Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Pós-Graduação Engenharia Elétrica

Jeferson Auto da Cruz

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento e implementação de um sistema de medidas do
potencial de superfície efetivo para estudos do aprisionamento de
cargas elétricas em filmes poliméricos.**

São Carlos

2010

Jeferson Auto da Cruz

Desenvolvimento e implementação de um sistema de medidas do potencial de superfície efetivo para estudos do aprisionamento de cargas elétricas em filmes poliméricos.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Programa de Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas Elétricos de Potência

Orientador: Prof. Dr. Heitor Cury Basso

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

C485d Cruz, Jeferson Auto da
Desenvolvimento e implementação de um sistema de
medidas do potencial de superfície efetivo para estudos
do aprisionamento de cargas elétricas em filmes
poliméricos / Jeferson Auto da Cruz ; orientador Heitor
Cury Basso. -- São Carlos, 2010.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica e Área de Concentração em Sistemas
Elétricos de Potência) - Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

1. Eletretos - métodos de caracterização. 2. Sensor
capacitivo. 3. Filmes poliméricos. 4. Teflon® FEP. 5.
Método de carregamento por contato direto. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado JEFERSON AUTO DA CRUZ.

Dissertação defendida e julgada em 30/11/2010 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Associado **HEITOR CURY BASSO** - (Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Associado **DIOGENES PEREIRA GONZAGA**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **DANTE LUIS CHINAGLIA**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP/campus de Rio Claro)

Aprovado

Prof. Titular **DENIS VINICIUS COURY**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica

Prof. Associado **PAULO CÉSAR LIMA SEGANTINE**
Suplente do Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Dedicatória

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Maria de Fátima Belluzzo da Cruz e José Auto da Cruz, por sempre estarem ao meu lado.

Ao professor Dr. Heitor Cury Basso, pela confiança depositada, orientação e conselhos, sem os quais este trabalho não seria possível.

A todos os membros do Grupo de Alta tensão e Materiais, pelo auxílio, discussões e momentos de descontração durante os cafés.

Ao colega Ruy Alberto Pisani Altafim, pelas idéias na implementação do sistema de medidas.

Aos funcionários do departamento de Engenharia Elétrica da Escola de Engenharia de São Carlos, pelo suporte oferecido.

Ao técnico Rui Bertho, pelas idéias e horas de oficina despendidas.

A todos os amigos, que de perto ou de longe acompanharam os momentos de dificuldades e dividiram os momentos de alegrias.

Ao CNPq, pelo financiamento deste trabalho por meio da bolsa de mestrado concedida.

Cruz, J. A. Desenvolvimento e implementação de um sistema de medidas do potencial de superfície efetivo para estudos do aprisionamento de cargas elétricas em filmes poliméricos. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Resumo

O desenvolvimento de piezoeletretos, com estruturas de bolhas pré-moldadas, pelo Grupo de Alta Tensão e Materiais (GATM) da Universidade de São Paulo, abriu novas oportunidades para pesquisas relacionadas com o aprisionamento de cargas elétricas, isto por serem as cargas aprisionadas nas superfícies das bolhas as principais responsáveis pelo desempenho dos piezoeletretos. Logo o objetivo deste trabalho é estudar a influência de alguns fatores externos no aprisionamento de cargas na superfície dos polímeros. E para explorar fatores como temperatura e ação de reagentes químicos utilizados na limpeza dos filmes, foi desenvolvido, baseado no método de sensor capacitivo, um dispositivo capaz de realizar medidas sensíveis de cargas superficiais. Outro objetivo foi a implementação de uma metodologia que permita realizar medidas de forma repetitiva e segura. Por ser o material utilizado no preparo dos piezoeletretos do grupo, o principal polímero estudado neste trabalho foi o Teflon[®] FEP embora o dispositivo desenvolvido permita as medidas de qualquer material polimérico.

Palavras Chaves – Método de caracterização de eletretos. Sensor capacitivo. Filmes poliméricos. Teflon[®] FEP. Método de carregamento por contato direto.

Cruz, J. A. Development of a system for measuring surface potentials for the study of electric charge decay in polymer films. A Dissertation submitted to engineering School of São Carlos of the University of São Paulo. São Carlos- São Carlos- Brazil: EESC-USP.

Abstract

The development of new piezoelectrets with bubbles structures by the High-Voltage and Materials Group (GATM) at University of São Paulo, create new opportunities to investigate external parameters that can affect the charge storage in polymer surfaces, since the efficiency of this piezoelectrets depends on the density of charges trapped on the internal surface of the bubbles. Now the aim of this work is to study the influence of a few external factors on the charges trapped over the polymer surface. To explore factors like temperature, chemical reaction due the sample cleaning, a sensitive charge measurement device based on the capacitor probe method is going to be implemented together with a methodology that allow reproducibility of the measurements. The polymer that is going to be investigated in this work is the Teflon[®] FEP, the same material used in the preparation of the piezoelectrets by the group. Nevertheless, this research can be extended to order polymeric materials.

Keys words: Characterization method of electrets. Capacitive probe. Polymeric films. Teflon[®] FEP. Charging method by direct contact.

Lista de Figuras

Figura 1.2.1 - Ilustração do dispositivo denominado eletróforo.....	33
Figura 1.2.2 - Desenho original de Eguchi mostrando a configuração do equipamento para medida da densidade superficial de carga.....	34
Figura 1.2.3 - Exemplo de polímero celular de filme PP (MONTANARI, 2005).....	37
Figura 1.2.4 - Ilustração do processo de criação dos piezoeletretos em forma de “canaleta”. (a) Figura esquemática do processo; (b) Imagem do piezoeletreto obtido (ALTAFIM et al., 2009).	39
Figura 1.2.5 - Ilustração do processo de moldagem dos piezoeletretos em forma de “bolhas”. (a) Figura esquemática de criação das bolhas por uma prensa; (b) Figura esquemática do processo de “colagem” dos filmes plano e moldado por meio do processo térmico. (FALCONI, 2010).	39
Figura 2.1.1 - Comportamento típico de um eletreto em vários estágios: A, polarização pelo campo elétrico aplicado; B, eletrodos curto-circuitados a amostra; C, eletrodo superior removido; D, eletreto novamente curto-circuitado. (BLYTHE; BLOOR, 2005).	41
Figura 2.1.2 - Ilustração de um eletreto com um lado metalizado que possui cargas injetadas (homocargas) e dipolos alinhados (heterocargas).....	42
Figura 2.1.3 - Representação esquemática das mudanças na densidade de carga de superfície de termoeletretos durante a despolarização, t^* é o tempo em que ocorre a transição de heterocargas para homocargas. (HILCZER; MALECKI, 1986).	43
Figura 2.2.1 - Termograma de carga de alguns materiais. Após aplicação de 1kV por 5 segundos, todas as amostras foram resfriadas a 5 °C/min. A temperatura de formação foi de 200 °C para FEP (25 µm), PTFE (50 µm), PPO (25 µm) e PC-k1 (25 µm); 160 °C para PC-n (40 µm); 145 °C para para PET (25 µm) e 140 °C para PP (20 µm) (TURNHOUT, 1975).	46
Figura 2.3.1.1 - Representação esquemática do método térmico de carregamento.	48
Figura 2.3.1.2 - Mudanças na densidade de carga de superfície de termoeletretos formados de poli-metacrilato de metila à temperatura ambiente; durante a polarização todos os eletretos foram carregados à mesma temperatura, mas o campo E_p aplicado foi variado (HILCZER, BLASZCZYK, GODERSKA, 1968).....	49

Figura 2.3.1.3 - Mudanças na densidade de carga de superfície de termoeletretos feitos de poli-metacrilato de metila e armazenados à diferentes temperaturas T_A . Os eletretos foram carregados nas mesmas condições $EP = 1,15 \text{ MV/m}$, $TP = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (HILCZER; MALECKI, 1986).	50
Figura 2.3.2.1 - Diagrama do sistema de carregamento do método corona.....	51
Figura 2.3.2.2 - Medidas de Despolarização termicamente estimulada de Teflon [®] PTFE carregado negativamente à temperatura ambiente. (1) Potencial corona 7,5 kV por uma fração de segundo. (2) Potencial corona 8,5 kV, carregado por uma fração de segundo. (3) Potencial corona 7,9 kV carregado por trinta segundos (BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979).	52
Figura 2.3.2.3 - Medidas de Despolarização Termicamente Estimulada de Teflon [®] PTFE carregado negativamente pelo método corona ao mesmo potencial corona (9,5 kV) e à diferentes temperaturas. 100 $^\circ\text{C}$ (9,5 kV, por uma fração de segundo); 180 $^\circ\text{C}$ (9,5 kV, 30 s); 250 $^\circ\text{C}$ (9,5 kV, 60 s); 300 $^\circ\text{C}$ (9,5 kV, 90 s) (BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979).	53
Figura 2.3.2.4 - Medida TSC de amostras de Teflon [®] FEP. (1) Sem nenhum tratamento. (2) Aquecidas a 150 $^\circ\text{C}$ por uma hora antes do carregamento (IKEZAKI; MITUTOSHI HATTORI; ARIMOTO, 1977). 53	
Figura 2.3.3.1 - Representação do dispositivo utilizado no carregamento pelo método impulsivo (ALTAFIM, 1992a).	54
Figura 2.3.3.2 - Diagrama esquemático do carregamento, onde os eletrodos são separados por um gap de ar, $\sigma(t)$ é a densidade de carga de superfície, ϵ e ϵ_0 são a permissividade do dielétrico e do ar respectivamente, $V_s(t)$ e $V_g(t)$ são o potencial no eletreto e o potencial o gap de ar, respectivamente e $V(t)$ é a tensão aplicada (ALTAFIM, 1992b).	54
Figura 2.3.3.3 - Distribuição do potencial equivalente de superfície. Os picos de tensão usados no carregamento foram de 1,1 kV e 1,7 kV (ALTAFIM, 1992b).	55
Figura 2.3.3.4 - Dependência do potencial de superfície V_s pelo pulso de tensão V_p (ALTAFIM, 1992b).	56
Figura 2.3.4.1 - Diagrama do sistema de carregamento do método de contato.	56
Figura 2.4.1 - Corrente TSC circuito aberto para amostras de Teflon [®] FEP 25 μm carregadas com feixe de elétrons com as seguintes energias: 3keV, 5keV, 7keV, 10keV (VON SEGGERN, 1979).	58
Figura 2.4.2 - (a) Diagrama de energia para um polímero. Te, armadilhas de elétrons; Th, armadilhas de buracos. (b) Densidades de estados $N(E)$ para um polímero. Estados localizados (armadilhas) estão sombreados; E_C e E_V são as mobilidades de borda (SEANOR, 1982).	59

Figura 2.5.1.1 - Configuração do método de medida utilizado por Eguchi: I-Dielétrico com polarização permanente, B suporte de metal, EI- eletrômetro “folha”, P- eletrodo sonda, C1, C2, C3- cordas isolantes, S- escala vertical de referência, m-marca na corda C passando a polia W, E- fio aterrado com um bloco condutor K que toque o prato P na posição correta (EGUCHI, 1920).....	61
Figura 2.5.1.2 - Diagrama ilustrando o princípio de medida de carga empregado por Eguchi (HILCZER; MALECKI, 1986).	62
Figura 2.5.2.1 - Desenho esquemático do sensor capacitivo para medida de densidade de carga. C- Capacitor externo, R- Resistência de entrada do eletrômetro, S- chave (SESSLER; WEST, 1971).	63
Figura 2.5.2.2 - Modelo de medida de densidade de carga na superfície, onde o eletreto não metalizado é separado por gaps de ar dos eletrodos inferior (aterrado) e superior (sonda).	63
Figura 2.5.3.1 - Ilustração do dispositivo Field Mills utilizado em medidas de tensão ac.	66
Figura 2.5.4.1 - Circuito elétrico para medida do potencial equivalente de eletretos pelo método de compensação (REEDY; PERTMAN, 1968).....	67
Figura 2.6.1 - Decaimento de portadores de carga em policarbonato (PC), Teflon (PTFE), polipropileno (PP), mylar (PET), poli (óxido de fenileno) (PPO), polisulfona (PS) e poliimida (PI) (TURNHOUT, 1971).....	69
Figura 2.6.2 - Taxa de decaimento e constantes de tempo correspondentes de Teflon® FEP carregados pelo método de feixe de elétrons como função da densidade de carga e armazenados a 25 °C. Energia do feixe de O 10 keV, X 15 keV, Δ 25 keV e ■ 35 keV (SESSLER; WEST, 1975).....	71
Figura 2.7.1 - Distribuição da densidade de carga na superfície do eletreto obtido pelos métodos corona e de feixe de elétrons. A área da superfície da sonda é de 0,06 cm ² e a densidade de carga média de 3x10 ⁻⁴ C/m ² (HILCZER; MALECKI, 1986).	72
Figura 2.8.1 - Dependência da temperatura do tempo de vida de eletretos carregados por contato líquido com potencial equivalente superior a U ₀ = -500 V (1973 apud HILCZER; MALECKI, 1986).	75
Figura 2.9.1 - Decaimento isotérmico de carga para filmes sem nenhum tratamento ou exposição ao ambiente (STARK et al., 1988).	76
Figura 2.9.2 - Decaimento isotérmico de carga para filmes expostos ao ambiente 24 horas antes do carregamento (STARK et al., 1988).	76
Figura 2.9.3 - Decaimento isotérmico de carga para filmes limpos após o carregamento (STARK et al., 1988).....	77

Figura 2.9.4 - Decaimento isotérmico de carga para filmes carregados e limpos logo depois do carregamento e após 24h guardadas protegidas (1) e desprotegidas (2) (STARK et al., 1988).....	78
Figura 3.1.1 - Registrador <i>Yokowaga 3078</i> , responsável pelo deslocamento da sonda sobre o filme polimérico.....	80
Figura 3.1.2 - Gerador de funções <i>Tektronix CFG253</i> , responsável pelo controle do movimento da sonda.	80
Figura 3.1.3 - Ilustração da sonda desenvolvida. (a) Vista frontal e superior do projeto da sonda indicando o sensor de material condutor, a camada de material dielétrico responsável pelo isolamento do sensor e a camada de material condutor aterrado responsável pela blindagem do fio condutor de campos externos. (b) Imagem da sonda construída, o diâmetro do sensor é de dez milímetros e a distancia do sensor a superfície do filme é de um milímetro.....	81
Figura 3.1.4 - Ilustração do suporte responsável pelo encaixe da sonda no equipamento que realiza o movimento da sonda sobre a amostra.	81
Figura 3.1.5 - Eletrômetro <i>Keithley 617</i> responsável pela amplificação do sinal induzido no sensor.....	82
Figura 3.1.6 - Multímetro <i>Minipa ET-2076</i> , com sistema de comunicação RS232 responsável pela transmissão de dados do eletrômetro ao computador.	82
Figura 3.1.7 - Software de aquisição do sistema RS232 utilizado pelo multímetro <i>Minipa ET-2076</i>	83
Figura 3.2.1 - Imagens das placas de alumínio de 2 mm de espessura, responsável pela fixação da amostra a ser analisada. (a) Imagem da placa fixada sobre a superfície do registrador indicando a localização das superfícies aterradas; (b) Imagem da placa indicando os encaixes dos pinos guia. O filme colocado em cima da placa possui uma pequena área da superfície superior metalizada.	84
Figura 3.2.2 - Imagem do armário vedado construído, indicando a localização da sílica gel responsável pela diminuição interna da umidade relativa do ar.	85
Figura 3.3.1 - Medida da frequência de corte do sistema mecânico.....	87
Figura 3.4.1 - Ilustração da área medida pelo sensor na condição de estar centrado no ponto (x,y) representado pela linha preta cheia e na condição de estar deslocado na posição ($x \pm 1$ mm, $y \pm 0,5$ mm). A área A_1 é de 78,54 mm ² , a área A_2 de 75,01 mm ² , a área A_3 de 3,53 mm ² e o diâmetro do sensor de 10 mm.....	88
Figura 3.4.2 - Decaimento do potencial induzido no sensor.....	89

Figura 4.1.1 - Exemplo de dados obtidos na transição do sensor sobre a amostra para um ponto sobre o qual o potencial está aterrado.	91
Figura 4.1.2 - Exemplo de dados obtidos na transição do sensor sobre a amostra para um ponto sobre o qual o potencial está aterrado após tratamento e remoção dos dados indesejados obtidos durante a transição.	92
Figura 4.2.1 - Curva de calibração que relaciona a tensão medida pelo potencial de superfície, para filmes de 50 μm de espessura.	92
Figura 4.3.1 - Imagem do megôhmetro <i>Instrutherm MI 400</i> utilizado no carregamento dos filmes poliméricos.	93
Figura 4.3.2 - Medida do carregamento inicial de filmes de Teflon [®] FEP tratados com acetona e carregados por contato direto e impulsivo com potenciais negativos. Tensões aplicadas no carregamento por contato direto: 500 V, 1000 V e 2500 V e de dois modos, removendo o eletrodo da superfície da amostra com o campo elétrico e removendo sem o campo elétrico de carregamento. No impulsivo a tensão aplicada foi de 3 kV.	94
Figura 4.3.3 - Medida do tempo de carregamento de amostras de Teflon [®] FEP de 50 μm . Os valores obtidos correspondem à média de quarenta amostras, sendo cinco amostras para cada ensaio de carregamento com potencial positivo e negativo.	94
Figura 4.4.1 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon [®] FEP tratadas com acetona e carregadas negativamente.	95
Figura 4.4.2 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon [®] FEP tratadas com acetona e carregadas positivamente.	96
Figura 4.4.3 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de seis amostras de Teflon [®] FEP tratadas com acetona sendo três carregadas positivamente e três carregadas negativamente.	96
Figura 4.4.4 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon [®] FEP tratadas com hidróxido de sódio e carregadas negativamente.	97
Figura 4.4.5 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon [®] FEP tratadas com hidróxido de sódio e carregadas positivamente.	97
Figura 4.4.6 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de seis amostras de Teflon [®] FEP tratadas com hidróxido de sódio sendo três carregadas positivamente e três carregadas negativamente.	98

Figura 4.4.7 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de quatro amostras de Teflon® FEP sem nenhum tipo de tratamento e carregadas negativamente.....	98
Figura 4.4.8 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de quatro amostras de Teflon® FEP sem nenhum tipo de tratamento e carregadas positivamente.....	99
Figura 4.4.9 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de oito amostras de Teflon® FEP sem nenhum tratamento sendo quatro carregadas positivamente e quatro carregadas negativamente.	99
Figura 4.4.10 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon® FEP aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento de polaridade negativa.	100
Figura 4.4.11 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon® FEP aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento de polaridade positiva.	100
Figura 4.4.12 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de seis amostras de Teflon® FEP aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento sendo três carregadas positivamente e três carregadas negativamente.	101
Figura 4.4.13 - Tempos de relaxação da média de todos os ensaios de Teflon® FEP para os carregamentos com potencial positivo (p) e negativo (n).	103
Figura 4.4.14 - Tempos de relaxação da média de todos os ensaios de Teflon® FEP para os carregamentos com potencial positivo e negativo (pn).....	103
Figura 4.4.15 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de treze amostras de Teflon® FEP carregadas positivamente sendo três tratadas com acetona, três tratadas com hidróxido de sódio, três aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento e quatro carregadas sem nenhum tipo de tratamento. As barras de erros foram omitidas para permitir a visualização, estando apresentadas nas figuras anteriores.	104
Figura 4.4.16 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de treze amostras de Teflon® FEP carregadas negativamente sendo três tratadas com acetona, três tratadas com hidróxido de sódio, três aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento e quatro carregadas sem nenhum tipo de tratamento. As barras de erros foram omitidas para permitir a visualização, estando apresentadas nas figuras anteriores.	104
Figura 4.4.17 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média dos ensaios de Teflon® FEP com acetona, hidróxido de sódio, térmico e sem tratamento. Os valores do potencial de superfície foram obtidos da média das amostras carregadas positivamente e negativamente para cada ensaio. As barras de erros foram omitidas para permitir a visualização, estando apresentadas nas figuras anteriores.	105

Figura 4.5.1 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de duas amostras de Kapton[®] tratadas com acetona e carregadas pelo método de contato a uma tensão de -2500 V. 106

Figura 4.5.2 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de duas amostras de Kapton[®] tratadas com acetona e carregadas pelo método de contato a uma tensão de 2500 V..... 106

Figura 5.1 - Diagrama esquemático dos ensaios realizados. 108

Lista de Tabelas

Tabela 2.2.1 - Diferentes tipos de materiais eletretos (KESTELMAN; PIMCHUK; GOLDADE, 2000)..45

Tabela 4.4.1 - Parâmetros obtidos dos *fitting* linear dos gráficos de todos os ensaios (Figuras 4.4.1 a 4.4.12).....102

Tabela 4.4.2 - Parâmetros obtidos da aproximação exponencial dos coeficientes da Tabela 4.4.1 e seus respectivos erros propagados. A_0 é o potencial de superfície inicial e τ a taxa de relação.102

Tabela 4.5.1 - Parâmetros obtidos da aproximação exponencial de segunda ordem dos ensaios com Kapton[®] (Figuras 4.5.1 e 4.5.2).106

Lista de Siglas e Abreviaturas

CIR - Corrente Induzida pela Radiação

TSC - Corrente Termicamente Estimulada (Thermally Stimulated Current)

TSD - Despolarização Termicamente Estimulada (Thermally Stimulated Discharge)

FEP - Flúor etileno propileno

GATM - Grupo de alta tensão e materiais

PET - Politereftalato de etileno

PMMA - Polimetil-metacrilato

PTFE - Politetrafluoretileno

Lista de Símbolos

τ - Constante de decaimento ou tempo de relaxação

σ_i - Densidade de carga nas superfícies especificadas

σ_m - Densidade de carga máxima depositada

$\hat{\sigma}$ - Densidade de carga efetiva

ε_r - Permissividade elétrica relativa

C - Capacitância

A - Área

P - Polarização

ε_0 - Permissividade elétrica no vácuo

ΔU - Diferença de potencial

D - Vetor deslocamento elétrico

W - energia de ativação

K - Constante de Boltzmann

A_0 - Potencial de superfície inicial

Sumário

1.	Introdução	31
1.1	Estrutura da Dissertação	31
1.2	Levantamento Histórico.....	33
2.	Revisão Bibliográfica	41
2.1	Homocargas e Heterocargas	41
2.2	Materiais Utilizados na Formação de Eletretos	44
2.3	Métodos de Formação dos Eletretos	47
2.3.1	Método Térmico	47
2.3.2	Corona	50
2.3.3	Método de Carregamento Impulsivo	54
2.3.4	Contato e Contato Líquido	56
2.4	Mecanismos de Aprisionamento de Carga	57
2.5	Métodos de Medida	60
2.5.1	Capacitor Desmontável.....	61
2.5.2	Sensor Capacitivo	63
2.5.3	Capacitor Dinâmico	65
2.5.4	Método Compensação de Tensão	67
2.6	Decaimento de Carga.....	69
2.7	Distribuição de Densidade de Cargas na Superfície de Eletretos.	71
2.8	Despolarização Isotérmica e Determinação do Tempo de Vida de Eletretos..	73
2.9	Tratamento de Superfície de Filmes Poliméricos	75
3.	Proposta	79
3.1	Dispositivo de Medida do Potencial de Superfície	79

3.2	Metodologia	84
3.3	Calibração Estática do Sistema Mecânico	86
3.4	Erros Associados.....	87
4.	Resultados.....	91
4.1	Tratamento dos Dados	91
4.2	Calibração	92
4.3	Carregamento	93
4.4	Teflon [®] FEP	95
4.5	Kapton [®]	105
5.	Discussões	107
6.	Conclusões e Propostas Futuras	111
	Referências Bibliográfica	115

1. Introdução

1.1 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação de mestrado é dividida em seis partes: a introdução, a revisão bibliográfica, a proposta do trabalho, os resultados, as discussões e as conclusões e propostas futuras.

Na introdução é apresentado um breve levantamento histórico dos principais temas envolvidos na realização deste trabalho, tanto de eventos primordiais no início do desenvolvimento dos eletretos, como nos recentes avanços que culminaram na motivação e justificativa e que determinam os objetivos deste trabalho.

No capítulo dois é realizada uma revisão bibliográfica para um embasamento teórico que permita o desenvolvimento da pesquisa proposta. A revisão bibliográfica está dividida em nove partes: Homocargas e Heterogargas, Materiais, Métodos de Formação, Mecanismos de Aprisionamento de Cargas, Métodos de Medida, Decaimento de Cargas, Distribuição de Cargas na Superfície, Determinação do Tempo de Vida e Tratamento de Superfície de Filmes Poliméricos.

No capítulo três é discutido os objetivos principais do trabalho, assim como a descrição do dispositivo de medida de densidade de carga desenvolvido, as estimativas de erros experimentais e a metodologia implementada.

No capítulo quatro é apresentado a análise de dados realizada, os resultados obtidos na caracterização do carregamento implementado e os resultados dos estudos com Teflon[®] FEP e Kapton[®].

No capítulo cinco é apresentada a discussão dos resultados obtidos.

No capítulo seis são apresentadas as conclusões, assim como as propostas futuras.

1.2 Levantamento Histórico

O armazenamento de carga em materiais dielétricos é citado desde a Grécia antiga, por ilustres como Aristóteles, Tales de Mileto e Platão, por meio dos estudos de atração de alguns corpos a um âmbar previamente atritado a um tecido. Desde então inúmeras pesquisas são relacionadas ao tema. Em 1732, Gray descreveu o fenômeno de atração eletrostática em uma série de materiais como ceras e resinas.

Em 1762, Johann Carl Wilcke inventou um dispositivo capaz de portar cargas que foi posteriormente popularizado e nomeado eletróforo por Alessandro Volta em 1775. O dispositivo consiste de um dielétrico carregado, colocado sobre um suporte de material condutor e sobreposto por um segundo condutor munido de um cabo isolante (Figura 1.21) (MULTHAUPT, 1987).

Figura 1.2.1 - Ilustração do dispositivo denominado eletróforo.

Em 1838, Faraday introduziu o termo “dielétrico” para materiais isolantes; também definiu eletretos como sendo dielétricos “que retém um momento elétrico após a remoção do campo elétrico externo aplicado” (MELLINGER, 2004).

O termo *eletreto* foi designado por Oliver Heaviside em 1885 em analogia ao termo magneto, se referindo apenas a materiais com uma polarização de dipolo permanente, sendo que apenas em 1960 a definição clássica de eletreto se estendeu para

materiais que contenham cargas elétricas “armadilhadas”. Heaviside também previu que este seria uma conveniente fonte de campo elétrico, dispensando o uso de baterias.

Uma contribuição fundamental para o entendimento do comportamento dielétrico foi feito por Peter Debye que em 1912 desenvolveu a teoria da polarização dielétrica, assumindo a existência de dipolos elétricos permanentes resultantes de uma distribuição espacial de cargas específica nas moléculas. Debye também descreveu os fundamentos da relaxação dipolar, isto é, os processos responsáveis pelo aumento na polarização dielétrica durante a aplicação de um campo elétrico externo e seu decaimento após a remoção do campo (HILCZER; MALECKI, 1986).

Mototaro Eguchi, que em seu primeiro trabalho ainda utilizou o termo eletróforo, foi o primeiro a realizar pesquisas sistemáticas com tais sistemas em 1919. Ele obteve uma placa que consistia da mistura de cera de carnaúba, resina e cera de abelha, aqueceu-a a uma temperatura em que a placa não derretia, aplicou um forte campo elétrico para polarizá-la e resfriou-a antes da remoção do campo elétrico aplicado; introduziu assim a importante técnica do carregamento térmico capaz de formar os posteriormente chamados, termoeletretos. Seu esquema original apresentado para medida de densidade superficial de carga e que se baseia no efeito da indução elétrica está ilustrado na Figura 1.2.2. Ele obteve densidades de carga de superfície da ordem de 10^{-5} - 10^{-4} C/m² reportando que por três anos estas pouco se alteraram (HILCZER; MALECKI, 1986).

Figura 1.2.2 - Desenho original de Eguchi mostrando a configuração do equipamento para medida da densidade superficial de carga.

Baseado em seus experimentos, Eguchi propôs as primeiras hipóteses explicando a existência da polarização elétrica permanente de ceras e resinas. Em um de seus artigos¹ (1919 apud HILCZER; MALECKI, 1986) escreveu:

It is natural to believe that, when the melted solute of the wax in a solvent as resin is cooled in a strong electric field, the material strives to crystallize itself, polarizing in such a manner that the direction of the maximum electric polarization of the crystals coincides with that of the applied Field.

É natural acreditar que, quando a solução de cera derretida em um solvente como a resina é esfriado em um forte campo elétrico, o material esforça-se para se cristalizar, polarizando-se de tal forma que a direção da polarização elétrica máxima dos cristais coincida com a do campo elétrico aplicado.

Eguchi também observou que o eletrodo utilizado no carregamento pode fazer com que o material tenha tanto o mesmo sinal como sinal contrário a este eletrodo. Em 1935, Gemant designou como homocargas as cargas de mesmo sinal do eletrodo de carregamento e heterocargas as cargas de sinal oposto. Posteriormente, Gross demonstrou que as heterocargas aparecem devido à orientação de dipolos moleculares, enquanto as homocargas devido à injeção de cargas na interface do material (MELLINGER, 2004).

Além do método térmico desenvolvido por Eguchi outros métodos de carregamento foram desenvolvidos. O método de carregamento por contato líquido foi desenvolvido nos Laboratórios AWA na Austrália (CHUDLEIGH, 1972). Consiste no carregamento pelo método de contato direto do eletrodo com a amostra, mas com a utilização de um líquido condutor que permite uma maior transferência elétrica entre o eletrodo e a superfície do dielétrico a ser carregado.

O carregamento com feixe de elétrons começou com dielétricos sólidos de alguns centímetros de espessura e com uso de aceleradores que permitiam energias de alguns MeV (GROSS, 1957). Posteriormente, passou a ser utilizado para o carregamento de filmes finos, com um ou dois lados metalizados, o que permitiu a

¹ M. Eguchi, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 1, 326 (1919), On Dielectric Polarization.

utilização de dispositivos que fornecessem alguns keV de energia (SESSLER; WEST, 1975).

O método corona é baseado no princípio de breakdown elétrico e obteve grande atenção na década de 40 com a invenção de Carlson do primeiro sistema eletro fotográfico, este passou a ser amplamente utilizado na década de 60 para o carregamento de filmes poliméricos e foi aprimorado na década de 70 por Bernhard Gross (GIACOMETTI; FEDOSOV; COSTA, 1999). Outro método baseado no breakdown elétrico em um pequeno gap de ar é o método impulsivo desenvolvido por Altafim na década de 90. (ALTAFIM; GIACOMETTI; JANISZEWSKI, 1992).

Os carregamentos propiciam diferentes armazenamentos de carga, sendo necessárias diversas técnicas de medida para realizar a caracterização. As primeiras medidas de carga estática se deram com um eletroscópio (folha de ouro), entretanto por ser um instrumento delicado era difícil a obtenção de medidas quantitativas. Em eletretos, a medida de cargas estáticas requer algumas técnicas especiais devido à baixa quantidade de carga efetiva envolvida. Técnicas mais avançadas começaram com o uso de eletrômetros à válvula e devido ao avanço no desenvolvimento dos transistores de efeito de campo (FETs), os componentes do eletrômetro foram posteriormente substituídos por JFET ou MosFETs. A medida de cargas no dielétrico pode ser tanto de cargas de superfície, que se dá por meio de uma sonda, quanto de cargas de volume (cargas espaciais), sendo nesta, necessário uma medida extra, geralmente realizada por algum pulso que “viaja” pelo material.

Até 1940 as pesquisas na área eram focadas nos estudos de materiais cristalinos e compostos como os obtidos por Eguchi. O foco das pesquisas só foi alterado com a síntese de novos materiais poliméricos como Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Politetrafluoretileno (PTFE) e Propileno de Polifluoretileno (FEP). A atenção à estes materiais pode ser atribuída devido à suas excelentes capacidades de armazenamento de carga e ao fato de poderem ser processadas na forma de filmes flexíveis.

Um importante parâmetro na caracterização dos eletretos é a piezoeletricidade. O efeito foi descoberto nos cristais em 1880 por meio dos estudos dos irmãos Curie. Nos polímeros o efeito piezoelétrico foi descoberto apenas em 1964, com os estudos de Kaway no PVDF. O efeito piezoelétrico é atribuído a propriedade dos materiais eletretos de gerarem um sinal elétrico ao ser submetido a uma pressão; da mesma forma, o efeito

piezoelétrico reverso é a capacidade destes materiais de gerar um deslocamento mecânico ao ser submetido a uma diferença de potencial elétrico. Esta descoberta alavancou os estudos dos eletretos poliméricos, que por consequência, exigiram o aprofundamento de diversas propriedades dos materiais pesquisados, como o armazenamento de carga e o tempo de vida dos eletretos formados. Uma importante aplicação foi o microfone de eletreto desenvolvido por Sessler e West em 1962. O som faz com que a membrana feita de um polímero carregado vibre em frente a um eletrodo de metal, o que por consequência gera um sinal elétrico. Como grande diferencial, estes microfones não necessitam de uma alimentação externa, característica que propiciou a aplicação deste dispositivo em inúmeros equipamentos que utilizamos nos dias atuais.

Em 1980, surge uma nova abordagem na área de eletretos com a obtenção, por pesquisadores da Universidade Tecnológica de Tampere, de filmes de polipropileno (PP) com estrutura celular. O processo consiste na aeração e extrusão do PP, resultando em filmes com vacúolos preenchidos com ar ou gás (também chamados de “células”) que portanto, apresentam um coeficiente elástico e densidade menores que o material puro. O resultado final pode ser visto na Figura 1.2.3 (MULTHAUPT, 2002).

Figura 1.2.3 - Exemplo de polímero celular de filme PP (MONTANARI, 2005).

Os vacúolos neste material além de reduzir a densidade e rigidez do eletreto também formam, quando carregados com sinais opostos em suas extremidades, grandes

dipolos. Estas estruturas são facilmente deformáveis, e após aplicação de certa pressão, geram grandes mudanças nos momentos dipolares. Assim, o comportamento macroscópico destes eletretos se assemelha aos dos materiais poliméricos ferroelétricos, piroelétricos e piezelétricos, embora os princípios microscópicos sejam diferentes (MULTHAUPT, 2002).

Uma das importantes questões para a aplicabilidade dos materiais em escala industrial é que estes sejam de possível reprodutibilidade. O processo descrito para a formação dos polímeros celulares e porosos não permite o controle do tamanho e da quantidade de vacúolos criados, sendo estes os responsáveis por alguns parâmetros, como o coeficiente piezelétrico, envolvidos.

Em 2003, foi iniciado dentro do Grupo de Alta Tensão e Materiais em São Carlos, um trabalho na mesma área, mas voltado ao estudo de estruturas com bolhas regulares moldadas a partir de dois filmes poliméricos. Esta inovação permitiu a construção de conjuntos com propriedades elásticas e elétricas modeláveis (ALTAFIM et al., 2006), o que implica em um interessante avanço em relação ao conceito anterior. Logo a seguir, uma nova estrutura foi apresentada, agora envolvendo três camadas de polímeros (BASSO et al, 2007) que apresenta como grande vantagem a possibilidade de produção industrial de forma contínua. A otimização dos parâmetros de cola entre os polímeros, o comportamento estrutural dessa nova proposta, bem como os processos físicos envolvidos durante o processo de carregamento elétrico são, no momento, os pontos que recebem atenção.

Em 2009 e 2010 novas técnicas na produção de estruturas de filmes poliméricos foram desenvolvidas pelo GATM. A primeira (ALTAFIM et al., 2009) consiste da criação de “canaletas” por um gabarito colocado entre dois filmes poliméricos que são colados por um processo térmico com a utilização de uma laminadora (Figura 1.2.4). A segunda técnica (FALCONI, 2010) consiste da criação de “bolhas” por um dispositivo que pressiona o filme por uma borracha sobre uma matriz, resultando na moldagem das bolhas no filme de Teflon[®] FEP que é posteriormente colado a outro filme por meio de um processo térmico com a utilização de uma laminadora (Figura 1.2.5).

Figura 1.2.4 - Ilustração do processo de criação dos piezoeletretos em forma de “canaleta”. (a) Figura esquemática do processo; (b) Imagem do piezoeletreto obtido (ALTAFIM et al., 2009).

Figura 1.2.5 - Ilustração do processo de moldagem dos piezoeletretos em forma de “bolhas”. (a) Figura esquemática de criação das bolhas por uma prensa; (b) Figura esquemática do processo de “colagem” dos filmes plano e moldado por meio do processo térmico. (FALCONI, 2010).

Durante o processo de polarização, o movimento de cargas já presentes no material e presas em armadilhas profundas ou a introdução de cargas que serão também aprisionadas, define a densidade superficial de cargas e o momento de dipolo presente no material polimérico. Além disto, a capacidade de retenção após o processo de polarização garante a vida útil do carregamento. Para possíveis aplicações esses parâmetros devem ser maximizados considerando, também, o tipo de polímero a ser empregado, pois este deverá apresentar as características mecânicas vitais para a

execução do dispositivo. Da combinação desses fatores e eventual modificação do material disponível, poderá se definir o melhor polímero a ser empregado. Neste ponto existem várias questões a serem respondidas envolvendo, principalmente, as propriedades elétricas dos polímeros disponíveis no mercado.

Diante deste cenário surge a motivação da realização deste trabalho. O objetivo principal é o desenvolvimento de um dispositivo de medida do potencial de superfície de filmes finos que permita estudos ligados à influência de fatores envolvidos na criação das estruturas elaboradas no GATM, como processos de limpeza dos filmes e à influência do aquecimento nestes. Durante a realização do trabalho foi necessário a implementação de um dispositivo de carregamento baseado no método de contato e uma metodologia que permitisse a pesquisa.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Homocargas e Heterocargas

Em seus experimentos de medida de densidade de cargas de superfície, Eguchi observou que quando o eletreto recém formado era curto-circuitado por placas de metais, estas cargas diminuía em magnitude e eventualmente invertiam de sinal, aumentando até a um valor, que não se alterava, de sinal oposto ao da carga de superfície original. Se o curto-circuito for removido, após algum tempo, é possível observar que a carga passa a decair, entretanto se este for novamente curto-circuitado estas cargas em parte se “recuperam” (BLYTHE; BLOOR, 2005). Este comportamento está exemplificado na Figura 2.1.1 e foi explicado por Gross em 1944 como uma ação combinada de heterocargas e homocargas.

Figura 2.1.1 - Comportamento típico de um eletreto em vários estágios: A, polarização pelo campo elétrico aplicado; B, eletrodos curto-circuitados a amostra; C, eletrodo superior removido; D, eletreto novamente curto-circuitado. (BLYTHE; BLOOR, 2005).

A origem das homocargas foi atribuída à deposição de cargas livres na superfície da amostra por descargas no *gap* de ar entre o eletrodo e a amostra que está sendo carregada, e as heterocargas à orientação de dipolos, então desordenados pela aplicação de um forte campo elétrico Figura 2.1.2. Com o aumento da polarização, ocorrem seguidas descargas, aumentando ainda mais a densidade de homocargas.

Figura 2.1.2 - Ilustração de um eletreto com um lado metalizado que possui cargas injetadas (homocargas) e dipolos alinhados (heterocargas).

Qualquer experimento de densidade de carga superficial irá detectar apenas o valor da soma algébrica das cargas. Quando termina o carregamento e o eletreto é abruptamente curto-circuitado (Figura 2.1.1, estágio B), o campo elétrico interno no dielétrico é reduzido, fazendo com que a polarização no volume relaxe e com que, assim, restem apenas as homocargas. Se o curto-circuito é removido (Figura 2.1.1, estágio C), o campo gerado pelas homocargas que é de mesma direção que o campo original empregado na polarização, permite o realinhamento dos dipolos, ou seja, o surgimento de heterocargas, ao mesmo tempo em que as homocargas decaem sob a influência de seu próprio campo. Realizando outro curto-circuito (Figura 2.1.1, estágio D) a polarização relaxa novamente (BLYTHE; BLOOR, 2005).

Antes mesmo do comportamento destes eletretos ser compreendido por Gross, inúmeros eletretos de materiais poliméricos foram desenvolvidos abrangendo a possibilidade de aplicações e fazendo com que fossem necessários estudos dos processos relevantes no decaimento de polímeros para saber qual sistema pode fornecer os eletretos mais estáveis.

Da interpretação acima sobre o comportamento dos eletretos, conclui-se que o decaimento de homocargas e heterocargas pode ser analisado separadamente realizando experimentos nos estágios B e C. Além do mais, sabendo que a condução e a relaxação dipolar que governam o decaimento das homocargas e heterocargas respectivamente, são ativadas por processos térmicos, é possível evitar a demora que estes experimentos

levariam à temperatura ambiente por meio de experimentos em elevadas temperaturas, obtendo a dependência das constantes de tempo pela temperatura e assim estabelecer por extrapolação o valor das constantes à temperatura ambiente (BLYTHE; BLOOR, 2005).

Gemant descobriu que os eletretos podem conter tanto apenas homocargas como apenas heterocargas. Pesquisas subsequentes descobriram que a carga permanente em termoeletretos obtidos por uma mistura de cera de carnaúba e resina, possuía uma forte dependência da intensidade do campo elétrico utilizado para polarizar o material. Eletretos formados em campos menores que 1MV/m exibem apenas heterocargas, que decaem a certo valor em um período de 10 a 20 dias e então se estabilizam por vários meses, enquanto eletretos polarizados em campos superiores a 1MV/m exibem heterocargas imediatamente após a formação, que decaem após um tempo t^* para zero, aparecendo então as homocargas que se estabilizam em certo nível e não mais se alteram por um longo período (HILCZER; MALECKI, 1986). Este comportamento está ilustrado na Figura 2.1.3 que mostra as mudanças da densidade superficial de carga em termoeletreto que contém apenas heterocargas e termoeletreto com heterocargas, que decaem e revelam a presença de homocargas estáveis.

Figura 2.1.3 - Representação esquemática das mudanças na densidade de carga de superfície de termoeletretos durante a despolarização, t^* é o tempo em que ocorre a transição de heterocargas para homocargas. (HILCZER; MALECKI, 1986).

Da discussão realizada conclui-se que as cargas armadilhadas são mais estáveis que os dipolos alinhados. Como alguns polímeros, como o Teflon[®] FEP, possuem uma

boa capacidade de armazenar cargas livres, tem-se obtido eletretos com excelente estabilidade.

2.2 Materiais Utilizados na Formação de Eletretos

Devido às propriedades e estruturas dos dielétricos, eletretos podem ser produzidos por diferentes materiais. Os primeiros eletretos foram produzidos com uma mistura de resina, cera de carnaúba, cera de abelha e outros componentes. Os eletretos produzidos com cera de carnaúba possuíam cargas com um longo tempo de vida.

Nos últimos 60 anos, os eletretos obtidos de polímeros e dielétricos inorgânicos têm recebido uma grande atenção. Muitos pesquisadores se preocuparam em classificar os materiais dielétricos pelas suas propriedades de eletretos, particularmente, pela magnitude e estabilidade da densidade superficial de carga. Entretanto, dados obtidos por diferentes autores algumas vezes se contradizem. PTFE é um exemplo de dielétrico considerado como fraco eletreto, mas que quando processado na forma de filme fino (11-25 μm) e carregado negativamente por métodos como o corona apresenta um elevado carregamento (superior a $7,5 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$), com boa estabilidade de cargas (KESTELMAN; PIMCHUK; GOLDADE, 2000).

É difícil classificar as substâncias, visto que diferentes eletretos produzidos com o mesmo dielétrico podem apresentar propriedades diferentes. Atualmente os eletretos são produzidos com materiais de diferentes classes, incluindo ceras naturais, resinas, polímeros sintéticos, cerâmicas e monocristais de várias substâncias. A Tabela 2.2.1 lista os principais e mais estudados materiais dielétricos com propriedades de eletreto (KESTELMAN; PIMCHUK; GOLDADE, 2000).

Tabela 2.2.1 - Diferentes tipos de materiais eletretos (KESTELMAN; PIMCHUK; GOLDADE, 2000).

Tipo de material	Nome
Cera Natural	Cera de carnaúba, Cera de abelha, Resina parafina.
Polímeros	Poli-metacrilato de metila (PMMA), Policloreto de vinila (PVC), Politetrafluoretileno (PTFE), Politereftalato de etileno (PET), Propileno de Polifluoretileno (FEP), Poliestireno (PS), Polietileno, Polipropileno (PP), Policarbonato (PC), Polisulfona (PSU), Poliamida, Poliimidas (PI), Polidimetilsiloxano (PDMS), Polifluoreto de vinilideno (PVF), Resinas epoxídicas.
Biopolímeros	Proteínas (Poli-peptídico, Colágeno, Hemoglobina, Gelatina, Tripsina, Uréase); Poli-nucleotídeos (DNA, RNA); Poli-sacarídeos (Quitina, Celulose).
Dielétricos orgânicos	Ácido Benzoico, Ácido cítrico, Resina
Cerâmicas e vidros	Vidro pirex, Vidro borosilicato, Porcelanas
Monocristais	Titanato de estrôncio (SrTiO_3), Monocristal alcalino de halogênio, Rutilo, Coríndon, Gelo, Quartzo, Calcita.

Os polímeros são os melhores materiais para produção de eletretos. Muitos possuem excelentes propriedades isolantes, baixa densidade e são facilmente processados na forma de filmes finos. Os eletretos feitos de materiais não polares como o Teflon[®] FEP, possuem elevada resistência elétrica e ótima capacidade de armazenamento de carga.

Um método para obtenção das propriedades de retenção de cargas é a medida do decaimento de cargas. Entretanto, devido ao longo tempo de vida dos eletretos, a obtenção de dados à temperatura ambiente seria relativamente demorada. Para isso pode ser utilizado o método de despolarização termicamente estimulada (TSD- *Thermally Stimulated Discharge*), onde o eletreto é aquecido a uma taxa linear, 1 °C/min por

exemplo, e seu potencial de superfície é medido enquanto o material despolariza (TURNHOUT, 1975). A Figura 2.2.1 ilustra a estabilidade térmica de eletretos carregados com homocargas, com medidas de carga TSD a uma taxa de 5° C/min para Teflon® FEP (Du Pont), Teflon® PTFE (Du Pont), PPPO (Akzo), PC-k1(Eastman-Kodak), PC-n (Bayer), PET-Mylar (Du Pont) e PP (Shell). A curva do PET, que é ligeiramente polar, exemplifica o decaimento de carga de um eletreto que contém heterocargas e homocargas. A curva do potencial relativo deste material se eleva temporariamente devido ao rápido decaimento das heterocargas e depois decai devido ao decaimento das homocargas. É também observado que o Teflon® FEP e o Teflon® PTFE, possuem uma excelente estabilidade térmica sendo, portanto, esperado que em temperaturas ambientes estes também possuam excelente estabilidade (TURNHOUT, 1975).

Figura 2.2.1 - Termograma de carga de alguns materiais. Após aplicação de 1 kV por 5 segundos, todas as amostras foram resfriadas a 5 °C/min. A temperatura de formação foi de 200 °C para FEP (25 µm), PTFE (50 µm), PPO (25 µm) e PC-k1 (25 µm); 160 °C para PC-n (40 µm); 145 °C para para PET (25 µm) e 140 °C para PP (20 µm) (TURNHOUT, 1975).

Em toda literatura pesquisada, o Teflon® FEP é indicado como melhor polímero eletreto quanto à estabilidade de carga e é o material no qual a pesquisa desta dissertação está focada. Outro material que também foi utilizado foi o Kapton®, que pouco foi estudado quanto suas propriedades de eletreto, mas que por ter apresentado um elevado decaimento serviu como excelente exemplo para validação do dispositivo de medida desenvolvido.

2.3 Métodos de Formação dos Eletretos

Os métodos de formação de eletretos são os métodos pelos quais os dielétricos são carregados, ou seja, os métodos aos quais as amostras são polarizadas ou “armadilham” portadores de cargas. Grande parte dos métodos utiliza a aplicação de um campo elétrico em determinadas condições, sendo o nome do método dado pela forma que este é aplicado. Além da saturação, relacionada ao número de armadilhas ou dipolos polarizáveis, os carregamentos são frequentemente limitados por fenômenos de breakdown, tanto no dielétrico, quanto no ar entre o eletrodo utilizado no carregamento e a superfície a ser carregada.

Durante o desenvolvimento do trabalho foi necessário a utilização de um método de carregamento que fosse rápido e seguro. Para isso foi implementado um dispositivo baseado no método de carregamento por contato e que será posteriormente explicado em 4.3. O carregamento por contato utilizado também será comparado ao método de carregamento impulsivo, que está implementado e em uso pelo Grupo de Alta Tensão e Materiais.

O método por contato direto carrega o material em sua superfície, assim, a seguir será realizado um levantamento dos principais métodos de carregamento tanto do ponto de vista histórico, como dos métodos com carregamento na superfície de maior relevância para esta dissertação.

2.3.1 Método Térmico

O método térmico foi o primeiro a ser empregado, por Eguchi, na formação de eletretos; os materiais carregados por este procedimento são chamados termoeletretos. O método consiste do “congelamento” de dipolos moleculares que haviam sido alinhados pela aplicação de um forte campo elétrico, e de cargas elétricas que haviam sido “injetadas” no material a ser carregado. O campo elétrico aplicado nos eletrodos (Figura 2.3.1.1) só pode ser removido após o esfriamento da amostra. Heterocargas em tais eletretos podem ser associadas com esta polarização de orientação e as homocargas

às cargas injetadas, devido ao espaço entre o eletrodo e o dielétrico durante a aplicação do campo elétrico.

Figura 2.3.1.1 - Representação esquemática do método térmico de carregamento.

Dependendo dos parâmetros do material empregado e da configuração do carregamento, como intensidade do campo aplicado e contato dos eletrodos com a amostra, podem ocorrer diferentes tipos de carregamento. Se o carregamento é realizado com os eletrodos separados da amostra por um *gap* de ar, este será preferencialmente de cargas livres injetadas na superfície. Já com os eletrodos em contato com a amostra, o carregamento será preferencialmente de polarização no volume.

A vantagem dos métodos térmicos é a estabilidade, de cargas ou de polarização, alcançada. As desvantagens são as pequenas não uniformidades da distribuição de carga lateral no caso dos carregamentos em que existe um “gap” de ar entre o eletrodo e o dielétrico, e a lentidão do processo (SESSLER, 1982)

Propriedades dos Termoeletretos

Como já mencionado, os termoeletretos podem propiciar o surgimento de heterocargas e homocargas. Após a estabilização destas cargas e considerando que não sejam submetidos a fatores externos, como a elevadas temperaturas, os termoeletretos retêm cargas por um longo período de tempo.

A Figura 2.3.1.2 mostra as mudanças, em temperatura ambiente, na densidade superficial de carga de termoeletretos obtidos de poli-metacrilato de metila usando a mesma temperatura de carregamento, mas com diferentes intensidades do campo (E_p) responsável pela polarização.

Figura 2.3.1.2 - Mudanças na densidade de carga de superfície de termoeletretos formados de poli-metacrilato de metila à temperatura ambiente; durante a polarização todos os eletretos foram carregados à mesma temperatura, mas o campo E_p aplicado foi variado (HILCZER, BLASZCZYK, GODERSKA, 1968).

Como pode ser visto da Figura 2.3.1.2, o tipo de carregamento também está ligado a intensidade do campo aplicado. Eletretos formados em campos inferiores a 1 MV/m exibem apenas heterocargas que decaem rapidamente. Já eletretos carregados com campos superiores a 1 MV/m, são também carregados com homocargas que apresentam um maior tempo de decaimento.

O tempo de despolarização também depende fortemente da temperatura T_A em que os eletretos são armazenados. Este comportamento está ilustrado na Figura 2.3.1.3.

Figura 2.3.1.3 - Mudanças na densidade de carga de superfície de termoeletretos feitos de poli-metacrilato de metila e armazenados à diferentes temperaturas T_A . Os eletretos foram carregados nas mesmas condições $EP = 1,15 \text{ MV/m}$, $TP = 150^\circ\text{C}$ (HILCZER; MALECKI, 1986).

As amostras de PMMA foram carregadas nas mesmas condições, mas armazenadas à diferentes temperaturas. Quanto maior for a temperatura de armazenamento, mais rapidamente ocorre a despolarização da amostra (HILCZER; MALECKI, 1986).

2.3.2 Corona

Uma alta tensão é aplicada no eletrodo ponta (Figura 2.3.2.1), propiciando ionização no ar em volta deste, o produto desta ionização que tenha sinal igual ao aplicado no eletrodo irá se mover em direção à amostra seguindo as linhas de campo formadas. Assim as cargas que são depositadas se acumulam na superfície do dielétrico aumentando sua densidade de carga.

Devido à concentração das linhas de campo no centro da amostra o carregamento não é homogêneo. Para obter tal homogeneidade instala-se uma tela metálica entre o eletrodo superior e a amostra.

Figura 2.3.2.1 - Diagrama do sistema de carregamento do método corona

O carregamento corona é limitado por fenômeno de breakdown, assim se tomarmos o valor típico de 3 MVm^{-1} para a tensão de breakdown do ar, a densidade de carga uniforme máxima que pode ser obtida será de $54 \text{ } \mu\text{Cm}^{-2}$. Na prática é difícil conseguir mais que $10 \text{ } \mu\text{Cm}^{-2}$ devido à proximidade do eletrodo com a amostra, que tende a focalizar o campo e iniciar as faíscas (BLYTHE; BLOOR, 2005).

O método tem as vantagens de ser facilmente implementado e de ser executado rapidamente. Sendo realizado à temperatura ambiente, a estabilidade térmica dos eletretos carregados pelo método corona é inferior à dos termoeletretos (SESSLER, 1982).

Propriedades do Método Corona

Estudos com amostras de Teflon[®] PTFE (BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979) aquecidas a uma temperatura desejada, submetidas ao carregamento corona de 5 a 90 s e então esfriadas à temperatura ambiente em aproximadamente 3 minutos, demonstraram uma melhora na estabilidade de cargas em relação às amostras sem nenhum tratamento. As medidas foram realizadas pelo método TSD, em que o potencial de superfície das amostras é medido enquanto essas são aquecidas a uma taxa de $2 \text{ } ^\circ\text{C/min}$.

A Figura 2.3.2.2 apresenta os dados de amostras de PTFE, carregadas à temperatura ambiente pelo método corona à diferentes potenciais negativos e medidas pelo TSD. A temperatura em que se inicia a despolarização das amostras ($\sim 120^\circ\text{C}$) independe da tensão aplicada no carregamento (BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979).

Figura 2.3.2.2 - Medidas de Despolarização termicamente estimulada de Teflon® PTFE carregado negativamente à temperatura ambiente. (1) Potencial corona 7,5 kV por uma fração de segundo. (2) Potencial corona 8,5 kV, carregado por uma fração de segundo. (3) Potencial corona 7,9 kV carregado por trinta segundos (BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979).

A Figura 2.3.2.3 apresenta dados de medidas TSD para amostras de PTFE carregadas à diferentes temperaturas. Para amostras carregadas entre a temperatura ambiente e 180°C , nenhuma diferença é observada na temperatura em que ocorre a despolarização durante a medida. Já para temperaturas de carregamento superiores a 250°C , a temperatura em que ocorre a despolarização durante a medida TSD, é maior quanto maior for a temperatura de carregamento. Por exemplo, a amostra carregada à temperatura ambiente tem metade de seu potencial de superfície inicial a $\sim 185^\circ\text{C}$, enquanto as amostras carregadas a 250°C e 300°C , apresentam metade do decaimento de seu potencial de superfície inicial em 250°C e 312°C , respectivamente. Esta melhora na estabilidade das cargas foi atribuída à possibilidade da probabilidade de captura e escape das cargas estar relacionada à temperatura de carregamento, onde as “armadilhas” tendem a se tornar mais profundas quanto maior for esta temperatura (BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979).

Figura 2.3.2.3 - Medidas de Despolarização Termicamente Estimulada de Teflon® PTFE carregado negativamente pelo método corona ao mesmo potencial corona (9,5 kV) e à diferentes temperaturas. 100 °C (9,5 kV, por uma fração de segundo); 180 °C (9,5 kV, 30 s); 250 °C (9,5 kV, 60 s); 300 °C (9,5 kV, 90 s) (BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979).

A Figura 2.3.2.4 apresenta medidas de corrente termicamente estimulada (TSC- *Thermally Stimulated Current*) de amostras de Teflon® FEP aquecidas antes do carregamento corona a 150 °C pelo período de uma hora e então resfriadas e carregadas à temperatura ambiente. Como é possível observar da Figura, amostras previamente aquecidas a 150 °C despolarizaram à temperatura de ~140 °C, enquanto amostras sem nenhum tratamento térmico, a despolarização ocorreu em torno de 70 °C. Isto demonstra que as amostras de FEP aquecidas também apresentavam melhor estabilidade do que amostras sem nenhum tratamento. Esta melhora foi atribuída à geração de “armadilhas” mais profundas e conseqüentemente mais estáveis (IKEZAKI; HATTORI; ARIMOTO, 1977).

Figura 2.3.2.4 - Medida TSC de amostras de Teflon® FEP. (1) Sem nenhum tratamento. (2) Aquecidas a 150 °C por uma hora antes do carregamento (IKEZAKI; MITUTOSHI HATTORI; ARIMOTO, 1977).

2.3.3 Método de Carregamento Impulsivo

O método consiste na aplicação de um pulso de tensão em um eletrodo enquanto um segundo é aterrado. Entre estes eletrodos, e separado por um pequeno gap de ar do eletrodo superior, é colocado o dielétrico que se deseja carregar (Figura 2.3.3.1). A aplicação do pulso de tensão gera uma ddp entre o eletrodo superior e a superfície da amostra, se esta for maior que a tensão (V_C) necessária para realizar a ruptura dielétrica do ar, então ocorrerá as descargas que depositarão cargas na superfície do polímero (Figura 2.3.3.2).

Figura 2.3.3.1 - Representação do dispositivo utilizado no carregamento pelo método impulsivo (ALTAFIM, 1992a).

Figura 2.3.3.2 - Diagrama esquemático do carregamento, onde os eletrodos são separados por um gap de ar, $\sigma(t)$ é a densidade de carga de superfície, ϵ e ϵ_0 são a permissividade do dielétrico e do ar respectivamente, $V_s(t)$ e $V_g(t)$ são o potencial no eletreto e o potencial o gap de ar, respectivamente e $V(t)$ é a tensão aplicada (ALTAFIM, 1992b).

O método possui a vantagem de carregar rapidamente as amostras e de ser facilmente controlável.

Propriedades do Método de Carregamento Impulsivo

A medida da densidade de carga na superfície está apresentada na Figura 2.3.3.3. As amostras de Teflon[®] FEP de 50 μm e com um lado metalizado foram carregadas à temperatura ($\sim 25^\circ\text{C}$) e pressão (100 kPa) ambiente com umidade relativa do ar entre 50 % e 60 %. A Figura 2.3.3.3 mostra que o método propicia um carregamento homogêneo, onde a densidade de carga depositada aumenta com o aumento da tensão aplicada. (ALTAFIM, 1992b)

Figura 2.3.3.3 - Distribuição do potencial equivalente de superfície. Os picos de tensão usados no carregamento foram de 1,1 kV e 1,7 kV (ALTAFIM, 1992b).

Altafim (ALTAFIM, 1992b) realizou medidas do potencial equivalente de superfície de amostras carregadas para diferentes picos de tensão aplicados (Figura 2.3.3.4), observando três regiões do gráfico, a primeira em que $V_p < 0,87 \text{ kV}$ e que não foi suficiente para produzir as descargas no gap de ar, a segunda em que $0,87 \text{ kV} < V_p < 1,9 \text{ kV}$, onde o carregamento apresenta uma dependência linear com a tensão aplicada e a terceira ($V_p > 1,9 \text{ kV}$), em que o carregamento da amostra apresenta uma saturação ($V_s \sim 870 \text{ V}$). Quando $V_p > 5 \text{ kV}$ o carregamento não é uniforme e o valor de V_s não apresenta correlação com V_p (ALTAFIM, 1992b)

Figura 2.3.3.4 - Dependência do potencial de superfície V_s pelo pulso de tensão V_p (ALTAFIM, 1992b).

2.3.4 Contato e Contato Líquido

O método do contato consiste da aplicação de um campo elétrico entre um eletrodo superior e um eletrodo inferior ao dielétrico a ser carregado (Figura 2.3.4.1). Após a aplicação do campo elétrico, ocorre a transferência de cargas entre o ar, devido à superfície irregular do eletrodo em contato com o filme, e a amostra. Para realizar o carregamento de toda a amostra, o dispositivo deve permitir que o eletrodo superior percorra toda a superfície do filme polimérico.

O método também permite a utilização de um líquido que maximiza a transferência de cargas entre as superfícies. O líquido, água ou álcool, deve ser então removido e só depois o campo elétrico retirado (SESSLER, 1982). Com isso as cargas no dielétrico permanecem armazenadas e este carregado.

Figura 2.3.4.1 - Diagrama do sistema de carregamento do método de contato.

As vantagens do método de contato com ou sem a utilização do líquido são a simplicidade, o fácil controle da densidade de deposição de cargas e a uniformidade da distribuição lateral de cargas (SESSLER, 1982).

2.4 Mecanismos de Aprisionamento de Carga

O armazenamento de carga em polímeros pode ocorrer em armadilhas de superfície ou de volume e embora o fenômeno seja bem conhecido já há um bom tempo, pouco se sabe dos mecanismos microscópicos do armazenamento de cargas. Esta lacuna, em parte se dá pelas características dos polímeros que tornam difícil a diferenciação e compreensão dos mecanismos envolvidos, como: a alta densidade de armadilhas, a estrutura amorfa dos polímeros e a presença de impurezas na superfície e no volume destes materiais (MELLINGER, 2004. DAMAMME; GRESSUS; DERECCI, 1997).

As forças previstas nestes materiais são divididas em primárias (intramolecular) e secundárias (intermolecular) e são responsáveis pela estabilização da estrutura polimérica. As forças primárias surgem devido às ligações covalentes (2,2-8,6 eV). Já as forças secundárias são previstas por quatro tipos de ligações, van der Waals (0,02-0,09 eV), interação dipolar (0,07-0,13 eV), pontes de hidrogênio (0,13-0,30 eV) e ligação iônica (0,43-0,87 eV) (DAS-GUPTA, 2001).

As forças secundárias possuem menores energias de dissociação sendo, portanto, a excitação térmica suficiente para modificar a cadeia polimérica e como as armadilhas são formadas devido à configuração da rede molecular, as forças secundárias possuem forte influência no armazenamento de cargas. Já as armadilhas associadas às forças primárias possuem níveis de energia mais elevados, entretanto, também podem ser afetadas por energia térmica com uma provável mudança da conformação dada pela rotação de uma ligação σ (GONZALEZ, 2006). O longo período na retenção de cargas está relacionado ao efeito destas forças primárias, e o estudo à estes níveis de energia requerem técnicas que utilizem energias superiores a 2 eV e que atinjam energias da ordem de 9 eV.

Para o Teflon[®] FEP, a localização espacial e temperatura de ativação térmica de armadilhas superficiais e de volume foram determinadas por medidas TSC (VON SEGGERN, 1979). Nestes experimentos foram utilizados eletretos carregados pelo método corona, onde armadilhas de superfície e de volume foram separados por comparação de dados de circuito aberto e curto circuito. Foram encontradas temperaturas de 155 °C e 200 °C para armadilhas de superfície e de volume respectivamente e uma temperatura de 170 °C para um nível intermediário associado a armadilhas de superfície mais estáveis (Figura 2.4.1). Os resultados destes estudos sugerem uma extensão da camada superficial até uma profundidade de 2 µm. (SESSLER, 1982).

A profundidade na qual ocorre o carregamento dos filmes poliméricos está associada à energia dos íons e elétrons fornecida pelo método de carregamento utilizado. Neste trabalho o método de carregamento utilizado fornece tensões em torno de 2,5 kV, carregando os eletretos em uma profundidade menor que 2 µm.

Figura 2.4.1 - Corrente TSC circuito aberto para amostras de Teflon[®] FEP 25 µm carregadas com feixe de elétrons com as seguintes energias: — 3keV, ---- 5keV, 7keV, — 10keV (VON SEGGERN, 1979).

Apesar de difícil entendimento a nível microscópico, as cargas armazenadas são facilmente detectadas, usando sensíveis eletrômetros, em nível macroscópico. Assim, estudos da estabilidade térmica de eletretos são possíveis com medidas do decaimento de carga, sendo a maior estabilidade observada no Teflon[®] PTFE e no Teflon[®] FEP carregados negativamente.

Como citado anteriormente, a retenção de cargas por eletretos poliméricos é previsto pela presença de armadilhas capazes de segurar elétrons ou buracos por um grande período de tempo. Em polímeros as armadilhas são frequentemente interpretadas em termos do modelo de banda de energia modificado (Figura 2.4.2a) (SEANOR 1982. SESSLER, 1982). De acordo com este modelo, armadilhas são estados localizados pertencentes a certas moléculas ou grupos moleculares. Em polímeros amorfos, os níveis de energia, que são afetados por seu ambiente, são diferentes em diferentes regiões moleculares do material. A ativação para tais estados locais é por energia térmica.

Além destas armadilhas de estados localizados existem os estados deslocalizados, geralmente relacionado a estados estendidos, que estão localizados energeticamente próximos ao “pé” da banda de condução e no topo da banda de valência (Figura 2.4.2b). Eles são separados dos estados localizados pela chamada *mobilidade de borda*, em que a mobilidade do portador cai em muitas ordens de magnitude. Portadores em tal estado se movem por saltos quânticos. Armadilhas de cargas em estados estendidos são geralmente insignificantes em materiais eletretos. (SESSLER, 1982).

Figura 2.4.2 - (a) Diagrama de energia para um polímero. T_e , armadilhas de elétrons; T_h , armadilhas de buracos. (b) Densidades de estados $N(E)$ para um polímero. Estados localizados (armadilhas) estão sombreados; E_c e E_v são as mobilidades de borda (SEANOR, 1982).

A presença de armadilhas é devido à configuração da rede polimérica e esta pode ser modificada por agentes externos como temperatura, impurezas químicas, defeitos causados por produtos oxidantes, cadeias quebradas e moléculas absorvidas. Neste sentido a figura do modelo de banda modificada não pode ser mantida, visto que a condução de carga que acontece no eletreto não é considerada (GONZALEZ, 2006).

Simulações moleculares de armadilhas de elétrons em polímeros, considerando, defeitos físicos (conformacional), químicos e impurezas químicas, demonstraram que alguns destes defeitos são os responsáveis pelo "armadilhamento" dos elétrons e pelos longos tempos de armazenamento de cargas apresentados. (MEUNIER; QUIRKE, 2000. MEUNIER; QUIRKE; ASLANIDES, 2001).

2.5 Métodos de Medida

As medidas de carga podem ser relativas ao potencial gerado pelas cargas ou distribuição destas no eletreto. Nesta dissertação nos restringiremos aos métodos não destrutivos de medida de carga de superfície, nas quais as medidas não influenciam no decaimento de cargas das amostras.

Medida de Carga de Superfície

Em medidas de carga na superfície, não é possível distinguir se as cargas são de superfície ou volume, se o eletreto possuir uma distribuição de cargas no volume esta é considerada como na superfície. As cargas de volume estão inclusas na medida de densidade de carga de superfície e esta é chamada de densidade de carga de superfície efetiva.

A medida da densidade de carga de superfície, realizada por métodos não destrutivos, se dá pelo potencial induzido em um eletrodo próximo a uma carga efetiva. O potencial induzido possui a mesma magnitude, porém sinal oposto a carga que se deseja medir. A seguir são apresentadas algumas técnicas que utilizam tal princípio, como os métodos: capacitor desmontável, sensor capacitivo, capacitor dinâmico e o método de compensação.

2.5.1 Capacitor Desmontável

O capacitor desmontável é o método clássico para determinação da densidade de carga superficial efetiva em dielétricos (GROSS, 1944). O sistema consiste de dois eletrodos conectados por um eletrodo capacitivo móvel. O dielétrico carregado é colocado entre, e em contato com, os eletrodos, induzindo cargas neles. Se um dos eletrodos é removido do dielétrico, as cargas induzidas irão fluir através do equipamento de medida. Sendo esta medida possível, apenas se a constante do equipamento de medida (Eletrômetro, galvanômetro, etc) for muito maior do que o tempo requerido para remover o eletrodo.

Figura 2.5.1.1 - Configuração do método de medida utilizado por Eguchi: I-Dielétrico com polarização permanente, B suporte de metal, El- eletrômetro “folha”, P- eletrodo sonda, C1, C2, C3- cordas isolantes, S- escala vertical de referência, m-marca na corda C passando a polia W, E- fio aterrado com um bloco condutor K que toque o prato P na posição correta (EGUCHI, 1920).

Este método foi utilizado no dispositivo empregado por Eguchi para medidas de densidade de carga. A Figura 2.5.1.1 ilustra o diagrama original apresentado em seu trabalho. O eletreto é colocado sobre uma placa de metal aterrada (B), com o eletrodo de metal P colocado sobre a superfície do eletreto. A carga no eletrodo é limitada pela carga de superfície do eletreto (Figura 2.5.1.2a). No eletrodo P, existe uma carga negativa limitada pela carga na superfície superior do eletreto e uma carga livre positiva. Esta carga positiva pode ser removida aterrando o eletrodo P (Figura 2.5.1.2b).

Se o terra do eletrodo P for agora desconectado (Figura 2.5.1.2c), e o eletrodo elevado até um ponto livre da ação do campo elétrico produzido pelo eletreto, então a carga acumulada neste (que possui carga de igual magnitude, mas de sinal oposta ao eletreto) irá fluir até o eletrômetro e carregar sua capacitância C em relação à tensão, V . Negligenciando a capacitância do eletrodo P relativa ao terra, podemos determinar a densidade de carga de superfície (HILCZER; MALECKI, 1986).

$$\sigma = \frac{CV}{A} \quad (1)$$

onde A é a área da superfície do eletrodo P.

Figura 2.5.1.2 - Diagrama ilustrando o princípio de medida de carga empregado por Eguchi (HILCZER; MALECKI, 1986).

O método possui a vantagem de necessitar de uma instrumentação simples. Uma desvantagem no uso do capacitor desmontável é que, exceto para baixas densidades de carga, as medidas devem ser realizadas em vácuo para prevenir descargas. As descargas ocorrem quando o campo entre a superfície do dielétrico e o eletrodo móvel superior, excede a resistência de *breakdown* do ar enquanto o eletrodo é removido da superfície da amostra.

2.5.2 Sensor Capacitivo

O método do sensor capacitivo (Figura 2.5.2.1) é similar ao capacitor desmontável, mas evita a ocorrência de breakdown no movimento de elevação do eletrodo superior (sonda), mantendo-o fixo na posição vertical e separado com um relativamente espesso gap de ar de espessura d_1 do eletreto (SESSLER, 1987).

Figura 2.5.2.1 - Desenho esquemático do sensor capacitivo para medida de densidade de carga. C- Capacitor externo, R- Resistência de entrada do eletrômetro, S- chave (SESSLER; WEST, 1971).

Figura 2.5.2.2 - Modelo de medida de densidade de carga na superfície, onde o eletreto não metalizado é separado por gaps de ar dos eletrodos inferior (aterrado) e superior (sonda).

Considerando o modelo de medida apresentado na Figura 2.5.2.2 e a montagem da Figura 2.5.2.1, em que a amostra não possui nenhum lado metalizado e apresenta

densidade de carga efetiva nas duas superfícies (σ_1 e σ_2), a medida é tomada pelo seguinte procedimento:

Fecha-se o obturador,

Descarrega o capacitor fechando a chave S,

Abre-se a chave S, abre-se o obturador,

Mede-se a tensão com tempo $t \ll RC$.

Após abrir o obturador, o campo elétrico E_1 entre a sonda e o eletreto é dado por: (SESSLER, WEST, 1971)

$$E_1 = \frac{\left[\left(\frac{V}{\epsilon_1} \right) + \left(\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_3} \right) \sigma_1 d_2 + \left(\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_3} \right) (\sigma_1 + \sigma_2) d_3 \right]}{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{d_i}{\epsilon_i} \right)} \quad (2)$$

onde, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_1 é a permissividade do meio entre o eletrodo superior e a amostra, ϵ_3 é a permissividade do meio entre a amostra e o eletrodo inferior, d_1 é a distância entre o eletrodo superior e a amostra, d_2 é a espessura da amostra e d_3 é a distância entre a amostra e o eletrodo inferior (Figura 2.5.2.1 e 2.5.2.2). A carga induzida na sonda (σ_{i1}) está relacionada ao campo E_1 pela lei de Gauss $\frac{\sigma_{i1}}{\epsilon_0} = -\epsilon_1 E_1$. Desde que a carga $A\sigma_{i1}$ na sonda, onde A é a área da sonda, seja transferida do capacitor, a tensão inicial V sob o capacitor é dada por $VC = -A\sigma_{i1}$. Das equações acima obtemos (SESSLER; WEST, 1971):

$$V = \left[\frac{A}{C} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{d_i}{\epsilon_i} \right) \right] \left[\left(\frac{\sigma_1 d_2}{\epsilon_2} \right) + \frac{(\sigma_1 + \sigma_2) d_3}{\epsilon_3} \right] \quad (3)$$

onde a capacitância eletreto-sonda é desconsiderada quando comparada com C . É possível determinar a densidade de carga total ($\sigma_1 + \sigma_2$) em eletretos não metalizados considerando que $d_3 \gg d_2$. Neste caso o termo $\left(\frac{\sigma_1 d_2}{\epsilon_2} \right)$ pode ser negligenciado e ($\sigma_1 + \sigma_2$) pode ser calculado (SESSLER; WEST, 1971).

Medida da densidade de carga σ_1 é possível se levarmos em consideração o modelo de eletreto com um lado metalizado, ou seja, quando a distância d_3 for levada a zero. Neste caso a equação (3) leva a:

$$\sigma_1 = \left(\frac{VC}{A}\right) \left[1 + \left(\frac{\varepsilon_2 d_1}{\varepsilon_1 d_2}\right)\right] \quad (4)$$

A calibração do sistema é obtida colocando o eletreto de dois lados metalizados de igual espessura à amostra que se deseja medir e cuja parte superior é carregada com uma tensão conhecida (SESSLER, 1987). O tamanho da sonda irá definir a resolução, enquanto o movimento horizontal permite o “mapeamento” da distribuição de carga nos eletretos.

As vantagens dos métodos de sonda capacitiva são a boa precisão para técnicas estáticas com geometria bem definida e medidas com procedimentos sem contato da sonda com a amostra. Tais métodos podem ser facilmente usados para determinar a densidade de carga média, assim como a distribuição lateral de carga. A extensão da medida vai de 5×10^{-7} para 10^{-2} C.m^{-2} . (SESSLER; WEST, 1971).

2.5.3 Capacitor Dinâmico

Método que utiliza, pelo princípio da indução, medidas de tensão ac obtidas pela variação do campo elétrico do eletreto, gerada pela vibração do eletrodo ou eletreto, ou pela utilização de um dispositivo capaz de blindar e expor periodicamente o eletrodo da ação do campo elétrico do eletreto. Em todos os casos, a relação entre a densidade de carga e a tensão gerada depende dos detalhes do circuito.

Este método possui a vantagem da utilização de técnicas de processamento de sinais, como: filtragem, amplificação e registro automático de sinal ac; que permitem a melhora na precisão da medida. Como a frequência de operação ω pode ser suficientemente elevada ($RC \gg 1/\omega$) também possui a vantagem da utilização de menores sondas e conseqüentemente em melhores resoluções no mapeamento da amostra. A

grande desvantagem em relação aos outros métodos é da necessidade de um sistema mecânico complicado e de difícil manuseio. (SESSLER, 1987).

Field Mills

Consiste de um dispositivo com um sensor segmentado (lâminas) como ilustra a Figura 2.5.3.1. A ação do campo elétrico sobre a sonda é interrompida pela seção seccionada durante a rotação do sensor, gerando um potencial de entrada alternado, este é então amplificado e medido.

Figura 2.5.3.1 - Ilustração do dispositivo Field Mills utilizado em medidas de tensão ac.

Se a impedância for predominantemente capacitiva e $(CR)^2 \gg \frac{1}{W^2}$, onde W é a frequência angular, então o potencial V gerado pelo sensor de área A será dado por $V = \frac{\epsilon_0 AE}{2C}$ (Davies, 1982).

De acordo com Tony Blythe e David Bloor (2005) as principais vantagens deste sistema são:

- Desde que a taxa de rotação seja suficientemente elevada, a resistência de entrada R_m não precisa ser tão elevada quanto à de um eletrômetro simples. Para um dispositivo de duas lâminas com rotação de 5000 rpm e uma capacitância de entrada de 100 pF, R_m precisa ser da ordem de 10 MΩ.

- Devido à eficiência das técnicas de amplificação ac, o equipamento pode ser mais sensível. Se a detecção sensível à fase é utilizada, a razão do sinal pelo ruído pode ser reforçada e o sinal da carga também determinado.

2.5.4 Método Compensação de Tensão

Modelo proposto por Reedy e Pertman (REEDY; PERTMAN, 1968) (Figura 2.5.4.1). Assim como o método do capacitor dinâmico, este método depende da vibração do eletreto ou do eletrodo oposto. Entretanto, em vez de medir a tensão ac induzida, é realizada uma compensação do campo do eletreto no gap de ar com uma tensão dc que anule a tensão ac, assim como o campo E_3 . (REEDY; PERTMAN, 1968).

Figura 2.5.4.1 - Circuito elétrico para medida do potencial equivalente de eletretos pelo método de compensação (REEDY; PERTMAN, 1968).

A diferença de potencial ΔU entre os dois lados do condensador formado pelo eletreto metalizado, o gap de ar e o eletrodo superior é:

$$\Delta U = E_2 d_2 + E_3 d_3 \quad (5)$$

A densidade de carga superficial efetiva para um eletreto de espessura d_2 de um lado metalizado é dada de acordo com a lei de Gauss, pela diferença no vetor deslocamento elétrico (D) entre o eletreto e o gap de ar:

$$\sigma_2 = D_2 - D_3 \quad (6)$$

Os vetores deslocamento elétrico são relacionados ao campo elétrico da seguinte forma:

$$D_3 = \epsilon_0 \epsilon_3 E_3 \quad (7)$$

$$D_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 E_2 + P \quad (8)$$

onde P denota a polarização do eletreto. Das equações (5)-(8), obtemos uma expressão para o campo elétrico no gap de ar:

$$E_3 = \frac{U\epsilon_2 - \frac{\sigma_2 - P}{\epsilon_0} d_2}{\epsilon_3 d_2 - \epsilon_2 d_3} \quad (9)$$

Se agora aplicarmos a tensão compensadora $U = U_0$ então $E_3 = 0$, de onde da equação (9) se obtém:

$$\sigma_2 - P = \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 U_0}{d_2} \quad (10)$$

$\sigma_2 - P$ é a densidade de carga efetiva ($\hat{\sigma}_2$) do eletreto originária da distribuição real de carga (homocargas) e da carga polarizável (heterocargas).

Além de ser um procedimento sem contato com a amostra, este método possui a vantagem de não depender dos parâmetros do gap de ar entre o eletreto e o eletrodo superior na determinação da densidade de carga de superfície do eletreto.

2.6 Decaimento de Carga

O decaimento de portadores de carga em eletretos pode ser devido tanto por causas externas como internas. Se o eletreto for colocado sobre condições não protegidas, como sujeito à circulação de ar ou em contato com impurezas, as cargas decairão acentuadamente. O decaimento é também influenciado pela temperatura em que o eletreto é mantido e pela radiação ambiente. Estudos da influência de fluxo de ar em eletretos de Polipropileno (PP) e PTFE mostram resultados um tanto diferentes. Enquanto os dados de PP mostram apenas um efeito mínimo no decaimento devido ao fluxo de ar, os dados do Teflon exibiram um decaimento acentuado (SESSLER, 1982). Entretanto, para estudos sistemáticos, é possível minimizar a ação de agentes externos mantendo o eletreto sob temperaturas controladas e proteções adequadas. Assim, o decaimento por causas externas é diminuído de tal forma que as perdas de carga sejam predominantemente determinadas por causas internas.

O decaimento de carga de alguns eletretos poliméricos metalizados, com minimização dos efeitos de causas externas, é mostrado na Figura 2.6.1. Da figura observa-se uma boa estabilidade do policarbonato e do Teflon® PTFE.

Figura 2.6.1 - Decaimento de portadores de carga em policarbonato (PC), Teflon (PTFE), polipropileno (PP), mylar (PET), poli (óxido de fenileno) (PPO), polisulfona (PS) e poliimida (PI) (TURNHOUT, 1971).

O tipo de carregamento irá determinar a distribuição de cargas ocorrida no material e assim, como será o decaimento de cargas do eletreto. Estudos apresentados por Von Seggern de corrente TSC para filmes de Teflon® FEP carregados por método corona e feixe de elétrons, mostram que para eletretos carregados por métodos corona o decaimento ocorre em torno de 140 °C, como resultado da injeção de portadores de carga da superfície para estados de volume, já para os carregados pelo método de feixe de elétrons o decaimento começa a ocorrer apenas a 160 °C. Assim, eletretos carregados pelo método de feixe de elétrons terão melhor estabilidade do que amostras com cargas preferencialmente na superfície (VON SEGGERN, 1979).

A aplicação de calor, antes durante ou após o carregamento pode diminuir a taxa de decaimento das amostras carregadas. Eletretos aquecidos a 150 °C ou esfriados de 250 °C apresentaram melhor estabilidade (IKEZAKI; HATTORI; ARIMOTO, 1977). A melhora é atribuída à geração de armadilhas profundas devido a mudanças no domínio cristalino. A estabilidade também foi melhorada pela aplicação de calor acima de 220 °C para o Teflon® FEP durante o carregamento (IKEZAKI; WADA; FUJITA, 1975). Esta foi atribuída à mudança dos portadores de carga de níveis rasos para níveis mais profundos. A transição pode ser de níveis da superfície para o volume ou de níveis relativamente rasos para níveis profundos no volume. O mesmo fenômeno é responsável pelo aumento na estabilidade devido ao reaquecimento após o carregamento (TURNHOUT, 1975). O aquecimento após o carregamento pode descarregar a amostra, sendo este problema contornado por meio de carregamentos sucessivos.

A taxa de decaimento se torna maior quanto maior for a densidade de carga superficial obtida no carregamento, como mostrado na Figura 2.6.2. De acordo com este gráfico, a taxa de decaimento das cargas diminui significativamente com a diminuição da densidade de carga da amostra carregada. Para densidades de carga de 200 mC/m² ou menores, as constantes de tempo podem ser superiores a 100 anos (SESSLER, 1982).

Figura 2.6.2 - Taxa de decaimento e constantes de tempo correspondentes de Teflon® FEP carregados pelo método de feixe de elétrons como função da densidade de carga e armazenados a 25 °C. Energia do feixe de O 10 keV, X 15 keV, Δ 25 keV e ■ 35 keV (SESSLER; WEST, 1975).

2.7 Distribuição de Densidade de Cargas na Superfície de Eletretos.

Um dos importantes quesitos quanto à aplicabilidade de eletretos é referente à homogeneidade do seu carregamento, que depende não somente da homogeneidade do filme, mas também do tipo de carregamento empregado.

A distribuição da densidade de carga em superfície de eletretos (mapeamento) pode ser determinada usando uma sonda cuja área superficial é menor, em comparação com a área do eletreto. Esta condição depende das configurações do sistema de medida como mencionado no item 2.5.

Para realizar tal mapeamento o método de medida necessita ser suficientemente sensível para medir as cargas induzidas na área da sonda. O método do sensor capacitivo é suficientemente adequado para tal propósito.

A Figura 2.7.1 ilustra a distribuição da densidade de carga na superfície de filmes eletretos formada por métodos de carregamento corona, com a utilização da grade de uniformização, e de feixe de elétrons. Em tal sistema, a sonda possui uma área de $0,06 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e o suporte em que o eletreto esta colocado pode se mover de uma forma controlada nas duas direções perpendiculares.

Figura 2.7.1 - Distribuição da densidade de carga na superfície do eletreto obtido pelos métodos corona e de feixe de elétrons. A área da superfície da sonda é de $0,06 \text{ cm}^2$ e a densidade de carga média de $3 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ (HILCZER; MALECKI, 1986).

O método de feixe de elétrons apresenta melhor homogeneidade, devido ao controle da área na qual o feixe incide na superfície do material a ser carregado. Já o método corona possui a vantagem de ser facilmente implementado e de ser rapidamente executado, entretanto, devido ao caráter aleatório das descargas na superfície do eletreto, não possui tal controle no carregamento.

Apesar da importância da homogeneidade na distribuição de cargas para a aplicação dos materiais eletretos, poucos estudos foram direcionados aos novos materiais e métodos de carregamentos desenvolvidos, sendo esta uma propriedade com grandes possibilidades para pesquisas futuras.

2.8 Despolarização Isotérmica e Determinação do Tempo de Vida de Eletretos

Como já citado, a estabilidade de carga de eletretos, também determinado pelo seu tempo de vida, exerce um papel fundamental na aplicabilidade destes materiais. O tempo de vida de um eletreto é uma grandeza física que pode ser precisamente definida apenas quando o decaimento de carga ocorre em acordo com uma relaxação analiticamente simples. Usualmente este decaimento é aproximado para uma dependência exponencial de forma (HILCZER; MALECKI, 1986):

$$\sigma(t, T) = \sigma(0, T)e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (11)$$

onde $\sigma(t, T)$ é a densidade de carga de superfície efetiva. A expressão acima foi obtida por considerações simples e é idêntica a equação da relaxação clássica que descreve a descarga de um capacitor. Apesar de esta ser apenas uma aproximação do real decaimento do eletreto, equações como estas são usualmente adotadas visto que descreve com boa precisão o tempo de vida (τ) de eletretos. Uma forma de melhor compreender os processos físicos envolvidos no decaimento de cargas de materiais é por meio dos possíveis desvios do modelo de decaimento exponencial (HILCZER; MALECKI, 1986).

O tempo de vida de filmes eletretos pode variar de um ano até 10^6 anos, dependendo do tipo de material e do processo de carregamento utilizado. Para eletretos com decaimento de carga lento, se torna impossível determinar seus tempos de vida por medidas diretas de mudança de carga ou potencial equivalente no tempo em condições normais. O processo de despolarização de eletretos pode ser acelerado submetendo o eletreto à elevadas temperaturas (envelhecimento térmico), entretanto as mudanças na densidade de carga superficial obtidas à diferentes temperaturas não podem ser comparadas, pois os eletretos podem estar em diferentes estágios de despolarização onde podem predominar processos de diferentes naturezas (HILCZER; MALECKI, 1986).

Com isso foi desenvolvido um método que utiliza faixas de temperaturas em que a despolarização isotérmica corresponda a cargas em um mesmo estágio de evolução. O

procedimento consiste em selecionar uma faixa de temperatura em que a densidade superficial de carga σ , ou seu potencial equivalente U_0 , decaia em uma pequena parte. A relação de mudança dessas cargas é medida isotermicamente. A constante de decaimento é medida e então colocada em função da temperatura ($\tau(T)$) em um gráfico. Sabendo, ainda, que para os eletretos a dependência da constante de decaimento efetiva pela temperatura é dada por uma expressão do tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{W}{kT}\right)} \quad (12)$$

onde a energia de ativação W é uma quantidade característica de cada material.

A Figura 2.8.1 mostra dados de $\tau(T)$ para filmes de Teflon[®] FEP carregados negativamente e envelhecidos termicamente em diferentes estágios. Todos os eletretos foram carregados por contato líquido nas mesmas condições à um potencial equivalente de $U_0 = -500$ V. A linha três representa a dependência da temperatura da constante de tempo determinada por medidas isotérmicas para eletretos não envelhecidos, enquanto os dados em um e dois são para eletretos envelhecidos. A reta dois foi obtida para um eletreto envelhecido a um potencial equivalente de -250 V, enquanto a reta um, para um eletreto cujo potencial equivalente foi reduzida para -115 V. Como pode ser visto, o tempo de vida de eletretos envelhecidos, em uma extrapolação para temperaturas ambientes, são maiores. Para eletretos não envelhecidos $\tau_{20^\circ\text{C}} \approx 1,9 \times 10^5$ anos, enquanto para eletretos envelhecidos a uma densidade de carga cujo potencial equivalente fosse de -250 V, $\tau_{20^\circ\text{C}} \approx 1,8 \times 10^6$ anos. Finalmente, no caso de eletretos cujo potencial equivalente havia sido reduzida a -115 V, a constante de tempo à temperatura ambiente foi $\tau_{20^\circ\text{C}} \approx 4,3 \times 10^6$ anos.

Figura 2.8.1² - Dependência da temperatura do tempo de vida de eletretos carregados por contato líquido com potencial equivalente superior a $U_0 = -500$ V (1973 apud HILCZER; MALECKI, 1986).

Estes resultados, bem como as mudanças na distribuição espacial de cargas no processo de envelhecimento, levam a conclusão que o tempo de vida dos eletretos pode ser substancialmente prolongado usando um processo de envelhecimento especialmente desenvolvido para cada tipo de filme polimérico e para cada método de carregamento (HILCZER; MALECKI, 1986).

2.9 Tratamento de Superfície de Filmes Poliméricos

Um dos fatores pouco estudado e que exerce certa influência no decaimento de cargas em filmes poliméricos é a presença de contaminantes no material, tanto antes do processo de formação do eletreto quanto após. Estudos do decaimento de carga com Teflon[®] FEP em elevadas temperaturas e com amostras expostas ao ambiente e amostras limpas com acetona, sugerem que seja considerável a diferença no tempo de vida dos eletretos contaminados em comparação com os não contaminados. Enquanto os dados de amostras contaminadas mostraram uma elevada taxa de decaimento, dados

² R. E. Collins, AWA Technical Ver., 15, 53 (1973), Application of Electrets to Electro-Acoustic Transducers.

de amostras com superfícies tratadas com acetona pouco diferiram um dos outros, demonstrando uma boa reprodutibilidade e relativas baixas taxas de decaimento.

Nos dados mostrados abaixo (Figuras 2.9.1; 2.9.2; 2.9.3; 2.9.4) foram utilizadas folhas de Teflon[®] FEP com 12,7 μm de espessura e o carregamento foi realizado utilizando do método corona. As medidas de decaimento de carga foram realizadas isotermicamente a 150 °C e foi utilizado o método de compensação na obtenção dos dados. Cada curva representa a medida de uma amostra (STARK et al., 1988).

Medidas de diferentes amostras não expostas ao ambiente são apresentadas na Figura 2.9.1, enquanto medidas do decaimento de carga de diferentes amostras expostas ao ambiente por 24 horas antes do carregamento são apresentadas na Figura 2.9.2.

Figura 2.9.1 - Decaimento isotérmico de carga para filmes sem nenhum tratamento ou exposição ao ambiente (STARK et al., 1988).

Figura 2.9.2 - Decaimento isotérmico de carga para filmes expostos ao ambiente 24 horas antes do carregamento (STARK et al., 1988).

Na comparação entre os gráficos fica claro o aumento no decaimento de cargas nas amostras expostas ao ambiente 24 horas antes do carregamento. As curvas da Figura 2.9.2 também são mais espaçadas, o que evidencia o fator aleatório da deposição de contaminantes nas amostras.

Utilizando um método de limpeza com acetona recém destilada, obteve-se uma boa reprodutibilidade nas amostras a 150 ° C – Figura 2.9.3.

Figura 2.9.3 - Decaimento isotérmico de carga para filmes limpos após o carregamento (STARK et al., 1988).

Da Figura 2.9.3 observa-se uma melhor estabilidade do armazenamento de carga, mesmo comparada com os dados dos eletretos formados a partir do filme original sem exposição ao ambiente apresentado na Figura 2.9.1. Isto sugere que os filmes originais pudessem ter alguma contaminação, tanto pela forma como eram armazenados, quanto por possível contaminação durante o manuseio destes.

Folhas limpas pelo método foram analisadas logo após o carregamento e depois de 24 horas sendo algumas guardadas e protegidas e outras expostas ao ambiente. Os resultados estão mostrados na Figura 2.9.4.

Figura 2.9.4 - Decaimento isotérmico de carga para filmes carregados e limpos logo depois do carregamento e após 24h guardadas protegidas (1) e desprotegidas (2) (STARK et al., 1988).

Após 24 horas, as amostras guardadas continuaram apresentando uma baixa taxa de decaimento, enquanto as amostras expostas ao ambiente apresentaram uma elevada taxa de decaimento, seguida de uma estabilização após alguns minutos.

Isto indica que a limpeza das amostras removeu os contaminantes e a influência que estes tinham no decaimento de carga e que a exposição das amostras ao ambiente fez com que ressurgisse a instabilidade apresentada nas amostras não “limpas”.

3. Proposta

A proposta deste trabalho de mestrado é o estudo de fatores que possam influenciar no armazenamento de carga dos eletretos de filme de Teflon[®] FEP. Dentre os fatores de interesse estão a influência de contaminantes e da aplicação de calor antes do carregamento.

Para realizar tal proposta foi desenvolvido um dispositivo de medida da densidade de carga de superfície de eletretos na forma de filmes finos poliméricos. O método é baseado no princípio do método sensor capacitivo.

3.1 Dispositivo de Medida do Potencial de Superfície

Como descrito em 2.5.2 o método utiliza o princípio da indução, onde um sensor de área A é colocado a uma curta distância no local onde se deseja medir a densidade de carga de superfície do filme polimérico. O sistema desenvolvido neste trabalho difere pela forma como a sonda é protegida da ação do campo elétrico da amostra. No dispositivo descrito em 2.5.2 é utilizado um obturador aterrado. Já no sistema desenvolvido neste trabalho a sonda é deslocada, mantendo a distância entre o sensor e o filme, para uma posição em que abaixo da sonda não esteja o eletreto, mas sim um metal aterrado.

Para realizar o movimento da sonda foi utilizado um registrador *Yokogawa 3078* (Figura 3.1.1). O mesmo dispositivo responsável pelo deslocamento do sensor para uma região fora da ação do campo elétrico da amostra é responsável pelo deslocamento da sonda nas direções x e y , o que permite a obtenção da densidade de carga em toda a superfície do filme polimérico.

Com a locomoção da sonda do ponto aterrado para um ponto acima da superfície da amostra carregada, a densidade de carga desta induz no sensor um potencial elétrico que é então medido por meio de um sistema de aquisição de dados.

Figura 3.1.1 - Registrador *Yokowaga* 3078, responsável pelo deslocamento da sonda sobre o filme polimérico.

O deslocamento realizado pelo registrador é controlado por meio de um gerador de funções *Tektronix CFG253* (Figura 3.1.2), que possibilita o controle da amplitude e frequência do movimento da sonda sobre o filme.

Figura 3.1.2 - Gerador de funções *Tektronix CFG253*, responsável pelo controle do movimento da sonda.

A sonda projetada é composta pelo suporte e sensor, como pode ser visto nas Figuras 3.1.3 e 3.1.4. O suporte é composto de um material de baixa densidade e tem como objetivo apenas fixar a sonda no equipamento que realiza seu deslocamento sobre

a amostra. O sensor consiste de um disco de alumínio de 1 cm de diâmetro (Figura 3.1.3) com uma ligação até uma parte superior, onde se realiza o encaixe do cabo coaxial responsável pela transmissão do sinal. O sensor é revestido por uma camada de material dielétrico (Figura 3.1.3) seguido de uma camada de material condutor (Figura 3.1.3), propiciando assim o isolamento do sensor da influência de campos elétricos externos. A distância da base do sensor até a superfície da amostra é mantida fixa a um milímetro.

Figura 3.1.3 - Ilustração da sonda desenvolvida. (a) Vista frontal e superior do projeto da sonda indicando o sensor de material condutor, a camada de material dielétrico responsável pelo isolamento do sensor e a camada de material condutor aterrado responsável pela blindagem do fio condutor de campos externos. (b) Imagem da sonda construída, o diâmetro do sensor é de dez milímetros e a distancia do sensor a superfície do filme é de um milímetro.

Figura 3.1.4 - Ilustração do suporte responsável pelo encaixe da sonda no equipamento que realiza o movimento da sonda sobre a amostra.

Figura 3.1.5 - Eletrômetro *Keithley 617* responsável pela amplificação do sinal induzido no sensor.

Figura 3.1.7 - Software de aquisição do sistema RS232 utilizado pelo multímetro *Minipa ET-2076*.

A equação que relaciona a densidade de carga de superfície com a tensão medida foi desenvolvida em 2.5.2 e é dada por:

$$\sigma = \left(\frac{VC}{A} \right) \left[1 + \left(\frac{\epsilon_2 d_1}{\epsilon_1 d_2} \right) \right]$$

onde d_1 é a distância do filme ao sensor, d_2 é a espessura do filme, A é a área do sensor, ϵ_1 é a permissividade do ar, ϵ_2 é a permissividade do filme polimérico e C é a capacitância equivalente, composta pela capacitância do eletrômetro, da capacitância da amostra e da capacitância formada entre a superfície carregada e o sensor.

Após o desenvolvimento do dispositivo de medidas foi necessário implementar uma metodologia que permita o armazenamento e manuseio das amostras, assim como garantia de reprodutibilidade das medidas. Os filmes poliméricos também necessitam passar por tratamentos que eliminem variáveis no decaimento de cargas e padronizem a análise das amostras.

3.2 Metodologia

As medidas são realizadas com o sensor deslocando do ponto a ser medido o potencial até o ponto aterrado, este movimento é realizado por um tempo de um a dois minutos a uma frequência de $\sim 0,3$ Hz , os dados são tratados (descrição em 4.1), fornecendo o valor médio e o desvio padrão do potencial de superfície naquele instante; a medida é então realizada ao longo do tempo para obtenção do curva de decaimento da amostra estudada.

Uma das questões a ser resolvida na metodologia era a necessidade de eliminar fatores que influenciassem nas medidas do potencial de superfície das amostras ao longo do tempo. Os principais fatores eram quanto à contaminação durante o manuseio das amostras, ao sistema de localização espacial do ponto a ser realizada a medida e quanto à minimização dos efeitos externos no decaimento de cargas.

Para resolver o problema do transporte e localização espacial da amostra foram implementadas “placas” de alumínio de dois milímetros de espessura com furos nas extremidades que têm o encaixe exato em pinos guia localizados na superfície do registrador (Figura 3.2.1). Como os filmes ficam fixados na placa de alumínio evita-se o contato com o filme ao manusear a amostra, evitando assim a deposição acidental de impurezas. Todas as placas têm as mesmas distâncias entre os furos que se encaixam nos pinos guia, com isso, garante-se a localização espacial da amostra e a reprodutibilidade das medidas.

Figura 3.2.1 - Imagens das placas de alumínio de 2 mm de espessura, responsável pela fixação da amostra a ser analisada. (a) Imagem da placa fixada sobre a superfície do registrador indicando a localização das superfícies aterradas; (b) Imagem da placa indicando os encaixes dos pinos guia. O filme colocado em cima da placa possui uma pequena área da superfície superior metalizada.

Para minimizar o efeito de contaminantes externos no decaimento de cargas nas amostras, foi construído um armário vedado com o fundo coberto de sílica gel. As prateleiras não se encontram com a lateral da caixa, evitando a criação de “bolsas de ar” e garantindo a redução da umidade do ar internamente (Figura 3.2.2). As amostras ficam então fora da ação de contaminantes do meio em um ambiente vedado e com baixa umidade do ar.

Figura 3.2.2 - Imagem do armário vedado construído, indicando a localização da sílica gel responsável pela diminuição interna da umidade relativa do ar.

Outra questão são os processos aos quais os filmes poliméricos são submetidos no tratamento das amostras. A seguir são detalhados os ensaios de tratamento com acetona, hidróxido de sódio e do tratamento térmico; também foi realizado um ensaio com amostras sem nenhum tipo de tratamento.

Acetona (1)

Os filmes foram mergulhados em um recipiente com acetona e colocados em outra superfície limpa para secagem, depois foram fixados na placa de alumínio por meio de uma fina camada de graxa de silicone. Foram analisadas três amostras para o carregamento positivo e três amostras para o carregamento negativo.

Hidróxido de Sódio (2)

Os filmes foram mergulhados em um recipiente com solução saturada de NaOH em água a ~50 °C e então secados pendurados por uma pinça. Depois foram fixados na placa de alumínio por meio da utilização de uma fina camada de graxa de silicone. Foram analisadas três amostras para o carregamento positivo e três amostras para o carregamento negativo.

Térmico (3)

No procedimento térmico os filmes previamente tratados com acetona foram fixados sobre a placa de alumínio, cobertos por outra camada de papel alumínio e então colocados em um forno a 200 °C por uma hora. Foram analisadas três amostras para o carregamento positivo e três amostras para o carregamento negativo.

Sem Tratamento (4)

Os filmes não passaram por nenhum processo de tratamento, sendo apenas fixados na placa de alumínio por meio da utilização de uma fina camada de graxa de silicone. Foram analisadas quatro amostras para o carregamento positivo e quatro amostras para o carregamento negativo.

3.3 Calibração Estática do Sistema Mecânico

A Figura 3.3.1 apresenta as medidas de frequência de corte realizadas por meio de um sinal de onda senoidal gerado pelo gerador de funções *Tektronix CFG253* ligado ao registrador *Yokowaga 3078*. As medidas foram realizadas mantendo a amplitude do sinal fixa, variando a frequência e medindo a distância percorrida pelo sensor.

Figura 3.3.1 - Medida da frequência de corte do sistema mecânico.

Como pode ser observado da Figura 3.3.1, o dispositivo mecânico se ajusta a um sistema massa-mola com curva de ressonância mecânica superamortecida, fator de amortecimento de $\sim 1,6\omega_0$ e frequência de corte de $\sim 1,3$ Hz, sendo as medidas realizadas entre 0,2 Hz e 0,3 Hz. A resposta do sistema mecânico superamortecido não envolve oscilações e tem como característica retornar à posição de equilíbrio de forma exponencial após a perturbação sendo, portanto, adequado para as medidas realizadas.

3.4 Erros Associados

Os erros na medida do potencial de superfície realizados pelo sensor móvel estão associados a duas componentes, quanto à localização espacial do sensor em relação à amostra e quanto à precisão do sistema de aquisição de dados.

Os erros devido à localização do sensor em relação às amostras são devido a possíveis flutuações nas direções x e y do ponto a ser medido o potencial de superfície ao longo do tempo e ao erro na distância do sensor à superfície do eletreto. A localização do sensor nas direções x e y do registrador é realizada por marcações no dispositivo de ~ 1 mm, tanto na direção x quanto na y , ou seja, está a ela associada um

erro de no máximo 0,5 mm nas duas direções. Na Figura 3.4.1 está exemplificado a condição máxima de erro no potencial induzido no sensor devido às posições x e y. A linha cheia em preto ilustra a área medida pelo sensor de 10 mm de diâmetro no ponto (x,y) em que deve ser realizado a medida, a linha tracejada em vermelho ilustra a área medida pelo sensor deslocado de 0,5 mm em x e y. Considerando que apenas existam cargas armazenadas na área A₁, que é a área na qual o sensor realiza a medida na condição de estar no ponto (x,y), ou seja, que o potencial de superfície fora desta área é considerado zero (na pior das condições), a área A₂ será a área efetiva de medida do sensor localizado na posição (x ± 0,5 mm, y ± 0,5 mm) e a área A₃ a área na qual a densidade de carga da amostra é considerada zero (pior condição). O erro total da medida do potencial de superfície será dado pelo potencial medido na área A₁ menos o potencial medido na área A₂, como dado na equação a seguir:

$$Erro = V \left(\frac{A_1 - A_2}{A_1} \right)$$

onde a área A₁ é de 78,54 mm², a área A₂ de 75,01 mm², a área A₃ de 3,53 mm² e o erro relativo de 4,5 %.

Figura 3.4.1 - Ilustração da área medida pelo sensor na condição de estar centrado no ponto (x,y) representado pela linha preta cheia e na condição de estar deslocado na posição (x ± 1 mm, y ± 0,5 mm). A área A₁ é de 78,54 mm², a área A₂ de 75,01 mm², a área A₃ de 3,53 mm² e o diâmetro do sensor de 10 mm.

O erro devido à distância entre o sensor e a superfície da amostra está associado à possíveis irregularidades nas superfícies das placas responsáveis pela fixação das amostras no dispositivo de medidas (Figura 3.4.1). A distância do sensor à superfície

das placas é de 1,0 mm tendo um erro associado de 0,1 mm, o que impõe um erro relativo de 10,0 % nas medidas.

Já o erro associado ao sistema de aquisição de dados está principalmente ligado à taxa de aquisição do multímetro. Como o sensor se move do potencial zero ao potencial de superfície sobre a amostra, ao induzir o potencial máximo este decai em uma relação exponencial como ilustra a Figura 3.4.2, com tempo de relação de $(31,7 \pm 0,3)$ s, entretanto a taxa de aquisição do sistema é de 1 s, ou seja, na pior das condições a medida é realizada após o potencial de superfície ter decaído em 1 s. Foi utilizado um “fitting” exponencial de segunda ordem, os valores dos parâmetros encontrados estão apresentados na Figura 3.4.2, e o valor do erro relativo associado à medida foi de 4,6 %.

Figura 3.4.2 - Decaimento do potencial induzido no sensor.

Considerando as incertezas referentes à localização da amostra e a contribuição da incerteza do sistema de aquisição dos dados, a incerteza total do sistema de medidas encontrada foi de 19,1 %.

4. Resultados

A seguir serão apresentados os processos de tratamento dos dados obtidos, de calibração do sistema de medidas e a caracterização do método de carregamento utilizado. Depois serão apresentados os resultados das amostras analisadas de Teflon[®] FEP sob os diferentes tratamentos, assim como os resultados de filmes de outro material polimérico, o Kapton[®].

4.1 Tratamento dos Dados

Após a aquisição os dados precisam ser tratados para a obtenção do valor médio e desvio padrão do potencial de superfície da amostra analisada. A Figura 4.1.1 é um exemplo dos dados obtidos, o valor do potencial de superfície é o resultado da média da diferença dos valores medidos na transição do sensor do ponto em cima da amostra para o potencial aterrado e o erro foi considerado como dois desvios padrão amostral. Como pode ser visto na Figura 4.1.1 alguns pontos são obtidos durante a transição do sensor da amostra para o potencial aterrado, e estes precisam ser removidos na análise (Figura 4.1.2).

Figura 4.1.1 - Exemplo de dados obtidos na transição do sensor sobre a amostra para um ponto sobre o qual o potencial está aterrado.

Diferença da tensão medida entre o potencial de superfície da amostra e do ponto aterrado

Figura 4.1.2 - Exemplo de dados obtidos na transição do sensor sobre a amostra para um ponto sobre o qual o potencial está aterrado após tratamento e remoção dos dados indesejados obtidos durante a transição.

4.2 Calibração

A equação (4) obtida em 2.5.2 descreve a relação da densidade de carga pela tensão medida pelo sensor, entretanto é possível obter o potencial de superfície das amostras analisadas por meio do procedimento com um filme polimérico de mesma espessura dos filmes utilizados no experimento, mas que tenha uma pequena área (isolada) de sua face superior metalizada (Figura 3.2.1). Aplicando diferentes tensões na face metalizada é possível obter a curva de calibração que relaciona a tensão aplicada pelo potencial de superfície medido, como pode ser visto na Figura 4.2.1.

Figura 4.2.1 - Curva de calibração que relaciona a tensão medida pelo potencial de superfície, para filmes de 50 µm de espessura.

4.3 Carregamento

Para a formação dos eletretos pesquisados neste trabalho, foi utilizado o método de contato direto, onde foi implementado um eletrodo a um megôhmetro *Instrutherm MI400* (Figura 4.3.1) que possibilitou a aplicação de tensões de -2500 V a 2500 V, carregando as superfícies dos materiais poliméricos tanto com cargas positivas, quanto negativas. Também foram carregados filmes pelo método impulsivo a fim de comparar os potenciais de superfície iniciais dos métodos.

Figura 4.3.1 - Imagem do megôhmetro *Instrutherm MI 400* utilizado no carregamento dos filmes poliméricos.

Durante o carregamento o eletrodo deve ser removido da superfície da amostra ainda com o dispositivo ligado, a fim de evitar fenômenos de *back discharge* do eletreto no eletrodo. Para realizar a caracterização do carregamento pelo método de contado foi obtida a média de quatro amostras de Teflon[®] FEP de 50 μm para cada tensão aplicada. Os filmes foram carregados com três tensões, -500 V, -1000 V e -2500 V, obtendo eletretos com a remoção do eletrodo ainda com o campo elétrico aplicado e eletretos com a remoção do eletrodo com o dispositivo de carregamento desligado, estes valores também estão comparados ao valor do potencial de superfície da média de três eletretos carregados pelo método impulsivo a 3000 V (Figura 4.3.2).

Figura 4.3.2 - Medida do carregamento inicial de filmes de Teflon® FEP tratados com acetona e carregados por contato direto e impulsivo com potenciais negativos. Tensões aplicadas no carregamento por contato direto: 500 V, 1000 V e 2500 V e de dois modos, removendo o eletrodo da superfície da amostra com o campo elétrico e removendo sem o campo elétrico de carregamento. No impulsivo a tensão aplicada foi de 3 kV.

Outro parâmetro estudado foi o tempo de carregamento das amostras (Figura 4.3.3). Neste ensaio os filmes foram carregados com um potencial de 2500 V e -2500 V, sendo o eletrodo removido com o campo elétrico aplicado. Os valores do potencial de superfície inicial foram obtidos da média de cinco amostras para cada tempo de carregamento e o erro obtido de dois desvios padrão da média destas amostras.

Figura 4.3.3 - Medida do tempo de carregamento de amostras de Teflon® FEP de 50 μm . Os valores obtidos correspondem à média de quarenta amostras, sendo cinco amostras para cada ensaio de carregamento com potencial positivo e negativo.

4.4 Teflon[®] FEP

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios com Teflon[®] FEP de 50 μm de espessura (Figuras 4.4.1 a 4.4.12). Os filmes foram carregados pelo método de contato direto com 2500 e -2500 V. As amostras foram submetidas aos procedimentos detalhados em 3.2, sendo três amostras tratadas com acetona, três amostras tratadas com hidróxido de sódio, três amostras aquecidas a 200 °C por uma hora antes do carregamento e quatro amostras sem nenhum tratamento. Após as medidas do potencial de superfície ao longo do tempo foram então obtidas as médias para amostras com potencial de superfície positivas (p), negativas (n) e a média das amostras carregadas com potencial positivo e negativo (pn) para todos os ensaios.

Figura 4.4.1 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon[®] FEP tratadas com acetona e carregadas negativamente.

Figura 4.4.2 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon[®] FEP tratadas com acetona e carregadas positivamente.

Figura 4.4.3 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de seis amostras de Teflon[®] FEP tratadas com acetona sendo três carregadas positivamente e três carregadas negativamente.

Figura 4.4.4 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon[®] FEP tratadas com hidróxido de sódio e carregadas negativamente.

Figura 4.4.5 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon[®] FEP tratadas com hidróxido de sódio e carregadas positivamente.

Figura 4.4.6 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de seis amostras de Teflon[®] FEP tratadas com hidróxido de sódio sendo três carregadas positivamente e três carregadas negativamente.

Figura 4.4.7 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de quatro amostras de Teflon[®] FEP sem nenhum tipo de tratamento e carregadas negativamente.

Figura 4.4.8 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de quatro amostras de Teflon[®] FEP sem nenhum tipo de tratamento e carregadas positivamente.

Figura 4.4.9 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de oito amostras de Teflon[®] FEP sem nenhum tratamento sendo quatro carregadas positivamente e quatro carregadas negativamente.

Figura 4.4.10 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon[®] FEP aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento de polaridade negativa.

Figura 4.4.11 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de três amostras de Teflon[®] FEP aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento de polaridade positiva.

Figura 4.4.12 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de seis amostras de Teflon® FEP aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento sendo três carregadas positivamente e três carregadas negativamente.

Como a constante de decaimento exponencial estimada ($9,26 \times 10^6$ a $2,33 \times 10^7$) é mais elevada do que o tempo de medida realizado nas amostras ($2,5 \times 10^6$ a $6,5 \times 10^6$), a obtenção do tempo de relaxação exponencial é melhor obtido por uma curva linear e depois aproximado para o decaimento exponencial.

O decaimento exponencial é dado por:

$$A_0 e^{\left(\frac{-x}{\tau}\right)}$$

$$A_0 \left(1 - \frac{x}{\tau}\right)$$

$$A_0 - \frac{A_0 x}{\tau}$$

Como a equação da reta é dada pela relação: $y = F + Gx$, então, $F = A_0$ e $G = -\frac{A_0}{\tau}$, assim $\tau = -\frac{A_0}{G}$

Os parâmetros das curvas lineares para cada ensaio estão apresentados na Tabela 4.4.1 e o valor aproximado para o decaimento exponencial com os respectivos erros propagados na Tabela 4.4.2. Os gráficos das Figuras 4.4.13 e 4.4.14 apresentam os

tempos de relaxação da média de todos os ensaios de Teflon[®] FEP (Figura 4.4.1 a 4.4.12) para os carregamentos com potencial positivo e negativo separadamente e da média dos potenciais positivos e negativos.

Tabela 4.4.1 - Parâmetros obtidos dos *fitting* linear dos gráficos de todos os ensaios (Figuras 4.4.1 a 4.4.12).

Linear				
	$Y = F + G * X$			
	F	Erro	G	Erro
Acetona n	1779	50	-7,63 E-05	0,91 E-05
Acetona p	1593	44	-8,41 E-05	0,92 E-05
Hidróxido de sódio n	1970	89	-1,93 E-04	0,34 E-04
Hidróxido de sódio p	1749	80	-1,89 E-04	0,34 E-04
Sem tratamento n	2061	81	-1,20 E-04	0,19 E-04
Sem tratamento p	1671	65	-1,15 E-04	0,17 E-04
Térmico n	2173	86	-1,63 E-04	0,25 E-04
Térmico p	2042	80	-1,96 E-04	0,28 E-04
Sem tratamento pn	1867	73	-1,17 E-04	0,19 E-04
Acetona pn	1687	47	-8,03 E-05	0,93 E-05
Térmico pn	2109	83	-1,80 E-04	0,28 E-04
Hidróxido de sódio pn	1862	85	-1,92 E-04	0,31 E-04

Tabela 4.4.2 - Parâmetros obtidos da aproximação exponencial dos coeficientes da Tabela 4.4.1 e seus respectivos erros propagados. A_0 é o potencial de superfície inicial e τ a taxa de relação.

Aproximação exponencial				
	$y = A_0 * e^{(x/\tau)}$			
	A_0 (V)	Erro (V)	t (s)	Erro (s)
acetona n	1779	50	2,33 E+07	0,21 E+07
acetona p	1593	44	1,89 E+07	0,16 E+07
Hidróxido de sódio n	1970	89	1,02 E+07	0,13 E+07
Hidróxido de sódio p	1749	80	9,26 E+06	0,13 E+07
sem tratamento n	2061	81	1,72 E+07	0,20 E+07
sem tratamento p	1671	65	1,45 E+07	0,16 E+07
térmico n	2173	86	1,33 E+07	0,15 E+07
térmico p	2042	80	1,04 E+07	0,11 E+07
sem tratamento pn	1867	73	1,59 E+07	0,20 E+07
acetona pn	1687	47	2,10 E+07	0,18 E+07
térmico pn	2109	83	1,17 E+07	0,14 E+07
Hidróxido de sódio pn	1862	85	9,70 E+06	0,11 E+07

Figura 4.4.13 - Tempos de relaxação da média de todos os ensaios de Teflon[®] FEP para os carregamentos com potencial positivo (p) e negativo (n).

Figura 4.4.14 - Tempos de relaxação da média de todos os ensaios de Teflon[®] FEP para os carregamentos com potencial positivo e negativo (pn).

Para fins comparativos os resultados do potencial de superfície da média de todos os ensaios positivos (p), negativos (n) e positivos e negativos (pn) estão apresentados na Figura 4.4.15, Figura 4.4.16 e Figura 4.4.17.

Figura 4.4.15 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de treze amostras de Teflon® FEP carregadas positivamente sendo três tratadas com acetona, três tratadas com hidróxido de sódio, três aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento e quatro carregadas sem nenhum tipo de tratamento. As barras de erros foram omitidas para permitir a visualização, estando apresentadas nas figuras anteriores.

Figura 4.4.16 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de treze amostras de Teflon® FEP carregadas negativamente sendo três tratadas com acetona, três tratadas com hidróxido de sódio, três aquecidas por uma hora a 200 °C antes do carregamento e quatro carregadas sem nenhum tipo de tratamento. As barras de erros foram omitidas para permitir a visualização, estando apresentadas nas figuras anteriores.

Figura 4.4.17 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média dos ensaios de Teflon® FEP com acetona, hidróxido de sódio, térmico e sem tratamento. Os valores do potencial de superfície foram obtidos da média das amostras carregadas positivamente e negativamente para cada ensaio. As barras de erros foram omitidas para permitir a visualização, estando apresentadas nas figuras anteriores.

4.5 Kapton®

Outro material utilizado nas medidas de potencial de superfície foi o Kapton®, que é conhecido por manter suas propriedades isolantes mesmo a elevadas temperaturas, mas que pouco foi estudado quanto suas propriedades de eletreto. As Figuras 4.5.1 e 4.5.2 ilustram a média de duas amostras de 50 µm carregadas com potencial negativo e positivo respectivamente; para estes resultados foi utilizado uma aproximação exponencial de segunda ordem $[y = y_0 + A_1 e^{(-x/\tau_1)} + A_2 e^{(-x/\tau_2)}]$, obtido por meio do Origin Lab® 7.5. A Tabela 4.5.1 apresenta os parâmetros e respectivos erros das curvas exponenciais obtidas.

Figura 4.5.1 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de duas amostras de Kapton® tratadas com acetona e carregadas pelo método de contato a uma tensão de -2500 V.

Figura 4.5.2 - Medida ao longo do tempo do potencial de superfície da média de duas amostras de Kapton® tratadas com acetona e carregadas pelo método de contato a uma tensão de 2500 V.

Tabela 4.5.1 - Parâmetros obtidos da aproximação exponencial de segunda ordem dos ensaios com Kapton® (Figuras 4.5.1 e 4.5.2).

	Kapton n	Kapton p
y_0 (V)	(6,3 ±0,9)E+01	(6,7 ±0,8)E+01
A_1 (V)	(9,1 ±0,4)E+02	(12,8 ±0,4)E+02
τ_1 (s)	(6,8 ±0,9)E+02	(7,4 ±0,6)E+02
A_2 (V)	(4,4 ±0,3)E+02	(4,1 ±0,2)E+02
τ_2 (s)	(3,6 ±0,6)E+05	(3,7 ±0,5)E+05

5. Discussões

Na discussão a seguir serão debatidos os resultados obtidos na caracterização do dispositivo de carregamento implementado, nos ensaios de Teflon[®] FEP e do Kapton[®]. O foco dos estudos realizados neste trabalho foram os ensaios de Teflon[®] FEP, entretanto também foram realizados ensaios com o Kapton[®], por ser um material pouco estudado e também por servir como exemplo na validação do dispositivo implementado, como pode ser visto na curva de decaimento das Figuras (4.5.1 e 4.5.2).

A deposição de cargas no filme polimérico pelo método de carregamento implementado (Figura 4.3.1) ocorre devido às irregularidades do contato da superfície do eletrodo superior com a superfície do polímero. Com a análise do carregamento (Figura 4.3.2) é possível observar que a remoção do eletrodo de carregamento com o campo elétrico aplicado permite a obtenção de densidades de carga superiores às obtidas com a remoção do eletrodo sem o campo elétrico de carregamento. Este fenômeno está ligado às correntes de “*back discharge*” do filme carregado para o eletrodo, que por não ter o campo elétrico aplicado não oferece resistência ao movimento das cargas. O método de carregamento por contato direto (Figura 4.3.2), obteve valores de potencial de superfície superiores ao valor do impulsivo, que é o método mais utilizado pelo grupo de pesquisa. Outro parâmetro estudado foi o tempo de aplicação do campo elétrico no carregamento. Como pode ser observado da Figura 4.3.3 não houve muita variação no potencial de superfície inicial nos tempos de cinco, dez, quinze e vinte segundos de carregamento, entretanto tanto para amostras carregadas com potencial positivo como negativo o maior valor inicial e desvio padrão amostral ocorre em dez segundos, o que deve estar relacionado à influência da interação de campos internos de cargas “armadilhadas” e possíveis dipolos induzidos no material.

Os ensaios de Teflon[®] FEP foram realizados em quatro condições: com acetona, hidróxido de sódio, amostras aquecidas antes do carregamento e sem nenhum tratamento, todas carregadas com potencial positivo e negativo. Assim os resultados de Teflon[®] FEP podem ser comparados em diversos grupos (Figura 5.1), entre os carregamentos positivo e negativo de um mesmo ensaio (1p com 1n, 2p com 2n, 3p com

3n e 4p com 4n), entre os carregamentos positivo dos ensaios (1p, 2p, 3p, 4p), entre os carregamentos negativos dos ensaios (1n, 2n, 3n, 4n) e entre as médias dos carregamentos positivos e negativos de todos os ensaios (1pn, 2pn, 3pn, 4pn).

Figura 5.1 - Diagrama esquemático dos ensaios realizados.

As amostras de FEP e Kapton[®] foram carregadas com potencial positivo e negativo. Em todos os ensaios de FEP as amostras carregadas com cargas negativas obtiveram potencial de superfície inicial maior que os ensaios das amostras com potencial de superfície positivo (Figuras 4.4.1 a 4.4.12; Tabela 4.4.2). Também quanto à estabilidade de cargas ao longo do tempo (Figura 4.4.13; Tabela 4.4.2), todos os ensaios indicaram maior estabilidade para amostras carregadas com potencial de carga de superfície negativa em relação à positiva, exceto para o ensaio com hidróxido de sódio no qual, considerando a barra de erro (Figura 4.4.13), não há diferença. Este fenômeno para o Teflon[®] FEP confere com as diferenças das “armadilhas” e estabilidade de cargas positivas e negativas indicadas na literatura (2.4). Para as amostras tratadas com hidróxido de sódio, que em comparação com os outros ensaios apresentou a menor estabilidade de cargas (Figura 4.4.14), o nivelamento da estabilidade das amostras carregadas positivamente e negativamente está possivelmente relacionado à degradação das propriedades físicas do polímero pela soda cáustica. Nas amostras de Kapton[®] os carregamentos, positivo e negativo não apresentaram diferenças (Tabela 4.5.1), o que demonstra que as armadilhas dos portadores de carga neste material são de mesma natureza.

Para comparar a estabilidade de cargas das amostras nos ensaios realizados com Teflon[®] FEP serão utilizados os valores da média de todas as amostras, carregadas com potencial de superfície positivo e negativo (Figuras 4.4.3, 4.4.6, 4.4.9, 4.4.12 e 4.4.17 e Tabela 4.4.2). O ensaio com acetona [$\tau = (2,10 \pm 0,18) \times 10^7$ s] apresentou o maior tempo de relaxação, seguido dos ensaios sem tratamento [$\tau = (1,59 \pm 0,20) \times 10^7$ s], térmico [$\tau = (1,17 \pm 0,14) \times 10^7$ s] e com hidróxido de sódio [$\tau = (9,7 \pm 1,1) \times 10^6$ s]. A melhor

estabilidade de cargas das amostras dos ensaios com acetona em comparação às amostras dos ensaios sem nenhum tipo de tratamento era esperada e confere com a literatura abordada em 2.9. Esta melhora é atribuída à remoção de contaminantes que influenciam no decaimento de cargas dos eletretos. Já o ensaio térmico apresentou o maior valor do potencial de superfície inicial (Figuras 4.4.15, 4.4.16 e 4.4.17), entretanto o tempo de relaxação foi menor do que dos ensaios de acetona e sem tratamento. A maior taxa de decaimento foi atribuída a dois possíveis fatores, à maneira de realização dos ensaios, realizado com as amostras cobertas por uma camada de papel alumínio, isto para reproduzir o processo de colagem pela laminadora na criação das estruturas pré-moldadas desenvolvidas pelo GATM (Figuras 1.2.4 e 1.2.5) e/ou a temperatura utilizada no aquecimento prévio das amostras. Outros ensaios térmicos como sem a aplicação da camada de alumínio e à diferentes temperaturas serão necessários para melhor compreender o fenômeno. O ensaio com hidróxido de sódio não foi tratado anteriormente na literatura e apresentou a maior taxa de decaimento, esta piora pode estar relacionada com a ligação dos produtos Na^+ e OH^- , da composição do hidróxido de sódio, na cadeia molecular do polímero afetando assim as propriedades físico-químicas e acelerando o decaimento de cargas no material.

6. Conclusões e Propostas Futuras

O objetivo do trabalho apresentado é dividido em duas partes, a primeira consiste do desenvolvimento do dispositivo de medida, da implementação do método de carregamento e da metodologia para realização dos ensaios; a segunda parte consiste dos ensaios e das análises, quanto à influência dos reagentes e da influência térmica no tratamento e formação dos eletretos.

O dispositivo de medida de superfície desenvolvido demonstrou boa confiabilidade apresentando erros relativos em torno de 19,1 % nas medidas do potencial de superfície das amostras. Estes erros estão associados aos sistemas de aquisição de dados e de localização das amostras. A principal fonte de erro na aquisição é devido ao multímetro, que fornece uma taxa de 1 aquisição/segundo por meio de um sistema de comunicação RS232, introduzindo um erro relativo máximo de 4,6 % na medida (3.4). Este erro pode ser minimizado com a utilização de um dispositivo *myPCLab* que está em fase de implementação e utiliza uma comunicação USB, permitindo uma taxa de aquisição de 8 a 128 aquisições/segundo. Já o sistema de localização contribui com um erro de 14,5 % na medida (3.4). Este erro está associado às contribuições dos erros nas direções (x,y) e na altura (h) entre o sensor e a superfície do polímero. O erro relativo à altura é de 10,0 %; mesmo com a boa condição encontrada no sistema de localização de amostra, utilizando as placas de alumínio, a medida do potencial de superfície é muito sensível a distância entre o sensor e a superfície da amostra. Este erro pode ser minimizado com a utilização de placas menos irregulares; com superfícies mais planas. Já a contribuição no erro relativo devido a direção (x,y) é de 4,5 %. Ainda que o erro associado esteja dentro de uma margem aceitável de precisão, a redução deste é mais difícil, pois está ligado a sensibilidade de controle do registrador utilizado para locomoção do sensor (Figura 3.1.1). Outros possíveis erros estão associados a fatores externos, como umidade relativa do ar, e não foram considerados nos cálculos. Assim, após implementação do sistema de aquisição o dispositivo apresentará um erro relativo na medida menor que 15 %. Estes resultados foram obtidos devido à precisão alcançada na construção do sensor e no sistema de localização fixo do posicionamento das placas com as amostras sobre o registrador (Figura 3.4.1).

O dispositivo de carregamento implementado, baseado no método de contato direto, explicado em 2.3.4 e utilizando o equipamento descrito em 4.3, apresentou como grandes vantagens a simplicidade, rapidez e a possibilidade de carregar os eletretos com potenciais positivos e negativos. A operação do eletrodo tem um bom nível de segurança, não necessitando de equipamentos elaborados (como gaiolas de Faraday e luvas especiais) para proteção. Para carregar um mesmo filme polimérico com potenciais positivos e negativos o procedimento é realizado no tempo de aproximadamente um minuto. Estas vantagens permitiram a execução deste trabalho de mestrado e permitirá trabalhos futuros pelo Grupo de Alta Tensão e Materiais. O dispositivo também permite a utilização de líquidos no carregamento (método de contato líquido), entretanto estes não foram utilizados para não introduzir variáveis nos estudos dos ensaios com tratamento de amostras.

As análises dos ensaios com Teflon[®] FEP revelaram uma taxa de decaimento mais elevada no ensaio de amostras aquecidas antes do carregamento em relação a amostras sem nenhum tratamento, ainda que o valor do potencial de superfície inicial destas amostras tenha sido o maior dos ensaios realizados. Como dito anteriormente, isto foi creditado a dois possíveis fatores, a temperatura utilizada e a utilização da camada de alumínio durante o aquecimento das amostras. Outros ensaios como à diferentes temperaturas e sem a utilização da camada de alumínio são propostas futuras de trabalho. No ensaio com acetona houve uma melhora significativa na estabilidade de cargas das amostras em relação às amostras sem nenhum tratamento, esta melhora é atribuída à remoção de impurezas, como gorduras, depositadas durante o manuseio do material. Já as amostras tratadas com hidróxido de sódio, que é excelente na remoção de gorduras, apresentaram menor estabilidade mesmo se comparadas às amostras sem nenhum tratamento, o que demonstra que para melhorar a estabilidade de cargas o tratamento com acetona é mais adequado do que a utilização de hidróxido de sódio, ainda que a menor estabilidade não exclua a utilização do tratamento de hidróxido de sódio para futuras aplicações.

As medidas realizadas com FEP e Kapton[®] demonstram a viabilidade do dispositivo de medida idealizado e implementado no GATM, porém para trabalhos futuros algumas alterações no dispositivo de medida ainda são idealizadas. Um importante aprimoramento é o desenvolvimento de um sistema térmico tanto para o estudo de amostras carregadas à determinadas temperaturas pelo método de carregamento implementado, como para a obtenção do tempo de vida dos eletretos pelo

método descrito em 2.8. Outras alterações são para tornar o dispositivo mais automatizado, para isso é possível utilizar micro componentes amplificadores de alta impedância como os FETs, substituindo a utilização do eletrômetro para amplificação do sinal medido pelo sensor. Outra possibilidade é a substituição do multímetro por uma interface que realize a transmissão de dados entre o eletrômetro e o computador. Também é possível a implementação de um algoritmo que permita a análise dos dados, removendo os pontos indesejáveis obtidos durante a transição do sensor (Figura 4.1.1), fornecendo de maneira dinâmica o valor médio e o desvio padrão das medidas.

O dispositivo de carregamento implementado e o sistema de medidas desenvolvido permitem inúmeros trabalhos futuros, como: estudos da utilização de líquidos para elevar o carregamento dos filmes poliméricos e as possíveis influências da utilização destes; estudos relacionados ao decaimento de cargas dos eletretos por movimentação de cargas na superfície e no volume; e estudos quanto à influência dos processos de criação das estruturas desenvolvidas pelo Grupo de Alta Tensão e Materiais no decaimento de cargas dos filmes finos utilizados.

Referências Bibliográfica

(ALTAFIM; FERREIRA, 1996) ALTAFIM, R. A. C.; FERREIRA, G. F. L. Teflon FEP Charged By Microsecond Voltage Pulses: Numerical Results And Model, Em: International Symposium on Electrets, 9., Sep., p. 189 – 194 (1996).

(ALTAFIM et al., 2006) ALTAFIM, R. A. C.; BASSO, H. C.; ALTAFIM, R. A. P; LIMA, L; AQUINO, C V; GONÇALVES NETO, L; GERHARD MULTHAUPT. Piezoelectrets Form Thermo-Formed Bubble Structures Of Fluoropolymer-Electret Films. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 13, p. 979-985, (2006)

(ALTAFIM; GIACOMETTI; JANISZEWSKI, 1992b) ALTAFIM, RUY ALBERTO C.; GIACOMETTI, JOSE A.; JANISZEWSKI, JORGE M. An Electret Transducer For Impulse Voltage Measurements. IEEE Transactions On Industry Applications, São Carlos, v. 28, n. 5, p.1217-1222, out. 1992.

(ALTAFIM; GIACOMETTI; JANISZEWSKI, 1992a) ALTAFIM, R. A. C.; GIACOMETTI, J. A.; JANISZEWSKI, J. M. A Novel Method For Electret Production Using Impulse Voltages, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, v. 27, n. 4, Aug., p. 739 – 743 (1992).

(ALTAFIM et al., 2009) RUY ALBERTO PISANI ALTAFIM, XUNLIN QIU, WERNER WIRGES, REIMUND GERHARD, RUY ALBERTO CORRÊA ALTAFIM, HEITOR CURY BASSO, WERNER JENNINGER, JOACHIM WAGNER; Template-based fluoroethylenepropylene piezoelectrets with tubular channels for transducer applications. Journal Of Applied Physics. 09 jul. 2009. Disponível em: <http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v106/i1/p014106_s1>. Acesso em: 09 jul. 2009.

(BASSO et al, 2007) BASSO, HEITOR CURY; R.A.P. ALTAFIM; R.A.C. ALTAFIM; A. MELLINGER; PENG FANG; W. WIRGES E R. GERHARD; Three-Layer Ferroelectrets From Perforated Teflon- PTFE Films Fused Between Two Homogeneous Teflon-FEP Films. In: ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2007.

(BAUM; LEWIS; TOOMER, 1978) BAUM, E. A.; LEWIS, T. J.; TOOMER, R.. The Decay Of Surface Charge On N-Octadecane Crystals. J. Phys. D: Appl. Phys., Bangor, p. 703-716. 1978.

(BAMJI; KAO; PERLMAN, 1979) BAMJI, S. S.; KAO, J. J.; PERLMAN, M. M.; Polymer electrets corona Charged at high temperature. Journal Of Electrostatics, Amsterdam, p. 373-379. 8 maio 1979.

(BLYTHE; BLOOR, 2005) BLYTHE, TONY; BLOOR, DAVID. Electrical Properties Of Polymers. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 480 p.

(CHUDLEIGH, 1972) P.W. CHUDLEIGH, Appl. Phys. Lett., 21, 547, Charging Of Polymer Foils Using Liquid Contacts, 1972.

(DAMAMME; GRESSUS; DEREGGI, 1997) G. DAMAMME, C. L. GRESSUS E A.S. DEREGGI; Space Charge Characterization For The 21th Century. IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. 4, 558-584 (1997).

(DAS-GUPTA, 2001) DAS-GUPTA, D.k. Molecular Processes In Polymer Electrets. Journal Of Electrostatics, Bangor, 51-52, p. 159-166. 2001.

(DAVIES, 1982) DAVIES, D. K. Electrical Properties Of Polymers. Orlando, Florida: Academic Press, Inc., p.285-318, Editado por Donald A. Seanor, 1982

(EGUCHI, 1920) M. EGUCHI, Proc. Phys. -Math Soc. Japan,2,169 (1920, Further Researches on Permanently Polarized Dielectric.

(FALCONI, 2010) FALCONI, DANIEL RODRIGO. Sensor Piezelétrico Baseado Na Tecnologia Dos Eletretos Termo-Formados: Aprimoramentos Dos Processos De Produção. 2010. 99 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Elétrica, EESC, São Carlos, 2010

(GIACOMETTI; FEDOSOV; COSTA, 1999) GIACOMETTI, JOSÉ A.; FEDOSOV, SERGEI; COSTA, MAURO M.. Corona Charging Of Polymers: Recent Advances On Constant Current Charging. Brazillian Journal, São Carlos, Brazil, p. 269-279. June 1999.

(GONZÁLEZ, 2006) GONZÁLEZ, FRANCISCO CAMACHO. Charge-Storage Mechanisms In Polymer Electrets. 2006. 108 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Faculty Of Mathematics And Natural Sciences, University Of Potsdam, Potsdam, 2006.

(GROSS, 1957) GROSS, BERNHARD. Irradiation Effects In Borosilicate Glass. Physical Review, Rio de Janeiro, v. 107, n. 2, p.368-374, 15 jul. 1957.

(GROSS; SESSLER; WEST, 1974) GROSS, B.; SESSLER, G. M.; WEST, J. E.. Charge Dynamics For Electron Irradiated Polymer Foil Electrets. Journal of Applied Physics, New Jersey, p. 2841-2851. jul. 1974.

(HILCZER; BLASZCZYK; GODERSKA, 1968) B. HILCZER, B. BLASCZYK, S. GODERSKA, Investigation Of The Properties Of Carnauba Wax And Polymethyl Methacrylate Electrets, Polish, Fisyka Diel. I Radiosp., 4, 79 (1968).

(HILCZER; MALECKI, 1986) HILCZER, BOZENA; MALECKI, JERZI. Electrets. Poznan, Poland: Elsevier, 406 p, 1986.

(IKEZAKI; HATTORI; ARIMOTO, 1977) IKEZAKI, KAZUO; HATTORI, MITUTOSHI; ARIMOTO, YASUO. Thermally Stimulated Currents In Film Electrets Of FEP. Japan J. Appl. Phys., Yokohama, p. 863-864. 1977.

(IKEZAKI; WADA; FUJITA, 1975) IKEZAKI, K.; WADA, K.; FUJITA, I. Temperature Dependence Of Characteristics Of Plastic Film Thermoelectrets. J. Electrochem. Soc., Yokohama, p. 1356-1359. 1975.

(KESTELMAN; PIMCHUK; GOLDADE, 2000) KESTELMAN, Vladimir N.; PIMCHUK, Leonid S.; GOLDADE, Victor A.. Electrets In Engineering: Fundamental And Applications. Norwell, massachusetts 02061 Usa: Kluweracademic Publishers, 1 v., 2000.

(MATSUKAWA et al., 1974) MATSUKAWA, T.; SHIMIZU R.; HARADA K.; KATO T. Investigation Of Kilovolt Electron Energy Dissipation In Solids. Journal of Applied Physics, Osaka, p. 733-740. fev. 1974.

(MELLINGER, 2004) A. MELLINGER, Charge Storage In Electret Polymers: Mechanisms, Characterization And Application. Habil. Report. Department of Physics of University of Potsdam, Potsdam, Brandenburg, Germany (2004).

(MEUNIER; QUIRKE, 2000) M. MEUNIER; N. QUIRKE, Molecular Modeling Of Electron Trapping In Polymer Insulators. J. chem. phys. 113, 369–76 (2000).

(MEUNIER; QUIRKE; ASLANIDES, 2001) M. MEUNIER; N. QUIRKE; A. ASLANIDES, Molecular Modeling Of Electron Trapping Inpolymer Insulators: Chemical defects and impurities. J. chem. phys. 115, 2876–81 (2001).

(MONTANARI; MAZZANTI; PAAJANEN, 2005) MONTANARI, GIAN CARLO; MAZZANTI, GIOVANNI; PAAJANEN, MIKA. Comparison And Electrical Modeling Of New Polymeric Cellular Electrets. IEEE Transactions On Ultrasonics Ferroelectrics And Frequency Control Vol. 52 No.11 November 2005, Inist-cnrs, Cote Inist : 222 G9, 35400013504536.0240, v. 52, n. 11, p.2088-2095, nov. 2005.

(MONTANARI et al., 2005) MONTANARI, GIAN CARLO, MAZZANTI G., CIANI F., PAAJANEN M.; Comparison And Electrical Modeling Of New Polymeric Cellular Electrets. IEEE Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control, v. 52, n. 11, p.2088-2095, nov. 2005.

(MULTHAUPT, 1987) MULTHAUPT, REIMUND GERHARD. Electrets: Dielectrics With Quasi-Permanent Charge Or Polarization. IEEE Transactions On Electrical Insulation, Institute For Electroacoustics Technical University Of Darmstadt Merckstrasse 25, D-6100 Darmstadt Federal Republic Of Germany And Heinrich-hertz-institut Für Nachrichtentechnik Einsteinufer 37, D-1000 Berlin 10 Federal Republic Of Germany;, Vol. EI-22, No.5., p.531-554, out. 1987.

(MULTHAUPT et. al, 1997) R. GERHARD MULTHAUPT, W.KÜNSTLER, G. EBERLE, W. EISENMENGER E G. YANG; High Space-Charge Densities In The Bulk Of Fluoropolymer Electrets Detected With Piezoelectrically Generated Pressure Steps. In: J. C. Fothergill and L. A. Dissado (Ed.), Charge in Solid Dielectrics, pp. 123-132, Dielectrics Society, Leicester, England (1997).

(MULTHAUPT, 2002) GERHARD-MULTHAUPT, R. Less can be more - Holes In Polymer Lead To A New Paradigm Of Piezoelectric Materials For Electret Transducers. IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation, 9(5):850–859, 2002.

(REEDYK; PERLMAN, 1968) REEDYK, CORNELIS W.; PERLMAN, MARTIN M.. The Measurement Of Surface Charge. J. Electrochem Soc.: Solid State Science, Canada, p. 49-51. jan. 1968.

(SEANOR, 1982) SEANOR, DONALD A. Electrical Properties Of Polymers. Orlando, Florida: Academic Press, Inc., p. 1-58. Editado por Donald A. Seanor, 1982.

(SESSLER; WEST, 1971) SESSLER, G. M.; WEST, J. E.. Method For Measurement Of Surface Charge Densities On Electrets. The Review of Scientific Instruments, New Jersey, n., p.15-19, jan. 1971.

(SESSLER; WEST, 1975) SESSLER, G.M.; WEST, J.E.. Electrets Formed By Low-Energy Electron Injection. Journal Of Electrostatics, n. , p.111-123,1975.

(SESSLER, 1987) SESSLER, G.M. Electrets. Darmstadt: Springer-Verlag, Topics In Applied Physics, vol. 33p.1-12, 1987.

(SESSLER, 1982) SESSLER, G.M. Electrical Properties of Polymers. Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1982. p.241-284 Editado por Donald A. Seanor

(STARK, 1988) STARK W., DANZ R., KUNSTLER W., GEISS D.; Influence And Implications Of Surface Contaminations On The Charge Decay In Electrets; Proceeding of the Sixth International Symposium on Electrets, Oxford, England, pp. 389–393, 1988.

(TURNHOUT, 1971) TURNHOUT, J. VAN. Thermally Stimulated Discharge Of Polymer Electrets. Polymer Journal, Holland, p. 173-191. 1971.

(TURNHOUT, 1975) TURNHOUT, J. VAN. The Use Of Polymer For Electrets. Journal Of Electrostatics, Amsterdam, p. 147-163. jan. 1975.

(VON SEGGERN, 1979) VON SEGGERN, HEINZ. Identification Of TSC Peaks And Surface-Voltage Stability In Teflon FEP. J. Appl. Phys, p. 2817-2821. abr. 1979.