor máximo do potenciômetro a 250K Ω , o valor mais estável para corrente foi de 640 μ A e para o valor mínimo do potenciômetro o valor da corrente foi de 37 mA.

4.2.2 Resultados da aplicação do método

O aparato experimental foi acondicionado em caixa de acrílico para que se pudessem realizar os experimentos num ambiente com temperatura e umidade controladas, isso porque os efeitos da temperatura são importantes quando se trata de amostras semicondutoras. No caso de ocorrer variação na temperatura do

material, causada ou pelo ambiente ou pelo aparato experimental de medida (contatos), as propriedades condutoras da amostra poderiam ser afetadas inserindo no sistema corrente de origem *termoelétrica*.

As medidas de resistência elétrica foram realizadas usando o método de quatro pontas, onde dois contatos são usados para aplicação de corrente e outros dois para a medida de tensão, de acordo com o observado na figura 22. A principal vantagem deste método é eliminar as contribuições dos contatos e dos cabos na leitura da diferença de potencial sobre a amostra. No sistema de medida de quatro pontas, realizaram-se as seguintes montagens e posteriormente medidas:

a) Fonte de corrente constante ligada aos terminais (latão)

Na montagem da fonte de corrente construída no item 3.2.2 foi ligada aos terminais do experimento, de acordo com a figura 21. Com a fonte de corrente gerando sinal *d.c.*, foi possível calcular a condutividade elétrica das pastilhas somente para o potencial mínimo aplicado no material, pois para o potencial máximo, não se dispunha de multímetros digitais de alta sensibilidade para que as medidas fossem realizadas de maneira correta.

Para uma amostra, por exemplo, B65P3s, de dimensões finitas ($l = 26$ mm, $w = 3$ mm, $y = 7$ mm e $x = 4$ mm) e, satisfazendo as condições de que:

- $x > w$ e $y > x$;
- o espaçamento entre os terminais são iguais;

Tem-se que o valor de condutividade encontrada para essa amostra, utilizando a equação 13 e as equações para o cálculo dos fatores de correção F_3 e F_4 , calculados de acordo com o proposto por Girotto et al [14], foi de $1,27 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{mm})^{-1}$. Para essa mesma amostra, o valor experimental de condutividade elétrica encontrado usando um eletrômetro Keithley, para efeitos de comparação, foi de $9,31 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{mm})^{-1}$. A partir de ambas as medidas, pôde-se confirmar que o compósito carbono-argila obtido a partir da borra de petróleo pode ser classificado na categoria dos materiais semicondutores, e que tanto a fonte montada quanto o sistema de quatro terminais é satisfatória para utilização das medidas de condutividade de materiais sólidos (veja cálculo de σ no APÊNDICE A).

b) *Eletrômetro Keithley ligado aos terminais (latão e platina) do experimento.*

Em uma segunda montagem, substituiu-se a fonte de corrente por um eletrômetro Keithley 237, onde neste caso aplicou-se uma tensão inicial, e depois de estabilizado sinal que passaria pela amostra, mediu-se os valores de I e V que circularam pela amostra (figura 23).

Para o sistema de quatro pontas, usando o eletrômetro utilizou-se eletrodos de latão, sugerido por Botter e col. [43], e de platina nas medidas. O objetivo foi verificar qual das medidas de condutividade se aproximaria mais dos valores de referência para esse tipo de material, de modo que se tivesse a diminuição de ruídos e interferência quando da realização das medidas.

Os valores experimentais para as amostras do compósito carbono-argila, realizados tanto com terminais de latão quanto de platina estão resumidos nas tabelas 9 e 10, com amostras de dimensões finitas e conhecidas.

Tabela 9. Medidas de condutividade elétrica em $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
Eletrodos de Latão

Amostras	Potencial Mínimo	Potencial Máximo
B48P3s	$1,27 \times 10^{-5}$	$4,21 \times 10^{-6}$
B48P5s	$7,14 \times 10^{-3}$	$13,16 \times 10^{-4}$
B65P3s	$5,71 \times 10^{-5}$	$88,49 \times 10^{-6}$
B65P5s	$3,79 \times 10^{-3}$	$17,88 \times 10^{-4}$
B100P3s	$6,28 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-2}$
B30mFeCIPis	$1,13 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^{-6}$
B24hFeCIPis	$4,39 \times 10^{-5}$	$7,82 \times 10^{-6}$

Tabela 10. Medidas de condutividade elétrica em $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
Eletrodos de Platina

Amostras	Potencial Mínimo	Potencial Máximo
B48P3s	$9,14 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-6}$
B48P5s	$2,86 \times 10^{-3}$	$5,32 \times 10^{-4}$
B65P3s	$1,56 \times 10^{-5}$	$3,61 \times 10^{-6}$
B65P5s	$3,85 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-4}$
B100P3s	$3,13 \times 10^{-3}$	$6,12 \times 10^{-2}$
B30mFeCIPis	$5,24 \times 10^{-6}$	$8,17 \times 10^{-6}$
B24hFeCIPis	$3,11 \times 10^{-5}$	$5,21 \times 10^{-6}$

O sistema de quatro pontas é também usado para medição de polímeros semicondutores, como o polipirrol, por exemplo. De forma, para as amostras tratadas com polipirrol está de acordo com a utilização do método [56].

Dentre os resultados das medidas de condutividade elétrica encontradas para as amostras, tanto para eletrodos de latão quanto para eletrodos de platina, destaca-

se a que foi peneirada a 100 mesh e prensada a 3 toneladas (B100P3s). Essa amostra foi a que apresentou valor de condutividade mais aproximada da faixa de materiais semicondutores. Esse valor provavelmente se deve ao fato de que esta foi a amostra que apresentou grãos menores e mais compactos, e com uma superfície e textura mais uniformes. Tais características facilitam o movimento de elétrons no interior do material, quando o mesmo é submetido à passagem de corrente.

É evidente das tabelas 8 e 9, que a condutividade elétrica nas amostras com tamanho de grão maior e prensadas em 3 toneladas (B48P3s, B65P3s) é mais baixa, indicando que a pressão aplicada não é suficiente para colapsar os poros ou a abertura de ar entre as partículas de carbono. Sendo assim, a condução elétrica inter-partículas torna-se difícil. Porém, a condutividade elétrica aumentou consideravelmente quando a amostra teve pressão de compressão de 5 toneladas (B48P5s e B65P5s). Isto ocorreu devido a um movimento dos elétrons favorecido de uma partícula a outra, facilitada pela eliminação da abertura de ar ou da porosidade do carbono aplicado a alta pressão de compressão [25].

Através dos valores encontrados de condutividade pelo sistema de medidas de quatro pontas, tanto utilizando eletrodos de latão quanto de platina (tabelas 8 e 9), constatou-se que o mecanismo de condução presente no compósito da borra de petróleo é o mecanismo de *hopping*, onde o valor de condutividade é controlado por pressão de compressão [25].

O sistema de quatro pontas montado neste trabalho foi validado ainda, com outros materiais, como por exemplo, o fosfato de cério, que segundo literatura tem valores de condutividade entre 5×10^{-7} e $3 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, enquanto que o valor encontrado pelo método de quatro pontas utilizando eletrômetro Keithley, aqui montado, foi de $9,43 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para o potencial mínimo, e $1,08 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para o potencial máximo, estando assim ambos os valores na faixa sugerida pela literatura [63].

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que para o compósito carbono-argila o espectro obtido por FTIR, apresentou bandas referente a presença de argilominerais (em 3446 cm^{-1}), bandas referentes a resíduos orgânicos (em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}) e banda larga referente ao componentes minerais (em 1000 cm^{-1} e 1033 cm^{-1}), confirmando assim a presença de uma mistura de resíduos de óleo e de componentes minerais.

A análise por difração de raios-x das amostras do compósito carbono-argila não sinterizada (B48P3), apresentou montmorilonita, quartzo, calcita e barita; e para as amostras sinterizadas (B65P3s e B100P3s), apresentaram wolastonita, quartzo, barita, cristobalita, ghelenita, anortita e magnetita.

O espectro Raman para a borra de petróleo caracterizou-se pela presença de bandas largas e de baixa definição, como para a amostra B100P3s que apresentou banda devido à presença de carbono grafite (em 1591 cm^{-1} corresponde à banda G) e banda referente à desordem na estrutura do carbono grafite (em 1335 cm^{-1} correspondente a banda D). Para as amostras tratadas com polipirrol, observou-se banda relacionada à deformação antissimétrica do anel (em $938/970\text{ cm}^{-1}$) e banda referente ao polipirrol oxidado ($1050/1090\text{ cm}^{-1}$).

As imagens por microscopia eletrônica de varredura para o compósito carbono-argila, mostram diferentes tamanhos de grãos, aglomerados em placas e em algumas amostras em filamentos. As amostras prensadas a força de compressão menores, apresentaram maior quantidade de buracos e a presença de grãos dispersos e aleatórios. Para amostras prensadas a força de compressão maiores as mesmas apresentaram textura mais compactada. Destaca-se a amostra B100P3s, que apresentou melhor compactação de sua estrutura devido ao seu tamanho de grãos menores. Para os espectros por EDS foi possível observar a presença de determinados elementos em maiores ou menores quantidades para as várias amostras, e ainda permitiu uma análise semiquantitativa dos constituintes das amostras.

A construção da fonte de corrente foi realizada com pequeno custo, e uma razoável sensibilidade na medição de corrente na faixa em mA e μA . As medidas

realizadas pelo sistema de quatro pontas utilizando a fonte de corrente construída utilizando terminais de latão foram satisfatórias, pois para o compósito carbono-argila obtido a partir da borra de petróleo apresentou valores na faixa da semicondução, confirmando as medidas encontradas por Andrade e col.

Para as medidas utilizando um eletrômetro Keithley ligado aos terminais de latão ou de platina nas medidas do sistema de quatro pontas, concluiu-se que para amostras peneiradas a menores granulometrias, e para as amostras que foram prensadas a maiores forças de compressão, apresentaram melhores valores de condutividade elétrica. Isso aconteceu porque as amostras apresentaram-se mais compactas e com superfície e textura mais uniformes de forma que facilitaram o movimento de elétrons no interior do material, quando o mesmo é aplicado uma corrente elétrica. Para amostras com maior valor de força de compressão, ou seja, as que foram prensadas a maiores valores, apresentaram um aumento considerável da condutividade devido a um fácil movimento dos elétrons de uma partícula a outra facilitada pela eliminação da abertura de ar ou da porosidade do carbono aplicando a alta pressão de compressão. Como a condutividade das amostras foi dependente da pressão de compressão o mecanismo de condução presente é o mecanismo *hopping*.

O sistema de quatro pontas montado neste trabalho foi validado ainda, com outros materiais, como o fosfato de cério, apresentando valores de condutividade de acordo com os dispostos na literatura, comprovando que o que o valor encontrado pelo método de quatro pontas utilizando eletrômetro Keithley é aplicado a diversos materiais.

BIBLIOGRAFIA

[1] SANTOS, A. C. *et al.* “**Tratamento de água produzida de petróleo através da tecnologia eletroquímica**”, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás: de 2 a 5 de outubro de 2005, Salvador.

[2] CASAGRANDE, M. D. T. *et al.* “**Estudo da aplicabilidade de borra oleosa asfáltica pura como material para pavimentos de baixo volume de tráfego**”, 2006, http://www.det.ufc.br/index.php?option=com_docman&task. Acesso em: 23 de novembro de 2008.

[3] OLIVEIRA, D. M.; **Aplicação da técnica de solidificação/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita**, 2003, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003.

[4] CAMPOS, A. L. O. *et al.* “**Produção mais Limpa na Indústria de Petróleo: O caso da água produzida do Campo de Carmópolis/SE**”, 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005, Campo Grande/MS.

[5] GUERREIRO, L.; “**Borra oleosa**”, Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro: 2008. Disponível em <http://www.sbrt.ibict.br>. Acesso em: 20 de outubro de 2008.

[6] ANDRADE, P. F. *et al.* “**Conductive carbon–clay nanocomposites from petroleum oily sludge**”, *Journal of Hazardous Materials*, 2008.

[7] SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F.; “**Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies**”, *Ceramics International*, vol. 30, 2004, pp. 99-104.

[8] FURLAN, L. T.; MERCANTI, J. A., **“Co-processamento de resíduos na indústria de cimento”**, 2004, Petrobras, <http://www.biblioteca.universia.net/html.../id/6421618.html> Acesso em: 12 de dezembro de 2008.

[9] CONEGLIAN, C. M. R. *et al*; **“Avaliação da biodegradação no solo de resíduos gerados em refinaria de petróleo”**, *Holos Environment*, vol. 6, Nº 2, 2006, pp. 106-116.

[10] MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F.; **“Effect of oily waste addition to clay ceramic”**, *Ceramics International*, vol. 31, 2005, pp. 353-358.

[11] SAAVEDRA, R. F. **“Materiales carbonosos nanoestructurados obtenidos en sólidos porosos para aplicaciones como electrodos en dispositivos electroquímicos”**. 2007. 243 p. Tese (Doutorado) - Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2007.

[12] GRAMULHA, D.; CAMPOS, J. S. C.; **“Técnicas para medida de condutividade elétrica em materiais poliméricos”**, Departamento de Tecnologia de Polímeros – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, <http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/rPO14.pdf>. Acesso em: 10 de novembro de 2008.

[13] TANAKA, T.; MONTANARI, G. C.; MÜLHAUPT, R.; **“Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications”**, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 11, Nº. 5, 2004, pp. 763-783.

[14] GIROTTTO, E. M.; SANTOS, I. A.; **“Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente”**, *Química Nova*, vol. 25, Nº 4, 2002, pp. 639-647.

-
- [15] GUY, A. G.; **Ciência dos Materiais**, Livros Técnicos e Científicos: Ed. da Universidade de São Paulo, 1980.
- [16] CALLISTER JR, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7ª edição, Rio de Janeiro, Ed. LTC, 2008.
- [17] ALBUQUERQUE, R. O.; **Análise de circuito de corrente contínua**, Editora Érica, São Paulo, 1987.
- [18] PADILHA, A. F.; **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**, Curitiba-Paraná: Editora Hemus, 1997.
- [19] SADIKU, M. N. O.; **Elements of electromagnetics**, Editora Oxford, 4ª ed., 2007.
- [20] SHRIVER AND ATKINS; **Inorganic Chemistry**, Oxford, New York, 4ª Edition, 2006.
- [21] ROMAN, R.; **“Estrutura e modelos de ligação química para Semicondutores III-V e II-VI”**, Tese (Doutorado) - Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, 2003.
- [22] HOFFMAN, R.; **Solids and Surfaces: A Chemist’s View of Bonding in Extended Structures**, VCH Publishers, New York, 1988.
- [23] LEE, J. D.; **Química Inorgânica não tão concisa**, Editora Edgard Blucher, 5ª edição, 1999.
-

-
- [24] CHIANG, Y.-M., *et al.* **“Non-stoichiometry and electrical conductivity of nanocrystalline CeO_{2-x}”**, *J. Electroceramics*, vol. 1, 1997, pp. 7-14.
- [25] SEKARAN, G.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; **“Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk”**, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, 2005, pp. 471-476.
- [26] KASTENING, B. *et al.*; **“Electronic properties and double layer of activated carbon”**, *Electrochimica Acta*, vol. 42, nº 18, 1997, pp. 2789-2800.
- [27] REIS, F. T. **Fotocondutividade dependente da temperatura em filmes finos de germânio amorfo hidrogenado dopados com gálio e arsênio**, 90 p, Tese (Doutorado) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, 2001.
- [28] PASTORE, H. O.; **“Condução iônica e Eletrólitos Sólidos”**, *Chemkeys*, 2001, 6 pp., Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2001.
- [29] FLORIO, D. Z. *et al.*; **“Ceramic materials for fuel cells”**, *Cerâmica*, vol. 50, 2004, pp. 275-290.
- [30] CHARLIER, J. C. e ISSI, J. P.; **“Electrical conductivity of novel forms of carbon”**, *J. Phys. Chem Solids*, vol. 57, Nº 6-8., 1996, pp. 957-965.
- [31] SAYEED, A.; BHATTACHARYYA, S.; SUBRAMANYAM, S. V.; **“D.C. conductivity measurements on amorphous conducting carbon”**, *Materials Science and Engineering: C* 3, 1995, pp. 231-233.
- [32] PENA, E. Q. *et al.*; **“Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio”**, *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, vol. 4, nº 4, 2008, pp. 53-57.
-

[33] RANGEL, M. C. e VELOSO, C. M.; **“Preparação de carbonos porosos por moldagem seqüencial”**, *Química Nova*, vol. 32, Nº 8, 2009, pp. 2133-2141.

[34] ZHAO, J. G. *et al*; **“Electrical property evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering”**, *Solid State Sciences*, vol. 10, 2008, pp. 1947-1950.

[35] VALADARES, E. C.; CHAVES, A.; ALVES, E.; **Aplicações da Física quântica: do transistor à nanotecnologia**, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005, 1ª edição.

[36] ABBASPOUR , A. e IZADYAR, A. **“Carbon nanotube composite coated platinum electrode for detection of Cr(III) in real samples”**, *Talanta* , vol. 71, 2007, pp. 887–892.

[37] AMARAL, F. A. *et AL*; **“Caracterização estrutural e eletroquímica de compósitos de nanotubo de carbono”**, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

[38] ROBERT, R.; BERLEZE, S. M.; **“Teorema de van der Pauw”**, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 29, nº 1, 2007, pp. 15-18.

[39] SMITS, F. M.; **“Measurement of Sheet resistivities with the four-point probe”**, *The Bell System Technical Journal*, vol. 37, 1958, pp. 711-718.

[40] VALDES, L. B.; **“Resistivity Measurements on germanium for Transistors”**, *Proc. IRE*, vol. 42, 1954, pp. 420-427.

[41] DIAS, M. C. *et al*; **“Propriedades elétricas e magnéticas de novos compostos com o ânion condutor e radicais magnéticos nitronil nítróxido”**, *Química Nova*, vol. 30, No. 4, 2007, pp. 904-908.

[42] SILVEIRA, I. C. L. *et al*; **“Desenvolvimento de filmes transparentes eletricamente condutores feitos de material compósito de CNT em matriz de vidro”**, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

[43] BOTTER, W. Jr. *et al*; **“Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas”**, *Quim. Nova*,: vol. 26, Nº 5, 2003, pp. 754-756.

[44] WIEDER, H. H.; **“Four Terminal Nondestructive Electrical and Galvanomagnetic Measurements”**, *Nondestructive Evaluation of Semiconductor Materials and Devices* (J.N. Zemel, ed.), Plenum Press, New York, 1979, pp. 67-104.

[45] OKA, M. M.; **“Medida de Quatro Pontas”**, 2000, <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf>. Acesso em: 29 de abril de 2009.

[46] BRAGA, N. C.; **Fontes de Alimentação**, Tatuapé, São Paulo, Editora Saber, 2005.

[47] RIBEIRO, M. A., **Instrumentação**, 9ª edição, São Paulo, 2002.

[48] BOYLESTAD, R. L.; **Introdução à análise de circuitos**, Editora Prentice Hall do Brasil 8ª edição.

[49] BRAGA, N. C.; **Mecatrônica**. Editora Saber, 1ª edição, Tatuapé, São Paulo, 2005.

-
- [50] GIBILISCO, S.; **Teach Yourself Electricity and Electronics**; Editora McGraw-Hill, 3ª edição, 2002.
- [51] MUKHERJEE, S.; SRIVASTAVA, S. K.; **“Minerals Transformation in Northeastern Region Coals of India on Heat Treatment”**, *Energy & Fuels*, vol. 20, 2006, pp. 1089-1096.
- [52] SKOOG, D. A.; F. J. HOLLER, NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, Editora Bookman, 5ª edição, 2002.
- [53] SUGAMA, T.; **“Polyphenylenesulfid/montmorillonite clay nanocomposite coatings: Their efficacy in protecting steel against corrosion”**, *Materials Letters*, vol. 60, 2007, pp.2700-2706.
- [54] LINARES-SOLANO, A. et al; **“Preparation of conductive carbon-ceramic composites from coal tar pitch and ceramic monoliths”**, *Carbon*, vol. 36, Nº 7-8, 1998, pp. 1003-1009.
- [55] CAZORLA-AMORÓS, D. et al; **“Carbon–ceramic composites from coal tar pitch and clays: application as electrocatalyst support”**, *Carbon*, vol. 40, 2002, pp. 2193-2200.
- [56] NETO, J. F.; **Estudo de propriedades elétricas e características físico-químicas do polipirrol obtido por síntese fotoquímica**, 79 p., 2002, Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [57] SELLIN, N.; CAMPOS, J. S. C.; **“Estudo da incorporação do polímero condutor polipirrol (ppy) em membranas de poli(fluoreto de vinilideno)”**, 1º Brazilian Congresso of phase equilibrium and fluid properties for chemical process design.
-

[58] CONSENTINO, I. C.; **Preparação e condutividade elétrica de eletrólitos sólidos de tória-ítria**, 144 p., 1997, Tese (Doutorado) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 1997.

[59] SKOOG, D. A.; F. J. HOLLER, NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, Editora Bookman, 5ª edição, 2002.

[60] DEMTRÖDER, W.; **Laser Spectroscopy: basic concepts and instrumentation**, Editora Springer, 2ª edição, New York, 1996.

[61] SKOVROINSKI, E.; **Aplicação de géis de polifosfatos à construção de dispositivos eletroquímicos**, 131 p., 2008, Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

[62] TUINSTRA, F. e KOENIG, J. L.; **“Raman spectrum of graphite”**, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, nº 3, 1970, pp. 1126–1130.

[63] VERISSÍMO, C.; **Preparação e caracterização de nanocompósitos organo-inorgânicos envolvendo fosfatos de metais tetravalentes e polímeros condutores: fosfato de cério (IV)/polipirrol**. 126 p., 1998, Tese (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

[64] MACEDO, J. S.; **Nanocompósito ZnO/carbono ativado celular biomórfico a partir da carbonização de fibras e do endocarpo da casca do côco**, Tese (Mestrado) - Departamento de Química: Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 1998.

[65] ROCCO, A. M.; **Dispositivo eletrocromico poli(pirrol)/WO₃: síntese, montagem e caracterização**, 1994, Tese (Doutorado) - Instituto de Química: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

[66] GARCIA, I. T. S. *et al*; **“Obtenção e Caracterização de Carbono Ativado a partir de Resíduos Provenientes de Bandas de Rodagem”**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 4, 2007, pp. 329-333.

[67] MARAFON, E.; **Material carbono cerâmico condutor SiO₂/ZrO₂/C-grafite: síntese, caracterização e aplicações**, 86 p, 2008, Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

APÊNDICE A: Cálculo de condutividade elétrica

Cálculo de condutividade elétrica utilizando a fonte de corrente constante e eletrodos de latão, para a amostra B65P3s.

Dimensões da amostra

$\ell = 26$ mm, $w = 3$ mm, $y = 7$ mm e $x = 4$ mm

satisfazendo as condições:

$x > w \rightarrow 4$ mm $>$ 3 mm

$y > x \rightarrow 7$ mm $>$ 4 mm

Utilizando-se o caso em que as Amostras depositadas sobre substratos não-condutores, e com formato retangular de comprimento finito ℓ , largura finita y , e espessura w :

$$\text{Para } w < \left(\frac{4}{10x}\right): \quad \rho = \frac{V}{I} w F_3 \quad \text{Equação (12)}$$

$$\text{Para } w \approx x \text{ e } w > x: \quad \rho = \frac{V}{I} w F_3 F_4 \quad \text{Equação (13)}$$

De acordo com os valores da amostra a equação que será utilizada é a equação 13. A partir de agora deverá ser calculado os fatores de correção F_3 e F_4 . Inicialmente, tem-se que verificar se as combinações entre as dimensões da amostra são dispostas nas tabelas 4 e 5 para esses fatores de correção.

Tabela 4: F_3

$$\frac{y}{x} = \frac{7}{4} = 1,75 \quad \frac{\ell}{y} = \frac{26}{7} = 3,714$$

Tabela 5: F_4

$$\frac{w}{x} = \frac{3}{4} = 0,75$$

Se esses valores não estiverem dispostos nas tabelas, deverá se realizar os cálculos através das seguintes equações:

$\ell = 26$ mm, $w = 3$ mm, $y = 7$ mm e $x = 4$ mm

Cálculo de F_3 :

$$F_3 = \frac{\pi}{\left\{ \left(\pi \frac{x}{y} \right) + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi x}{y}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi x}{y}} \right) + \left[e^{-2\pi \left(\frac{\ell}{x} - 2 \right) \frac{x}{y}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi x}{y}} \right) * \left(1 - e^{-\frac{2\pi x}{y}} \right)}{\left(1 + e^{-\frac{6\pi \ell}{y}} \right)} \right) \right] \right\}}$$

$$\left(\pi \frac{x}{y} \right) = \left(\pi \frac{4}{7} \right) = 1,79$$

$$\left(1 - e^{-\frac{4\pi x}{y}} \right) = \left(1 - e^{-\frac{4\pi 4}{7}} \right) = \left(1 - e^{-7,18} \right) = \left(1 - 7,61 * 10^{-4} \right) = 0,99$$

$$\left(1 - e^{-\frac{2\pi x}{y}} \right) = \left(1 - e^{-\frac{2\pi 4}{7}} \right) = \left(1 - e^{-3,59} \right) = \left(1 - 0,027 \right) = 0,97$$

$$-2\pi \left(\frac{\ell}{x} - 2 \right) \frac{x}{y} = -2\pi \left(\frac{26}{4} - 2 \right) \frac{4}{7} = -2\pi(4,5)0,57 = -16,11$$

$$e^{-2\pi \left(\frac{\ell}{x} - 2 \right) \frac{x}{y}} = e^{-16,11} = 1,0 * 10^{-7}$$

$$\left(1 - e^{-\frac{6\pi x}{y}} \right) = \left(1 - e^{-\frac{6\pi 4}{7}} \right) = \left(1 - e^{-10,77} \right) = \left(1 - 2,1 * 10^{-5} \right) = 0,99$$

$$\left(1 - e^{-\frac{2\pi x}{y}} \right) = \left(1 - e^{-\frac{2\pi 4}{7}} \right) = \left(1 - e^{-3,59} \right) = \left(1 - 0,027 \right) = 0,97$$

$$\left(1 + e^{-\frac{6\pi \ell}{y}} \right) = \left(1 + e^{-\frac{6\pi 26}{7}} \right) = \left(1 - e^{-70,01} \right) = \left(1 - 3,93 * 10^{-31} \right) = 1$$

$$F_3 = \frac{\pi}{\left\{ 1,79 + \ln(0,99) - \ln(0,97) + \left[10^{-7} \left(\frac{(0,99) * (0,97)}{1} \right) \right] \right\}}$$

$$F_3 = \frac{\pi}{\{1,79 - 0,01 + 0,03 + [10^{-7} * 0,96]\}} \rightarrow F_3 = \frac{\pi}{\{1,81\}} \rightarrow F_3 = 1,73$$

Cálculo de F₄:

ℓ = 26 mm, w = 3 mm, y = 7 mm e x = 4 mm

$$F_3 = \frac{2x \ln 2}{\left\{ w + 4x \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{x}{w}\right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{x}{w}\right)^2 + (2n)^2}} \right) \right] \right\}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{x}{w}\right)^2 + (2n)^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{4}{3}\right)^2 + (2*1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1,77+4}} = 0,41$$

$$\frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{x}{w}\right)^2 + (2n)^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{4}{7}\right)^2 + (2*1)^2}} = \frac{1}{\sqrt{(2,57)^2 + 4}} = 0,30$$

$$F_3 = \frac{2 * 4 * \ln 2}{\left\{ 3 + 4 * 4 \left[\sum_{n=1}^{\infty} (0,41 - 0,30) \right] \right\}} \rightarrow F_3 = \frac{5,54}{\{3 + 16 * [0,71]\}} \rightarrow F_3 = \frac{5,54}{14,36} \rightarrow F_3 = 0,38$$

$$V_{med} = 0,105 \text{ V}$$

$$I_{med} = 0,265 \text{ mA}$$

$$\rho = \frac{V}{I} w F_3 F_4 \rightarrow \rho = \frac{0,105}{0,265 \text{ m}} * 3 * 1,73 * 0,38 \rightarrow \rho = 781,43$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 1,27 * 10^{-3} (\Omega * \text{mm})^{-1}$$

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)