

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

Regiane Aparecida Medeiros de Campos

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ABSORVEDORES DE MICRO-
ONDAS À BASE DE POLIPIRROL/EPÓXI**



Dra. Mirabel Cerqueira Rezende
Orientadora

Prof. Celso Massaki Hirata
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Campos, Regiane Aparecida Medeiros
Preparação e caracterização de absorvedores de micro-ondas à base de polipirrol/epóxi / Regiane Aparecida Medeiros de Campos.
São José dos Campos, 2009, 81f.

Tese de mestrado – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2009. Orientadora: Prof^a. Dra Mirabel Cerqueira Rezende.

1. Polipirrol. 2. Síntese (química). 3. Absorvedores (materiais). 4. Radiação eletromagnética. 5. Resinas epóxicas. 6. Engenharia de materiais. I. Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Engenharia Mecânica. II Preparação e caracterização de absorvedores de micro-ondas à base de polipirrol/epóxi .

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CAMPOS, Regiane Aparecida Medeiros. **Preparação e caracterização de absorvedores de micro-ondas à base de polipirrol/epóxi**. 2009. 81. Tese de mestrado – Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS –

NOME DO AUTOR: Regiane Aparecida Medeiros de Campos

TÍTULO DO TRABALHO: Preparação e caracterização de absorvedores de micro-ondas à base de polipirrol/epóxi.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2009

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Regiane Aparecida Medeiros de Campos
Rua: Orlando Saes, 461 (Parque Santa Rita)
CEP 12227-240 SJC – SP

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ABSORVEDORES DE MICRO-ONDAS À BASE DE POLIPIRROL/EPÓXI

Regiane Aparecida Medeiros de Campos

Composição da Banca Examinadora:

Prof.	Carlos de Moura Neto – ITA
Prof ^a	Mirabel Cerqueira Rezende – IAE/ITA
Prof ^a	Roselena Faez – UNIFESP
Prof ^a	Deborah Dibbern Brunelli – ITA

ITA

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar presente em minha vida, pelo auxílio nas minhas escolhas e me confortar nas horas difíceis e por tornar tudo possível, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Meu agradecimento especial à Dra. Mirabel Cerqueira Rezende, pela orientação, amizade, paciência, dedicação e conhecimento, me apoiando em todos os momentos.

À Dra. Roselena Faez, obrigada pela amizade, por me apoiar em todos os momentos e acreditar em mim Rose, você é um Anjo que Deus colocou em minha vida.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), pela oportunidade da realização do Curso de Pós-Graduação (Mestrado).

Ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) e à Divisão de Materiais (AMR), por proporcionarem apoio técnico durante as fases deste trabalho.

Aos pesquisadores e técnicos da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço (AQI/IAE/DCTA), pelas análises realizadas e atenção dispensada.

Aos pesquisadores e técnicos da Divisão de Materiais, pelo suporte técnico que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Às amigas construídas na Divisão de Materiais durante as fases deste trabalho.

À Andreza, Simone, Adriana, Pedro Laurindo, Rafael, Adriano, Michele, João, Guilherme, Miriam Laurindo e Luciana pela força.

A todos aquele que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do presente trabalho.

Dedico este trabalho:

Aos amores da minha vida, meu pai Célio e minha mãe Maria José, pelo amor e carinho que me foram concedidos durante toda a minha vida, obrigada por acreditarem em mim, por estarem presentes e pelo grande exemplo, ensinamento e dedicação.

À minha irmã e grande amiga Raiane, você é o meu presente de Deus, te amo.

“Feliz aquele que não anda em companhia dos ímpios não se detém no caminho dos pecadores nem se assenta na reunião dos zombadores, mas na lei do Senhor se compraz e recita sua lei dia e noite...”

(Salmo 1, 1-2)

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo realizado na área de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, do tipo dielétrico, baseados na utilização do polímero condutor polipirrol (PPi). Seis diferentes amostras de PPi foram sintetizadas via rota química, utilizando-se diferentes combinações de dois oxidantes (FeCl_3 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e dois surfactantes anônicos (dodecilbenzenosulfonato de sódio – DBSNa e ácido dodecilbenzenosulfônico – DBSA). Blendas dos polímeros sintetizados foram obtidas via mistura com resina epóxi. Análises por espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos polímeros condutores obtidos comprovam o êxito das sínteses realizadas. Medidas de condutividade elétrica e análises por microscopia eletrônica de varredura mostram claramente a influência dos oxidantes e dos surfactantes nas características finais dos polímeros obtidos. Estes resultados também mostram que o oxidante sulfonado e o surfactante DBSNa favorecem a obtenção das amostras mais condutoras (13 S.cm^{-1}) e das blendas PPi/epóxi com melhor desempenho na atenuação de micro-ondas (95% de atenuação em torno de 11 GHz).

Palavras-chave: polipirrol, síntese (química), absorvedores (materiais), radiação eletromagnética, resinas epóxicas, engenharia de materiais.

ABSTRACT

This work shows the study performed in the dielectric radar absorbing material area, based on the polypyrrole (PPy) conducting polymer use. Six different PPy samples were synthesized by chemical route using different combinations of two oxidants (FeCl_3 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) and two anionic surfactants (sodium dodecylbenzenesulfonate – DBSNa e 4-dodecylbenzenesulfonic acid – DBSA). Blends of the synthesized polymers with epoxy resin were obtained. Infrared spectroscopy (FTIR) analyses of the obtained conducting polymers confirm the success of the syntheses made. Electrical conductivity and scanning electron microscopy analyses show clearly the influence of the oxidant and surfactant used on the final characteristics of the obtained polymers. In this way, it is also observed that the sulfonate oxidant and the DBSNa surfactant favor the production of more conducting samples (13 S.cm^{-1}) and the PPy/epoxy blends with the best behavior as radar absorbing materials (95% of attenuation, near 11 GHz).

Keywords: polypyrrole, (chemical) synthesis, absorbing (materials), electromagnetic radiation, epoxy resin, materials engineering.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivo do trabalho	20
1.2 Estrutura do trabalho	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 Polímeros condutores intrínsecos	22
2.2 Polipirrol (PPi).....	26
2.2.1 Síntese química do PPI	28
2.2.2 Síntese eletroquímica do PPI	29
2.3 Blendas de polímeros condutores	31
2.3.1 Blendas com polipirrol obtidas quimicamente	32
2.4 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais utilizados.....	37
3.2 Metodologia de síntese	37
3.2.1 Síntese química do polipirrol PPI-Cl e PPI-SO ₄	38
3.2.2 Síntese química do polipirrol com surfactantes.....	39
3.3 Preparação das blendas polipirrol/epóxi	39
3.4 Caracterização.....	40
3.4.1 FTIR	40
3.4.2 Análise por difração de raios X	41
3.4.3 Análise térmicas (TGA e DSC).....	41

3.4.4 Medidas de condutividade elétrica	41
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura	43
3.4.6 Distribuição de partículas	44
3.4.7 Medidas de refletividade com placa em guia de ondas retangular	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterização do PPI sintetizado	46
4.1.1 FTIR	46
4.1.2 Difração de raios X.....	49
4.1.3 Medidas de condutividade elétrica	52
4.1.4 Distribuição de partículas	53
4.1.5 Análise Térmicas (TGA e DSC).....	55
4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura	60
4.2 Caracterização das blendas	64
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	65
4.2.2 Medidas de refletividade na banda X	69
5 CONCLUSÕES	71
6 SUGESTÕES	72
7 REFERENCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do pirrol e polipirrol.....	26
Figura 2: Protonação do polipirrol.....	27
Figura 3: Mecanismo de síntese química do polipirrol.....	29
Figura 4: Mecanismo de formação do polipirrol via síntese eletroquímica	30
Figura 5: Medidor de condutividade elétrica, composto por: (a) multímetro e amperímetro, (b) fonte Keithley 236, (c) medidor de condutividade elétrica quatro pontas Cascade Microteck C4s-64 e (d) esquema do contato de uma sonda com quatro pontas colineares e equidistantes sobre uma amostra.....	42
Figura 6: Esquema simplificado do sistema de medidas de refletividade com placa em guia de ondas retangular (a) e vistas do guia de ondas e do posicionamento da amostra no guia (b).....	45
Figura 7: Espectros de FTIR das amostras PPI-Cl e PPI-SO ₄	47
Figura 8: Espectros de FTIR das amostras PPI-01, PPI-02, PPI-03 e PPI-04.....	49
Figura 9: Difractogramas de raios X das amostras de PPI-SO ₄ com os surfactantes DBSNa e DBSA.....	51
Figura 10: Difractogramas de raios X das amostras de PPI-Cl com os surfactantes DBSNa e DBSA.....	51
Figura 11: Curvas TG das amostras de PPI-Cl e PPI-SO ₄ sintetizadas, obtidas em atmosfera de ar e de nitrogênio.....	56
Figura 12: Curvas TG do PPI com diferentes oxidantes e surfactantes (a) e ampliação das curvas, na região de início da degradação (b), em atmosfera de ar	57

Figura 13: Curvas de DSC das amostras de PPI-SO ₄ com e sem os surfactantes DBSNa e DBSA, em atmosfera de ar	59
Figura 14: Curvas de DSC das amostras de PPI-Cl com e sem os surfactantes DBSNa e DBSA em, atmosfera de ar	60
Figura 15: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das amostras de PPI com diferentes oxidantes: (a) PPI-SO ₄ e (b) PPI-Cl, com ampliação de 5000x.....	61
Figura 16: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra PPI-01 (PPI-SO ₄ -DBSNa), com diferentes ampliações: (a) 2500x, (b) 5000x e (c) 10000x	61
Figura 17: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra PPI-02 (PPI-Cl-DBSNa), com diferentes ampliações: (a) 5000x e (b) 10000x.....	62
Figura 18: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra de PPI-03 (PPI-SO ₄ -DBSA), com diferentes ampliações: (a) 2500x, (b) 5000x e (c) 10000x	63
Figura 19: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra PPI-04 (PPI-Cl-DBSA), com diferentes ampliações: (a) 5000x e (b) 10000x.....	64
Figura 20: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das blendas com 1% de PPI em resina epóxi: (a) PPI-Cl, (b) PPI-SO ₄ , (c) PPI-SO ₄ -DBSNa, (d) PPI-Cl-DBSNa, (e) PPI-SO ₄ -DBSA e (f) PPI-Cl-DBSA (3000x)	66
Figura 21: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das blendas com 10% de PPI em resina epóxi: (a) PPI-Cl, (b) PPI-SO ₄ , (c) PPI-SO ₄ -DBSNa, (d) PPI-Cl-DBSNa, (e) PPI-SO ₄ -DBSA e (f) PPI-Cl-DBSA (3000x).	67
Figura 22: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das blendas com 20% de PPI em resina epóxi: (a) PPI-Cl, (b) PPI-SO ₄ , (c) PPI-SO ₄ -DBSNa, (d) PPI-Cl-DBSNa, (e) PPI-SO ₄ -DBSA e (f) PPI-Cl-DBSA (3000x)	68

Figura 23: Curvas de refletividade em função da frequência das amostras de blendas de PPI, com 3,0 mm de espessura. (a) PPI-SO₄-DBSNa (PPI-01), (b) PPI-Cl-DBSNa (PPI-02), (c) PPI-SO₄-DBSA (PPI-03) e (d) PPI-Cl-DBSA (PPI-04) (3000x).....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais polímeros condutores elétricos	25
Tabela 2: Parâmetros experimentais utilizados nas diferentes rotas de síntese do PPI	38
Tabela 3: Amostras de blendas PPI/resina epóxi obtidas.....	40
Tabela 4: Comparação das posições (em cm^{-1}) das principais absorções das amostras de PPI sintetizadas.....	47
Tabela 5: Tabela com os ângulos dos picos mais intensos e a largura a meia altura dos difratogramas de Raios X das amostras de PPI.....	50
Tabela 6: Condutividade elétrica das amostras de PPI sintetizadas com diferentes oxidantes e surfactantes aniônicos	52
Tabela 7: Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas das diferentes amostras de PPI sintetizadas neste estudo	54

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

σ – condutividade elétrica

ρ – resistividade elétrica

ϵ – permissividade

μ^* – permeabilidade magnética complexa

ϵ^* – permissividade elétrica complexa

μ' – componente real da permeabilidade magnética (relacionada com a energia armazenada)

ϵ' – componente real da permissividade elétrica (relacionada com a energia armazenada)

μ'' – componente imaginária da permeabilidade magnética (relacionada com perda de energia)

ϵ'' – componente imaginária da permissividade elétrica (relacionada com perda de energia)

j – constante imaginária complexa

DBSNa – dodecilbenzenosulfonato de sódio

DBSA – ácido dodecilbenzenosulfônico

FeCl₃ – cloreto de ferro III

Fe₂(SO₄)₃ – sulfato de ferro III

PPi – polipirrol

PPi-01 – polipirrol obtido pela síntese com oxidante sulfato de ferro III e o surfactante DBSNa

PPi-02 – polipirrol obtido pela síntese com oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSNa

PPi-03 – polipirrol obtido pela síntese com oxidante sulfato de ferro III e o surfactante DBSA

PPi-04 – polipirrol obtido pela síntese com oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSA

PPi-Cl – polipirrol obtido pela síntese com oxidante cloreto de ferro III

PPi-SO₄ – polipirrol obtido pela síntese com oxidante sulfato de ferro III

PPi-01-1%/epóxi – 1% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III e o surfactante DBSNa adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-01-10%/epóxi – 10% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III e o DBSNa adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-01-20%/epóxi – 20% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III e o surfactante DBSNa adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-02-1%/epóxi – 1% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSNa adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-02-10%/epóxi – 10% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSNa adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-02-20%/epóxi – 20% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSNa adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-03-1%/epóxi – 1% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III e o surfactante DBSA adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-03-10%/epóxi – 10% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III e o surfactante DBSA adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-03-20%/epóxi – 20% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III e o surfactante DBSA adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-04-1%/epóxi – 1% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSA adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-04-10%/epóxi – 10% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSA adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-04-20%/epóxi – 20% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III e o surfactante DBSA adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-Cl-1%/epóxi – 1% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-Cl-10%/epóxi – 10% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-Cl-20%/epóxi – 20% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante cloreto de ferro III adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-SO₄-1%/epóxi – 1% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-SO₄-10%/epóxi – 10% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III adicionado na matriz de resina epóxi

PPi-SO₄-20%/epóxi – 20% do polipirrol obtido pela síntese com o oxidante sulfato de ferro III adicionado na matriz de resina epóxi

EMI – interferência eletromagnética

TG – termogravimetria

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Fourier transform infrared Nicolet

GHz – gigahertz

i – corrente elétrica

V – tensão aplicada

S – distância entre as pontas metálicas do dispositivo de medidas de condutividade elétrica

LED – diodos emissores de luz

MARE – Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

mL – mililitro

mm – milímetro

C=C – ligações duplas

h – hora

°C – grau Celsius

g – grama

cm – centímetros

n – número de repetição em uma molécula de polímero

mg – miligrama

PCI – polímeros condutores intrínsecos

$S.cm^{-1}$ – unidade de condutividade elétrica

RPM – rotação por minuto

TGA – análise termogravimétrica

μm – micrometro

$d(0.1)$ – 10% do volume total da amostra tem diâmetro médio de partícula abaixo de um determinado valor.

$d(0.5)$ – 50% do volume total da amostra tem diâmetro médio de partícula abaixo de um determinado valor (mediana).

$d(0.9)$ – 90% do volume total da amostra tem diâmetro médio de partícula abaixo de um determinado valor.

$D[4,3]$ – diâmetro médio equivalente a uma esfera de mesmo volume.

AMR – Divisão de Materiais

IAE – Instituto de Aeronáutica e Espaço

DCTA – Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial

AQI – Divisão de Química

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAS – Laboratório de Sensores e Materiais

DTMA – análise térmica dinâmico-mecânica

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, dispõe-se de uma gama enorme de tipos de polímeros utilizados para os mais diversos fins. Uma das propriedades mais conhecidas desses materiais é o isolamento elétrico, por isso são tão largamente utilizados para o recobrimento de fios elétricos, por exemplo. A partir da década de 70 uma outra classe de polímeros orgânicos despertou a atenção de vários pesquisadores, devido à sua propriedade de conduzir corrente elétrica. Dentre esses podem-se citar: o poliacetileno (PAC) e o poli(p-fenileno) e alguns outros envolvendo monômeros heterocíclicos, como o polipirrol (PPI), o politiofeno e a polianilina. Atualmente a condutividade dos polímeros tem sido estudada com atenção, devido ao valor do seu potencial de aplicação em microeletrônicos, microsistemas, aplicação biomédica, sensores óticos e biosensores, dentre esses polímeros podem-se citar: o poliacetileno (PAC) e o poli(p-fenileno) e alguns outros envolvendo monômeros heterocíclicos, como o polipirrol (PPI), o politiofeno e a polianilina a síntese e propriedades desses polímeros condutores, tem sido estudada, comparando a condutividade desses polímeros o PPI possui uma alta condutividade e estabilidade (1). O interesse na preparação e na caracterização desses polímeros é crescente como menciona a literatura (2), visando, principalmente, a substituição de metais. Isto se deve ao fato dessa classe de polímeros, denominada de polímeros condutores intrínsecos (PCIs) apresentarem baixa massa molar, baixo custo, facilidade de síntese e relativa estabilidade ambiental. No entanto, apresentam certas limitações, como propriedades mecânicas relativamente inferiores às apresentadas pelos polímeros convencionais, além de ser de mais difícil processamento.

Já no final da década de 80, após um período de queda nas pesquisas com polímeros condutores, causada pelo difícil entendimento de como se daria a condutividade elétrica através da estrutura química desses materiais, alguns pesquisadores desenvolveram novas técnicas de síntese, solucionando em parte as dificuldades detectadas inicialmente (3). Assim, os desenvolvimentos científico e tecnológico dos polímeros condutores teve um novo impulso.

Um obstáculo para um maior avanço no desenvolvimento de certos polímeros condutores é a dificuldade de entender os mecanismos relacionados ao transporte de corrente elétrica. Poucos trabalhos abordam o tema transporte de cargas de maneira detalhada. Sabe-se, no entanto, que esses polímeros apresentam sistemas π conjugados, com ligações simples e duplas alternadas na cadeia principal. Uma forma de alavancar estudos nessa área é contribuir para novas aplicações, por meio do entendimento da relação entre estruturas químicas e propriedades elétricas, e melhor avaliar os fatores que influenciam na estabilidade ambiental desses materiais.

Dentre os polímeros heterocíclicos condutores, o PPI passou a ser pesquisado por apresentar elevada condutividade elétrica, boa estabilidade ambiental e facilidade de síntese. Dias *et al.* (2) estudaram a síntese eletroquímica do PPI e Kanazawa *et al.* (4) produziram filmes de PPI por meio da síntese química. No entanto, os polímeros obtidos apresentavam pobres propriedades mecânicas, levando a estudos de sua incorporação em outras matrizes poliméricas, de modo a melhorar o seu desempenho mecânico (2).

1.1 Objetivo do trabalho

Este trabalho tem como objetivos estudar a obtenção do polímero condutor polipirrol via síntese química, pelo uso de diferentes oxidantes ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3) e surfactantes (dodecilbenzenosulfonato de sódio – DBSNa e ácido dodecilbenzenosulfônico – DBSA) e avaliar as suas características físico-químicas e o desempenho de suas blendas com resina epóxi, como materiais absorvedores de radiação eletromagnética, na banda X (8 a 12 GHz).

Para atingir estes objetivos, este estudo tem como metas:

- (i) sintetizar amostras de PPI via rota química;
- (ii) avaliar a morfologia e as propriedades físico-químicas do polipirrol sintetizado em função dos oxidantes e surfactantes utilizados;
- (iii) preparar blendas do PPI sintetizado com resina epóxi comercial, e

- (iv) correlacionar as características avaliadas do PPI com o seu desempenho na atenuação de micro-ondas na banda X.

1.2 Estrutura do trabalho

Esta tese contém, além deste capítulo, mais quatro capítulos, como descrito a seguir.

No Capítulo 2 estão apresentados alguns conceitos a respeito dos principais assuntos abordados no desenvolvimento deste trabalho, com destaque para os temas relativos a MARE e PPI.

No Capítulo 3 estão descritos os materiais e métodos para a obtenção do PPI e suas blendas com resina epóxi, juntamente com as técnicas de caracterização utilizadas. As técnicas envolvidas foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X, análises térmicas (termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)), além de medidas de granulometria, condutividade elétrica (σ) e refletividade na banda X do espectro eletromagnético.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões desta tese. Os efeitos dos oxidantes e surfactantes, utilizados na síntese química, nas propriedades físico-químicas dos PPI obtidos e nas blendas formuladas com resina epóxi são correlacionados.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e os Capítulos 6 e 7 mostram as sugestões para trabalhos futuros e as referências que apoiaram a realização deste estudo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros condutores intrínsecos

Um histórico sobre a tecnologia de polímeros evidencia, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais importantes desses materiais sintéticos é a possibilidade de se comportarem como excelentes isolantes elétricos, tanto em altas frequências (de Hz a GHz), quanto em voltagens elevadas. No entanto, nos últimos anos, uma outra classe de polímeros orgânicos tem sido estudada, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade.

Os membros dessa outra classe de materiais, chamados de Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) ou “polímeros conjugados”, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia (5).

No início dos anos 70, Shirakawa e Ikeda (6,7) demonstraram a possibilidade de se preparar filmes autossuportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras, que atraiu pouco interesse até 1977. Já, o trabalho realizado por MacDiarmid *et al.* (8) mostrou que, tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade elétrica desse polímero em até 13 ordens de grandeza. Apesar do poliacetileno ter sido o primeiro polímero condutor sintetizado, suas instabilidades térmica e ambiental motivaram novos trabalhos de pesquisa na busca de polímeros que superassem essas limitações. A maior contribuição nessa área da química, em particular dos polímeros condutores, deu-se em 2000, quando MacDiarmid, Heeger e Shirakawa ganharam o prêmio Nobel de Química pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores (9).

Os PICs são também denominados de metais sintéticos, por combinarem algumas das propriedades mecânicas, processabilidade e massa específica dos polímeros convencionais, com os comportamentos elétrico, óptico e magnético dos metais e semicondutores inorgânicos. O principal interesse evidente nessa área é a idéia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas e as massas específicas dos polímeros (10).

Os PCIs têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta, tanto pela importância científica, como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas (11,12), dentre as quais se destacam baterias recarregáveis (13), sensores químicos, térmicos e biológicos, músculos artificiais (14), transdutor para robótica, dispositivos eletrocromáticos, capacitores (15), revestimentos antiestáticos, proteção contra interferência eletromagnética (16,17), diodos emissores de luz flexíveis (LED), materiais absorvedores de radiação eletromagnética (18) e colas condutoras (19). Essa vasta potencialidade de aplicações industriais deve-se à extensa versatilidade química que os PICs apresentam.

Dependendo da aplicação tecnológica, os PCIs precisam evidenciar certas propriedades, que podem ser classificadas de acordo com:

- (i) a condutividade elétrica do polímero condutor puro ou de sua blenda com um polímero convencional, visando aplicações em diodos emissores de luz (20-26), filmes para dissipação de carga estática (27,28), blindagem eletromagnética (29,30);
- (ii) as propriedades eletroquímicas de oxi-redução do polímero, visando usos em janelas eletrocromáticas (31,32), capacitores (15,33), dispositivos para armazenamento de energia (34-37) e músculos artificiais (14);
- (iii) a formação de estados excitados no polímero, aplicáveis em componentes de dispositivos para óptica não-linear (38-40), e
- (iv) a morfologia/microestrutura do polímero para aplicações em sensores químicos (41-43) e catálise (44), por exemplo.

Há algumas décadas, as aplicações dos PCIs (polianilina, polipirrol, politiofeno, entre outros) apresentavam grandes dificuldades, devido à sua baixa processabilidade, inadequadas

propriedades mecânicas em aplicações para produtos comerciais e a baixa solubilidade em solventes comuns (45,46).

Nesse sentido, alguns avanços foram alcançados na processabilidade dos polímeros condutores, principalmente da polianilina, devido ao desenvolvimento de métodos, que permitiram a solubilização dessa classe de polímeros em uma vasta variedade de solventes comumente utilizados na preparação de polímeros comerciais (47, 48)

(i) utilização de ácidos protônicos funcionalizados, por exemplo, os ácidos toluenosulfônico (TSA), dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e *d,l*-canforsulfônico (CSA), que formam complexos com o polímero condutor e promovem, ao mesmo tempo, a dopagem e a solubilização dos PCIs em vários solventes orgânicos, e

(ii) síntese e preparação, via rotas de polimerização química ou eletroquímica, de derivados dos PCIs, obtendo-se copolímeros, tais como: poli(pirrol-*n*-metilpirrol), poli(pirroltiofeno), poli(*o*-metoxianilina), poli(*o*-etoxianilina), poli(anilina-*o*-anisidina), entre outros (49-53). Os derivados dos PCIs apresentam propriedades físicas semelhantes às de seus precursores, porém com uma maior solubilidade em solventes comuns.

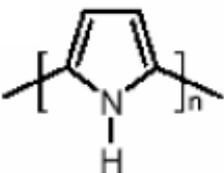
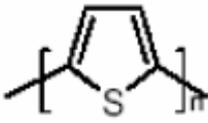
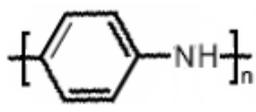
Os aspectos morfológicos dos PICs são geralmente determinados pelas condições particulares de cada síntese e processamento do polímero. Vale ressaltar que morfologia é um termo genérico, que engloba vários níveis de estruturas em um material no estado sólido, incluindo conformação da cadeia molecular, configuração intermolecular cadeia-cadeia, grau de ordem e cristalinidade⁵⁴.

Nem todos os polímeros podem ser considerados potencialmente condutores elétricos, pois existem pré-requisitos a ser atendidos, como possuírem portadores de carga (elétrons ou buracos) intrínsecos ou extrínsecos (usando dopagem) e apresentarem em sua estrutura química um sistema

de orbitais moleculares que possa se superpor, para permitir a mobilidade do portador de carga ao longo da cadeia da macromolécula do polímero.

Os PICs elétricos são aqueles que podem conduzir corrente elétrica e apresentam um sistema de ligações π conjugadas, com ligações simples e duplas alternadas na cadeia polimérica, as quais podem estar fazendo parte de uma cadeia alifática, como no poliacetileno; de uma cadeia aromática, como no poli(p-fenileno) ou de um anel heterocíclico, como se observa no polipirrol, politiofeno e na polianilina (Tabela 1).

Tabela 1: Principais polímeros condutores elétricos. (55)

Polímero	Estrutura	Materiais dopantes	Condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$)
Poliacetileno	$(CH)_n$	I_2, Br_2, Li, AsF_5	10000
Polipirrol		BF_4, ClO_4^-	500-7500
Politiofeno		$BF_4, ClO_4^-, FeCl_4^-$	1000
Polifenileno		AsF_5, Li, K	1000
Polianilina		HCl	200

Segundo Lunardi e Bretas (55), o poliacetileno pode ser sintetizado por meio da passagem do monômero sobre a superfície de um catalisador. O poli(p-fenileno) pode ser produzido a partir do benzeno, por polimerização catiônica, com catalisador de $AlCl_3-CuCl_3$, a $35^\circ C$. No entanto, o

politiofeno pode ser sintetizado química e eletroquimicamente, como o PPI, que pode ser obtido por polimerização eletroquímica e oxidação simultânea com H_2SO_4 e, também, por polimerização química com agentes oxidantes como o $KMnO_4$ e o $FeCl_3$.

2.2 Polipirrol

De uma maneira geral, os polímeros vêm sendo amplamente utilizados, devido às suas vantagens em relação a outros materiais, como boa resistência mecânica, flexibilidade, estabilidade ambiental, baixo custo de produção, baixa massa específica e fáceis processamento e conformação. Com o objetivo de combinar essas características com boa condutividade elétrica é que se tem estudado amplamente os polímeros condutores. O efeito da condutividade e das propriedades eletrônicas do polipirrol dopado e desdopado vem sendo estudado por diferentes métodos (56).

O PPI é um dos polímeros condutores mais promissores, juntamente com a polianilina, para desenvolvimentos em diversas áreas. O PPI vem sendo intensamente estudado por apresentar as características de boa estabilidade química, facilidade de síntese, elevada condutividade elétrica, principalmente se forem utilizados dopantes, além de permitem a substituição por grupos radicais, que modificam suas propriedades elétricas e físicas (57).

O polipirrol é conhecido como polímero desde 1968, quando Dall'Olio (58) obteve um pó preto aderido à superfície de um eletrodo, ao eletrolisar uma solução de pirrol em ácido sulfúrico.

As cadeias poliméricas do PPI constituem-se de unidades aromáticas, ligadas por meio de átomos de carbono nas posições 2 e 5 do anel, embora existam evidências experimentais de ligações 2 e 4 (59), Figura 1.

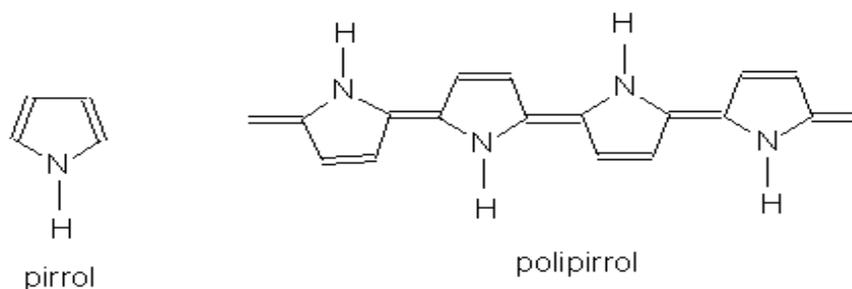


Figura 1: Estrutura química do pirrol e polipirrol (59).

O PPI passou a receber maior atenção a partir de 1979, quando Dias *et al.* (2) obtiveram um filme preto na eletrólise de uma solução de pirrol em acetonitrila e tetrafluorborato de tetrametil amônio. Além de obter uma elevada condutividade elétrica (100 S.cm^{-1}), os autores demonstraram que o material poderia ser ciclado repetidamente entre um estado oxidado condutor e um estado reduzido isolante, evidenciando um processo de oxi-redução entre a cadeia polimérica e o agente dopante. Desde então, a pesquisa com o PPI tem crescido continuamente (60).

O processo pelo qual polímeros como o PPI ou o PAC são levados a um estado de condução elétrica é chamado de “dopagem”. Contudo, nesses materiais esse processo difere daquele que ocorre em semicondutores inorgânicos, como o silício ou germânio. Para os materiais orgânicos poliméricos o processo de dopagem envolve a oxi-redução do sistema de elétrons π , sendo a integridade da cadeia polimérica mantida pelas ligações $\sigma_{\text{C-C}}$. No caso do PPI, o polímero neutro ou reduzido (isto é, sem carga) é convertido, por meio da oxidação das duplas ligações $\text{C}=\text{C}$, em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico e um contra-íon (agente dopante), sendo que o processo de dopagem ocorre simultaneamente à oxidação da cadeia (57). Outra característica deste processo é a alteração da conformação da macromolécula (61).

O monômero pirrol é um composto heterocíclico com cinco membros, com caráter aromático, devido aos elétrons π deslocalizados no anel. Quando comparado à anilina, apresenta basicidade muito fraca, sendo extremamente reativo, devido à elevada densidade eletrônica no anel. Por meio da protonação dos átomos de carbono do anel pirrol, são gerados cátions que formam oligômeros, levando à polimerização, como mostra a Figura 2.

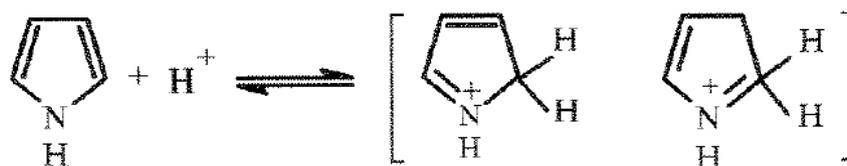


Figura 2: Protonação do polipirrol (62).

O PPI, bem como outros polímeros condutores, pode ser sintetizado por rotas química, eletroquímica ou fotoquímica. A rota química leva à formação de um pó preto, quando se coloca uma solução de pirrol em contato com uma solução de um agente oxidante, por exemplo, o FeCl_3 . Contudo, se as soluções forem de solventes imiscíveis, forma-se um filme polimérico na interface (63).

2.2.1 Síntese química do PPI

A polimerização química oxidativa é a rota mais utilizada, devido ao baixo custo dos reagentes e a possibilidade de formação de filmes condutores em maior escala. A partir dessa polimerização obtém-se um material na forma de pó preto finamente dividido, insolúvel, onde a condutividade elétrica encontra-se na faixa de 10^{-5} a $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$. Inserido neste tema, pode-se citar a obtenção de um pó escuro pelo uso do agente oxidante cloreto férrico (FeCl_3), com razão molar de $\text{Fe}^{+3}/\text{Pi}=2,25$, comumente usado por ser de fácil manipulação, e que resulta em materiais com boa condutividade elétrica e elevados rendimentos de síntese (64).

A preparação química do PPI em soluções aquosa, geralmente usa-se (FeCl_3), como oxidante, e vem sendo utilizada em sua síntese surfactantes aniônicos como DBSNa, DBSA entre outros onde esses aceleram o seu processo de polimerização, contribuem para um alto valor na sua condutividade elétrica, e tem mostrado um alto valor térmico em ar 125°C , o monômero pirrol é dissolvido dentro da micela do surfactante por ter características hidrofóbicas similar a da micela (65).

Com duração aproximada de 8 horas, a síntese é caracterizada pela formação de um precipitado coloidal negro, que em uma etapa posterior é recuperado por filtração, lavado com água destilada para retirar excesso de monômero e catalisador e, finalmente, secado a vácuo a 60°C .

Nenhuma regra geral tem sido usada na polimerização química, porém sabe-se que parcialmente o tipo de agente oxidante, solvente, razão molar inicial entre o pirrol e o oxidante e a temperatura, desempenham importante papel na condutividade elétrica do PPI sintetizado. Jones e

Been (66) propõem um mecanismo para a síntese química do polipirrol, na presença de ácidos fortes como iniciadores, como mostra a Figura 3.

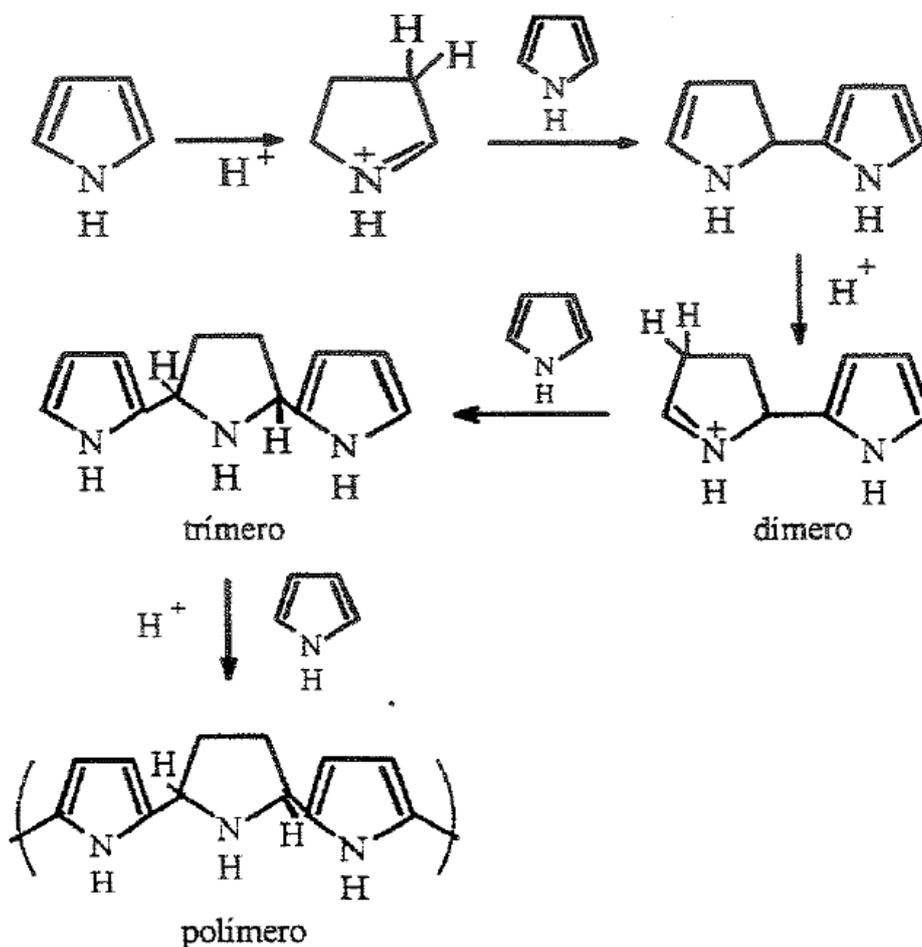


Figura 3: Mecanismo de síntese química do polipirrol (66).

2.2.2 Síntese eletroquímica do PPI

Dentre os polímeros condutores, o PPI é o de mais fácil preparação por síntese eletroquímica (16,58). Utilizando-se ácido sulfúrico como eletrólito pode-se produzir um filme depositado em um anodo de platina, com condutividade elétrica de 8 S.cm^{-1} .

Diaz *et al.* (2) por meio da modificação da técnica de Dall'Olio (58), obtiveram filmes sobre a superfície de um eletrodo de platina em uma célula de dois eletrodos contendo BF_4 como eletrólito. O material sintetizado apresentou condutividade elétrica entre 10 e 100 S.cm^{-1} e boa estabilidade sob condições eletroquímicas.

A polimerização eletroquímica geralmente ocorre pela dissolução do pirrol em um solvente adequado e na presença de um eletrólito. Alguns eletrólitos usados nessa técnica apresentam como contra-íons: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- , SO_4^- , entre outros. Outra vantagem dessa rota de síntese reside no fato de que a forma condutiva do PPI é gerada diretamente, uma vez que os contra-íons do eletrólito são incorporados diretamente no material durante a síntese. Esse processo pode ser conduzido potenciostaticamente (voltagem constante) ou galvanostaticamente (corrente constante). O filme é formado homogeneamente no ânodo e pode ser removido facilmente. A Figura 4 ilustra o mecanismo de formação de PPI por rota eletroquímica(64).

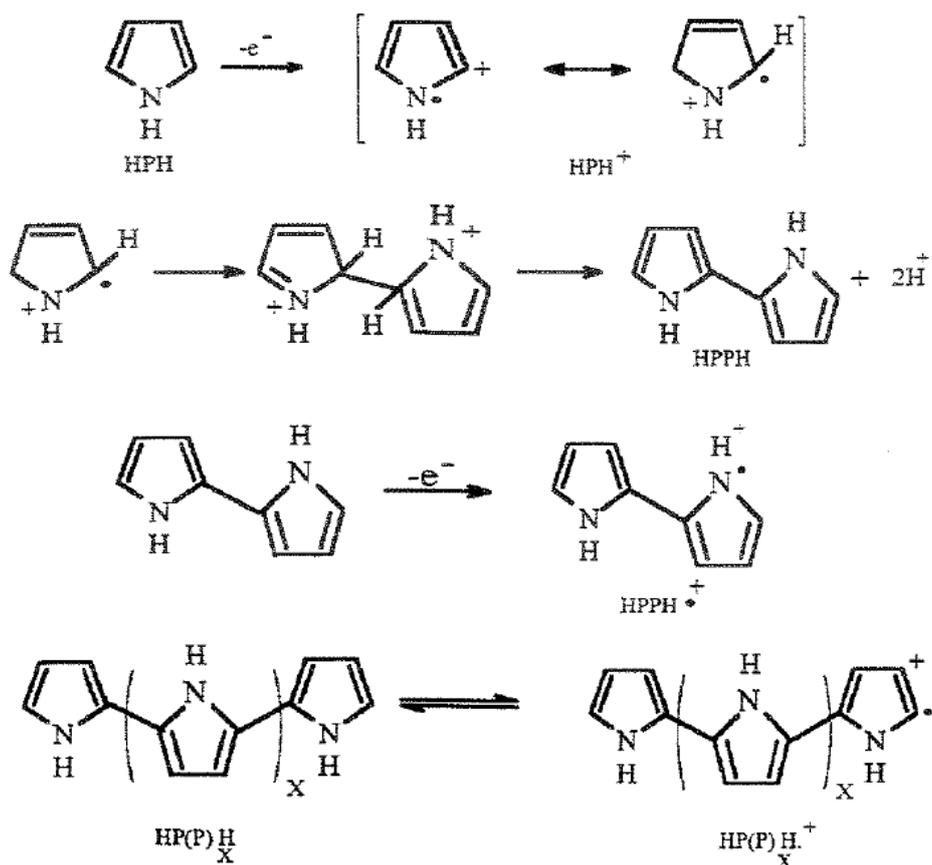


Figura 4: Mecanismo de formação do polipirrol via síntese eletroquímica (64).

Presume-se que o mecanismo de polimerização eletroquímica do pirrol ocorra via radicalar catiônica do monômero, que então reage com um segundo radical catiônico para dar um dímero pela eliminação de dois prótons. Sob a aplicação de um potencial necessário para oxidar o

monômero, o dímero ou oligômeros maiores também são oxidados e, assim, reagem com o radical catiônico do monômero, resultando na cadeia do PPI. O crescimento da cadeia termina quando o radical catiônico da cadeia polimérica torna-se muito reativo, ou quando o final reativo fica estericamente bloqueado pela etapa seguinte da reação, como mostra a Figura 4 (64).

2.3 Blendas de polímeros condutores

O termo blendas poliméricas é utilizado para designar os materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros (67,68). A utilização e a combinação de polímeros com propriedades já conhecidas e desejadas é realizada para a obtenção de novos materiais, que apresentem um sinergismo das propriedades dos seus constituintes. Esse procedimento tem sido ainda objeto de grande investigação científica, devido à sua significativa importância tecnológica, comercial e econômica nesta área.

A obtenção e a classificação das blendas estão diretamente ligadas a alguns fatores importantes como o equilíbrio, o comportamento interfacial e as interações físicas e químicas entre os componentes e suas morfologias (67,69). As blendas podem ser classificadas como:

- (i) miscíveis – quando ocorre a formação de uma única fase (ao nível molecular) com a mistura dos polímeros, e
- (ii) imiscíveis – quando há a formação de duas ou mais fases distintas, dependendo do número de polímeros utilizados (70).

A utilização direta dos PICs para determinadas aplicações comerciais encontra-se ainda restrita devido, principalmente, às dificuldades de processamento e aos inadequados valores de propriedades mecânicas (70,71). Apesar de vários trabalhos na literatura abordarem a solubilidade dos polímeros condutores, pelo uso de ácidos protônicos funcionalizados e solventes específicos (47,72), o inconveniente da evaporação desses solventes ainda é considerado um grande problema tecnológico e, principalmente, ambiental.

Uma das maneiras utilizadas para se obter materiais condutores com propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais é a preparação de blendas e/ou compósitos com polímeros isolantes (73). A utilização de blendas e compósitos de PICs com polímeros isolantes permite obter materiais condutores com propriedades mecânicas, estabilidades química e térmica e processabilidade comparáveis às dos polímeros convencionais, para muitas aplicações tecnológicas (74).

Várias técnicas são utilizadas como: evaporação de solução que contém os componentes da mistura (74), polimerização do polímero condutor em uma matriz, sendo que esse pode ser preparado química (75,76) ou eletroquimicamente (77,78) ou por mistura mecânica, usando uma câmara de mistura tipo Brabender ou extrusoras (72).

2.3.1 Blendas com polipirrol obtidas quimicamente

Um dos primeiros trabalhos envolvendo preparação química do polipirrol em uma matriz isolante é o de Bjorklund *et al.* (79), que embeberam papel em uma solução aquosa de FeCl_3 , seguida do contato com pirrol. A condutividade elétrica do papel impregnado com polipirrol foi de 2 S.cm^{-1} e suas propriedades apresentaram-se similares às dos compósitos de polímero-negro de fumo, usados como revestimentos antiestáticos e blindagem contra interferência eletromagnética. Esse campo de aplicação é talvez o primeiro mercado real em larga escala para os PICs e blendas que os incluem em sua formulação.

As blendas com PICs apresentam algumas vantagens em relação aos condutores extrínsecos. Nos condutores extrínsecos é necessário controlar a velocidade de adição da carga e o fenômeno de agregação de partículas. Nesse caso, a condutividade elétrica é função da transferência eletrônica interpartículas e são necessárias significativas quantidades de carga (15-30% em massa) para alcançar níveis moderados de condutividade elétrica. Isso aumenta o custo e a densidade do produto final (79), sendo desvantagens diante de blendas com PICs.

A química de PCIs oferece uma vasta diversidade de métodos de obtenção e permite a sua incorporação em diferentes tipos de matrizes. Dependendo do método de preparação, o PCI é disperso uniformemente na matriz, podendo ocorrer transferência eletrônica inter e intracadeias. Um teor de apenas 2% em massa de PCI produz blendas com condutividade elétrica de 1 S.cm^{-1} sem indicação de um limiar de percolação (57).

Nos últimos anos, o número de patentes que trata da preparação de blendas contendo polipirrol (obtido quimicamente) com finalidades antiestáticas e de blindagem eletromagnética cresceu significativamente. O método típico de síntese consiste em incorporar um agente oxidante (normalmente FeCl_3) em polímeros acrílicos, copolímeros de etilenopropileno, resinas de melamina, poli(cloreto de vinila), poli(acetato de vinila), nylon e poliéster. As matrizes são posteriormente tratadas com pirrol (57).

2.4 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)

Com os acelerados desenvolvimentos tecnológico e industrial na área de eletrônica e, principalmente, de telecomunicações, os mais diversos tipos de produtos, como equipamentos de entretenimento, dispositivos eletrônicos portáteis, computadores de mesa e portáteis, supercomputadores, celulares e antenas de transmissão de sinais na faixa de micro-ondas, estão cada vez mais difundidos e presentes na vida cotidiana (54). Esses equipamentos utilizam os mais diversos tipos de materiais, com propriedades elétricas que vão desde isolantes a condutores, abrangendo praticamente todo o espectro de condutividade elétrica. Os materiais condutores são utilizados extensivamente, como interconexões de circuitos integrados e para blindagem contra interferência de radiação eletromagnética (EMI). Os isolantes, como os polímeros em geral, são usados para encapsular alguns componentes e para embalar os equipamentos. Já os semicondutores são utilizados nos próprios componentes dos circuitos eletrônicos e, também, na proteção contra descargas eletrostáticas e na absorção da radiação eletromagnética espúria gerada nos equipamentos eletrônicos (54).

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética são assim denominados por possuírem propriedades físico-químicas que lhes permitem converter a energia de uma onda eletromagnética em calor, envolvendo, para isso, a excitação da estrutura molecular via vibração de moléculas e inversão de spin de materiais magnéticos. Podem-se citar como centros absorvedores de radiação alguns materiais carbonosos (por exemplo, o negro de fumo), óxidos cerâmicos (ferritas e ferro carbonila) e, mais recentemente, os polímeros condutores (80,81).

Atualmente, com os acelerados desenvolvimentos industrial e tecnológico, principalmente na área de telecomunicações, os materiais absorvedores de radiação eletromagnética vêm sendo empregados em inúmeras aplicações, podendo-se citar como principais ou mais usuais (82): sistemas de segurança interna de aeronaves, blindagem de radiação danosa em celulares, antenas de alto desempenho, segurança de fornos de micro-ondas e na confecção de válvulas cardíacas com proteção eletromagnética.

Os MARE são baseados na combinação de compostos com características magnéticas e/ou dielétricas particulares. Podem ser divididos naqueles que absorvem o campo magnético ou o campo elétrico ou a combinação de ambos, denominados materiais absorvedores híbridos.

O uso de materiais dielétricos obtidos pela dispersão de cargas condutoras (negro de fumo, grafite ou fibras metálicas, por exemplo) requer o controle das condições de preparação. A dispersão da carga na matriz é a principal variável, a qual pode mudar as propriedades finais do material, devido às diferentes formas de agregação das partículas, sendo que a função das partículas condutoras está associada ao controle de transferência eletrônica interpartículas (83).

Outro fator muito importante para a obtenção de materiais absorvedores de radiação é a massa específica do material. Materiais obtidos pela adição de cargas inorgânicas possuem, geralmente, maiores valores de massa específica que os obtidos com os PCIs.

Kathirgamanathan (84) preparou materiais absorvedores de micro-ondas aplicando polímeros condutores como adesivo entre as camadas de termoplásticos. Já, Olmedo *et al.* (83) estudaram alguns tipos de blendas de polímeros condutores, polipirrol, politiofenos e polianilina,

em diferentes substratos (matrizes poliméricas), para aplicação como MARE. Esses autores verificaram que as propriedades de reflexão da onda incidente pelas blendas de polipirrol/PVC são similares às de um material magnético granular (dispersão do pó de ferro carbonila em um elastômero), porém com um ganho significativo na redução da massa/área (a gramatura da blanda é de $2,6 \text{ kg.cm}^{-2}$ e a do material magnético granular de $5,0 \text{ kg.cm}^{-2}$). Substratos têxteis impregnados com polianilina também apresentam propriedades absorvedoras de micro-ondas em frequências específicas (85). Também constataram a dependência e a variação da permissividade relativa (ϵ_r' , ϵ_r'') com a frequência, para os polímeros condutores e também para as blendas desses materiais (83).

O mecanismo de atenuação da onda eletromagnética por absorvedores dielétricos está relacionado com a perda ôhmica de energia, e esta é consequência da condutividade elétrica do material e da corrente de deslocamento em função da frequência. Para os materiais magnéticos, o principal mecanismo é o alinhamento e a rotação de spins de magnetização dentro do domínio do material (86). A permeabilidade magnética complexa (μ^*) (Equação 2), e a permissividade complexa (ϵ^*) (Equação 3) são as constantes físicas que dominam o processo e as características de absorção ou de reflexão da radiação eletromagnética pelo material (86).

A permeabilidade magnética complexa (μ^*) é apresentada como:

$$\mu^* = \mu_r' - j\mu_r'' , \quad (2)$$

enquanto que, a permissividade complexa (ϵ^*) é dada por:

$$\epsilon^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' , \quad (3)$$

onde: as partes reais das grandezas μ_r' e ϵ_r' (o subíndice r refere-se à razão das referidas grandezas pelos valores de μ e ϵ no vácuo) estão relacionadas com a energia armazenada, enquanto que as partes imaginárias μ_r'' e ϵ_r'' com as perdas (80).

Apesar do menor número de trabalhos relatados na literatura sobre o estudo de polímeros condutores em absorvedores de radiação eletromagnética, quando comparados com MARE convencionais (ferritas, negro de fumo), muitos esforços em pesquisas têm sido realizados para a compreensão das propriedades de absorção em função da síntese (química e eletroquímica), tipo de dopante (ácidos orgânicos e inorgânicos), nível de dopagem e pH do meio reacional (81,87,88).

Como visto, a absorção da radiação eletromagnética por MARE contendo polímeros condutores intrínsecos pode variar significativamente, de acordo com os valores de ϵ e de condutividade elétrica em função da frequência. Esses absorvedores, por sua vez, dependem das características do polímero condutor utilizado como centro absorvedor, que podem variar com os processos de síntese (massa molar), de dopagem e tipos de dopantes. Assim, esse campo da ciência é uma área fértil para trabalhos de pesquisa e desenvolvimento, com promissoras possibilidades de contribuição na inovação tecnológica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados neste estudo, as rotas de síntese realizadas e as técnicas de caracterização adotadas na avaliação dos polímeros sintetizados e das blendas preparadas com o PPI obtido em resina epóxi comercial. Na caracterização foram avaliados aspectos morfológicos via análises de microscopia eletrônica de varredura, características estruturais, via medidas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X, comportamento térmico e propriedades eletromagnéticas, referentes à atenuação de micro-ondas.

3.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste estudo foram:

- pirrol (C_4H_5N), Fluka com 97% de pureza (CG);
- dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSNa) ($C_{18}H_{29}NaO_3S$), Fluka, com 80% (CH);
- ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) ($C_{18}H_{30}O_3S$), Fluka, com 90% de pureza.
- sulfato de ferro III ou sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$) p.a., Vetec, com 22% de teor mínimo de ferro;
- cloreto de ferro III ou cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) p.a., Vetec, com teor de ferro entre 97 e 100%;
- resina epóxi araldite[®], profissional, disponível comercialmente.

3.2 Metodologia de síntese

A síntese química do PPI neste estudo foi realizada sob duas diferentes rotas. A primeira foi conduzida pelo uso de dois oxidantes diferentes ($FeCl_3$ e $Fe_2(SO_4)_3$) e a segunda rota fez uso dos mesmos oxidantes, mas acrescentou dois diferentes surfactantes, DBSNa e DBSA, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros experimentais utilizados nas diferentes rotas de síntese do PPI.

Monômero	Oxidante	Surfactante	Nomenclaturas
Pirrol	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	DBSNa	PPi-SO ₄ -DBSNa (PPi-01)
Pirrol	FeCl_3	DBSNa	PPi-Cl-DBSNa (PPi-02)
Pirrol	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	DBSA	PPi-SO ₄ -DBSA (PPi-03)
Pirrol	FeCl_3	DBSA	PPi-Cl-DBSA (PPi-04)
Pirrol	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-	PPi-SO₄
Pirrol	FeCl_3	-	PPi-Cl

3.2.1 Síntese química do polipirrol: PPI-Cl e PPI-SO₄

O polipirrol foi sintetizado quimicamente pela oxidação do monômero pirrol pelos oxidantes FeCl_3 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, em dois diferentes procedimentos de síntese. Duas soluções aquosas dos referidos oxidantes foram preparadas, a primeira 0,1 mol de FeCl_3 (16,2 g) e a segunda com 0,06 mol de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (20 g), ambas massas dissolvidas em 200 mL de água destilada, em um balão volumétrico. A mistura de pirrol e solução oxidante foi realizada em um erlenmeyer sob agitação constante de um agitador mecânico, com velocidade de 1500 RPM. Para este procedimento, 0,05 mol (3,45 mL) do monômero pirrol foram dispersados primeiramente em 50 mL de água destilada e introduzidos, gota a gota, na solução de oxidante já sob agitação. A reação química de polimerização foi realizada por um período de 4 h à temperatura ambiente, com agitação constante. O precipitado de PPI foi filtrado e lavado com água destilada. O pó preto de PPI foi secado em uma estufa a vácuo, a 50°C, por um período de 16 h.

3.2.2 Preparação química de polipirrol com surfactantes

As soluções aquosas dos oxidantes, 0,05 mol de FeCl_3 (8,13 g) e 0,025 mol de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (10 g), foram preparadas pela dissolução das referidas substâncias em 100 mL de água destilada, pelo uso de um balão volumétrico. As soluções dos surfactantes DBSNa (0,01 mol - 1,74 g) e DBSA (0,01 mol - 1,63 g) foram obtidas pela dissolução em 50 mL de água destilada. A mistura das soluções de oxidantes e surfactantes foi realizada em erlenmeyer, de acordo com as combinações apresentadas na Tabela 2, sob agitação mecânica constante, à velocidade de 1500 RPM, por 15 min. O monômero pirrol, 0,075 mol (5,2 mL) foi dispersado primeiramente em 25 mL de água destilada e, então, introduzido gota a gota, na solução de oxidante/surfactante que se encontrava sob agitação mecânica. A reação de polimerização foi realizada pelo período de 4 h, à temperatura ambiente, com agitação constante. O precipitado de PPI obtido foi filtrado e lavado com água destilada. O pó preto de PPI foi secado em estufa a vácuo, a 50°C, por um período de 16 h. Os parâmetros de síntese utilizados estão descritos na Tabela 2.

3.3 Preparação das blendas polipirrol/epóxi

A preparação das blendas PPI/resina epóxi foi executada variando-se a proporção do polímero condutor (1, 10 e 20% em massa) na resina (4,0 g). Em seguida, essa mistura foi homogeneizada manualmente por, aproximadamente, 2 min e vertida em moldes de alumínio, variando-se as espessuras dos corpos-de-prova de 0,5 a 4,0 mm, com incrementos de 0,5 mm. A cura da resina ocorreu em estufa à temperatura de, aproximadamente, 60°C, por 24 h. A Tabela 3 relaciona as amostras de blendas preparadas e os códigos de identificação utilizados. A porcentagem do código refere-se à quantidade em massa do polímero condutor na blenda.

Tabela 3: Amostras de blendas PPI/resina epóxi obtidas.

Polímero	Matriz	Blendas
PPI-01	Epóxi	PPI-01-1%/Epóxi
		PPI-01-10%/Epóxi
		PPI-01-20%/Epóxi
PPI-02	Epóxi	PPI-02-1%/Epóxi
		PPI-02-10%/Epóxi
		PPI-02-20%/Epóxi
PPI-03	Epóxi	PPI-03-1%/Epóxi
		PPI-03-10%/Epóxi
		PPI-03-20%/Epóxi
PPI-04	Epóxi	PPI-04-1%/Epóxi
		PPI-04-10%/Epóxi
		PPI-04-20%/Epóxi
PPI-SO ₄	Epóxi	PPI-SO ₄ -1%/Epóxi
		PPI-SO ₄ -10%/Epóxi
		PPI-SO ₄ -20%/Epóxi
PPI-Cl	Epóxi	PPI-Cl-1%/Epóxi
		PPI-Cl-10%/Epóxi
		PPI-Cl-20%/Epóxi

3.4 Caracterização

A seguir, são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste estudo e os parâmetros de análise utilizados.

3.4.1 FTIR

As análises dos PPI sintetizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas pelo uso da técnica de pastilha de KBr na proporção 0,4:400 mg, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 2000 com

transformada de Fourier, na região de 550-4000 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas no Laboratório Instrumental da Divisão de Química (AQI)/IAE/DCTA.

3.4.2 Análises por difração de raios X

Os PPI foram caracterizados quanto à sua cristalinidade utilizando-se um espectrofotômetro de difração de raios X da marca Philips, modelo PW 1830, com radiação monocromática de Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). As amostras foram analisadas na forma de pó, na Divisão de Materiais/IAE/DCTA.

3.4.3 Análises Térmicas (TGA e DSC)

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em triplicata, utilizando-se um equipamento da Perkin Elmer, Series Thermal Analysis System, modelo TGA Set e módulo DSC série Pyris, disponível na AMR/IAE/DCTA.

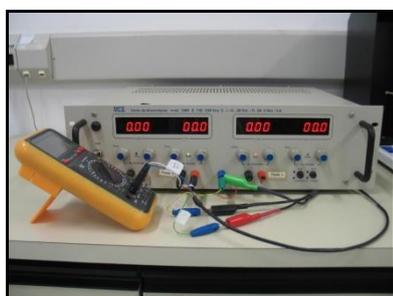
Todas as amostras de PPI e de PPI/epóxi foram analisadas por TGA nas seguintes condições: massa de amostra em torno de 10 mg, faixa de temperatura de 30 a 750°C, com razão de aquecimento de 10°C min^{-1} , em atmosferas de ar sintético e nitrogênio.

As amostras de PPI e PPI/epóxi foram analisadas por DSC nas seguintes condições: massa de amostra 5 mg; varredura dinâmica de 30 a 300°C, com razão de aquecimento de 10 °C. min^{-1} em atmosfera de nitrogênio e porta-amostra de alumínio hermeticamente fechado.

3.4.4 Medidas de condutividade elétrica

As amostras de PPI foram avaliadas quanto à sua condutividade elétrica utilizando-se o método de sonda de 4 pontas (88), com distância entre as pontas de 1,27 mm. Para isto, o material polimérico foi previamente macerado em um almofariz para uniformização do tamanho de partículas. Em seguida, o pó foi prensado em um molde, resultando em pastilhas de PPI com 13 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. A etapa de prensagem foi realizada com a carga de 5 t por um período de 3 min, para garantir a adequada compactação das pastilhas de PPI.

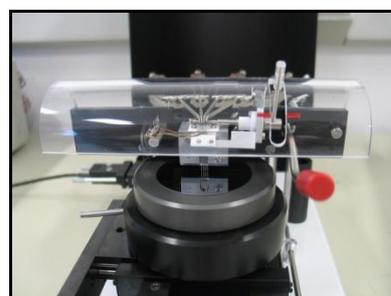
As medidas foram realizadas, em triplicata, pelo uso de um medidor de condutividade elétrica quatro pontas Cascade Microtech C4s-64, acoplado a uma fonte Keithley 236, um multímetro e um amperímetro, disponíveis na AMR/IAE/DCTA (Figura 5).



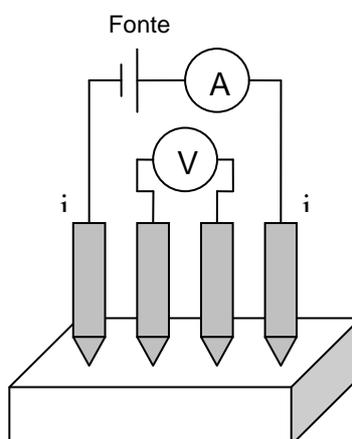
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5: Medidor de condutividade elétrica, composto por: (a) multímetro e amperímetro, (b) fonte Keithley 236, (c) medidor de condutividade elétrica quatro pontas Cascade Microtech C4s-64 e (d) esquema do contato da sonda com quatro pontas colineares e equidistantes posicionadas sobre uma amostra.

Geralmente, a sonda utilizada nas medidas consiste de quatro pontas de material condutor, como ouro, prata, tungstênio, germânio, dispostas em linha reta, colocadas equidistantes uma das outras (Figura 5d). Por essa técnica mede-se a condutividade elétrica superficial do material, mas se

a superfície e o volume forem suficientemente grandes, pode-se considerar o material como tendo volume semi-infinito (89).

Quando a sonda está em contato com a superfície do material, é fornecida uma corrente elétrica (i) através das pontas metálicas externas e a diferença de potencial (V) é medida pelas pontas internas.

A resistividade elétrica (ρ) é dada pela Equação 4:

$$\rho_e = (V/i).(2\pi.S) , \quad (4)$$

onde: V = tensão aplicada (V);

i = corrente (A), e

S = distância entre as pontas metálicas (cm).

A condutividade elétrica é obtida pelo inverso da resistividade (Equação 5):

$$\sigma = 1/\rho \quad (5)$$

Para que as medidas de resistividade elétrica sejam válidas, faz-se necessário observar alguns requisitos, como: a superfície na qual as pontas se apóiam deve ser plana e sem a presença de discontinuidades, como fendas ou rachaduras e o diâmetro de contato entre as pontas e o material deve ser pequeno, se comparado à distância entre as pontas.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização da textura das amostras de polímeros e das blendas foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pelo uso de um microscópio marca LEO, modelo 435 Vip, da Divisão de Materiais/IAE/DCTA.

As análises das amostras de PPI foram feitas em superfícies oriundas de fratura das pastilhas do pó do polímero, metalizadas com ouro. As amostras de blendas de PPI/epóxi curadas foram fraturadas em ambiente criogênico e, em seguida, também metalizadas com ouro.

3.4.6 Distribuição de partículas

A avaliação da distribuição de partículas das amostras foi feita pelo uso de um equipamento Mastersizer 2000, da Malvern Instruments, realizada na Divisão de Química do IAE/DCTA.

O método de análise granulométrica utilizado consiste em adicionar partículas do pó que se deseja caracterizar em um líquido, no qual o material particulado seja totalmente insolúvel. No caso do PPI, o líquido é água destilada. A mistura heterogênea de água destilada e PPI foi agitada em ultrassom para a desaglomeração das partículas e, em seguida, a suspensão foi colocada em um recipiente, que é iluminado por um feixe de raios laser. Um sistema de lentes do equipamento utilizado mede a distribuição dos tamanhos de partículas da amostra. As amostras, portanto, foram analisadas fornecendo o resultado de diâmetro médio de partícula e suas distribuições em porcentagem em volume. As análises foram realizadas em triplicata.

3.4.7 Medidas de refletividade com placa em guia de ondas retangular

Neste trabalho, as amostras de MARE obtidas foram também caracterizadas por meio de medidas eletromagnéticas de refletividade, em guia de ondas retangular, na faixa de frequências de 8 a 12 GHz (banda X), na Divisão de Materiais/IAE/DCTA. A caracterização eletromagnética realizada foi baseada na técnica de medidas de refletividade com placa metálica (placa plana de alumínio). O sistema de medidas utilizado é composto por um acoplador direcional na faixa de 8 a 12 GHz, marca Hewlett-Packard, modelo X752C, ligado a um analisador de rede escalar HP8757A e a um gerador de sinais sintetizado 83752A (Agilent), adaptado com cabos coaxiais de baixas perdas, da empresa Adam Russel e Suhner, adaptadores coaxiais de baixas perdas, da empresa Suhner e um microcomputador, com interface GPIB (*General Purpose Interface Bus*). A Figura 6

mostra vistas do trecho de guia de ondas utilizado e do esquema de montagem do sistema de medidas. Estas análises foram realizadas em triplicata.

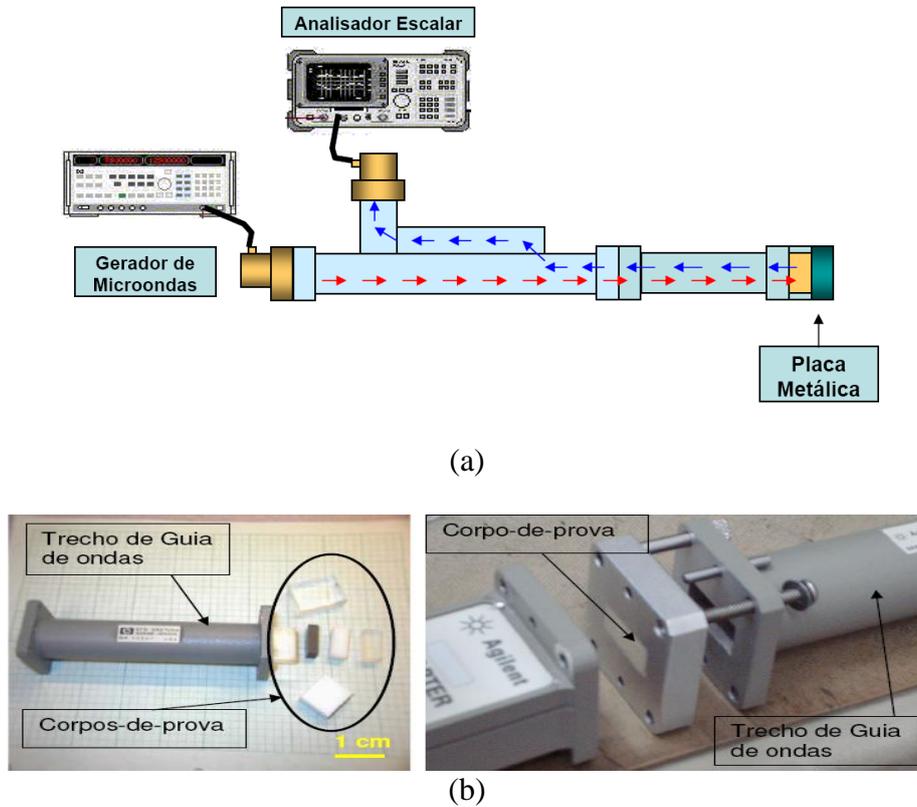


Figura 6: Esquema simplificado do sistema de medidas de refletividade com placa em guia de ondas retangular (a) e vistas do guia de ondas e do posicionamento da amostra no guia (b).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas das amostras de PPI sintetizadas e das blendas de PPI/epóxi formuladas e suas discussões.

4.1 Caracterização do PPI sintetizado

Este item apresenta os resultados obtidos na caracterização das diferentes amostras de polímero condutor PPI sintetizadas.

4.1.1 FTIR

As amostras de PPI-Cl e PPI-SO₄ analisadas por FTIR (Figura 7), por meio de pastilhas de KBr, mostram forte absorção na região do infravermelho pelo fato de serem pretas. Os espectros das amostras são similares e as principais absorções determinadas e suas prováveis atribuições, conforme a literatura (90,91,92), encontram-se entre 600 e 2000 cm⁻¹.

A Tabela 4 apresenta as bandas de infravermelho das amostras de PPI obtidas neste estudo, na faixa de 2000-550 cm⁻¹, atribuídas com base em dados da literatura (93). As atribuições da literatura são apresentadas entre parênteses na referida tabela.

A análise dos espectros obtidos mostra contribuições de vibrações de grupos NH e de grupos OH, de acordo com Omastová (93), referentes a excitações intracadeias. A vibração característica do anel pirrol, o estiramento (ν) C-C do anel pirrol, ocorre em 1537 cm⁻¹ para o PPI-Cl e se mostra deslocada para número de onda maior (1545 cm⁻¹) para o PPI-SO₄. As bandas em 1451 cm⁻¹ do PPI-Cl e em 1470 cm⁻¹ do PPI-SO₄ correspondem à vibração de ν C-N no anel; a banda entre 1400-1250 cm⁻¹, que na amostra de PPI-Cl apresenta um máximo em 1283 cm⁻¹, e no PPI-SO₄ ocorre em 1296 cm⁻¹ é atribuída à deformação no plano das ligações C-H ou C-N. A região de 1250 a 1100 cm⁻¹, referente à região de vibração do anel pirrol, mostra pequenas diferenças para as amostras PPI-Cl e PPI-SO₄, sendo que seu máximo está situado em 1166 cm⁻¹, para o PPI-Cl, e a

1178 cm^{-1} , para o PPI-SO₄. Neste caso, está sobreposta à contribuição $\nu\text{S}=\text{O}$ do ânion sulfato, que absorve na mesma região.

Segundo Omastová (93), para o PPI-SO₄ a região de deformação no plano das ligações C-H e N-H, em 1130-1000 cm^{-1} é, provavelmente, influenciada pela vibração C-O de unidades hidroxipirrol formadas pelo ataque nucleofílico da água durante a preparação desta amostra e que, por tautomerismo cetoenólico, acaba produzindo grupos carbonila, que no espectro PPI-SO₄ pode ser observado, devido à presença da absorção em 1705 cm^{-1} , região de absorção de grupos carbonila.

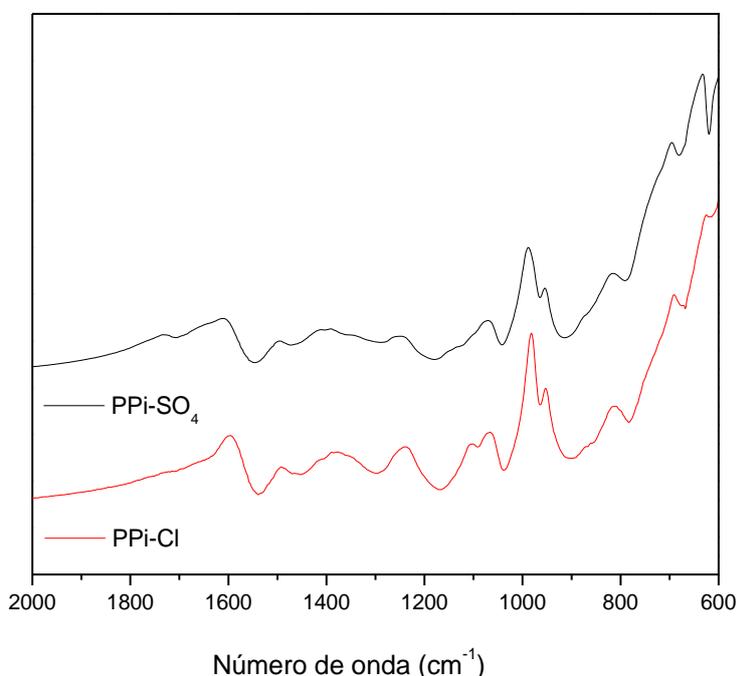


Figura 7: Espectros de FTIR das amostras PPI-Cl e PPI-SO₄.

Na amostra de PPI-Cl observa-se, em 1090 cm^{-1} , uma absorção que não é verificada no espectro da amostra de PPI-SO₄ e que foi atribuída por Omastová *et al.* (93,65), com base em seus estudos de condutividade elétrica de polipirróis, preparados com os oxidantes cloreto férrico e sulfato férrico, e de polipirróis preparados na presença de surfactantes, à vibração de deformação no plano dos grupos N^+H_2 , que são formados nas cadeias do polipirrol pela protonação.

As amostras de PPI-Cl e PPI-SO₄ apresentam também outras absorções: uma banda devido à vibração de deformação no plano dos grupos C-H e N-H, respectivamente em 1037 e 1041 cm⁻¹; e a deformação C-C fora do plano do anel que ocorre em 963 cm⁻¹, para ambas as amostras. Já, a deformação C-H fora do plano do anel ocorre em 912 cm⁻¹ para PPI-SO₄ e, em 895 cm⁻¹, para PPI-Cl. Também as absorções devido à deformação C-H fora do plano do anel e à deformação C-C fora do plano do anel que para PPI-Cl ocorrem, respectivamente, em 782 e 670 cm⁻¹, e em 789 e 679 cm⁻¹ para o PPI-SO₄. Na região de 619-615 cm⁻¹ tem-se a vibração NH fora do plano, que no espectro PPI-SO₄ está sobreposta por uma absorção do grupo sulfato que ocorre na mesma região.

Tabela 4: Comparação das posições (em cm⁻¹) das principais absorções das amostras de PPI sintetizadas.

PPI-SO₄	PPI-Cl	PPI-01	PPI-02	PPI-03	PPI-04	
1545 (1552)	1537 (1540)	1545 (1548)	1546	1550	1544	(v) C-C
1470 (1476)	1451 (1459)	1462 (1468)	1453	1461	1452	vC-N
1283 (1289)	1296 (1308)	1304 (1310)	1304	-	1304	C-H ou C-N
1178 (1197)	1167 (1166)	1163 (1183)	1171	1161	1167	vS=O
- (-)	1090 (1094)	1085 (1094)	1089	-	1089	
1041 (1050)	1037 (1030)	1037 (-)	1037	1035	1039	
963 (-)	963 (967)	962 (-)	963	-	964	
912 (920)	897 (915)	899 (915)	891	907	888	
789 (796)	782 (796)	- (-)	-	-	-	
679 (678)	670 (678)	670 (678)	667	672	672	
619 (620)	615 (-)	612 (-)	603	614	614	

Valores entre parênteses correspondem a valores da literatura (93).

As amostras de polipirrol preparadas com os oxidantes cloreto férrico ou sulfato férrico na presença dos surfactantes aniônicos DBSNa ou DBSA, ou seja, PPI-01 (pirrol + DBSNa + Fe₂(SO₄)₃), PPI-02 (pirrol + DBSNa + FeCl₃), PPI-03 (pirrol + DBSA + Fe₂(SO₄)₃) e PPI-04 (pirrol + DBSA + FeCl₃), apresentam espectros similares. Isto pode ser observado na comparação destes

espectros mostrados na Figura 8, o que permite dizer que as amostras PPI-01, PPI-02, PPI-03 e PPI-04 apresentam absorções semelhantes e aparentemente nas mesmas posições.

Omastová *et al.* (93) ao investigarem polipirróis preparados com os oxidantes cloreto férrico e sulfato férrico na presença de surfactantes não iônicos, aniônicos e catiônicos, verificaram que as variações observadas referem-se à intensidade dos picos. Baseando-se no trabalho desses autores pode-se considerar que as amostras sintetizadas neste trabalho, nas diferentes condições estabelecidas, foram realizadas com sucesso na obtenção do polipirrol e que, basicamente, as estruturas químicas obtidas são semelhantes.

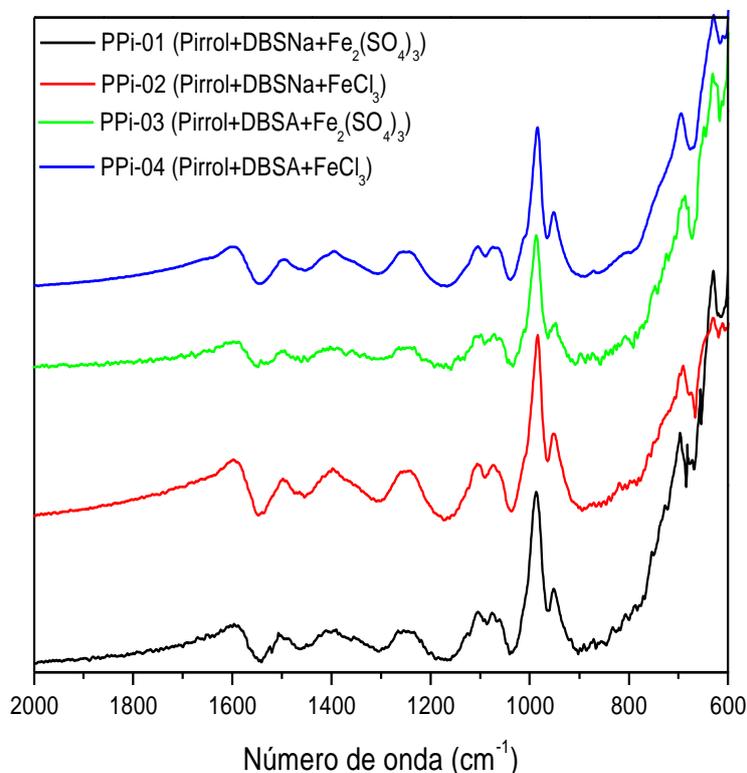


Figura 8: Espectros de FTIR das amostras PPI-01, PPI-02, PPI-03 e PPI-04.

4.1.2 Difração de Raios X

As análises por difração de Raios X das amostras de PPI com diferentes oxidantes e surfactantes, apresentadas nas Figuras 9 e 10, mostram que os oxidantes e surfactantes utilizados

alteraram o ordenamento cristalográfico dos polímeros sintetizados. A Tabela 5 apresenta os ângulos e os valores de largura a meia altura do pico mais intenso ($L_{1/2}$).

A análise destes dados mostra claramente o deslocamento do pico mais intenso em função do oxidante e do surfactante utilizados, ou seja, no ordenamento cristalográfico dos polímeros sintetizados. No caso das amostras PPI-SO₄ e PPI-Cl verifica-se que os ângulos de aparecimento do pico mais intenso são próximos, 12 e 14°, respectivamente. No entanto, a utilização do surfactante deslocou estes picos para valores mais altos, entre 20 e 21° e, provavelmente, promoveram um maior ordenamento das cadeias poliméricas, como sugerem os maiores valores de condutividade elétrica destas amostras (Tabela 5). Os valores de largura a meia altura dos picos não apresentam dados conclusivos.

Tabela 5: Tabela com os ângulos dos picos mais intensos e a largura a meia altura dos difratogramas de Raios X das amostras de PPI.

Amostras	2θ	$L_{\frac{1}{2}}$ (nm)
PPI-SO₄	12	1,0
PPI-Cl	14	0,7
PPI-01	21	1,0
PPI-02	20	1,1
PPI-03	21	1,0
PPI-04	22	1,2

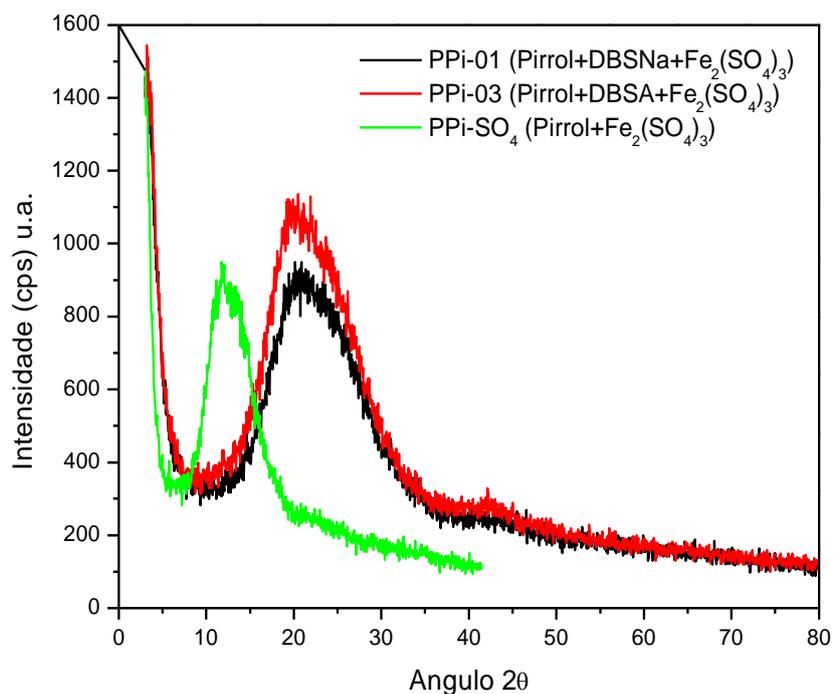


Figura 9: Difratomogramas de Raios X das amostras de PPI-SO₄ com os surfactantes DBSNa e DBSA.

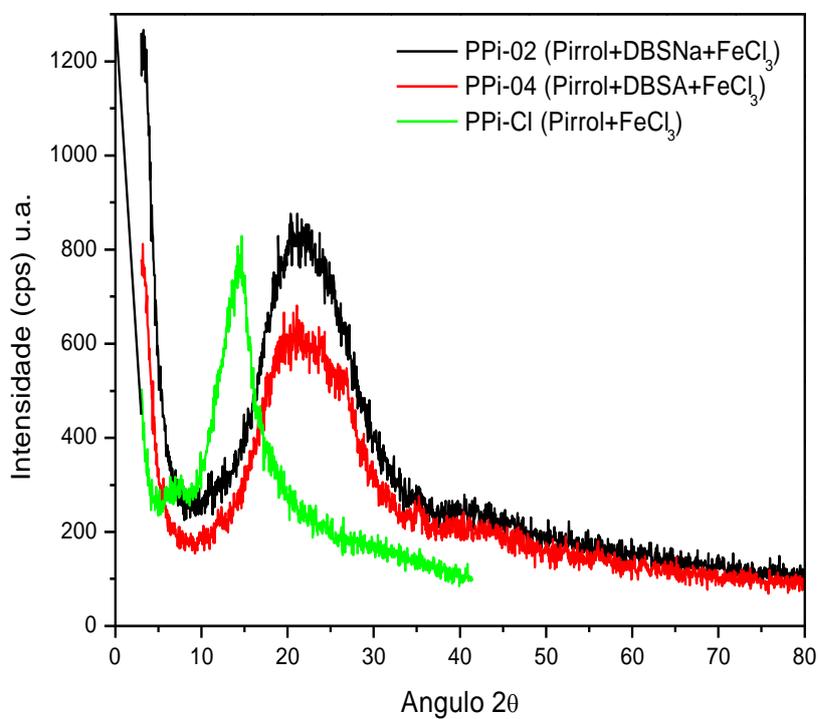


Figura 10: Difratomogramas de Raios X das amostras de PPI-Cl com os surfactantes DBSNa e DBSA.

4.1.3 Medidas de condutividade elétrica

A Tabela 6 apresenta os dados de condutividade elétrica das amostras do polímero condutor PPI sintetizadas neste estudo. Verifica-se, inicialmente, que as amostras preparadas pelo uso do oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentam maiores valores de condutividade elétrica, em comparação às obtidas pelo uso do oxidante clorado, incluindo as modificadas pelo uso de surfactantes (PPI- SO_4 -DBSNa e PPI- SO_4 -DBSA), que se apresentam ainda mais condutoras.

Os polímeros resultantes das sínteses realizadas pelo uso conjunto de oxidante e surfactantes aniônicos apresentam maiores valores de condutividade elétrica (3,3 a 12,6 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), se comparados com os obtidos para as amostras sintetizadas somente pelo uso dos oxidantes (0,13 - 0,28 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Tabela 6). Os resultados mostram que o uso do surfactante promove o aumento da condutividade elétrica em uma ordem de grandeza. Este comportamento é explicado considerando-se que o surfactante aniônico atua durante a polimerização como uma estrutura codopante, ou seja, o surfactante impede a formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica, o que contribui para o aumento da condutividade elétrica do polímero, conforme menciona a literatura (65).

Tabela 6: Condutividade elétrica das amostras de PPI sintetizadas com diferentes oxidantes e surfactantes aniônicos.

Amostra	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Varição do desvio (%)
PPI-01 (PPI- SO_4 -DBSNa)	13	~ 18
PPI-02 (PPI-Cl-DBSNa)	3,3	~ 0,1
PPI-03 (PPI- SO_4 -DBSA)	8,9	~ 0,6
PPI-04 (PPI-Cl-DBSA)	4,0	~ 5,0
PPI- SO_4	$2,8 \times 10^{-1}$	~ 0,5
PPI-Cl	$1,3 \times 10^{-1}$	~ 0,2

A análise da Tabela 6 mostra também que as medidas de condutividade elétrica da amostra PPI-01, referente ao polímero obtido com o oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e o surfactante DBSNa, apresentam o maior desvio em torno da média (~18%), sugerindo a presença de descontinuidades em nível molecular ou na preparação da pastilha. A amostra PPI-04 (obtida com FeCl_3 e DBSA) também apresenta um desvio relativamente alto (~5%), em relação às outras amostras, com variações de 0,1 a 0,6%.

Considerando-se que a distribuição dos tamanhos de partículas pode influenciar na preparação das pastilhas utilizadas nas medidas de condutividade elétrica, esse parâmetro foi investigado via análise de distribuição granulometria dos pós.

4.1.4 Distribuição de partículas

Sabe-se que o tamanho e a forma das partículas influenciam na confecção de corpos-de-prova para as análises de condutividade elétrica, como menciona a literatura (94), pois partículas irregulares do polímero condutor prejudicam a compactação e, conseqüentemente, dificultam a mudança de nível energético (*hooping*) dos portadores de carga entre as partículas, tornando, assim, a condutividade elétrica menos eficiente. Este trabalho busca avaliar este parâmetro nos polímeros sintetizados (Tabela 7).

Na Tabela 7, o parâmetro $d(0.1)$ refere-se a 10% do volume total da amostra com diâmetro médio de partícula abaixo do valor da tabela, $d(0.5)$ considera que 50% do volume total da amostra tem diâmetro médio de partícula inferior ao valor da tabela (mediana), $d(0.9)$, que 90% do volume total da amostra tem diâmetro médio de partícula menor que o valor apresentado na tabela e $D[4,3]$ refere-se ao diâmetro médio equivalente a uma esfera de mesmo volume.

Tabela 7: Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas das diferentes amostras de PPI sintetizadas neste estudo.

Amostra	Distribuição [μm]			Diâmetro médio [μm]
	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	D [4,3]
PPi-01	11	38	82	43
PPi-02	41	76	139	84
PPi-03	8	18	92	34
PPi-04	19	41	106	58
PPi-Cl	8	32	201	68
PPi-SO ₄	8	30	107	47

Durante a preparação das amostras verificou-se que a etapa de desaglomeração foi de difícil execução, pelo fato das partículas de polímero apresentarem-se bem finas. Para efeito de comparação dos tamanhos de partículas analisados nas amostras de PPI, foi utilizado o valor médio de d(0.5). No entanto, de uma maneira geral, a análise da Tabela 7 mostra evidencia que as amostras obtidas pelo uso do oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentam as menores distribuições de tamanhos de partículas e que as diferentes combinações de oxidantes e surfactantes utilizadas nas sínteses têm influência significativa nestes resultados.

Considerando-se como referência o parâmetro d(0.5) para a análise da Tabela 7, verifica-se que, quando se utiliza o oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ na síntese, as partículas apresentam menores tamanhos e este comportamento se mantém para este sistema de oxidante (PPi-01 e PPI-03), quando se adicionam os surfactantes (DBSNa e DBSA). Este resultado mostra que a influência do oxidante

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ é determinante na distribuição dos tamanhos das partículas de polímero. Este comportamento está provavelmente relacionado com os maiores valores de condutividade elétrica medidos para estas amostras.

A análise dos dados da Tabela 7 mostra, também, que a adição de surfactante DBSNa promove o aumento do tamanho das partículas e o DBSA desloca a distribuição para valores mais baixos, do sistema de síntese com o oxidante sulfonado, mesmo assim, ainda atrelados aos melhores valores de condutividade elétrica medidos. Quanto aos maiores desvios apresentados pelas amostras PPI-01 e PPI-04, supõe-se que a distribuição granulométrica apresentada por essas amostras não favoreceu o melhor empacotamento e, em consequência, o melhor contato entre as partículas, aumentando a dispersão dos resultados de condutividade elétrica medidos. Tal consideração merece investigações futuras para a sua comprovação.

4.1.5 Análises térmicas (TGA e DSC)

A Figura 11 mostra as curvas termogravimétricas para as amostras de PPI-SO₄ e PPI-Cl, obtidas em atmosferas de ar e nitrogênio. Inicialmente, observa-se que não existem diferenças significativas nos comportamentos térmicos do PPI, quando analisado em atmosferas de ar e de nitrogênio. De uma maneira geral, verifica-se que as curvas obtidas nas duas atmosferas de análise mostram que a primeira perda significativa de massa ocorre entre 30 e 100°C, atribuída à perda de água residual contida na estrutura do PPI. A perda de massa correspondente à degradação da cadeia polimérica inicia-se em torno de 190°C. Este valor de temperatura de início de degradação é favorável para o processamento de absorvedores de uso aeronáutico, pois atende aos requisitos deste setor, que necessita de materiais estáveis até 120°C.

Para o PPI-Cl, a degradação da cadeia polimérica ocorre em uma única etapa, entretanto, para a amostra PPI-SO₄ são observadas duas etapas de perda de massa. A segunda etapa de perda de massa para amostra PPI-SO₄ é atribuída à evolução do SO₂, como menciona a literatura, que apresenta resultados de análises termogravimétrica e espectrometria de massa (TG-MS) (65) de

amostras de PPI-SO₄. A terceira etapa é atribuída à completa degradação do polímero (450-550°C). Considerando-se que o uso desse material é em atmosfera normal de oxigênio, todas as outras análises foram realizadas em atmosfera de ar.

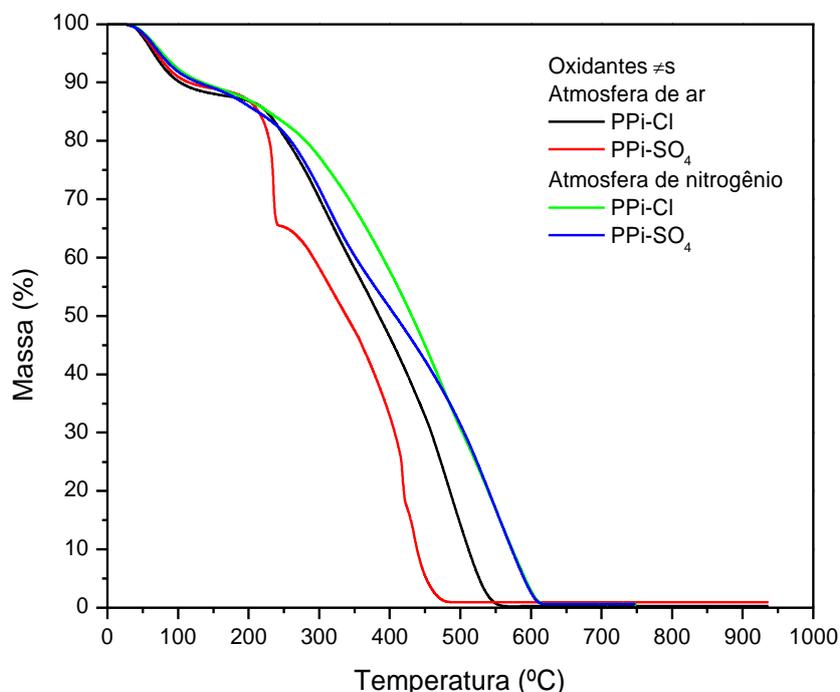


Figura 11: Curvas TG das amostras de PPI-Cl e PPI-SO₄ sintetizadas, obtidas em atmosferas de ar e de nitrogênio.

Observa-se claramente que a adição de surfactante durante a síntese influencia o comportamento térmico das amostras de PPI, como mostra a Figura 12. Neste caso, tem-se que o início da degradação da cadeia polimérica, para todos os polímeros, se mantém em temperaturas próximas às observadas para as amostras de PPI, sem a adição de surfactante (Figura 11); porém, após esta primeira etapa, verifica-se a presença de mais etapas de termodecomposição. Baseando-se em dados da literatura (95), pode-se considerar que ocorre, inicialmente, a cisão da ligação PPI-SO₄ ou PPI-Cl (~215-260°C), com a volatilização do surfactante.

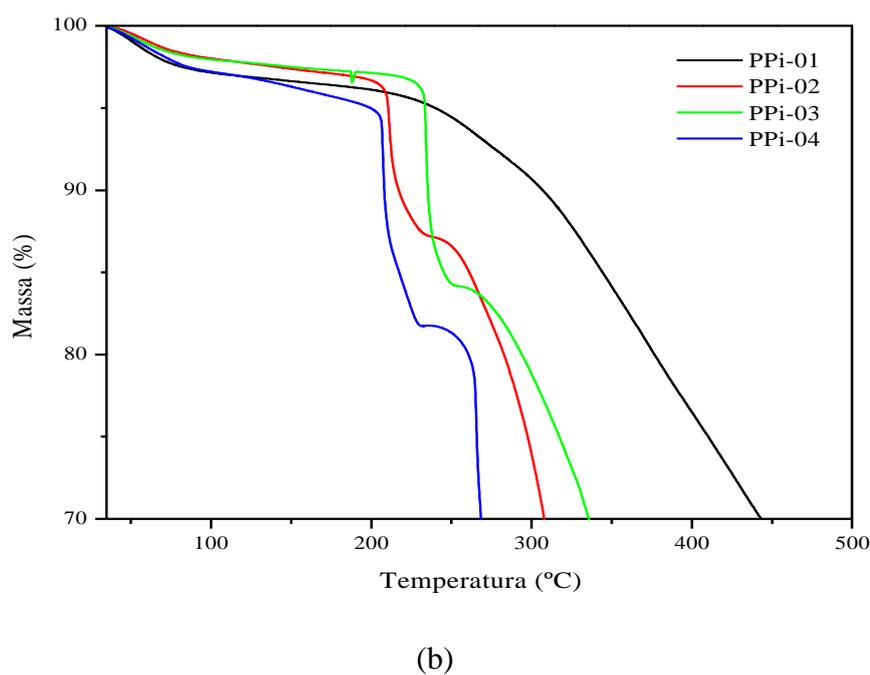
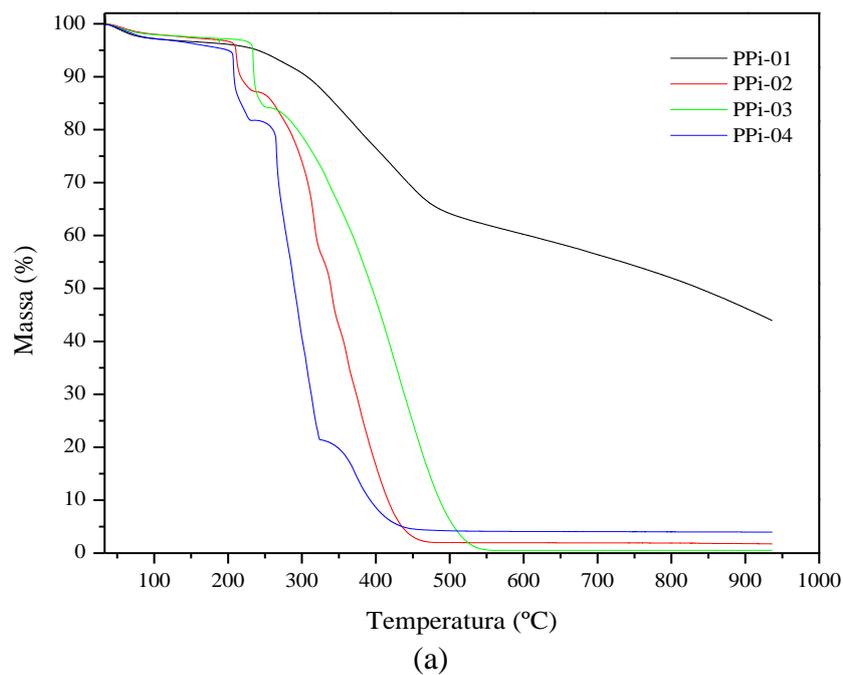


Figura 12: Curvas TG do PPI com diferentes oxidantes e surfactantes (a) e ampliação das curvas, na região de início da degradação (b), em atmosfera de ar.

É interessante notar que a amostra PPI-01 (PPI-SO₄-DBSNa) apresenta comportamento térmico distinto das outras amostras, com maior estabilidade térmica, devido à perda de massa ocorrer de maneira mais suave, além de apresentar um maior resíduo no final da análise, em torno

45%, próximo da temperatura de 950°C. Esta amostra é a que apresenta o maior valor de condutividade elétrica, confirmando que se trata de um polímero com características diferenciadas. Este comportamento sugere que o polímero PPI-01 (PPI-SO₄-DBSNa) possui maior interação entre os componentes da cadeia polimérica ou uma possível maior massa molar. Estudos posteriores serão realizados para uma melhor compreensão deste sistema apresentado.

As amostras PPI-02, PPI-03 e PPI-04 mostram comportamentos de degradação térmica relativamente semelhantes, com o início de perda de massa em torno de 200°C e uma queda brusca na termodegradação até a quase completa degradação do polímero (0% de resíduo), em torno de 450°C.

As Figuras 13 e 14 são representativas das curvas de DSC obtidas em varredura dinâmica das amostras de PPI, na faixa de temperaturas de 30 a 350°C, em porta-amostras de alumínio fechadas. Observa-se que, nessa condição, as curvas das amostras de PPI não apresentam pico endotérmico na região de 50–120°C, referente à eliminação de água, como mostram as análises termogravimétricas. Este resultado é atribuído ao fato dos porta-amostras utilizados não se mostrarem adequados, pois apesar de serem considerados fechados, esses não suportam a pressão de vapor da água e os voláteis gerados são liberados, prejudicando a análise desta região da curva. Para melhorar a resolução dessa análise sugere-se utilizar os porta-amostra para altas pressões.

A análise da Figura 13 mostra a presença de um pico endotérmico intenso para a amostra PPI-SO₄-DBSA, concordante com perda de massa observada na análise termogravimétrica (Figura 12), referente à degradação térmica do sistema polimérico em estudo.

Estas curvas também mostram picos endotérmicos intensos nas temperaturas de 152, 205, 190, 191°C, para as amostras de PPI-SO₄, PPI-SO₄-DBSNa, PPI-Cl-DBSNa e PPI-Cl-DBSA, respectivamente (Figuras 13 e 14). Estes picos são atribuídos a diferentes eventos, que geralmente ocorrem nesta faixa de temperaturas, como a presença de estabilizantes e/ou solventes residuais do monômero pirrol. A correlação destes resultados com as análises termogravimétricas realizadas

permite afirmar que os eventos endotérmicos registrados referem-se à degradação do complexo polímero-oxidante ou polímero-oxidante-surfactante.

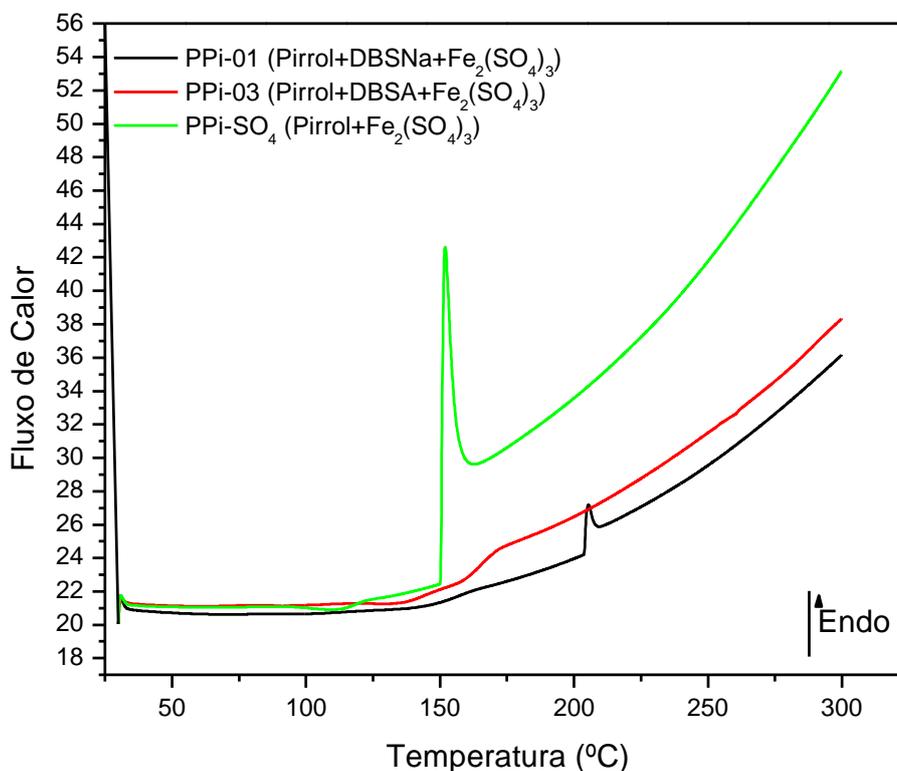


Figura 13: Curvas de DSC das amostras de PPI-SO₄ com e sem os surfactantes DBSNa e DBSA, em atmosfera de ar.

Como já observado nas análises de condutividade elétrica e TG, as análises de DSC mostram a influência dos surfactantes nos comportamentos térmicos dos PPI sintetizados.

De acordo com a literatura (68) a temperatura de transição vítrea do PPI ocorre ao redor de 350°C, sendo que este valor depende muito da técnica utilizada na obtenção do polímero (química, eletroquímica, fotoquímica), como também das condições de preparação, envolvendo o fator de pureza do monômero, o qual depende da procedência deste reagente. Em função da faixa de temperaturas utilizada nestas análises, este evento térmico não é evidenciado.

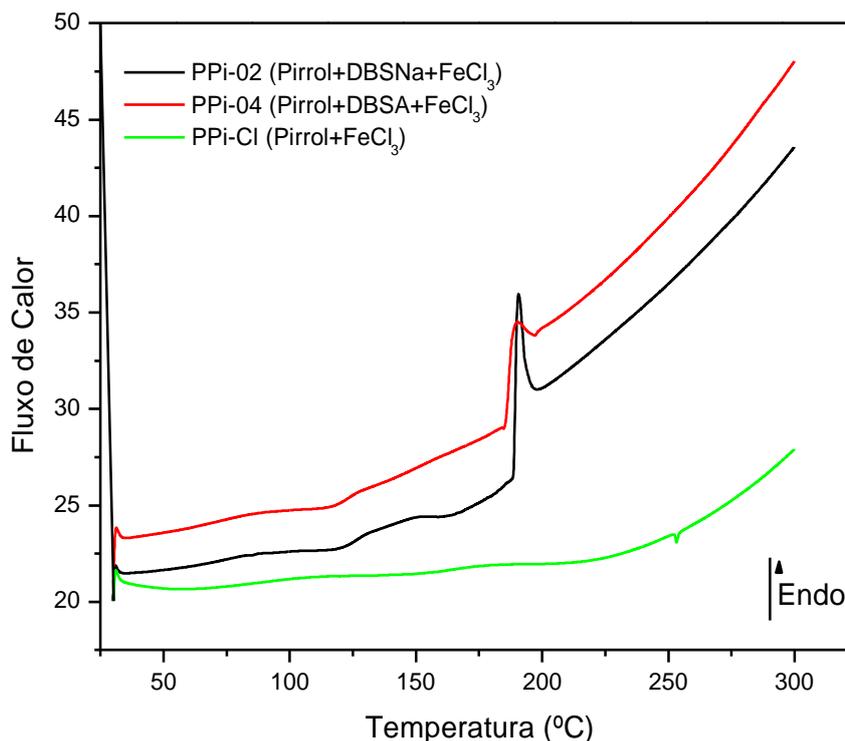


Figura 14: Curvas de DSC das amostras de PPI-Cl com e sem os surfactantes DBSNa e DBSA em atmosfera de ar.

4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 15 mostra aspectos da textura das amostras de PPI-Cl e PPI-SO₄. A análise destas imagens revela a presença de partículas globulares para ambos os polímeros de, aproximadamente, 1 μm, formando aglomerados.

A Figura 16 apresenta imagens obtidas por micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra PPI-01 (PPI-SO₄-DBSNa), onde se observa a influência da adição de surfactante na modificação da morfologia do polímero, que se apresenta mais compactado. A análise destas imagens revela que a amostra PPI-SO₄-DBSNa possui regiões de aglomerados com aspecto mais delgado, com a presença de estruturas com aspecto alongado, que neste texto são denominadas de filetes (Figura 16b-c). Verifica-se ainda que esses filetes promovem a conexão entre diferentes regiões da amostra. A Figura 16c indica uma região da amostra com a presença de filetes, com valores médios de diâmetros de até 0,5 μm.

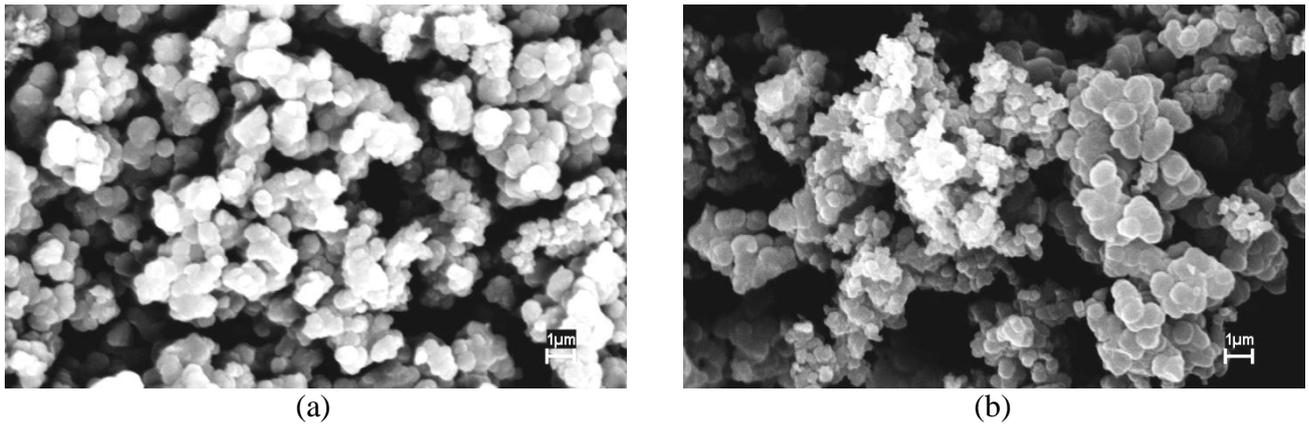


Figura 15: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das amostras de PPI com diferentes oxidantes:

(a) PPI-SO₄ e (b) PPI-Cl, com ampliação de 5000x.

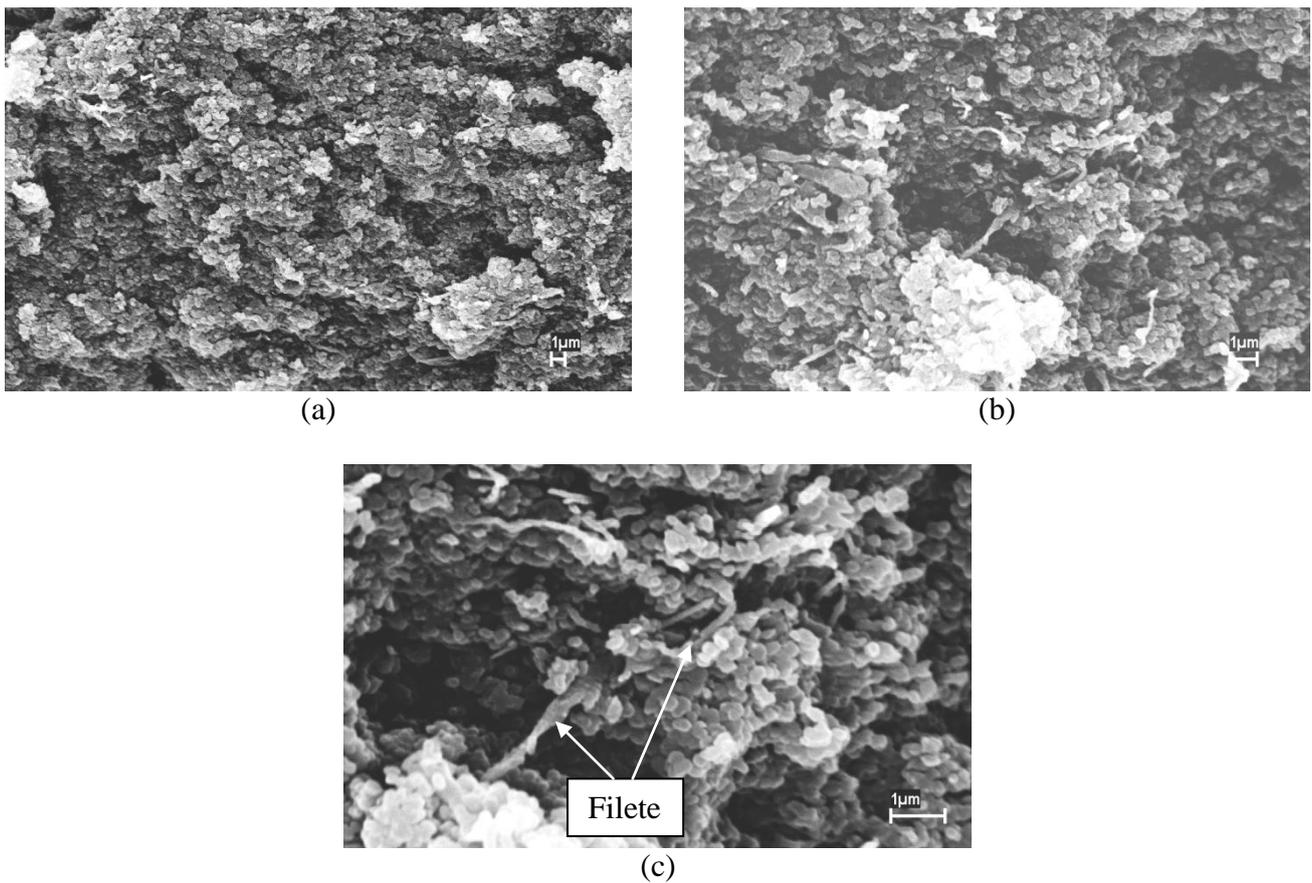


Figura 16: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra PPI-01 (PPI-SO₄-DBSNa), com diferentes ampliações: (a) 2500x, (b) 5000x e (c) 10000x.

A Figura 17 é representativa da análise pela técnica de MEV da amostra PPI-Cl-DBSNa (PPI-02). Verifica-se também neste caso uma textura semelhante à observada para a amostra PPI-SO₄-DBSNa, porém com uma estrutura ainda mais compacta e sem a formação de filetes.

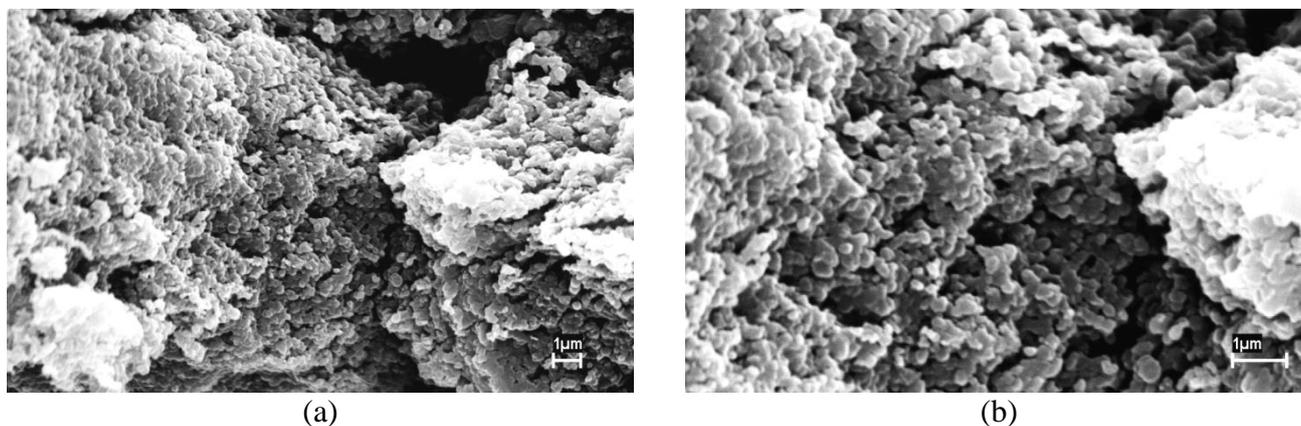


Figura 17: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra PPI-02 (PPI-Cl-DBSNa), com diferentes ampliações: (a) 5000x e (b) 10000x.

Em concordância com o trabalho de Angelopoulos *et al.* (54) verifica-se no presente estudo que as amostras com maiores valores de condutividade elétrica (PPI-SO₄-DBSNa = 13 S.cm⁻¹ e PPI-SO₄-DBSA = 8,9 S.cm⁻¹ – Tabela 2) são as que apresentam morfologia com os aspectos tipo filetes. Verifica-se ainda que a condutividade elétrica aumenta à medida que o número de filetes também aumenta na amostra, simultaneamente ao decréscimo de seus diâmetros, ou seja, a amostra que possui os filetes mais espessos (PPI-SO₄-DBSA) apresenta o decréscimo de sua condutividade elétrica, em relação ao polímero PPI-SO₄-DBSNa.

Segundo Lunardi e Breda (55), os parâmetros porcentagem da cristalinidade, tamanho, forma e distribuição de tamanho dos esferulitos ou cristalitos dos polímeros condutores afetam diretamente as suas propriedades elétricas. O aumento da condutividade elétrica é dito ser proporcional à formação do número de esferulitos por unidade de volume, mas inversamente proporcional ao aumento do diâmetro dos esferulitos. Fazendo-se uma correlação do apresentado

por esses autores, com as observações feitas neste estudo, verifica-se uma boa concordância, pois as amostras com as estruturas melhor alinhadas e mais bem desenvolvidas (filetes maiores), apresentaram menores valores de condutividade elétrica.

A Figura 18 é representativa dos aspectos microscópicos da amostra PPI-03 (PPI-SO₄-DBSA), que apresenta aspectos de textura semelhantes aos já observados para as amostras PPI-01 e PPI-02, porém com os filetes muito bem desenvolvidos, atingindo diâmetros de até 10 μm , envoltos pelas partículas globulares do polímero. Este dado mostra que o surfactante ácido (DBSA) favorece a formação e o crescimento das estruturas alinhadas (filetes) (Figura 18c).

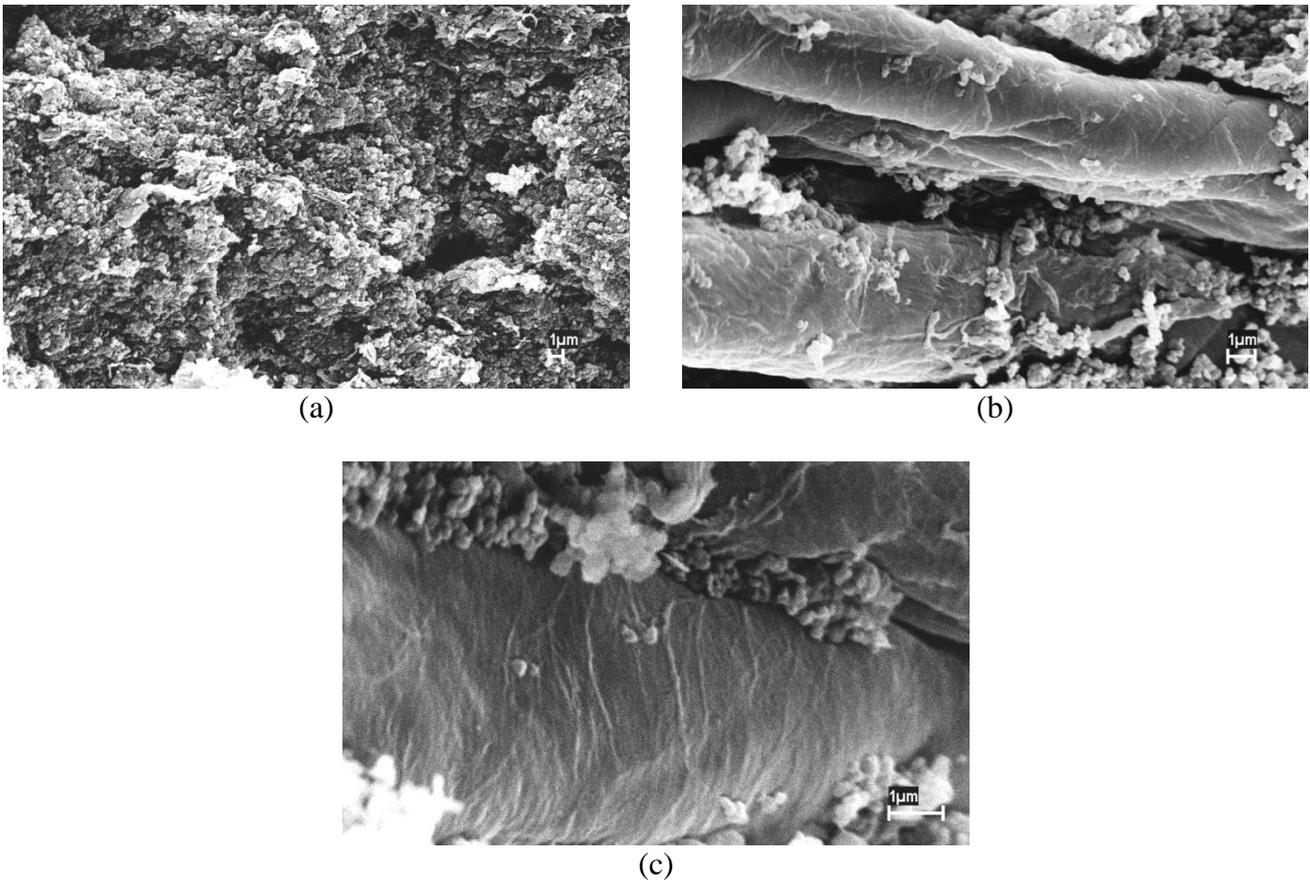


Figura 18: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra de PPI-03 (PPI-SO₄-DBSA), com diferentes ampliações: (a) 2500x, (b) 5000x e (c) 10000x.

A Figura 19, representativa das amostras PPI-04 (PPI-Cl-DBSA), mostra a formação de aglomerados das partículas globulares de polímeros, mas sem a presença de filetes, como verificado para as amostras preparadas com o oxidante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Em concordância com o observado para a amostra PPI-Cl-DBSNa, o PPI-04 também apresenta menor condutividade elétrica em relação aos polímeros obtidos na presença do oxidante sulfonado.

Em resumo verifica-se, a partir das análises de MEV realizadas, que as morfologias das amostras de PPI são diretamente afetadas pelo oxidante e surfactante utilizados na síntese dos polímeros e, por sua vez, essas características afetam a condutividade elétrica dos mesmos. Nesse sentido, verifica-se que as amostras mais condutoras apresentam aspectos tipo filetes, supostamente referentes a estruturas mais bem ordenadas, que favorecem a condução de carga elétrica. Essa colocação é corroborada pelas análises de difração de raios X dos polímeros, que mostram a diminuição na distância entre os anéis de pirrol (pelo deslocamento da principal contribuição para ângulos maiores), ou seja, favorecem a condução pelo mecanismo de *hopping*.

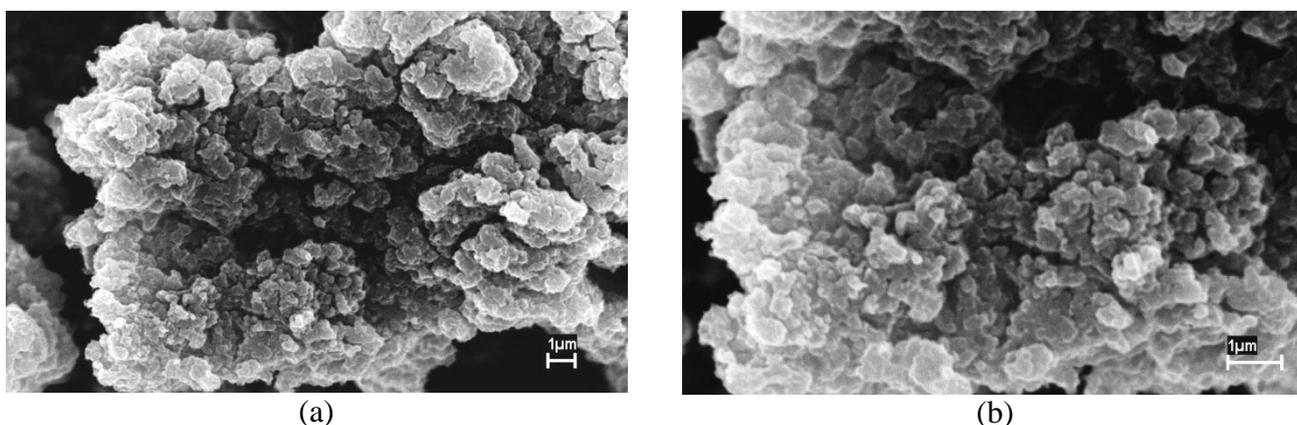


Figura 19: Micrografias obtidas pela técnica de MEV da amostra PPI-04 (PPI-Cl-DBSA), com diferentes ampliações: (a) 5000x e (b) 10000x.

4.2 Caracterização das blendas

Este item apresenta os resultados da caracterização das blendas preparadas com os diferentes PPI sintetizados e a resina epóxi. Nesta etapa do trabalho, os materiais obtidos foram

caracterizados quanto aos aspectos morfológicos e medidas de refletividade na banda X, visando avaliar o seu comportamento como material absorvedor de radiação eletromagnética.

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Conforme apresentado no item 3.3 deste trabalho, a obtenção das blendas foi realizada pela mistura em massa de três diferentes porcentagens (1, 10 e 20%) de PPI em resina epóxi comercial. As morfologias das referidas blendas de PPI/epóxi obtidas estão apresentadas nas Figuras 20-22.

A Figura 20 ilustra os aspectos observados nas blendas processadas pela mistura dos seis diferentes polímeros PPI sintetizados (PPI-Cl, PPI-SO₄, PPI-SO₄-DBSNa, PPI-Cl-DBSNa, PPI-SO₄-DBSA e PPI-Cl-DBSA) em resina epóxi, na porcentagem em massa igual a 1%. De uma maneira geral, verifica-se que a interação entre os dois componentes da blenda (PPI-resina epóxi) é boa, sem a presença de partículas soltas, formando regiões lisas de resina. Observa-se também que as superfícies de fratura criogênica apresentam aspectos distintos em função das amostras de polímeros condutores utilizadas, podendo-se inferir que as blendas obtidas pelo uso das amostras PPI-SO₄-DBSNa (Figura 20c) e PPI-SO₄-DBSA (Figura 20e) mostram aspectos mais alongados, promovidos pela própria textura dos filetes do polímero condutor. Tais aspectos são muito nítidos para a amostra PPI-SO₄-DBSA (Figura 20e), que revelam os filetes recobertos pela matriz de resina epóxi.

No caso das amostras obtidas com oxidante clorado, observa-se a presença das partículas globulares de PPI na matriz, formando regiões mais ricas nessas partículas (Figura 20d-f).

Deve-se ressaltar que a preparação das amostras de blendas mostrou-se de fácil homogeneização, atribuída à boa interação do polímero condutor com a resina epóxi. Observa-se, ainda, que o aumento da concentração de polipirrol na matriz de resina epóxi tornou ainda mais fácil a homogeneização das misturas.

As Figuras 21 e 22 apresentam os aspectos característicos das blendas obtidas pela incorporação de 10 e 20%, em massa, das amostras de polímeros PPI sintetizados. A análise destas

figuras mostra que o aumento da concentração do PPI nas blendas induziu a formação de um material mais quebradiço, como ilustram as Figuras 21b-c e 22d, pela presença de regiões com aspecto de placas soltas. No entanto, observa-se que em todas amostras preparadas ocorre uma boa interação dos componentes. O aumento da concentração de PPI com filetes nas blendas dificulta a observação dos mesmos, sugerindo que estes foram bem incorporados na resina epóxi.

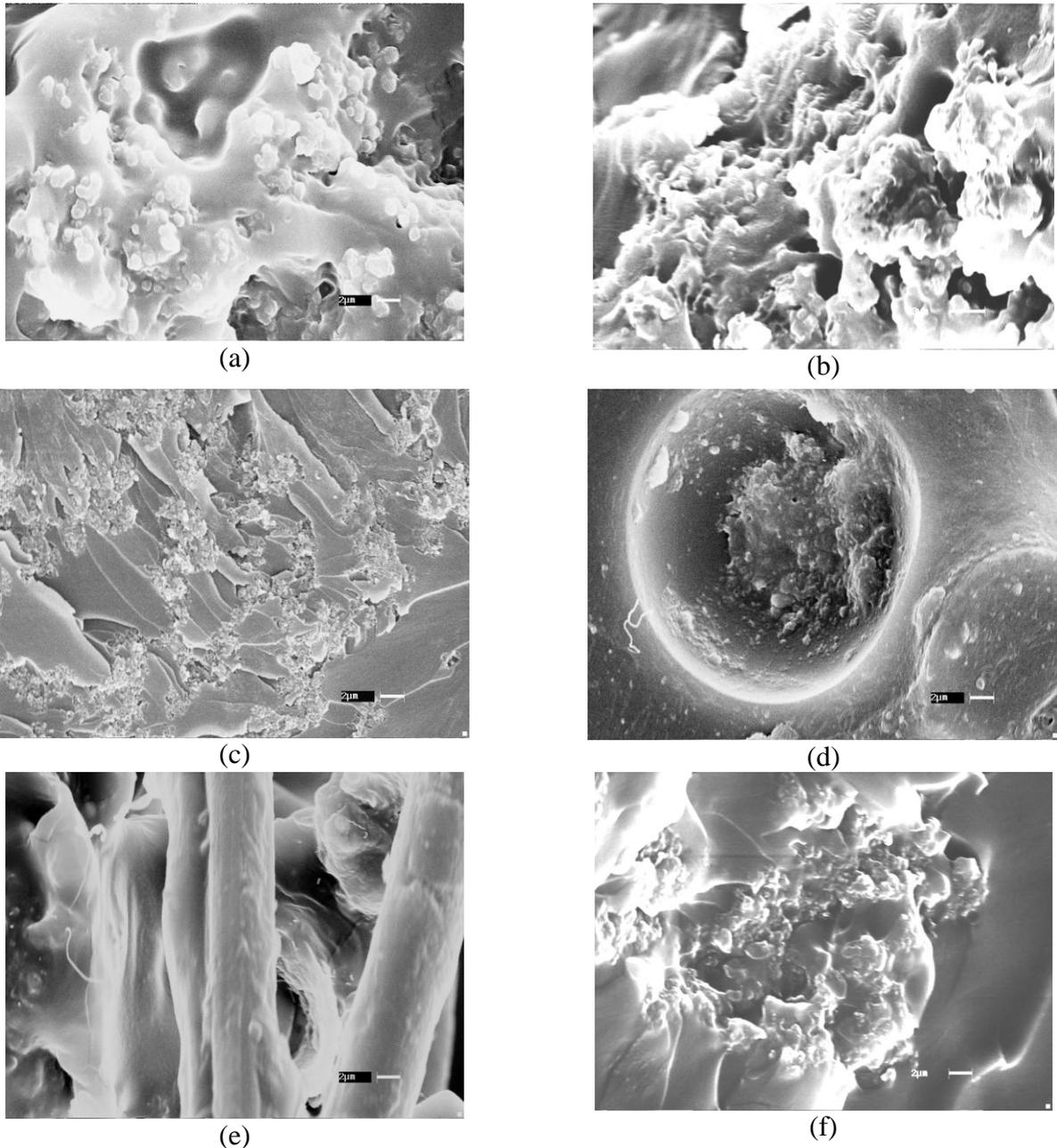
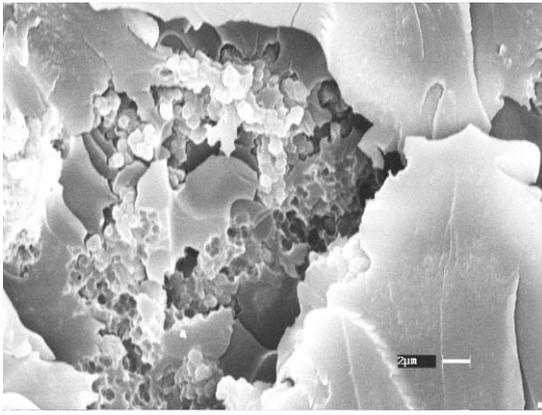


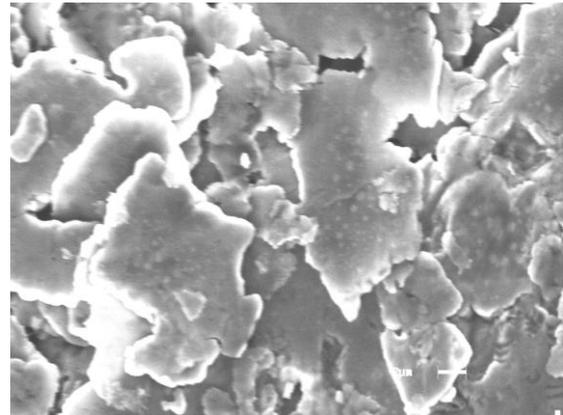
Figura 20: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das blendas com 1% de PPI em resina epóxi:

(a) PPI-Cl, (b) PPI-SO₄, (c) PPI-SO₄-DBSNa, (d) PPI-Cl-DBSNa, (e) PPI-SO₄-DBSA e

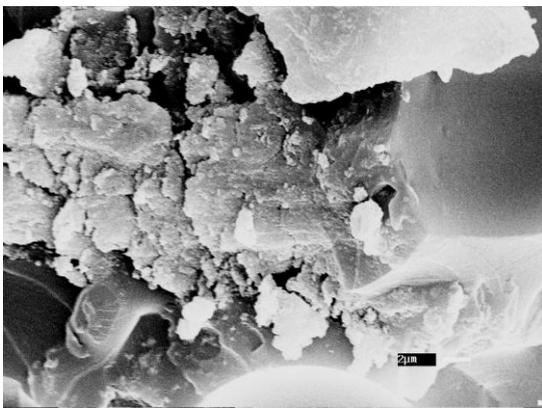
(f) PPI-Cl-DBSA (3000x).



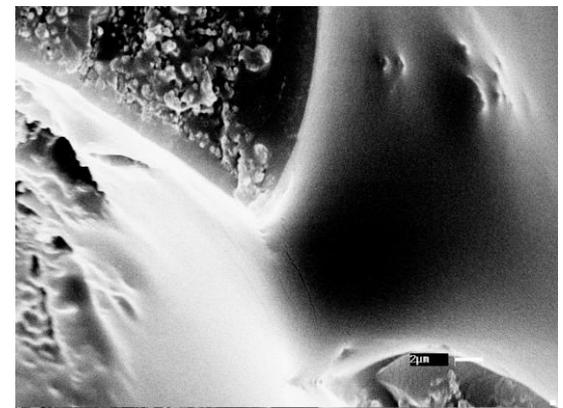
(a)



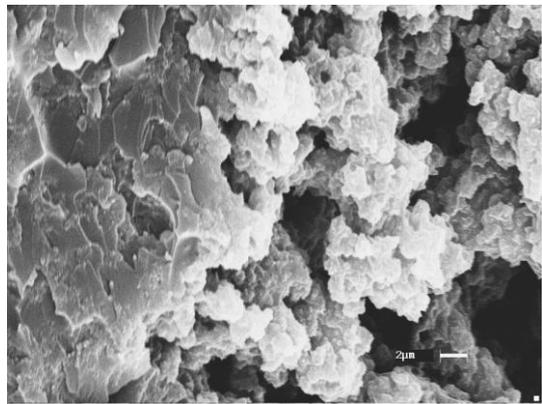
(b)



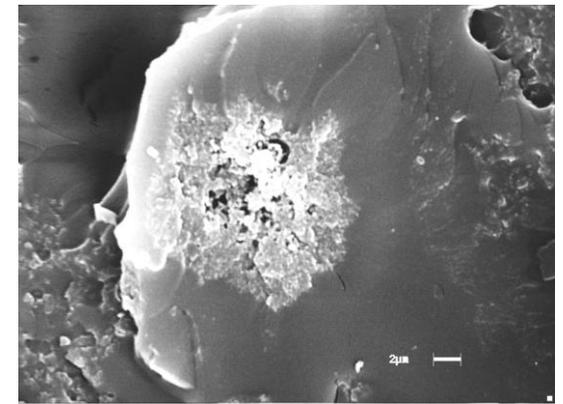
(c)



(d)



(e)

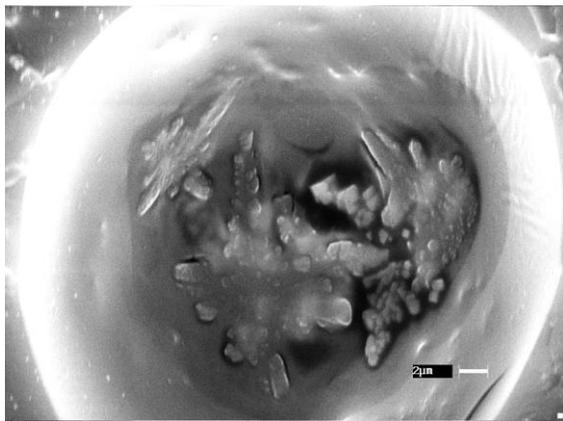


(f)

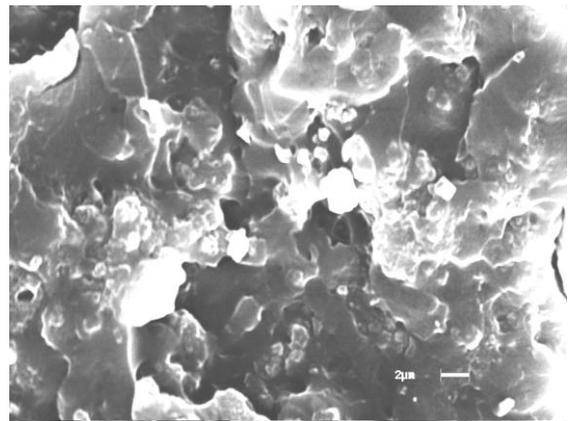
Figura 21: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das blendas com 10% de PPI em resina epóxi:

(a) PPI-Cl, (b) PPI- SO_4 , (c) PPI- SO_4 -DBSNa, (d) PPI-Cl-DBSNa, (e) PPI- SO_4 -DBSA e

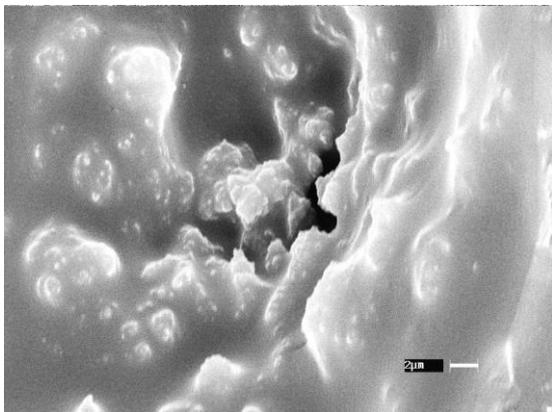
(f) PPI-Cl-DBSA (3000x).



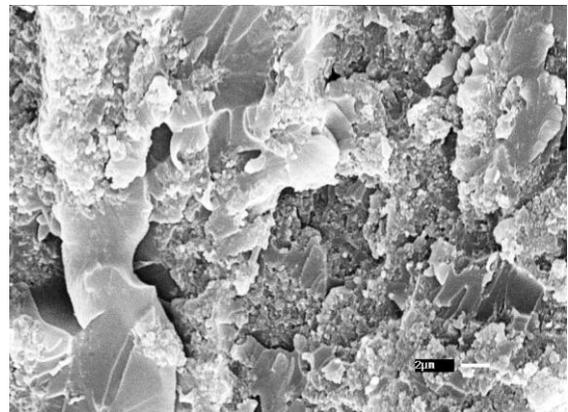
(a)



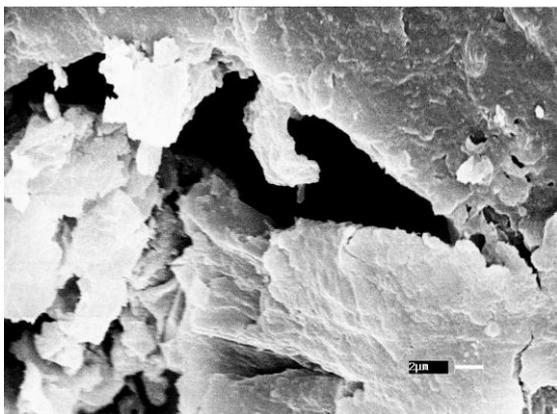
(b)



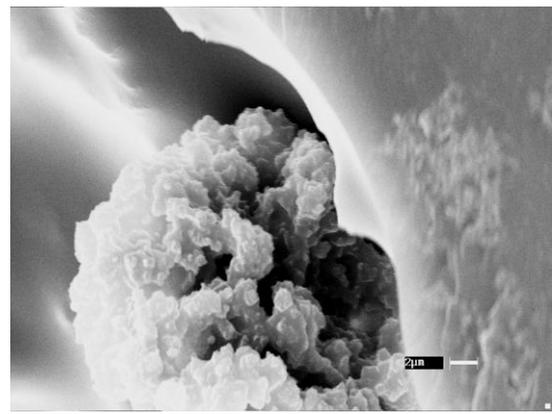
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 22: Micrografias obtidas pela técnica de MEV das blendas com 20% de PPI em resina epóxi:

- (a) PPI-Cl, (b) PPI SO_4 , (c) PPI- SO_4 -DBSNa, (d) PPI-Cl-DBSNa, (e) PPI- SO_4 -DBSA e
(f) PPI-Cl-DBSA (3000x).

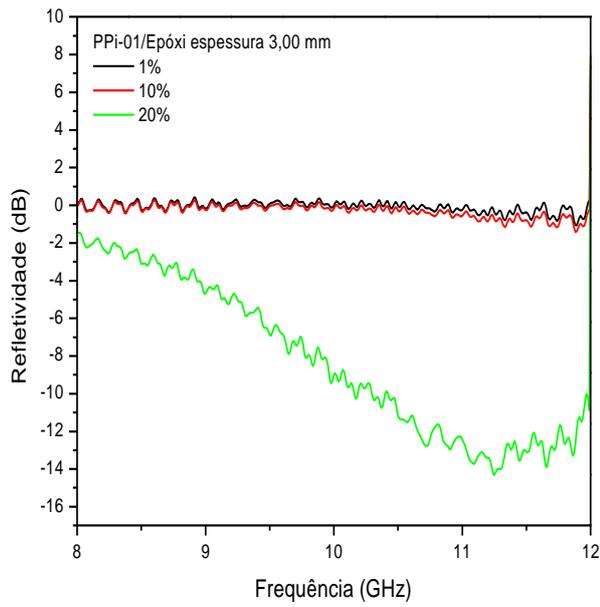
4.2.2 Medidas de refletividade na banda X

A Figura 23 apresenta as curvas de refletividade das blendas com os polímeros PPI-SO₄-DBSNa, PPI-Cl-DBSNa, PPI-SO₄-DBSA e PPI-Cl-DBSA, obtidas experimentalmente. Os polímeros PPI-SO₄ e PPI-Cl não foram utilizados na preparação das blendas em função de sua baixa condutividade elétrica (Tabela 6). Deve-se ressaltar, ainda, que somente as curvas de refletividade das amostras com 3,0 mm de espessura estão apresentadas, pois os melhores resultados foram obtidos para esta espessura. As demais amostras de blendas, com diferentes espessuras, preparadas no intervalo de 0,5-4,0 mm, apresentaram resultados menos significativos para esta faixa de frequências.

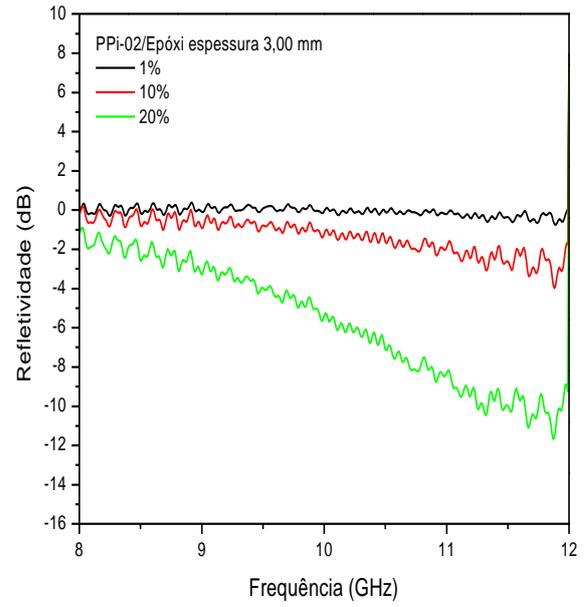
Comparando-se as Figuras 23a-d observa-se, inicialmente, os melhores desempenhos na atenuação para os materiais processados com as maiores concentrações de polipirrol (20%) no MARE, ou seja, os valores de refletividade diminuem (escala negativa) progressivamente, com o aumento do PPI na resina epóxi. E, nesse sentido, verifica-se ainda que os melhores valores de atenuação são observados para as amostras preparadas com 20% de PPI-SO₄-DBSNa e 20% de PPI-Cl-DBSNa, Figuras 23a-b, respectivamente, sendo a amostra com 20% de PPI-SO₄-DBSNa, a que apresenta o melhor resultado entre as analisadas. Neste caso, a refletividade atinge, aproximadamente, -15,0 dB, em torno de 11,5 GHz, que corresponde a cerca de 95% de atenuação da radiação incidente (99,102).

A Figura 23b mostra valores em torno de -13 dB (~93% de atenuação) para a blenda com 20% de PPI-Cl-DBSNa. Apesar deste polímero apresentar uma condutividade elétrica de 3,3 S.cm⁻¹, valor este inferior ao determinado para a blenda com PPI-SO₄-DBSA (8,9 S.cm⁻¹) (Tabela 6), o resultado de refletividade obtido sugere que o surfactante DBSNa tem efeito preponderante neste comportamento, para esta faixa de frequências de medidas.

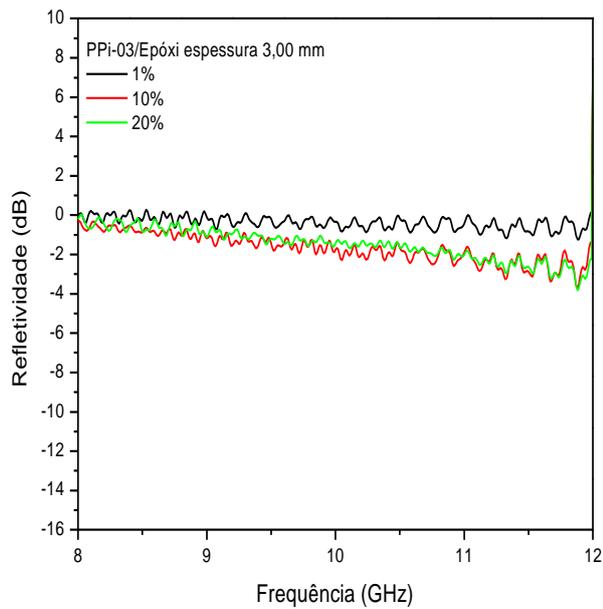
A correlação destes resultados com os de condutividade elétrica (Tabela 6) e de estabilidade térmica (Figura 12) indica que este sistema polimérico (PPI-SO₄-DBSNa) é bastante promissor para ser aplicado como centro absorvedor no processamento de MARE.



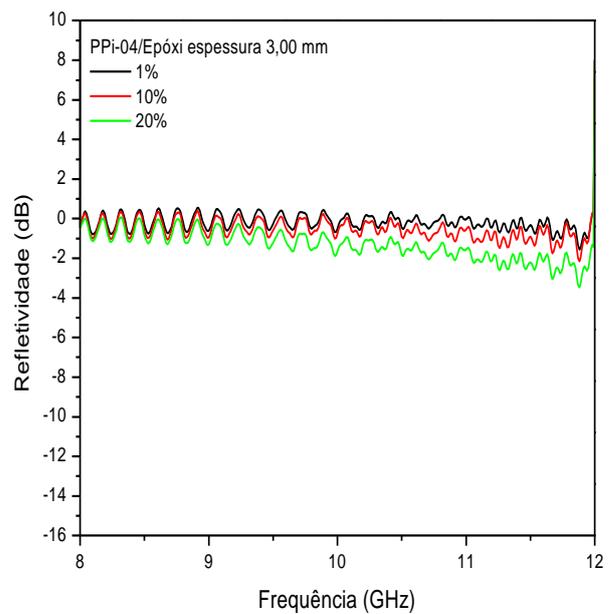
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 23: Curvas de refletividade em função da frequência das amostras de blendas de PPI, com 3,0 mm de espessura. (a) PPI-SO₄-DBSNa (PPI-01), (b) PPI-Cl-DBSNa (PPI-02), (c) PPI-SO₄-DBSA (PPI-03) e (d) PPI-Cl-DBSA (PPI-04) (3000x)

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesta tese, conclui-se que:

- as rotas utilizadas para a síntese do polímero polipirrol mostram-se eficientes na obtenção deste polímero e que a definição do sistema oxidante/surfactante tem influência significativa nos aspectos morfológicos, estruturais e de estabilidade térmica dos polímeros obtidos. No presente estudo observa-se também que, o sistema pirrol/ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /DBSNa resultou no polímero mais condutor, mais estável e com uma morfologia típica, em função de estruturas tipo filete formadas, que contribuíram para o aumento da condutividade elétrica;

- as blendas de polipirrol e resina epóxi formuladas apresentam diferenças significativas nas morfologias e nos seus comportamentos de atenuação da radiação incidente na faixa de micro-ondas. Blendas de polipirrol/ SO_4 /DBSNa em resina epóxi, com 20% em massa do polímero condutor, apresentam valores de atenuação de micro-ondas de, aproximadamente, 95% na frequência de 11,5 GHz. Este resultado mostra o excelente comportamento desta blenda como material absorvedor de radiação eletromagnética.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a complementar o estudo realizado e apresentado nesta tese são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- preparar formulações de blendas com maiores porcentagens de PPI em matriz epóxi na busca de melhores resultados de refletividade;
- analisar as propriedades elétricas, condutividade elétrica e permissividade elétrica, das formulações de blendas e do PPI puro;
- caracterizar as blendas pelas técnicas de microscopia óptica e microscopia de força atômica para complementar a caracterização dos materiais obtidos;
- analisar o comportamento mecânico e as temperaturas de transição vítrea (T_g) das formulações das blendas com epóxi por análise térmica dinâmico-mecânica (DTMA) em função das porcentagens de PPI na matriz;
- preparar formulações de blendas de PPI/epóxi com espessuras otimizadas e pré-estabelecidas pelo programa de simulação do comportamento eletromagnético, para se obter materiais com máxima eficiência de absorção de radiação incidente;
- estudar e preparar blendas de PPI com outras matrizes poliméricas.

7 REFERÊNCIAS

- (1) GENG, W. et al. Effect of polymerization time on the humidity sensing properties of polypyrrole. **Sensors and Actuators B**, v. 125, p 114-119, Fev. 2007.
- (2) DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communications, 9 Abr. 1979, v. 373, p 635-636.
- (3) TRUONG, V. T. Thermal degradation of polypyrrole: effect of temperature and film thickness. **Synthetic Metals**, v. 52, n. 1, p. 33-44, Set. 1992.
- (4) KANAZAWA, K. K. et al. A chemical route to pyrrole polymer films. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, 11 mar. 2003, v. 20, n. 3, p. 187-193.
- (5) MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 204-215, mar./abr. 2000.
- (6) SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Infrared spectra of poly(acetylene). **Polymer Journal**, 9 nov. 1971, v. 2, n. 2, p. 231-244.
- (7) ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 23 ago. 1973. v. 13. p. 2533-2542.
- (8) MACDIARMID, A. G. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communications, 16 mai. 1977. 474. p. 578-580.
- (9) NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. The nobel prize in chemistry, 2000: Conductive polymers, The Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, Sweden. Disponível em: <<http://hxzx.jlu.edu.cn/courseware/shehui/nobile/c2000.pdf>>. Acesso em 12 jun 2008.
- (10) Faez, R. et al. Polímeros Condutores, **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 11, p. 13-18, mai. 2000.

-
- (11) KANER, R. B.; MACDIARMID, A. G. Plastics that conduct electricity. **Scientific American**, p. 60, fev. 1988.
- (12) ODABAYASHI, K.; GOTO, F.; ABE, K. Electrochemical studies of polyaniline and its application. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1-3, p 365-370, 1987.
- (13) SOMASIRI, N. L. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: characterization as a cathode active material in rechargeable batteries in aqueous electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, n. 1, p. 92-95, jan. 1988.
- (14) SANSIÑENA, M. et. al. A solid state artificial muscle based on polypirrole and a solid polymeric electrolyte working in air. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communications, p. 2217-2218, 1997.
- (15) ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; SCROSATI, B. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. NALWA, H. S. ed. Jonh Wiley & Sons: West Sussex, 1997, v. 4, p. 595-620.
- (16) ELLIS, J. R., **Handbook of Conductive Polymers**. SKOTHEIM, T. A. ed. Marcell Dekker: New York, 1986, v. 1, p. 489.
- (17) ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M.-A. Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.
- (18) Faez, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, n. 3, p. 130-137, set. 2000.
- (19) HABA, Y. et al. Polyaniline-DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions. **Synthetic Metals**, v. 110, n. 3, p 189-193, abr. 2000.
- (20) YU, G. et al. Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen p-i-n junction at room temperature. **Journal of Advanced Materials**, v. 10, n. 5, p. 385-388, set. 1998.
- (21) STRUKELJ, M. et al. Design and application of electron-transporting organic materials. **Journal Science**, v. 267, n. 5206, p. 1969-1972, mar. 1995.

-
- (22) BERGGREN, M. Et al. Light-emitting diodes with variable colours from polymer blends. **Nature**, v. 372, p. 444-446, dez. 2002.
- (23) COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M. C.; ALIVISATOS, A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. **Nature**, v. 370, p. 354-357, ago. 1994.
- (24) YAMAMOTO, T.; INOUE, T.; KANBARA, T. Polymer light-emitting diodes with single and double-layer structures using poly(2,3-diphenylquinoxaline-5,8-diyl) **Japanese Journal Applied Physics**, v. 33, p. L250-L253, jan. 1994.
- (25) GREENHAM, N. C. et al. Efficient light-emitting diodes base don polymers with high electron affinities. **Nature**, v. 365, p. 628-630, out. 1993.
- (26) GREM, G. et. al. Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene) **Advanced. Materials**, v. 4, n. 1, p. 36-37, nov. 1992.
- (27) HEYWANG, G.; JONAS, F. Poly(alkylenedioxythiophene)s – new, very stable conducting polymers. **Advanced Materials**, v. 4, n. 2, p. 116-118, set. 2004.
- (28) BIGG, D. M. The effect of compounding on the conductive properties of EMI shielding compounds. **Advances in Polymer Technology**, v. 4, n. 3-4, p. 255-266, mar. 2003.
- (29) TAMAMURA, T.; NIWA, O. **Japan Kokai Tokkyo Koho**, v. 60, n. 228, p. 544, 1985.
- (30) ASANUMA, T.; TAKEDA, J. **Japan. Kokai Tokkyo Koho**, v. 61, n. 283, p. 656, 1987.
- (31) GAZOTTI, W. A. et al. A solid-state electrochromic device based on two optically complementary conducting polymers. **Advanced Materials**, v. 10, n. 1, p. 60, 1998.
- (32) SAPP, S. A. et al. Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films. **Advanced Materials**, v. 8, n. 10, p. 808-811, dez. 1996.
- (33) RAISTRYCK, I. D. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics-Processes and Devices*, ed. MacHardy, J. Ludwig, F., New Jersey, 1992.

-
- (34) CONWAY, B. E., Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 6, p 1539-1548, jun. 1991.
- (35) GENIÈS, E. M. Processing techniques to electronic conducting polymers. **New Journal of Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 373-377, 1991.
- (36) LI, F. B.; ALBERY, W. J. Electrochemical deposition of a conducting polymer, poly(thiophene-3-acetic acid): the first observation of individual events of polymer nucleation and two- dimensional layer growth. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 1645-1653, fev. 1992.
- (37) ROMAN, L. S. et al. Photodiode performance and nanostructure of polythiophene/C60 blends. **Advanced Materials**, v. 9, n. 15, p. 1164-1168, 1997.
- (38) WUNG, C. J.; WIJEKOON, W. M. K. P.; PRASAD, P. N. Characterization of sol-gel processed poly(p-phenylenevinylene) silica and V2O5 composites using waveguide raman, raman and FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 34, n. 6, p 1174-1178, 1993.
- (39) WUNG, C. J. et al. Poly(p-phenylene vinylene)-silica composite: a novel sol-gel processed non-linear optical material for optical waveguides. **Polymer**, v. 32, n. 4, p. 605-608, 1991.
- (40) He, G. S. et al. Two-dimensional optical grating produced on a poly-p-phenylene vinylene/V2O5-gel film by ultrashort pulsed laser radiation. **Applied Optics**, v. 30, n. 27, p 3810-3817, 1991.
- (41) HSUEH, C.; BRAJTER-TOTH, A. Electrochemical preparation and analytical applications of ultrathin overoxidized polypyrrole films. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 15, p 2458-2464, ago. 1994.
- (42) KUWABATA, S.; MARTIN, C. R. Mechanism of the amperometric response of a proposed glucose sensor based on a polypyrrole-tubule-impregnated membrane. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 17, p. 2757-2762, 1994.

-
- (43) GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. Design of conducting polymer gas sensors: modeling and experiment. **Synthetic Metals**, v. 57, n. 1, p. 3665-3670, 1993.
- (44) HABLE, C. T.; WRIGHTON, M. S. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix. **Langmuir**, v. 9, n. 11, p. 3284-3290, 1993.
- (45) HEEGER A. J. Polyaniline with surfactant counterions: conducting polymer materials which are processible in the conducting form. **Synthetic Metals**, v. 57, n. 1, p. 3471-3482, abr. 1993.
- (46) MITZAKOFF, S.; DE PAOLI, M.-A. Blends of polyaniline and engineering plastics. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 10, p. 1791-1798, out.1999.
- (47) CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Couterion induced processability of conducting polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 55-57, n. 1, p. 3514-3519, 1993.
- (48) ANDREATTA, A.; SMITH, P. Processing of conductive polyaniline-UHMW polyethylene blends from solutions in non-polar solvents. **Synthetic Metals**, v. 55-57, p. 1017-1022, 1993.
- (49) GAZOTTI Jr. W. A.; FAEZ, R.; DE PAOLI, M-A. Electrochemical, electrochromic and photoelectrochemical behavior of a highly soluble polyaniline derivative – poly(O-methoxyaniline) doped with functionalized organic-acids. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 415, n 1-2, p. 107-113, 1996.
- (50) MATTOSO, L. H. C. et al. **Journal of Polymer Science PartA: Polymer Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 2147-2153, fev. 1994.
- (51) RAM, M.K.; MACCIONI, E.; NICOLINI, C. The electrochromic response of polyaniline and its copolymeric systems. **Thin Solid Films**, v. 303, n. 1-2, p. 27-33, jul. 1997.
- (52) CHOI, H. J.; KIM, J. W.; TO, K. Electrorheological characteristics of semiconducting poly(aniline-co-o-ethoxyaniline) suspension. **Polymer**, v. 40, p. 2163-2166, 1999.

-
- (53) RAM, M. K. et al. Synthesis of controlled copolymerisation of aniline and ortho-anisidine: a physical insight in its Langmuir-Schaefer films. **Synthetic Metals**, v. 123, n. 2, p. 197-206, set. 2001.
- (54) ANGELOPOULOS, M. et al. Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity. **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 35-39, jan. 1997.
- (55) LUNARDI, G.; BRETAS, R. E. S. Polímeros intrinsecamente condutores elétricos. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 3, p. 34-40, 1987.
- (56) SANTOS, M. J. L.; BROLO, A. G.; GIROTTO, E.M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6141-6145, 2007.
- (57) SELLIN, N. **Síntese fotoquímica, caracterização elétrica e morfológica de compósitos de PPy/PVDF**. 1998, 79f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
- (58) DALL'OLIO, A. et al. Resonance paramagnetique electronique et conductivité d' un noir d' oxypyrrole électrolytique. **Comptes Rendus Academie Scientifique**, v. 267, p. 433, 1968.
- (59) WALTMAN, R. J.; BARGON, J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 64, p. 76-95, ago. 1986.
- (60) DIAZ, A. F.; BARGON, J. **Handbook of Conducting Polymers**. SKOTHEIM, T. A. ed. Marcell Dekker: New York, 1986, v. 1, p. 82.
- (61) DUKE, C. B. Frontiers in the development of polymers as electronic materials. **Synthetic Metals**, v. 21, n 1-3, p. 5-12, out. 1987.
- (62) GARDINI, G. P. The oxidation of monocyclic pyrroles. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, v. 15, p. 67, 1973.

-
- (63) BOCCHI, V.; GARDINI, G. P. Chemical synthesis of conducting polypyrrole and some composites. **Journal of the Chemical Society**, Chemical Communications, v. 2, p. 148-156, 1986.
- (64) MYERS, R. E. Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrrole. **Journal of Electronic Materials**, v. 15, p. 61-69, 1986.
- (65) OMASTOVÁ, M. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 3, p. 447-455, jul. 2003.
- (66) JONES, A. R.; BEEN, G. P. The chemistry of pyrrole. **Academic Press**, London: Organic Chemistry, p. 57, 62-73, 1977.
- (67) SHONAIKE, G. O., Simon, G. P., **Polymer Blends and Alloys**. Marcel Dekker: New York 1999, p. 489.
- (68) ULTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends; Thermodynamics and rheology**. New York: Hanser, 1989.
- (69) COLEMAN, M. M.; GRAF, J. F.; PAINTER, P. C. **Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends: practical guides for predicting & designing miscible polymer mixtures**. Technomic Publishing Company, New York, 1991. 8p.
- (70) HEEGER A. J. Polyaniline with surfactant counterions: Conducting polymer materials which are processible in the conducting form. **Synthetic Metals**, v. 57, n. 1, p. 3471-3482, abr. 1993.
- (71) MITZAKOFF, S.; DE PAOLI, M.-A. Blends of polyaniline and engineering plastics. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 10, p. 1791-1798, out. 1999.
- (72) CAO, Y. SMITH, P., HEEGER A. J. **Synthetic Metals**, 1992, 48, 91-97.
- (73) DE PAOLI, M.-A., **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. NALWA, H. S. ed. John Wiley & Sons: West Sussex 1997, v. 2, p.773.
- (74) ANGELOPOULOS, M. et al. Polyaniline: Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity. **Synthetic Metals**, v.21, n. 1-3, p. 21-30, ago/out.1987.

-
- (75) ZOPPI, R., DE PAOLI, M.-A., Chemical preparation of conductive elastomeric blends: polypyrrole/EPDM III. Electrochemical characterization. **Polymer**, v. 437, n. 1-2, p. 175-182, nov. 1997.
- (76) DE PAOLI, M.-A. et al. Conductive composites derived from poly(vinyl chloride) and polypyrrole. **Journal Chemical Society**, Chemical Communications, p.1015-1016, dez. 1984.
- (77) DE PAOLI, M.-A. et al. An electrically conductive plastic composite derived from poly(pyrrole) and poly(vinyl chloride). **Journal of Polymer Science**, Polymer Chemistry Edition, v. 23, p.1687-1698, dec. 1985.
- (78) TASSI, E.; DE PAOLI, M -A; A. Conductive and electroactive elastomer: a polianiline/nitrilic rubber composite. **Journal Chemical Society**, Chemical Communications, p.155-156, dez. 1990.
- (79) BJORKLUND, R. B.; LUNDSTROM, I. Some properties of polypyrrole-paper composites. **Journal Electronic Materials**, v. 13, n. 1, p. 211-230, jan. 1984.
- (80) INTERATIVA ed. **Hiding from radar**. [S.l.]: [s.n.], 1988, v. 11, p. 1191-1192.
- (81) SILVA, F. S. **Obtenção de Estruturas Híbridas Absorvedoras de Radiação Eletromagnética na Faixa de Microondas Aplicadas no Setor Aeronáutico**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP.
- (82) LEE, S. M. **International Encyclopedia of Composites**. New York: VHC Publishers, 1991. v. 6.
- (83) OLMEDO , L.; HOURQUEBIE, P.; JOUSSE, F. Microwave absorbing materials based on conducting polymers. **Advanced Material**, v. 5, n. 5, p. 373-377, 1993.
- (84) KATHIRGAMANATHAN, P. Microwave welding of thermoplastics using inherently conducting polymers. **Polymer**, v. 34, n. 14, p. 3105-3106, 1993.
- (85) FOLGUERAS, L. C.; REZENDE, M. C. Microwave absorbing material processing by impregnation of glass fabrics with polyaniline conducting polymer. **Ciências Exatas**, v. 12, n. 2, 2006.

-
- (86) KNOTT, E. F.; SCHEFFER, J. F.; TULEY, M. T. **Radar Cross Section**. New Jersey: Artech House, 1985.
- (87) HOURQUEBIE, P.; OLMEDO, L. Influence of structural parameters of conducting polymers on their microwave properties. **Synthetic Metals**, v. 65, n. 1, p. 19-26, 1994.
- (88) GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, 2002.
- (89) BUEHLER, M. G; THURBER, W. R. Measurement of the resistivity of a thin square sample with a square four-probe array. **Solid State Electronics**, v. 20, p. 403, 1977.
- (90) SMITH, A. L. **Applied Infrared Spectroscopy**. John Wiley & Sons: New York. 1979.
- (91) SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, John Wiley & Sons: New York. 1981
- (92) ROEGES, N. P. G. **A guide of infrared spectra of orgânica structures**, John Wiley & Sons: New York. 1994.
- (93) OMASTOVÁ, M., et al. Properties and morphology of polypyrrole containing a surfactant. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 437-438, 2003.
- (94) CAMPOMANES, S. R. M.; **Síntese fotoquímica de compósitos semicondutores elétricos de polipirrol**. 1999, Tese (Doutorado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química.
- (95) JAKAB, E.; MÉSZÁROS, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal decomposition of polypyrroles. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 2, p. 515-521, may. 2007.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

^{1.} CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">DM</p>	^{2.} DATA <p style="text-align: center;">24 de fevereiro de 2010</p>	^{3.} REGISTRO N° <p style="text-align: center;">CTA/ITA/DM-146/2009</p>	^{4.} N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">81</p>				
^{5.} TÍTULO E SUBTÍTULO: Preparação e caracterização de absorvedores de micro-ondas à base de polipirrol/epóxi							
^{6.} AUTOR(ES): Regiane Aparecida Medeiros de Campos							
^{7.} INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA							
^{8.} PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Polipirrol, síntese química, materiais absorvedores de radiação eletromagnética, resina epóxi							
^{9.} PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Revestimentos anti-radiação; Polipirrol; Síntese (química); Absorvedores (materiais); Radiação eletromagnética; Resinas epóxicas; Engenharia de materiais							
^{10.} APRESENTAÇÃO: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 60%;"></td> <td style="width: 20%; text-align: center;">X Nacional</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">Internacional</td> </tr> </table> ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais. Orientadora: Mirabel Cerqueira Rezende. Defesa em 18/12/2009. Publicada em 2009.					X Nacional	Internacional	
	X Nacional	Internacional					
^{11.} RESUMO: Este trabalho apresenta o estudo realizado na área de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, do tipo dielétrico, baseados na utilização do polímero condutor polipirrol (PPi). Seis diferentes amostras de PPi foram sintetizadas via rota química, utilizando-se diferentes combinações de dois oxidantes (FeCl ₃ e Fe ₂ (SO ₄) ₃) e dois surfactantes anônicos (dodecilbenzenosulfonato de sódio – DBSNa e ácido dodecilbenzenosulfônico – DBSA). Blendas dos polímeros sintetizados foram obtidas via mistura com resina epóxi. Análises por espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos polímeros condutores obtidos comprovam o êxito das sínteses realizadas. Medidas de condutividade elétrica e análises por microscopia eletrônica de varredura mostram claramente a influência dos oxidantes e dos surfactantes nas características finais dos polímeros obtidos. Estes resultados também mostram que o oxidante sulfonado e o surfactante DBSNa favorecem a obtenção das amostras mais condutoras (13 S.cm ⁻¹) e das blendas PPi/epóxi com melhor desempenho na atenuação de micro-ondas (95% de atenuação em torno de 11 GHz).							
^{12.} GRAU DE SIGILO: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%;">(X) OSTENSIVO</td> <td style="width: 25%;">() RESERVADO</td> <td style="width: 25%;">() CONFIDENCIAL</td> <td style="width: 25%;">() SECRETO</td> </tr> </table>				(X) OSTENSIVO	() RESERVADO	() CONFIDENCIAL	() SECRETO
(X) OSTENSIVO	() RESERVADO	() CONFIDENCIAL	() SECRETO				

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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