

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 em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, na Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

**Simone de Souza Pinto**

**SÍNTESE DA POLI(O-METOXIANILINA) *IN SITU* NA PRESENÇA DE  
NEGRO DE FUMO E SUA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL  
ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

  
Profª Mirabel Cerqueira Rezende  
Orientadora

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

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
**2010**

# **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

Pinto, Simone de Souza

Polimerização da poli(o-metoxianilina) *in situ* na presença de negro de fumo e sua utilização como material absorvedor de micro-ondas / Simone de Souza Pinto

São José dos Campos, 2010.

Dissertação de mestrado – Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2010. Orientadora: Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende

1. Poli(o-metoxianilina) 1. 2. Polímero Condutor 2. 3. Material Absorvedor de Micro-ondas 3. I. Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Engenharia Aeronáutica e Mecânica. II. *Síntese da poli(o-metoxianilina) in situ na presença de negro de fumo e sua utilização como material absorvedor de micro-ondas*

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

PINTO, Simone de Souza. **Polimerização da Poli(o-metoxianilina) *in situ* na presença de negro de fumo e sua utilização como material absorvedor de micro-ondas.** 2010. 116. Tese de mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Simone de Souza Pinto

TÍTULO DO TRABALHO: Polimerização da poli(o-metoxianilina) *in situ* na presença de negro de fumo e sua aplicação como material absorvedor de micro-ondas.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2010

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.

---

Simone de Souza Pinto

Rua Alexandre José da Silva, 32 Casa Branca, Suzano, São Paulo. CEP: 08663 055

**SÍNTESE DA POLI(O-METOXIANILINA) *IN SITU* NA  
PRESENÇA DE NEGRO DE FUMO E SUA APLICAÇÃO COMO  
MATERIAL ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS**

Simone de Souza Pinto

Composição da Banca Examinadora:

Prof.	Carlos de Moura Neto.....	Presidente – ITA
Profa.	Mirabel Cerqueira Rezende.....	Orientadora – AMR/IAE
Prof.	Pedro Carlos de Oliveira.....	EEL/USP
Prof.	Inácio Malmonge Martin.....	ITA

**ITA**

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Valdomiro e Maria, pelo seu apoio incondicional e dedicação ao meu bem estar durante toda minha vida.

À minha orientadora Dra. Mirabel Cerqueira  
Rezende, pelo apoio, incentivo e exemplo de  
pessoa e profissional.

A todos os colegas do Projeto MARE, que me ajudaram a  
chegar até aqui.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais, Valdomiro e Maria, pela sua dedicação e apoio durante todos os momentos de minha vida; à minha sobrinha, Amanda Carolina pela sua amizade e aos meus irmãos, Valter e Fátima, por terem sido durante minha infância bons exemplos.

À minha orientadora, Dra. Mirabel Cerqueira Rezende, pelo incentivo e apoio incondicionais em todos os momentos, dedicação e apoio. Sem a sua valorosa orientação este trabalho jamais seria concluído.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, DCTA e a todos os funcionários e bolsistas da Divisão de Materiais DCTA/IAE/AMR, pelo apoio e aprendizagem, por terem me recebido de braços abertos, pelo carinho e amizade com que sempre me trataram.

Em especial ao Emerson, Joseane Mércia, Andreza, Liliana, Luiza, Miriam Laurindo, Pedro Laurindo, Adriano, João Fernandes, às bibliotecárias Roberta e Luciana, ao colega de curso Tiago, e à Regiane pela amizade sincera e apoio em todos os momentos.

Ao Ronaldo pelas análises de difração de raios X, ao SO Jefferson pela ajuda e apoio na montagem da apresentação e preparação das micrografias para impressão, ao SO Duque pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e ao Rafael pela ajuda nas medidas de condutividade elétrica.

Ao técnico Milton e às pesquisadoras Elisabeth e Marta da Divisão de Química do IAE pelas análises de FTIR.

À Dra. Neidenei do INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e ao seu grupo de pesquisa pelas análises de espectroscopia Raman. Também à Vera Lúcia.

À Profa. Dra. Maria Auxiliadora e ao técnico Silvio do Departamento de Química do ITA pelas análises de FTIR.

Aos amigos da Lan House do Rafa e à sua irmã Camilly, pela ajuda ao enviar meus relatórios, copiar meus documentos e pelo ótimo atendimento.

A todos vocês meus amigos queridos muito obrigada, foi um grande privilégio conhecê-los e compartilhar essa vitória com vocês, pois sem suas amizades sinceras e apoios tenho certeza que não teria conseguido chegar até aqui.

O Senhor é meu pastor nada me faltará;  
Ainda que eu andasse pelo vale da  
sombra da morte, não temeria mal algum,  
porque tu estas comigo; a tua vara e o teu  
cajado me consolam, Salmo 23,  
versículos 1 e 4

## RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo do processamento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) pelo uso de compósitos condutivos de negro de fumo (NF) impregnado *in situ* com o polímero condutor poli(o-metoxianilina) (POMA). Para isto, inicialmente, estudou-se a rota de síntese química da POMA pelo uso de o-anisidina em meio ácido. Resultados de análises de espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Raman e de ultravioleta-visível e difração de raios X mostram que o referido polímero foi obtido com sucesso na sua forma condutora. A partir da definição da rota de síntese da POMA foi estudada a obtenção de compósitos condutivos de NF/POMA. A caracterização deste material, via análises de microscopia eletrônica de varredura, FTIR e espectroscopia Raman, mostra o sucesso da obtenção deste compósito. A comparação dos comportamentos de condutividade elétrica e de atenuação da radiação incidente da POMA e do NF/POMA, ambos preparados em resina epóxi, indica que o compósito condutivo mostra-se muito mais adequado que a POMA na preparação de MARE. Compósitos de NF/POMA-resina epóxi apresentam valores de condutividade elétrica até cem vezes maiores que as amostras de POMA-resina epóxi e valores de atenuação da radiação de micro-ondas de até 99,5% na faixa de frequências de 8 a 12 GHz.

**Palavras chave:** Polímeros condutores; Absorvedores de radiação; Síntese (Química); Compósitos de matrizes poliméricas; Absorvedores (materiais); Engenharia de Materiais.

## ABSTRACT

The main objective of this study was to investigate and produce radar absorbing materials (RAM) using conductive composites. These composites were produced using carbon black (CB) impregnated *in situ* with poly(o-methoxyaniline) (POMA) polymerized by chemical route using o-anisidine in an acid solution. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and X ray diffraction confirmed that POMA was successfully obtained in its conductive form. After the chemical route to POMA was determined, the production of the conductive composites combining CB and POMA was studied. Scanning electron microscopy (SEM), FTIR and Ramanspectroscopy confirmed that CB/POMA composites were also successfully prepared. The comparison of RAMs prepared using POMA with those using CB/POMA (both dispersed in epoxy resin) for electric conductivity and attenuation of electromagnetic radiation showed that CB/POMA/epoxy RAMs were better absorbers of electromagnetic radiation than POMA/epoxy RAMs. The electric conductivity of CB/POMA/epoxy composites was up to 100 times smaller than POMA/ epoxy composites. RAM materials produced with CB/POMA/epoxy composites attenuated the energy of microwaves (8 to 12 GHz) up to 99,5%.

**Keywords:** Conducting Polymers; Radar Absorbing Materials; Synthesis (Chemistry); Polymer matrix composites; Absorbers (materials); Material Engineering

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Fórmula estrutural da POMA na sua forma condutora e isolante .....	34
Figura 2.2 - Esquema dos possíveis caminhos da energia da onda eletromagnética incidente em um determinado material ( $E_a$ , energia absorvida) [NOHARA, <i>et al.</i> , 2003].. .....	40
Figura 2.3 - Esquema do dispositivo utilizado no método de guia de ondas. $E_i$ – Energia incidente, $E_r$ – Energia refletida, $E_t$ – Energia transmitida, $E_a$ – Energia absorvida pelo material [NOHARA, <i>et al.</i> , 2003].....	42
Figura 2.4 - Métodos de medidas em linha de transmissão em guia de ondas retangular [AGILENT, 2002]. .....	44
Figura 3.1 – Fluxograma com as principais atividades envolvidas na realização do presente estudo.....	47
Figura 3.2 - Esquema do aparato usado para a síntese da POMA. ....	49
Figura 3.3 – Configuração para a realização de medidas de refletividade com placa metálica em guia de ondas: (a) vista ampliada do porta-amostra com o corpo de prova e placa metálica. (b) esquema do posicionamento do corpo de prova no porta-amostra. (1) acoplador da porta 1, (2) porta amostra, (3) placa metálica, (4) trecho de guia de ondas da porta 2 e (5) corpo de prova dentro do porta-amostra [PEREIRA, 2007].....	57
Figura 3.4 - Esquema do corpo de prova utilizado no guia de ondas retangular para as medidas de refletividade, permissividade e permeabilidade.....	60
Figura 3.5 – Configuração para as medidas dos parâmetros S. (a) Vista geral do sistema montado; (b) Vista ampliada do porta-amostra com corpo de prova. (1) acoplador da porta 1, (2) porta-amostra, (3) trecho de guia de ondas da porta 2 e (4) corpo de prova .....	61
Figura 4.1 - Espectro de FTIR da POMA D1 obtida por rota química. ....	63

Figura 4.2 – Espectro Raman da amostra de POMA D1 obtida via síntese química, no tempo de 120 min de síntese. ....	65
Figura 4.3 – Espectro Raman da amostra de POMA obtida via síntese química, no tempo de 30 min. ....	66
Figura 4.4 – Difratoograma da raios X da POMA obtida via síntese química. ....	68
Figura 4.5: Espectros UV-visível (a) o-anisidina, (b) imediatamente após a mistura dos reagentes, (c) após 5 min de reação, (d) após 10 min de reação.....	69
Figura 4.6: Espectros UV-visível. (a) após 20 min de reação, (b) após 45 min de reação, (c) após 60 min de reação e (d) após 120 min de reação. ....	70
Figura 4.7 - DSC da POMA D1.....	73
Figura 4.8: Curva de DSC da reação de síntese química da POMA, pelo uso da o-anisidina. ....	74
Figura 4.9: TGA da POMA com o-anisidina (a) destilada e (b) sem destilar. ....	75
Figura 4.10 – MEV da POMA obtida com o-anisidina destilada: (a) HCl 1 M, (b) HCl 0,1 M. Tempo de reação 120 min.....	77
Figura 4.11 - MEV da POMA obtida com o-anisidina não destilada e HCl 1 M. Tempo de síntese 120 min.....	78
Figura 4.12 - MEV da POMA obtida com o-anisidina destilada e HCl 1 mol·L <sup>-1</sup> . Tempo de síntese 30 min. (a) 500X, (b) 1000X, (c) 5000X e (d) 10000X. ....	79
Figura 4.13 - MEV da POMA obtida na literatura [HASIK <i>et al.</i> , 2004].....	79
Figura 4.14 - Curvas de refletividade em função da frequência para amostras com 20% (m/m) de POMA em resina epóxi e diferentes espessuras. ....	82
Figura 4.15 - Medidas de refletividade da amostra D de POMA(10%)-resina epóxi (m/m), com 5,0 mm de espessura. ....	83

Figura 4.16 - Curvas de permissividade e permeabilidade da amostra de POMA com 9,0 mm de espessura. ....	84
Figura 4.17 - Espectros de FTIR dos compósitos condutivos NF/POMA.....	86
Figura 4.18 - Espectros Raman do compósito NF/POMA com 120 min de síntese.....	87
Figura 4.19 - Espectros Raman do compósito NF/POMA com 30 min de síntese.....	88
Figura 4.20 - Difratomogramas de raios X dos compósitos NF/POMA (10% de NF) obtidos com o-anisidina destilada e não destilada.....	89
Figura 4.21 – Difratomogramas de raios X do compósito NF/POMA, com 20% e 30% de negro de fumo na composição.....	90
Figura 4.22 - Difrátograma de raios X do cristalizado recolhido da superfície dos compósitos NF/POMA com 10% de NF, produzido com o-anisidina sem destilar.....	91
Figura 4.23 - MEV dos compósitos NF/POMA obtidos com 10% (m/m) de negro de fumo e o-anisidina sem destilar (a-b).....	91
Figura 4.24 - MEV do negro de fumo utilizado na síntese.....	92
Figura 4.25 - MEV dos compósitos NF/POMA obtidos com (a) 5%, (b) 20% e (c) 30% (m/m) de negro de fumo e o-anisidina destilada.....	93
Figura 4.26 - TGA do compósito NF/POMA com 5% de negro de fumo.....	96
Figura 4.27 - TGA do compósito NF/POMA com 10% de negro de fumo.....	96
Figura 4.28 - TGA do compósito NF/POMA com 20% de negro de fumo.....	97
Figura 4.29 - Medidas de refletividade de amostras de NF-POMA-resina epóxi em função da frequência.....	98
Figura 4.30 - Refletividade de amostras com 20% de NF/POMA em resina epóxi, com diferentes espessuras, em função da frequência.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Relação entre refletividade e a porcentagem da energia absorvida [LEE, 1991] .....	41
Tabela 3.1 – Parâmetros de síntese utilizados nas diferentes amostras de POMA .....	51
Tabela 3.2 – Formulações dos compósitos condutivos de NF/POMA produzidas utilizando diferentes concentrações de negro de fumo. ....	52
Tabela 3.3 – Formulações dos compósitos condutivos de NF/POMA-resina epóxi produzidas, na espessura de 9,0 mm. ....	54
Tabela 4.1 - Atribuições (em $\text{cm}^{-1}$ ) das principais absorções das amostras de POMA sintetizadas. ....	63
Tabela 4.2_ Atribuições (em $\text{cm}^{-1}$ ) das principais absorções Raman das amostras de POMA sintetizadas. ....	66
Tabela 4.3 – Picos de difração típicos das amostras de POMA sintetizadas [HASIK, 2004]. ....	68
Tabela 4.4 – Valores de condutividade elétrica da POMA-D1.....	80
Tabela 4.5 – Valores de condutividade elétrica dos compósitos NF/POMA.....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C=C	duplas ligações
CTC	Complexo de Transferência de Carga
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
$E_d$	Energia dissipada
$E_i$	Energia incidente
$E_r$	Energia refletida
$E_r/E_i$	Coeficiente de Reflexão
$E_t$	Energia transmitida
FTIR	Espectrofotometria na região do infravermelho ( <i>Fourier transform infrared</i> )
GHz	Giga Hertz
h	horas
$H_2SO_4$	ácido sulfúrico
HCl	ácido clorídrico
IEEE	<i>The Institute of Electrical and Electronics Engineer</i>
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
KBr	Brometo de potássio
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mL	mililitros
NF	Negro de fumo
PCI	Polímeros condutores intrínsecos
POMA	Poli(o-metoxianilina)
Raman	espectroscopia Raman
RCS	Seção Reta Radar ( <i>Radar Cross Section</i> )
S	Siemens

$S_{11}$	parâmetro eletromagnético complexo do coeficiente de reflexão
$S_{21}$	parâmetro eletromagnético complexo de transmissão
TGA	Análise Termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric analysis</i> )
UV vis	Radiação ultravioleta visível

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$\sigma$	condutividade elétrica
$\rho$	resistividade elétrica
$\text{tg } \delta$	Fator perda ou tangente de perda
$\varepsilon$	permissividade elétrica
$\mu$	permeabilidade magnética
$\mu^*$	permeabilidade magnética complexa
$\varepsilon^*$	permissividade elétrica complexa
$\mu'$	parte real da permeabilidade magnética (relacionada com a energia armazenada)
$\varepsilon'$	parte real da permissividade elétrica (relacionada com a energia armazenada)
$\mu''$	parte imaginária da permeabilidade magnética (relacionada com as perdas)
$\varepsilon''$	parte imaginária da permissividade elétrica (relacionada com as perdas)
$j$	constante imaginária complexa

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Objetivo do trabalho .....	23
1.2 Estrutura do trabalho .....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	25
2.1 A radiação eletromagnética .....	25
2.1.1 Interação da onda eletromagnética com um material dielétrico .....	26
2.2 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética.....	28
2.3 Polímeros condutores .....	31
2.3.1 Poli(o-metoxianilina) – POMA.....	33
2.3.2 Mecanismos de dopagem dos polímeros condutores .....	35
2.4 Negro de fumo .....	36
2.5 Compósito condutivo NF/polímero condutor.....	37
2.6 Caracterização de MARE.....	39
2.6.1 Técnica da linha de transmissão.....	41
2.6.1.1 Medidas de parâmetros S em guia de ondas.....	43
2.6.1.2 Permissividade elétrica.....	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 Materiais utilizados .....	46
3.2 Metodologias .....	47
3.2.1 Síntese química da POMA .....	49
3.2 Preparação do compósito NF/POMA .....	51
3.3 Preparação das amostras de POMA-resina epóxi e NF/POMA-Resina epóxi.....	52

3.3.1 POMA-Resina epóxi.....	52
3.3.2 NF/POMA-Resina epóxi .....	54
3.4 Caracterização .....	54
3.4.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura .....	55
3.4.2 Análises térmicas (DSC, TGA) .....	55
3.4.3 Difração de raios X .....	56
3.4.4 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier .....	56
3.4.5 Espectroscopia Raman.....	56
3.4.6 Espectroscopia de ultravioleta-visível.....	56
3.4.7 Condutividade elétrica.....	57
3.4.8 Caracterização eletromagnética .....	57
3.4.8.1 Medidas de refletividade .....	58
3.4.8.2 Medidas de permissividade e permeabilidade.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 Caracterização da POMA .....	62
4.1.1 Espectroscopia de infravermelho .....	62
4.1.2 Espectroscopia Raman .....	64
4.1.3 Difração de raios X .....	67
4.1.4 Espectroscopia de ultravioleta-visível .....	68
4.1.5 Análise Térmicas (TGA e DSC).....	71
4.1.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	71
4.1.5.2 Análises termogravimétricas (TGA).....	74
4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura .....	77

4.1.7 Condutividade elétrica.....	81
4.1.8 Caracterização eletromagnética .....	81
4.1.8.1 Medidas de refletividade.....	82
4.1.8.2 Medidas de permissividade e permeabilidade.....	83
4.2 Caracterização do Compósito Condutivo NF/POMA.....	85
4.2.1 Espectroscopia de infravermelho.....	85
4.2.2 Espectroscopia Raman .....	86
4.2.3 Difração de raios X.....	88
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	90
4.2.5 Condutividade elétrica.....	93
4.2.6 Análise Térmicas (TGA e DSC).....	95
4.2.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	95
4.2.6.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	95
4.3 Caracterização eletromagnética dos compósitos de NF/POMA- Resina Epóxi.....	97
4.3.1 Medidas de refletividade.....	97
5 CONCLUSÕES.....	100
6 SUGESTÕES.....	101
7 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA.....	102
REFERÊNCIAS .....	103

# 1 INTRODUÇÃO

A interferência eletromagnética é um fenômeno físico que provoca um tipo específico de poluição que tem merecido mais atenção recentemente, devido ao crescimento na utilização de dispositivos elétricos e eletrônicos na indústria, no comércio e em aplicações militares. Para uma solução adequada do problema de interferência, temas referentes à blindagem e/ou a absorção do campo eletromagnético devem ser considerados [REZENDE, *et al.*, 2003].

Nesse sentido, os materiais absorvedores de radiação de micro-ondas, também conhecidos como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE), vêm sendo usados como materiais de blindagem do campo eletromagnético na região de microondas. Dentre os aditivos mais comumente utilizados no processamento desses materiais destacam-se as ferritas, o negro de fumo e os polímeros condutores [NOHARA, REZENDE, 2007]. Considerando-se os polímeros condutores, tema deste estudo, vale ressaltar a sua crescente importância nos anos recentes na área de MARE, em função de suas interessantes propriedades físicas (eletrônicas), estabilidade química, relativa facilidade de processamento e variedade de aplicações tecnológicas, além de sua facilidade de síntese [FAEZ *et al.* 2000; FOLGUERAS, 2005].

Devido à importância do desenvolvimento de materiais absorvedores de micro-ondas, cada vez mais leves e ajustados à atenuação da radiação em faixas de frequências específicas, a realização deste trabalho teve como motivação a síntese do polímero condutor poli(o-metoxianilina) (POMA) na presença de negro de fumo, visando a sua aplicação na área de MARE, tema ainda pouco explorado na literatura.

O negro de fumo impregnado por um polímero condutor, mais especificamente com a polianilina, existe comercialmente disponível sob o nome de eonomer<sup>®</sup>, caracterizando-se como um compósito condutivo [SANTOS, *et al.*, 2001].

Essa classe de materiais compósitos (negro de fumo/polímero condutor) se caracteriza-se por apresentar melhores comportamentos mecânico e térmico, se comparada com à dos polímeros condutores convencionais [DIAS *et al.*, 2000].

## 1.1 Objetivo

Dentro do contexto apresentado, este trabalho tem como objetivo a polimerização *in situ* da poli(o-metoxianilina) na presença de negro de fumo e suas caracterizações físico-química e eletromagnética, visando a obtenção de partículas condutoras a serem utilizadas como centros absorvedores de micro-ondas no processamento de MARE, para a faixa de frequências de 8 a 12 GHz.

Visando atender ao objetivo proposto, o presente trabalho foi efetuado diante da execução das seguintes metas:

- estabelecimento dos parâmetros de síntese química da POMA e caracterização físico-química das amostras de polímero obtidas;
- obtenção e caracterização do compósito condutivo de negro de fumo/POMA; e
- caracterização eletromagnética das amostras de MARE processadas (POMA e negro de fumo/POMA em uma matriz de resina epóxi comercial), via medidas de refletividade na faixa de frequências de 8 a 12 GHz.

## 1.2 Estrutura do trabalho

Este trabalho está dividido nos seguintes capítulos:

- Capítulo 1 – **Introdução** - introduz de maneira concisa o tema desta tese, com noções gerais sobre o principal foco deste estudo: MARE e obtenção de compósitos condutivos baseados em negro de fumo/POMA.

- Capítulo 2 – **Revisão bibliográfica** - mostra a revisão feita na literatura sobre o assunto deste trabalho, envolvendo materiais absorvedores de micro-ondas, a síntese de POMA e sua utilização como centro absorvedor de radiação eletromagnética.
- Capítulo 3 – **Materiais e métodos** - detalha as metodologias de síntese da POMA e de seu compósito com negro de fumo, as técnicas de caracterização utilizadas para esses materiais, a metodologia de preparação das amostras de materiais absorvedores e sua caracterização eletromagnética.
- Capítulo 4 - **Resultados e discussões** - apresenta os resultados obtidos na caracterização das amostras de polímero, do compósito condutivo negro de fumo/POMA e dos absorvedores processados com resina epóxi, juntamente com as discussões e correlações necessárias ao entendimento dos dados obtidos.
- Capítulo 5 – **Conclusões** – apresenta as conclusões do trabalho realizado.
- Capítulo 6 apresenta **Sugestões Para Trabalhos Futuros** e o Capítulo 7 finaliza com a citação da **Produção Técnico-Científica Gerada** no decorrer deste estudo.

Finalmente, são listadas as **Referências** consultadas, de acordo com a norma NBR 6023, de agosto de 2002.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os conceitos básicos necessários para a compreensão do tema deste estudo. Para isto, são abordadas considerações sobre materiais absorvedores de radiação eletromagnética, negro de fumo, polímeros condutores, com ênfase na poli(o-metoxianilina) e compósitos condutivos de negro de fumo/polímero condutor, além da citação das principais técnicas de caracterização eletromagnética utilizadas.

### 2.1 A radiação eletromagnética

O magnetismo pode ser definido como o fenômeno pelo qual certos materiais induzem ou mantém uma força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais. Apesar da complexidade que envolve os princípios e mecanismos básicos, que explicam tal fenômeno, é seguro afirmar que a fonte de magnetismo encontra-se na estrutura atômica [MUSAL, BUSH, 1998].

O elétron em movimento, cuja dinâmica é tratada especialmente pela mecânica quântica, gera o campo magnético mais simples, por meio do movimento giratório em torno do seu próprio eixo nos dois sentidos. Esse componente dinâmico, denominada de spin, ocorre simultaneamente com a revolução do elétron em torno do núcleo atômico. Os fundamentos da Física Quântica explicam os fenômenos ocorridos na estrutura atômica [PAULO, 2006; RESNICK, HALLIDAY, 1984].

Uma concepção importante no magnetismo é considerar um átomo como sendo um anel infinitesimal que transporta corrente elétrica e esse movimento gera um dipolo magnético. A partir desta consideração, teorias microscópicas podem deduzir propriedades físicas do material, como a permeabilidade ( $\mu$ ), a permissividade ( $\epsilon$ ) e a condutividade elétricas ( $\sigma$ ).

A natureza desses três parâmetros está diretamente associada aos efeitos agregados de deformação da estrutura atômica e ao movimento de cargas elétricas causado pelo campo

eletromagnético, que são principalmente atribuídos aos fenômenos de magnetização, polarização e condução elétrica [HIPPEL, 1995].

Todos os materiais apresentam perdas. Somente no vácuo perfeito podem não haver perdas e dispersões na presença de um campo eletromagnético. Assim, usualmente, utilizam-se os valores relativos de  $\mu$  e  $\epsilon$ , que podem ser expressos pelas Equações 2.1 e 2.2 [HIPPEL, 1995]:

$$\mu_r = \mu/\mu_0, \quad e \quad (2.1)$$

$$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0, \quad (2.2)$$

onde:  $\mu_r$  e  $\epsilon_r$  são a permeabilidade e a permissividade relativas, respectivamente. Este último parâmetro é também denominado de constante dielétrica; [ $\mu_0 = 1,257 \times 10^{-6} \text{ H.m}^{-1}$  e  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ]

Em resumo, os parâmetros  $\mu_r$ ,  $\epsilon_r$  e  $\sigma$  caracterizam as propriedades eletromagnéticas dos materiais.

### 2.1.1 Interação da onda eletromagnética com um material dielétrico

A distinção básica entre um semicondutor e um dielétrico encontra-se na diferença de energia de *gap* (diferença de energia entre a banda de valência cheia e a banda de condução vazia). Em condições normais de temperatura e pressão, os portadores de carga dominante em um semicondutor são gerados principalmente pela excitação térmica no material. Sabendo-se que o semicondutor possui uma pequena energia na banda *gap*, uma pequena soma de energia é suficiente para excitar elétrons da banda de valência cheia para a banda de condução vazia. Já em materiais dielétricos, os portadores de cargas são injetados, principalmente, por um contato elétrico ou por outra fonte externa, porque o *gap* de um dielétrico é relativamente largo. Então, uma maior soma de energia é requerida para a transição banda a banda [KAO, 2004].

Um material consiste basicamente de átomos e estes formam as moléculas, que por sua vez incluem elétrons e núcleos, que podem se acoplar com cargas livres de outros átomos e moléculas e, dessa maneira, interagir com forças externas, como campos elétricos, campos magnéticos, ondas eletromagnéticas, esforços mecânicos e temperatura, resultando na ocorrência dos fenômenos dielétricos. Em um material dielétrico, os fenômenos dielétricos incluem principalmente polarização elétrica, ressonância, relaxação, armazenamento de energia, dissipação de energia, efeitos térmicos, mecânicos e ópticos e suas inter-relações [KAO, 2004].

Nessa complexa área que envolve o entendimento da interação onda-matéria intensivas pesquisas têm sido feitas para melhor entender os mecanismos de interação de absorvedores com a onda eletromagnética. Isso com dois propósitos principais: (1) prevenir a emissão de radiação por dispositivos eletrônicos; e (2) impedir interferências eletromagnéticas externas sobre um dispositivo eletrônico. Então, um material absorvedor é conceitualmente uma barreira contra a transmissão de campos eletromagnéticos.

A atenuação da energia de uma onda eletromagnética por MARE dos tipos dielétrico e magnético, ou a combinação de ambos, está ligada ao fenômeno de interação onda-matéria, que pode ser avaliada por medidas de refletividade [REZENDE, NOHARA, 2007].

Quando uma onda eletromagnética incide em um MARE, tanto dielétrico como magnético, as estruturas química e física do material possuem mecanismos internos que convertem a energia da onda eletromagnética em calor. Os mecanismos são distintos quando os materiais dielétricos e magnéticos são comparados, mas o resultado final dessa conversão é o mesmo para ambos os casos: calor [DIAS, *et al.*, 2000].

O mecanismo de absorção da radiação eletromagnética para os absorvedores dielétricos está relacionado com a perda ôhmica de energia. Esta é consequência da condutividade do material e da corrente de deslocamento em função da frequência, enquanto que, para os materiais magnéticos, o principal mecanismo é o alinhamento e a rotação de spins de magnetização, dentro dos domínios magnéticos do material [FAEZ, *et al.*, 2000].

Considerando-se que o tema desta tese envolve o estudo de absorvedores dielétricos, são apresentados, a seguir, os mecanismos de interação onda-matéria desta classe de absorvedores.

Um pequeno número de mecanismos é proposto para explicar a interação de micro-ondas com materiais absorvedores dielétricos. Uma explicação inicial refere-se à rotação de moléculas polares. A incidência de micro-ondas induz os dipolos moleculares a rotacionarem. Essa rotação causa colisões moleculares que geram calor. Mas, infelizmente, esse mecanismo não explica a intensidade dos efeitos gerados pelas micro-ondas [KAO, 2004].

Outros mecanismos possíveis envolvem efeitos de superaquecimento, formação de regiões mais aquecidas, presença de moléculas iônicas, centros fotoquímicos, tempo de relaxação em moléculas polares e a perda de indução causada por correntes de Foucault [KAO, 2004]. Entretanto, detalhes dos mecanismos de interação onda-matéria estão longe de serem entendidos, particularmente, desde que poucos cálculos teóricos foram conduzidos para simular esses processos dinâmicos [KAO, 2004].

Em geral, uma onda eletromagnética na faixa de 8-12 GHz pode interagir com o material criando ou não corrente elétrica nele, tornando-o absorvedor ou não.

## **2.2 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética**

A tecnologia que envolve o processamento e a aplicação de materiais absorvedores de radiação eletromagnética é um tópico valioso para finalidades militares e, também, para o setor civil da sociedade, pois a supressão da reflexão de micro-ondas por estruturas metálicas é usada frequentemente por esses dois setores. Na redução ou no espalhamento em diferentes direções da energia eletromagnética emitida por um radar podem ser usados diferentes métodos, sendo um deles a utilização de materiais absorvedores.

A redução da seção reta radar (RCS), isto é, a redução do eco-radar, ou ainda, a redução da energia espalhada por um alvo que retorna a um detetor, é um processo bastante complexo. De uma

maneira simplificada, pode-se dizer que a propagação das ondas refletidas por um objeto é afetada de maneira significativa pelo volume, pelo material que o constitui e pelas formas geométricas do alvo [PEREIRA, 2007]. Assim, o projeto de um bom absorvedor é relativamente difícil. Em um projeto ideal deve-se ter o controle de algumas propriedades magnéticas e dielétricas, como permeabilidade e permissividade, respectivamente, e de suas constantes de perdas ( $\tan \delta$ ). Logo, o principal problema na especificação de um absorvedor magnético está relacionado com a escolha dos materiais que o constitui [FENG, *et al.*, 2006].

Como já citado, os materiais absorvedores de radiação eletromagnética apresentam, basicamente, a característica de promover a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica, em função das propriedades permissividade e permeabilidade de seus aditivos, podendo-se citar alguns materiais carbonosos, polímeros condutores e ferritas. Esses materiais quando atingidos por uma onda eletromagnética têm a estrutura molecular excitada e a energia incidente é convertida em calor [PINHO, *et al.*, 1999].

Exemplos de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, na blindagem eletromagnética de instrumentos de aeronaves, na fabricação de artefatos utilizados na área de telecomunicações, na proteção eletromagnética de edifícios e câmaras anecóicas, devido à interferência de sinais, na blindagem de sistemas de cabeamento de controle de ruídos espúrios aplicáveis em sistemas de vigilância, na indústria de eletroeletrônicos, na segurança de eletroeletrônicos, como fornos de micro-ondas, e no monitoramento inteligente de camuflagem e na blindagem de equipamentos utilizados na área médica [OLMEDO, HOURQUEBIE, JOUSSE, 1993; SILVA, 2000; OH, *et al.*, 2004].

O desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequências do radar, MHz-GHz, tem sido ativamente pesquisado há algum tempo. Citações de seu uso datam desde a década de 50 [REZENDE, *et al.*, 2003].

Teorias básicas de absorvedores de micro-ondas, como as teorias de Salisbury e de Jaumann são citadas desde 1950. Mais recentemente, o estudo dessas teorias, que se baseiam no

cancelamento de fases da onda, diminuiu e os tópicos de pesquisa se voltaram mais intensamente para materiais obtidos pelo processamento adequado de matrizes poliméricas à base de resinas epóxi, poliuretânicas e de silicones, por exemplo, aditadas com partículas específicas ao uso do absorvedor (magnéticos e/ou dielétricos) e pela utilização de estruturas híbridas em materiais compósitos [REZENDE, *et al.*, 2003].

O papel dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética na área militar é, principalmente, reduzir a assinatura (eco-radar) de um alvo no radar. A máxima redução da RCS de um alvo pode ser encontrada pela adequada combinação do uso do material absorvedor e da geometria da plataforma que está sendo avaliada. Nessa área, a pesquisa em materiais absorvedores para o setor aeronáutico busca continuamente desenvolver materiais cada vez mais leves, com espessuras mínimas e que atendam aos requisitos de resistência mecânica exigidos por esse setor.

A literatura mostra que os primeiros materiais absorvedores desenvolvidos foram baseados em aditivos magnéticos, pesquisando-se o uso de ferritas e ferro carbonila [DIAS, *et al.*, 2000].

A pesquisa de absorvedores dielétricos usando perdas dielétricas teve início pelo uso de partículas de materiais carbonosos, como negro de fumo e grafite [LEE, 1991]. A evolução dos trabalhos nessa área mostra o uso combinado de partículas de negro de fumo, prata, e mais recentemente, de polímeros condutores [LEE, 1991; FAEZ, *et al.*, 2000; FOLGUERAS, 2005; BISCARO, *et al.*, 2005]. Os absorvedores dielétricos vêm sendo largamente pesquisados recentemente, devido à vantagem de serem mais leves do que os absorvedores magnéticos, apesar de usualmente apresentarem-se menos eficientes na atenuação da radiação incidente [CHUNG, 2001; ZHANG, 2002].

Em resumo, pode-se dizer que as duas classes de materiais absorvedores, magnéticos e dielétricos possuem diferentes vantagens e desvantagens, motivando inúmeros estudos na combinação adequada desses componentes com diferentes matrizes poliméricas.

### 2.3 Polímeros condutores

Polímeros que possuem ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia principal apresentam elétrons  $\pi$ , que se deslocam ao longo da mesma, sendo conhecidos como polímeros conjugados. Os elétrons  $\pi$  podem ser mais facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem que ocorra a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Esses materiais podem ser facilmente oxidados ou reduzidos por meio do emprego de agentes de transferência de cargas (dopantes), resultando na obtenção de Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) [WAN, LI, LI, 1996]. Desta forma, um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido.

Os dopantes promovem a oxidação por meio de agentes aceptores de elétrons ou a redução pelo emprego de doadores de elétrons e, desta forma, convertem um polímero isolante em condutor. A oxidação ou redução da cadeia resulta na formação de um Complexo de Transferência de Carga (CTC), que orienta os contraíons ao longo da cadeia polimérica. Dentre os vários métodos para criar estados excitados, a dopagem química tem sido amplamente utilizada para os polímeros conjugados [WAN, LI, LI, 1996; WANG, WAN, 1999].

A condução da corrente elétrica, isto é, o transporte de elétrons ao longo do esqueleto polimérico decorrente da excitação eletrônica do sistema  $\pi$  conjugado, confere uma maior rigidez à cadeia, baixa solubilidade e elevadas temperaturas de fusão [WANG, WAN, 1999]. Os polímeros condutores representam uma importante área de pesquisa com diversos enfoques de cunho científico, com fundamental significado e com potenciais aplicações comerciais [PINHO, *et al.*, 1999]. Nos últimos 15 anos, os polímeros condutores têm sido estudados como aditivos com excelente potencial de aplicação no processamento de materiais utilizados nas áreas de interferência eletromagnética e de absorção de micro-ondas, em substituição aos materiais absorvedores convencionais, que utilizam ferritas, partículas metálicas e de carbono [BISCARO, *et al.*, 2005]. O

maior interesse no estudo da aplicação dos polímeros condutores em MARE se deve, principalmente, à facilidade de preparação desse tipo de polímero e de obtenção de MARE com menor massa específica.

O uso de polímeros condutores na formulação de MARE tem sido realizado por deposição ou mistura em um material suporte (matriz), desejando-se que o polímero condutor permaneça estável durante a utilização do produto final. Para esse fim, torna-se grande o interesse em se obter polímeros condutores que apresentem boa estabilidade em condições ambientes, quando utilizados em blendas poliméricas. Yoshino e colaboradores [YOSHINO, *et al.*, 1985] citam o uso do polipirrol em aplicações eletromagnéticas e, mais recentemente, outros trabalhos abordam a potencialidade dos polímeros condutores para essa aplicação [YOSHINO, *et al.*, 1985; BISCARO, *et al.*, 2005].

Um comportamento bastante interessante dos polímeros condutores é a variação da condutividade com a frequência das ondas incidentes [ABBAS, *et al.*, 2005], o que tem motivado estudos desses materiais como aditivos no processamento de material absorvedor de radiação. O desenvolvimento dos polímeros condutores para essa aplicação implica no conhecimento de algumas características físicas, entre essas se destaca a permissividade elétrica em função da frequência. Conhecendo-se a variação, esse parâmetro físico é possível inferir sobre as propriedades de absorção, além de permitir variar a formulação do material para se obter maiores ou menores valores da constante dielétrica. O valor de  $\epsilon$  é utilizado para quantificar o comportamento de um material, quando este é submetido a um campo eletromagnético [FAEZ, *et al.*, 2000].

Nesse sentido, outro parâmetro importante na preparação de absorvedores de radiação eletromagnética, baseados em polímeros intrinsecamente condutores, é a variação da condutividade e, portanto, da constante dielétrica em função da frequência da onda incidente. No entanto, essa variável é influenciada por outros parâmetros, como: tamanho da cadeia, o nível de dopagem, o tipo de dopante, o método de síntese do polímero condutor, bem como o método de preparação das misturas com polímeros isolantes. Assim, é importante ter um controle bastante rígido dos parâmetros

experimentais, principalmente em se tratando de uma mistura é primordial o entendimento do comportamento das fases formadas, pois essas podem modificar as propriedades finais do material [FAEZ, *et al.*, 2001].

### 2.3.1 Poli(o-metoxianilina) – POMA

A POMA é derivada da polianilina (PAni), cuja diferença estrutural é a presença de um grupo metóxi (-OCH<sub>3</sub>) na posição *orto* dos anéis de carbono nos meros da PAni (Figura 2.1). Apesar dessa diferença nos meros, a POMA apresenta propriedades físicas semelhantes às da PAni, porém com maior solubilidade. Esse comportamento é atribuído a dois efeitos promovidos pela presença do grupo metóxi: torção induzida na cadeia polimérica e aumento da sua polaridade.

A literatura apresenta que quando a POMA é obtida da polimerização de anilinas sulfonadas, ela apresenta, além de maior solubilidade, a presença do grupo sulfonado que age como um autodopante, aumentando a estabilidade da forma dopada condutora do polímero. A forma dopada é obtida por protonação, quando colocada em um meio ácido (pH < 4) e sua condutividade elétrica pode aumentar até 11 ordens de grandeza, isto é, torna-se um polímero condutor elétrico [GAZOTTI, 1998].

Em síntese, os derivados dos PCIs apresentam propriedades físicas semelhantes às de seus precursores, porém com maior solubilidade em solventes comuns. No caso dos derivados da polianilina, esse efeito deve-se à presença de grupos substituintes flexíveis inseridos no anel aromático da cadeia principal, que induzem à torção da cadeia principal facilitando sua solvatação e alterando a polaridade do polímero [RAM, MACCIONI, NICOLINI, 1997].

Em 1988, Maccines e Funt [MACINES e FUNT, 1988 *apud* GAZOTTI, 1998] descreveram a preparação da poli(o-metoxianilina), pela oxidação do monômero anilina com persulfato de amônio, em presença de ácido clorídrico. Esses autores obtiveram um produto solúvel em dimetilformamida (DMF) e nos ácidos acético e sulfúrico, com eletroatividade e condutividade

elétrica de  $3 \text{ S.cm}^{-1}$ . Medidas de massa molar indicaram um material monodisperso com massa molar média de  $2.200 \text{ g.mol}^{-1}$ . O mesmo polímero quando preparado eletroquimicamente apresenta propriedades similares [EIRAS, *et al.*, 2007].

A fórmula estrutural da POMA, nas formas condutora e isolante, é esquematizada na Figura 2.1 [EIRAS, *et al.*, 2007].

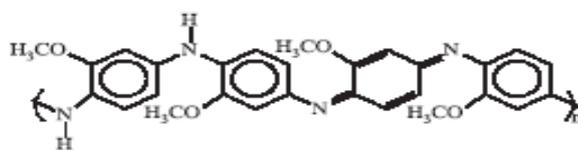


Figura 2. Poli(o-metoxianilina) como base de esmeraldina (desprotonada)

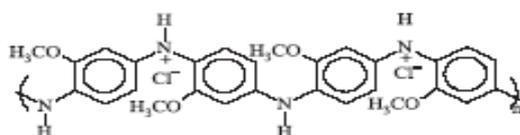


Figura 3. Poli(o-metoxianilina) como sal de esmeraldina (protonada)

Figura 2.1 - Fórmula estrutural da POMA na sua forma condutora e isolante [EIRAS, *et al.*, 2007].

Assim como a PANi, a POMA pode ser obtida em diferentes estados de oxidação: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, sendo que o estado de oxidação esmeraldina pode ser encontrado nas formas de base esmeraldina (não condutor elétrico) ou de sal (condutor elétrico). A conversão de base para sal de esmeraldina pode ser obtida via protonação em meio ácido, por exemplo, solução aquosa de HCl, que leva à formação de sal hidrocloreto de esmeraldina na cor verde, que é a forma dopada. A desprotonação pode ser realizada por tratamento semelhante, em solução aquosa básica, como o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Outros polímeros condutores possuem, de modo geral, íons de carbono, porém o sal de esmeraldina difere desses apresentando-se como um polímero com íons de nitrogênio, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio [FOLGUERAS, 2005; GAZOTTI, 1998]. Também para a POMA, a forma esmeraldina é a mais comumente utilizada.

A POMA vem sendo bastante estudada nas formas obtidas via síntese química (pó) e eletroquímica (filme), visando as mais diversas aplicações, podendo-se citar estudos na área biomédica e na fabricação de filmes automontados. Neste caso, a literatura mostra o estudo de preparação de filmes automontados de POMA com poli(vinil sulfonato de sódio) (PVS), empregando um método estatístico para tratar as propriedades morfológicas dos filmes [EIRAS, *et al.*, 2007].

Uma característica importante tanto da polianilina como da POMA é a variação da condutividade e, portanto, da constante dielétrica ( $\epsilon$ ), em função do nível de dopagem, do tipo de dopante e do método de síntese. Sendo assim, a ampla faixa de condutividades permite projetar absorvedores muito eficientes, sendo possível obter materiais com uma condutividade pré-determinada [FAEZ, *et al.*, 2000; FOLGUERAS, 2005].

### 2.3.2 Mecanismos de dopagem dos polímeros condutores

A maior parte dos polímeros condutores, como o polipirrol e o politiofeno, é dopada diretamente pela oxidação parcial ou total do sistema conjugado  $\pi$ . Assim, no estado condutor, esses materiais são oxidados e dopados.

A polianilina e seus derivados, como a POMA, possuem um mecanismo de dopagem particular, em que o número de elétrons não muda. Consequentemente, o processo de dopagem/desdopagem ocorre pela inserção/expulsão de prótons sem modificar o estado de oxidação do polímero. Na forma esmeraldina, a POMA apresenta átomos de nitrogênio distribuídos em 50% das unidades imina ( $-\text{N}=\text{C}$ ) e 50% nas unidades amina ( $-\text{HN}-\text{C}$ ). Apesar do fato, a protonação ocorre preferencialmente na unidade imina, devido ao seu caráter mais eletronegativo (hibridização  $sp^2$  do átomo de nitrogênio). Dependendo do pH, alguns grupos amina podem ser protonados antes que os grupos imina o sejam completamente. Esse processo muda a cor de azul (desprotonado) para o verde (protonado) da forma esmeraldina. Esse processo é reversível para a polianilina. A natureza química

do dopante ácido pode causar mudanças além da dopagem do polímero e influenciar outras propriedades, como a solubilidade e condutividade elétrica [GAZOTTI, *et al.*, 1997; GENIÉS, *et al.*, 1990].

## 2.4 Negro de Fumo

Atualmente, o negro de fumo (NF) tornou-se um dos aditivos mais aceitos comercialmente no processamento de plásticos condutores e borrachas. Existem, basicamente, quatro tipos de negro de fumo, diferenciados em função do processo de fabricação e propriedades específicas. Em aplicações industriais, os mais utilizados são os obtidos pela degradação de compostos orgânicos em forno. O NF é um material carbonoso da classe dos carbonos poliméricos, apresentando estrutura cristalográfica dos planos basais similar à do grafite e, como tal, intrinsecamente semicondutor.

A condutividade elétrica desejada de um material dopado com NF é função das propriedades físico-químicas desse aditivo. A seleção apropriada do tipo de NF condutor a ser utilizado como aditivo no processamento de um MARE é crítica. Pois isso depende de parâmetros como incorporação desse aditivo na matriz polimérica, condutividade, processabilidade, dispersão e custo [LEE, 1991].

O fluxo de elétrons em uma mistura de negro de fumo e matriz polimérica é alcançado quando o NF forma uma rede condutiva na massa polimérica. O fluxo de elétrons ocorre quando as partículas de negro de fumo, que se encontram agregadas, permanecem em contato ou separadas por distâncias muito pequenas. Esse fenômeno é, em geral, função da área superficial, da estrutura e dos tipos de partículas (pó ou grãos). A área superficial caracteriza o tamanho da partícula e seu grau de microporosidade. Elevados valores de área superficial levam a um maior número de agregados por unidade de massa, o que resulta em distâncias inter-agregados menores, tornando as amostras condutivas eletricamente a uma dada carga. Desse modo, a quantidade de negro de fumo necessária para alterar a condutividade elétrica de materiais é geralmente pequena [REZENDE, *et al.*, 2000].

Esse tipo de carbono é bastante utilizado na área de absorvedores de ondas eletromagnéticas por suas características físicas (área superficial e condutividade). Essas características permitem a absorção da radiação incidente, transformando-a em calor. Outra vantagem da utilização do NF é o controle do seu grau de pureza química durante o seu processamento, de modo a ser compatível com a utilização, ou seja, isento de íons metálicos que possam promover o aumento da refletividade do material [REZENDE, *et al.*, 2000].

## **2.5 Compósito condutivo NF/polímero condutor**

Os materiais dielétricos podem melhorar o seu desempenho como aditivos no processamento de absorvedores de micro-ondas, quando adequadamente combinados com outros materiais. Exemplo disso é a utilização de negro de fumo e grafite para modificar a permissividade e a condutividade de materiais elastoméricos. Também, o uso de materiais magnéticos como ferritas, ferro e ligas cobalto-níquel para alterar o valor de permeabilidade de materiais poliméricos [REZENDE, *et al.*, 2000].

Os PCIs possuem um vasto potencial para aplicações tecnológicas. No entanto, atualmente, a sua utilização em larga escala pelos métodos usados na indústria de artefatos poliméricos ainda encontra-se limitada e dependente de novos desenvolvimentos [MATTOSO, MALMONGE, 1998]. A preparação de blendas e compósitos de polímeros condutores com polímeros convencionais são métodos bastante promissores, pois permitem a combinação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros convencionais, aumentando o potencial tecnológico desses materiais.

Entretanto, apesar das blendas apresentarem vantagens de melhor desempenho mecânico sobre os polímeros condutores isolados [MATTOSO, MALMONGE, 1998; ZOPPI, PAOLI, 1993], existem poucos estudos sistemáticos para o processamento desses materiais por fusão, uma vez que a obtenção de blendas por solução, em geral, não é um processo industrialmente viável. A maior

dificuldade envolvendo a fabricação de blendas condutoras elétricas usando polímeros condutores é, na maioria das vezes, a instabilidade térmica desses polímeros no estado dopado na temperatura de processamento [MALMONGE, MATTOSO, 2000]. Além disso, mudanças de pH podem alterar a condutividade do polímero, como observado no caso da polianilina condutora (ácida), onde o ajuste dessa acidez para valores de pH neutro reduz ou mesmo elimina a sua condutividade [MACDIARMID, EPSTEIN, 1989].

Na busca de solucionar essa situação, vem sendo pesquisada uma nova classe de aditivos condutores, obtidos pela polimerização *in-situ* de polímeros intrinsecamente condutores (polianilina, polipirrol ou POMA) sobre o negro de fumo. Esses aditivos, que se constituem de compósitos condutivos, foram primeiramente produzidos e patenteados pela empresa norte americana Eeonyx, com o nome de eonomer<sup>®</sup> [<http://freepatentesonline.com/EP1826618>, acesso em 04/04/2010]. Esses compósitos de NF/PCI, produzidos em pH neutro, são termicamente estáveis e compatíveis com as condições de processamento por fusão de polímeros [SANTOS, *et al.*, 2001].

Estudos da formulação de NF/PCI com termoplásticos indicam melhores propriedades elétricas, mecânicas e maior facilidade de processamento, quando comparadas com as propriedades obtidas de formulações com aditivos condutores tradicionais. A maior estabilidade térmica e a condutividade desses compósitos contendo negro de fumo e polímero condutor são independentes do pH (a sua condutividade elétrica permanece relativamente inalterada na faixa de pH de 0 a 8) [MATTOSO, MALMONGE, 1998].

A literatura cita relatos de compósitos contendo acima de 5% em massa desse tipo de aditivo, que apresentam condutividade da ordem de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>, mesmo após tratamento térmico a 150°C por 170 horas em atmosfera ambiente [ZUCOLOTTO, *et al.*, 2002]. Têm-se também citações do uso da técnica de polimerização *in situ* da anilina sobre a superfície de policloropeno [PINHO, *et al.*, 2002].

De acordo com a empresa Eeonyx, o eonomer<sup>®</sup> tem aplicação na aeronave F-18 da Força Aérea Norte Americana, para dissipar eletricidade estática que se forma em sua superfície, e como

agente de transferência de carga em máquinas fotocopadoras [http:eeonyx.com, acesso em 04/04/2010].

Diante das vantagens citadas de uso dos compósitos condutivos, este tema é abordado neste estudo com a preparação desses materiais pela síntese de POMA na presença de negro de fumo.

## 2.6 Caracterização de MARE

A caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de micro-ondas envolve diferentes técnicas, como mostra a literatura [PEREIRA, 2007; DMITRIEV, *et al.*, 2004; XIAOLING, *et al.*, 2006; HINOJOSA, 2001; NAITO, SUETAKE, 1971; REZENDE, *et al.*, 2003; AFSAR, 1998; FRANCHITTO, *et al.*, 2001].

Como a caracterização eletromagnética é um dos objetivos deste trabalho, optou-se por fazer uma breve abordagem, enfocando os conceitos básicos desta área e, principalmente, a técnica adotada neste estudo, que utiliza a determinação do parâmetro refletividade de espalhamento, parâmetros  $S$  -  $S_{11}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{12}$  e  $S_{22}$ , em guia de ondas. Um trabalho mais detalhado envolvendo a determinação de parâmetros  $S$ , baseado no modelo de Nicholson-Ross pelo uso de guia de ondas, é apresentado por Pereira [PEREIRA, 2007].

Avaliar a distribuição da energia da onda eletromagnética e sua interação com o material absorvedor de micro-ondas fundamenta os métodos de caracterização de MARE. De acordo com o princípio de conservação de energia, a onda eletromagnética incidente no material,  $E_1$ , e sua energia, pode ser total ou parcialmente refletida ( $E_r$ ), atenuada ( $E_a$ ), ou transmitida ( $E_t$ ). Esta última representa a energia que passa através do material e não é absorvida ou refletida [NOHARA, *et al.*, 2003; FOLGUERAS, 2005]. A Figura 2.2 [NOHARA, *et al.*, 2003] apresenta esquematicamente as variáveis relacionadas com a interação da onda eletromagnética com o MARE. A Equação 2.3 representa o somatório das energias refletida, transmitida, absorvida e dissipada, de acordo com o esquema apresentado na Figura 2.2.

Uma vez que os métodos de caracterização eletromagnética fornecem medidas relativas a uma referência metálica, isto é, um refletor considerado perfeito, o material em teste é avaliado nas mesmas condições. Outra variável é a atenuação da energia da onda eletromagnética no espaço livre, isto é, a energia dissipada no meio ambiente no caminho entre a fonte e o detector da onda eletromagnética, representada por  $E_d$  [NOHARA, *et al.*, 2003]:

$$E_i = E_r + E_t + E_a + E_d, \quad (2.3)$$

Outra condição de caracterização eletromagnética envolve a medição do coeficiente de reflexão ( $E_r/E_i$ ) com uma placa metálica sob o material. Este procedimento permite avaliar a capacidade do MARE em diminuir o  $E_r$  do metal (100% refletor da radiação eletromagnética) [NOHARA, *et al.*, 2003].

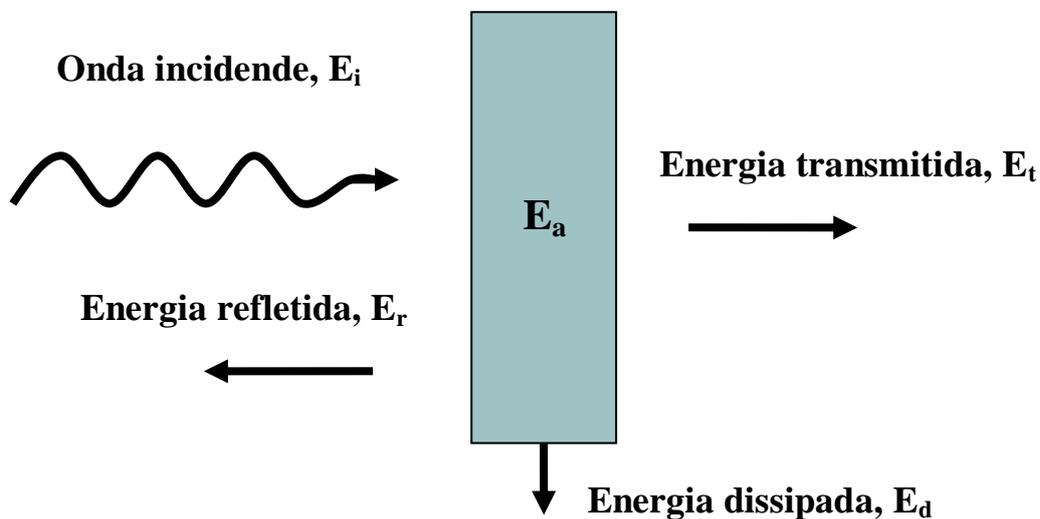


Figura 2.2 - Esquema dos possíveis caminhos da energia da onda eletromagnética incidente em um determinado material ( $E_a$ , energia absorvida) [NOHARA, *et al.*, 2003].

A relação entre a energia eletromagnética refletida pelo material e a energia incidente no material chama-se refletividade e é expressa em dB (decibel - 1 décimo de um Bel), representada na Equação 2.4 [FOLGUERAS, 2005]. A relação entre a atenuação em dB e a porcentagem da radiação eletromagnética absorvida (energia absorvida pelo material) é apresentada na Tabela 2.1 [LEE, 1991]:

$$\text{refletividade (dB)} = \log 10 E_r/E_i \quad (2.4)$$

Tabela 2.1 - Relação entre refletividade e a porcentagem da energia absorvida [LEE, 1991].

<b>Atenuação da radiação (dB)</b>	<b>Absorção da radiação incidente (%)</b>
0	0
-3	50
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99

A eficiência na atenuação do sinal emitido por uma determinada fonte pode ser avaliada pela atenuação da reflexão da radiação, promovida pelo material e/ou pela geometria do objeto em questão. Assim, a medida da refletividade de um objeto complexo pode considerar não só a eficiência do material, mas também a influência da geometria do objeto [PEREIRA, 2007].

### 2.6.1 Técnica da linha de transmissão

Dentre as diferentes técnicas de caracterização de materiais absorvedores de micro-ondas, em particular medidas de refletividade (arco NRL, seção reta radar (RCS), guia coaxial e linha de

transmissão (guia de ondas)), este estudo fez uso da técnica em guia de ondas [CAFFARENA, 2004; BUENO, 2003; NOHARA, *et al.*, 2003; INUI, KNISHI, ODA, 1999; TRUONG, RIDDELL, MUSCAT, 1998; SUGIMOTO, *et al.*, 1999; VERMA, *et al.*, 2002; VERMA, SAXENA, DUBE, 2003]. Desse modo, são apresentados a seguir alguns conceitos básicos sobre a metodologia adotada pelo uso desta técnica.

O guia de ondas é um dispositivo de elevada precisão. A onda eletromagnética propaga-se em um sistema fechado e permite a correta medida das energias envolvidas no sistema confinado no guia; logo, permite obter dados que subsidiam estudos envolvendo a complexa interação onda-matéria. O sistema de medidas consta, basicamente, de um guia de ondas com um terminal para um gerador de sinais e um analisador de espectro. A amostra é colocada no interior do guia e determina-se a energia refletida ( $E_r$ ), relacionada com o parâmetro de espalhamento  $S_{11}$ , a energia transmitida ( $E_t$ ), relacionada com o parâmetro de espalhamento  $S_{21}$  e a energia absorvida ( $E_a$ ) do material em estudo. A Figura 2.3 apresenta um esquema do guia de ondas. Dessa forma, é também medido por esse sistema o coeficiente de reflexão, onde é posicionada uma placa metálica sob a amostra (na parte posterior à incidência da radiação) [NOHARA, *et al.*, 2003].

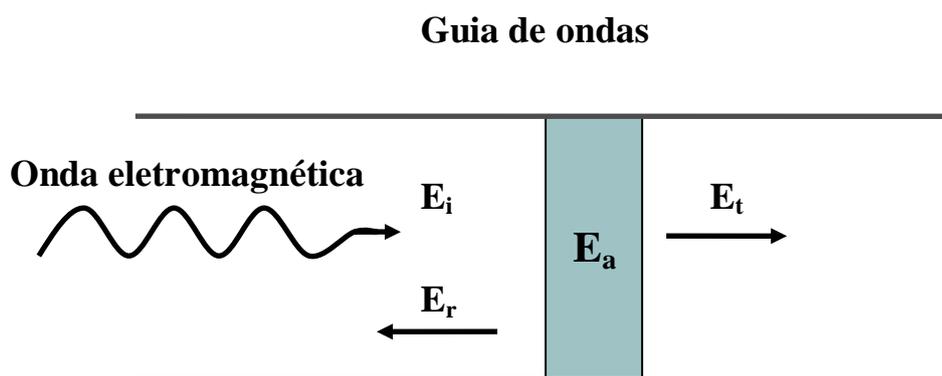


Figura 2.3 - Esquema do dispositivo utilizado no método de guia de ondas:

$E_i$  – Energia incidente;  $E_r$  – Energia refletida;  $E_t$  – Energia transmitida;  $E_a$  – Energia absorvida pelo material [NOHARA, *et al.*, 2003].

A faixa de frequências utilizada para caracterizar a amostra é quem determina o tamanho do guia de ondas e, conseqüentemente, o tamanho da amostra. Quanto mais baixa é a frequência, maior é a dimensão do guia de ondas, pois o comprimento de onda é maior. Na faixa de frequências de 8-12 GHz, a seção transversal do guia de ondas possui dimensões em torno de 23 mm x 10 mm. Nesta metodologia, a amostra deve ter dimensões exatas às do guia, com um encaixe perfeito e sem vãos, para que não haja erros de medidas, que invalidam o resultado final

### **2.6.1.1 Medidas de parâmetros S em guia de ondas**

A energia da onda eletromagnética em linha de transmissão é conduzida por um tubo metálico de alta precisão, cujas seções podem ser: retangular, circular ou elíptica, denominado guia de ondas, onde a onda eletromagnética se propaga [PEREIRA, 2007; NOHARA, *et al.*, 2003; BUENO, 2003]. Neste trabalho foi utilizado o guia de ondas retangular, dessa forma, não serão abordadas medidas que utilizam os outros tipos de guias de transmissão. Vale salientar que, de uma maneira geral, este tipo de guia de ondas é o mais utilizado.

O método de linha de transmissão funciona colocando-se o corpo de prova em um guia de ondas, onde as amostras moldadas apresentam o tamanho exato do guia, de modo que não ocorram erros nas medidas [NOHARA, *et al.*, 2003; AGILENT, 2002; PEREIRA, 2007; BUENO, 2003]. A faixa de frequências da onda eletromagnética é que determina as dimensões dos guias de ondas: quanto maior a frequência, menor é a seção transversal do guia.

As medidas dos parâmetros de espalhamento (parâmetros S) baseiam-se na determinação do coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ) e do coeficiente de transmissão ( $S_{21}$ )

[AGILENT, 2002; PEREIRA, 2007]. A Figura 2.4 ilustra esquematicamente os métodos de linha de transmissão em guia de ondas retangular.

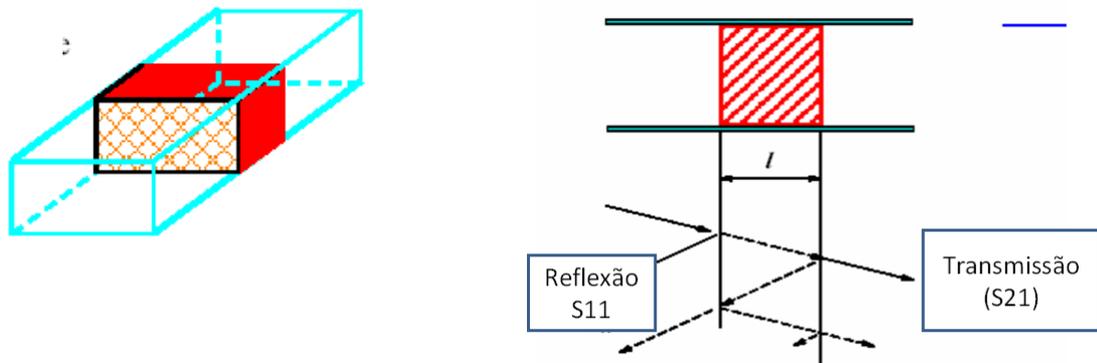


Figura 2.4 - Métodos de medidas em linha de transmissão em guia de ondas retangular [AGILENT, 2002].

### 2.6.1.2 Permissividade elétrica

Os parâmetros permeabilidade e permissividade apresentam uma correlação direta com as características de absorção de um MARE. Seus componentes imaginários permitem avaliar a dissipação da energia na forma de calor em um absorvedor de micro-ondas [SINGH, *et al.*, 1999; SINGH, *et al.*, 2000; DIAS, *et al.*, 2005; DIAS, *et al.*, 2001; VERMA, SAXENA, DUBE, 2003]. O conhecimento desses parâmetros torna possível a interferência nas propriedades de absorção do MARE, possibilitando a obtenção de materiais com melhores desempenhos [PEREIRA, 2007; DIAS, *et al.*, 2000; BUENO, 2003; KIM, *et al.*, 1996; MACHIDA, LIU, ITOH, 2005; YUSOFF, *et al.*, 2002; HINOJOSA, 2001].

Considerando-se que o tema deste trabalho é absorvedores do tipo dielétrico, é apresentada a seguir uma abordagem relativa ao parâmetro permissividade elétrica, já que neste tipo de absorvedor o parâmetro magnético é desprezível.

A permissividade elétrica está relacionada com as características dielétricas do material. Da mesma forma que a permeabilidade, a permissividade é dependente da frequência e assume valores complexos, quando a condutividade elétrica no material é diferente de zero (Equação 2.5) [BUENO, 2003]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (2.5)$$

onde:  $\varepsilon^*$  é a permissividade complexa;  $\varepsilon'$  está associado ao deslocamento da densidade de corrente e é o componente de armazenamento; e  $\varepsilon''$  está ligado à corrente de condução e refere-se ao componente de perdas.

As perdas dielétricas totais (tangente de perdas dielétricas) podem ser dadas pela Equação 2.6:

$$\tan \delta_e = \varepsilon'' / \varepsilon' , \quad (2.6)$$

onde:  $\delta_e$  é o ângulo de fase da condução elétrica e  $\tan \delta_e$  é a energia perdida por meio período em relação à energia acumulada por meio período, ou simplesmente a tangente de perdas. Se  $\tan \delta_e \ll 1$ , o material comporta-se como um dielétrico [BUENO, 2003].

Em materiais absorvedores de radiação eletromagnética, a permissividade complexa não é constante em toda a faixa de frequências. Esse parâmetro pode mudar com a frequência, temperatura, formulação, pressão e estrutura molecular dos materiais [PEREIRA, 2007].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as metodologias utilizadas na síntese da POMA, na obtenção de seu compósito condutivo com negro de fumo e na preparação das amostras de POMA e do compósito condutivo na matriz de resina epóxi. Apresenta ainda, as técnicas de caracterização utilizadas, com o detalhamento dos parâmetros de análise adotados.

#### 3.1. Materiais

A POMA estudada neste trabalho foi sintetizada quimicamente pela oxidação do monômero o-anisidina em persulfato de amônio, ambos em solução  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido clorídrico (HCl), de acordo com o procedimento estabelecido por Mattoso e Bulhões [MATTOSO, BULHÕES, 1992].

A preparação do compósito condutivo NF/POMA foi realizada de maneira semelhante à utilizada para a síntese química da POMA, com a diferença do acréscimo do negro de fumo no meio reacional, baseando-se em dados da literatura [WU, *et al.*, 2008].

Os materiais utilizados na síntese química da POMA são:

- o-anisidina (ou 2-metoxianilina ) da Aldrich, com 99% de pureza;
- persulfato de amônio da Merck, com 98% de pureza;
- ácido clorídrico HCl da Merck, com 37% de teor mínimo de ácido;
- água destilada;
- béquer de 200 mL;
- béquer de 400 mL;
- funil de separação;
- suporte;
- papel de filtro;
- funil de Büchner;

- kitassato;
- placa de Petri;
- estufa a vácuo.

Os materiais utilizados na obtenção do compósito NF/POMA foram os mesmos usados na síntese da POMA, acrescidos do negro de fumo da empresa Cabot Co. do Brasil, tipo BP2000.

Na preparação das amostras de compósitos de POMA e NF/POMA em resina epóxi foi utilizada resina epóxi e endurecedor, da marca Araldite, na proporção resina: endurecedor de 2:1.

### **3.2 Metodologias**

O desenvolvimento experimental realizado neste trabalho envolveu, basicamente, as etapas descritas no fluxograma da Figura 3.1. Esta figura apresenta de maneira didática a sequência lógica de realização das atividades envolvidas no atendimento do objetivo proposto. A análise desta figura mostra que o trabalho desenvolvido consta de três etapas principais:

1. o estabelecimento dos parâmetros de síntese da POMA e sua caracterização físico-química;
2. a preparação dos compósitos condutivos de negro de fumo (NF)/POMA e sua caracterização físico-química e, finalmente,
3. a preparação dos compósitos condutivos em resina epóxi e sua caracterização eletromagnética visando, principalmente, a avaliação de seu desempenho como absorvedores de micro-ondas.

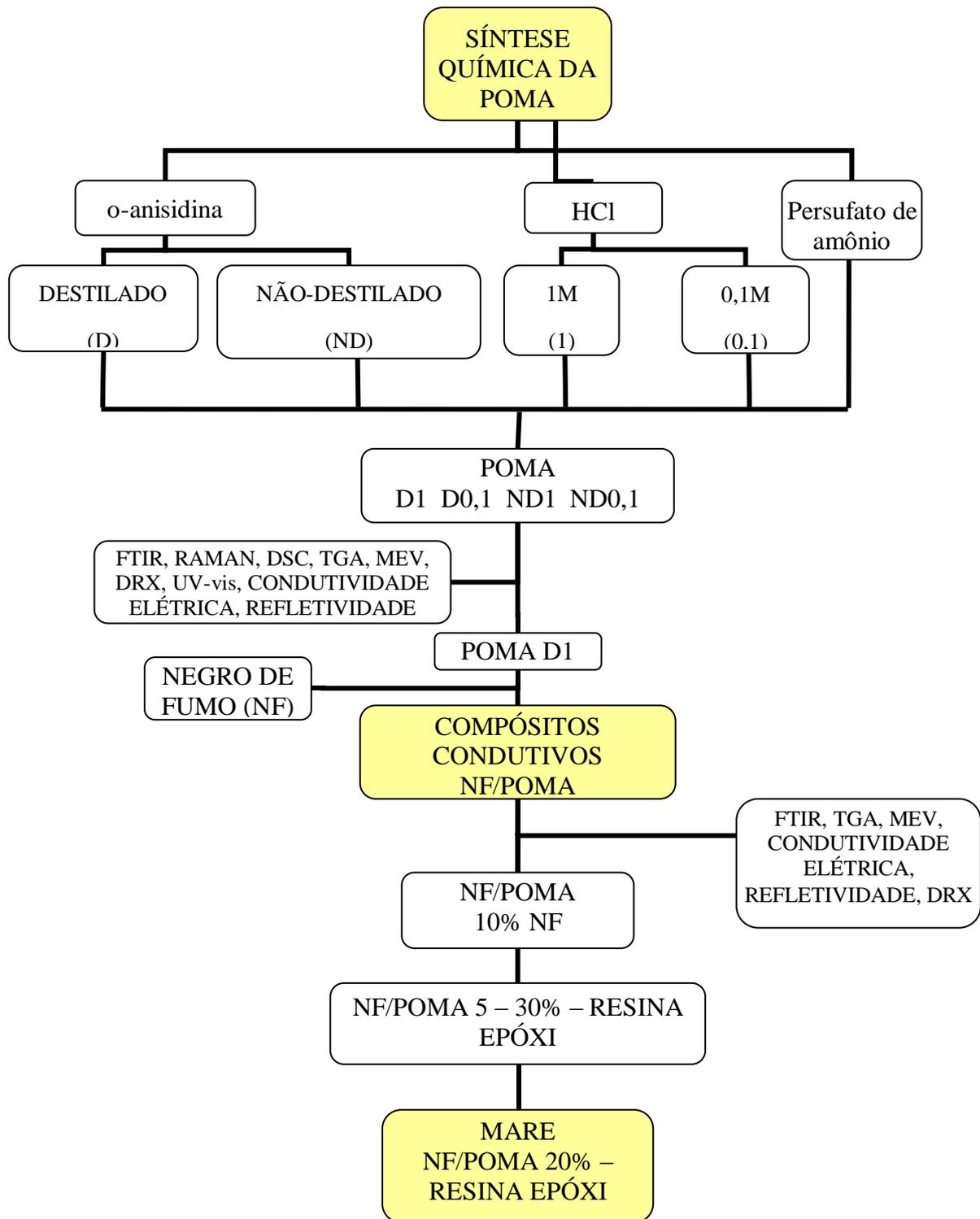


Figura 3.1 – Fluxograma com as principais atividades envolvidas na realização do presente estudo.

### 3.2.1 Síntese química da POMA

Sabe-se que a POMA pode ser obtida via síntese química e eletroquímica. No entanto, neste estudo este polímero será sintetizado via rota química.

As sínteses químicas da POMA e a preparação de seus compósitos foram realizadas nos Laboratórios de Processamento da Subdivisão de Compósitos da Divisão de Materiais do IAE (AMR/IAE/DCTA).

A POMA foi sintetizada a partir da *o*-anisidina (destilada e não destilada) e do oxidante persulfato de amônio (proporção 4:1) em uma solução aquosa de HCl (0,1 e 1 mol.L<sup>-1</sup>, respectivamente) a 0°C. Para este trabalho, a síntese foi inicialmente realizada com *o*-anisidina líquida sem destilar e, posteriormente, com a *o*-anisidina recém-destilada, de modo a se avaliar os efeitos de impurezas presentes neste monômero na obtenção do polímero sintetizado.

Primeiramente, foi preparada uma solução de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Em seguida, 50 mL desta solução ácida foram adicionados em um béquer com capacidade de 200 mL, que foi estabilizado à temperatura de 0°C. A seguir, foram dissolvidas nessa solução ácida 2,88 g (0,0126 mol) de persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (agente oxidante → iniciador da reação de polimerização). Esse béquer foi mantido em banho de gelo durante o preparo da solução da *o*-anisidina, bem como durante toda a síntese do polímero. Em um segundo béquer (400 mL), também deixado em banho de gelo, adicionaram-se 75 mL de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> (temperatura próxima a 0°C) e, em seguida, 6,2 mL de *o*-anisidina destilada. Como mostra a Figura 3.2, o misturador foi posicionado sobre este béquer, denominado de béquer n° 2. A solução do béquer n° 1 (HCl + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) foi, então, transferida para um funil de separação, devidamente preso a um suporte. Em seguida, foi feito o gotejamento durante cerca de 10 minutos da solução n° 1 na solução n° 2 (em banho de gelo). Finalizada a adição do oxidante na solução do béquer n° 2 (contendo o monômero) aguardou-se o período de duas horas para ocorrer o processo de polimerização. Segundo a literatura, um tempo

maior que 2 horas pode causar a degradação do polímero formado pela solução ácida do meio reacional [MATTOSO, BULHÕES, 1992].

Na tentativa de melhor conhecer os efeitos dos parâmetros de síntese na obtenção da POMA e na otimização de sua obtenção, no decorrer deste texto serão apresentados resultados e discussões de ensaios relativos a ajustes em alguns parâmetros, por exemplo, o uso de solução de HCl mais diluída - 0,1 mL, de *o*-anisidina sem destilar e destilada, e do tempo de reação de 30 minutos.

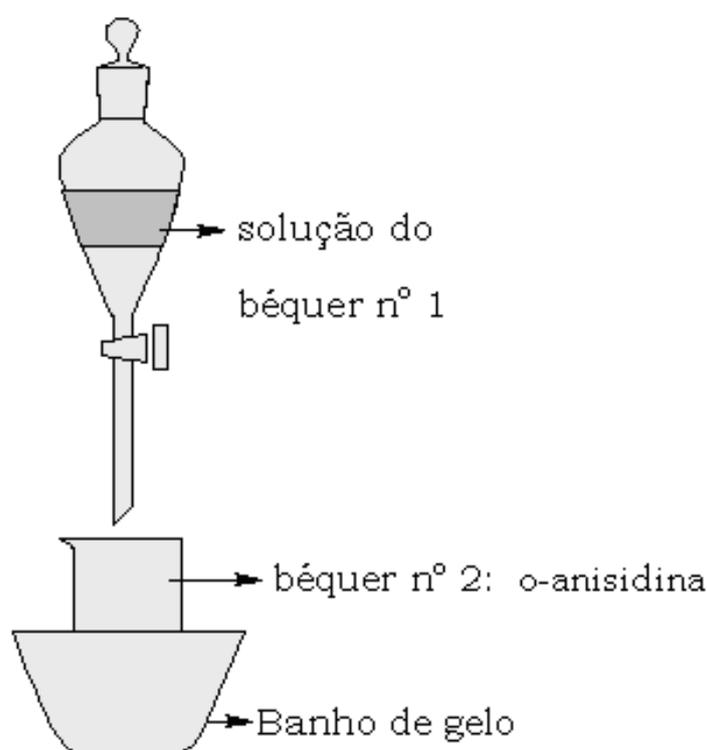


Figura 3.2 - Esquema do aparato usado para a síntese da POMA.

A solução com a poli(*o*-metoxianilina) obtida foi filtrada a vácuo, com o auxílio de um funil de Büchner, papel de filtro e kitassato. Nesse momento, o precipitado no papel filtro encontrava-se no estado dopado, onde foi possível observar a coloração verde escura. Nessa etapa, o material foi coletado e os corpos de prova em resina epóxi foram preparados, como detalha o item 3.3.1. A Tabela 3.1 apresenta as sínteses de POMA realizadas utilizando diferentes parâmetros.

Tabela 3.1 – Parâmetros de síntese utilizados nas diferentes amostras de POMA.

Códigos	o-anisidina sem destilar	o-anisidina destilada	HCl 1 M	HCl 0,1 M	Persulfato de amônio
<b>POMA-D1</b>	-	X	X	-	X
<b>POMA-D0,1</b>	-	X	-	X	X
<b>POMA-ND1</b>	X	-	X	-	X
<b>POMA-ND0,1</b>	X	-	-	X	X

### 3.2 Preparação do compósito NF/POMA

Para a preparação do compósito condutivo utilizou-se como referência o trabalho dos autores Wu, *et al.*, [WU *et al.*, 2008]. Nesse estudo da literatura as amostras foram preparadas pelo uso de 1 a 30% em massa de negro de fumo na composição do compósito. Essas quantidades foram calculadas em relação à massa de o-anisidina utilizada na síntese.

Já no presente trabalho, os compósitos condutivos foram preparados pela variação em massa de negro de fumo, em relação à o-anisidina, de 5 a 30%.

Para a preparação do compósito condutivo foi utilizada a o-anisidina destilada, de modo a garantir a sua pureza. Nesse caso, destilou-se a o-anisidina num processo que se deu por 20 horas, com o auxílio de uma manta de aquecimento na temperatura de 230°C, sabendo-se que a temperatura de ebulição da o-anisidina é de 224°C. Ao final desse processo obteve-se um líquido viscoso de tonalidade marrom.

A rota de preparação do compósito NF/POMA utilizada é basicamente semelhante à usada na síntese da POMA pura. A única diferença reside no fato do segundo béquer, com capacidade de 200 mL e contendo 50 mL de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> (0°C) e 2,88 g (0,0126 mol) de persulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (agente oxidante → iniciador da reação de polimerização), ter sido também adicionada a porcentagem em massa de negro de fumo. Essa mistura ficou em agitação com o auxílio de um agitador magnético por um período de meia hora, para garantir a dispersão do negro de fumo. A concentração da solução ácida foi de 1 mol.L<sup>-1</sup> em toda a preparação do compósito condutivo.

A Tabela 3.2 apresenta as formulações dos compósitos condutivos de NF/POMA produzidas utilizando diferentes concentrações de negro de fumo.

Tabela 3.2 – Formulações dos compósitos condutivos de NF/POMA produzidas utilizando diferentes concentrações de negro de fumo.

<b>Código do compósito</b>	<b>POMA (D1)</b> <b>(%)</b>	<b>Negro de fumo</b> <b>(%)</b>
NF/POMA-1%	99	1
NF/POMA-5%	95	5
NF/POMA-10%	90	10
NF/POMA-20%	80	20
NF/POMA-30%	70	30

### 3.3 Preparação das amostras de POMA-Resina Epóxi e NF/POMA-Resina Epóxi

#### 3.3.1 POMA-Resina Epóxi

As amostras de POMA avaliadas como absorvedores de micro-ondas foram preparadas por mistura mecânica dos componentes. Para a preparação destas amostras, a POMA foi sintetizada a partir da o-anisidina destilada, com soluções aquosas de HCl 0,1 e 1 mol.L<sup>-1</sup>, para testar a influência da acidez do meio reacional nas propriedades absorvedoras do polímero. Ao contrário do observado, quando a síntese é realizada com solução de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, que apresenta coloração esverdeada, ao longo da rota de síntese com o ácido a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, o material apresentou coloração cuja tonalidade variou entre o marrom e o vinho.

Da síntese da POMA em solução ácida 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foram coletadas 3 g de precipitado do papel filtro. Nesta etapa do trabalho, o precipitado (POMA) foi dividido em duas partes, sendo que uma não recebeu o banho final de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e a segunda parte foi lavada com HCL 0,1

mol.L<sup>-1</sup>. Este procedimento foi adotado para se avaliar a influência deste banho na dopagem do polímero sintetizado.

Para o preparo das amostras de POMA-resina epóxi foram preparadas misturas variando em 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa de POMA. Por outro lado, esta resina foi preparada atendendo a relação resina:endurecedor de 2:1, nas quantidades de 8 e 4 g desses componentes, respectivamente. Essa massa utilizada garantiu o preenchimento total do molde dos corpos de prova utilizados nas medidas de refletividade, na espessura de 9,0 mm. A caracterização eletromagnética realizada (refletividade e medidas de permissividade e permeabilidade) exige que os corpos de prova tenham encaixe perfeito com as dimensões internas do guia de ondas usado. A mistura foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro até que o material apresentasse coloração uniforme.

Após a cura da matriz de resina epóxi, à temperatura ambiente por aproximadamente 40 h, o corpo de prova foi desmoldado e, para um melhor acabamento, a amostra foi cuidadosamente lixada pelo uso de lixa d'água 600.

Para comparação dos resultados foram também preparados corpos de prova como descrito anteriormente, mas utilizando amostras de POMA sintetizadas pelo uso de solução de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, sabendo-se que, o grau de condutividade de um PCI pode ser variado de acordo com a solução ácida utilizada [MALMONGE, MATTOSO, 1998]. Durante esse processo de síntese, o material apresentou coloração verde escura, típica da POMA no seu estado dopado. Esse material foi levado à estufa por um período de 12 horas para evaporação dos solventes. Ao final, o polímero foi triturado com o auxílio de almofariz e guardado em recipiente fechado para posterior preparação dos compósitos em resina epóxi.

As amostras de POMA-resina epóxi preparadas foram assim identificadas:

- **amostra B:** POMA-D0,1 e com banho de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>;
- **amostra C:** POMA-D0,1 e sem banho de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>;
- **amostra D:** POMA-D1 e sem banho de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>; e
- **amostra E:** POMA-D1 e com banho de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>.

### 3.3.2 NF/POMA-Resina Epóxi

As amostras do compósito NF/POMA–resina epóxi foram preparadas de forma semelhante às amostras de POMA-resina epóxi, variando a concentração em massa do compósito condutivo na resina epóxi em 5, 10, 15, 20, 25 e 30%. Também neste caso, os corpos de prova atenderam a espessura de 9,0 mm. A Tabela 3.3 resume as amostras preparadas.

Tabela 3.3 – Formulações dos diferentes compósitos condutivos de NF/POMA e composições de NF/POMA na resina epóxi na espessura de 9,0 mm.

<b>% NF no compósito NF/POMA</b>	<b>% do compósito NF/POMA na resina epóxi</b>
5	5, 10, 15, 20, 25 e 30
10	5, 10, 15, 20, 25 e 30
15	5, 10, 15, 20, 25 e 30
20	5, 10, 15, 20, 25 e 30
25	5, 10, 15, 20, 25 e 30
30	5, 10, 15, 20, 25 e 30

### 3.4 Caracterização

Este item do trabalho apresenta as técnicas de caracterização utilizadas na avaliação das amostras de POMA, dos compósitos condutivos NF/POMA e de suas misturas com a resina epóxi. Neste contexto, foram realizadas análises da morfologia dos materiais em estudo pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, análises da estrutura dos polímeros por difração de raios X, análises de infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia Raman, análises dos comportamentos térmicos dos materiais por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria e, finalmente, análises físicas, via medidas de condutividade elétrica e dos parâmetros

eletromagnéticos permissividade, permeabilidade e refletividade na faixa de frequências de 8 a 12 GHz.

### **3.4.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura**

As amostras de POMA, compósitos condutivos e das misturas com a resina epóxi, foram analisadas quanto à morfologia pelo uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Esse equipamento possibilita obter imagens com grande profundidade de campo e elevada resolução. Essas imagens foram feitas em um microscópio computadorizado da marca LEO, modelo 435 Vip, localizado na Divisão de Materiais do IAE/DCTA, sem nenhuma preparação especial das amostras.

Para uma melhor visualização das morfologias foi necessário que as amostras recebessem a deposição de uma fina camada de carbono.

### **3.4.2 Análises térmicas (DSC, TGA)**

As análises por calorimetria exploratória diferencial, DSC, foram realizadas em triplicata, utilizando-se um equipamento da marca Perkin Elmer Series Thermal Analysis System, modelo Pyris 1, cerca de 30 mg do material em pó, taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperaturas de 30 a 300°C.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o objetivo de avaliar as faixas de estabilidades térmicas da POMA e do seu compósito condutivo. Estas análises foram conduzidas utilizando-se um equipamento TGAA 7 HT da Perkin Elmer, com módulo TAGS. Em ambas as análises (POMA e compósito condutivo) foram utilizadas cerca de 30 mg do material, taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio, na faixa de 30 a 300°C.

As análises foram conduzidas na Divisão de Materiais do IAE/DCTA.

### 3.4.3 Difração de raios X

As amostras de POMA e compósito condutivo foram avaliadas quanto à sua cristalinidade, utilizando-se um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo PW 1830, com radiação monocromática de Cu- $\kappa\alpha$  ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ). As amostras foram analisadas na forma de pó sem nenhum tratamento especial. Essas análises foram conduzidas na Divisão de Materiais do IAE/DCTA.

### 3.4.4 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier

As análises espectrofotométricas na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Departamento de Química do ITA, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 2000 com transformada de Fourier, na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , com pastilha de KBr (0,8:400 mg).

### 3.4.5 Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman das amostras de POMA e de seu compósito com NF foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE, utilizando-se um equipamento MicroRaman sistema 2000 da Renishaw, com laser de íons  $\text{Ar}^+$ , no comprimento de onda  $\lambda = 514,4 \text{ nm}$ . As amostras foram analisadas na forma de pó, tal como obtidas na síntese química.

### 3.4.6 Espectroscopia de ultravioleta-visível

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) do meio reacional da síntese de POMA foram realizadas na Divisão de Materiais do IAE/DCTA, utilizando-se um

equipamento Perkin Elmer, Lambda 35, na faixa de 180 nm a 360 nm e 1 mL de amostra foi coletada para análise.

### 3.4.7 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas na Divisão de Materiais do IAE/CTA, em triplicata, utilizando-se o método da sonda de quatro pontas [GIROTTO, SANTOS, 2002]. Foram preparadas amostras na forma de pastilhas de 15 mm de diâmetro de 1,5 mm de espessura, pela prensagem do pó das amostras em prensa uniaxial, marca Solab, com 12 kgf de força.

### 3.4.8 Caracterização eletromagnética

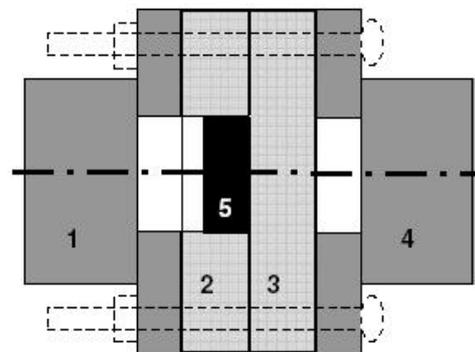
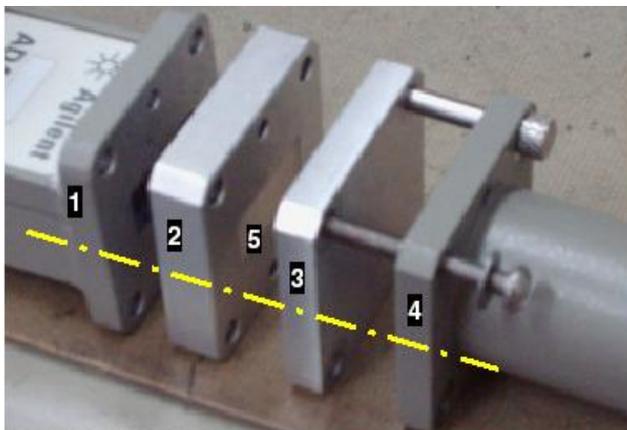
Neste trabalho, as amostras de POMA-resina epóxi e de NF/POMA-resina epóxi foram caracterizadas, em triplicata, por meio de medidas eletromagnéticas em guia de ondas na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz (banda X), na Divisão de Materiais do IAE/CTA. Os equipamentos e acessórios utilizados nesta tese encontram-se listados a seguir:

- ❖ analisador de redes vetorial, modelo 8510C, marca HP;
- ❖ cabo coaxial flexível tipo 85132F, marca Agilent Technologies, com conectores de 7 mm (APC-7) e 3,5 mm;
- ❖ conjunto de calibração para a banda X, tipo WR 90, marca Agilent Technologies, contendo: adaptadores, cargas, trecho de guia de ondas, placa metálica de alumínio, porta-amostra, parafusos-guia e parafusos convencionais;
- ❖ computador PC com placa GPIB, e
- ❖ *software* para cálculo de permissividade e permeabilidade, modelo 85071E, da Agilent Technologies, baseado no modelo de Nicolson Ross.

### 3.4.8.1 Medidas de refletividade

A radiação eletromagnética quando incide em um material pode ser total ou parcialmente refletida, dependendo das características dos materiais e da frequência da radiação incidente. Existem materiais refletores, parcialmente refletores e os capazes de absorver parte da radiação incidente e essa característica pode ser avaliada via medidas de refletividade [BISCARO, 2006]. O termo refletividade é utilizado para se referir à atenuação da radiação incidente, ou seja, é a quantidade de energia refletida em dB após a incidência da radiação sobre a amostra posicionada sobre um plano metálico de referência (100% refletor) [BISCARO, 2006].

Para conduzir a energia da onda eletromagnética, entre a fonte e a amostra, na caracterização baseada na técnica de linha de transmissão, é utilizada uma seção de tubo metálico denominada de guia de ondas. Neste trabalho foi utilizado esse tipo de seção, como mostra a Figura 3.3.



(a)

(b)

Figura 3.3 – Configuração para a realização de medidas de refletividade com placa metálica em guia de ondas: (a) vista ampliada do porta-amostra com o corpo de prova e placa metálica. (b) esquema do posicionamento do corpo de prova no porta-amostra. (1) acoplador da porta 1, (2) porta amostra, (3) placa metálica, (4) trecho de guia de ondas da porta 2 e (5) corpo de prova dentro do porta-amostra [PEREIRA, 2007].

A Figura 3.3(a) apresenta a configuração do sistema de medição utilizado nas medidas de refletividade com placa metálica. Trata-se de um sistema fechado, onde o porta-amostra fica entre o adaptador e a placa metálica. Neste caso, o corpo de prova deve ter espessura inferior à espessura do porta-amostra, ou seja, 9,77 mm. O posicionamento da amostra é feito com uma das superfícies junto à placa metálica, como ilustrado na Figura 3.3(b).

Neste estudo, os corpos de prova foram inicialmente preparados com 9,0 mm de espessura e, após a sua caracterização, foram sequencialmente desbastados ao passo de 1,0 mm e caracterizados. Este procedimento foi adotado para avaliar a influência da espessura nas medidas de refletividade.

#### **3.4.8.2 Medidas de permissividade e permeabilidade**

As medidas dos componentes complexos da permissividade e da permeabilidade são importantes para pesquisas das características eletromagnéticas dos materiais e para possibilitar aplicações científicas e industriais. O desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética implica no conhecimento dessas propriedades em função da frequência. Conhecendo-se esses parâmetros é possível inferir sobre as propriedades de absorção, além de orientar sobre mudanças na formulação do material para se obter o melhor desempenho [YOSHINO, *et al.*, 1985].

A espessura do corpo de prova para medidas de permissividade e permeabilidade complexas é função do comprimento de onda de medida,  $\lambda$ . A Figura 3.4 mostra o esquema de um corpo de prova utilizado no guia de ondas retangular, onde  $a$  é a dimensão maior,  $b$  a dimensão menor e  $c$  o sentido de propagação da onda eletromagnética. A dimensão  $c$  do corpo de prova deve ser tal que contenha no mínimo  $20^\circ$  ( $\lambda/18$ ) da fase de um comprimento de onda  $\lambda$ , mas idealmente  $180^\circ$  ( $\lambda/2$ ) da fase de um determinado comprimento de onda [PEREIRA, 2007]. Neste estudo, as medidas de

permissividade e permeabilidade utilizaram corpos de prova com as dimensões de (22,86 X 10,30 X 9,0) mm.

As medidas dos parâmetros S ( $S_{11}$ ,  $S_{21}$ ) geram os valores de permeabilidade e permissividade complexas. A configuração de medida adotada na determinação destes parâmetros é a apresentada na Figura 3.5. Trata-se de um sistema fechado, onde o porta-amostra fica entre o adaptador e a placa metálica. Ao se inserir um corpo de prova com espessura inferior à espessura do porta-amostra (espessura do corpo de prova inferior a 9,77 mm), este é posicionado a partir do plano de referência, ou seja, com uma das superfícies junto ao adaptador da porta 1, como apresenta a Figura 3.5(b). O procedimento experimental utilizado neste estudo para estas medidas foi baseado na literatura [PEREIRA, 2007].

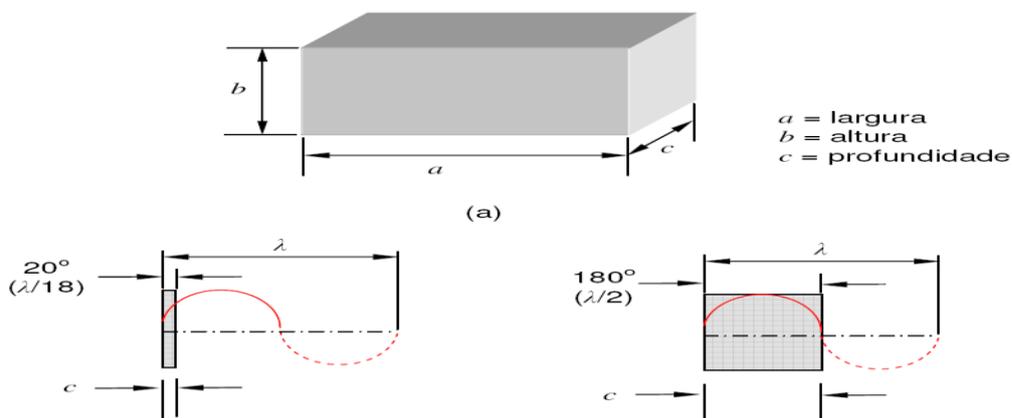


Figura 3.4 - Esquema do corpo de prova utilizado no guia de ondas retangular para as medidas de refletividade, permissividade e permeabilidade.

Os valores da permissividade e permeabilidade complexas obtidos neste estudo foram calculados pelo uso do *software* 85071E, da Agilent Technologies, baseado no modelamento de Nicolson Ross, a partir dos parâmetros S ( $S_{21}$  e  $S_{11}$ ) determinados experimentalmente.

A modelagem matemática de Nicolson Ross é uma ferramenta para determinar a permeabilidade e a permissividade complexas de materiais, sendo mais indicado para materiais

magnéticos, mas também utilizado para materiais dielétricos, quando um software mais adequado não está disponibilizado [PEREIRA, 2007].

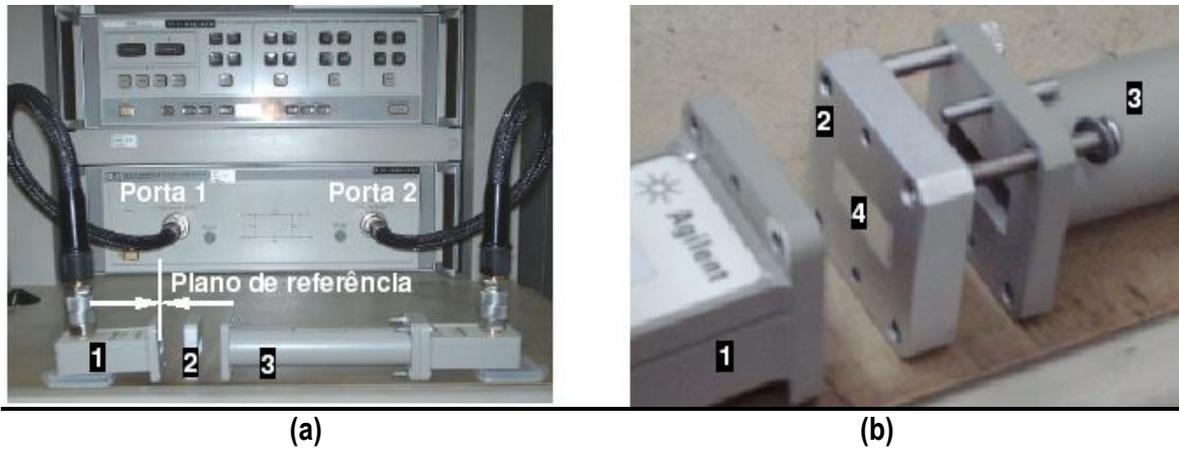


Figura 3.5 – Configuração para as medidas dos parâmetros S: (a) Vista geral do sistema montado.

(b) Vista ampliada do porta-amostra com corpo de prova. (1) acoplador da porta 1, (2) porta-amostra, (3) trecho de guia de ondas da porta 2 e (4) corpo de prova.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas análises físico-químicas, morfológicas e eletromagnéticas dos materiais em estudo. Inicialmente são discutidos os resultados relativos à caracterização da POMA; em seguida, os dados da caracterização do compósito condutivo NF/POMA e, finalmente, os de refletividade dos absorvedores processados em resina epóxi.

### 4.1 Caracterização da POMA

Este item refere-se à caracterização da POMA obtida pela polimerização da o-anisidina via rota química. A partir da correlação dos dados apresentados são definidos os parâmetros de síntese para a obtenção do referido polímero a ser utilizado nas etapas subsequentes do presente estudo.

#### 4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 4.1 é representativa dos espectros de infravermelho das amostras de POMA sintetizadas via rota química (POMA-D1, POMA-D0,1, POMA-ND1 e POMA-ND0,1), ou seja, das quatro amostras de POMA obtidas, com a variação da pureza da o-anisidina e da acidez do meio reacional (fluxograma da Figura 3.1).

As amostras de POMA analisadas por FTIR, por meio de pastilhas de KBr, mostram contribuições na faixa do espectro entre 400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que as principais bandas de absorção observadas foram identificadas de acordo com a literatura [PATIL, *et al.*, 1999].

No caso particular da Figura 4.1, o espectro obtido refere-se à caracterização da amostra de POMA-D1. A comparação desses espectros mostra que se caracterizam pelas mesmas contribuições, como esperado, já que todas as quatro amostras de POMA sintetizadas são

constituídas das mesmas estruturas químicas. A Tabela 4.1 resume as principais bandas de infravermelho apresentadas na Figura 4.1.

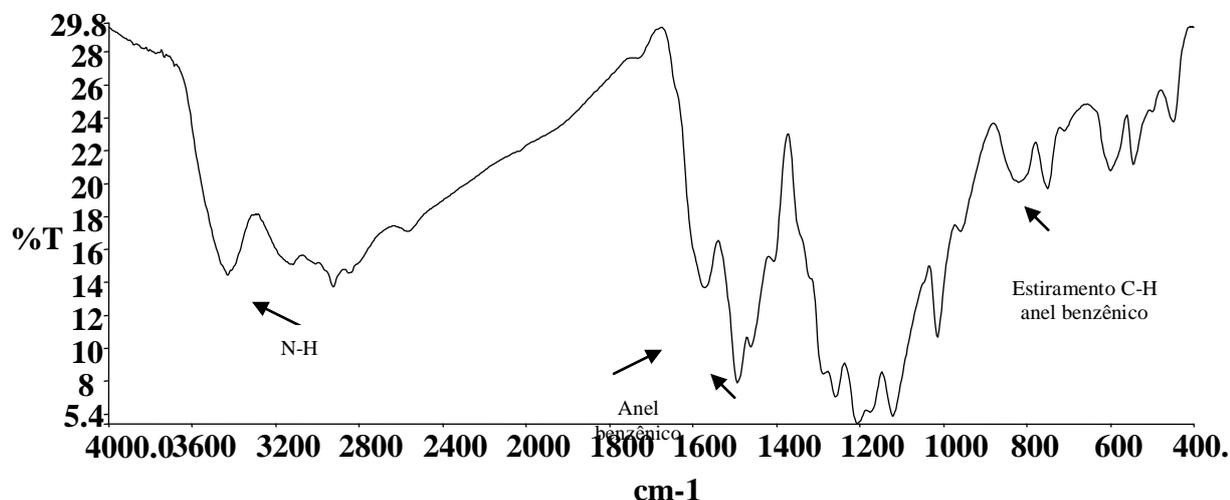


Figura 4.1 - Espectro de FTIR da POMA-D1 obtida por rota química.

Tabela 4.1 - Atribuições (em  $\text{cm}^{-1}$ ) das principais absorções das amostras de POMA sintetizadas.

Contribuição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3433	Estiramento N-H
1500-1600	Vibração estruturas quinônica e benzênica
1572, 1595	Vibração do anel
1494	Estiramento C-C benzênico
1462	Estiramento N-N
500-1200	Estiramento C-H do anel aromático

A análise dos espectros obtidos mostra contribuições de vibrações de grupamentos NH e OH, referentes a excitações intracadeias, na região de 3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ . A contribuição da banda em 3433  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao grupamento NH, devido à protonação do nitrogênio da cadeia polimérica (Figura 2.1). Verifica-se também, no espectro apresentado, a presença de bandas entre

1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1579  $\text{cm}^{-1}$  está associada a estrutura quinônica, e a banda em 1490  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à estrutura benzênica (estiramento dos modos de vibração do anel na posição  $C_6$ ), enquanto que o pico em 1494  $\text{cm}^{-1}$  evidencia a presença do anel benzênico. A banda em 1450  $\text{cm}^{-1}$  da amostra corresponde à vibração de C-N no anel e, em 1462  $\text{cm}^{-1}$ , tem-se uma banda atribuída ao estiramento das bandas N-N. Esta observação indica que a formação da POMA ocorre de reação cabeça-cabeça durante a oxidação da o-anisidina [PATIL, *et al.*, 1999]. A banda entre 1400-1250  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação no plano das ligações C-H ou C-N. A região entre 500-1200  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à banda de estiramentos C-H do anel aromático. A banda devido à vibração de deformação no plano dos grupos C-H ocorre em 1037  $\text{cm}^{-1}$ ; e a deformação C-H fora do plano do anel ocorre em 912  $\text{cm}^{-1}$ . As absorções devido à deformação C-H e à deformação C-C, ambas fora do plano do anel, ocorrem, respectivamente, em 782 e 670  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 619  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a vibração NH fora do plano.

A comparação do espectro obtido com dados da literatura para a POMA mostra uma boa concordância, o que comprova o sucesso da síntese química realizada.

#### 4.1.2 Espectroscopia Raman

As características estruturais das amostras de POMA sintetizadas foram complementadas por análises de espectroscopia Raman. Nesse sentido, a Figura 4.2 é representativa dos espectros obtidos nestas análises e a Tabela 4.2 resume as principais atribuições. A análise do espectro desta figura foi baseada em trabalhos de BERNARD e colaboradores [BERNARD, *et al.*, 2004; BERNARD, *et al.*, 2007], que permitiu atribuir as bandas como é explicado a seguir.

Observa-se nesta figura, um pico em 1335  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao modo C-N, que segundo a literatura refere-se ao estado de maior condutividade elétrica [BERNARD, *et al.*, 2004; BERNARD, *et al.*, 2007; WIDERA, *et al.*, 2007]. O segundo pico em 1528  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à

ligação C-C presente no anel, o pico em  $1593\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento C=C e o pico em  $1241\text{ cm}^{-1}$ , à forma protonada da leucoesmeraldina.

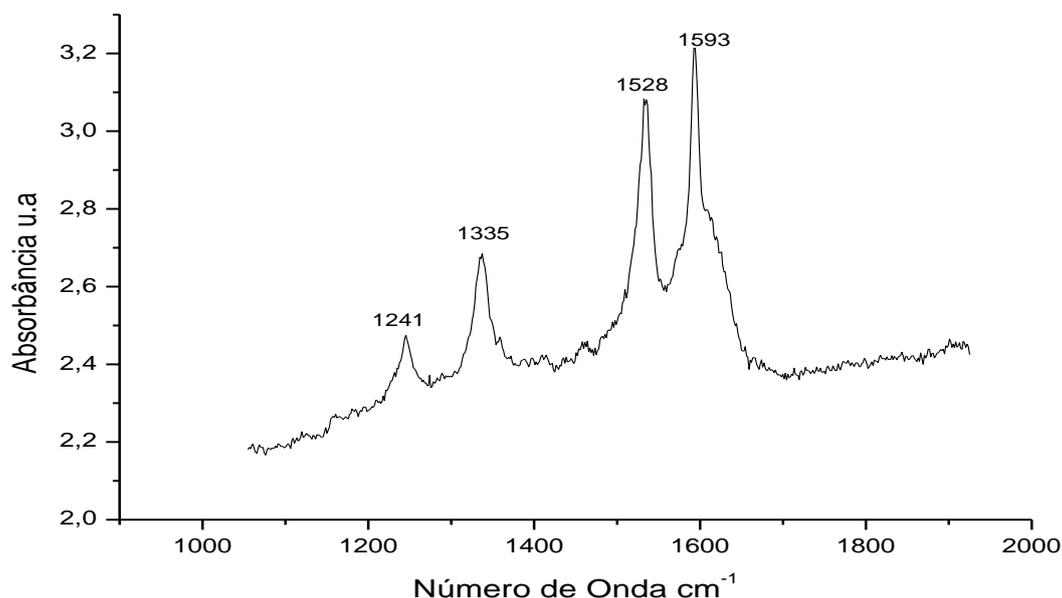


Figura 4.2 – Espectro Raman da amostra de POMA-D1 obtida via síntese química, no tempo de 120 minutos de reação.

A Figura 4.3 refere-se à amostra de POMA-D1 obtida no tempo de polimerização de 30 minutos onde se observa a presença dos mesmos picos presentes na POMA obtida com o tempo de polimerização recomendado na literatura (120 minutos), mas também uma quase extinção da banda em  $1160\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração da banda C-H presente no grupo metóxi. Na Figura 4.2 esta contribuição é pouco significativa.

De uma maneira geral, a técnica de espectroscopia Raman não evidencia diferenças significativas entre as amostras obtidas em 30 e 120 minutos de reação. Porém, mostra que a POMA obtida se encontra em sua forma condutora, indicado pelas contribuições em  $1335$  e  $1241\text{ cm}^{-1}$ .

Na escala de condutividade da POMA, a espectroscopia Raman permite o acompanhamento da formação do polímero em determinado estado de oxidação. Nesse sentido, a banda em  $1533\text{ cm}^{-1}$

corresponde ao máximo de condutividade. Além disto, esta banda poder estar também associada às presenças de oligômeros e de estruturas cruzadas [BERNARD, *et al.*, 2007; BERNARD, *et al.*, 2005].

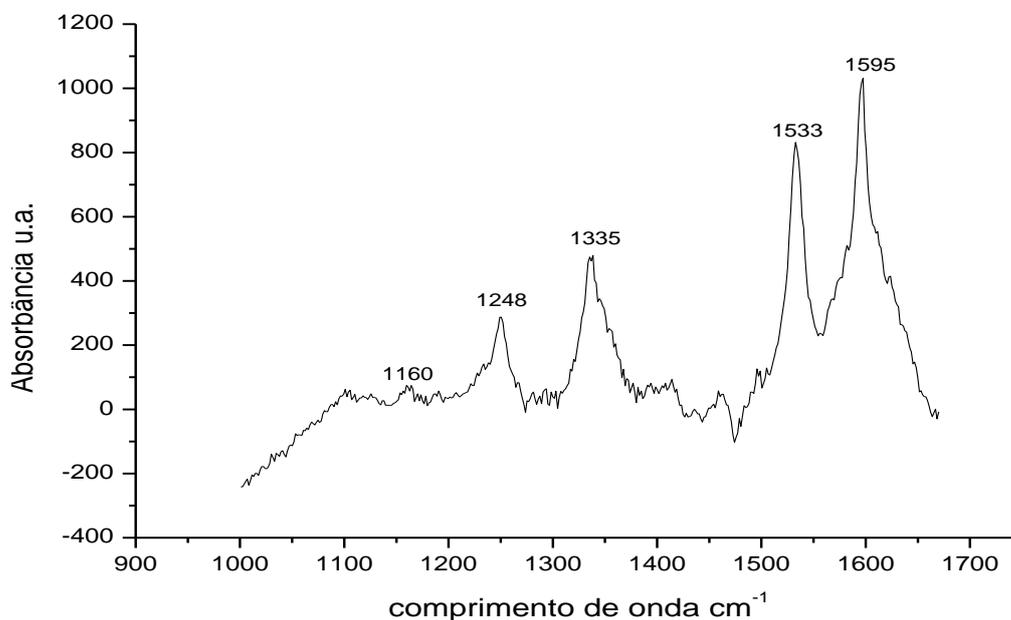


Figura 4.3 – Espectro Raman da amostra de POMA-D1 obtida via síntese química, no tempo de 30 minutos.

Tabela 4.2: Atribuições (em  $\text{cm}^{-1}$ ) das principais absorções Raman das amostras de POMA sintetizadas.

Contribuição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1160	C-H metóxi do anel
1241	Estiramento amina (forma protonada da leucoesmeraldina)
1335	Estiramento C-N (forma condutora)
1528	Estiramento imina (forma condutora)
1593	C=C (unidades quinônicas)
1623	Estiramento C-C fenil

### 4.1.3 Difração de raios X

Com o objetivo de estudar o comportamento cristalográfico da POMA obtida via síntese química neste trabalho, sabendo-se que este está relacionado ao estado de oxidação do PCI, foram realizadas análises do polímero em estudo por difratometria de raios X. A Figura 4.4 mostra um difratograma típico da POMA sintetizada via rota química (amostra POMA-D1).

Sabe-se que a dopagem da POMA promove alterações na estrutura da sua cadeia polimérica, que afeta, conseqüentemente, o caráter cristalino do polímero que, por sua vez, influencia nas suas propriedades físico-químicas finais. Assim, segundo a literatura, a cristalinidade de vários estados de oxidação da POMA e de outros polímeros condutores, pode variar de essencialmente amorfa a parcialmente cristalina [OLMEDO, HOURQUEBIE, JOUSSE, 1993].

A análise da Figura 4.4 mostra picos em  $5,8^\circ$  e  $6,8^\circ$ , como principais contribuições que se referem aos planos (200) e (001), respectivamente, conforme indica a literatura [PATIL *et al.*, 1999]. O pico em  $5,8^\circ$  (de maior intensidade), que corresponde à reflexão do plano (200), indica a presença da forma dopada do sal de esmeraldina da POMA, em concordância com dados da literatura [PATIL *et al.*, 1999]. O pico em torno de  $2\theta = 6,8^\circ$ , de menor intensidade, refere-se ao plano (001), condizente com uma estrutura parcialmente cristalina, que segundo a literatura se trata de uma forma parcialmente protonada do polímero (Tabela 4.3) [HASIK, *et al.*, 2004; MATTOSO, *et al.*, 1994].

Em resumo, os dados de difração de raios X, em concordância com as análises de espectroscopia Raman, mostram que o polímero resultante da síntese apresenta-se dopado, associado a alguma presença de espécies com desprotonação incompleta após a síntese [HASIK, *et al.*, 2004; MATTOSO, *et al.*, 1994].

A Tabela 4.3 apresenta os principais picos de difração da POMA [HASIK, *et al.*, 2004].

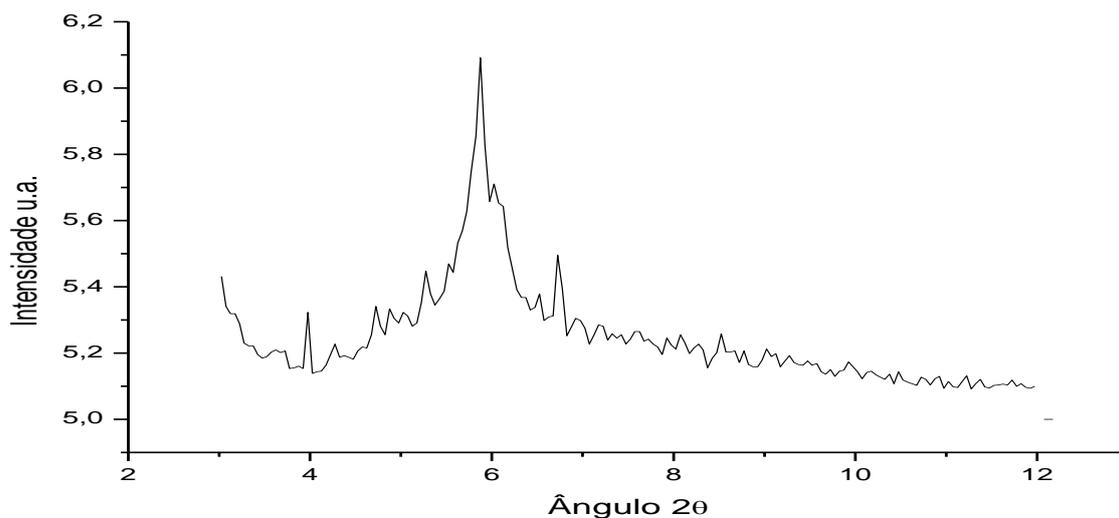


Figura 4.4 – Difratograma da raios X da POMA-D1 obtida via síntese química.

Tabela 4.3 – Picos de difração típicos das amostras de POMA sintetizadas [HASIK, *et al.*, 2004].

Picos	Observação
5,8°	Indica a presença da forma dopada da POMA
6,8°	Estrutura parcialmente cristalina do polímero
15°	Baixo grau de cristalinidade do polímero
25°	Baixo grau de cristalinidade do polímero

#### 4.1.4 Espectroscopia de ultravioleta-visível

Análises de espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) de alíquotas do meio reacional da síntese química da POMA, retiradas em diferentes tempos de síntese, foram realizadas, de modo a se avaliar a possível influência deste parâmetro na obtenção deste polímero. As Figuras 4.5 e 4.6 ilustram os espectros típicos obtidos nestas análises, com tempos variando de início da reação até 120 minutos

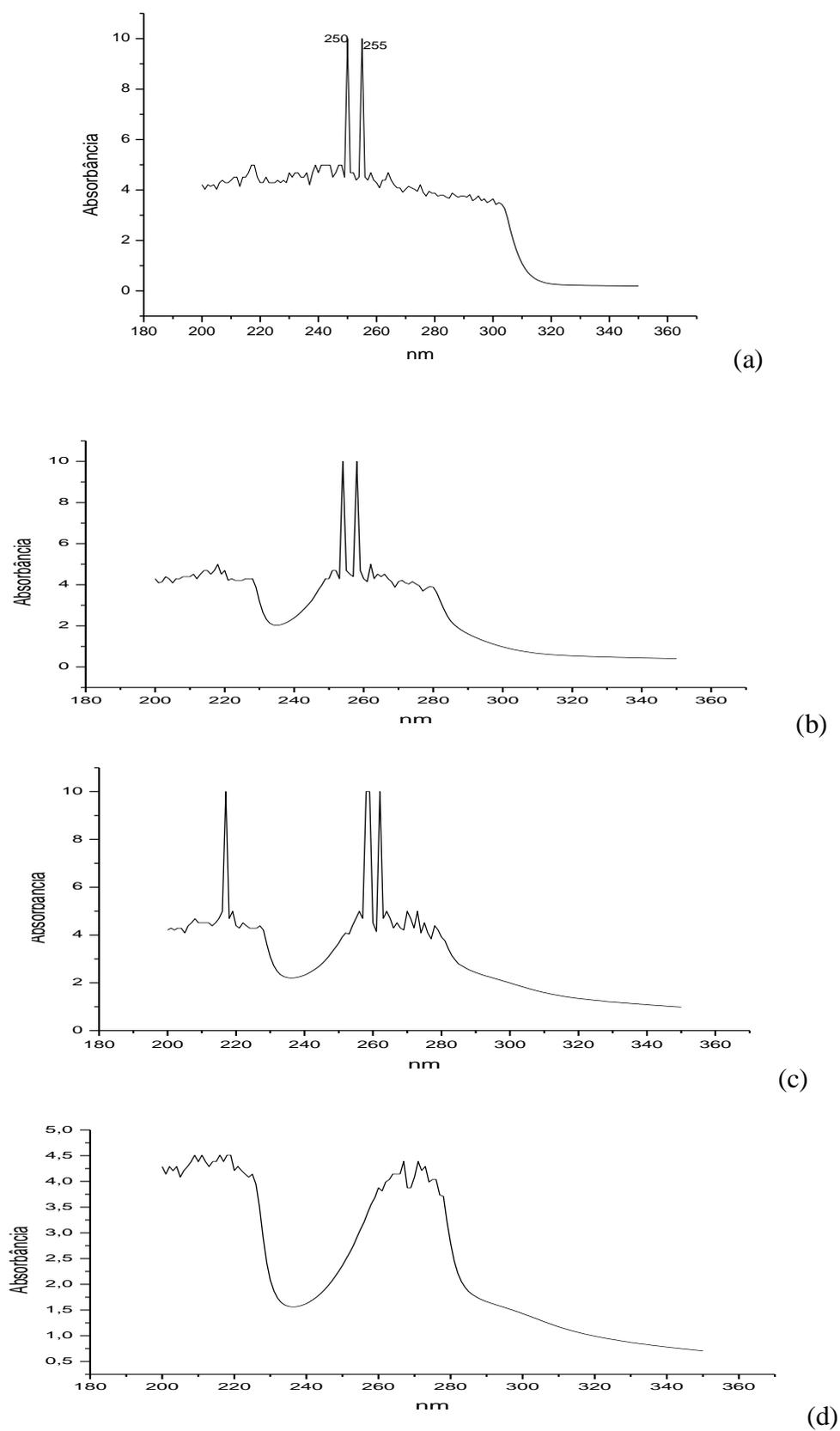
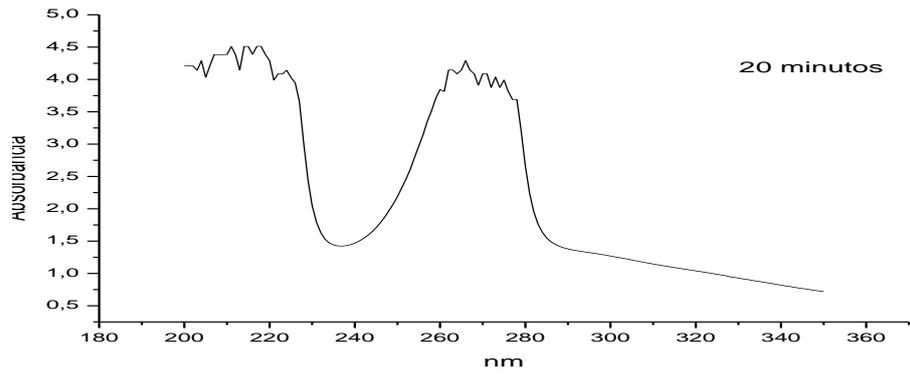
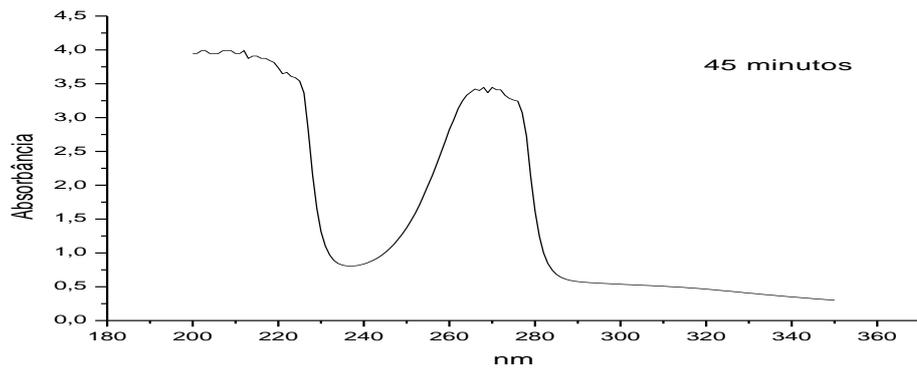


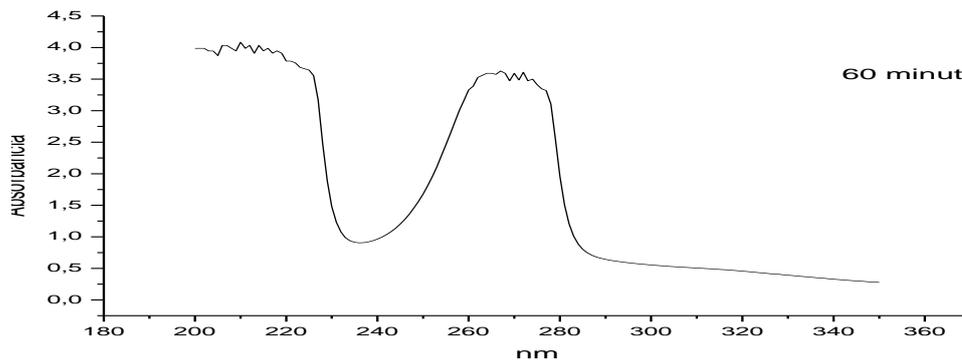
Figura 4.5 - Espectros UV-vis: (a) o-anisidina; (b) imediatamente após a mistura dos reagentes; (c) após 5 minutos de reação; (d) após 10 minutos de reação.



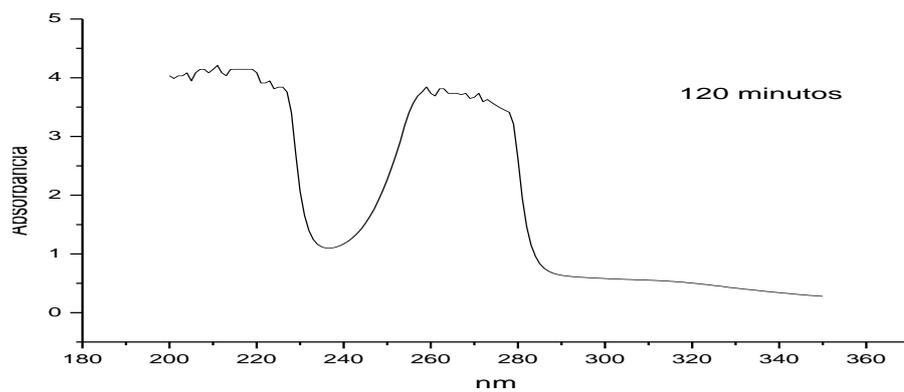
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 - Espectros UV-vis: (a) após 20 minutos de reação; (b) após 45 minutos de reação; (c) após 60 minutos de reação, e (d) após 120 minutos de reação.

A Figura 4.5(a), representativa do reagente o-anisidina, mostra a presença de dois picos em 250 e 255 nm. Já a Figura 4.5(b) é representativa do meio reacional, logo após a mistura dos reagentes, onde ainda se observa a contribuição da o-anisidina, mas também a modificação do espectro em torno de 230-240 nm. Com o avanço no tempo de reação observa-se a formação de picos em torno de 210 nm (Figura 4.5(c)).

A partir de 10 minutos de reação observa-se que ocorre a definição das bandas em 210 e 270 nm e que, durante a síntese, essas bandas não variam de posição, alterando apenas a sua intensidade. Assim, o pico observado na Figura 4.5(c) sugere que é formado algum produto intermediário com cerca de 10 minutos de reação.

As bandas observadas nas regiões de 210 e 270 nm são típicas da POMA e podem estar associadas à formação do polímero no estado oxidado, que é o processo principal que ocorre na solução ácida de HCl [MAZUR, *et al.*, 2003; HASIK, *et al.*, 2004].

A partir dos espectros de UV-vis obtidos verifica-se que a reação de polimerização em estudo se completa no período de 20 minutos, tempo muito inferior ao sugerido pela literatura (120 minutos) [MATTOSSO, BULHÕES, 1992].

#### **4.1.5 Análises térmicas (TGA e DSC)**

Nesta etapa do trabalho foram realizadas análises pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA).

##### **4.1.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A técnica de DSC foi utilizada para duas frentes de trabalho, a primeira envolveu a investigação da presença de água adsorvida na POMA e resíduos de síntese e a segunda refere-se ao estudo do tempo de reação de polimerização da POMA.

### **- Investigação da presença de água e resíduos de síntese adsorvidos na POMA**

Com o intuito de investigar a possibilidade de haver moléculas de água remanescentes e possíveis resíduos de síntese na cadeia polimérica da POMA foram realizadas análises de DSC desse polímero na forma de pó, sintetizado a partir do monômero o-anisidina. A Figura 4.7 refere-se ao comportamento térmico da amostra POMA-D1 e é representativo de todos os polímeros sintetizados (POMA-D1, POMA-D0,1, POMA-ND1 e POMA-ND0,1). Estas análises foram realizadas em porta-amostras selados de alumínio, com um pequeno furo, que permitiu uma evaporação constante dos voláteis presentes no polímero e viabilizou a obtenção de gráficos com boa resolução.

A análise da curva de DSC mostra duas faixas de temperatura importantes, (de 60 a 110°C e de 150 a 220°C), segundo a literatura, são atribuídas à presença de moléculas de água, o que também é observado para a PANi [KULKARNI, VISWANATH, 2005]. Souza e colaboradores também mencionam que moléculas de água são adsorvidas via pontes de hidrogênio com grupos imina e amina da POMA [SOUZA *et al.*, 2006].

A Figura 4.7 mostra a presença de dois picos endotérmicos (de 60 a 110°C e de 150 a 220°C), atribuídos à provável evaporação da água. O terceiro pico (~230°C), menos evidente, pode estar relacionado à perda de o-anisidina não reagida ou mais provavelmente à degradação da cadeia polimérica, como menciona a literatura [SOUZA *et al.*, 2006; KULKARNI, VISWANATH, 2005]. O primeiro pico endotérmico, com máximo em, aproximadamente, 86°C (Figura 4.7) é atribuído à perda de moléculas de água. O segundo pico endotérmico (máximo em torno de 189°C) é também atribuído à provável perda de moléculas de água mais fortemente ligadas à cadeia polimérica. Matveeva e colaboradores em seu estudo mostram também a perda de moléculas de água via análises termogravimétricas [MATVEEVA, CALLEJA, PARKHUTIK, 1995]. No entanto, vale mencionar que estudos mais detalhados merecem ser realizados, para confirmar se estes dois picos endotérmicos referem-se preferencialmente à perda de água, ou se existem contribuições importantes de perdas de dopante e reagentes da síntese.

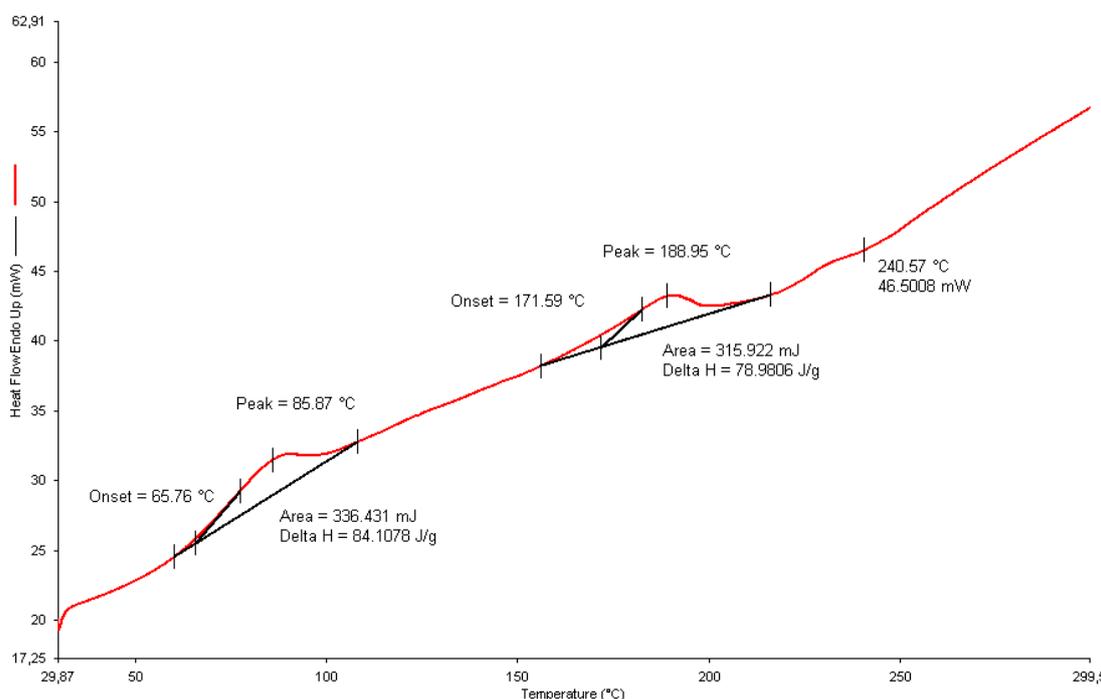


Figura 4.7 - DSC da POMA-D1.

O comportamento térmico das outras amostras de POMA (POMA-D0,1, POMA-ND1 E POMA-ND0,1) é similar ao apresentado na Figura 4.7.

#### - Acompanhamento da reação de polimerização

A literatura utilizada para a realização da síntese química da POMA sugere um tempo de duas horas da reação de síntese [MATTOSO, *et al.*, 1994; MATTOSO, MALMONGE, 1999]. No entanto, este estudo procurou conhecer o tempo real de reação via análises de espectroscopia de UV-vis, como já apresentado, e de DSC. Neste último caso, a Figura 4.8 apresenta a varredura dinâmica da reação de polimerização da o-anisidina utilizada nesta tese. A análise desta curva mostra que após cerca de 20 minutos, a reação já se completou, com uma entalpia de  $-15,5$  J/g. Observa-se ainda que, a reação ocorre imediatamente após a mistura dos reagentes, com um

máximo do processo reacional em cerca de 10 minutos. Estes dados são concordantes com o estudo de UV-vis, onde também se verifica o máximo da reação em cerca de 10 minutos (Figura 4.6).

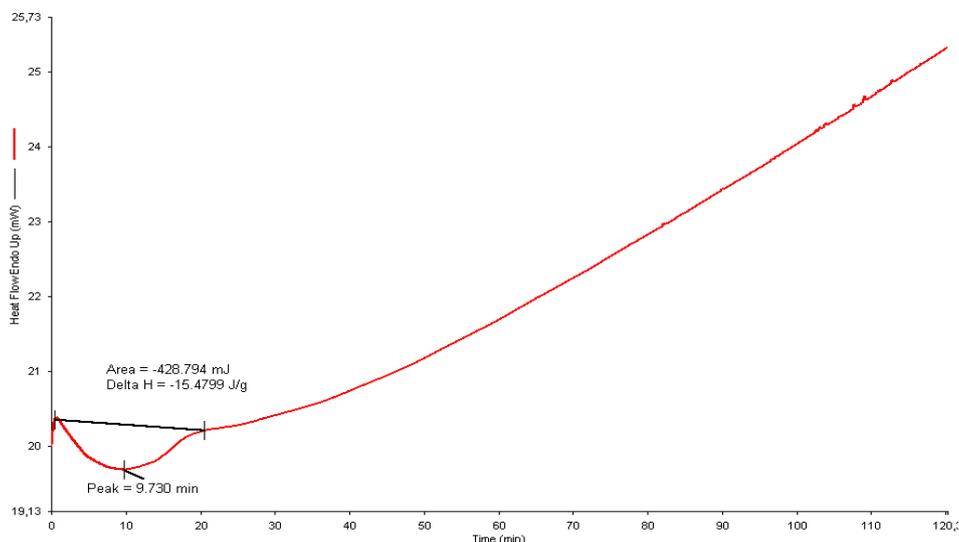


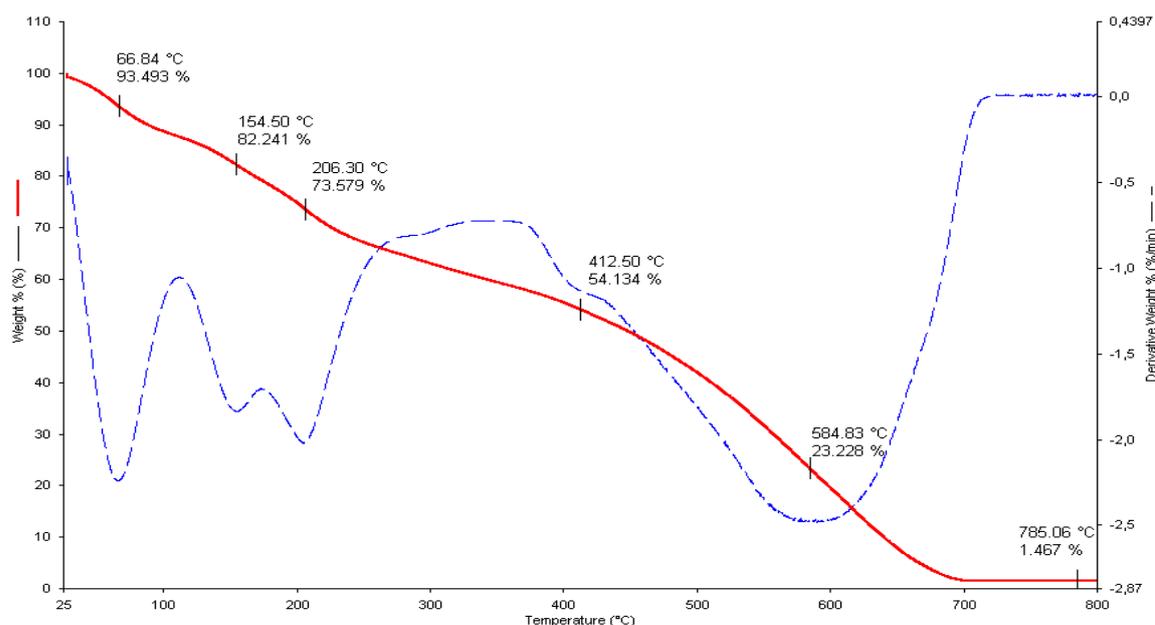
Figura 4.8 - Varredura dinâmica de DSC da reação de síntese química da POMA, pelo uso da o-anisidina.

Apesar da varredura dinâmica já mostrar que em 120 minutos a reação já estava finalizada, foi feita a mesma análise de DSC utilizando uma alíquota do meio reacional após um período de duas horas da reação, como sugere a literatura [SOUZA *et al.*, 2006].

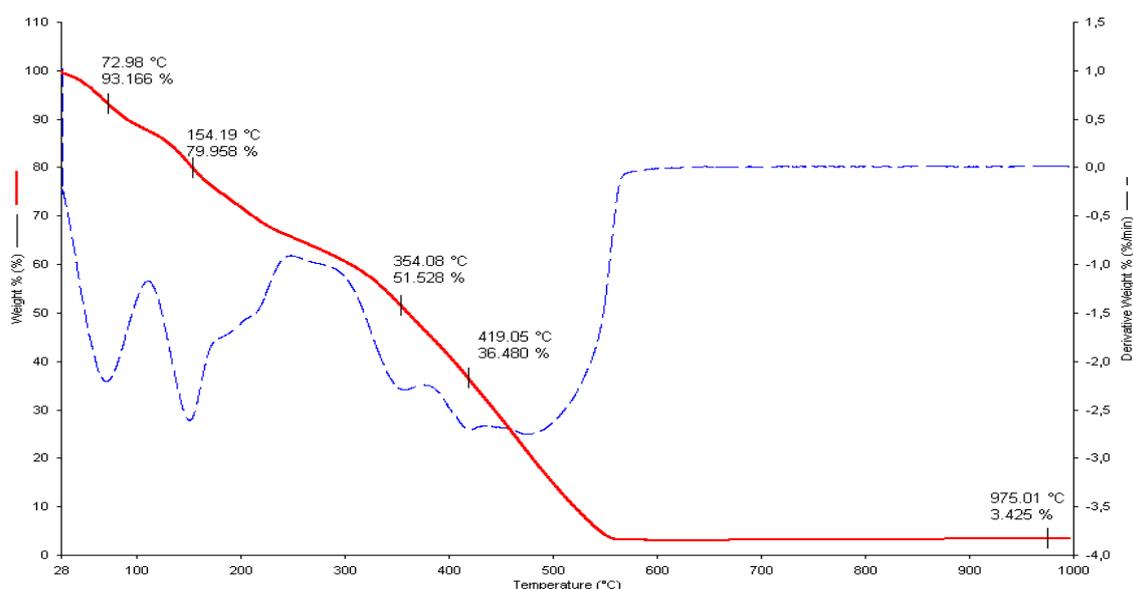
Pode-se então concluir que a reação de polimerização química ocorre prioritariamente no período de, aproximadamente, 20 minutos.

#### 4.1.5.2 Análises termogravimétricas (TGA)

A avaliação da estabilidade da POMA obtida via rota química foi realizada por análises termogravimétricas (Figura 4.9). As curvas apresentadas nesta figura apresentam os comportamentos de amostras de POMA preparadas com o-anisidina destilada (Figura 4.9(a)) e sem destilar (Figura 4.9(b)), em meio de HCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



(a)



(b)

Figura 4.9 – TGA da POMA com o-anisidina: (a) destilada e (b) sem destilar.

De uma maneira geral, a comparação das curvas das Figuras 4.9(a) e 4.9(b) mostra claramente que a POMA obtida pelo uso da o-anisidina destilada apresenta um comportamento térmico diferenciado do observado para a POMA obtida pela síntese do monômero não destilado. No primeiro caso, observa-se que a perda de massa ocorre de maneira mais suave e que a completa degradação se dá em torno de 700°C. Já na segunda curva verifica-se uma queda mais abrupta de

perda de massa em torno de 350°C, com a completa degradação em aproximadamente 550°C. Este resultado indica que o uso da o-anisidina sem destilar favorece a formação de subprodutos que prejudicam o comportamento térmico da POMA. A curva DTG (azul) da o-anisidina sem destilar mostra um perfil diferente do observado para o monômero destilado, como por exemplo, derivadas em 200°C e 350°C, indicando a presença de outros componentes além dos observados na amostra destilada.

A análise mais detalhada das referidas curvas mostra que a POMA apresenta perdas de massa a baixas temperaturas, ou seja, desde o início do aquecimento e, de acordo com o observado na Figura 4.9, esta perda está associada, de uma maneira geral, a três estágios principais. O primeiro estágio começa praticamente desde o início do aquecimento até cerca de 150°C e é atribuído à perda de moléculas de água adsorvidas nas cadeias da matriz polimérica, como cita [KULKARNI, VISWANATH, 2005]. Esta região de perda de massa pode também ser atribuída à liberação de outras espécies como ácido, oxidantes e solventes envolvidos na síntese na POMA, como menciona a literatura [PALANIAPPAN, NARAYANA, 1994]. Este comportamento é concordante com as análises de DSC, como apresentado no item 4.1.5.1 (Figura 4.7).

A segunda etapa começa em torno de 150°C até cerca de 240°C e está associada à perda de água mais fortemente ligada à cadeia polimérica, como citado em literatura [KULKARNI, VISWANATH, 2005], como também pode estar associada à eliminação do dopante do polímero e ao início de degradação da POMA. A perda de dopante é consistente com o seu ponto de ebulição, [241,6°C], conforme relatado em outros estudos [GUPTAM *et al.*, 1992, SOUZA *et al.*, 2006]. Nesses estudos da literatura, os autores mencionam a perda de moléculas de água e de dopante da polianilina e seus derivados, dopados com diferentes tipos de ácido como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCOOH, TSA, entre outros). Vale mencionar que no presente estudo, o processo de dopagem se dá em solução aquosa, o que favorece um forte processo de adsorção da água nas cadeias do polímero, devido à característica hidrofílica da POMA.

A terceira etapa ocorre a partir de 270°C e é atribuída à degradação da estrutura da cadeia polimérica, em concordância com a literatura [PALANIAPPAN, NARAYANA, 1994].

#### 4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da POMA obtida via síntese química na forma de pó foi avaliada via análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 4.10(a) é representativa da amostra de POMA sintetizada com HCl 1 mol·L<sup>-1</sup> e a Figura 4.10(b) refere-se à amostra de POMA sintetizada com HCl 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, obtidas pelo uso da o-anisidina destilada, no tempo de síntese de 120 minutos.

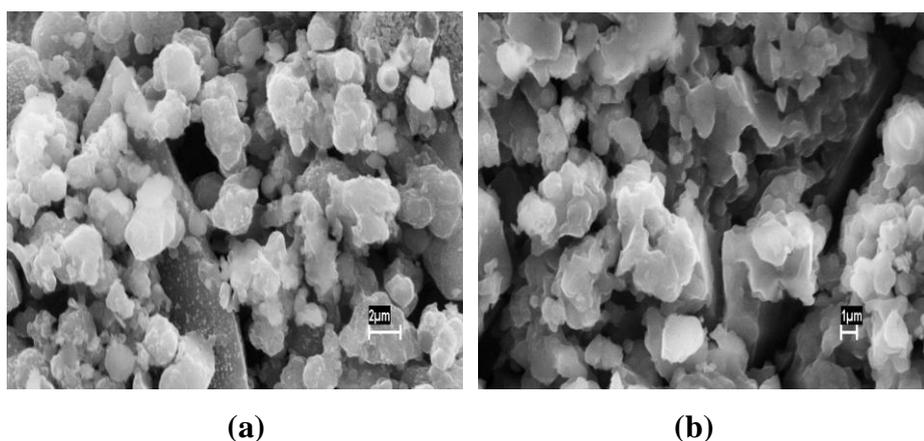


Figura 4.10 – MEV da POMA obtida com o-anisidina destilada: (a) HCl 1 M, (b) HCl 0,1 M.

Tempo de reação 120 minutos.

A análise das imagens mostra a formação de aglomerados aproximadamente regulares, com diâmetros na faixa de 2 a 4 μm para as amostras obtidas com diferentes concentrações de HCl e o-anisidina destilada. Aspectos semelhantes são mostrados na literatura para a POMA [PATIL, *et al.*, 1999] e para o polímero de polianilina [LUO, *et al.*, 2005]. Patil e colaboradores atribuem a formação da textura de aglomerados ao tamanho do íon cloreto utilizado na síntese, que se acomoda

mais facilmente ao longo da cadeia polimérica, ao contrário de outros ânions oxidantes mais volumosos.

A Figura 4.11 é representativa da amostra de POMA sintetizada com o-anisidina não destilada e HCl 1 M. Diferente do observado na Figura 4.11, as imagens da Figura 4.11 mostram estruturas com aspecto acicular, que são atribuídas ao persulfato de amônio cristalizado, após o término da reação de polimerização da POMA. A literatura menciona aspectos semelhantes a estes observados [HASIK, *et al.*, 2004, MATTOSO, *et al.*, 1998]. Esse fato sugere que a utilização da POMA sem destilar apresenta uma menor quantidade de monômero disponível para reagir, deixando livre no meio reacional uma maior quantidade de persulfato de amônio, que se recristaliza após a filtragem e secagem do produto da síntese.

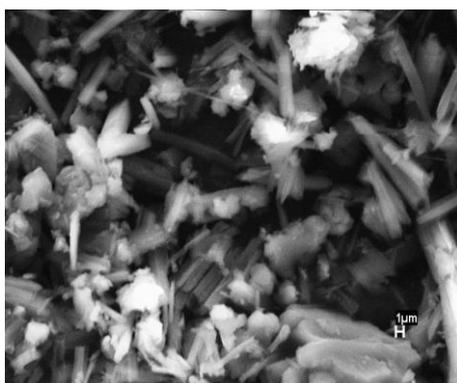


Figura 4.11 - MEV da POMA obtida com o-anisidina não destilada e HCl 1 M. Tempo de síntese 120 minutos.

A Figura 4.12 mostra os aspectos morfológicos da POMA obtida no tempo de reação de 30 minutos, com o-anisidina destilada e HCl 1 mol·L<sup>-1</sup>. A análise desta figura revela uma maior regularidade e uniformidade dos aglomerados e uma maior semelhança com os aspectos da POMA disponibilizados em literatura (Figura 4.14) [HASIK, *et al.*, 2004; MATTOSO, *et al.*, 1998].

Além da maior semelhança da POMA com os aspectos de flocos apresentados na literatura (Figura 4.13) e também com os aspectos da Figura 4.10, observa-se que estas amostras não apresentam a presença das estruturas aciculares, atribuídas à recristalização do persulfato de

amônio. Este fato é interessante, já que a literatura menciona que a presença do persulfato de amônio prejudica a condutividade elétrica do polímero obtido [PATIL, *et al.*, 1999].

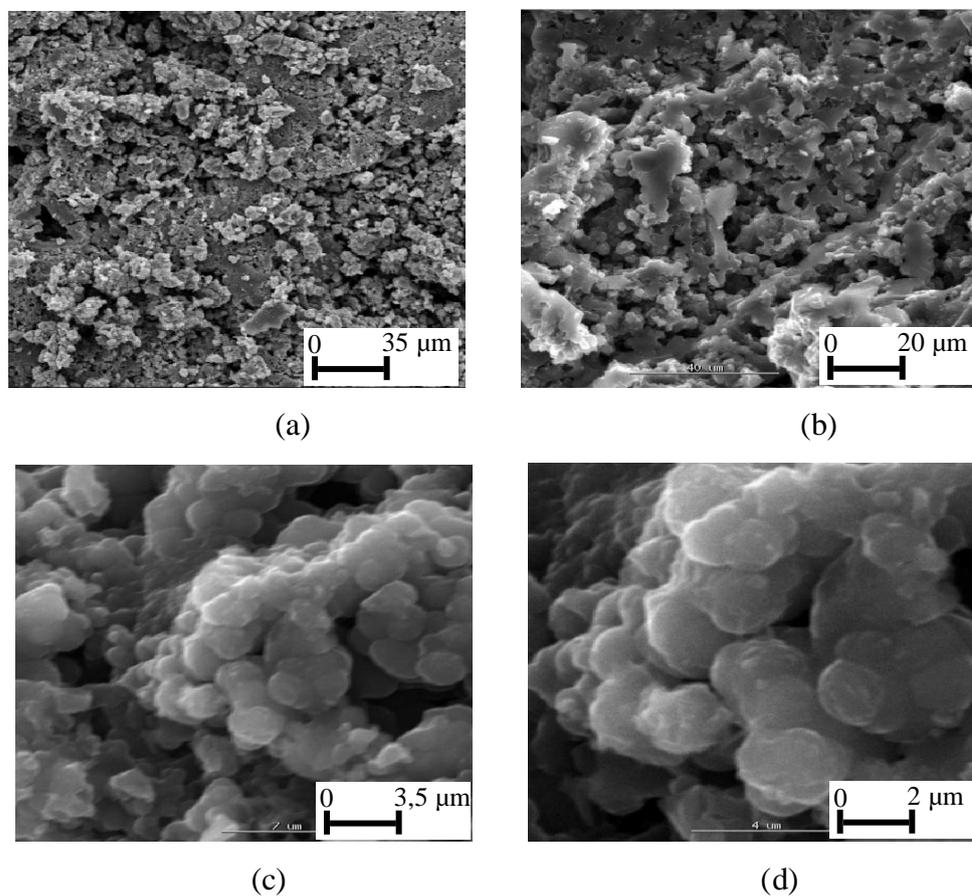


Figura 4.12 - MEV da POMA obtida com *o*-anisidina destilada e HCl 1 mol·L<sup>-1</sup>. Tempo de síntese 30 minutos. (a) 500X, (b) 1000X, (c) 5000X e (d) 10000X.

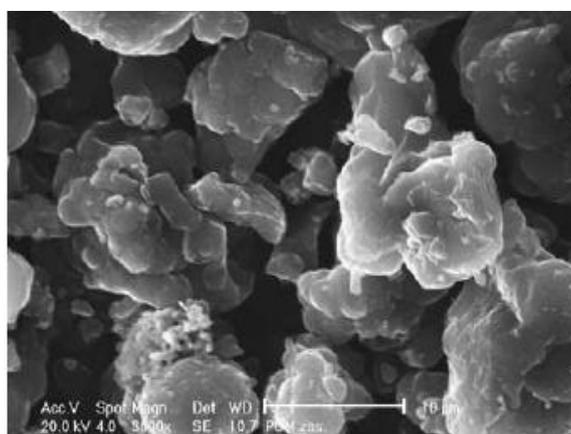


Figura 4.13 - MEV da POMA obtida na literatura [HASIK, *et al.*, 2004].

#### 4.1.7 Condutividade elétrica

A Tabela 4.4 mostra o comportamento da condutividade elétrica média da POMA-D1 sintetizada com o-anisidina destilada, em diferentes tempos de síntese (30 e 120 minutos). As outras amostras de POMA sintetizadas (POMA-D0,1, POMA-ND1, POMA-ND0,1) apresentam valores na faixa de valores de condutividade medidos para a POMA-D1.

Tabela 4.4 – Valores de condutividade elétrica da POMA-D1.

Amostra de POMA	Condutividade ( $\sigma$ ) (S.cm <sup>-1</sup> )
D1, 30 minutos de síntese	$1,7 \times 10^{-2} \pm 0,1$
D1, 120 minutos de síntese	$5,2 \times 10^{-2} \pm 0,1$

A análise desta tabela mostra relativamente que a POMA com tempo de síntese de 120 minutos apresenta um maior valor de condutividade elétrica ( $5,2 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) se comparada com a obtida com 30 minutos de síntese ( $1,7 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>).

Fazendo-se uma análise mais global destes resultados verifica-se que os valores de condutividade elétrica das amostras de POMA são relativamente baixos em comparação aos apresentados pela polianilina. A baixa condutividade da POMA, quando comparada com a condutividade da polianilina (varia de 0,1 S. cm<sup>-1</sup> até 200–400 S. cm<sup>-1</sup>, dependendo da solução ácida utilizada [AYAD, ZAKI, 2008]), é atribuída à presença do grupo metóxi presente no anel benzênico em sua cadeia [KULKARNI, VISWANATH, 2005].

De acordo com dados da literatura [PATIL, *et al.*, 1999; HASIK, *et al.*, 2004; KULKARNI, VISWANATH, 2005] sabe-se que a condutividade elétrica de um PCI é também afetada pelo tipo de solução ácida utilizada na síntese, concentração e o tempo de contato do polímero nesta solução. No presente estudo observa-se que tempos menores de síntese refletiram em valores de condutividade também menores.

Da literatura [KULKARNI, VISWANATH, 2005] verifica-se ainda que a baixa condutividade da POMA pode ser explicada pelo aumento da distância intercadeia e pela diminuição do efeito dos portadores de carga, causado pela presença do grupo metóxi na cadeia polimérica. A presença do substituinte na posição orto do anel benzênico induz uma deformação adicional na cadeia polimérica, aumentando o ângulo de torção entre as unidades repetitivas, o que resulta no decréscimo do grau de conjugação e também da condutividade.

Este comportamento é explicado pelo fato do grupo sulfonado do dopante agir como um agente que retira elétrons e promove a dopagem do polímero. Significa que o próton passa do substituinte para a cadeia de nitrogênio vizinha, retirando a carga do anel e formando um lugar de cargas. Entretanto, a distorção da cadeia que esses grupamentos químicos volumosos induzem no seu anel mais próximo dificulta a transferência de cargas, acarretando em menor condutividade das referidas amostras [BERNARD, *et al.*, 2005].

A literatura também menciona que, apesar da homogeneidade química da POMA, este polímero é identificado como um material heterogêneo, contendo ao mesmo tempo segmentos protonados e desprotonados na mesma cadeia, o que pode levar a baixos valores de condutividade elétrica [GAZOTTI, 1998; MATTOSO, *et al.*, 1994]. Este comportamento foi observado nas análises de espectroscopia Raman deste estudo (item 4.1.2).

Vale também mencionar que a literatura discute a presença de cristais de persulfato de amônio como um componente que diminui a condutividade do PCI [PATIL, *et al.*, 1999]. Infelizmente, neste estudo, este comportamento não foi avaliado devido à impossibilidade de se medir esta propriedade para as amostras de POMA obtidas com o-anisidina sem destilar.

#### **4.1.8 Caracterização eletromagnética**

Este item apresenta a caracterização eletromagnética da POMA via medidas dos parâmetros complexos (permissividade e permeabilidade) e refletividade, na faixa de 8 a 12 GHz. Para isto, foram preparados corpos de prova de POMA em resina epóxi, como descrito no item 3.3.1.

#### 4.1.8.1 Medidas de refletividade

Medidas de refletividade foram realizadas nos corpos de prova de POMA-resina epóxi (B-E), variando a concentração de 5 a 30% (com intervalos de 5% entre cada amostra) do polímero em resina epóxi e espessuras de 1,0 a 9,0 mm, com passos de 1,0 mm entre cada amostra. Apesar desta etapa do trabalho se resumir na Figura 4.14, que apresenta os resultados mais significativos, vale mencionar que foram preparados e caracterizados 54 corpos de prova de POMA-resina epóxi por família, totalizando 216 amostras para as famílias B, C, D, E.

A Figura 4.14 ilustra o estudo da influência da espessura para os corpos de prova preparados com 20% de POMA-D1. A partir das curvas obtidas não são observadas diferenças significativas na refletividade em função da frequência e das diferentes espessuras avaliadas. De uma maneira geral, observa-se, para todas as famílias avaliadas, que os melhores comportamentos são observados para as amostras com espessuras entre 4,0 e 5,0 mm. Assim, a espessura de 5,0 mm foi definida para as avaliações feitas nas etapas subsequentes deste estudo.

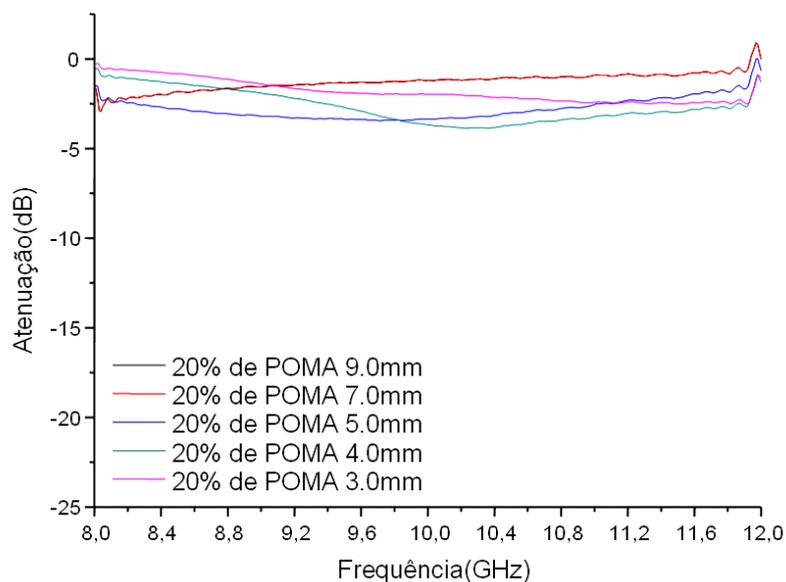


Figura 4.14 - Curvas de refletividade em função da frequência para amostras com 20% (m/m) de POMA-D1 em resina epóxi e diferentes espessuras.

A Figura 4.15 mostra o resultado mais significativo de refletividade obtido nesta etapa do trabalho, qual seja, a curva verde, referente à amostra da família D (POMA-D1 sintetizada com HCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e sem banho de HCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), cujo corpo de prova foi preparado com 10% em massa de POMA em resina epóxi e espessuras de 5,0 mm. Neste caso, a curva verde, referente à família D, mostra o máximo de atenuação de -2,7 dB em torno de 9,0 GHz, que corresponde em torno de 50% de absorção da radiação incidente, conforme mostra a tabela de conversão da literatura [Tabela 2.1, LEE, 1991].

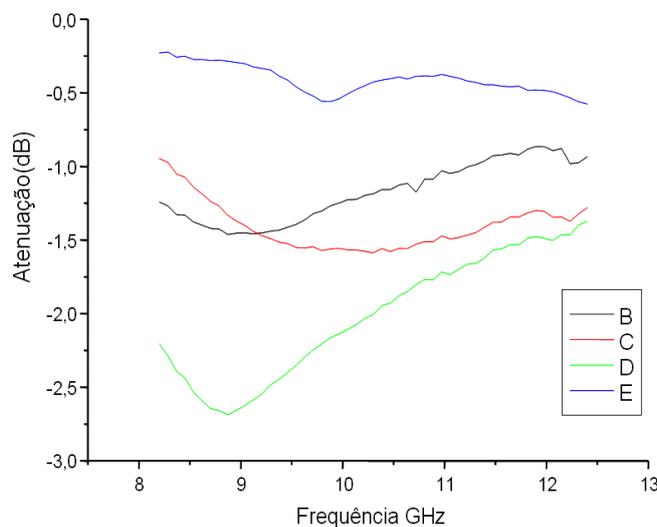


Figura 4.15 - Medidas de refletividade da amostra POMA-D1(10%)-resina epóxi, com 5,0 mm de espessura.

#### 4.1.8.2 Medidas de permissividade e permeabilidade

A Figura 4.16 apresenta o comportamento típico observado nas medidas dos parâmetros permissividade e permeabilidade da POMA, referente ao corpo de prova que apresentou o melhor desempenho no ensaio de refletividade (amostra D com 10% de POMA-D1 em resina epóxi). Verifica-se que estes valores obtidos para amostras com 9,0 mm de espessura são iguais a 2,63 para o componente real da permissividade ( $\epsilon'$ ), em torno de 0,20 para o componente imaginário da permissividade ( $\epsilon''$ ) e em torno de 0,99 para o componente real da permeabilidade ( $\mu'$ ) e o

componente imaginário desta grandeza aproxima-se de zero. Vale ressaltar que a POMA é um material com características dielétricas e, em sendo assim, os parâmetros magnéticos são negligenciados. Na revisão bibliográfica realizada não foram encontrados dados para uma possível comparação.

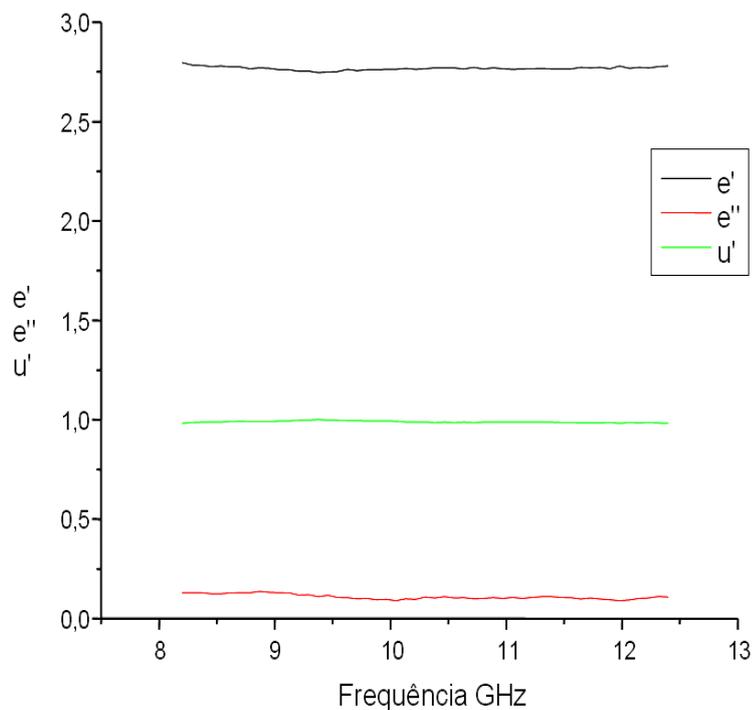


Figura 4.16 - Curvas de permissividade e permeabilidade da amostra de POMA-D1, com 9,0 mm de espessura.

De um modo geral, observa-se que tanto os valores de permissividade como os valores de permeabilidade permanecem constantes na faixa de frequências da banda X (8-12 GHz). A obtenção destes valores torna-se interessante em estudos de predição de comportamento de absorvedores via simulação computacional.

A partir da correlação dos dados obtidos nesta etapa do trabalho, verifica-se, de maneira resumida, que as amostras de POMA sintetizadas com a o-anisidina destilada apresentam o melhor comportamento térmico e evitam a recristalização excessiva do persulfato de amônio. Quanto à solução ácida observa-se que a de maior concentração ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) favorece a obtenção da POMA

mais condutora ( $5,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) e a que melhor atenua a radiação incidente. Assim, na próxima etapa deste estudo, os parâmetros utilizados na obtenção da POMA-D1 também são usados na obtenção dos compósitos condutivos de NF/POMA.

## **4.2 Caracterização do Compósito Condutivo NF/POMA**

Este item apresenta a caracterização do compósito condutivo NF/POMA pelas técnicas de FTIR, espectroscopia Raman, MEV e medidas de refletividade e permissividade e permeabilidade. Vale lembrar que nesta etapa do trabalho, após avaliar a obtenção da POMA com diferentes parâmetros experimentais, foram definidos como parâmetros para a obtenção do compósito condutivo NF/POMA o uso da o-anisidina destilada, de modo a garantir a sua pureza, no tempo de 20 horas e HCl  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Com relação à porcentagem de negro de fumo no meio reacional, esta variou em 1, 5, 10, 20 e 30% em massa, em relação à o-anisidina utilizada.

### **4.2.1 Espectroscopia de infravermelho, FTIR**

A Figura 4.17 apresenta o espectro da amostra de NF/POMA. A análise deste espectro evidencia a sua semelhança com o apresentado na Figura 4.1, referente à amostra de POMA pura. Verifica-se também nesta figura a presença de bandas entre  $1500$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas à não simetria do estiramento dos modos de vibração do anel na posição  $C_6$ . A presença de vibração em  $1595 \text{ cm}^{-1}$  referente à contribuição do anel, enquanto que o pico em  $1500 \text{ cm}^{-1}$  confirma a presença do anel benzênico. Observam-se ainda bandas características do polímero na fase condutora sal de esmeraldina, como a presença da banda de vibração do íon dopante e a presença das bandas em torno de  $1000$  e  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , que também indica a presença do dopante na estrutura do compósito. Esses resultados são confirmados na literatura por medidas de condutividade [KULKARNI, VISWANATH, 2005].

As bandas do negro de fumo não são identificadas inicialmente pelo fato deste material estar praticamente todo revestido pela POMA, e somado a absorver intensamente em regiões coincidentes da própria POMA.

Estes resultados permitem concluir que ocorreu a síntese da POMA sobre as partículas de negro de fumo. As contribuições da Figura 4.18 são concordantes com dados da literatura [KULKARNI, VISWANATH, 2005].

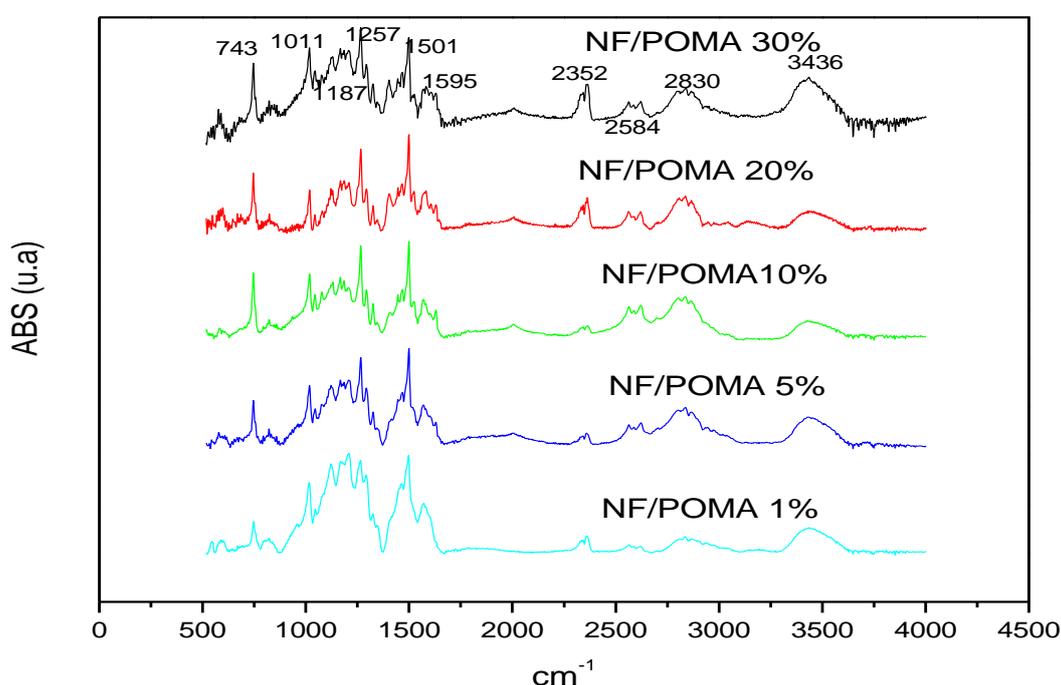


Figura 4.17 - Espectros de FTIR dos compósitos condutivos NF/POMA.

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

As características estruturais e eletrônicas dos compósitos NF/POMA foram estudadas para complementar as análises de FTIR. A Figura 4.18 é representativa das análises por espectroscopia Raman realizadas nas amostras de compósitos condutivos.

Dos espectros Raman apresentados observa-se, de maneira geral, a presença de picos provenientes tanto da POMA quanto do negro de fumo. Nota-se que quanto maior é a concentração

de negro de fumo no compósito mais acentuado é o pico em  $1596\text{ cm}^{-1}$ , proveniente do estiramento C=C, e também o pico em  $1530\text{ cm}^{-1}$ , que evidencia a estrutura cíclica da POMA, como apresenta a literatura [BERNARD, *et al.*, 2007].

Observa-se ainda, nesta figura um pico em  $1335\text{ cm}^{-1}$  presente em quase todos os espectros, que é atribuído ao modo C-N da POMA e o pico em  $1531\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação C-C presente no anel. Apenas nos compósitos NF/POMA com 20% de negro de fumo há a presença mais nítida do pico em  $1156\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupamento C-H.

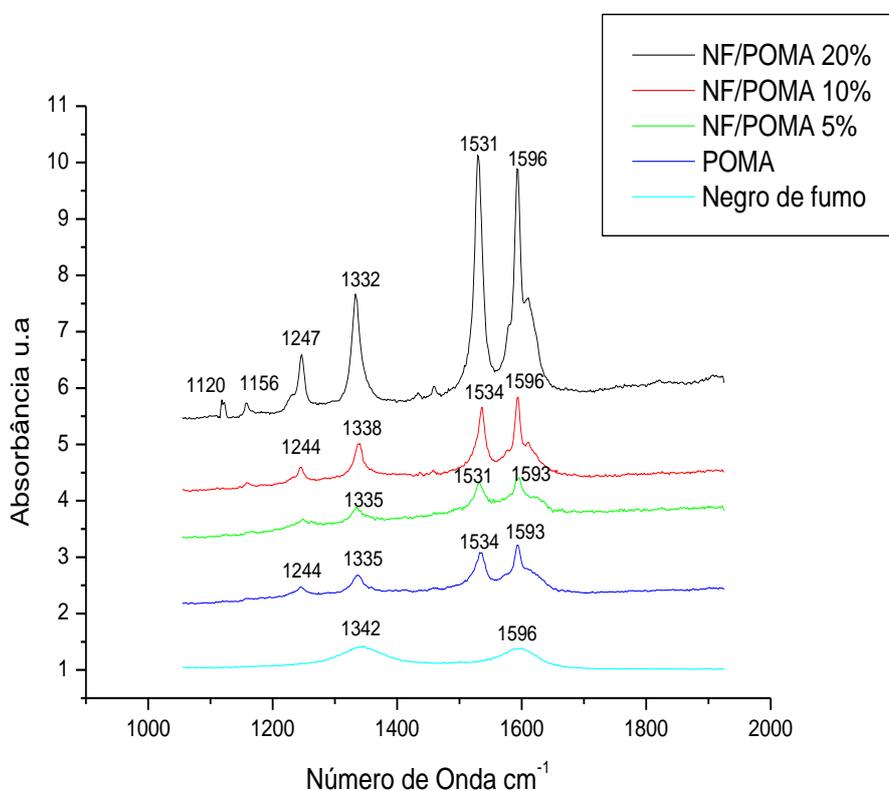


Figura 4.18 - Espectros Raman do compósito NF/POMA com 120 minutos de síntese.

Especialmente pela presença da banda em  $1335\text{ cm}^{-1}$  nos espectros apresentados pode-se concluir que os compósitos encontram-se em seu estado de maior condutividade elétrica. A importância desta banda na caracterização da POMA é descrita na literatura [WIDERA, *et al.*, 1997]. A comparação dos espectros da Figura 4.18 confirma a síntese da POMA sobre o substrato carbonoso.

A Figura 4.19 é representativa do espectro Raman do compósito NF/POMA obtido com o tempo de polimerização de 30 minutos. Observa-se que este espectro é similar ao espectro da POMA obtida no estado de oxidação leucoesmeraldina, devido à presença do intenso estiramento fenil C-C em  $1662\text{ cm}^{-1}$ , que não aparece nos espectros da Figura 4.18 e ao quase desaparecimento da banda C-H em  $1160\text{ cm}^{-1}$ . Estas atribuições são também apresentadas na literatura [BERNARD, *et al.*, 2007]. A banda em  $1662\text{ cm}^{-1}$  sugere que o polímero obtido ainda não se encontra totalmente dopado. Este resultado indica que a reação de síntese da POMA ocorre em 20 minutos, mas a sua dopagem ocorre em tempos maiores. Este resultado explica o menor valor de condutividade elétrica observado para a POMA (Tabela 4.3).

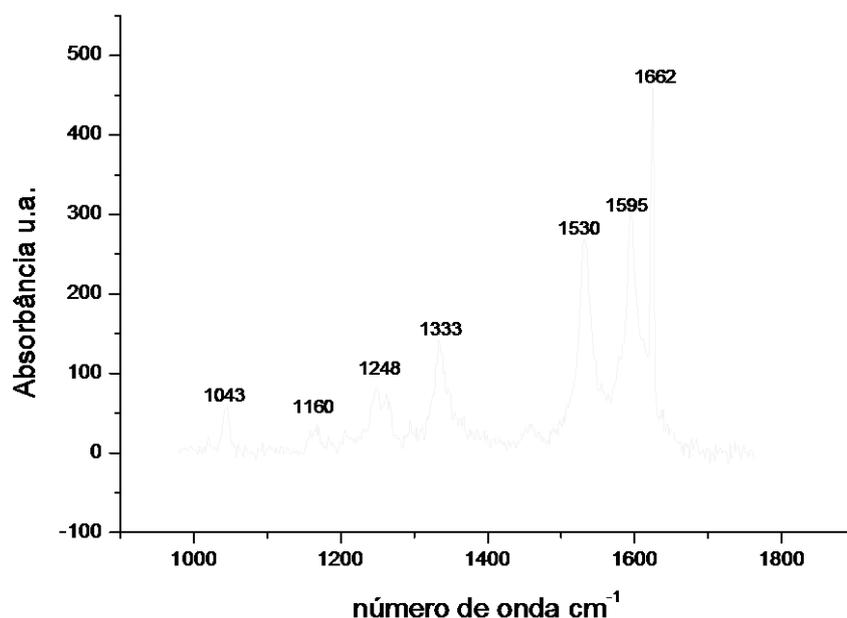


Figura 4.19 - Espectros Raman do compósito NF/POMA com 30 minutos de síntese.

### 4.2.3 Difração de Raios X

A Figura 4.20 mostra os difratogramas de raios X representativos das amostras de compósitos NF/POMA. De modo geral, os difratogramas dos compósitos NF/POMA são similares aos obtidos para a POMA no seu estado condutor. No entanto, uma análise mais detalhada destes difratogramas mostra que além do pico em  $5,8^\circ$ , já observado anteriormente no difratograma da

POMA (Figura 4.4), encontra-se também um segundo pico em  $6,7^\circ$ , além de mais duas pequenas contribuições em  $7^\circ$  e em  $7,2^\circ$ .

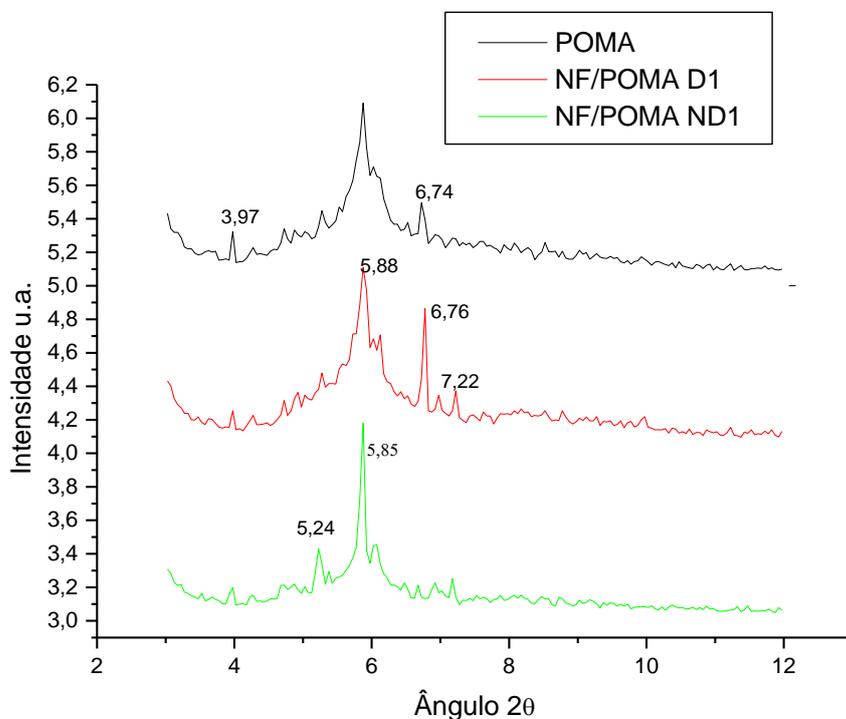


Figura 4.20 - Difratogramas de raios X dos compósitos NF/POMA (10% de NF) obtidos com o-anisidina destilada e não destilada.

A Figura 4.21, representativa de um difratograma obtido de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , mostra um pico em  $25^\circ$ , que é atribuído ao plano basal (100) da estrutura ortorrômbica da POMA. Observa-se ainda que tanto a POMA quanto seu compósito NF/POMA apresentam o pico de difração mais intenso em torno de  $2\theta = 20^\circ$ , devido às regiões mais ordenadas, como sugere a literatura [MATTOSO, MALMONGE, 1998].

A existência de regiões cristalinas no polímero sugere a presença de grupamentos que possam promover fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas o que facilita a condução de corrente elétrica aumentando a condutividade do compósito.

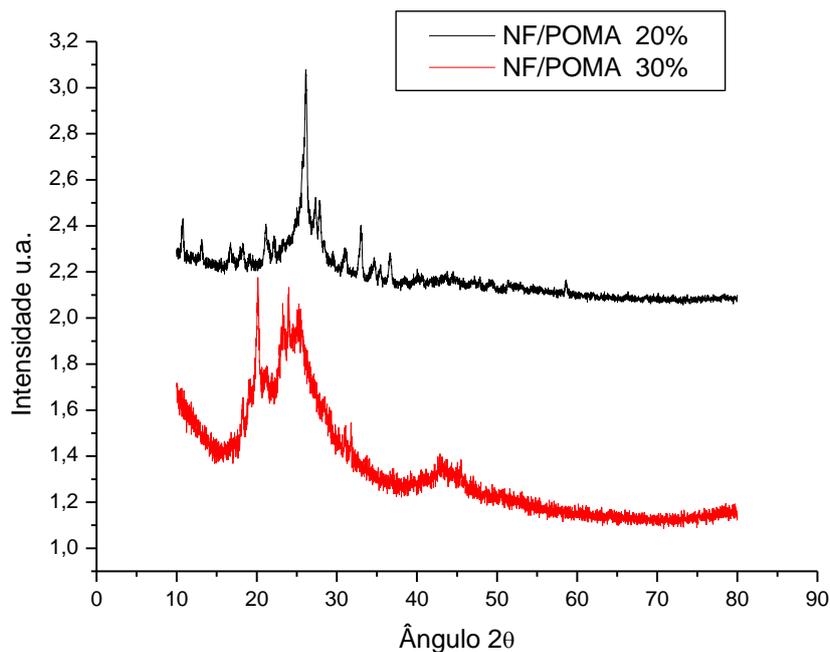


Figura 4.21 – Difratoogramas de raios X do compósito NF/POMA, com 20% e 30% de negro de fumo na composição.

Os picos em torno de  $22^\circ$  e  $44^\circ$  são provavelmente contribuições do negro de fumo, em função de seus planos grafíticos de pequenas extensões.

A Figura 4.22 refere-se ao difratograma do cristalizado que surgiu na superfície dos compósitos NF/POMA, durante a sua secagem em estufa. A análise desta figura confirma a presença de cristais de persulfato de amônio, como sugerido nas análises por MEV.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.23 é representativa do negro de fumo utilizado na síntese dos compósitos NF/POMA. De acordo com a literatura, este material possui a presença de agregados esféricos de 200-400 nm e cada agregado é formado por partículas elementares de, aproximadamente, 50 nm [HASIK, *et al.*, 2004].

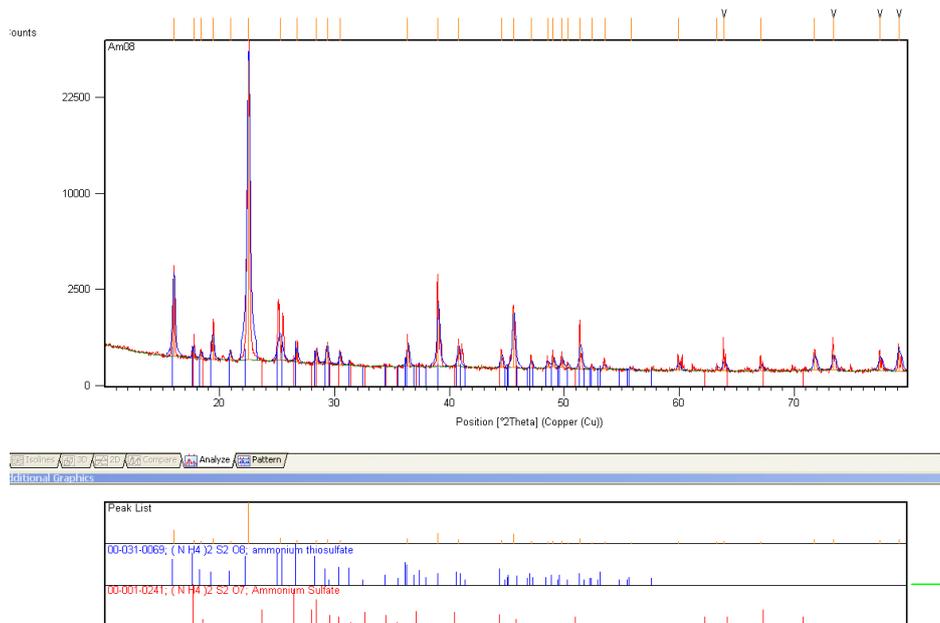


Figura 4.22 - Difratoograma de raios X do cristalizado recolhido da superfície dos compósitos NF/POMA com 10% de NF.

A literatura mostra que compósitos condutivos com a concentração variando de 10 a 20% de negro de fumo em sua formulação formam uma rede de condutividade [HASIK, *et al.*, 2004].

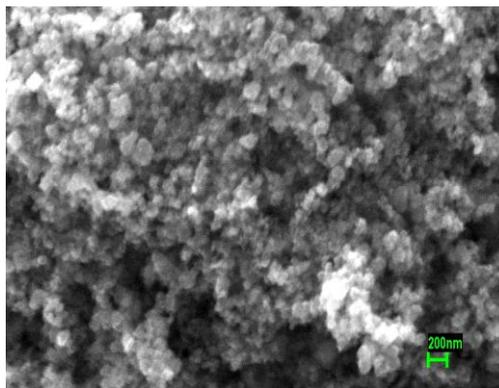


Figura 4.23 - MEV do negro de fumo utilizado na síntese.

A Figura 4.24 apresenta micrografias dos compósitos NF/POMA sintetizados com 5, 20 e 30% de negro de fumo na sua composição e o-anisidina destilada.

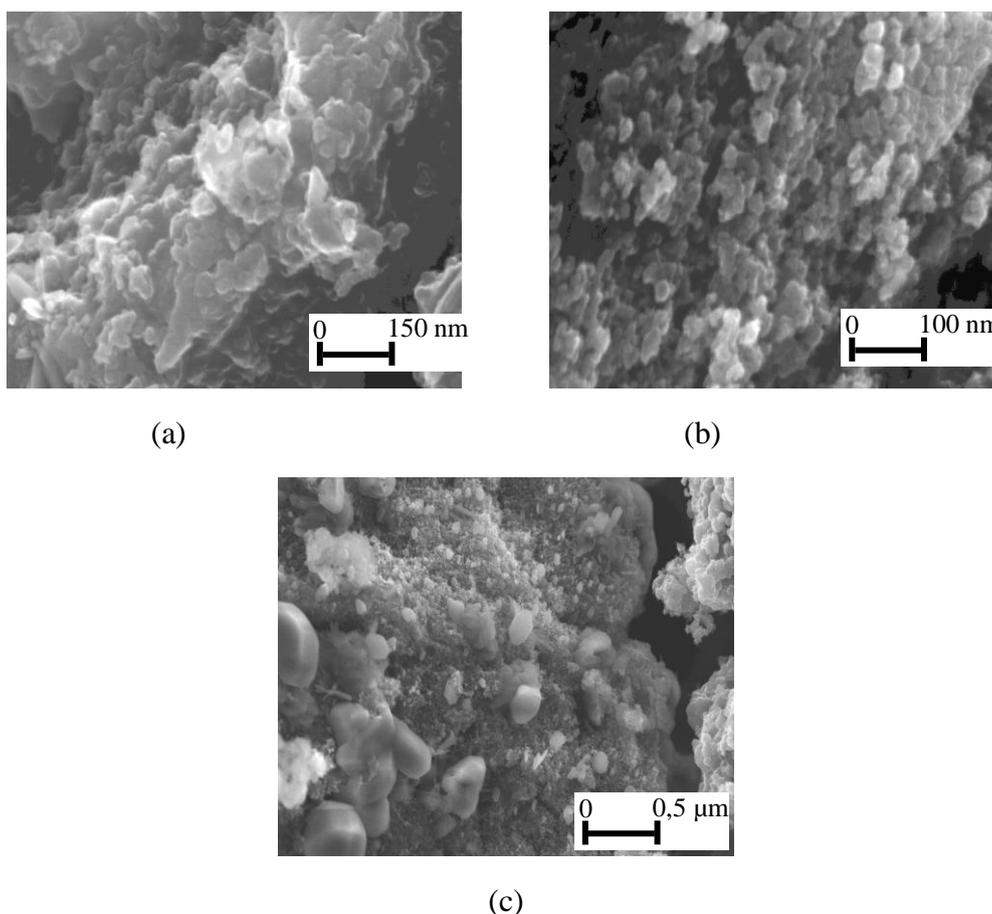


Figura 4.24 - MEV dos compósitos NF/POMA obtidos com: (a) 5%, (b) 20% e (c) 30% (m/m) de negro de fumo e o-anisidina destilada.

A comparação das imagens da Figura 4.24 mostra que para 5% de negro de fumo, o polímero sintetizado recobre praticamente todo o substrato carbonoso. Conforme a porcentagem em massa deste aditivo aumenta no meio reacional, uma quantidade maior de aglomerados do NF fica sem ser recoberta. A Figura 4.25(c) ilustra claramente este efeito, com a presença de aglomerados de NF sem POMA.

Não é possível sintetizar compostos NF/POMA com uma quantidade maior que 30% em massa deste aditivo, devido ao elevado volume desse material no meio reacional, prejudicando a sua homogeneização.

A Figura 4.25 mostra imagens representativas do compósito NF/POMA com 10% de NF obtido com o-anisidina destilada no tempo de reação de 30 minutos.

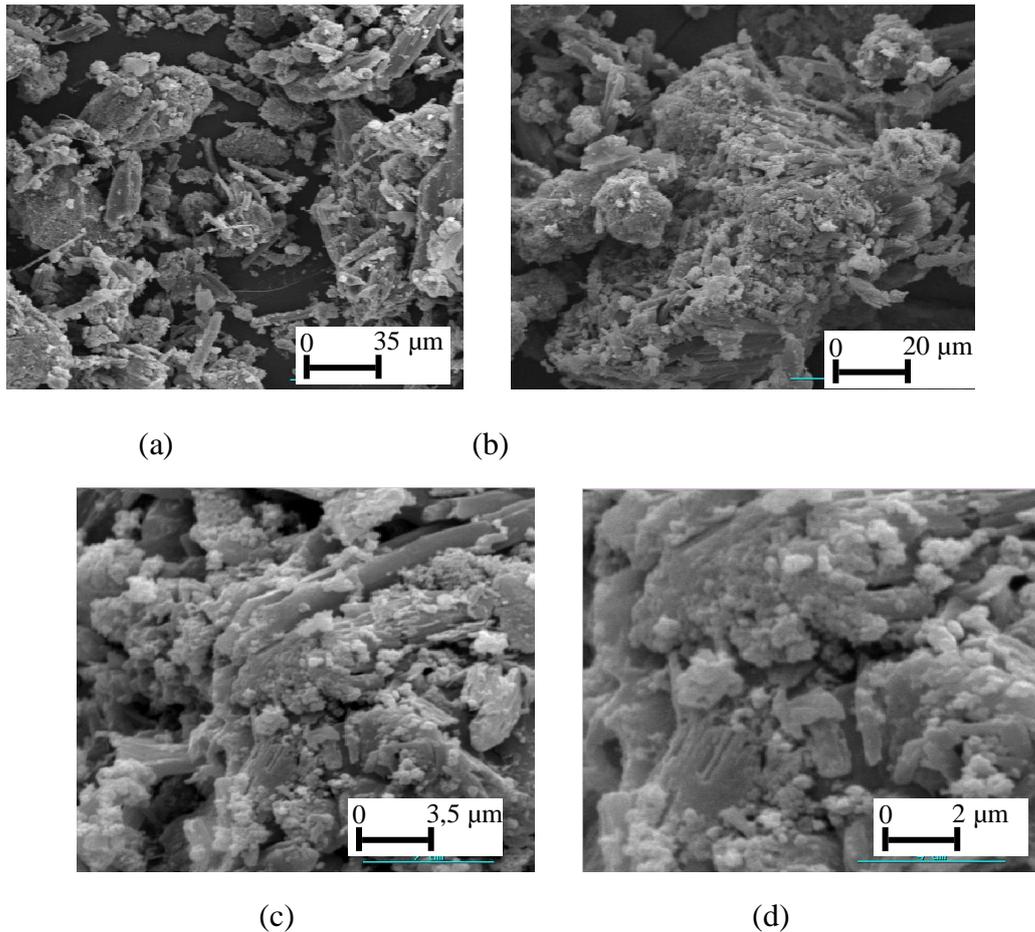


Figura 4.25 - MEV do compósito NF/POMA 10% (m/m) de negro de fumo e o-anisidina destilada:

(a) 500X, (b) 1000X, (c) 5000X e (d) 10000X.

A análise da Figura 4.25 apresenta poucas formas aciculares da cristalização do persulfato de amônio (Figura 4.26(a)) e o material mostra-se mais homogêneo e sua morfologia assemelha-se à observada para a morfologia do material sintetizado em 120 minutos.

#### 4.2.5 Condutividade elétrica

A Tabela 4.5 sumariza os valores de condutividade dos compósitos condutivos NF/POMA com diferentes formulações. De uma maneira geral, o compósito também apresenta baixos valores dessa grandeza, em concordância com compósitos de NF/PAni (5% em massa de eonomer® NF/PAni), que apresentam condutividade da ordem de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  [ZUCOLOTTO, *et al.*, 2002].

No caso da POMA atribui-se este comportamento à menor condutividade da POMA, quando comparada com a polianilina, devido ao efeito que o volumoso substituinte metóxi confere ao anel benzênico [KULKARNI, VISWANATH, 2005].

Tabela 4.5 – Valores de condutividade elétrica dos compósitos NF/POMA.

% de Negro de fumo	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )	Observação
0	$1,7 \times 10^{-2} \pm 0,1$	POMA pura 30 min de reação
0	$5,2 \times 10^{-2} \pm 0,1$	POMA pura 120 min de reação
5	$80,0 \pm 0,5$	120 min de reação
10	$45,0 \pm 0,5$	120 min de reação
20	$25,0 \pm 0,5$	120 min de reação
10	$40,0 \pm 0,5$	30 min de reação

A análise da Tabela 4.5 evidencia que a condutividade do compósito NF/POMA é muito superior à da POMA pura, mostrando o sucesso da combinação negro de fumo/polímero condutor. Observa-se também que o aumento da porcentagem de negro de fumo não contribuiu para o aumento da condutividade do compósito, pelo contrário, prejudicou esta propriedade. Deste modo, a amostra com 5% de NF é a que apresenta o melhor desempenho. A comparação das amostras de NF/POMA com 10% obtidas em diferentes tempos de síntese (30 e 120 minutos) não apresentam diferenças significativas.

Durante a execução das medidas observou-se que as amostras preparadas apenas com a POMA rompiam-se mais facilmente em relação às preparadas com NF/POMA. De acordo com esse fato, foi possível observar que o negro de fumo contribui para melhorar a resistência mecânica dos corpos de prova na forma de pastilhas utilizados nestas medidas.

## 4.2.6 Análise térmica

### 4.2.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises por DSC dos compósitos NF/POMA revelam que a presença de negro de fumo nas composições estudadas gera picos endotérmicos na curva. Esses eventos endotérmicos são atribuídos ao ar aquecido presente entre as finas partículas de negro de fumo e também à volatilização de possíveis moléculas de água. De acordo com a literatura [SOUZA *et al.*, 2006], a presença de negro de fumo torna o material mais resistente em altas temperaturas. A maior interação polímero/negro de fumo é observada com concentrações a partir de 10% de negro de fumo, onde se verifica um pico exotérmico entre 100 e 150°C, atribuído a uma possível recristalização ou ligações cruzadas, como sugere a literatura [SOUZA *et al.*, 2006, MATVEEVA, CALLEJA, PARKHUTIK, 1995].

### 4.2.6.2 Análise termogravimétrica

As Figuras 4.26 - 4.28 mostram as curvas de perda de massa em função da temperatura para as amostras de compósitos de NF/POMA, com 5, 10 e 20% em massa de negro de fumo.

Observa-se que o comportamento térmico é similar ao observado para a POMA e exibe três estágios de decomposição. No primeiro estágio, a primeira perda de massa ocorre abaixo de 100°C e é atribuída à perda de moléculas de água presentes na matriz polimérica. O segundo estágio de perda de massa observado dá-se entre 100 e 320°C e é atribuído à perda de moléculas de água mais fortemente ligadas ao polímero e resíduos de ácido e/ou de o-anisidina ainda presos na matriz polimérica. O terceiro estágio, acima dos 320°C, é atribuído à degradação da cadeia polimérica.

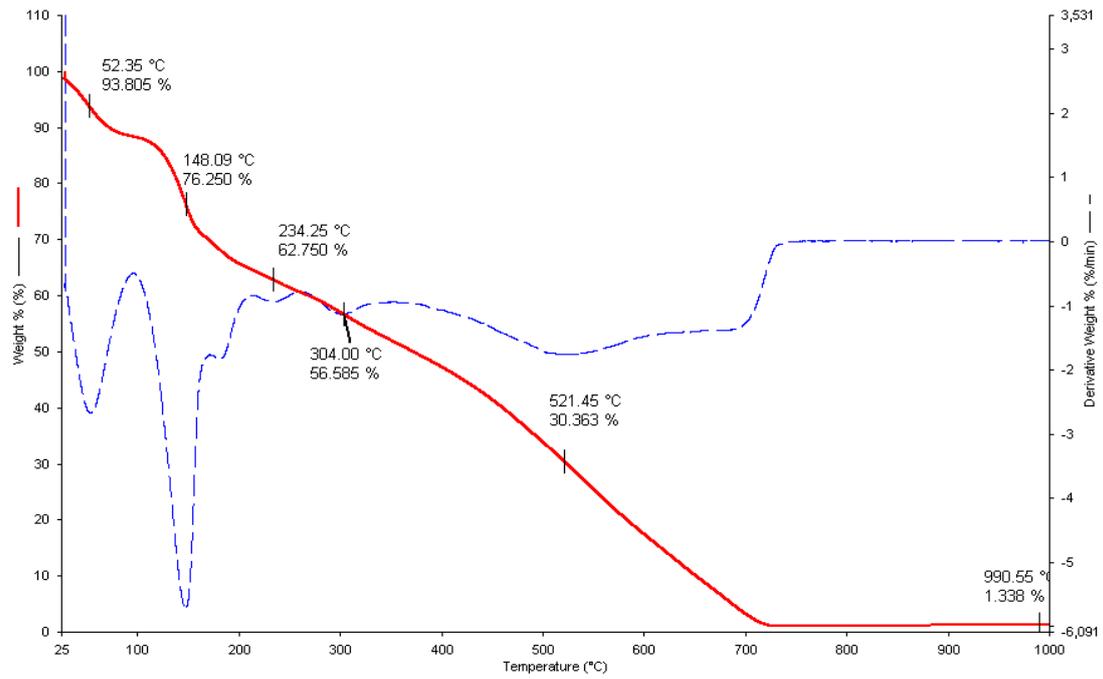


Figura 4.26 - TGA do compósito NF/POMA, com 5% de negro de fumo.

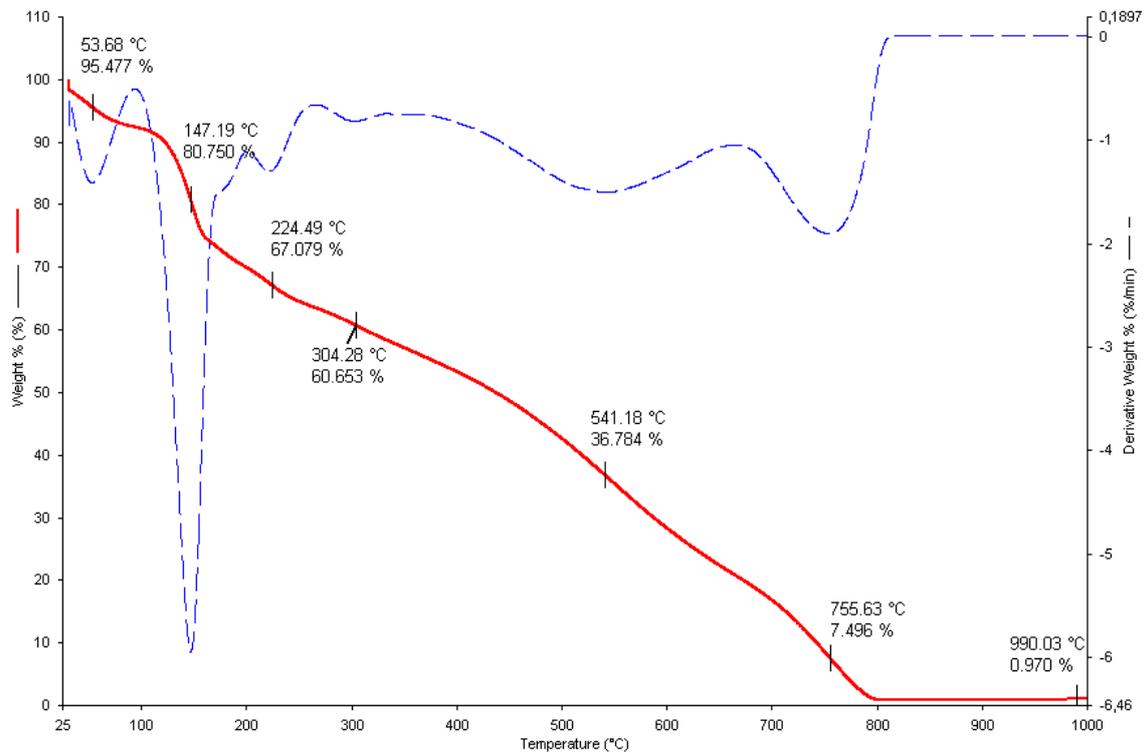


Figura 4.27 - TGA do compósito NF/POMA com 10% de negro de fumo.

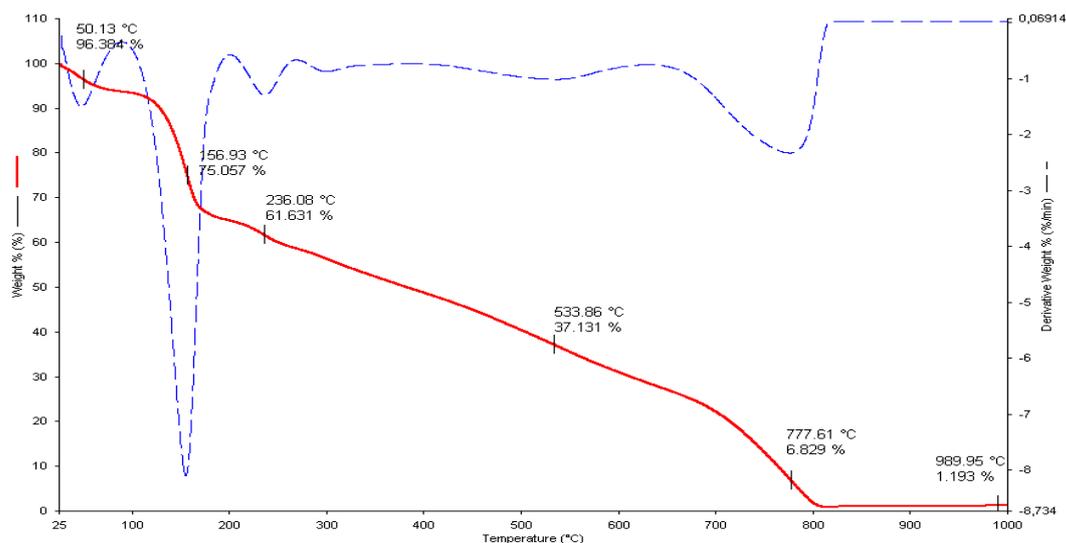


Figura 4.28 - TGA do compósito NF/POMA com 20% de negro de fumo.

De maneira geral, observa-se que os estágios de degradação do material independem da quantidade de negro de fumo adicionada aos compósitos NF/POMA.

### 4.3 Caracterização eletromagnética dos compósitos de NF/POMA- Resina epóxi

Nesta etapa do trabalho os compósitos de NF/POMA-resina epóxi foram caracterizados quanto aos seus comportamentos eletromagnéticos via medidas de refletividade e dos parâmetros permissividade e permeabilidade.

#### 4.3.1 Medidas de refletividade

Primeiramente, foram preparados corpos de prova com diferentes quantidades de compósito condutivo NF/POMA (5 a 30% em massa) (item 3.3.2), na espessura de 9,0 mm, com a finalidade de avaliar qual seria a melhor formulação na atenuação da radiação incidente.

A Figura 4.29 apresenta as medidas de refletividade destas amostras. A análise dos resultados mostra que a formulação com concentração de 20% do compósito condutivo possui os

melhores valores de atenuação da radiação eletromagnética incidente. Esta amostra apresenta a atenuação de, aproximadamente, -22,5 dB em torno de 11,6 GHz, que corresponde a valores em torno de 99,5% (Tabela 2.1) de atenuação, valor este considerado de bom desempenho para um material absorvedor de micro-ondas. Deste modo, amostras com 20% de compósito condutivo foram utilizadas em um estudo mais abrangente avaliando a influência da espessura dos corpos de prova a partir de 9,0 mm.

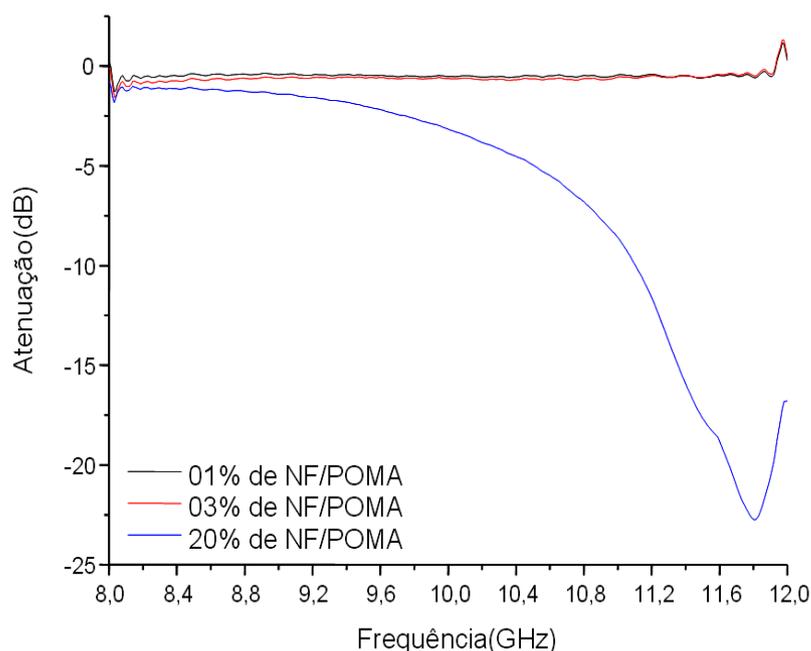


Figura 4.29 - Medidas de refletividade de amostras de NF/POMA-resina epóxi em função da frequência.

A Figura 4.30 apresenta as medidas de refletividade das amostras de NF/POMA-resina epóxi, com 20% em massa do compósito condutivo, com diferentes espessuras. As curvas desta figura mostram a influência significativa da espessura do material no processamento de MARE. Para uma mesma formulação, o desempenho do material varia de, aproximadamente, zero a 99,5% de atenuação. Isto mostra que no mecanismo de interação onda-matéria, além da influência das características do aditivo utilizado na matriz polimérica, existe a influência da espessura, no denominado efeito de inversão de fase da onda [KNOTT, SCHEFFER, TULEY, 1985]. A análise

desta figura, mostra ainda, que o máximo de atenuação também varia com a frequência, por exemplo, as amostras com espessuras de 3,0 e 4,0 mm apresentam atenuação em torno de 10 dB (90% de absorção) em torno de 10,2 e 8,4 GHz, respectivamente.

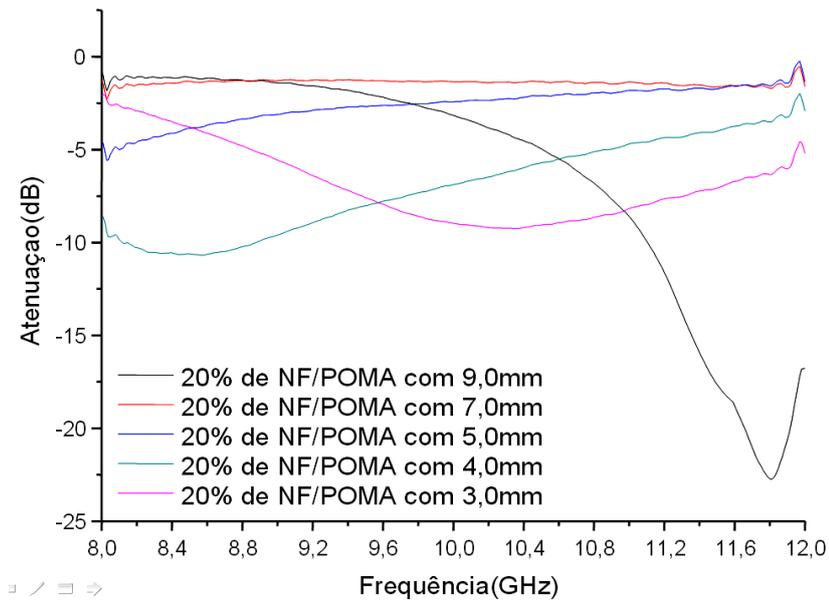


Figura 4.30 - Refletividade de amostras com 20% de NF/POMA em resina epóxi, com diferentes espessuras, em função da frequência.

## 5 CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado conclui-se que:

1- A síntese da POMA foi realizada com sucesso, como comprovam as análises de FTIR e espectroscopia Raman. A partir de resultados de condutividade elétrica e de refletividade foram definidos como os parâmetros de síntese mais adequados o uso de o-anisidina destilada, em meio ácido de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, em 120 minutos de reação. A partir dos melhores parâmetros de síntese foram preparados compósitos condutivos de negro de fumo/POMA. Análises de MEV, FTIR, espectroscopia Raman comprovam o sucesso dessa obtenção, com a vantagem deste compósito apresentar valores de condutividade elétrica muito superiores (25 a 80 S.cm<sup>-1</sup>) aos obtidos somente com a POMA (1,8 a 5,2x10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>).

2- Quanto aos valores de atenuação da radiação incidente, os compósitos condutivos também apresentam resultados relevantes em relação ao uso somente da POMA. Neste caso, obtêm-se valores de refletividade inferiores a 50% para compósitos de POMA-resina epóxi, enquanto que os compósitos de NF/POMA-resina epóxi apresentam atenuação de 99,5% da radiação incidente na faixa de frequências de 8 a 12 GHz.

3- Os resultados obtidos neste estudo mostram que a obtenção de compósitos condutivos de negro de fumo/polímeros condutores é uma promissora área de pesquisa na investigação de materiais absorvedores de micro-ondas mais eficientes.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste estudo realizado têm-se como sugestões para trabalhos futuros:

- realizar o estudo da síntese eletroquímica da POMA, avaliando o seu desempenho como centro absorvedor de micro-ondas;
- utilizar os dados de permissividade e permeabilidade para estudos de predição de atenuação de micro-ondas em diferentes faixas de frequências;
- estudar a obtenção de compósitos condutivos pela síntese de polianilina e polipirrol em negro de fumo;
- estudar a obtenção de compósitos condutivos pela síntese de poli(o-metóxianilina), polianilina e polipirrol em nanotubos de carbono;
- estudar a obtenção de compósitos NF/POMA pelo uso de diferentes tipos de negro de fumo;
- completar o estudo de análises termogravimétricas pela identificação dos voláteis liberados; e
- ampliar o estudo de medidas de refletividade de compósitos condutivos em diferentes matrizes poliméricas.

## 7. PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA

A partir deste estudo realizado já foram apresentados e publicados três trabalhos completos em congressos (dois nacionais e um internacional) e submetido um trabalho em revista indexada. A seguir estes trabalhos são discriminados:

1. Análise do desempenho do eonômero de poli(o-metoxianilina) como material absorvedor de microondas na banda X, 10° CBPOL Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz de Iguaçu, 2009.

2. Estudo das Propriedades Eletromagnéticas de Eonômero de POMA por Modelagem Computacional, XII EMC, Encontro de Modelagem Computacional, IME, RJ, 2009.

3. Thermodynamic Study of Electrossynthesis of Poly(o-methoxianiline) (POMA), 216 ECS, Electrochemical Society, Viena, 2009.

4- Thermodynamic Study of Electrossynthesis of Poly(o-methoxianiline) (POMA), submetido à Revista Materials Research, 2010.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, S.M. et al. Complex permittivity and microwave adsorption properties of BaTiO<sub>3</sub>-polyaniline composite. **Materials Science and Engineering B**, v. 123, n. 2, p.167-171, 2005.

AFSAR, M.N., et al, Microwave ferromagnetic resonance of cobalt and nickel substituted utype hexaferrites, **IEEE Transctions and Magnetics**, v.41, n.10, p.3472-3474, 1998.

AGILENT TECHNOLOGIES. **In fixture measurements using vector network analyzer**: application note. Palo Alto, CA: Agilent. 2000. 32p Agilent NA, 1287.

\_\_\_\_\_. **.1644<sup>a</sup> series X, P and K waveguide calibration kits**. User's and service guide. Palo Alto, CA: Agilent, 2002. 83p.

AYAD, M.M.; ZAKI, E.A. Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueousmedia and the effect of water on these doped films. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3741–3747, 2008.

BERNARD, M.C. et al. Characterization of substituted polyaniline films using Raman Spectroscopy III.Study of a methoxylated polymer: POMA. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5030-5038, 2007.

BERNARD, M.C. et al. Influence of the nature of substituent on the charge mechanisms in substituted polyanilines (SPANI, POMA) studied by Raman and optical spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.1615-1623, 2005.

BHATTACHARYYA, A. K.; SENGUPTA, D. L. **Radar cross section analysis and control**. Boston, MA: Artech House, 1991. (The Artech House radar library).

BISCARO, R. S. **Estudo dos mecanismos de absorção de microondas (100 MHz – 20 GHz) de revestimentos à base de polímeros condutores**. 2006. 212f. Tese

(Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

BISCARO, R. S. et al. Electrical and dielectric properties of blends of polyaniline and polyurethane at microwave frequencies. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF POLYMERS OF ADVANCED TECHNOLOGIES, 8<sup>th</sup>, 2005. Budapeste, **Proceedings...** [S.l.]: IUPAC, 2005. Disponível em: < [http://www.e-polymers.org/journal/PAT2005ePolymers/page/Oral%20Presentations/Section%20C/wojkiewicz\\_jean\\_luc.pro.296025715.pdf](http://www.e-polymers.org/journal/PAT2005ePolymers/page/Oral%20Presentations/Section%20C/wojkiewicz_jean_luc.pro.296025715.pdf) > . Acesso em 12 nov. 2008.

BUENO, A.C. **Síntese e caracterização da Ferrita de NiZn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiação eletromagnética.** 164 f. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CAFFARENA, V. R. **Estudo das propriedades magnéticas e absorvedoras de microondas da hexaferrita de bário tipo Z obtida pelo método do citrato.** 2004. 230f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CHAN, H. S. O. et al. Preparation of polyanilines doped in mixed protonic acids: their characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetry. **Synthetic Metals**, v. 31, n. 1, p. 95-108, July 1989.

CHUNG D.D.L, Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. **Carbon**, v. 39, p. 279-85, 2001.

DIAS, J. de C. et al. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 33-42, jun. 2000. Disponível em: < <http://www.unimep.br/phpg/editora/revistaspdf/rct15art04.pdf> > . Acesso em: 05 nov. 2008.

DIAS, J. C. et al., Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v.18, n.1, p.24-33, 2005.

DIAS, J. C. et al., Revestimentos absorvedores de microondas (8-12 GHz) á base de tintas poliuretânicas aditadas com ferritas tipos NiZn e MnZn: In: INTERNATIONAL

MICROWAVE AND OPTOELECTRONICS CONFERENCE, 2001, Belém. **Anais...** Belém: SBMO/IEEE, 2001.

DMITRIEV, et al., Otimização de absorvedores multicamadas utilizando algoritmo genérico com codificação real. In.: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROONDAS E ELETROMAGNETISMO, MOMAG, 2004, São Paulo, Anais: São Paulo: Sociedade Brasileira de Magnetismo, 2004.

EIRAS, C., et al. Nanocompósitos eletroativos de poli-*o*-metoxianilina e polissacarídeos naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1158-1162, Sept./Oct. 2007. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a20v30n5.pdf> >. Acesso em: 05 nov. 2008.

FAEZ, R., et al. Acompanhamento do processamento de elastômeros condutores por microscopia eletrônica de varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 121-125, 2001. Disponível em: < <http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v11n3a04.pdf> >. Acesso em: 05 nov. 2008.

FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n. 3, p.130-137, 2000. Disponível em: < <http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v10n3a03.pdf> >. Acesso em: 12 nov. 2008.

FAEZ, R.; GAZOTTI, W. A.; De PAOLI, M.-A. An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. **Polymer**, v. 40, n. 20, p. 5497-5503, Sept. 1999.

FAUVEAUX, S.; MIANE, J-L. Broadband electromagnetic shields using polyaniline composites. **Electromagnetics**, v.23, n. 8, p. 617-627, Nov. 2003.

FENG, Y-B. et al. Electromagnetic and absorption properties of carbonyl iron/rubber radar absorbing materials. **IEEE Transactions on Magnetics**, v 42, n. 3, p. 363-368, mar. 2006.

FOLGUERAS, L. C. **Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina**. 2005. 254f. Tese (Doutorado em

Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

FOLGUERAS, L. C.; REZENDE, M. C. Microwave absorbing multilayer material processed with polyaniline conducting polymer. In: SBPMAT, 4., 2005. Recife. **Anais...** Recife: SBPMat, 2005. Digitar aqui página inicial-final. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais

FRANCHITTO, M., et al. Electromagnetic behaviors of radar absorbing materials on conducting polymers. In: INTERNATIONAL MICROWAVE AND OPTOELECTRONICS CONFERENCE, 2001. Belém. **Proceedings...** São Caetano do Sul, SP: SBMO, 2001. p. 137-140.

GAZOTTI Jr., W. A. **Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico.** 1998. 79f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: < <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000130089.pdf> >. Acesso em: 17 dez. 2008.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, jul./ago. 2002.

GONÇALVES, D. et al. Poly (*o*-methoxy aniline): solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. **Synthetic Metals**, v. 90, n. 1, p. 5-11, Oct. 1997.

GUPTA, M. C.; UMARE, S. S. Studies on poly(*o*-methoxyanilines). **Macromolecules**, v. 25, n. 1, p. 138-142, 1992.

HASIK, M. et al. Poly (*o*-methoxyaniline)- palladium system: effect of preparation conditions on physico-chemical properties. **Synthetic Metals**, v. 143, p. 341-350, 2004.

HINOJOSA, J., S-parameter broad band measurements on microstrip and fast extraction of the substrate intrinsic properties, **IEEE Microwave and Wireless Components Letters**, v.11, n.7, p.305-307, 2001.

HOURQUEBIE, P.; BLONDEL, B.; DHUME, S. Microwave and optical properties of soluble conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p.1437-1438, Mar.1997.

HOURQUEBIE, P.; OLMEDO, L. Influence of structural parameters of conducting polymers on their microwave properties. **Synthetic Metals**, v. 65, n. 1, p. 19-26, July 1994.

INUI, T.; KNISHI, K.; ODA, K. Fabrications of broad band Rf-absorber composed of planar hexagonal ferrites. **IEEE Transactions and Magnetism**, v.35, n.5, p.3148-3150, 1999.

JÓZEFOWICZ, M.E.; EPSTEIN, A.J.; MACDIARMID, A.G. Time dynamics of growth and decay of photoinduced defects in poluanilines. **Synthetic Metals**, v. 59, n. 2, p. 123-139, July 1993.

KAO, K-C. **Dielectric phenomena in solids:** with emphasis on physical concepts of electronic processes. Amsterdam: Academic Press, 2004. p. 1.

KIM, D.Y. et al. Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fractions in MnZn Ferrite-Rubber composite. **IEEE Transactions on Magnetism**, v.32, n.2, p.555-558. 1996.

KNOTT, E. F.; SCHEFFER, J. F.; TULEY, M. T. **Radar cross section:** its prediction, measurement, and reduction. Dedham, MA: Artech House, 1985.

KULKARNI, M. V.; VISWANATH, A. K. Spectroscopic, thermal and electrical properties of sulphonic acids doped poly(o-anisidine) and their application as humidity sensor. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 107, n. 2, p. 791-797, June 2005.

LACROIX, J. C., et al. Electropolymerization of methoxyaniline: experimental results and frontier orbital interpretation. **Synthetic Metals**, v. 44, n. 2, p.117-132, Aug. 1991.

LEE, S. M. **International encyclopedial of composites.** New York: VHC Publishers, 1991. v.6.

LUO, K. et al. Synthesis and characterization of core-shell nanocomposites of polyaniline and carbon Black. **Synthetic Metals**, v.151, n.3, p. 293-296, Aug. 2005.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN; A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p.317-332, 1989.

MACHIDA, K.I.; LIU, J.R.; ITOH, M. Gigahertz range absorption properties of  $\alpha$ -Fe/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe Co/ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>B/ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.41, n.10, p.3577-3579.2005.

MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Efeito das condições de preparação na condutividade elétrica de blendas de poli(fluoreto de vinilideno) e poli(o-metoxianilina). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 3, p. 72-78, jul/set 1998. Disponível em: < <http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v8n3a06.pdf> >. Acesso em: 21 jul. 2009.

MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline). **Polymer**, v. 41, n. 23, p. 8387-8391, Nov. 2000.

MATTOSO, L. H. C.; BULHÕES, L. O. S. Synthesis and characterization of Poly(O-Anisidine) films. **Synthetic Metals**, v. 52, n. 2, p. 171-181, Oct. 1992.

MATTOSO, L. H. C. et al. Synthesis, doping and processing of high molecular weight poli(O-Methoxyaniline). **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 2147-2153, Aug. 1994.

MATTOSO, L. H. C. et al. Blends of polyaniline and derivatives with conventional polymers. **Current Trends in Polymer Science**, v. 3, p. 99-115, 1998.

MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, L. F. Morphology variation as a function of composition for blends of PVDF and a polyaniline derivative. **Polymer**, v. 40, n. 2, p. 513-518, 1999.

MATTOSO, L. H. C.; DETÁCIO, R.; AVLYANOV J. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.

MATVEEVA, E. S.; DIAZ CALLEJA, R.; PARKHUTIK, V. P. Thermogravimetric and calorimetric studies of water absorbed in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 72, n. 2, p. 105-110, May 1995.

MAZUR, M., et al. Template synthesis of polyaniline and poly(2-methoxyaniline) nanotubes: comparisos of the formation mechanisms. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 403-407, 2003.

MIACCI, M. A. S. **Determinação experimental do espalhamento monoestático de microondas por alvos de geometrias simples**. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

MIACCI, M. A. S. et al. Comparação das técnicas de medidas de refletividade-RCS e arco NRL-Na avaliação de absorvedores de microondas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 15., 2002. Natal. **Anais...** São Carlos: UFSCar, 2002.

MUSAL, H.M.; BUSH, G.G., Validation of mixture equations for dielectric composites, **Journal Applied Physics**, v.63, n.8, p. 3768-3770, April 1998.

NAITO, Y.; SUETAKE, K. Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v.19, n.1, p. 65-72, 1971.

NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (2-40 GHz) baseados em ferrocobalto. In: SIMPÓSIO DE GUERRA ELETRÔNICA - SIGE, 8., 2007. São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: ITA, 2007. p. 1-3. Disponível em: < [http://www.sige.ita.br/VIII\\_SIGE/GE/GE021.pdf](http://www.sige.ita.br/VIII_SIGE/GE/GE021.pdf) >. Acesso em: 13 nov. 2008.

OH, J-H. et al. Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X band frequency ranges. **Composites Part B: Engineering**, v. 35, n. 1, p. 49-56, Jan. 2004.

OLMEDO, L.; HOURQUEBIE, P.; JOUSSE, F. Microwave absorbing materials based on conducting polymers. **Advanced Materials**, v.5, n.5, p. 373-377, Oct. 1994.

PALANIAPPAN, S.; NARAYANA, B. H. Temperature effect on conducting polyaniline salts: thermal and spectral studies. **Journal of Polymer Science Part A: polyaniline salts-thermal and spectral studies.** v. 32, n. 13, p. 2431-2436, 1994.

PATIL, S. et al. Influence of supporting electrolyte on the electrochemical synthesis of poly(o-methoxyaniline) thin films. **Materials Letters**, v. 39, n. 5, p. 298-304, June 1999.

PATIL, S., et al. Electrochemical synthesis of poly(o-methoxyaniline) thin films: effect of post treatment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, n. 1, p. 31-36, Feb. 1999.

PAULO, E.G. **Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas.** 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PEREIRA, J. J. **Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X.** 2007. 200f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica ) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté, Taubaté.

PINHO, M. S. et al. Compósitos condutores de polianilina e policloropreno. **Matéria Revista Científica Virtual**, v. 6, n. 2, 1 trimestre de 2002.

PINHO, M. S. et al. Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética por guia de ondas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, n. 4, p. 23-26, out/dez 1999. Disponível em: < <http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v9n4a02.pdf> >. Acesso 05 dez. 2008.

RANNOU, P.; NECHTSCHHEIN, M. Aging studies on polyaniline: conductivity and thermal stability. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SYNTHETIC METALS, 1996, Utah. **Proceedings...** New York, NY: Elsevier Science, 1997. p. 755-756.

RESNICK, R.; HALLIDAY, D. **Física**, 4° Ed. São Paulo: LTC Livros técnicos e científicos, 1984. v. 4

REZENDE, M. C., et al. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v.15, p. 33-42, 2000.

REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; FERRAZ, M. A. Efeito da polarização de antenas nas medidas de refletividade de microondas pelo método do arco NRL. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 14, n. 3, p. 79-85, set. 1999. Disponível em: < [http://www.sbfisica.org.br/rfai/Vol14/Num3/v14\\_79.pdf](http://www.sbfisica.org.br/rfai/Vol14/Num3/v14_79.pdf) >. Acesso em: 20 fev. 2009.

REZENDE, M. et al. Medidas de refletividade de materiais absorvedores de radiação eletromagnética usando as técnicas RCS e NRL. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 16, n. 1, mar. 2003. Disponível em: < [http://www.sbfisica.org.br/rfai/Vol16/Num1/v16\\_30.pdf](http://www.sbfisica.org.br/rfai/Vol16/Num1/v16_30.pdf) >. Acesso em: 12 jan. 2009.

SANTOS, M. A. dos et al. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.

SCHELEHER, D. C. **Electronic warfare in the information age**. Boston: Artech House, 1999. 605 p. (Artech House Radar Library).

SILVA F. S.; REZENDE M. C. Estudo, desenvolvimento e caracterização de materiais absorvedores de radiação microondas para uso aeronáutico e de telecomunicações. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROONDAS E OPTOELETRÔNICA, 9., 2000, João Pessoa, PB. **Anais...** [S.l.]: SBMO, 2000.

SILVA, F. S. da. **Obtenção de estruturas híbridas absorvedoras de radiação eletromagnética na faixa de microondas aplicadas no setor aeronáutico**. 2000. 121f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SINGH, P. et al., Complex permeability and permittivity, and microwave absorption studies of  $\text{Ca}(\text{CoTi})_x \text{Fe}_{12-2x} \text{O}_{19}$  hexaferrite composites in X band microwave frequencies. **Materials Science and Engineering**, v. B67, P.132-138, 1999.

SINGH, P. et al. Microwave absorption studies of Ca-NiTi hexaferrite composites in X band. **Materials Science and Engineering**, v. B.78, p. 70-74, 2000.

SOUZA, N. C. et al. H-Bonding in entrapped water in poly(o-methoxyaniline): results from a differential scanning calorimetry study. **Thermochimica Acta**, v. 441, n. 2, p. 124-126, Feb. 2006.

SUGIMOTO, S. et al., M-type ferrite composite as a microwave absorber with wide bandwidth in the GHz range. **IEEE Transactions and Magnetism**, v.35, n.5 p.3154-3156, 1999.

TRUONG, V.T.; RIDDELL, S.Z.; MUSCAT, R.F. Polypyrrole based microwave absorbers. **Journal of Materials Science**, v.33, p.4971-4976, 1998.

LEE, S. M. (Ed.). **International encyclopedia of composites**. New York: VHC, 1991. vol. 5.

VERMA, A. et al., Microwave studies on strontium ferrite based absorbers. **Journal of Electroceramics**, v.8, p.203-208, 2002.

VERMA, A.; SAXENA, A.K.; DUBE, D.C. Microwave permittivity and permeability of ferrite polymer thick-films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.236, p.228-234, 2003.

VON HIPPEL, A. R. **Dielectrics and waves**. Boston: Artech House, 1995. p. 26.

WAN, M.; LI, S.; LI, J. Magnetic properties of doped polyaniline with tetrachloroferrate counter-ions. **Solid State Communications**, v. 97, n. 6, p. 527-530, Feb. 1996.

WANG, J.; WAN, M. X. Electrical-magnetic characteristics of doped PANI with FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> as counterions. **Synthetic Metals**, v. 101, n. 1-3, p. 848-849, May 1999.

WEI, Y.; HSUEH, K. F. Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, n. 13, p. 4351-4363, Dec. 1989.

WIDERA, J. et al. Electrooxidation of o-methoxyaniline as studied by electrochemical and SERS methods. **Synthetic Metals**, v. 89, n. 1, p. 29-37, July 1997.

WILSON D. L.; BADDELEY A. J.; OWENS A. R. A new metric for Grey scale image comparison. **International Journal of Computer Vision**, v. 24, n. 1, p. 5-17, 1997.

WU, K. H. et al. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 2, p. 483-488, Feb. 2008.

XIAOLING, Y et al., Characterization of electromagnetic properties of polymeric composite materials with free space method, **Composite Structures**, v.66 p. 533-542, 2004.

YOSHINO, K. et al. Application and characteristics of conducting polymer as radiation shielding material. **Japanese Journal of Applied Physics, Pt. 2, Letters**, v. 24, p. L693-L695, 1985.

YUSOFF, A.N., Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.2, p.876-882. 2002.

ZHANG, S. Q. et al. Investigation of the microwave absorbing properties of carbon aerogels. **Materials Science and Engineering B**, v. 90, n.1-2, p. 38-41, Mar. 2002.

ZOPPI, R.A. De PAOLI M. A Aplicações Tecnológicas de Polímeros. Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Revista Química Nova**, v. 16, p.560 1993.

ZUCOLOTTO, V. et al. Influência de negro de fumo modificado com polianilina na estrutura de compósitos com poli (Fluoreto de Vinilideno). **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v. 12, ano 3, 2002.

**FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO**

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <b>DM</b>	2. DATA 26 de abril de 2010	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-017/2010	4. N° DE PÁGINAS 113
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Síntese da poli(o-metoxianilina) in situ na presença de negro de fumo e sua utilização como material absorvedor de microondas			
6. AUTOR(ES): <b>Simone de Souza Pinto</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: POMA, Compósito Condutivo, Absorvedor de Microondas, Polímeros Condutores.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Polímeros condutores; Absorvedores de radiação; Síntese (Química); Compósitos de matrizes poliméricas; Absorvedores (materiais); Engenharia de materiais			
10. APRESENTAÇÃO: <b>X Nacional</b> <b>Internacional</b> ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Aeronáutica. Área de Física e Química de Materiais Aeroespaciais. Orientadora: Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende. Defesa em 23/04/2010. Publicada em 2010.			
11. RESUMO: Este trabalho apresenta o estudo do processamento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) pelo uso de compósitos condutivos de negro de fumo (NF) impregnado <i>in situ</i> com o polímero condutor poli(o-metoxianilina) (POMA). Para isto, inicialmente, estudou-se a rota de síntese química da POMA, pelo uso de o-anisidina em meio ácido. Resultados de análise de FTIR, espectroscopia Raman e de UV-vis, difração de raios X mostram que o referido polímero foi obtido com sucesso na sua forma condutora. A partir da definição da rota de síntese da POMA e do NF/POMA, ambos preparados em resina epóxi, indica que o compósito condutivo mostra-se muito mais adequado que a POMA na preparação de MARE. Compósitos de NF/POMA resina epóxi apresentam valores de condutividade elétrica até cem vezes maior que amostras de POMA-resina epóxi e valores de atenuação de microondas de até 99,5% na faixa de frequência de 8 a 12 GHz.			
12. GRAU DE SIGILO: <b>(X) OSTENSIVO</b> ( ) 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](#)