



PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE COMPÓSITOS
CONDUTORES À BASE DE POLIANILINA

Ketly Pontes Soares

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2020

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE COMPÓSITOS
CONDUTORES À BASE POLIANILINA

Ketly Pontes Soares

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Aprovada por: Prof^a. Bluma Guenther Soares

Prof^a. Marysilvia Ferreira da Costa

Prof. Ricardo Cunha Michel

Prof. Alex da Silva Sirqueira

Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2020

Soares, Ketly Pontes

Preparação, caracterização e aplicações de compósitos condutores à base de Polianilina / Ketly Pontes Soares. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XX, 113p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Bluma Guenther Soares.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 107-112.

1. Compósitos Condutores. 2. Misturas poliméricas. 3. Blindagem eletromagnética. I. Soares, Bluma Guenther. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Sandra
Aos meus irmãos, Kese e André,
E aos meus sobrinhos, Emanuel e Sâmia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por ter me cuidado a todo momento e me dado força nos momentos que me senti tão “fora de órbita” frente às dificuldades.

À minha mãe Sandra! Por ter abraçado a causa da maternidade e ter sido a melhor mãe, que mesmo em meio às dificuldades me direcionou a caminhos nunca percorridos. Agradeço também pelo companheirismo nessa reta final, o qual foi fundamental. Falta-me palavras para expressar tamanha gratidão por todo esse amor incondicional.

À minha irmã Kese, por ser exemplo, proteção, inspiração e bondade. Sou privilegiada por ter uma irmã tão amorosa e protetora!

Ao meu cunhado, meu irmão do coração André, sinônimo de simplicidade e acolhimento e que sempre me incentivou a alçar vãos maiores.

Agradeço à minha querida prima Elisa (Lili) pelo carinho de sempre.

Agradeço ao meu querido primo José do Socorro, por todo carinho e credibilidade, afinal, o nome é algo precioso de se ter. Serei sempre grata pelo aceite de ser fiador nos tempos da graduação, etapa fundamental para o acontecimento deste momento.

Ao meu querido (tio Alberto), o qual o adotei como pai e sempre foi exemplo de amor, honestidade, fé, paciência e mãos à obra. Agradeço o acolhimento.

Ao estimado professor Alex Sirqueira, pelas oportunidades de crescimento e pelo carinho e acolhimento de SEMPRE! Lá se vão 9 anos.

À minha orientadora, professora Bluma, pelos ensinamentos e oportunidade ímpar de aprendizado ao longo destes anos!

A jornada é longa e muitos são os que passam por nós. Desta forma, agradeço à Jéssica Marins e Adriana, pela amizade de longa data, a qual se fortalece com os anos.

Agradeço a todos os colegas do lab. J112/IMA por contribuírem para um ambiente agradável de trabalho. Em especial, à Elaine, grande amiga. pelas boas risadas no laboratório, pelas boas parcerias de trabalho, congressos e pela cooperação nos momentos difíceis, ao Loan, por ser tão solícito e atencioso e à Tamara, pelos ensinamentos do VNA e pela parceria de trabalho.

À Thuanny, sempre tão doce e querida, pelas boas parcerias de trabalho e pelos cafézinhos no laboratório.

Aos funcionários do IMA, em especial à dona Terezinha, pelos deliciosos cafés, à Beth, pela simpatia de sempre, Carlos, pela presteza de sempre, sr. Wilson, Carlos Eduardo (Cadú) e Victor.

Ao professor Ricardo Michel, pelos ensinamento nos tempos de mestrado (IMA) e pela agradável receptividade de sempre, nas indas e vindas pelo CT.

Aos professores do PEMM, em especial, à professora Adriana, Gabriela e Marysilvia.

Aos funcionários do PEMM, Elias, Bruno e em especial ao Francisco, por ser sempre tão atencioso.

Aos amigos da sala de pós graduação do PEMM, em especial à Bianca (Bibi), parceira da luta acadêmica, Arthur, super parceiro nos últimos tempos, Werley, companheiro de compartilhar o melhor da MPB, Emanuel, Pedro, Jennifer (Chiquita querida), Paulo, Marceli, Marcelle, Luiz Maurício, Javier, Samuel, Camilla e Caroline (Carol), pelos bons momentos de prosa.

À Sandra, chilena querida, pelos inúmeros cafés e pelos bons ensinamentos sobre a vida.

Aos rapazes suporte de TI, em especial ao Luiz Pedro, sempre pronto a ajudar.

Ao amigo João Bosco, por estar sempre disposto a ajudar e trazer leveza em nossas vidas.

À Lorena, querida Rodi, pelos tempos de república, por termos conseguido promover um ambiente chamado lar. Agradeço pelos inúmeros momentos de parceria.

Aos amigos dos grupos de caronas para o Fundão, afinal, “carona é vida”, como diz minha querida irmã.

À banca examinadora, agradeço as colaborações prestadas a esta tese.

Ao CNPq, agradeço o apoio financeiro durante o doutorado.

“... Amar e mudar as coisas me interessa mais...” Belchior.

“... Sonhos não envelhecem...” Milton Nascimento.

“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir.” Cora Coralina.

EPÍGRAFE

SONHO IMPOSSÍVEL

Chico Buarque e Ruy Guerra.

Sonhar mais um sonho impossível

Lutar quando é fácil ceder

Vencer o inimigo invencível

Negar quando a regra é vender

Sofrer a tortura implacável

Romper a incabível prisão

Voar num limite improvável

Tocar o inacessível chão

É minha lei, é minha questão

Virar este mundo, cravar este chão

Não me importa saber

Se é terrível demais

Quantas guerras terei que vencer

Por um pouco de paz

E amanhã se este chão que eu beijei

For meu leito e perdão

Vou saber que valeu

Delirar e morrer de paixão

E assim, seja lá como for

Vai ter fim a infinita aflição

E o mundo vai ver uma flor

Brotar do impossível chão.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE COMPÓSITOS CONDUTORES À BASE DE POLIANILINA

Ketly Pontes Soares

Fevereiro/2020

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente estudo teve como enfoque a síntese de PANi.DBSA e a preparação de compósitos poliméricos condutores em matrizes termoplásticas. Os polímeros utilizados como matrizes foram o PBAT e PVDF-HFP. Para o sistema contendo PBAT/PAni-Fibra em diferentes proporções, a polianilina sintetizada *in situ* na presença da fibra de pupunha com e sem a presença do líquido iônico (bmim.BF₄) foi adicionada ao PBAT via fusão. A influência de diferentes proporções de PANi/Fibra com e sem LI foi avaliada. Foi observado que as composições contendo LI apresentaram constante dielétrica, perda dielétrica e condutividade elétrica AC maiores em relação às composição PANi/Fibra. Além disso, foi observado uma maior eficiência de blindagem através do mecanismo de absorção. Já para o sistema PVDF/PAni foi avaliado a influência dos solventes DMF e tolueno nas sínteses da PANi *in situ* no PVDF-HFP. Foi verificado que na presença do tolueno, a PANi apresentou melhores propriedades elétricas e eletromagnéticas. A partir disso, foi selecionado o tolueno para o estudo comparativo da influência de diferentes métodos (*in situ* e moinho de bolas) para a obtenção das misturas. As melhores propriedades elétricas e eletromagnéticas foram obtidas com o auxílio do moinho de bolas. Desta forma, foi avaliada a influência da adição CNT no sistema PVDF-HFP/PAni. Foi verificado melhoria nas propriedades de blindagem eletromagnética, o que possibilita a aplicação destes materiais como absorvedores.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF COMPOSITES
BASED POLYANILINE

Ketly Pontes Soares

February/2020

Advisor: Bluma Guenther Soares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present study focused on the synthesis of PANi.DBSA and the preparation of conductive polymer composites in thermoplastic matrices. The polymers used as matrices were PBAT and PVDF-HFP. For the system containing PBAT / PANi-Fiber in different proportions, the polyaniline synthesized in situ in the presence of the pupunha fiber with and without the presence of the ionic liquid (bmim.BF₄) was added to the PBAT via fusion. The influence of different proportions of PANi / Fiber with and without IL was evaluated. It was observed that the compositions containing IL showed higher dielectric constant, dielectric loss and AC electrical conductivity compared to the PANi / Fiber compositions. Besides, greater shielding efficiency was observed through the absorption mechanism. For the PVDF / PANi system, the influence of DMF and toluene solvents on the synthesis of PANi in situ in PVDF-HFP was evaluated. It was found that in the presence of toluene, PANi showed better electrical and electromagnetic properties. Thus, toluene was selected for the comparative study of the influence of different methods (in situ and ball mill) for obtaining the mixtures. The best electrical and electromagnetic properties were obtained with the aid of the ball mill. From this method, the influence of CNT addition in the PVDF-HFP / PANi system was evaluated. There was an improvement in the electromagnetic shielding properties, which makes it possible to apply these materials as RAM.

ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	2
1.1.1	Objetivo geral	2
1.1.2	Objetivos específicos	2
1.2	Organização da Tese	3
	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2	Conceitos básicos dos componentes empregados.....	6
2.1	Polímeros Condutores: Intrínsecos e extrínsecos	6
2.2	Polianilina	10
2.3	Nanotubos de carbono	15
2.4	Fibras naturais.....	15
2.5	Matrizes poliméricas	16
2.5.1	Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)	16
2.5.2	Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF-HFP)	17
2.6	Materiais aplicados a blindagem eletromagnética	18
3	Blindagem eletromagnética	20
3.1	Permissividade e permeabilidade.....	22
3.1.1	Tangente de perda ($\text{Tan } \delta$)	23
3.1.2	Perda dielétrica (polarização)	24
3.2	Parâmetros de espalhamento.....	28
3.3	Métodos e técnicas de medição	29
3.4	Eficiência de blindagem (SE)	33
3.5	Refletividade (RL)	36
3.6	Simulação computacional da refletividade dos MARE's	39
	MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÕES	41
4	Materiais e Métodos	42

4.1	Reagentes	42
4.2	Equipamentos.....	42
4.3	Metodologia geral	43
5	Caracterizações	44
5.1	Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS)	44
5.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	44
5.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
5.4	Análises reológicas	45
5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
5.6	Propriedades dielétricas e condutividade de corrente alternada (AC)	45
5.7	Propriedades eletromagnéticas	45
	RESULTADOS	47
6	Estudo do efeito do líquido iônico no desenvolvimento de compósitos condutores biodegradáveis à base de polianilina e fibra natural e PBAT.	48
6.1	Introdução	48
6.2	Metodologia.....	50
6.2.1	Síntese de PANi na presença da fibra de pupunha e do líquido iônico .	51
6.2.2	Misturas preparadas a partir do estado fundido	51
6.3	Resultados e Discussão	52
6.3.1	Caracterização do híbrido contendo PANi e fibra de pupunha: Resultados morfológicos, estruturais e térmicos.....	52
6.3.2	Avaliação das propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos à base PBAT/PAni-Fibra com e sem LI.	55
6.3.3	Avaliação das propriedades eletromagnéticas: permissividades real e imaginária, tan delta, medidas de SE, percentuais de absorção, reflexão e transmissão e simulação da refletividade (RL).....	58
6.4	Conclusões parciais.....	62
7	Compósitos condutores à base de PVDF-HFP/PANLDBSA	64

7.1	Introdução	64
7.2	Metodologia.....	67
7.2.1	Síntese de Polianilina in situ em PVDF-HFP solubilizado em tolueno e dimetilformamida (DMF).....	67
7.2.2	Síntese de Polianilina em tolueno (Tol) e dimetilformamida (DMF)...	69
7.2.3	Síntese de Polianilina pura e in situ em CNT	69
7.2.4	Preparação das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA via mistura física por Moinho de bolas	70
7.3	Resultados e Discussão.....	71
7.3.1	Sistema contendo PVDF-HFP/PAni: influência dos solventes e do método de preparação.....	71
7.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	89
7.3.3	Sistema contendo PVDF-HFP/PAni e PVDF-HFP/Híbrido.....	91
7.4	Conclusões parciais.....	103
	CONCLUSÕES, SUGESTÕES E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
8	Conclusões e sugestões	106
9	Referências	107

Lista de figuras

Figura 2.1: Condutividade elétrica em função da porcentagem de material condutor em uma matriz isolante. (f_p = fração volumétrica da carga, σ_p = condutividade da matriz polimérica condutora, σ_m = condutividade média). Fonte: Adaptado de (DA SILVA <i>et al.</i> , 2014).....	9
Figura 2.2 Estrutura química da polianilina não dopada. Fonte: Adaptado de PICCIANI, 2008.	
Figura 2.3: Representação dos diferentes estados de oxidação da polianilina. Fonte: Adaptado de MARINS, 2014.	12
Figura 2.4 – Dependência de (a) permissividade real ou constante dielétrica (ϵ') e (b) permissividade imaginária ou perda dielétrica (ϵ'') com a concentração de dopante na PANi de base esmeraldina (EB) dopada com ácido acrílico (AA) (SAINI & AROR, 2012).	13
Figura 2.5 – Estrutura química do PBAT (XIAO <i>et al.</i> , 2009).	17
Figura 2.6 – Estrutura do poli(fluoreto de vinilideno).....	18
Figura 3.1 – Esquema representativo da propagação da onda eletromagnética. Fonte: Adaptado de HALLIDAY, 2009.	20
Figura 3.2 – Representação esquemática da formação do dipolo: (a) átomo sem influência do campo elétrico e (b) sob a influência do campo elétrico. Adaptado de FOLGUERAS, 2005.	25
Figura 3.3 – Representação esquemática da formação da polarização eletrônica. Fonte: Adaptado de DAKIN, 2006.	25
Figura 3.4 – Representação esquemática da formação da polarização eletrônica. Fonte: Adaptado de: DAKIN, 2006.	26
Figura 3.5 – Representação esquemática da formação da polarização eletrônica. Fonte: Adaptado de DAKIN, 2006.	26
Figura 3.6 – Parâmetros de espalhamento complexos de um material de blindagem EMI a partir de um equipamento do tipo VNA de duas portas (JIANG <i>et al.</i> , 2019).	29
Figura 3.7 – Representação de alguns tipos de guias de onda: a) circular e b) retangular. Adaptado de SCHETTINI, 2011.	30
Figura 3.8 – Representação esquemática dos aparatos experimentais usados para a realização das análises, acoplados ao VNA (A) câmara anecóica, (B) guia de onda e (C) linhas coaxiais. Adaptado de (PEREIRA, 2007).	32

Figura 3.9 – Representação esquemática da incidência da onda eletromagnética. Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2007).....	33
Figura 3.10 – Guia de onda utilizado para medidas de eficiência de blindagem (SE) e das potências refletidas, absorvidas e transmitidas da radiação eletromagnética, na faixa de frequência de 8,2 – 12,4 GHz (banda X). Fonte: Laboratório de misturas poliméricas e compósitos condutores (LMPCC), IMA/UFRJ.	35
Figura 3.11 – Representação esquemática da medida de refletividade via guia de onda retangular. Fonte: A autora.	38
Figura 4.1 – Fluxograma representativo da metodologia geral para a obtenção dos compósitos condutores à base de PANi.	43
Figura 6.1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da PANi (a), PANi.LI (b), FP (c), PANi. FP (d) e PANi.LI.FP (e).	53
Figura 6.2: Espectros de FTIR DE (a) PANi pura, (b) PANi.LI, (c) FP, (d) PANi.FP, (e) PANi.LI.FP.....	54
Figura 6.3: Análise termogravimétrica de PANi (a), PANi-LI (b), Fibra pura (c), Pani-Fibra (d) e PANi-LI-Fibra (e).....	55
Figura 6.4: Condutividade de corrente alternada (AC) para os compósitos condutores à base de PBAT/PAni-Fibra e PBAT/PAni-LI-Fibra.....	57
Figura 6.5: Constante dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'') para os compósitos condutores à base de PBAT/PAni-Fibra e PBAT/PAni-LI-Fibra.	57
Figura 6.6: Diagrama de Nyquist para os compósitos condutores à base de PBAT/PAni-Fibra e PBAT/PAni-LI-Fibra.....	58
Figura 6.7: Constante dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'') dos compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PANi/Fibra e PANi/Fibra-LI.	59
Figura 6.8: Valores de Tan delta dos compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PANi/Fibra e PANi/Fibra-LI.	59
Figura 6.9- Eficiência de blindagem (SE) para os compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PANi-Fibra e PANi-Fibra-LI.	60
Figura 6.10: Percentual de absorção, reflexão e transmissão da radiação EMI SE para os compósitos à base de PBAT na proporção de 60/40 de PANi/Fibra e PANi/Fibra/LI. ...	61
Figura 6.11: Refletividade (RL) para os compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PANi/Fibra e PANi-LI-Fibra.....	62
Figura 12: Esquema de polimerização <i>in situ</i> de polianilina em PVDF-HFP preparada em DMF e tolueno.....	68

Figura 7.13: Esquema representativo da metodologia para obtenção das misturas PVDF-HFP/PAni com e sem CNT.	69
Figura 7.14: Espectro de UV-VIS das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparadas em DMF e tolueno.....	72
Figura 7.15: Diluição das amostras de PAni.DBSA <i>in situ</i> em PVDF-HFP em tolueno e DMF respectivamente, para análise de UV-VIS.	72
Figura 7.16: Espectro de UV-VIS das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparadas em DMF e tolueno.....	73
Figura 7.17: Espectro de UV-VIS da mistura <i>in situ</i> de PVDF-HFP/ PAni preparadas em tolueno com maior concentração de tolueno em relação à água.	74
Figura 7.18: Comparativo dos resultados termogravimétricos das polimerizações <i>in situ</i> de PVDF-HFP/PAni.DBSA em DMF e TOL.	75
Figura 7.19: Microscopia eletrônica de varredura das misturas em emulsão de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparadas <i>in situ</i> em DMF e tolueno, respectivamente.	75
Figura 7.20: Influência do solvente na eficiência de blindagem (SE) da PAni.DBSA. .	78
Figura 7.21: Influência do método de obtenção na eficiência de blindagem (SE) das misturas à base de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparada nos diferentes solventes.	79
Figura 7.22: Constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e tan delta (δ) das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA <i>in situ</i> e mistura física em DMF e tolueno.....	81
Figura 7.23- Influência da temperatura nos valores de SE de PVDF-HFP/PAni.DBSA (48/52) bem como o método de preparação: <i>in situ</i> e mistura física.....	82
Figura 7.24- Influência do percentual do método de preparação: (a) <i>in situ</i> e (b) mistura física das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA na eficiência de blindagem (SE).....	84
Figura 7.25: Constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e tan delta (δ) das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA <i>in situ</i> e mistura física em tolueno.	85
Figura 7.26- Influência do percentual de PAni.DBSA na refletividade (RL) das misturas à base de PVDF-HFP/PAni via moinho de bolas.....	87
Figura 7.27 – Resultados simulados da espessura ótima do compósito de PVDF-HFP/PAni.DBSA (90/10) para a obtenção de um MARE eficiente na faixa de frequência da banda X.....	88
Figura 7.28 – Comparativo do resultado experimental e teórico da espessura ótima do compósito de PVDF-HFP/PAni.DBSA (90/10).....	89

Figura 7.29: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de PVDF_HFP/PAni.DBSA a 220°C, a) <i>In situ</i> 57/43), b) Mistura física (57/43), c) <i>In situ</i> (75/25), d) Mistura física (75/25), e) Mistura física (90/10).	90
Figura 7.30-Resultados de FTIR das misturas à base de PVDF-HFP/PAni.DBSA <i>in situ</i> e via moinho de bolas.	91
Figura 7.31- Espectro de UV-VIS das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA.CTAB e PAni.DBSA.CTAB-CNT.	92
Figura 7.32- Condutividade AC dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbridos de PAni.DBSA/CNT em diferentes proporções.	93
Figura 7.22: Valores da constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT.	94
Figura 7.34- Valores de tan delta (δ) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT.	95
Figura 7.24 - Viscosidade complexa dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT em diferentes teores de carga condutora.	96
Figura 7.25 - Figura 7.26 Módulo de armazenamento e de perda dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT em diferentes teores de carga condutora.....	96
Figura 7.27 - Eficiência de blindagem (SE) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT na faixa de frequência da Banda X..	97
Figura 7.28 - Constante dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'') dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT na faixa de frequência da Banda X.	98
Figura 7.29 - Valores de tan delta (δ) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA.DBSA/CNT na faixa de frequência da Banda X.	99
Figura 7.30 – Valores experimentais de refletividade (RL) e o percentual da energia absorvida dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT na faixa de frequência da banda X.	101
Figura 7.31 – Valores simulados de refletividade (RL) em função da espessura para a composição PVDF-HFP/PAni.DBSA e PVDF-HFP/Híbrido (90/10) na faixa de frequência da banda X.	102

Figura 7.32 – Valores simulados de refletividade (RL) em função da espessura para a composição PVDF-HFP/PAni.DBSA e PVDF-HFP/Híbrido (90/10) na faixa de frequência da banda X.	102
Figura 7.33 - Figura 7.34 Espectroscopia de infravermelho dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT em diferentes teores de carga condutora.	103

Lista de tabelas

Tabela 2.1– Estruturas de alguns polímeros condutores e suas respectivas condutividades. Fonte: Adaptado de FAEZ <i>et al.</i> , 2000.....	7
Tabela 2.2 – Tipos de dopagem em polímeros condutores. Fonte: Adaptado de HEEGER, 2002.	8
Tabela 2.3 – Estrutura química dos ácidos protônicos funcionalizados. A) ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA); b) ácido Canforssulfônico (CSA). Fonte: Adaptado de CALHEIROS, 2013.	14
Tabela 2.4 – Aplicações por faixa de frequência, do espectro eletromagnético regulamentado pela ANATEL. . Fonte: (Adaptado de Gurgel, 2016).	18
Tabela 3.1 Parâmetros eletromagnéticos de guias de onda retangular de acordo com as bandas de frequência analisadas. Fonte: Adaptado de PEREIRA, 2007.....	32
Tabela 3.2 – Relação entre atenuação da radiação (<i>SET</i>) e o percentual de energia atenuada. (Adaptado de LEE, 1991; FAEZ <i>et al.</i> , 2000).....	36
Tabela 3.3 – Percentual de energia absorvida em função da refletividade (dB). (Adaptado de LEE, 1991; GAMA, 2006).	39
Tabela 6.1 – Condutividade e rendimento dos compósitos de PANi e PANi contendo fibra de pupunha.....	54
Tabela 6.2 – Porcentagem de cada contribuição para os compósitos à base PBAT/Pani-Fibra com e sem a presença de LI na na frequência de 9GHz.....	60
Tabela 7.1 – Proporções reagentes síntese PANi <i>in situ</i> em PVDF-HFP.	69
Tabela 7.2 Influência do solvente na condutividade das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA.....	73
Tabela 7.3 – Influência do solvente e do método de preparação na condutividade das misturas contendo VDF-HFP/PAni.DBSA.	77
Tabela 7.4 – Percentuais das energias refletidas R(%), transmitidas T(%) e absorvidas A (%)na frequência de 9,0 GHz referente à banda X.....	80
Tabela 7.5 – Comparativo do método de obtenção dos compósitos condutores para diferentes teores de PANi.DBSA.	83
Tabela 7.6 – Percentuais das energias refletidas R(%), transmitidas T(%) e absorvidas A (%)na frequência de 9,0 GHz referente à banda X.....	86

Tabela 7.7: Valores de atenuação mínima em dB, frequência de ocorrência da máxima atenuação e faixa de frequências com valores de RL igual ou inferior a -10dB, obtidos à partir do parâmetro S11, na banda X.....	88
Tabela 7.8: Medidas de condutividade DC da polianilina pura e do híbrido (PAni + CNT).	92
Tabela 7.9 – Percentuais de reflexão (PR), transmissão (PT) e absorção (PA) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni/CNT a 9GHz.....	100

Lista de siglas e símbolos

AC	Corrente alternada
DC	Corrente contínua
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
APS	Persulfato de amônio
LI	Líquido iônico
PAni	Polianilina
PVDF-HFP	Poli (fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno)
PBAT	Poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PAni.DBSA	Polianilina dopada com DBSA
CTAB	brometo de cetil trimetil amônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MARE's	Materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas
PA	Parte absorvida
PR	Parte refletida
PT	Parte transmitida
SE	Eficiência de blindagem
RL	Refletividade
Tan δ	Tan Delta
ϵ'	Constante dielétrica / permissividade real
ϵ''	Perda dielétrica / permissividade imaginária
bmim.BF ₄	1-metil-3-butil-imidazólio tetrafluoroborato
TGA	Análise termogravimétrica
CNT's	Nanotubos de Carbono
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta e no visível
ATR	Refletância total atenuada
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
EMI SE	Eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética

1 INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos condutores são constituídos por matrizes poliméricas isolantes e cargas condutoras. Dentre as cargas condutoras existentes têm-se a polianilina, grafeno, nanotubos de carbono, negro de fumo. Esses compósitos podem ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas, as quais incluem o desenvolvimento eletrônico, revestimentos condutores, blindagem eletromagnética e sensores.

Devido à diversidade das aplicações, compósitos contendo nanotubos de carbono (CNT) e polímeros condutores tornaram-se um campo de pesquisa ativa.

Os CNTs podem apresentar propriedades como alta razão de aspecto, condutividade térmica, elétrica e elevada resistência mecânica. Estas características tornam-os atraentes para a obtenção de compósitos poliméricos com propriedades sinérgicas melhoradas (LI *et al.*, 2009; HUO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; CHU *et al.*, 2006)

Entre os vários polímeros condutores utilizados para a preparação de compósitos, a polianilina (PAni) tem se destacado para uso em aplicações comerciais, como por exemplo à blindagem eletromagnética tendo em vista sua capacidade de absorção da radiação eletromagnética. Além disso, possui baixa densidade, baixo custo, resistência à corrosão e controle de condutividade através do processo de dopagem, entre outras características (JOSEPH *et al.*, 2015). A literatura reporta que a síntese de polímeros condutores em nanopartículas de carbono, são denominados híbridos e promove ganho de propriedades de blindagem, aumentando sua eficiência estratégica (SHARMA *et al.*, 2015; JI *et al.*, 2018).

Compósitos condutores contendo híbridos e nanopartículas metálicas também vêm sendo utilizados (MARQUIS *et al.*, 2011).

O uso de materiais atenuadores de radiação eletromagnética tem apresentado aplicações nas áreas militar, médica, telecomunicação, entre outras. Estes materiais têm como função atenuar as interferências de micro-ondas, e assim, minimizar a “poluição eletromagnética”, advinda dos avanços tecnológicos (PEREIRA, 2007). Desta forma, o principal objetivo desta Tese consiste no estudo da síntese de PAni juntamente à componentes como por exemplo, líquido iônico e nanotubos de carbono que favoreçam o desempenho de suas propriedades condutoras em matrizes poliméricas termoplásticas para aplicações como materiais atenuadores de ondas eletromagnéticas.

Neste sentido, esta Tese foi elaborada ao longo das principais linhas de ação, sendo realizado os seguintes estudos:

1. Do efeito da fibra natural recoberta com polianilina e líquido iônico como carga condutora em matriz polimérica biodegradável à base de PBAT.
2. Da influência do método de preparação nas propriedades elétricas de compósitos à base de PVDF-HFP e PAni.
3. Do efeito do CNT nas propriedades condutoras da PAni para a preparação de compósitos condutores à base de PVDF-HFP, utilizando como método de obtenção das misturas a mistura física por moinho de bolas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral dessa Tese consiste em utilizar a Polianilina para a preparação de compósitos condutores visando a obtenção de materiais atenuadores de ondas Eletromagnéticas.

1.1.2 Objetivos específicos

Para atingir os objetivos desta Tese, as seguintes etapas foram realizadas:

- ✓ Sintetizar a PAni.DBSA *in situ* na presença da fibra de pupunha com e sem a presença do líquido iônico (bmim.BF₄)
- ✓ Obter misturas contendo PBAT e PAni/Fibra com e sem a presença de líquido iônico tetrafluorborato 1-butil-3-metilimidazol (bmim.BF₄) a partir do processo de fusão
- ✓ Sintetizar a PAni *in situ* no PVDF-HFP na presença do dimetilformamida (DMF) e tolueno
- ✓ Obter misturas físicas de PVDF-HFP/PAni com o auxílio do moinho de bolas
- ✓ Avaliar a influência de diferentes metodologias (*in situ* e moinho de bolas) nas propriedades elétricas e eletromagnéticas do sistema de PVDF-HFP/PAni
- ✓ Correlacionar a morfologia dos sistemas PBAT/PAni-Fibra e PVDF-HFP/PAni com as propriedades elétricas;

- ✓ Síntese de PANi na presença do CNT
- ✓ Obtenção de misturas físicas contendo PVDF-HFP/PAni com e sem a presença de CNT através do moinho de bolas
- ✓ Correlacionar as propriedades reológicas com e sem CNT com as propriedades elétricas do sistema PVDF-HFP/PAni;
- ✓ Investigar a capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas na faixa de 8,2 a 12,4 GHz dos sistemas estudados.

1.2 Organização da Tese

A presente tese está organizada nas seguintes seções, como segue:

- Seção de Revisão Bibliográfica:
 - Capítulo 2, que apresenta os conceitos básicos dos componentes empregados nesta tese
 - Capítulo 3 que apresenta os conceitos básicos de blindagem eletromagnética
- Seção de Materiais, Métodos e Caracterizações:
 - Capítulo 4, intitulado materiais e métodos aborda os materiais utilizados e discorre sobre as metodologias de análises.
 - Capítulo 5, caracterizações descreve as condições de análises empregadas em cada técnica de caracterização.
- Seção de Resultados:
 - Capítulo 6, intitulado efeito do líquido iônico nos compósitos condutores à base de PBAT/PAni-Fibra, aborda o estudo do efeito do líquido iônico nas propriedades elétricas e de absorção dos compósitos à base de PBAT.
 - Capítulo 7, intitulado compósitos condutores à base de PVDF-HFP/PAni, abordando a (i) Influência do solvente e método de preparação em suas propriedades elétricas/ dielétricas e de atenuação de ondas eletromagnéticas; e (ii) preparação do sistema híbrido formado de PANi/CNT via mistura física e sua influência nas propriedades absorvedoras dos compósitos à base de PVDF-HFP
- Seção de Conclusões, Sugestões e Referências Bibliográficas:

- O Capítulo 9 apresenta as principais conclusões obtidas ao longo desta tese, e ainda outras possíveis propostas a explorar no tema. As referências são apresentadas ao final desta Tese.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 CONCEITOS BÁSICOS DOS COMPONENTES EMPREGADOS

2.1 Polímeros Condutores: Intrínsecos e extrínsecos

Os polímeros condutores de forma geral dividem-se em intrínsecos e extrínsecos.

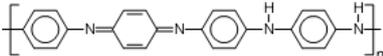
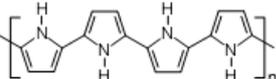
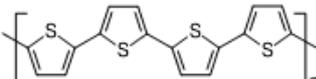
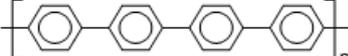
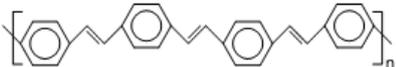
O poliacetileno (PAC), descoberto por Shirakawa, McDiarmid e colaboradores em 1977, é considerado o polímero orgânico conjugado mais simples e simétrico. As alternâncias de ligações simples e duplas é que classifica esses materiais poliméricos como condutores intrínsecos.

Os polímeros condutores intrínsecos, também denominados como “metais sintéticos” ou “metais orgânicos”, são assim chamados por sua capacidade em reunir propriedades características às dos materiais metálicos, como por exemplo, as propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas. Além disso, sua condutividade pode variar com a frequência de ondas eletromagnéticas, sendo que tais características têm sido requeridas em diversas áreas da tecnologia (PINHO, 2006; SCHETTINI, 2011).

Estes polímeros também são conhecidos como polímeros conjugados, por apresentar em sua estrutura a alternância de ligações duplas e simples (ligações π conjugadas), permitindo desta forma, a ressonância eletrônica ao longo da cadeia, e que através de um processo adequado de dopagem, pode-se reduzi-la ou oxidá-la, e assim, promover alterações nos valores de condutividade. A Tabela 2.1 mostra a estrutura de alguns polímeros condutores.

O processo de dopagem nos polímeros condutores consiste em adicionar um agente dopante (o qual pode ser moléculas neutras, orgânicas ou sais inorgânicos), que devido à presença dos contra-íons no agente dopante, tem a função de gerar elétrons desemparelhados ao longo da cadeia polimérica e promover mudanças significativas nos valores da condutividade elétrica. Esse processo pode ocorrer pelo método de redução ou oxidação da cadeia polimérica. Trata-se de um método reversível, ou seja, é possível desdopar o material, o que permite o controle sobre o grau de dopagem (condutividade) requerido (DA SILVA *et al.*, 2014; FABRETTO *et al.*, 2008; POMERANTZ *et al.*, 2008).

Tabela 2.1– Estruturas de alguns polímeros condutores e suas respectivas condutividades. Fonte: Adaptado de FAEZ *et al.*, 2000.

POLÍMERO	ESTRUTURAS
Poliacetileno	
Polianilina	
Polipirrol	
Politiofeno	
Poli (p-fenileno)	
Poli (p-fenileno vinileno)	

Classifica-se de uma forma geral, o processo de dopagem como sendo do tipo n ou p. A dopagem de semicondutores do tipo n ocorre com átomos de impureza que possuem um elétron de valência extra, o qual torna-se o principal transportador de carga (dopagem negativa), enquanto que os do tipo p são dopados com átomos de impureza que estão faltando um elétron de valência, o que gera uma vacância (“buraco”) podendo ser preenchido por um elétron que esteja na mesma faixa de energia. Desta forma, a condutividade destes polímeros pode se dar através da oxidação, pela retirada de elétrons (tipo p) ou redução, pela adição de elétrons (tipo n) da cadeia polimérica.

Dentre os tipos de dopagem dos polímeros condutores têm-se a dopagem química, eletroquímica, fotoquímica e interfacial (HEEGER, 2001), conforme mostrado na Tabela 2.2.

A magnitude da condutividade obtida através do processo redox, é função do aumento da concentração dos transportadores de carga (elétrons ou vacâncias) disponíveis para a condução e sua mobilidade, a qual é fundamental para que estes transportadores de carga atuem na condutividade.

Tabela 2.2 – Tipos de dopagem em polímeros condutores. Fonte: Adaptado de HEEGER, 2002.

TIPO DE DOPAGEM	APLICAÇÕES
	Condutividade elétrica:
Química	Próxima à do cobre, induz solubilidade, eletrodos transparentes, antiestéticos, proteção eletromagnética e fibras condutoras.
	Controle de potencial eletroquímico:
Eletroquímica	Baterias eletroquímicas, eletrocromismo e “janelas inteligentes” células eletroquímicas emissoras de luz.
	Materiais ópticos de alto desempenho:
Fotoquímica	Fenômenos não lineares 1D, transparência eletrônicas foto-induzida, propriedades de tunelamento e óptica não linear.
	Injeção de carga sem contra-íons:
Interfacial	Circuitos orgânicos, injeções de tunelamento em LED's.

Desta forma, a equação geral para os diversos tipos de materiais que representa a dependência da condutividade com a concentração e mobilidade do carregador de carga é dada por:

$$\sigma = e n \mu \quad (\text{Eq. 2.1})$$

em que σ corresponde a condutividade elétrica, μ representa a mobilidade do carregador livre, n é a concentração do carregador livre e e representa a unidade de carga eletrônica ($1,6 \times 10^{-9}$ C).

Devido a essas características de “rearranjo” das propriedades condutoras destes polímeros, eles vêm sendo empregados junto a matrizes poliméricas isolantes que lhes confere a parte de resistência mecânica aumentando sua faixa de aplicação.

Já os polímeros condutores extrínsecos, de uma forma geral, são formados a partir de um sistema binário, formado por um polímero isolante que atua como matriz junto a uma carga condutora, que pode ser ou não um polímero intrínseco. Desta forma, a utilização de matrizes poliméricas isolantes juntamente com cargas condutoras como negro de fumo, polianilina, polipirrol, nanotubos de carbono e partículas metálicas, originam estes polímeros bem como os denominados compósitos condutores.

Os polímeros extrinsecamente condutores adquirem valores de condutividade desejados a partir de uma concentração crítica de carga condutora. Dependendo da quantidade de carga condutora inserida, ocorrerá a formação dos caminhos condutores na matriz polimérica, o que proporcionará um aumento da condutividade elétrica do material. A esse comportamento, dá-se o nome de limiar de percolação elétrica. A Figura 2.1 exemplifica o conceito de percolação por meio de uma curva de condutividade elétrica em função da fração volumétrica de carga condutora adicionada à matriz polimérica isolante (PINHO, 2006; DA SILVA *et al.*, 2014).

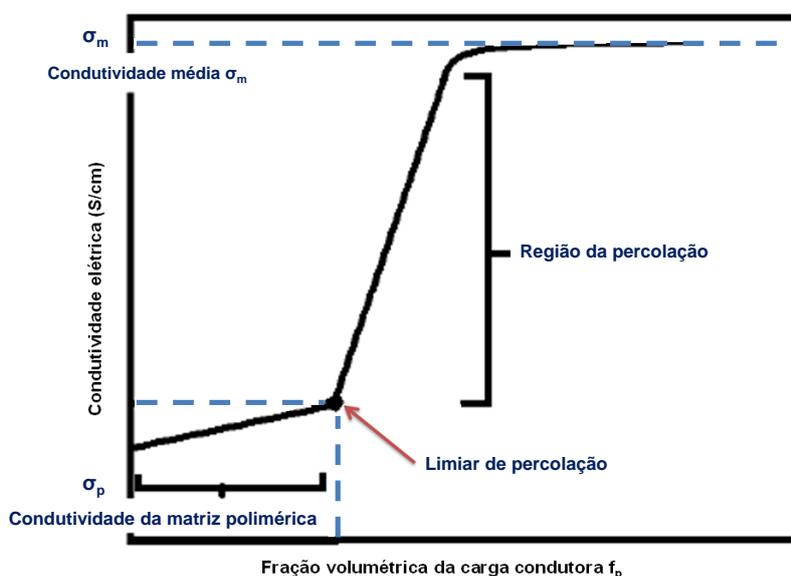


Figura 2.1: Condutividade elétrica em função da porcentagem de material condutor em uma matriz isolante. (f_p = fração volumétrica da carga, σ_p = condutividade da matriz polimérica condutora, σ_m = condutividade média). Fonte: Adaptado de (DA SILVA *et al.*, 2014).

A obtenção destes compósitos condutores, pode se dar por diferentes técnicas, tais como: por solução, co-dissolução ou a partir do estado fundido (PUD *et al.*, 2003; CAO *et al.*, 1992, 1995; COLANERI & SHACKLETTE, 1992; TAKA, 1991; SHACKLETTE ET AL., 1992; SAINI *et al.*, 2011; WESSLING, 1999). No caso do processo por solução, tanto o polímero condutor usado como carga, quanto a matriz polimérica, são dissolvidos ou dispersos em um solvente comum a ambos os componentes, e agitados e/ou sonicados, seguido de evaporação do solvente ou de vazamento/cura (no caso de matriz termorrígida). Outro método utilizado é através da polimerização *in situ*, a qual consiste em sintetizar o polímero condutor na matriz polimérica isolante.

Além disso, têm-se também a obtenção via mistura mecânica, a qual pode ocorrer a partir do estado fundido, com o auxílio de misturadores e extrusoras, por exemplo, ou a partir apenas do cisalhamento, sem ação da temperatura, por meio do moinho de bolas (*ball milling*). Em ambos os casos, o material obtido passa por uma segunda etapa, a de moldagem por compressão e resfriamento. Portanto, vários estudos com combinações estratégicas foram feitas, reunindo diferentes cargas condutoras e matrizes.

Dentre as diferentes matrizes e cargas condutoras orgânicas e inorgânicas, estudadas, os compósitos contendo os polímeros condutores receberam máxima atenção por possuírem propriedades diferenciadas e aplicações diversas (HEEGER, 2001). Além disso, com a descoberta de diferentes nanomateriais capazes de modificar suas propriedades, podendo citar as propriedades eletromagnéticas, novos estudos científicos vêm sendo realizados e também novas possibilidades de aplicações (SOARES *et al.*, 2015).

Portanto, dentre os polímeros intrinsecamente condutores, utilizou-se a polianilina para a preparação de compósitos condutores em diferentes matrizes termoplásticas e rotas, a qual será abordada no tópico a seguir.

2.2 Polianilina

O interesse em investigar as características da polianilina, bem como dos demais polímeros condutores deu-se após a descoberta do poliacetileno (PAc).

A polianilina, por possuir características de baixo custo, síntese fácil e processo simples de dopagem e desdopagem com ácidos (LANGIANO, 2007; DU, 2004.), resultou em estudos para aplicações em campos diversos, tais como: sensores, descarga eletrolítica, blindagem eletromagnética, proteção à corrosão (HUANG *et al.*, 2009a; WANG & JING, 2005) células fotovoltaicas (MATTOSO, 1996), células combustíveis (XING *et al.*, 2005), diodos emissores de luz (LED's), baterias recarregáveis, recobrimento de fibras têxteis, filmes estáticos para embalagens transparentes de componentes eletrônicos (PINHO, 2006).

Porém, conforme reporta a literatura, para que se alcance propriedades favoráveis a tais aplicações, é de grande importância o controle de variáveis como, por exemplo, a cristalização, morfologia e tipo de dopante, tendo em vista que estas variáveis

influenciam diretamente na condutividade desse polímero (MATTOSO, 1996; LONG *et al.*, 2003; CALHEIROS 2013).

A síntese da PANi pode ocorrer em meio ácido, por meio da polimerização química ou eletroquímica do monômero de anilina. A composição química da PANi na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral, formada por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas (estrutura benzenóide) e oxidada (estrutura quinoide), respectivamente, a qual independe do método de síntese adotado (LANGIANO, 2007; HENRIQUE & PICCIANI, 2008; SCHETTINI, 2011).

A estrutura da PANi na forma de base esmeraldina pode ser representada pela fórmula genérica, conforme mostra a Figura 2.2.

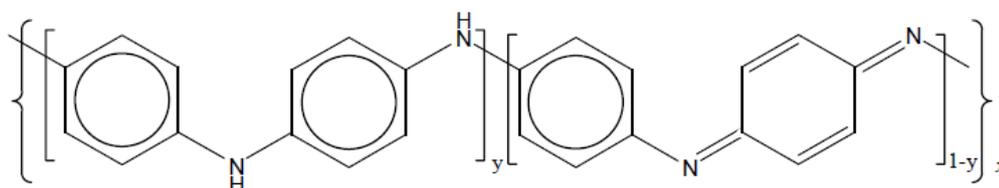


Figura 2.2 Estrutura química da polianilina não dopada. Fonte: Adaptado de PICCIANI, 2008.

Quando se compara a síntese eletroquímica da PANi com a síntese química, a eletroquímica se destaca pela obtenção direta do polímero na forma de filmes, pelo maior controle dos parâmetros de polimerização (densidade de corrente e voltagem), e pela incorporação homogênea do dopante.

Porém, quando se trata de escala industrial, a síntese química se mostra mais promissora, bem como obtenção de polímeros com massas molares maiores, os quais são vantajosos quanto às propriedades elétricas e mecânicas.

O processo de dopagem é um processo comumente usado na PANi para aumentar seus valores de condutividade. Sua dopagem por protonação é feita sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica e este processo promove mudanças ao longo de sua estrutura onde a PANi, em um de seus estados de oxidação, passa da fase isolante para a condutora. Isso ocorre a partir da protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina que dão origem ao sal de esmeraldina, que é a forma estrutural que a possibilita alcançar os maiores valores de condutividade (HEEGER, 2001, KRINICHNYI, 2014).

Desta forma, classifica-se a PANi em diferentes graus de oxidação. Os diferentes graus de oxidação assumem valores entre 0 e 1. Quando ($y=1$), a PANi encontra-se totalmente reduzida, contendo somente grupos nitrogênio amina (-NH-) é denominado de leucoesmeraldina; já para ($y=0$) é chamado de pernigranilina, contendo somente grupos nitrogênio imina (-N=), onde a PANi está totalmente oxidada; ($y=0,5$) corresponde à base esmeraldina onde a PANi encontra-se parcialmente oxidada, onde se tem quantidades iguais de grupos reduzidos (aminas) e grupos oxidados (iminas). A partir de ($y=0,5$) é possível obter o sal de esmeraldina (LANGIANO, 2007; SCHETTINI, 2011; CALHEIROS, 2013).

Cada estado de oxidação da PANi compreende comprimentos de onda específicos e uma coloração diferente, sendo que o sal de esmeraldina (sua forma condutora) exibe uma coloração verde e seu comprimento de onda encontra-se na faixa de 320, 420 e 800 nm, conforme mostra a Figura 2.3.

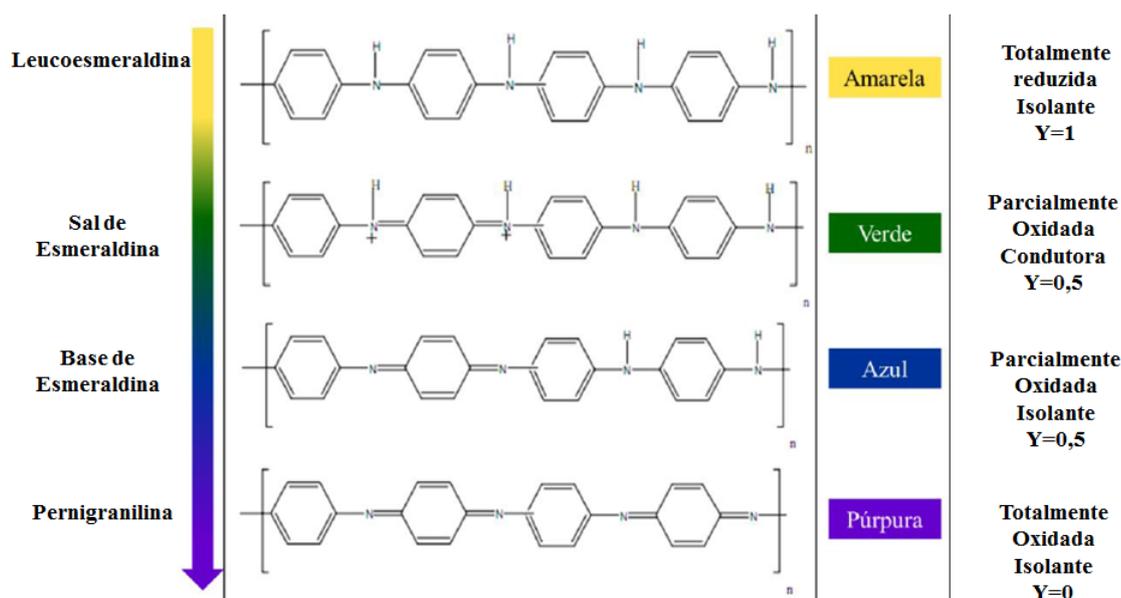


Figura 2.3: Representação dos diferentes estados de oxidação da polianilina. Fonte: Adaptado de MARINS, 2014.

Desta forma, dependendo do grau de dopagem da PANi e dos polímeros condutores em geral, este pode contribuir para seu uso na área de blindagem eletromagnética, onde é relatado a melhoria de suas propriedades dielétricas, conforme mostra a Figura 2.4 (SAINI & AROR, 2012).

Tendo em vista que a dopagem dos polímeros condutores leva à formação de pólarons/bipolarons, que por sua vez produzem polarização/efeitos de relaxação (Olmedo *et al.*, 1995, 1997; Saini *et al.*, 2008, 2009a, 2011; Stafstrom *et al.*, 1987), a melhoria das

propriedades dielétricas é atribuída, muito das vezes, ao nível de dopagem devido ao aumento e à formação dos transportadores de carga localizados. Assim, correlacionam as propriedades dielétricas e resposta de blindagem para vários polímeros condutores onde se obtém maiores valores SE, os quais são alcançados à medida que o valor da constante dielétrica complexa também aumenta. Desta forma, o aumento dos valores das partes reais e imaginárias da permissividade dielétrica contribui para o aumento de eficiência de blindagem total (SE).

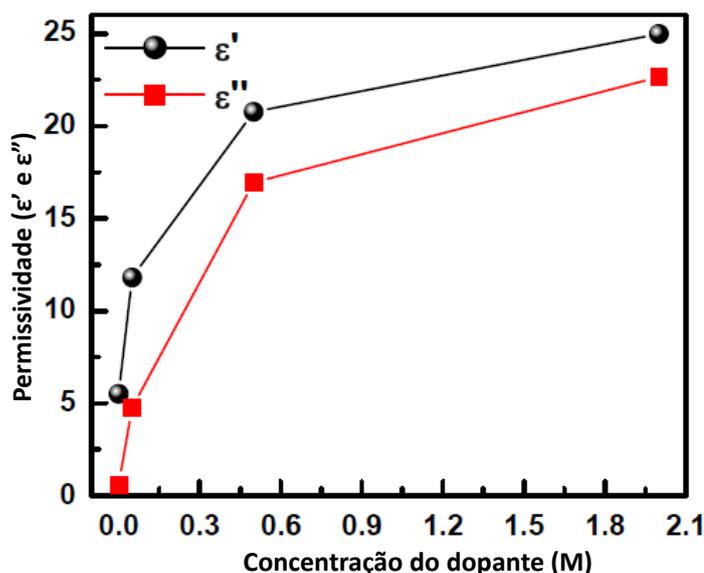


Figura 2.4 –Dependência de (a) permissividade real ou constante dielétrica (ϵ') e (b) permissividade imaginária ou perda dielétrica (ϵ'') com a concentração de dopante na PANi de base esmeraldina (EB) dopada com ácido acrílico (AA) (SAINI & AROR, 2012).

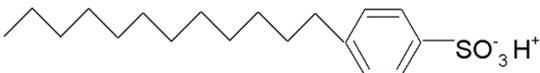
Apesar de todas as características positivas já mencionadas sobre a polianilina, não diferentemente dos demais materiais, ela apresenta limitações, tais como: baixa processabilidade e infusibilidade, as quais tornam-se fatores limitantes à sua ampla utilização. Estes fatores estão ligados à sua natureza química, em que a presença dos grupos aromáticos, as ligações de hidrogênio intercadeias e ainda os efeitos de deslocalização de cargas, contribuem para maior rigidez das cadeias poliméricas (HEEGER, 2001; PICCIANI, 2008). Outro fator importante é a insolubilidade da PANi em solventes orgânicos, tendo em vista que para sua protonação são comumente utilizados ácidos minerais (HCl e H₂SO₄) (LI *et al.*, 1987). LI e colaboradores (1987), investigaram a utilização de ácidos protônicos funcionalizados para dopagem da PANi.

Os ácidos protônicos funcionalizados além de possuírem a capacidade de promover a dopagem dos polímeros condutores, eles também melhoram sua dispersão em solventes orgânicos, sua estabilidade térmica e ainda atuam como surfactantes (LITALIEN *et al.*, 2009; BHADRA *et al.*, 2009; LEE. Y. H.; LEE J. Y.; LEE, D. S, 2009; CALHEIROS, 2013).

Ácidos protônicos funcionalizados como o dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e ácido canforssulfônico (CSA) têm sido muito utilizados, além de outros (YANG *et al.*, 1993). Os contra-íons funcionalizados agem como surfactantes e melhoram a interação da PANi com uma grande variedade de polímeros, permitindo a obtenção de compósitos condutores. No caso do DBSA, devido à presença do grupo alquil apolar e um sulfônico polar, atua como surfactante, o que favorece a solubilidade do complexo PANi.DBSA a partir da ação micelar. Por outro lado, o ácido CSA, principalmente em meio de m-cresol, confere altos valores de condutividade e característica cristalina provavelmente devido à formação do complexo PANi.CSA (HE *et al.*, 2002; VERMA & DUTTA, 2007).

A Tabela 2.3 mostra a estrutura dos ácidos protônicos funcionalizados mencionados acima.

Tabela 2.3 – Estrutura química dos ácidos protônicos funcionalizados. A) ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA); b) ácido Canforssulfônico (CSA). Fonte: Adaptado de CALHEIROS, 2013.

NOMENCLATURA	ESTRUTURA QUÍMICA
Ácido Dodecilbenzenosulfônico (DBSA)	
Ácido canfor sulfônico (CSA)	

Um das formas de preparação da PANi.DBSA pode ser via emulsão (micelas) ou por emulsão inversa. A síntese de PANi via emulsão é um sistema constituído de duas fases imiscíveis, sendo composta por uma fase aquosa e uma fase contendo um solvente orgânico apolar ou fracamente polar, e também da presença de um agente emulsificante. A presença do agente emulsificante tem como finalidade aumentar os sítios polimerizáveis de forma a aumentar a massa molar do polímero resultante e também na tentativa de melhorar suas propriedades quanto à solubilidade, processabilidade e

condutividade elétrica, bem como ajudar na dispersão de nanotubos de carbono (AJIT *et al.*, 2013; PALANIAPPAN e JOHN, 2008).

Desta forma, estudos envolvendo a síntese de polianilina com ácido dodecilbenzeno sulfônico e sua mistura com outros polímeros, para a obtenção de compósitos condutores, tem ganhado atenção, haja vista que o complexo PAni.DBSA pode atuar de diversas formas no sistema, como por exemplo, melhorar suas propriedades condutoras, favorecendo sua aplicação no ramo de materiais com boa eficiência de blindagem eletromagnética.

2.3 Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono têm sido extensivamente alvo de pesquisas em vários campos da ciência como a física, a química, a engenharia elétrica e a ciência dos materiais.

Os CNT's possuem propriedades excelentes, em particular, a alta razão de aspecto, propriedades eletrônicas/elétricas e elevada resistência mecânica. Estas características tornam-os atraentes para a obtenção de compósitos poliméricos com propriedades sinérgicas melhoradas (LI *et al.*, 2009; ZHANG e WANG, 2006). Os nanotubos de carbono possuem diâmetro nanométrico, bem como elevada razão de aspecto (≈ 1000) em relação aos silicatos lamelares (≈ 200). Devido a isso, eles têm sido utilizados como carga de reforço, em dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, e cargas em matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas.

Em muitas de suas aplicações, os CNT's somente conferem boas propriedades aos nanocompósitos se estiverem dispersos de forma homogênea na matriz. Isto é, deve haver uma boa interação interfacial entre a carga e a matriz polimérica. Os nanotubos apresentam elevada tendência de se aglomerarem, devido às interações de Van der Waals presentes ao longo de sua estrutura.

2.4 Fibras naturais

As fibras de resíduos agrícolas são de notável importância econômica e cultural em todo o mundo. Essas fibras possuem grande importância na utilização de compósitos que exijam alta resistência mecânica, natureza ecológica, baixo custo, disponibilidade e sustentabilidade.

O lixo agrícola é um dos problemas mais importantes que devem ser resolvidos para a conservação do meio ambiente global. Desta forma, a sustentabilidade é uma preocupação crescente, tendo em vista principalmente, a facilidade em processos de fabricação de embalagens. As propriedades potenciais das fibras de resíduos agrícolas desencadearam muitas pesquisas para usá-las como materiais capazes de substituir as fibras sintéticas. Esses rejeitos são vistos como uma fonte de energia renovável (BEN AMOR *et al.*, 2009).

Fibras originárias de palmeiras, como por exemplo a conhecida “Pupunha”, é cultivada no Brasil e também constitui uma espécie de rejeito. A pupunha é cultivada em várias regiões do Brasil e América Latina para extrair o palmito, que é a parte comestível desta planta (MAGALHÃES *et al.*, 2013). A produção e comercialização do palmito constitui uma fonte importante de renda para várias famílias de pequenos agricultores nessas regiões.

Os resíduos agrícolas produzem grandes quantidades de biomassa, classificadas como fibras naturais, que em até 2016 apenas 10% eram utilizadas como matéria-prima alternativa para diversas indústrias, como biocompósitos, componentes automotivos, biomédicos e outros (BEN AMOR *et al.*, 2009).

2.5 Matrizes poliméricas

2.5.1 Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

A preocupação com a sustentabilidade (produção de embalagens) e esgotamento de recurso provenientes de combustíveis fósseis tem motivado a geração de biopolímeros a partir de recurso naturais e por polímeros alternativos com caráter biodegradável.

O PBAT é um polímero sintético, com alta flexibilidade e alongação na ruptura, quando comparado a outros poliésteres biodegradáveis. Trata-se de um copoliéster aleatório aromático, alifático e biodegradável, produzido via policondensação, a partir de matéria prima derivada do petróleo (SIEGENTHALER *et al.*, 2011; RAQUEZ *et al.*, 2008).

A estrutura química do PBAT é linear e aleatória, formada por dois tipos de dímeros conforme apresenta a Figura 2.5 (XIAO *et al.*, 2009). A unidade repetitiva rígida da cadeia é formada por unidades repetitivas de éster 1,4 butanodiol e monômeros de ácido tereftálico, enquanto a parte flexível da cadeia consiste em 1,4 butanodiol e

monômeros de ácido adípico (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2008). O ácido aromático reforça mecanicamente a estrutura do copoliéster, sem alterar a biodegradabilidade total das cadeias do copoliéster (RAQUEZ *et al.*, 2008).

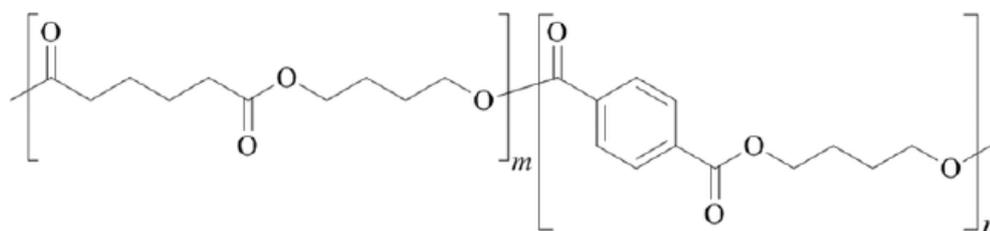


Figura 2.5 – Estrutura química do PBAT (XIAO *et al.*, 2009).

2.5.2 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF-HFP)

O Poli (fluoreto de vinilideno), conforme mostrado na Figura 2.6, é um polímero termoplástico linear formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$). O PVDF possui boas propriedades mecânicas, químicas e elétricas, sendo considerado um importante polímero de engenharia (LIU *et al.*, 2013).

Vale ressaltar que os copolímeros de PVDF também são comumente utilizados, uma vez que a inserção do hexafluorpropileno (HFP) promove uma maior flexibilidade, sem interferir no polimorfismo do PVDF, quando adicionado em quantidades relativamente baixas.

Desta forma, as áreas de aplicação desse polímero são amplas, como por exemplo: construções industriais, indústria petroquímica e automotiva, aeroespacial e aeronáuticas, engenharia química (membranas de alta superfície), aplicações ópticas (núcleo e revestimento de fibras ópticas e microeletrônicos) e áreas biomédicas (DEROUICHE & MOHAMED, 2012; NEELGUND *et al.*, 2010, COSTA *et al.*, 2009).

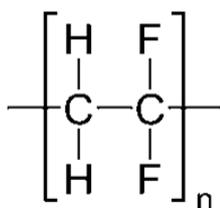


Figura 2.6 – Estrutura do poli(fluoreto de vinilideno).

2.6 Materiais aplicados a blindagem eletromagnética

A utilização de materiais utilizados contra a radiação eletromagnética, apresenta de modo geral um enfoque estratégico de defesa quando ligado ao setor militar, o qual foi intensificado principalmente durante a Segunda Guerra Mundial. Neste ramo, destaca-se sua aplicação na blindagem eletromagnética de instrumentos de aeronaves e monitoramento inteligente de camuflagem. Na área civil consiste em bem estar.

Desta forma, existem preocupações que vão desde a área médica ao setor de telecomunicação. No quesito área médica, esforços se concentram em desenvolver materiais que possam revestir aparelhos cardíacos, como o marcapasso, enquanto que no setor de telecomunicação, têm-se os telefones celulares, internet sem fio, sistemas bluetooth (STEJSKAL *et al.*, 2005). Além disso, em sistemas de cabeamento de controle de ruídos espúrios e em programas de vigilância e segurança de fornos de micro-ondas (DIAS *et al.*, 2014; BISCARO, 2006; SILVA *et al.*, 2009; SCHETTINI, 2011).

As preocupações relacionadas à interferência eletromagnética, concentram-se principalmente nas faixas de utilização das bandas X e Ku (8 a 12 GHz e 12,4 a 18GHz, respectivamente) que abrangem tanto as áreas civil e militar (JOSEPH *et al.*, 2015). A Tabela 2.4 mostra algumas aplicações de acordo com as faixas de frequência estabelecidas.

Tabela 2.4 – Aplicações por faixa de frequência, do espectro eletromagnético regulamentado pela ANATEL. . Fonte: (Adaptado de Gurgel, 2016).

Faixa de frequência	Utilização
130 -160 kHz	Comunicação marítima
535 - 162 kHz	Radiofusão
30 - 300 MHz	Televisão, radiofusão
4000 MHz	Telefone sem fio doméstico
824 - 895 MHz	Telefonia celular
1,2 – 1,5 GHz	Sistema de posicionamento global (GPS)

2,45 GHz	Forno de micro-ondas doméstico
2,7 – 2,9 GHz	Radares meteorológicos
3,0 – 3,5 GHz	Radares de aeroportos
2,4 – 5,0 GHz	Tecnologia sem fio “ <i>Bluetooth</i> ”
3,5 – 4,0 GHz	Internet por rádio
8,0 – 12 GHz	Radares militares de traqueamento aéreo
30GHz	Radares de imageamento topográfico

O projeto de um material que possua um certo nível de atenuação e atenda a um conjunto de critérios físicos, mantendo sua viabilidade econômica não constitui uma tarefa fácil e envolve interações complexas de propriedades intrínsecas como a condutividade, permissividade e permeabilidade.

Assim, o estudo e o conhecimento das propriedades de interação dos materiais com as ondas eletromagnéticas é de suma importância, tendo em vista a necessidade de proteção dos equipamentos eletro-eletrônicos como também estratégia de defesa. Estratégia de defesa se refere a quando se pensa em materiais capazes não somente de blindarem um sinal e permitir sua detecção, como também, não ser emitido de volta, dando origem à tecnologia furtiva.

3 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Uma onda eletromagnética é formada por campos elétricos e magnéticos variáveis, conforme mostra a Figura 3.1.

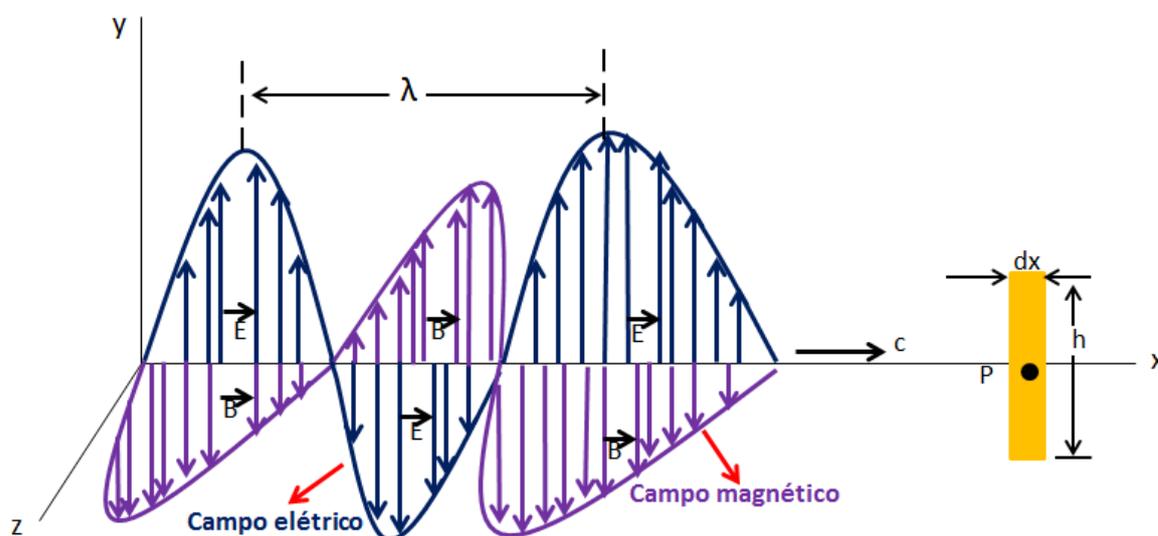


Figura 3.1 – Esquema representativo da propagação da onda eletromagnética. Fonte: Adaptado de HALLIDAY, 2009.

As várias frequências possíveis de ondas eletromagnéticas constituem um espectro, do qual uma pequena parte constitui a luz visível. Uma onda eletromagnética que se propaga na direção do eixo x possui um campo elétrico (E) e um campo magnético (H) cujos módulos dependem de x e t , que podem ser calculados a partir das Equações (Eq. 3.1) e (Eq. 3.2):

$$E = E_m \text{ sen } (kx - \omega t) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$H = B_m \text{ sen } (kx - \omega t) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

em que E_m e B_m representam respectivamente o campo elétrico e o campo magnético, k corresponde ao número de onda, x ao percurso da onda, ω à frequência angular da onda e t é o tempo.

A capacidade de um material atenuar ou reduzir o sinal da onda eletromagnética é definido como sendo sua eficiência de blindagem (SE). Essa eficiência de blindagem advém da razão entre a intensidade do campo incidente e intensidade do campo transmitido, conforme mostra a equação

$$SE_P = 10 \log\left(\frac{PI}{PT}\right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$SE_E = 20 \log\left(\frac{EI}{ET}\right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$SE_H = 20 \log\left(\frac{HI}{HT}\right) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde P , E e H são a força da onda plana, no campo elétrico e campo magnético, respectivamente da onda EM. Enquanto que I e T , a energia incidente e transmitida nos respectivos campos, através de um material de blindagem. SE é expresso em decibéis (dB).

Uma onda eletromagnética se propaga em ângulo reto com o plano que contém o campo elétrico e o campo magnético, e suas características vão depender de sua frequência e das energias de fótons associadas.

A razão entre a força do campo elétrico e a força do campo magnético é chamada impedância de onda.

A proteção contra interferência eletromagnética é essencialmente uma barreira capaz de regular a transmissão da onda eletromagnética através de seu volume.

Em eletrônica de potência, o termo blindagem geralmente se refere a um objeto totalmente fechado (câmara) que envolve completamente um produto eletrônico ou parte dele e impede que as emissões das ondas eletromagnéticas externas atrapalhem seu desempenho eletrônico.

A eficiência da blindagem (SE) é geralmente medida em termos da redução na magnitude da potência / campo incidente após sua passagem por um material protetor e pode ser expressa em escala logarítmica (SAINI *et al.*, 2011):

Três diferentes mecanismos podem ocorrer: a reflexão (R), absorção (A) e múltiplas reflexões internas (M_R) e contribuir para a atenuação geral com SE_R, SE_A e SE_{EM}.

3.1 Permissividade e permeabilidade

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), conhecidos tradicionalmente em inglês como RAM (Radar Absorbing Materials), podem ser classificados de três formas:

- Absorvedores dielétricos;
- Magnéticos;
- E híbridos (combinação de magnéticos e dielétricos).

Essa classificação depende justamente do mecanismo de interação onda-matéria, em função dos tipos de centros absorvedores utilizados no processamento do absorvedor. Sendo assim, a propagação da onda eletromagnética em um meio é função da permissividade e permeabilidade complexa deste meio (PEREIRA, 2007; SCHETTINI, 2011).

Os chamados absorvedores magnéticos são derivados de ferro como o óxido de ferro (ferritas) e ferro carbônico. Podem ser usados em tintas absorvedoras, pois dissipam a energia antes de refletir. A energia é então absorvida pelos elétrons da cobertura magnética, uma vez que esferas cobertas de ferrita são más condutoras e o movimento de elétrons é amortecido pela resistência elétrica do material.

Já em um bom condutor, as ondas são retransmitidas, uma vez que os elétrons podem se mover livremente. Porém, o fator limitante da utilização de MARE's magnéticos envolve o peso (densidade) e a facilidade em sofrer oxidação (SILVA, 2008).

Para desenvolver materiais capazes de atuarem como absorvedores de radiação eletromagnética o conhecimento das propriedades de permissividade complexa (ϵ^*) e permeabilidade complexa (μ^*) em função da frequência é fundamental (FAEZ; REZENDE; MARTIN; DE PAOLI, 2000; KIM; JO; GUEON; CHOI; KIM; CHURN, 1991).

A Impedância intrínseca do material é calculada a partir das permissividades e permeabilidades relativas:

$$Z = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Onde Z_0 é a impedância no vácuo, resultando em um valor de impedância intrínseca de aproximadamente, 377Ω . A energia eletromagnética se propaga tanto no espaço livre

quanto em uma linha de transmissão confinada, guia de ondas e outros, e esta pode ser parcialmente refletida, caso haja diferença de impedância entre os meios (DIAS, 2000).

A permeabilidade complexa relativa (μ_r) é dada pela equação:

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde μ' é a parte real da permeabilidade complexa e indica a energia armazenada, μ'' é a parte imaginária da permeabilidade complexa e indica a energia dissipada pelo material, causada pela histerese (este tipo de perda é induzida pelo movimento permanente dos domínios magnéticos e a rotação dos momentos magnéticos do material) e pelas perdas de correntes parasitas (a qual é causada devido à presença de um campo alternado que produzirá uma corrente induzida no interior do material, dissipando a energia. Essa perda de energia é denominada como perda por correntes parasitas (CO) ou “Eddy Current”. Esse tipo de perda é controlado pela espessura e condutividade elétrica do material.

Desta forma, materiais com valores de espessura elevados apresentam permeabilidade instável a alta frequência. Outros fatores também podem influenciar nesse tipo de perda, sendo eles: a orientação, tamanho de grão, rugosidade superficial e morfologia do material (HUO *et al.*, 2009)

A permissividade complexa relativa ϵ_r está relacionada às propriedades dielétricas e condutivas. Quando a condutividade de um material for diferente de zero, a permissividade é dada pela (Eq. 3.8)

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Sendo ϵ' a componente da parte real e ϵ'' a componente da parte imaginária da constante dielétrica.

3.1.1 Tangente de perda (Tan δ)

Os valores da tangente de perda ou fator de dissipação ($\tan \delta$) fornecem informações importantes sobre a capacidade do material perder energia na forma de calor. Desta forma, através da razão entre a energia dissipada do material e a energia

armazenada do material, para os componentes de permissividade e permeabilidade complexas, obtém-se os valores de $\tan \delta$ dielétricas e magnéticas, respectivamente, conforme demonstrado na (Eq. 3.9) e (Eq. 3.10):

$$\tan \delta_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \text{ e} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

$$\tan \delta_{\mu} = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

De uma forma geral, materiais que possuem elevados valores de tangentes de perda dielétrica e magnética, tendem a ser os mais requeridos para aplicação como MARE's. Apesar de se tratar de mecanismos de interação com a radiação eletromagnética distintos, ambos absorvem a radiação e a converte em calor (SAVILLE, 2005; WEN, 2009; GAMA, 2006).

3.1.2 Perda dielétrica (polarização)

Para entender o comportamento da perda dielétrica, faz-se necessário entender os diferentes tipos de polarização os quais também contribuem para a determinação da permissividade e dos mecanismos de perda do material (KASAP, 2006).

- *Polarização orientada ou dipolo:* ocorre no caso de materiais polares, que quando na ausência de campos, os dipolos permanentes ficam distribuídos aleatoriamente, porém sob a aplicação de um campo elétrico, os dipolos se orientam com a direção do campo aplicado.

A despolarização do material leva à dissipação da energia em forma de calor por efeito Joule, devido à geração de corrente elétrica.

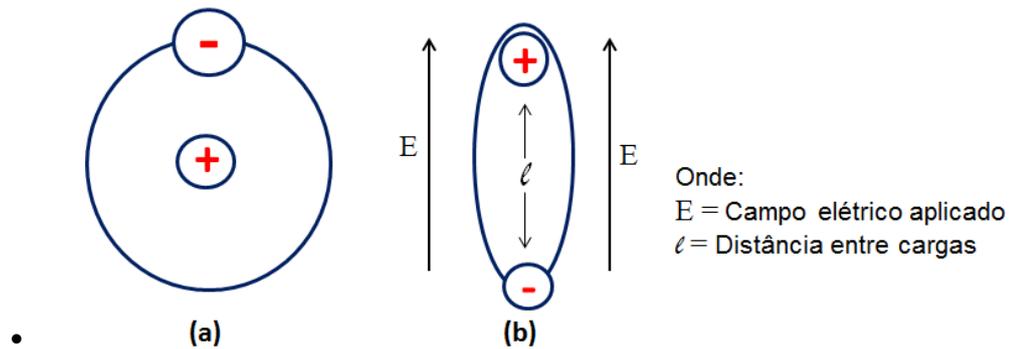


Figura 3.2 – Representação esquemática da formação do dipolo: (a) átomo sem influência do campo elétrico e (b) sob a influência do campo elétrico. Adaptado de FOLGUERAS, 2005.

- *Polarização eletrônica:* ocorre na maioria dos materiais, onde a nuvem de elétrons dentro de cada átomo muda com o campo elétrico aplicado.

Ao ser submetido a um campo elétrico em uma determinada direção, os íons começam a se alinhar de acordo com a direção desse campo, deslocando-se da posição de equilíbrio, conseqüentemente alterando o momento dipolo que se torna não nulo, ocasionando a polarização (KASAP, 2006; DAKIN, 2006).

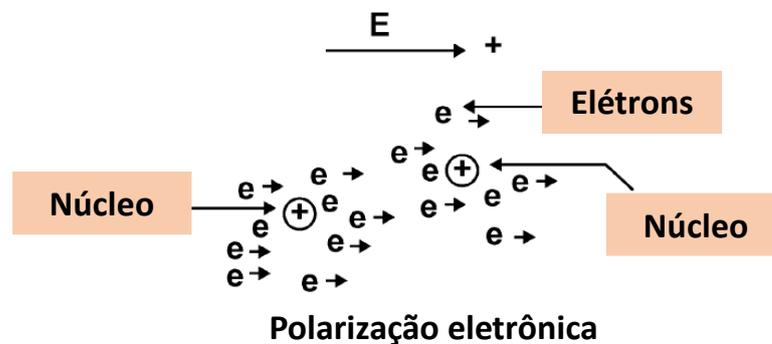
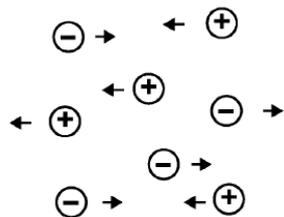


Figura 3.3 – Representação esquemática da formação da polarização eletrônica. Fonte: Adaptado de DAKIN, 2006.

- *Polarização molecular ou Iônica:* ocorrem em materiais que apresentam íons positivos e negativos, como por exemplo, o cloreto de sódio. Ocorre uma tendência de deslocamento quando o campo é aplicado.

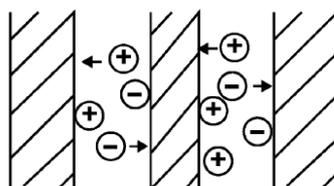


Polarização molecular ou iônica

Figura 3.4 – Representação esquemática da formação da polarização eletrônica. Fonte: Adaptado de: DAKIN, 2006.

- *Polarização interfacial:* Ocorre quando tem acúmulo de cargas na interface de dois materiais ou duas regiões no interior de um material.

A ocorrência desses acúmulos pode ser nas impurezas, defeitos dos cristais, nos vazios e nos contornos de grãos ou de alguma interface.



Polarização interfacial

Figura 3.5 – Representação esquemática da formação da polarização eletrônica. Fonte: Adaptado de DAKIN, 2006.

Dentre os mecanismos de perda em função da polarização, tem-se a condução elétrica e relaxação dielétrica.

A condução elétrica: é a facilidade com que os transportadores de cargas (elétrons, íons ou vazios) se movem livremente, mediante a aplicação de um campo elétrico, é quantificada através da condutividade (COLLIER & SKINNER, 2007).

Materiais com alta condutividade e capacidade limitada de armazenar energia, como metais, apresentam altas perdas dielétricas. Nesse caso, a profundidade de penetração (skin-depth) se aproxima de zero e o material possui características semelhantes a refletores.

Quanto à relaxação dielétrica, quando se aplica um campo alternado no material, a resposta dada dos dipolos elétricos é o que corresponde à relaxação dielétrica do material.

Dependendo do tipo de polarização que o material venha apresentar (polarização iônica, polarização de rotação, polarização de deslocamento), diferentes dipolos podem ser apresentados em um dielétrico (HUO *et al.*, 2009).

Os materiais polares apresentam dipolo molecular permanente em seu interior. Porém, os denominados não polares, passam a exibir os dipolos somente mediante a aplicação de um campo elétrico.

As moléculas polares exibem processos diferentes de relaxação. A polarização rotacional, ocorre quando um material na fase líquida, pode girar em torno do seu corpo para alinhar-se com o campo. Além disso, quando outras partes de grandes moléculas se movem em relação às outras, ocorre o processo de polarização orientacional (QUAN *et al.*, 2017). A polarização interfacial é oriunda do acúmulo de cargas nz vazios, nos contornos de grãos ou de alguma interface.

Assim, baseados em aditivos dielétricos, o desenvolvimento dos MARE's tem como objetivo melhorar a absorção da energia eletromagnética por meio do aumento das perdas dielétricas dos materiais, ou seja, valores da permissividade imaginária elevados (GORSHENEV, 1997; SIMÕES, 2007).

O uso de polímeros condutores como materiais absorvedores de radiação eletromagnética tem se tornado alvo de grandes pesquisas, tendo em vista que sua utilização apresenta vantagens em relação aos materiais absorvedores convencionais, que utilizam ferritas, partículas metálicas e de carbono. Dentre as vantagens, destaca-se a sua facilidade de obtenção e a baixa densidade.

Os polímeros condutores usados como cargas na obtenção dos compósitos são classificados como absorvedores dielétricos. O valor de ϵ é utilizado para quantificar o comportamento de um material quando submetido a um campo eletromagnético. A forma clássica de estudar a relaxação dielétrica dos polímeros condutores é inspirada nos materiais dielétricos (FAEZ *et al.*, 2000; SCHETTINI & SOARES, 2011).

De uma maneira geral, os materiais dielétricos são definidos como sendo materiais constituídos de cargas positivas e negativas, as quais são impedidas de movimentarem-se livremente devido às forças atômicas e moleculares. Porém, mediante aplicação de um campo elétrico externo, ocorre o alinhamento dos dipolos no sentido do campo aplicado permitindo desta forma que o material adquira capacidade de armazenar ou dissipar energia (FOLGUERAS, 2005; SCHETTINI, 2011).

3.2 Parâmetros de espalhamento

Os parâmetros S correspondem às propriedades de espalhamento das ondas eletromagnéticas, em que, os parâmetros S_{11} e S_{22} referem-se a energia refletida e os parâmetros S_{12} e S_{21} a energia transmitida (GUO *et al.*, 2009; KLEMPERER & MAHARAJ, 2009), conforme mostrado na Figura 3.6. A partir daí, utilizando modelos matemáticos, são feitos cálculos destes parâmetros, os quais descrevem o comportamento das ondas eletromagnéticas segundo as propriedades de permissividade e permeabilidade magnética do material analisado. Dentre os modelos aplicados, o de Nicolson-Ross-Weir é o mais utilizado (DA SILVA, 2009; PINHO, 2006). A partir dos parâmetros S, o fator de absorção (A), fator de transmissão (T) e o fator de reflexão (R) da onda EM através de um material de blindagem EMI pode ser expresso como (JIANG *et al.*, 2019):

$$R = S_{11}^2 \quad (\text{Eq. 3.11})$$

$$T = S_{21}^2 \quad (\text{Eq. 3.12})$$

$$A = 1 - R - T \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Os parâmetros S descrevem completamente o comportamento de um dispositivo sob condições lineares em certa faixa de frequências (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; SU *et al.*, 2015; SILVA, 2008). Deste modo, a partir destes parâmetros, pode-se calcular as propriedades de permissividade, permeabilidade, eficiência de blindagem e refletividade de um dado material.

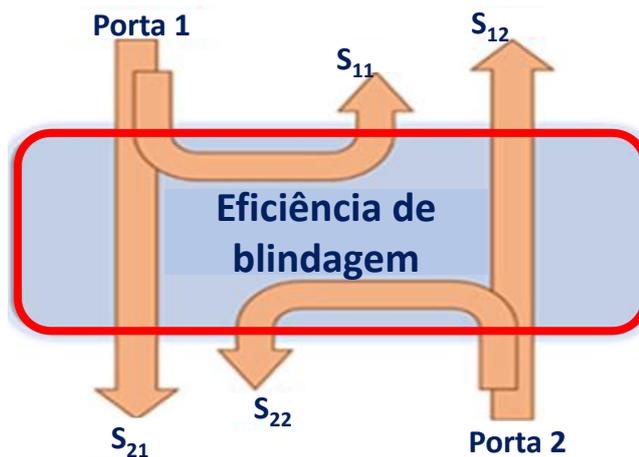


Figura 3.6 – Parâmetros de espalhamento complexos de um material de blindagem EMI a partir de um equipamento do tipo VNA de duas portas (JIANG *et al.*, 2019).

3.3 Métodos e técnicas de medição

Existem muitas técnicas desenvolvidas para medir esses parâmetros S , dentre elas têm-se o método de transmissão/reflexão (T/R), a técnica de espaço livre, o método de cavidade ressonante e a técnica de placa paralela (OTT, 2009; TONG, 2009).

Entre essas técnicas, o método de transmissão / reflexão (T/R) é o mais popular, pois mede simultaneamente todos os quatro parâmetros S e fornece permissividade complexa e permeabilidade magnética usando algoritmos, como o NRW, ou modelos adequados desenvolvidos para obter a permissividade e permeabilidade a partir dos parâmetros S registrados. Algumas das vantagens de sua utilização consiste no tempo curto para a realização da análise, na capacidade de analisar materiais processados em dimensões pequenas, como por exemplo de 23 mm x 10 mm (FOLGUERAS, 2005). Além disso, os resultados de eficiência de blindagem e refletividade representam diretamente os valores da amostra em análise, eliminando assim, os procedimentos de correção de erros pertencentes à medição. Desta forma, quando se mede uma amostra por meio de algoritmos, suas propriedades intrínsecas são convertidas em dados numéricos. Assim, através das propriedades intrínsecas é que são criados os dispositivos para as aplicações particulares.

O princípio da técnica consiste na emissão da radiação eletromagnética através da fonte do analisador de rede, a qual é conduzida por uma linha que contém duas “portas”. A partir destas portas serão obtidos os valores dos parâmetros S . Os parâmetros S correspondem às propriedades de espalhamento das ondas eletromagnéticas, em que os

parâmetros S_{11} e S_{22} referem-se a energia refletida e os parâmetros S_{12} e S_{21} a energia transmitida, como já citado (GUO *et al.*, 2009; KLEMPERER & MAHARAJ, 2009). A energia da onda eletromagnética em linha de transmissão é conduzida por um tubo metálico de alta precisão, conforme mostrado na Figura 3.7 – Representação de alguns tipos de guias de onda: a) circular e b) retangular. Adaptado de SCHETTINI, 2011. Figura 3.7, cujas seções podem ser retangular, circular ou elíptica, denominado guia de onda, onde a onda eletromagnética se propaga (WAVEGUIDE HANDBOOK, 1986).

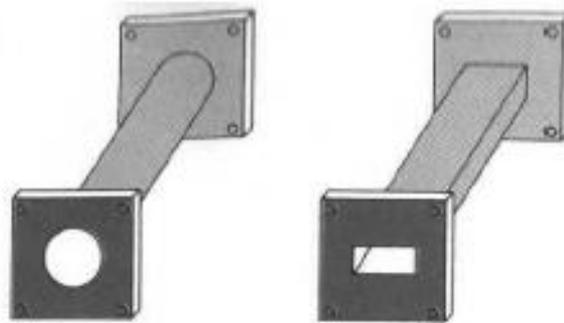


Figura 3.7 – Representação de alguns tipos de guias de onda: a) circular e b) retangular. Adaptado de SCHETTINI, 2011.

Experimentalmente, a blindagem é medida usando instrumentos chamados analisadores de rede. Dentre os analisadores de rede utilizados, podemos citar o analisador de rede escalar (SNA – Scalar network analyzer), que mede apenas a amplitude dos sinais. O analisador vetorial de redes (VNA - vector network analyzer), mede a magnitude e as fases de vários sinais. O SNA não pode ser usado para medir sinais complexos (por exemplo, permissividade ou permeabilidade complexa) e portanto, o VNA é o instrumento mais utilizado apesar de seu alto custo.

Assim, a partir do conhecimento dos sinais refletidos e transmitidos, ou seja, R e T, o VNA calcula os valores das propriedades eletromagnéticas. Assim, as ondas de transmissão/reflexão (T/R) geradas no VNA podem ser representadas por parâmetros complexos (ou parâmetros S), ou seja, S_{11} (ou S_{22}) e S_{12} (ou S_{21}), respectivamente, os quais estão relacionados diretamente com a onda eletromagnética (SAINI & AROR, 2012).

Portanto, para a realização da medida, existem alguns diferentes tipos de aparatos experimentais, os quais emitem respostas nas faixas de frequência permitida. São eles:

- (a) Câmara anecóica
- (b) Guia de ondas
- (c) Linhas coaxiais

A escolha do método de análise vai depender do tipo de material em estudo, se é rígido, flexível, líquido, filme fino, entre outros. Quanto ao formato das amostras, conforme mostra a Figura 3.8, no caso da câmara anecóica as amostras são preparadas em forma de placas quadradas 20x20cm. No caso do guia de onda, as amostras são em formato retangulares podendo ser em diferentes tamanhos, como mostrado na Tabela 3.1, de acordo com a faixa de frequência do equipamento, e para as medições em cabo coaxial, a amostra possui formato toroidal (PEREIRA, 2007).

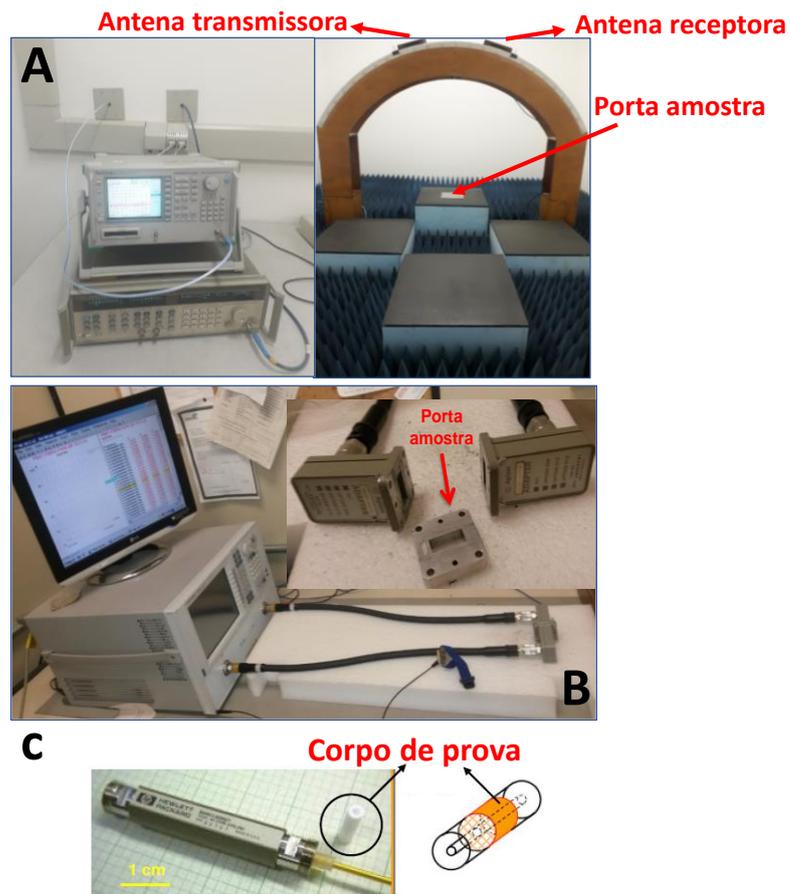


Figura 3.8 – Representação esquemática dos aparatos experimentais usados para a realização das análises, acoplados ao VNA (A) câmara anecóica, (B) guia de onda e (C) linhas coaxiais. Adaptado de (PEREIRA, 2007).

A Tabela 3.1, mostra os diferentes tamanhos de guias de ondas retangulares conforme às bandas de frequência a serem analisadas.

Tabela 3.1 Parâmetros eletromagnéticos de guias de onda retangular de acordo com as bandas de frequência analisadas. Fonte: Adaptado de PEREIRA, 2007.

Bandas de frequências	Frequência inicial da banda (GHz)	Frequência final da banda (GHz)	Dimensões do guia de onda (axb) (mm)
S	2,60	3,95	72,2 x 34,1
C	3,95	5,85	34,9 x 18,8
X	8,20	12,40	22,9 x 10,0
Ku	12,40	18,00	15,8 x 7,90
K	18,00	26,50	10,7 x 6,5
Ka	26,50	40,0	7,2 x 3,6

3.4 Eficiência de blindagem (SE)

De acordo com o princípio de conservação da energia, conforme ilustrado na Figura 3.9, a onda eletromagnética incide no material e sua energia pode ser totalmente ou parcialmente refletida, absorvida ou transmitida (NOHARA, 2003a.; PEREIRA, 2007).

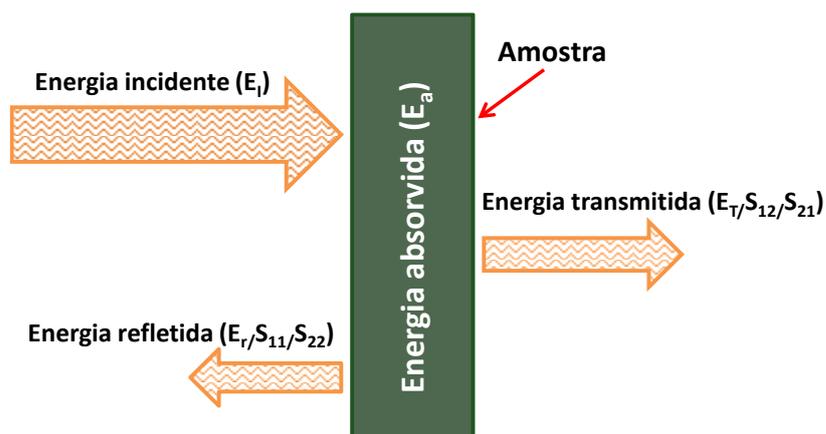


Figura 3.9 – Representação esquemática da incidência da onda eletromagnética. Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2007).

As partes da onda eletromagnética transmitidas (PT), refletidas (PR) e absorvidas (PA) são definidas pelas (Eq. 3.14), (Eq. 3.15) e (Eq. 3.16):

$$PT = PI \left| \frac{E_T}{E_I} \right|^2 = PI |S_{12}|^2 \quad (\text{Eq. 3.14})$$

$$PR = PI \left| \frac{E_R}{E_I} \right|^2 = PI |S_{11}|^2 \quad (\text{Eq. 3.15})$$

$$PA = PI - (PR + PT) \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Quando uma onda eletromagnética (EM) se aproxima da superfície do material, cuja impedância intrínseca é diferente da impedância do meio de propagação desta onda, a onda é refletida ao longo da superfície e também transmitida dentro do material.

A intensidade das ondas refletidas e transmitidas é governada pela impedância do meio e do material. Além disso, a intensidade das ondas transmitidas diminuirá exponencialmente quanto mais penetrar no material. Quando a onda transmitida atinge a outra superfície do material, uma parte é refletida novamente ocasionando a reflexão múltipla interna e outra parte é transmitida. A profundidade de penetração de um bom condutor, ocorre quando $\sigma \gg 2\pi\omega\epsilon_0$ e pode ser expressa com a equação (Eq. 3.17):

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi\omega\mu\sigma}} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Onde δ é a profundidade de penetração, ω é a frequência, μ é a permeabilidade magnética relativa do material, σ é a condutividade elétrica do material, ϵ_0 é a permissividade do espaço livre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m).

De acordo com a equação (Eq. 3.17), a profundidade de penetração poderá variar inversamente com a condutividade elétrica, permeabilidade magnética e frequência. Isso significa que, ao aumentar a condutividade elétrica, a permeabilidade magnética e a frequência, maior será a reflexão em relação à absorção. Assim, a eficiência total de blindagem SE_T possui três mecanismos de contribuições: por reflexão (SE_R), absorção (SE_A) e múltipla reflexão interna (SE_M), como descrita pela equação (Eq. 3.18):

$$SE_T = SE_A + SE_R + SE_M \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Os mecanismos de atenuação por reflexão e múltipla reflexão interna são função da impedância, e portanto seus valores são diferentes para o campo elétrico, magnético e de uma onda plana. Ao contrário do fenômeno da absorção que não depende da impedância e portanto a atenuação por absorção será o mesmo valor para todos esses três campos. Assim, SE_M é negligenciável quando SE_A apresenta valor acima de 10dB.

O mecanismo de eficiência de blindagem por reflexão está diretamente relacionado com a condutividade do material, onde a interação com a onda eletromagnética é em função das cargas em movimento (elétrons ou vazios) (CHUNG, 2001).

$$SE_R = 168 + 10 \log\left(\frac{\sigma}{f\mu_r}\right) \quad (\text{Eq. 3.19})$$

Onde σ é a condutividade elétrica, μ_r é a permeabilidade relativa e f é a frequência.

Já o mecanismo por absorção, ocorre pela interação da onda eletromagnética com os dipolos elétricos e/ou magnéticos do material. Sendo assim, têm-se:

$$SE_A = 131d\sqrt{f\mu_r\sigma} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

Onde d é a espessura do material. Desta forma, conforme reportado anteriormente, as variáveis como a espessura, frequência, permeabilidade e condutividade vão influenciar diretamente na eficiência de blindagem.

A eficiência de blindagem (SE) é definida pelo logaritmo da potência transmitida (P_t) e pela potência incidente (P_i), conforme mostra a (Eq. 3.21), e pode ser expressa em decibéis (dB). (COLANERI e SHACKLETTE, 1992; SADIKU, 2002, SINGH *et al.*, 2008, OHLAN *et al.*, 2010). Além disso, os mecanismos de atenuação e, consequentemente, a eficiência de blindagem são dependentes de propriedades tais como: condutividade, espessura, natureza da partícula e constante dielétrica (LIANG *et al.*, 2019).

$$SE = -10 \log\left(\frac{P_t}{P_i}\right) = -20 \log\left(\frac{E_t}{E_i}\right) \quad (\text{Eq. 3.21})$$

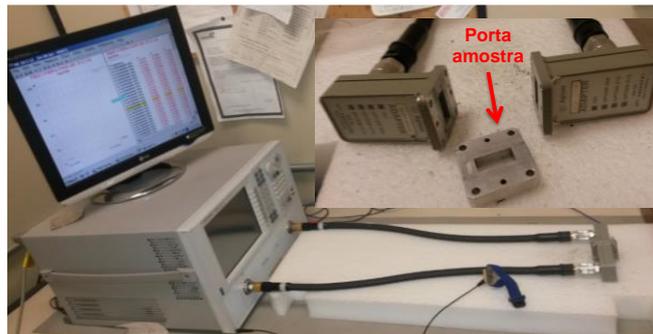


Figura 3.10 – Guia de onda utilizado para medidas de eficiência de blindagem (SE) e das potências refletidas, absorvidas e transmitidas da radiação eletromagnética, na faixa de frequência de 8,2 – 12,4 GHz (banda X). Fonte: Laboratório de misturas poliméricas e compósitos condutores (LMPCC), IMA/UFRJ.

A relação existente entre a eficiência de blindagem (SE) e o percentual da energia atenuada é mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Relação entre atenuação da radiação (SE_T) e o percentual de energia atenuada. (Adaptado de LEE, 1991; FAEZ *et al.*, 2000)

ATENUAÇÃO DA RADIAÇÃO EM (dB)	ENERGIA ATENUADA (%)
0	0
-1	20,57
-3	49,88
-5	68,38
-7	80,05
-10	90,00
-13	94,99
-15	96,84
-18	98,42
-20	99,00
-23	99,50
-25	99,68
-28	99,84
-30	99,90
-32	99,94
-35	99,97
-38	99,98
-40	99,99

Além da medição de SE, onde é possível ver as diferentes formas de contribuição das energias em atenuar a onda eletromagnética, (R%, T%, A%), medidas de perda de refletividade podem ser feitas de forma a avaliar a capacidade do material em absorver a energia incidente.

3.5 Refletividade (RL)

A refletividade ou perda de reflexão (RL) é dita como sendo a capacidade de atenuação da onda eletromagnética e também é dada em decibéis (KNOTT, 1993).

Desta forma, a partir dos valores de permissividades e permeabilidades, calcula-se a impedância (Z_{in}) e a refletividade (RL) do material, conforme mostram as (Eq. 3.22) e (Eq. 3.23)

$$Z_r = j \sqrt{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r}\right) \tanh^2 \left[\left(\frac{2\pi f d}{c}\right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right]} \quad (\text{Eq. 3.22})$$

$$RL \text{ (dB)} = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (\text{Eq. 3.23})$$

$$RL \text{ (dB)} = -20 \log \left(\frac{E_r}{E_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.24})$$

Onde f , d , c e Z_0 , respectivamente trata-se da frequência, espessura, velocidade da luz e da impedância no espaço livre ($Z_0 = 377 \Omega$). Para um material ser considerado um absorvedor ideal, ele deve alcançar valores de RL menores que -10dB, o que equivale à um percentual de 90% de energia absorvida (DAS *et al.*, 2015; SILVA, 2015). Para o alcance de valores de RL satisfatórios, uma condição a ser atendida é promover uma relação entre ($Z_{in}/Z_0 \approx 1$). A essa relação, denomina-se como sendo o casamento de impedância onde se avalia esse casamento entre o ar e o material, e que através de valores baixos e próximos das permissividades dielétricas e magnéticas, faz com que a onda eletromagnética não seja refletida (PANWAR *et al.*, 2015). Logo, maior será a capacidade do material em absorver a onda eletromagnética.

De uma forma geral, a refletividade (RL) pode ser representada como sendo o logaritmo da energia refletida (E_r) pela energia incidente (E_i), conforme mostrado na (Eq. 3.25):

$$RL \text{ (dB)} = -20 \log \left(\frac{E_r}{E_i} \right) \quad (\text{Eq. 3.25})$$

A realização da análise é feita com o auxílio de uma placa metálica, conforme descrito na Figura 3.11. Primeiramente, é feita a medição da placa metálica (referência), e em seguida a amostra é posicionada entre o guia de onda e a placa metálica. Este

procedimento permite avaliar a capacidade do material absorvedor, ou seja, capacidade deste material em diminuir a energia refletida (E_r) do metal (PEREIRA, 2007; NOHARA, 2003a). A partir daí, obtêm-se os valores de refletividade (RL).

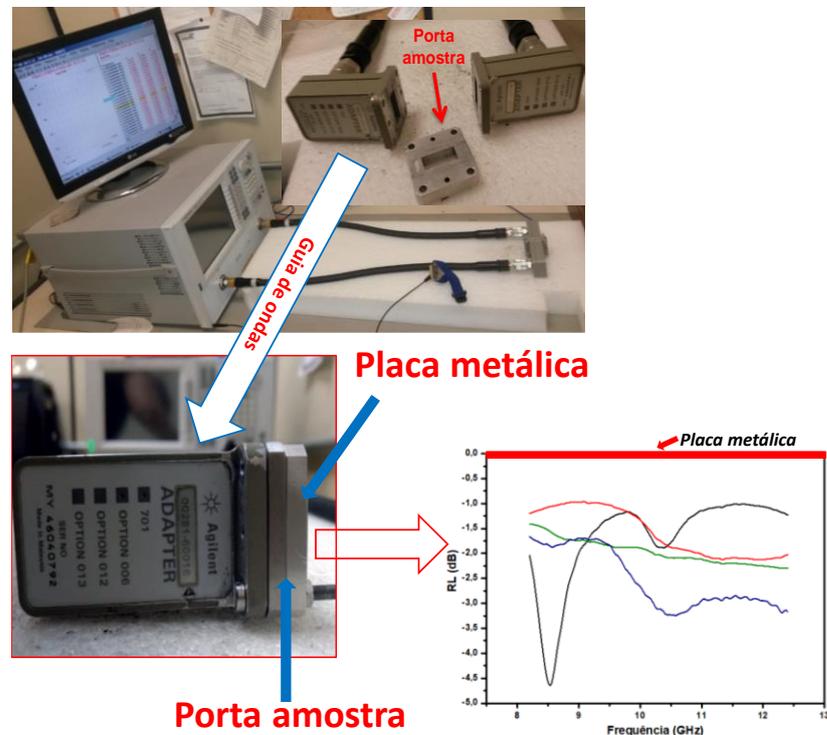


Figura 3.11 – Representação esquemática da medida de refletividade via guia de onda retangular. Fonte: A autora.

Os MARE's podem interagir com a onda eletromagnética e ter comportamentos de absorção distintos. Quando há absorção em pequenas faixas de frequência, ou seja, apresentam picos estreitos naquela faixa de frequência, são denominados absorvedores de banda estreita ou *narrowband* (N). Para os materiais que são capazes de absorverem ao longo da faixa de frequência em análise, esses materiais são denominados absorvedores do tipo banda larga, *wideband* (W), onde não possuem picos pronunciados, sendo ideais para a tecnologia furtiva (SILVA, 2015; LIMA, 2007).

A

Tabela 3.3 mostra o valor da energia absorvida (%) em função da refletividade (dB).

Tabela 3.3 – Percentual de energia absorvida em função da refletividade (dB). (Adaptado de LEE, 1991; GAMA, 2006).

REFLETIVIDADE (RL) (dB)	ENERGIA ABSORVIDA (%)
- 1,0	20,6
- 2,0	36,9
- 3,0	50,0
- 5,0	69,3
- 10,0	90,0
- 20,0	99,0
- 30,0	99,9
- 40,0	99,99

3.6 Simulação computacional da refletividade dos MARE's

Alguns parâmetros dos modelos que buscam a descrição adequada dados experimentais são desconhecidos. Os modelos são descritos em termos de: variáveis medidas, parâmetros conhecidos a partir de valores reportados na literatura e parâmetros desconhecidos.

As variáveis medidas podem ser divididas em variáveis de projeto, geralmente definidas pelo usuário e variáveis de resposta, que geralmente não são fornecidas pelo usuário e constituem as respostas do modelo.

A estimação de parâmetros por meio de modelos que possam descrever adequadamente os dados experimentais, tem como finalidade, encontrar valores dos parâmetros desconhecidos (ALBERTON, 2010).

Assim, a simulação computacional se torna uma ferramenta de grande importância e na otimização de dados experimentais, neste caso, no processamento dos materiais capazes de atuarem como absorvedores de ondas eletromagnéticas. A partir de dados experimentais, é possível fazer sua extrapolação para avaliar o comportamento do material absorvedor, mediante diferentes espessuras ou frequências.

Porém, para o estudo de predição, a determinação das propriedades físicas do material, como permissividade elétrica, permeabilidade magnética em função da frequência, precisam ser determinadas experimentalmente.

Buscando-se avaliar o comportamento dos compósitos preparados utilizando como principal carga absorvedora a polianilina, a partir das variáveis de entrada: permissividade (ϵ' , ϵ'') e permeabilidade (μ' e μ''), obtidas através do algoritmo NRW e t (espessura do material) em mm, de cada sistema previamente medido, foi possível determinar a espessura ótima através dos valores de refletividade (RL), a qual é baseada na teoria do casamento de impedância, regida pela relação entre ($Z_{in}/Z_0 \approx 1$), que através de valores baixos e próximos dos de permissividades dielétricas e magnéticas, tem como função minimizar a reflexão na interface.

Desta forma, visando o estudo e a obtenção destes compósitos condutores, e sua aplicação contra a interferência eletromagnética e sua possível utilização como materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas, o próximo capítulo aborda os reagentes e os métodos de caracterização utilizados para avaliação das propriedades condutoras elétricas e eletromagnéticas destes materiais.

MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÕES

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais (reagentes) e os equipamentos utilizados nas caracterizações das amostras.

4.1 Reagentes

- Ácido dodecil benzenossulfônico. Procedência: SOLQUIM comércio e representações de produtos químicos LTDA. Grau de pureza: comercial. Utilizado como recebido.
- Água destilada.
- Anilina – procedência: Vetec; grau de pureza: PA, bi-destilada a vácuo;
- Metanol - procedência: Vetec, grau de pureza: comercial, destilado a pressão atmosférica (ponto de ebulição: 65 °C);
- Persulfato de amônia - Sigma-Aldrich; usado como recebido;
- Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) - procedência: VETEQ; grau de pureza: comercial usado como recebido.
- Nanotubos de Carbono de múltiplas camadas (MWCNT) (NC7000) fornecido por Nanocyl
- Tolueno - procedência: Vetec; grau de pureza: comercial usado como recebido;
- Copolímero de fluoreto de vinilideno/hexafluoreto - Kynar Flex 2801-00 - Procedência: Arkema.
- Poli (butileno adipato co- tereftalato) (PBAT) fornecido pela BASF (Alemanha) sob o nome comercial Ecoflex;
- Líquido iônico: tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio – procedência: Sigma-Aldrich; usado como recebido.
- Álcool isopropílico.
- Fibra de pupunha tratada com hidróxido de potássio (KOH)

4.2 Equipamentos

A seguir são apresentados os principais equipamentos empregados para análise e caracterização dos resultados experimentais realizados nesta Tese.

- Analisador termogravimétrico - modelo TGA Q-50 - TA Instruments;
- Analisador de resposta em frequência e fase Solartron, modelo 1260 (acoplado a interface dielétrica 1286);
- Analisador de rede Agilent PNA-L N5230C com Guia de Ondas Retangular;
- Centrífuga de marca/modelo Hitachi CF 16RXII, rotor 47;
- Espectrofotômetro no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Nicolet MAGNA, Modelo IR-760, FTIR;
- Medidor de alta resistência (High Resistance Meter) - modelo 4339B-Agilent;
- Microscópio eletrônico de varredura de marca/modelo: Jeol JFM6460LV, 20 kV;
- Mini extrusora e mini injetora de marca DSM midi Heerlen, Holanda;
- Paquímetro digital Mitutoyo Digimatic Calipers, com sensibilidade de 0,01 mm;
- Prensa hidráulica Carver com aquecimento, Carver Laboratory Press;
- Prensa hidráulica Carver com resfriamento, Carver Laboratory Press.
- Moinho vibratório, de marca Retsch.
- Reômetro modular compacto de placas paralelas (TA Instruments).

4.3 Metodologia geral

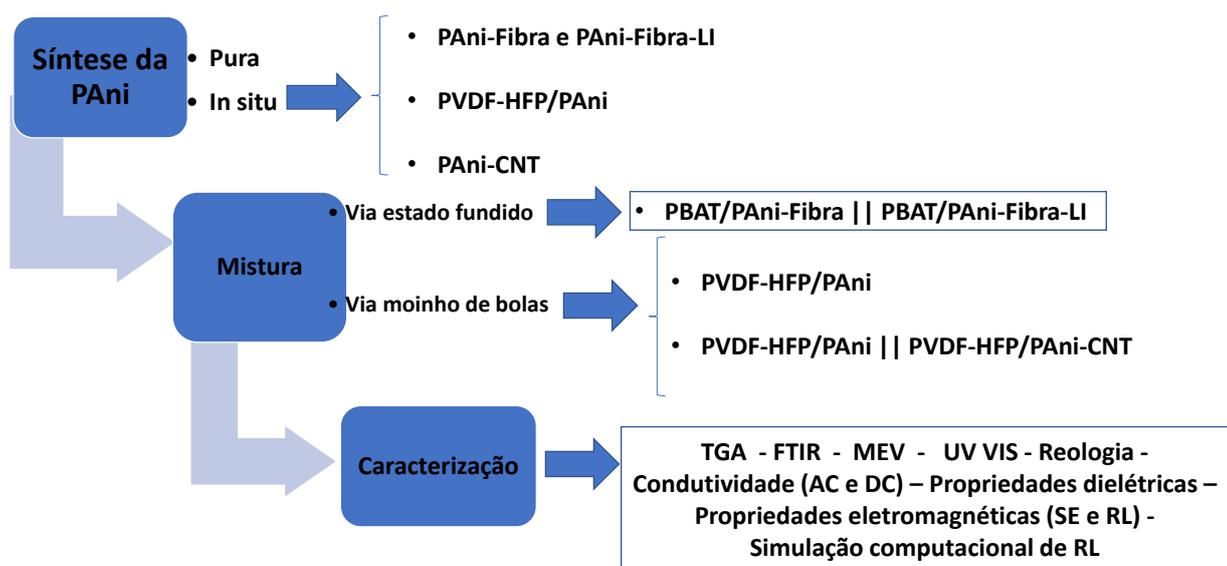


Figura 4.1 – Fluxograma representativo da metodologia geral para a obtenção dos compósitos condutores à base de PANi.

5 CARACTERIZAÇÕES

5.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-VIS)

A análise de UV-VIS foi realizada com o auxílio do espectrômetro de marca Shimadzu. A faixa de comprimento de onda estudada é de 900 a 200 nm, com velocidade de varredura de 300 nm/min e resolução de 2 nm; o solvente utilizado foi o DMF e tolueno, foram utilizadas cubetas de quartzo como recipiente da amostra.

5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outros (CANEVAROLO, 2003).

De forma a avaliar o comportamento térmico das amostras, as análises termogravimétricas foram realizadas com o auxílio do equipamento de marca TA Instruments, modelo Q-50. A razão de aquecimento será de 25,0°C/min, para a faixa de temperatura ambiente até 700°C, sob atmosfera de N₂.

5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho é de grande importância para a identificação, determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Dentre os vários acessórios utilizados para a obtenção de espectros de IR, têm-se o ATR. A vantagem da utilização deste acessório deve-se a sua praticidade, rapidez e não se tratar de uma análise destrutiva. Além disso, não necessita preparação prévia da amostra. Devido a isso, sua utilização tem sido bastante difundida para a obtenção de espectros de IR de polímeros (CANEVAROLO, 2003). Desta forma, as amostras em forma de disco, foram analisadas no equipamento de marca: Nicolet MAGNA, model IR-760), na faixa de 4000-400 cm⁻¹ (região MIR), cujo acessório utilizado foi de ATR.

5.4 Análises reológicas

As análises reológicas das misturas foi realizada em um reômetro Discovery HR1 da TA Instrument Inc, a 220°C, utilizando geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro com uma distância de 1,0 mm entre as placas. As medidas foram realizadas em modo oscilatório a uma faixa de frequência de 0,1 a 100 Hz sob deformação de 0,1%, dentro da região de viscoelasticidade linear.

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas no equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de marca/modelo Jeol JFM6460LV, operando a 20kv. Foram analisadas amostras em emulsão, no caso das sínteses in situ de PVDF/PAni. Para as amostras preparadas via estado fundido e moinho de bolas, foram moldadas por compressão e fraturadas criogenicamente. As amostras foram recobertas com ouro para melhorar o contato.

5.6 Propriedades dielétricas e condutividade de corrente alternada (AC)

As propriedades dielétricas (ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$), bem como a condutividade de corrente alternada (AC), foram obtidas com o auxílio de um analisador de impedância e ganho de fase de marca/modelo: Solartron 1260, acoplado à interface dielétrica de modelo 1296, e porta amostra de seção circular. As amostras foram preparadas em forma de disco e analisadas na faixa de frequência de 10^{-1} Hz a 10^6 Hz, e voltagem de 100mV.

5.7 Propriedades eletromagnéticas

As propriedades eletromagnéticas dos compósitos foram obtidas com o auxílio de um analisador de rede de marca Agilent PNA-L N5230C, com guia de ondas com seção retangular, cuja a faixa de frequência de análise compreende de 8,2 GHz a 12,4 GHz, correspondente à banda X de micro-ondas. As amostras foram moldadas por compressão e obtidas com espessuras de 1 e 2mm.

A simulação das espessuras para a análise de refletividade (RL) foi feita com o auxílio do software MatLab.

RESULTADOS

6 ESTUDO DO EFEITO DO LÍQUIDO IÔNICO NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CONDUTORES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLIANILINA E FIBRA NATURAL E PBAT.

Este capítulo teve como enfoque a preparação de compósitos condutores biodegradáveis, utilizando o PBAT como matriz.

Para a preparação destes compósitos, foi realizada a síntese da polianilina *in situ* na fibra natural. A utilização da fibra natural teve como propósito dar um fim útil ao rejeito natural (sustentabilidade).

Desta forma, buscou-se avaliar as propriedades da PANi.DBSA sintetizadas na presença dessas fibras naturais e posterior aplicação como compósitos condutores capazes de atuarem como materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas.

6.1 Introdução

As fibras vegetais naturais têm sido amplamente utilizadas no desenvolvimento de compósitos poliméricos com a finalidade de substituir as fibras sintéticas convencionais. A utilização dessas fibras naturais, se dá devido ao seu baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade e renovabilidade. Diferentes matrizes à base de termoplásticos e termorrígidos têm sido empregadas em vários campos, os quais incluem as embalagens, móveis, componentes de construção e peças internas de automóveis. Cobrir a superfície dessas fibras naturais com polímeros condutores estende à gama de aplicações que abrangem a blindagem antiestática, materiais eletromagnéticos e sensores. Assim, várias fibras naturais como kenaf (RAZAK *et al.*, 2012) curauá (SOUZA *et al.*, 2009; ARAUJO *et al.*, 2011; DE SOUZA *et al.*, 2011) e juta (KUMAR *et al.*, 2008) foram estudadas com o intuito de serem revestidas com polímeros condutores como a polianilina (PANi) ou polipirrol (PPy) para produzir fibras condutoras híbridas com aplicações promissoras na remoção de metais pesados de águas residuais, sensores de pressão (SOUZA *et al.*, 2009) blindagem de materiais e também como carga condutora para a preparação compósitos condutores. Fibras originárias dos resíduos agrícolas receberam atenção especial devido à sua disponibilidade e a importância ecológica e econômica de encontrar novas aplicações para esta agro-rejeição. A maioria dessas fibras consistem em

rejeitos produzidos a partir da extração de frutos abacaxi, cana-de-açúcar, óleo de banana e coco. Fibras de bagaço de cana recobertas com PANi apresentaram valores de condutividade elétrica e eficiência de blindagem (EMI SE) maiores em relação à PANi pura (ZHANG *et al.*, 2017). Souza e colaboradores (2011), recobriu a fibra de coco com polianilina para aplicação em sensor de pressão. Merlini e colaboradores (2014) desenvolveram um compósito constituído por poliuretano carregado com fibra de banana revestida com PPY atingindo valores de resistividade em torno de $10^5 \Omega \text{ cm}$ com 25% da fibra condutora. O mesmo grupo de pesquisa empregou fibras de coco revestidas com PANi na matriz de PU e observou valores de condutividade elétrica mais altos para os compósitos contendo carga híbrida em relação aos que continham apenas PANi (MERLINI *et al.*, 2015). A condutividade apresentou relação direta com a pressão aplicada, o que abre possibilidades para aplicações como sensores de pressão. Razak e colaboradores (2012) revestiram fibra de folha de abacaxi com PANi e alcançaram valores de condutividade elevados, da ordem $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ com 8% de PANi.

Fibras originárias de palmeiras, como por exemplo a conhecida “Pupunha”, é cultivada no Brasil e também constitui uma espécie de rejeito. A pupunha é cultivada em várias regiões do Brasil e América Latina para extrair o palmito, que é a parte comestível desta planta (MAGALHÃES *et al.*, 2013). A produção e comercialização do palmito constitui uma fonte importante de renda para várias famílias de pequenos agricultores nessas regiões.

No entanto, gera uma enorme quantidade de resíduos, porque apenas um quinto da parte interna da ponta do caule é usado como alimento (MAGALHÃES *et al.*, 2013). Assim, encontrar novas aplicações para este agro-rejeito sustentável é de grande importância ecológica e econômica. Bacelar e D’Almeida (2009) relataram que os troncos das palmeiras de pupunha apresentam valores de módulo comparáveis aos encontrados para compósitos à base de fibra de vidro e maior resistência à tração e resistência à abrasão do que alguns outros materiais lignocelulósicos. Essas características justificam os estudos científicos envolvendo essa fibra, que pode encontrar aplicações importantes em indústrias automobilísticas e construção civil, como painéis aglomerados. A maioria dos trabalhos envolvendo fibra de palmeira de pupunha é direcionada para a preparação de compósitos à base de polímeros. Por exemplo, fibra de pupunha foi composta com polipropileno, (MAGALHÃES *et al.*, 2013) poliéster não saturado, (DE FARIAS *et al.*, 2009), poliuretano (QUINAYA *et al.*, 2016) e resina epóxi (CORDEIRO *et al.*, 2017), dando origem a excelente resistência mecânica. Matrizes termoplásticas de polímeros

biodegradáveis como poli (3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato) ou Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), também foi misturado com fibra de pupunha por Batista *et al.* (BATISTA *et al.*, 2010) e pelo nosso grupo de pesquisa, (PEREIRA DA SILVA *et al.*, 2017) respectivamente, de forma a dar novas aplicabilidades a esses materiais biodegradáveis.

Recentemente, Merlini e colaboradores (2016) prepararam fibras eletrocondutoras através da polimerização *in situ* de pirrol na presença da fibra de pupunha. A fibra de pupunha revestida com polipirrol resultou em fibra híbrida com condutividade em torno de 10^{-1} S/cm. O composto correspondente à base de poliuretano derivado do óleo de mamona resultou em um composto condutor e exibiu boa eficiência de blindagem como o mecanismo baseado principalmente na absorção. Portanto, o foco do presente estudo é ampliar as aplicações deste agro-resíduo, preparando novos materiais híbridos constituídos por fibra de pupunha revestida com PANi via polimerização *in situ* da anilina, que atua como fibra condutora para o desenvolvimento de compósito condutor biodegradável usando Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) como matriz. A polianilina foi utilizada neste trabalho devido à fácil preparação, baixo custo do monômero e comercialmente acessível.

A polimerização *in situ* da anilina na superfície da fibra foi realizada na ausência e presença do líquido iônico 1-metil-3-butil-imidazólio tetrafluoroborato (bmim.BF₄). O uso de líquido iônico foi baseado em sua capacidade de interagir / dissolver celulose, conforme relatado em vários artigos e revisão (PINKERT *et al.*, 2009; HAMEED & GUO, 2010; JIANG *et al.*, 2012; SWATLOSKI *et al.*, 2002). Espera-se que o líquido iônico interaja com a celulose, diminuindo as interações entre suas cadeias. Assim, as cadeias formadas de PANi durante a polimerização *in situ* da anilina podem ter um melhor acesso à superfície da fibra, melhorando assim a adesão entre PANi/Fibra. A condutividade bem como as propriedades de eficiência de blindagem dos compósitos à base de PBAT preparados com essas fibras condutoras foram investigadas.

6.2 Metodologia

A fibra da palmeira de pupunha, foi gentilmente fornecida pela Reserva Botânica de Águas Claras Silva Jardim / RJ e Kapora Design Ltda. As Fibras Naturais foram secas à uma temperatura de 40°C durante 48 h e moídas até obter comprimento de cerca de 1,6 e 0,5 mm.

Foram utilizados: a anilina (Ani) (grau analítico, Merck), a qual foi destilada duas vezes sob vácuo e armazenada na geladeira. Persulfato de amônio (APS) (analítico Merck, Darmstadt, Alemanha), dodecilbenzenossulfônico ácido (DBSA), (grau analítico, Aldrich) e 1-metil-3-butil tetrafluoroborato de imidazólio (bmim.BF₄) (classificação analítica, Aldrich) foram utilizados sem purificação. Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (densidade 1,26 g cm³; massa molar 7979 550 g/mol; temperatura de transição vítrea 33° C) foi comprado da BASF (Alemanha) sob o nome comercial de Ecoflex.

6.2.1 Síntese de PANi na presença da fibra de pupunha e do líquido iônico

Com o auxílio de um grau e um pistilo, macerou-se 17,278g (0,053 mol) de DBSA e 10 g de fibra de pupunha tratada com KOH. Em seguida, em um béquer, adicionou-se à mistura 5 gramas de anilina (0,05376 mol) e 200 mL de solvente (80 mL de água destilada e 120 mL de álcool isopropílico) e deixou sob agitação magnética até o dia seguinte. No dia seguinte, adicionou-se 12,253 g de APS (0,053 mol) dissolvido em 30 mL de água destilada que ficou sob agitação por aproximadamente 5 horas (Sendo que a polimerização da Polianilina deu-se em torno de 20 minutos).

Para a síntese na presença de líquido iônico, 10 g de fibra de pupunha foi previamente misturada em 5g (0,017mol) de líquido iônico. Posteriormente, adicionou-se o DBSA seguido da anilina e Persulfato de amônio (APS) nas mesmas condições da síntese sem líquido iônico.

6.2.2 Misturas preparadas a partir do estado fundido

Para a realização das misturas, o PBAT foi previamente seco à 60°C. As misturas contendo PBAT e polianilina sintetizada na presença de fibra de pupunha com e sem líquido iônico, foram preparadas com auxílio de uma Mini-extrusora DSM, cujas condições de processamento foram 160°C e 40 rpm, por 6 minutos.

As amostras foram injetadas em uma Mini-injetora DSM, cuja temperatura de injeção foi de 170°C, temperatura do molde de 40°C, pressão de injeção de 500 bar e tempo de injeção de 4 segundos, e obtidos discos de 25mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As proporções estabelecidas foram de 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 de PBAT/(Fibra, PANi) com e sem LI.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Caracterização do híbrido contendo PANi e fibra de pupunha: Resultados morfológicos, estruturais e térmicos

O efeito do líquido iônico (LI) na condutividade elétrica de corrente contínua da PANi e da PANi-Fibra estão resumidas na Tabela 6.1 . Nos dois sistemas (PANi e PANi-Fibra), a presença do líquido iônico durante a síntese de PANi resultou em um ligeiro aumento da condutividade, o que pode ser devido a uma estrutura ordenada nas cadeias de PANi, promovidas pela presença de LI. Esse comportamento pode estar relacionado ao seu caráter hidrofílico do bmim.BF₄, que melhora a dispersão da PANi. Os valores de condutividade encontrados para os compósitos contendo PANi-Fibra foram ligeiramente superiores aos encontrados para a PANi pura, o que sugere que, a fibra foi revestida uniformemente com o polímero condutor formando assim um tipo de núcleo, como também relatado por Zhang *et al.*, 2017.

O revestimento eficaz da fibra com a PANi foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura e análise de FTIR. A Figura 6.1 compara a microscopia da PANi pura, da fibra pura (FP) e seus compósitos. Em relação às amostras puras de PANi (Figura 1a e 1b), a presença de LI durante a síntese de PANi não exerceu qualquer influência sobre a morfologia. Nos dois casos, a PANi apareceu na forma de partículas agregadas com morfologia granular. A fibra pura (Figura 1c) apresentou superfície ondulada com a presença de faixas paralelas (MERLINI *et al.*, 2016). Por outro lado, a superfície da fibra revestida com a PANi preparada na ausência e na presença de LI (Figura 1d e 1e, respectivamente) apresentou uma morfologia semelhante à observada para as amostras puras de PANi. Estes resultados confirmam o revestimento uniforme da fibra com a PANi e seus valores de condutividade.

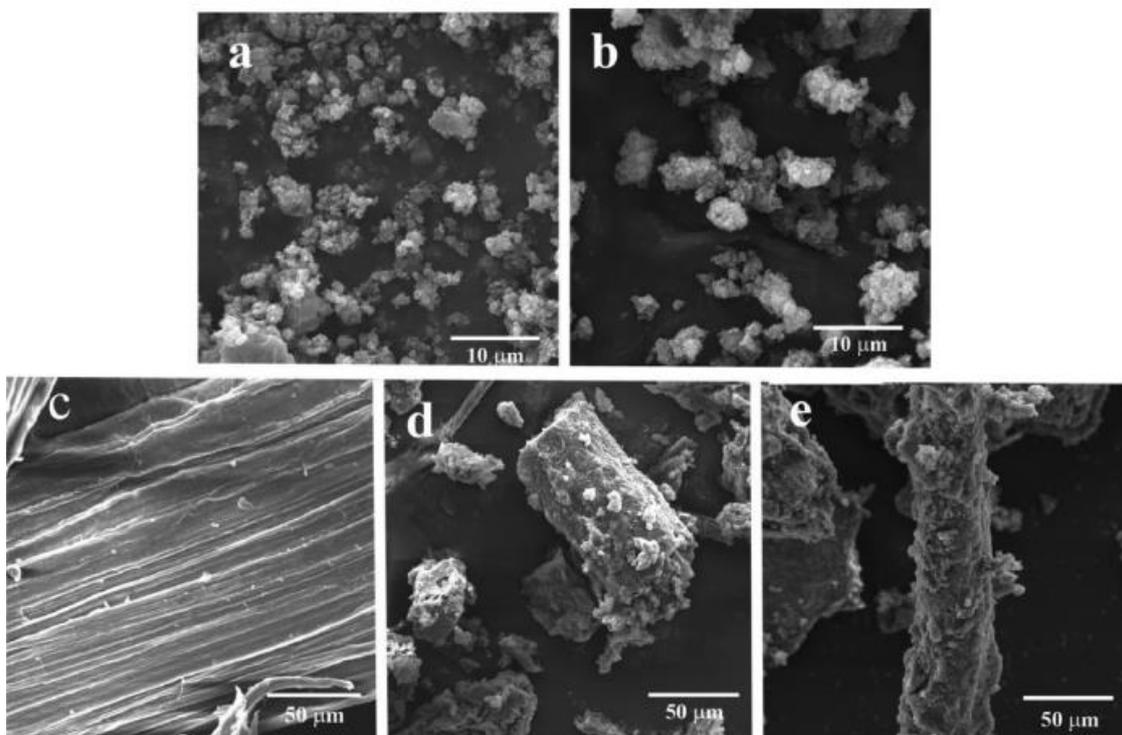


Figura 6.1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da PANi (a), PANi.LI (b), FP (c), PANi.FP (d) e PANi.LI.FP (e).

A análise de FTIR também confirma a deposição uniforme de PANi na superfície da fibra. A Figura 6.2 apresenta os espectros de FTIR da PANi e as fibras híbridas condutoras correspondentes. As bandas de absorção típicas relacionadas às vibrações de estiramento de anéis quinóides e benzenóides da PANi apareceram como uma banda larga em torno de 1494 cm^{-1} (pico A). No caso da fibra recoberta com a PANi, esta banda se deslocou para maiores valores (1516 e 1522 cm^{-1} , para a PANi-Fibra e PANi-Fibra-Li, respectivamente), mas manteve o perfil semelhante ao espectro de PANi pura. O espectro da PANi também apresentou uma ampla absorção em torno de 1140 cm^{-1} , a qual é característica também da PANi e dá uma idéia do grau de deslocalização do elétrons (pico B). (RAZAK *et al.*, 2012). Esta absorção foi deslocada para comprimentos de ondas menores no caso da PANi-LI (1124 cm^{-1}), o que indicou uma maior deslocalização dos elétrons. As fibras revestidas com PANi também apresentaram absorções nessa região. Essas características sugerem a boa interação entre as fibras e a PANi. Além disso, a forte e ampla absorção em torno de 1015 cm^{-1} no espectro da fibra pura, atribuída aos grupos OH presentes na fibra, não apareceram, o que indica que a PANi revestiu uniformemente a fibra formando uma estrutura do tipo núcleo/casca.

Tabela 6.1 – Condutividade e rendimento dos compósitos de PAni e PAni contendo fibra de pupunha.

Código	Componentes (g)			Rendimento (%)	PAni (%)	Condutividade (S/cm)
	Anilina	LI	Fibra			
PAni	5	--	--	40	100	$2,7 \times 10^{-2}$
PAni.LI	5	5	--	39	100	$6,1 \times 10^{-2}$
PAni.FP	5	--	10	65	47	$7,8 \times 10^{-2}$
PAni.LI-FP	5	5	10	73	50	$1,2 \times 10^{-1}$

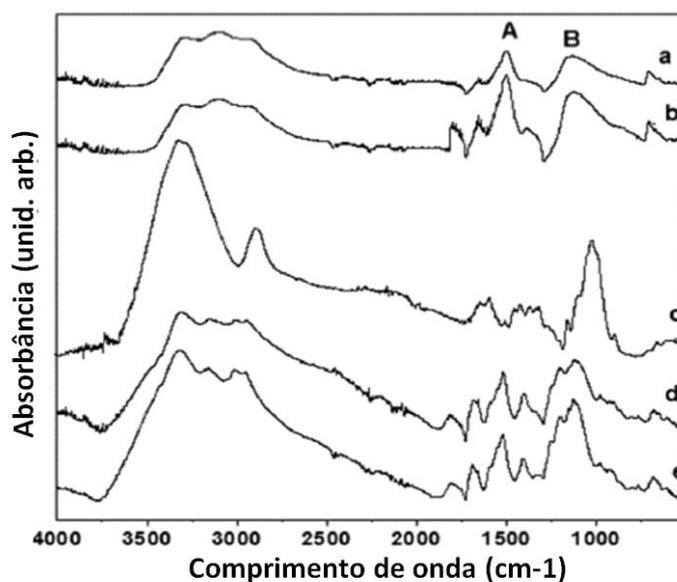


Figura 6.2: Espectros de FTIR DE (a) PAni pura, (b) PAni.LI, (c) FP, (d) PAni.FP, (e) PAni.LI.FP.

A Figura 6.3, mostra as curvas de análises termogravimétricas da PAni e do compósito. Todos os materiais apresentaram o primeiro estágio de perda de massa abaixo de 150°C devido à remoção de umidade e outros compostos voláteis. A temperatura de início da termodegradação da fibra pura foi observada em torno de 260°C devido à despolimerização da hemicelulose, clivagem da ligação glicosídica e decomposição de α -celulose. Os processos de decomposição da PAni e PAni-LI começaram em temperatura mais baixa (cerca de 206°C) devido à liberação do DBSA. As amostras de PAni não foram completamente destruídas em atmosfera de nitrogênio devido à carbonização da cadeia polimérica (BROŽOVÁ *et al.*, 2008).

A degradação da PAni-Fibra e PAni-LI-Fibra começou em menor temperatura devido ao meio ácido utilizado para a síntese da PAni, que pode ter induzido a hidrólise das fibrilas e a perda das ligações intermoleculares de hidrogênio das cadeias de celulose.

O uso de LI durante a síntese de PANi-LI-Fibra promoveu um melhor desempenho na estabilidade térmica da fibra híbrida em termos de temperatura de degradação inicial. No entanto, a quantidade de resíduo foi significativamente superior (28-30%) ao observado para a fibra pura de pupunha (FP) (15%). A quantidade de resíduo dessas amostras foi ainda maior que a quantidade de PANi revestida na fibra. Este comportamento foi reportado em outros trabalhos e atribuído aos resíduos pirolíticos da PANi depositados na celulose, atuando como barreira protetora (AUAD *et al.*, 2011; STEJSKAL *et al.*, 2005). Assim, apesar da menor temperatura de degradação inicial do híbrido, as fibras condutoras, a estabilidade térmica da celulose aumentou pela presença de PANi como revestimento.

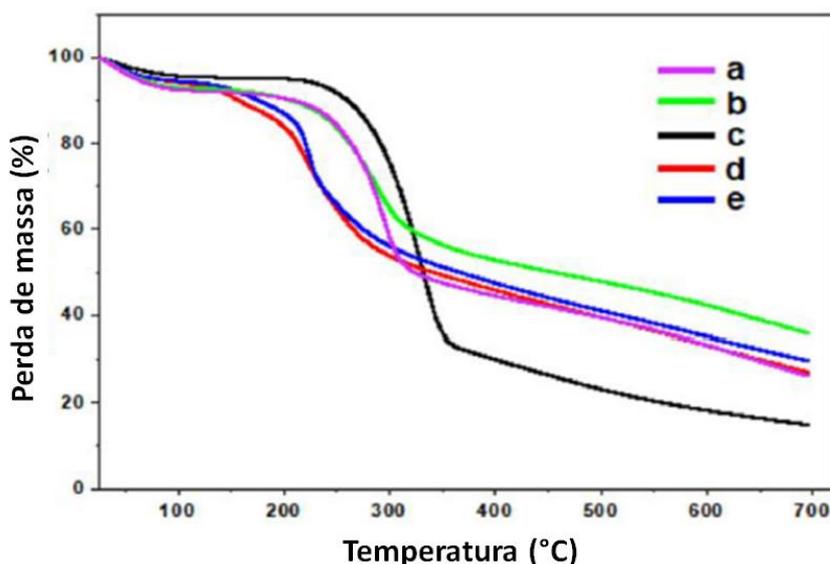


Figura 6.3: Análise termogravimétrica de PANi (a), PANi-LI (b), Fibra pura (c), Pani-Fibra (d) e PANi-LI-Fibra (e).

6.3.2 Avaliação das propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos à base PBAT/PAni-Fibra com e sem LI.

As propriedades condutoras e dielétricas dos compósitos condutores à base de PBAT contendo diferentes proporções de PANi.FP e PANi.LI.FP são mostradas na Figura 6.4 e Figura 6.5.

As linhas tracejadas correspondem às misturas de PANi-Fibra-LI. A constante dielétrica ou permissividade relativa real (ϵ') diminui com o aumento da frequência, e este comportamento foi mais expressivo para as amostras contendo maiores percentuais de PANi-Fibra. Maior quantidade de PANi-Fibra resultou em maior quantidade de cargas

acumuladas na interface, o que contribuiu para o aumento significativo da constante dielétrica em baixas frequências. É observado que os compósitos contendo PAni-Fibra-LI apresentaram uma permissividade ainda maior, provavelmente devido à grande quantidade de cargas e íons móveis que atingiram a interface PAni/Fibra e o PBAT. Pelos resultados de FTIR e de TGA, parece que o LI não ficou confinado no interior das amostras PAni-LI, mas apenas atuou como modelo durante a síntese, para melhorar a estabilidade térmica da PAni-LI e também sua condutividade em ambos os casos. Contudo, um percentual de LI não foi detectado por essas técnicas, o que sugere que deve estar presente na amostra PAni-Fibra-LI ocasionando um aumento da polaridade do meio, bem como o número de portadores de cargas (íons e elétrons) e o acúmulo desses portadores de carga na interface. A perda dielétrica também diminuiu linearmente com a frequência. O maior percentual para as fibras híbridas condutoras, principalmente as preparadas na presença de LI, resultou no aumento dos valores dielétricos dos compósitos, o que pode estar relacionada à formação da rede condutora promovendo a condutância do material.

A Figura 6.4, mostra a dependência da condutividade de corrente alternada (AC) com a frequência para esses compósitos biodegradáveis. As amostras apresentam o platô no regime de baixa frequência, o qual aumentou com a frequência. O aumento do teor de PAni-Fibra, resultou em um aumento de condutividade, como esperado. Por exemplo, a amostra com 40% de PAni-Fibra (18% de PAni) apresentou valor de condutividade na região de baixa frequência de $2,5 \times 10^{-7}$ S/cm. Por outro lado, compósitos à base de PBAT preparados com fibra híbrida de PAni-Fibra-LI exibiram valores mais altos de condutividade, mesmo com 10% de PAni-LI-Fibra (4,7% de PAni), onde uma condutividade de $1,2 \times 10^{-7}$ S/cm foi encontrada. Esse valor foi superior ao encontrado para o composto contendo 30% de PAni-Fibra, destacando a eficácia do líquido iônico na melhoria da condutividade elétrica do compósito.

Como discutido anteriormente, esse comportamento pode estar relacionado a uma pequena quantidade de LI confinada em PAni-Fibra-LI e também a uma estrutura mais ordenada da cadeia da PAni e uma melhor dispersão da PAni-Fibra-Li na matriz de PBAT.

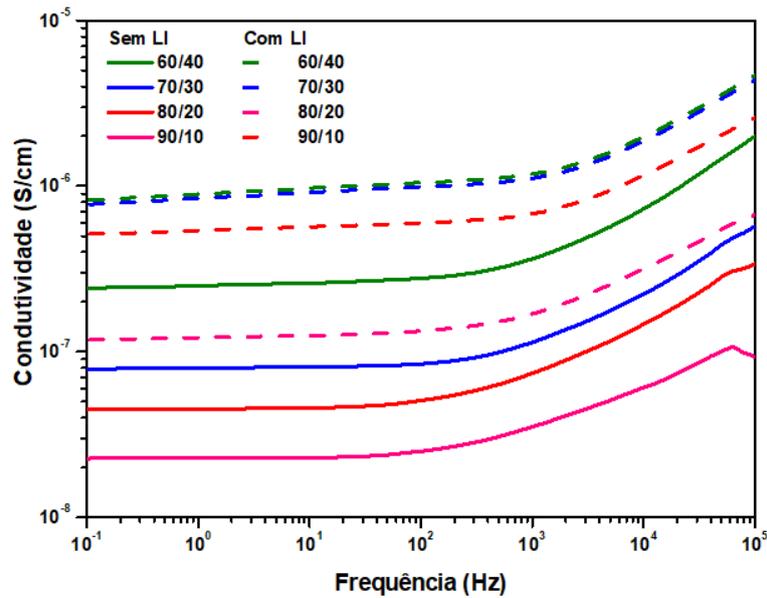


Figura 6.4: Condutividade de corrente alternada (AC) para os compósitos condutores à base de PBAT/PAni-Fibra e PBAT/PAni-LI-Fibra.

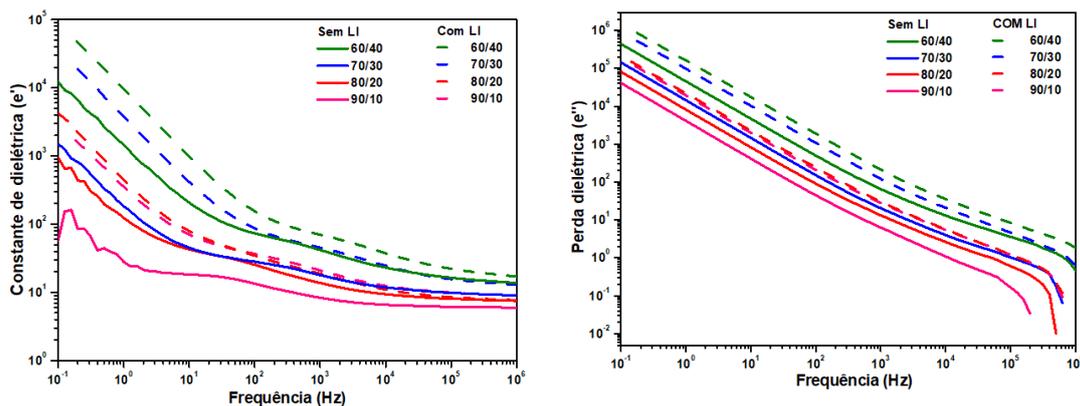


Figura 6.5: Constante dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'') para os compósitos condutores à base de PBAT/PAni-Fibra e PBAT/PAni-LI-Fibra.

O diagrama de Nyquist conforme mostra a Figura 6.6, é a relação entre a impedância real e imaginária. Para a proporção 90/10 sem a presença do líquido iônico é observado o maior semicírculo, o que indica um caráter mais resistivo.

Além disso, é observado que a presença do líquido iônico promoveu a diminuição destes semi-círculos e o consequente aumento dos valores de condutividade, o que pode relacionar a um comportamento menos resistivo do material à medida que aumentou o teor de polianilina junto ao líquido iônico.

De forma geral, os valores de obtidos podem ser justificados pela formação dos caminhos condutores que são favorecidos na matriz de PBAT.

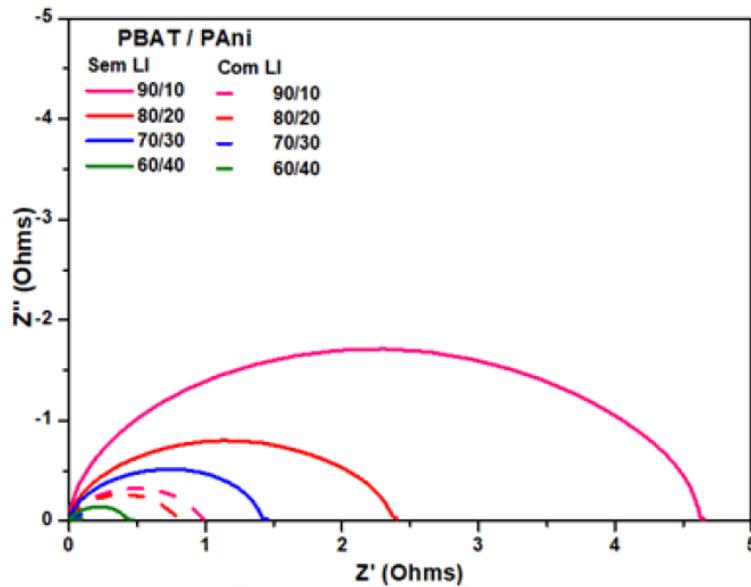


Figura 6.6: Diagrama de Nyquist para os compósitos condutores à base de PBAT/PAni-Fibra e PBAT/PAni-LI-Fibra.

6.3.3 Avaliação das propriedades eletromagnéticas: permissividades real e imaginária, tan delta, medidas de SE, percentuais de absorção, reflexão e transmissão e simulação da refletividade (RL).

Conforme mostrado na Figura 6.7, a presença da PAni e principalmente do líquido iônico, aumentaram os valores de ϵ' , ϵ'' e Tan Delta. O valor de Tan Delta é dado pela razão entre a perda dielétrica (ϵ'') e constante dielétrica (ϵ'), onde indica a capacidade do material em dissipar ou armazenar energia mediante a adição dos componentes condutores (Figura 6.8). Além disso, é possível relacionar esses valores à eficiência de blindagem do material. Conforme pode ser visto na Figura 6.9, o maior valor de SE foi atribuído à amostra PBAT/PAni-Fibra-LI, a qual também apresentou maiores valores de tan delta, ϵ' e ϵ'' .

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

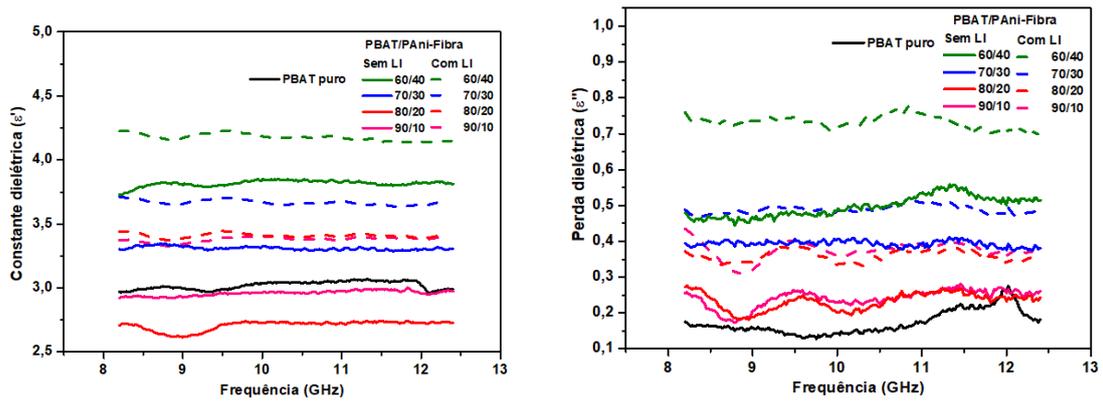


Figura 6.7: Constante dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'') dos compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PANi/Fibra e PANi/Fibra-LI.

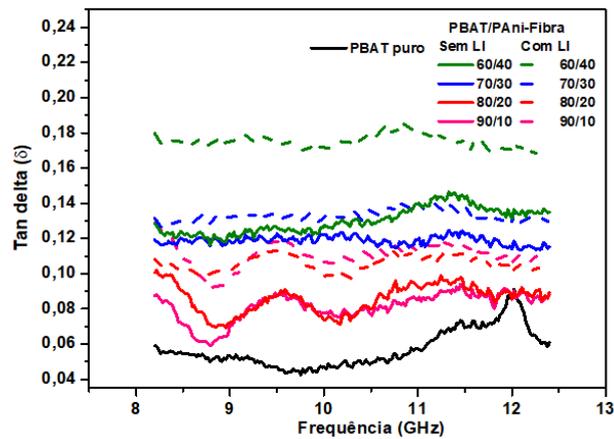


Figura 6.8: Valores de Tan delta dos compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PANi/Fibra e PANi/Fibra-LI.

A Figura 6.9 mostra os valores de eficiência de blindagem (SE) para os compósitos de PBAT contendo diferentes quantidades de PANi-Fibra e PANi-LI-Fibra. Observa-se que em toda a faixa de frequência e para todas as composições de mistura, a eficiência de blindagem foi maior com a inserção de LI.

Esse comportamento indica que presença de LI, ainda que em pequena quantidade, aumentou a quantidade de dipolo e transportadores de carga que interagiram com o campo eletromagnético, e contribuiu para o aumento da eficiência de blindagem. Além disso, é observado que ao aumentar a quantidade de carga condutora houve um aumento de SE, como esperado. Desta forma, a melhor resposta foi observada para o compósito contendo 40% de fibra, o que corresponde a 18% de PANi-Fibra-LI.

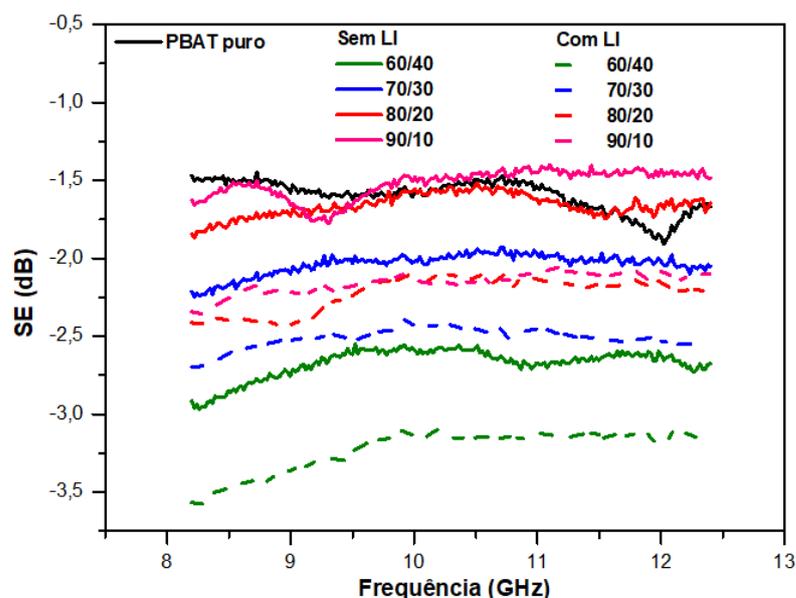


Figura 6.9- Eficiência de blindagem (SE) para os compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PAni-Fibra e PAni-Fibra-LI.

As amostras preparadas com PAni-Fibra-LI apresentaram melhor atenuação de uma forma geral. Desta forma, conforme mostrado na Tabela 6.2, onde foram analisados os percentuais de transmissão, absorção e reflexão, respectivamente, em 9 GHz a presença do líquido iônico favoreceu a contribuição por absorção para todas as composições.

Tabela 6.2 – Porcentagem de cada contribuição para os compósitos à base PBAT/Pani-Fibra com e sem a presença de LI na na frequência de 9GHz.

Percentual (%)		T (%)		A (%)		R (%)	
PBAT	PAni/Fibra	a	b	a	b	a	b
90	10	8	9	82	80	10	11
80	20	6	8	87	77	7	15
70	30	8	9	77	73	15	18
60	40	8	6	71	68	21	26

PAni-Fibra (a) / PAni-Fibra-LI (b).

Em todas as composições estudadas, a absorção foi o principal mecanismo, no qual cerca de 70 a 80% da radiação incidente foi absorvido pelo material.

A Figura 6.10 mostra a porcentagem de cada contribuição para a proporção 60/40, sendo 40% da carga condutora híbrida com e sem LI. Foi observada uma pequena alteração na capacidade de absorção. A contribuição da reflexão para a atenuação da onda eletromagnética foi maior para a amostra contendo LI, e em ambas as curvas apresentou um ligeiro aumento à medida que a frequência aumentou. A radiação transmitida

diminuiu à medida que a frequência aumentou. Esse comportamento sugere que em frequências mais altas, esses materiais devem apresentar melhor valor de SE pelo mecanismo de reflexão.

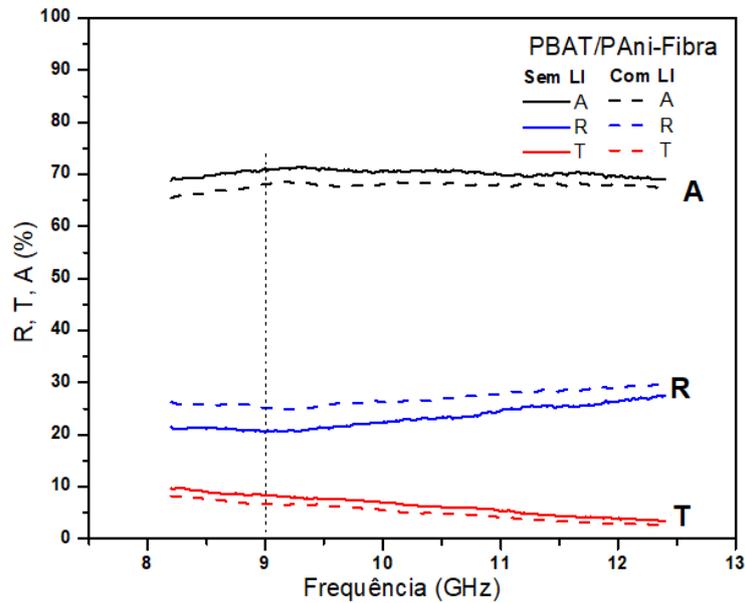


Figura 6.10: Percentual de absorção, reflexão e transmissão da radiação EMI SE para os compósitos à base de PBAT na proporção de 60/40 de PAni/Fibra e PAni/Fibra/LI.

- ✓ Simulação dos valores de refletividade para a espessura de 2mm.

Conforme mostra a Figura 6.11, os melhores valores de RL foram para as amostras de PBAT/PAni-Fibra-LI (90/10) e PBAT/PAni-Fibra (80/20). Conforme mostram os resultados, apenas essas duas composições apresentaram maior percentual de energia absorvida na faixa de frequência entre 8,5GHz e 9,5GHz, exibindo um comportamento ressonante (FOLGUERAS *et al.*, 2010).

Porém, os valores obtidos foram em torno de -2,5 dB, os quais são inferiores à 50% de energia absorvida, sendo considerado um valor inferior ao estabelecido pela literatura para um MARE ideal (≤ 10 dB o que corresponde a 90% de energia absorvida).

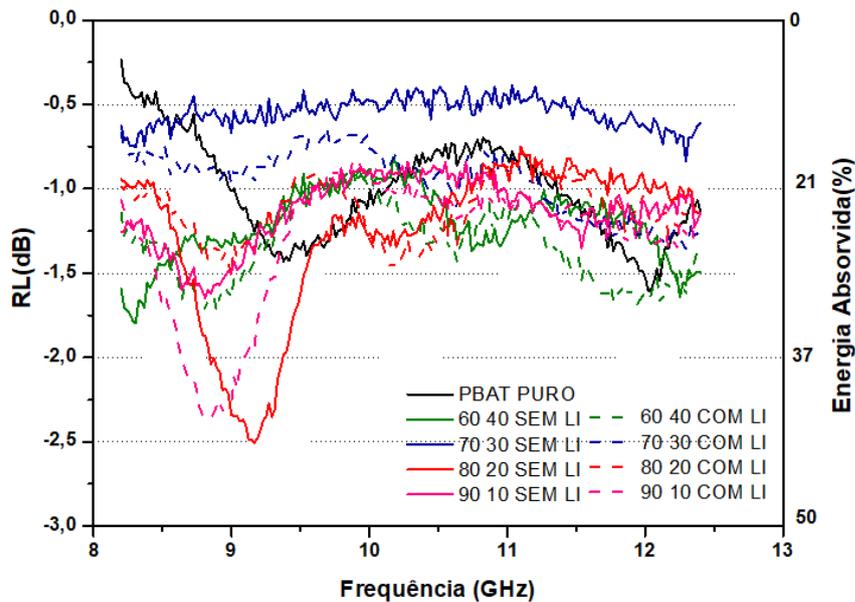


Figura 6.11: Refletividade (RL) para os compósitos à base de PBAT em diferentes teores de PAni/Fibra e PAni-LI-Fibra.

6.4 Conclusões parciais

Com o sistema da polimerização *in situ* da anilina, foram obtidas com sucesso as fibras condutoras constituídas de fibra natural e PAni

A presença de líquido iônico durante a síntese de PAni (PAni-LI) e a fibra híbrida correspondente (PAni-LI-Fibra) resultou em uma condutividade elétrica superior e melhor estabilidade térmica.

A fibra revestida uniformemente com PAni resultou em uma maior condutividade com relação às amostras contendo apenas PAni. Além disso, as amostras de PAni-LI-Fibra geraram maior quantidade residual na análise termogravimétrica, indicando que o revestimento uniforme da PAni na fibra aumenta a estabilidade térmica.

Os compósitos à base de PBAT/PAni-LI-Fibra, apresentaram maior condutividade e melhor resultado de eficiência de blindagem (SE).

O mecanismo de blindagem para todos os compósitos foi principalmente caracterizado pelo processo de absorção, o que é muito interessante tanto para aplicações civis quanto militares. Foi visto que para a faixa de frequência correspondente à banda X, os resultados de perda de refletividade para estes compósitos apresentaram inferiores ao mínimo requerido.

Este trabalho abre novas possibilidades para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis e condutores com aplicações potenciais como antiestático e embalagens de blindagem para dispositivos eletroeletrônicos. Além disso, encontrar novas aplicações para resíduos agrícolas é de grande valia interesse econômico, ecológico e social em todo o mundo.

7 COMPÓSITOS CONDUTORES À BASE DE PVDF-HFP/PANI.DBSA

Este capítulo aborda a polimerização *in situ* de polianilina em PVDF-HFP, na presença dos solventes, dimetilformamida e tolueno.

As propriedades elétricas e eletromagnéticas das amostras preparadas *in situ* e em mistura física em ambos os solventes foram avaliadas.

Em seguida, a escolha do melhor solvente (tolueno) e método de preparação, neste caso, o moinho de bolas.

Posteriormente, a obtenção de amostras em diferentes quantidades de carga condutora no moinho de bolas utilizando amostras preparadas em tolueno.

Mediante a avaliação do método de preparação e tendo se destacado via mistura física (moinho de bolas), foram também preparados compósitos à base de PVDF contendo híbridos de PANi-CNT, de forma a estudar suas propriedades elétricas, de blindagem eletromagnética e sua possível aplicação como material absorvedor de onda eletromagnética.

7.1 Introdução

As misturas poliméricas condutoras constituídas por polianilina (PANi) dispersas em uma matriz polimérica isolante são de grande interesse devido à possibilidade de desenvolvimento de materiais condutores ou semicondutores leves, de baixo custo e processáveis para diversas aplicações importantes. Dentre as diversas aplicações, pode-se citar na área de sensores, diodos emissores de luz, capacitor para armazenamento de energia, descarga eletrostática e materiais de blindagem eletromagnética (SCHETTINI & SOARES, 2011). Um grande número de polímeros tem sido usado como matrizes para preparar misturas à base de PANi (LIAO *et al.*, 2019). Entre eles, o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e seus copolímeros são candidatos interessantes devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e dielétricas. São capazes de cristalizarem-se em diferentes formas, sendo a fase β uma das mais importantes para propriedades elétricas. Copolímeros de PVDF são comumente utilizados, tendo em vista que a copolimerização é feita com objetivo de promover ganho de propriedades ao material. A inserção do hexafluorpropileno (HFP) na copolimerização do PVDF tem como objetivo

conferir ao material ganho de flexibilidade, de acordo com os teores estabelecidos. Além disso, a natureza semi-cristalina do PVDF é interessante, pois a fase cristalina fornece boa estabilidade térmica, enquanto a fase amorfa é responsável pela flexibilidade. A literatura relata alguns estudos relacionados às misturas de PVDF/ PANi preparadas por diferentes procedimentos, incluindo via solução (WANG *et al.*, 2002; MALMONGE *et al.*, 2006 SHEHZAD *et al.*, 2013; SHANG *et al.*, 2013; SAÏDI *et al.*, 2013), co-dissolução (RILEY *et al.*, 2014), via fusão (SOUSA *et al.*, 2017) e polimerização *in situ* de polianilina em PVDF dissolvido em DMF ou também, o PVDF em forma de látex (NEELGUND *et al.*, 2010), além de estudos envolvendo híbridos de polianilina e nanotubos de carbono via solução (CHEN *et al.*, 2007; BORMASHENKO *et al.*, 2004).

Foram encontradas aplicações importantes para copolímeros baseados em PVDF e contendo polímeros intrinsecamente condutores, especialmente a polianilina. Alguns deles incluem o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos à base de PVDF (FABRETTO *et al.*, 2008; FAROOQUI *et al.*, 2018; NATH & KUMAR, 2013) supercapacitores materiais dielétricos para armazenamento de energia (GUAN *et al.*, 2011; SHANG *et al.*, 2013; SHEHZAD *et al.*, 2013). Além disso, estudos envolvendo híbridos de polianilina e nanotubos de carbono também tem se mostrado promissores. O desenvolvimento de materiais de proteção contra interferência eletromagnética baseados em misturas e compósitos poliméricos condutores tem experimentado considerável interesse nas últimas décadas, estimulado pela rápida proliferação de sofisticados dispositivos elétricos e eletrônicos. Materiais constituídos por PANi pura ou compósitos contendo diferentes polímeros também foram investigados com potencial de aplicação para blindagem eletromagnética ou materiais absorvedores de microondas. Esses compósitos exibem considerável eficiência de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE) pelo mecanismo de absorção, que também difundiu a área de aplicação para uso militar, como camuflagem e tecnologia furtiva.

O valor de SE das misturas à base de PANi depende da condutividade da mistura, que por sua vez depende da natureza do polímero isolante usado como matriz, do agente dopante e da metodologia de preparação. Niu (2006) preparou compósitos de PANi / poliacrilato por polimerização *in situ* de anilina na presença de pó de poliacrilato disperso em solução de ácido clorídrico. Com a redopagem com ácido canforsulfônico, foi alcançado valor de EMI SE em torno de 23 dB com 25% de PANi na mistura. O compósito poliuretano / PANi preparado por polimerização *in situ* apresentou EMI SE total em torno de 10 a 15 dB (LAKSHMI *et al.*, 2009). Misturas de poliestireno / PANi preparadas por

polimerização *in situ* de anilina apresentaram atenuação de 8 dB com 20% de PANi dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (GHASEMI & SUNDARARAJ, 2012) ou 7 dB com 10% de PANi dopada com ácido sulfônico de pentadecilfenol (SUDHA & SIVAKALA, 2009). O copolímero de tribloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) carregado com 30% de PANi.DBSA exibiu EMI SE em torno de 35- 40 dB na faixa de microondas de 8 a 12 GHz, usando a abordagem de polimerização *in situ* (MAGIOLI *et al.*, 2012). O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) contendo 20% de PANi.DBSA exibiu EMI SE de cerca de 72 dB usando o procedimento de solução (SUDHA *et al.*, 2009). Apesar da importância das misturas de PVDF/PAni para várias aplicações, existem poucos exemplos na literatura que lidam com o EMI SE dessas misturas. Misturas de PVDF-co-HFP / PANi preparadas por mistura por fusão foram recentemente relatadas por nosso grupo (SOARES *et al.*, 2015). Foi observado um valor EMI SE de cerca de 5 dB para a mistura contendo 30% de PANi.DBSA. Yang *et al.* usaram uma combinação de PANi com ferrita à base de Co_2Fe_4 em compósitos à base de PVDF preparados pela polimerização *in situ* de anilina na presença de uma mistura de CoFe_2O_4 e PVDF na forma de pó disperso em água e observaram uma perda máxima de reflexão de 57,7 dB a 7,6 GHz (YANG *et al.*, 2016). Nenhuma menção foi feita em relação à quantidade de PANi e ferrita na mistura. A polimerização *in situ* da anilina em matrizes termoplásticas isolantes tem sido relatada para proporcionar melhor dispersão de PANi e maior condutividade elétrica quando comparada com o procedimento de mistura por fusão (SOARES & LEYVA, 2007). Por exemplo, a polimerização de anilina na solução de DMF contendo clorofórmio PVDF resultou em compósitos com condutividade elétrica em torno de 0,5 S/cm com 30% de PANi (MALMONGE *et al.*, 2006). Além disso, a utilização de PVDF sob a forma de látex forneceu ao compósito PVDF/PAni cerca de 10^{-4} S / cm com 5% de PANi (NEELGUND *et al.*, 2010). Porém, o método *in situ* que devido à necessidade de manuseio de vários solventes e muito das vezes tóxicos, bem como eficiência em escala de produção, acaba limitando seu uso à nível laboratorial. Misturas utilizando moinho de bolas se torna então um método interessante, por ser prático do ponto de vista industrial, diferentemente do *in situ*. Trabalhos envolvendo espumas de poliuretano, foram desenvolvidos para a preparação de filmes com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Kuang e colaboradores (2016), prepararam espumas à base de poli (ácido láctico) (polímero biodegradável) e nanotubos de carbono para aplicação contra interferência eletromagnética por moinho de bola à

110°C. Os autores avaliaram as propriedades eletromagnéticas e obtiveram um valor de 77 para 10% de nanotubo e uma espessura de 2,5 mm (KUANG *et al.*, 2016).

O objetivo do presente trabalho foi investigar o efeito do procedimento de mistura nas propriedades elétricas e eletromagnéticas de PVDF/PAni dopada com ácido dodecil benzenossulfônico. Para este fim, as misturas foram preparadas por polimerização *in situ* de anilina, na presença de PVDF-HFP e por tecnologia de mistura de pó usando o moinho de bolas. Para a polimerização *in situ*, o dimetil formamida (DMF) e tolueno foram utilizados. O primeiro meio foi capaz de dissolver o PVDF-HFP e o segundo atuou apenas como agente dispersante do pó do PVDF-HFP. O objetivo e a novidade deste estudo é relatar a eficácia do PVDF-HFP como matriz hospedeira para o desenvolvimento de misturas baseadas em PAni com alta condutividade elétrica e excelentes propriedades de atenuação da radiação eletromagnética a partir da mistura física.

Assim, foram também preparados compósitos à base de PVDF-HFP e híbridos de PAni e CNT. O método de preparação utilizado foi por mistura física, uma vez que se mostrou um método favorável de utilização. Foram avaliadas as propriedades elétricas, eletromagnéticas e reológicas destes compósito. Além disso, um estudo teórico do cálculo da espessura ótima para possível aplicação como materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas também foi feito.

Mediante a aplicação das metodologias utilizadas: *in situ* e mistura física (*ball milling*) para a obtenção dos compósitos condutores à base de PAni, foi visto que a mistura física via *ball milling* se mostrou promissora, no que tange suas propriedades condutoras, e também do ponto de vista tecnológico e ambiental, haja vista que este método permite na etapa de mistura, a obtenção de misturas homogêneas apenas por cisalhamento, não havendo a necessidade da presença de solventes e de temperatura.

7.2 Metodologia

7.2.1 Síntese de Polianilina in situ em PVDF-HFP solubilizado em tolueno e dimetilformamida (DMF)

Inicialmente, foi realizada a tentativa de polimerização da polianilina *in situ* utilizando a metodologia da polimerização inversa, porém, as sínteses usando o DMF não polimerizaram, o que resultou em utilizar maior quantidade de água em relação aos solventes.

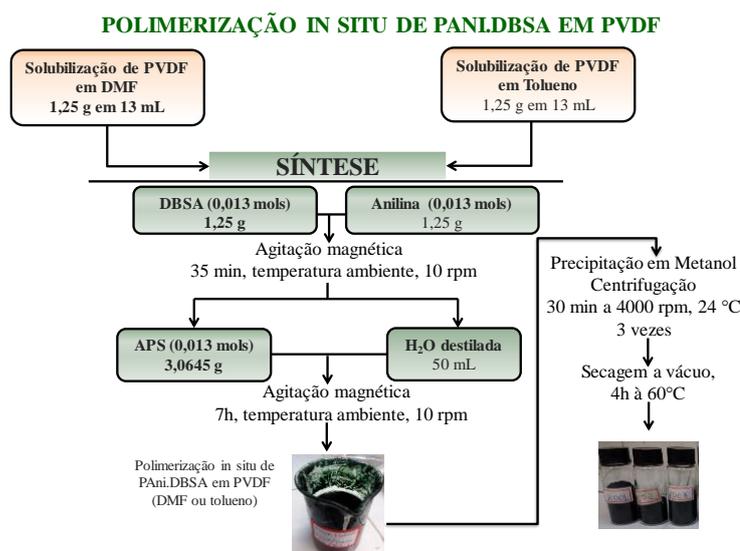


Figura 12: Esquema de polimerização *in situ* de polianilina em PVDF-HFP preparada em DMF e tolueno.

As misturas foram obtidas através da síntese química da polianilina em uma solução de PVDF-HFP, onde foram utilizados dois diferentes solventes: Tolueno e Dimetilformamida.

O PVDF-HFP (1,25g) foi dissolvido/dispersado em 13mL de DMF e toluene. Posteriormente, (0,013 mols – 4,38g) de DBSA foram adicionados sob agitação. A próxima etapa consistiu na adição de anilina (0,013 mols – 1,25g) e posteriormente foi adicionado (0,013 mols – 3,06g) de persulfato de amônio solubilizado em 50 mL de água destilada. A polimerização se deu em temperatura ambiente, e ficou sob agitação durante 7 horas. Após o tempo de reação, a solução foi precipitada em metanol e seca à vácuo por 24 horas à 60°C. As misturas foram compactadas à 60°C e analisadas quanto às suas propriedades elétricas, eletromagnéticas e térmicas.

Seguindo a mesma metodologia acima, foram preparadas sínteses em diferentes proporções de anilina. Posteriormente, as misturas obtidas foram moldadas à compressão nas temperatura de 220°C em forma de discos de 25mm de diâmetro e 1 e 2mm de espessura para a realização das análises.

Tabela 7.1 – Proporções reagentes síntese PANi *in situ* em PVDF-HFP.

PVDF (g)	Anilina (g)	Tolueno (mL)	DBSA (g)	APS (g)	Água (mL)	Rendimento de PANi (%)
1,25	1,25	13	4,38	3,06	50	52%
1,25	0,6	13	2,2	1,5	50	43%
1,25	0,3	13	1,1	0,75	50	25%

7.2.2 Síntese de Polianilina em tolueno (Tol) e dimetilformamida (DMF)

O procedimento se deu na seguinte sequência: Foram adicionados sob agitação, 4,38 gramas de Dodecilbenzenosulfônico (DBSA) em 13ml de tolueno e outra síntese contendo DMF. Em seguida, adicionou-se 1,25 gramas de anilina seguido de 3,06 gramas de Persulfato de amônio (APS) solubilizado em 50ml de água destilada. O tempo reacional foi de 7 horas sob agitação magnética. Após a polimerização, a solução foi precipitada e metanol e seca à vácuo por 24 horas à 60°C.

7.2.3 Síntese de Polianilina pura e *in situ* em CNT

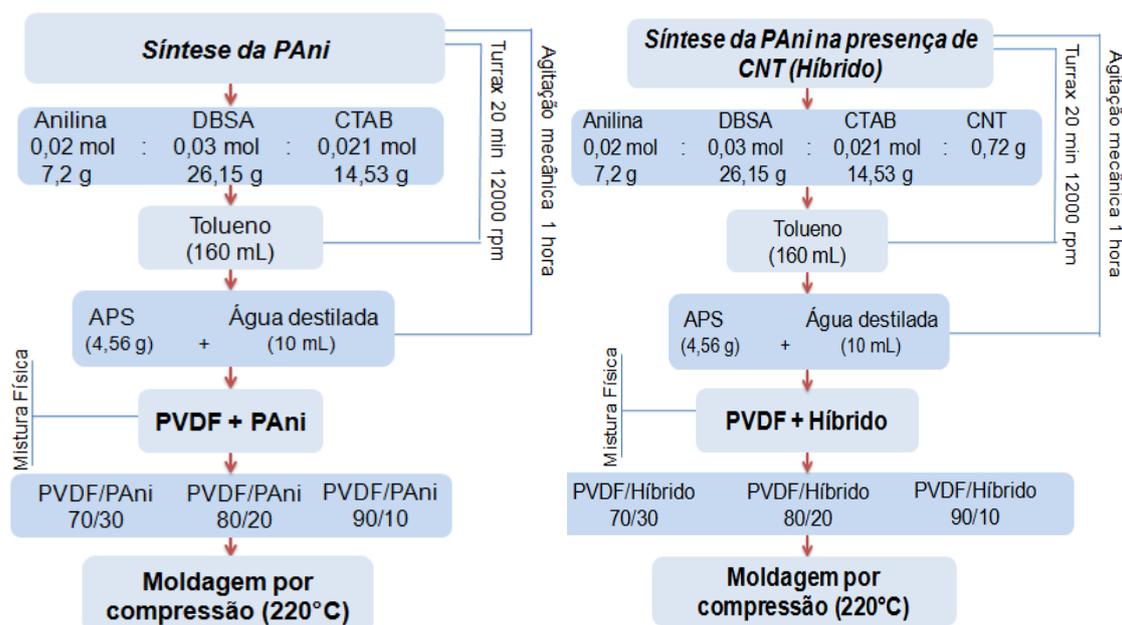


Figura 7.13: Esquema representativo da metodologia para obtenção das misturas PVDF-HFP/PAni com e sem CNT.

Para a síntese pura, foi utilizado (0,08 mol) de anilina, (0,03 mol) de DBSA, (0,021 mol) de CTAB e 160 ml de tolueno como solvente. O iniciador utilizado para a polimerização foi o persulfato de amônio (APS) (0,03 mol) dissolvido em 40 ml de água. O meio reacional ficou sob agitação mecânica durante uma hora e vinte minutos.

Para síntese na presença do CNT, as mesmas condições descritas acima foram estabelecidas, sendo que a adição de CNT foi equivalente a 10% do peso da anilina.

As soluções foram lavadas em metanol, centrifugadas e secas em estufa à vácuo à 60°C por 4 horas.

7.2.4 Preparação das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA via mistura física por Moinho de bolas

- ✓ Para o sistema contendo a PAni.DBSA preparada nos diferentes solventes e PVDF-HFP

As misturas foram preparadas com o auxílio de um moinho de bolas, à temperatura ambiente, durante 5 minutos a uma frequência de 30Hz. A moldagem foi realizada nas temperaturas de 60°C e 220°C, em forma de discos de 25mm de diâmetro e 1 e 2mm de espessura para a realização das análises. As composições de PVDF/PAni.DBSA foram: 90/10, 75/25, 53/47 e 48/52.

- ✓ Para o sistema contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA e PVDF/Híbrido

Para a obtenção dos compósitos, foi utilizada a mesma metodologia descrita no item anterior. Porém, as proporções estabelecidas para a composição de PVDF-HFP/PAni.DBSA foram de 70/30, 80/20, 90/10 e para a composição contendo o híbrido, a quantidade de CNT corresponde à 10% de carga. Logo 3, 2 e 1%, de acordo com as proporções estabelecidas.

7.3 Resultados e Discussão

7.3.1 Sistema contendo PVDF-HFP/PAni: influência dos solventes e do método de preparação

7.3.1.1 Avaliação da condutividade elétrica e Ultra violeta visível (UV-VIS) da síntese de PAni.DBSA *in situ* no PVDF-HFP

A Figura 7.14 mostra as curvas de absorção da síntese *in situ* da PAni.DBSA em PVDF-HFP nos dois solventes: DMF e tolueno. As amostras sintetizadas em tolueno apresentaram picos de absorção em torno de 350nm e 430nm, os quais são atribuídos à transição pólaron $\pi - \pi^*$, a qual está relacionada à extensão da conjugação entre os anéis fenila da cadeia polimérica (anel quinoide Q) (banda de valência à banda de condução) (SCHETTINI, 2011). Além disso, foi verificado um pico de absorção em torno de 708nm, o qual está relacionado à transição eletrônica $\pi - \text{pólaron}$, atribuído à banda polarônica (bipólarons), que favorecem à formação dos transportadores de carga localizados, o que justifica também, ainda que pequena, a diferença de condutividade para a síntese preparada em tolueno, o que indica que a interação desse solvente com o DBSA favorece o aumento e a formação desses transportadores de cargas em relação ao DMF, o qual dependendo de sua quantidade, nas condições de síntese estabelecidas, pode desdopar a PAni (PICCIANI, 2008; CALHEIROS, 2012; OLMEDO *et al.*, 1995, 1997; SAINI *et al.*, 2008, 2009a, 2011).

As amostras sintetizadas e diluídas em DMF, conforme mostram a Figura 7.14, apresentaram picos de absorção bem definidos nos comprimentos de onda em torno de 330nm, relacionados à transição $\pi - \pi^*$, e também em torno de 626nm, atribuído a uma transição excitônica no nitrogênio (MASTERS *et al.*, 1991; MALMONGE *et al.*, 2006). Malmonge e colaboradores obtiveram valores similares no processo de síntese de polianilina não dopada e dopada com TSA na presença de PVDF-HFP (HE *et al.*, 2002; MALMONGE *et al.*, 2006).

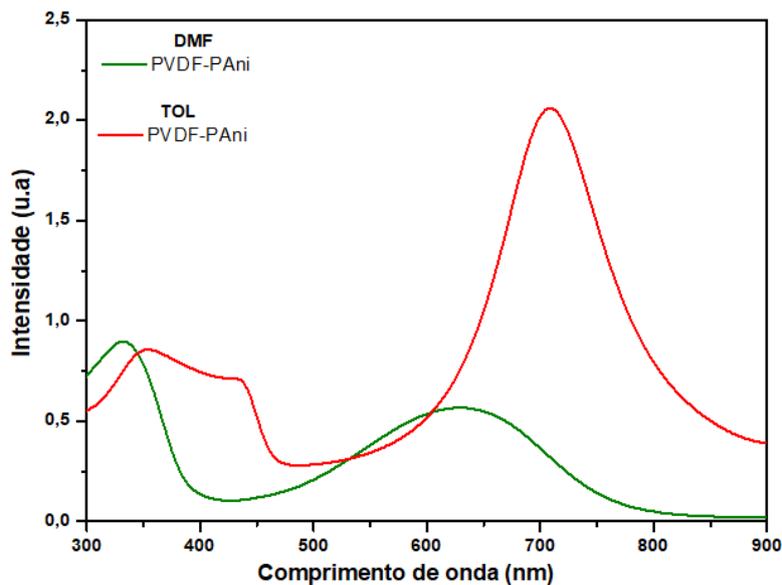


Figura 7.14: Espectro de UV-VIS das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparadas em DMF e tolueno.

A Figura 7.15, mostra as amostras diluídas para análise de UV-VIS, em seus respectivos solventes de síntese, onde onde foi observado que o DMF desdopou a polianilina, apresentando-se na cor azulada.



Figura 7.15: Diluição das amostras de PAni.DBSA *in situ* em PVDF-HFP em tolueno e DMF respectivamente, para análise de UV-VIS.

Devido a esse comportamento, a síntese preparada em DMF, foi diluída também em tolueno para análise de UV-VIS, de forma a verificar a influência da quantidade de DMF na desdopagem da PAni, conforme mostra a Figura 7.16. De acordo com o espectro, pode-se afirmar que dependendo da quantidade de DMF presente na síntese, este poderá atuar como um agente desdopante, o que justificou a não polimerização da polianilina quando a quantidade de DMF foi maior em relação à água, diferentemente do tolueno, que em ambos os casos, ocorreu a síntese, bem como a obtenção da PAni dopada, conforme mostra a Figura 7.17.

Devido à essa menor possibilidade de interação do solvente em favorecer a síntese da PANi, pode -se justificar um valor de condutividade um pouco menor em relação ao tolueno, conforme mostra a tabela Tabela 7.2, tendo em vista que o tolueno favorece a polimerização da PANi e possui boa interação com o ácido protonante utilizado, o DBSA, aumentando a formação dos transportadores de cargas conforme comentado anteriormente.

Tabela 7.2 Influência do solvente na condutividade das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA.

Solvente	PAni (%)	PVDF-HFP (%)	Procedimento	Condutividade
				DC (S/cm) 60°C
Tolueno	52	48	<i>In situ</i>	0.45 ± 0,2
DMF	56	44	<i>In situ</i>	0.21±0,4

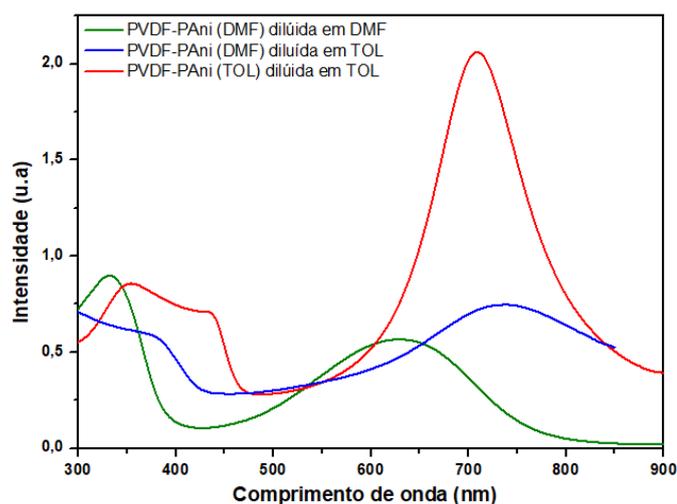


Figura 7.16: Espectro de UV-VIS das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparadas em DMF e tolueno.

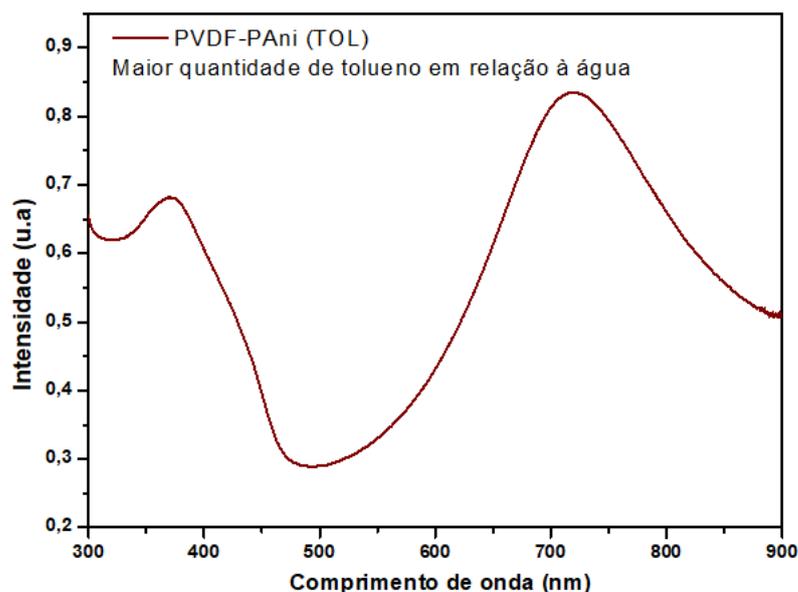


Figura 7.17: Espectro de UV-VIS da mistura *in situ* de PVDF-HFP/ PAni preparadas em tolueno com maior concentração de tolueno em relação à água.

7.3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

- TGA das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparadas em DMF e TOL

O início de perda de massa do PVDF-HFP apresenta-se em torno de 400°C (MALONGE *et al.*, 2010), conforme mostrado na Figura 7.18. É observado um estágio final de perda de massa, em torno de 460°C que é referente à degradação da cadeia polimérica (ZULFIQAR *et al.*, 1994; LANGIANO, 2007; DIAS, 2014), onde ocorre a liberação de hidrogênio (H) e flúor (F) que se reorganizam para formar fluoreto de hidrogênio (HF), trata-se do principal produto do processo. Desta forma, os átomos de carbono (C) tornam-se livres para ligarem entre si, dando origem ao monômero ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$).

Em relação às misturas contendo PAni.DBSA, observa-se um primeiro estágio de perda de massa por volta de 100°C, que é referente à perda de água, e um segundo estágio, em torno de 210 - 350°C, pode ser atribuída ao DBSA (PALANIAPPAN & NARAYANA, 1994; LANGIANO, 2007), que no caso da síntese preparada em DMF, apresentou um perfil de perda de massa maior em relação ao tolueno, o que pode estar relacionado à interação do solvente com o ácido protonante em relação ao tolueno, levando à maior perda de massa, a partir de 350°C, pode-se atribuir à decomposição térmica da cadeia principal da polianilina (ZILBERMAN *et al.*, 1997; LANGIANO,

2007; SINHA *et al.*, 2009; OHLAN *et al.*, 2010; GOMES & OLIVEIRA, 2012; DIAS, 2014).

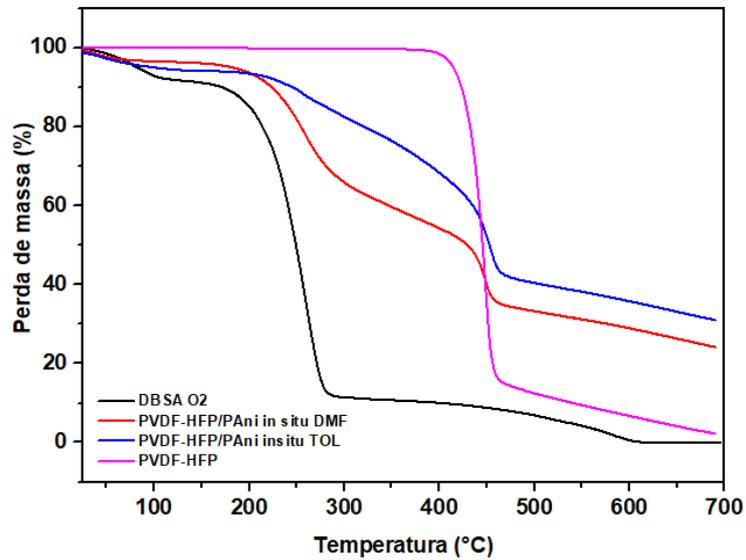


Figura 7.18: Comparativo dos resultados termogravimétricos das polimerizações *in situ* de PVDF-HFP/PAni.DBSA em DMF e TOL.

7.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 7.19, mostra as micrografias das emulsões contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA nos diferentes solventes.

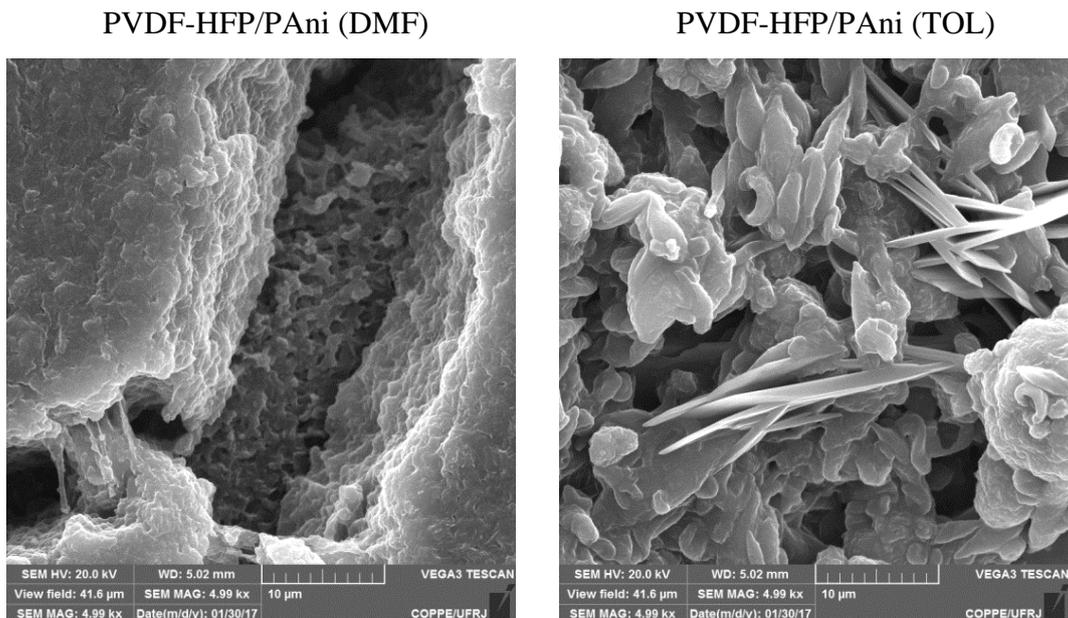


Figura 7.19: Microscopia eletrônica de varredura das misturas em emulsão de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparadas *in situ* em DMF e tolueno, respectivamente.

No caso do tolueno é verificada uma morfologia tubular, semelhante à encontrada por Leyva e colaboradores (2002), essa morfologia facilita a conectividade das partículas condutoras, no caso em questão, o alto valor de condutividade pode estar ligado às altas concentrações de polianilina presentes na mistura e a boa dispersão no meio favorecendo a formação da rede condutora através da conectividade das partículas de polianilina em forma de tubos.

A partir da polimerização *in situ*, foram realizadas misturas físicas contendo PAni.DBSA pura sintetizada nos mesmos solventes usados na síntese *in situ* de forma a comparar a eficiência de sua dispersão no PVDF-HFP pelos dois diferentes métodos e avaliar sua condutividade e suas propriedades eletromagnéticas.

7.3.1.4 Avaliação das propriedades condutoras a partir do método de preparação: *in situ* e mistura física das PAni's sintetizadas em DMF e tolueno

A Tabela 7.3 mostra os valores de condutividade nos diferentes solventes tanto da PAni.DBSA pura quanto na presença do PVDF-HFP via *in situ* e mistura física.

Os valores de condutividade de corrente contínua são referentes aos valores de PAni.DBSA pura e *in situ* no PVDF-HFP, utilizando tolueno e DMF. Também constam na tabela os valores referentes às amostras obtidas pelo processo de mistura física, via moinho de bolas.

Para os valores de condutividade da PAni.DBSA pura, é observado que o tolueno possui maiores valores de condutividade. Com relação à polimerização *in situ* no PVDF-HFP, é visto que, embora o PVDF-HFP não seja solúvel em tolueno, foi possível obter valores maiores de condutividade, com menor percentual de PAni.DBSA obtidos durante a síntese. Tal fato pode ser justificado pela melhor interação do tolueno com a polianilina, e também, conforme visto na análise de UV-VIS, o DMF, dependendo de sua quantidade pode desdopar a polianilina, embora neste caso isso não tenha ocorrido, de acordo com os valores de condutividade, porém, suas interações com a PAni tendem a ser mais fracas quando comparado ao tolueno.

Com relação ao DMF, embora o PVDF-HFP seja solúvel neste solvente, foram observados valores de condutividade menores, embora próximos aos da síntese preparadas com tolueno. Em termos de interação, pelo fato do PVDF-HFP ser solúvel no

DMF, esperava-se maiores valores de condutividade para essa síntese, porém, o que pode ser explicado, é que apesar do PVDF-HFP não ser solúvel em tolueno, a interação entre o tolueno e a polianilina se apresentam melhores. Conforme já estabelecido na literatura, o tolueno é um dos solventes mais usados para a síntese da PAni.DBSA, e isto está relacionado ao favorecimento do transporte das cargas elétricas da PAni, o que pode ser justificado pelos melhores valores de condutividade, mesmo com um teor menor de PAni, como já citado. Outro fator, pode ser a tendência do DMF em desdopar a polianilina, haja vista que, isto depende da quantidade de solvente usado, como também já mencionado, embora para a proporção usada para a realização da síntese, não se observa a desdopagem da polianilina, como foi visto, através dos valores de condutividade, e também pela medição do pH, que foi entre 0 e 1.

Quanto ao método de preparação, é observado as amostras contendo o tolueno, se mostraram mais eficientes, para ambos os métodos, sendo que o método via moinho de bolas apresentou valores de condutividade maiores em relação ao método *in situ*, o que indica que esse favorece a localização da PAni.DBSA na superfície do PVDF-HFP.

Tabela 7.3 – Influência do solvente e do método de preparação na condutividade das misturas contendo VDF-HFP/PAni.DBSA.

Solvente	PAni (%)	PVDF-HFP (%)	Procedimento	Condutividade
				DC (S/cm) 60°C
Tolueno	100	0	-	3.87
	52	48	In situ	0.45 ± 0,2
	52	48	Moinho de bolas	1.23 ± 0,3
DMF	100	0	-	2.41
	56	44	In situ	0.21±0,4
	56	44	Moinho de bolas	0.25±0,02

Desta forma, buscou-se avaliar também a eficiência de blindagem (SE), bem como o comportamento dielétrico das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz, que compreende à banda X.

7.3.1.5 Avaliação do método de preparação: *in situ* e mistura física das PANi's sintetizadas em DMF e tolueno e sua influência nos valores de SE, constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e tan delta

A Figura 7.20, mostra os valores de SE da PANi.DBSA pura. É visto que o solvente exerceu forte influência nos valores de eficiência de blindagem (SE), embora a diferença nos valores de condutividade tenha sido pequena. A PANi.DBSA preparada em tolueno apresentou SE em torno de (-37dB), enquanto que em DMF o valor de SE foi em torno de (-25dB), o que significa uma atenuação da radiação eletromagnética de 99,98% e 99,67%, respectivamente. Essa diferença de SE pode ser justificada pela morfologia tubular obtida na síntese usado com o tolueno, obtida, que como citado anteriormente, tende a facilitar a conectividade das partículas condutoras, favorecendo a formação da rede condutora e alcançando melhores valores de SE. Outra possibilidade, pode estar relacionada com a melhor interação do solvente com o ácido dopante que pode ter favorecido o aumento dos transportadores de carga localizados, e assim, o aumento da eficiência de blindagem (SE).

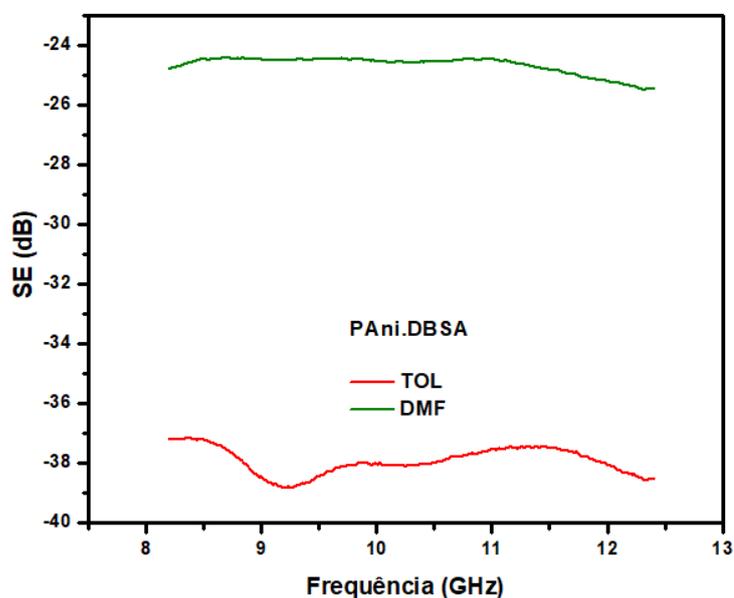


Figura 7.20: Influência do solvente na eficiência de blindagem (SE) da PANi.DBSA.

Foi feito um estudo da influência do tipo de obtenção das misturas por meio do método *in situ* e mistura física nas propriedades de SE, cuja a proporção PVDF-HFP/PAni.DBSA em (DMF) foi de 44/56 e para a de tolueno foi de 48/52.

É verificado que a eficiência de blindagem foi influenciada pelo tipo de solvente usado, onde as amostras contendo o tolueno, se mostraram mais eficientes, em ambos os métodos de obtenção.

Além disso, as amostras preparadas via mistura física (moinho de bolas), apresentaram melhores valores de SE, tal fato, pode estar diretamente ligado à eficiência de mistura física entre a PAni.DBSA e o PVDF-HFP promovida pela alta frequência e cisalhamento que resultou em uma boa dispersão da polianilina no PVDF-HFP, sendo distribuída em toda sua superfície. Esses valores estão em concordância com os valores de condutividade, bem como sua maior contribuição por reflexão, conforme mostrado na Tabela 7.4.

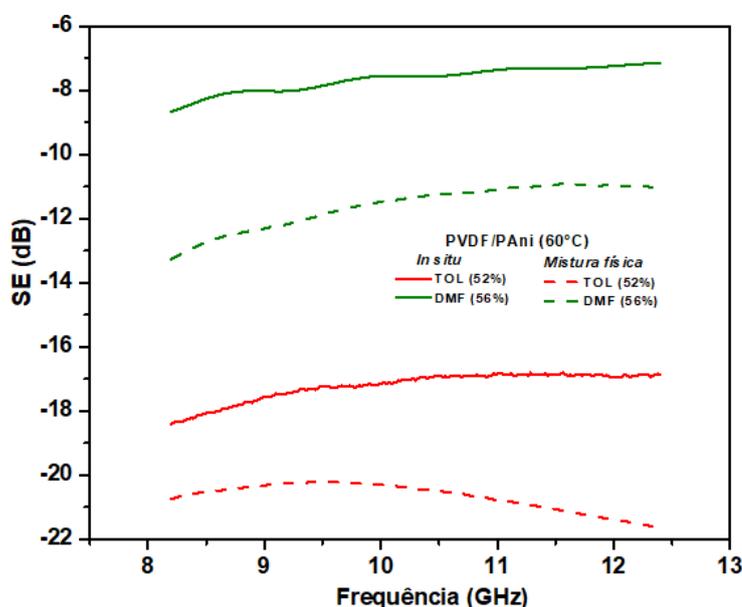


Figura 7.21: Influência do método de obtenção na eficiência de blindagem (SE) das misturas à base de PVDF-HFP/PAni.DBSA preparada nos diferentes solventes.

De acordo com a Tabela 6.3, na frequência de 8,9 GHz, é observada maior contribuição da polianilina em atenuar a radiação por reflexão, em ambas as variáveis: solvente e método de obtenção. Porém, no caso das misturas obtidas via moindo de bolas, a contribuição por reflexão é maior em relação à *in situ*, o que pode ser devido à localização superficial do polímero condutor no PVDF-HFP, o que resulta em uma melhor interação com a radiação eletromagnética por reflexão. Além disso, é observado que o percentual por reflexão é ainda maior para as polianilinas puras, o que resultou em um valor de SE também maior. E no caso das polianilinas puras, este comportamento é o

esperado, uma vez que a polianilina se apresenta sem qualquer influência de uma matriz de caráter isolante.

Em todos os casos, o aumento da eficiência de blindagem seguiu a tendência como aumento dos valores de condutividade, que é um dos tipos de mecanismo de perda dielétrica. A perda por condução elétrica ocorre quando os elétrons, íons ou vazios estão “livres” para se moverem em um meio submetido a um campo elétrico e que também está relacionada diretamente com a permissividade dielétrica bem como com o valor de tan delta, como também observado para o estudo em questão (SAINI & AROR, 2012).

Tabela 7.4 – Percentuais das energias refletidas R(%), transmitidas T(%) e absorvidas A (%) na frequência de 9,0 GHz referente à banda X.

Solvente	Pani.DBSA (%)	PVDF-HFP (%)	Procedimento	R (%)	A (%)	T (%)
	100	-----	Solução	86	14	0,03
Tolueno	52	48	<i>In situ</i>	60	30	10
	52	48	Moinho de bolas	69	30	1.0
	100	-----	Solução	74	26	0,4
DMF	56	44	<i>In situ</i>	53	31	16
	56	44	Moinho de bolas	68	26	6.0

Existem estudos que fazem a correlação entre propriedades dielétricas e resposta de blindagem para vários polímeros condutores, onde mostra claramente que maiores valores de SE, são alcançados à medida que o valor da constante dielétrica complexa também aumenta. Assim, o aumento dos valores das partes reais e imaginárias da permissividade contribui para o aumento de SE (KREMER & SCHÖNHALS, 2003; RIANDE & DIAZALLEJA, 2004; SILLARS, 1937; WAGNER, 1914).

De acordo com o eletromagnetismo clássico, os materiais podem ser caracterizados por sua permissividade dielétrica complexa, que incorpora na parte imaginária a condutividade elétrica. Sendo assim, é justificável que a amostra preparada em tolueno e por moinho de bolas tenha resultado em maior valor de condutividade, pois, conforme resultados obtidos pela permissividade dielétrica, conforme visto na Figura 7.22, é visto que as amostras preparadas com tolueno apresentaram valores de ϵ'' mais

elevados, sendo ainda destacado que a amostra preparada por moinho de bolas possui o maior valor de ϵ'' e também tan delta, cuja fórmula é dada por:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{Eq. 7.1})$$

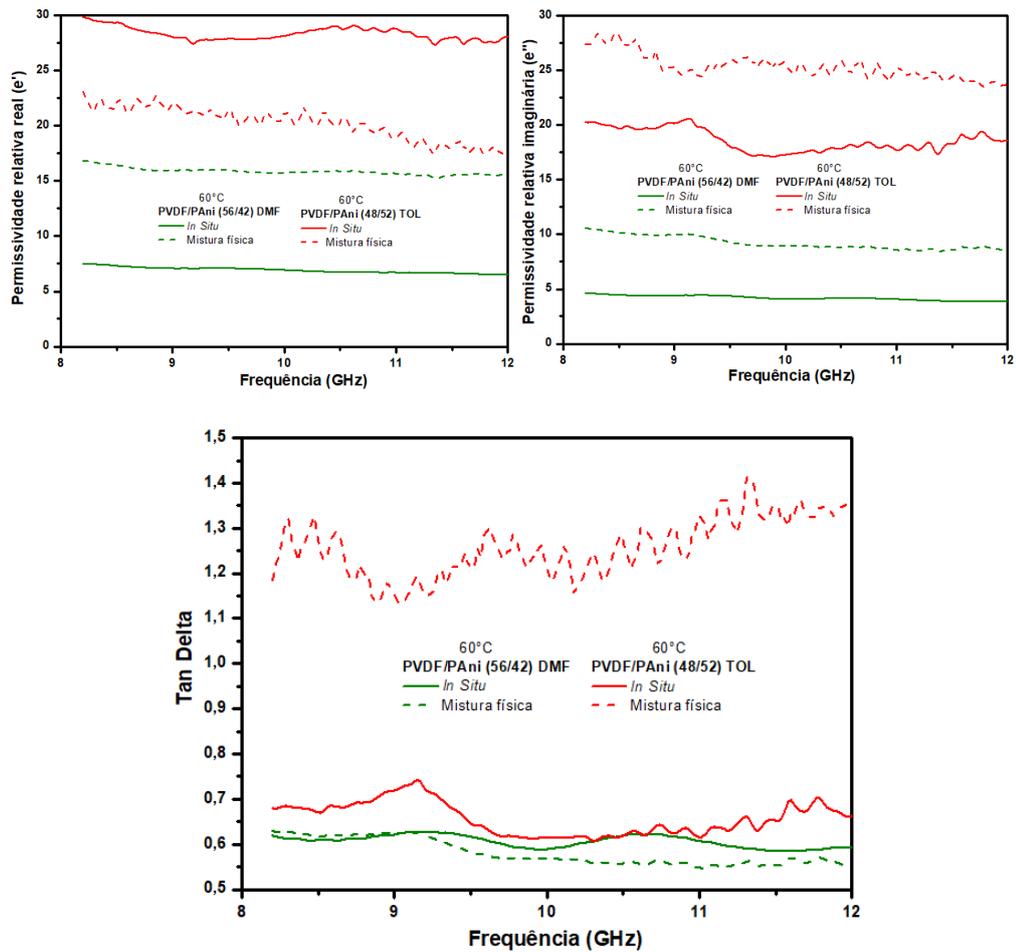


Figura 7.22: Constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e tan delta (δ) das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA *situ* e mistura física em DMF e tolueno.

A partir desses resultados, optou-se por trabalhar apenas com as PAni's preparadas em tolueno, haja vista que em ambos os métodos de preparação, nas condições estabelecidas, esse solvente apresentou melhores propriedades condutoras e eletromagnéticas.

Assim, foram avaliadas as propriedades dielétricas, eficiência de blindagem (SE) e condutividade de ambos os métodos mesmo solvente. Para a proporção PVDF-HFP/PAni (48/52) fez-se um estudo nas temperaturas de prensagem da PAni, à 60°C e também do PVDF-HFP à 220°C.

A utilização de ambas as temperaturas teve por finalidade, estudar como esta variável poderia implicar nas propriedades eletromagnéticas do material, haja vista que para elevados teores de polianilina, a tendência da volatilização do ácido dopante que se encontra próxima a essa temperatura, conforme mostrado pela Figura 7.18 e **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Conforme o esperado, houve uma queda nas propriedades de SE.

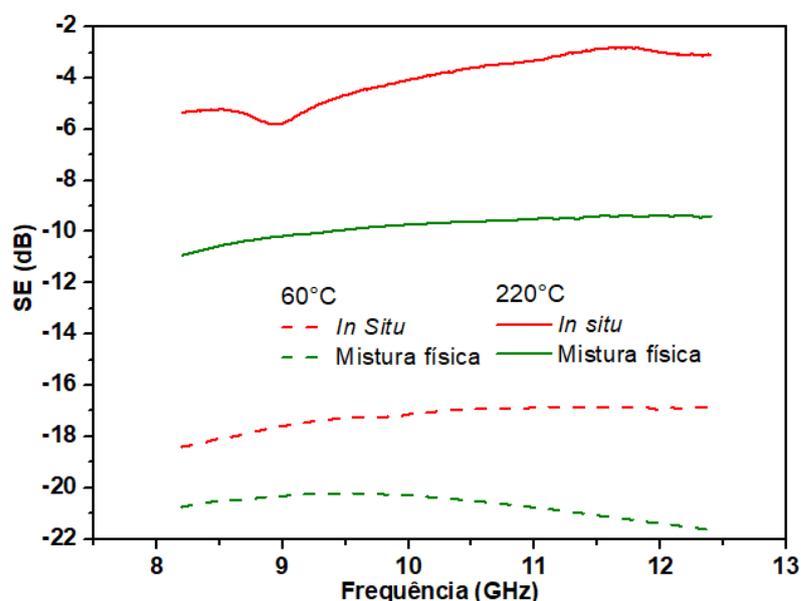


Figura 7.23- Influência da temperatura nos valores de SE de PVDF-HFP/PAni.DBSA (48/52) bem como o método de preparação: *in situ* e mistura física.

7.3.1.6 Avaliação do método de preparação: *in situ* e mistura física das PAni's sintetizadas em tolueno e sua influência nos valores de SE, constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e tan delta

Desta forma, de forma a avaliar o método de preparação para proporções menores de PAni, foram realizadas sínteses de PAni.DBSA *in situ* no PVDF-HFP na

presença do tolueno para diferentes quantidades de anilina, cujas proporções finais das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA foram: 75/25, 57/43, 48/52.

A partir do percentual de PAni obtida *in situ*, foram realizadas as misturas em moinho de bolas nas mesmas proporções das sínteses para fazer um estudo comparativo tanto da eficiência do método de obtenção das misturas nas propriedades condutoras quanto da propriedade da eficiência de blindagem das ondas eletromagnéticas.

Devido ao estudo da variação de menores quantidades de polianilina nas misturas físicas e *in situ*, fez-se necessário trabalhar em faixas de temperaturas correspondentes à temperatura de fusão do PVDF-HFP, o qual passou a atuar como matriz.

Desta forma, foram analisados os valores de condutividade das misturas preparadas *in situ* e misturas físicas na temperatura de 220°C, bem como a eficiência de blindagem à radiação eletromagnética, cujos os valores estão mostrados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Comparativo do método de obtenção dos compósitos condutores para diferentes teores de PAni.DBSA.

PAni (%)	PVDF-HFP (%)	Procedimento	Condutividade
			(S/cm) 220°C
52	48	In situ	0,00053
52	48	Moinho de bolas	0,0030
43	57	In situ	0,03
43	57	Moinho de bolas	0,13
25	75	In situ	0,0095
25	75	Moinho de bolas	0,01
10	90	Moinho de bolas	0,0004

No caso das misturas contendo 52% de PAni.DBSA, como visto na Figura 7.23, os valores de SE foram maiores para o método de mistura física em ambas as temperaturas, em torno de -20dB e -11dB. Porém, apesar do método de mistura física ter

resultado em melhores valores de SE, foi visto que a temperatura atuou negativamente nos valores de SE, o que pode ser explicado pelo fato de a mistura ser majoritariamente composta de PAni.DBSA, e a temperatura de prensagem ter prejudicado suas propriedades condutoras, haja vista que houve uma queda no valor da condutividade, similarmente ao estudo feito por Malmonge e colaboradores (2006), que avaliaram também as misturas de PVDF/PAni e observaram uma diminuição da condutividade para a mistura em relação às temperaturas de 25°C e 70°C.

Conforme mostra a Figura 7.24, para a proporção de 43% de PAni foi visto que neste percentual, a atuação do PVDF como matriz melhorou a interação com a radiação eletromagnética, o que levou a um ganho em torno de -5 dB e -9 dB *in situ* e mistura física, respectivamente quando comparado à 52% de PAni. DBSA. Conforme visto também para a proporção de 25% a mistura física apresentou valores de atenuação melhores em relação à *in situ*. A amostra contendo 10% de PAni apresenta o menor valor de eficiência de blindagem (SE) em torno de (-2 dB) o qual é inferior a 50% de atenuação.

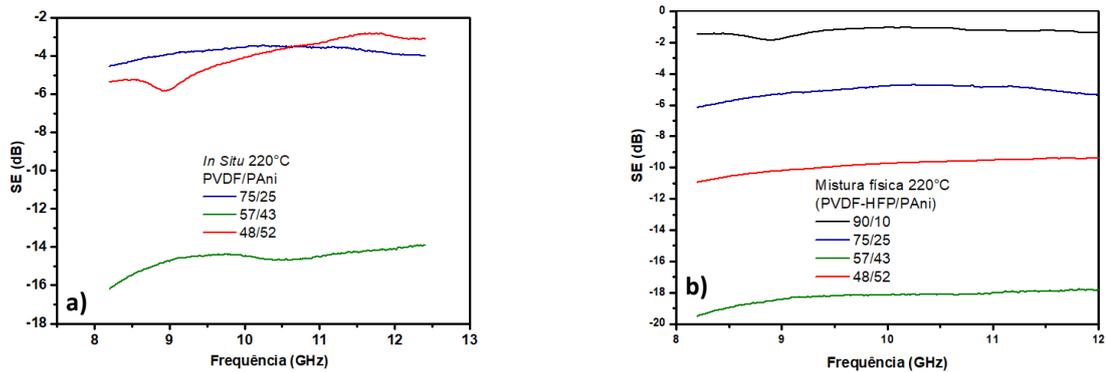


Figura 7.24- Influência do percentual do método de preparação: (a) *in situ* e (b) mistura física das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA na eficiência de blindagem (SE).

Conforme mostram os valores das propriedades dielétricas, na Figura 7.25, os melhores valores obtidos de SE foram para as amostras contendo 43% de PAni, onde os valores obtidos foram de -16 dB e -20 dB, o que corresponde a ~97% e 99% da energia atenuada, respectivamente. Estes valores podem ser justificáveis pelo valor da perda dielétrica ϵ'' e $\tan \delta$, que foram maiores em relação aos demais, o que sugere que a condutividade nessa faixa de frequência está mais alta, que está em concordância com com os valores descritos na Tabela 7.6, das energias dadas em percentuais de R(%), T(%) e A(%), respectivamente. Para tal composição, em ambos os métodos, a maior contribuição foi por reflexão. Ao se comparar as composições de 43% e 25% de

PAni.DBSA, é visto que para a composição de 25%, ocorre uma redução significativa de sua contribuição por reflexão sendo que, no caso da amostra preparada *in situ* é visto maior contribuição por transmissão, enquanto que para a mistura física maiores valores são de absorção, porém, ainda assim, o percentual de transmissão é elevado, o que pode ter resultado na diminuição de SE.

No caso de 10% de PAni.DBSA, os valores de tan delta próximos de zero podem ser justificados com o elevado percentual de transmissão, haja vista que sua contribuição por absorção e reflexão foram bem inferiores aos demais, o que demonstra que estes percentuais de PAni.DBSA na matriz são infecientes, para que o material interaja com a onda eletromagnética e consiga atenuar a radiação eletromagnética via reflexão e/ou absorção, conforme relatado pela literatura, a dependência de maiores percentuais de carga condutora para melhores valores de SE, no caso dos autores citados, as concentrações foram superiores a 20% de carga condutora (TAKA, 1991; COLANERI & SHACKLETTE, 1992; SAINI & AROR, 2012)

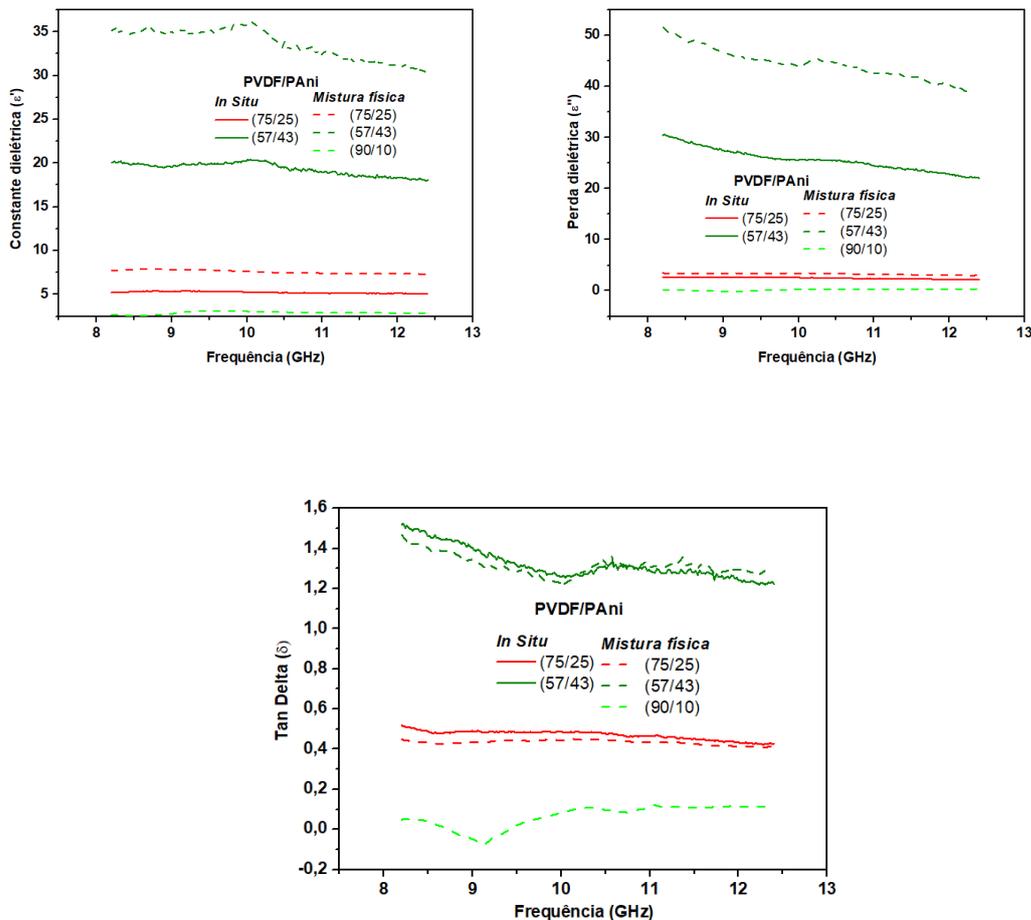


Figura 7.25: Constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') e tan delta (δ) das misturas contendo PVDF-HFP/PAni.DBSA *in situ* e mistura física em tolueno.

Tabela 7.6 – Percentuais das energias refletidas R(%), transmitidas T(%) e absorvidas A (%) na frequência de 9,0 GHz referente à banda X.

PAni (%)	PVDF-HFP (%)	Procedimento	R (%)	T (%)	A (%)
43	57	In situ	63	3	34
43	57	Moinho de bolas	73	2	25
25	75	In situ	21	41	38
25	75	Moinho de bolas	34	30	36
10	90	Moinho de bolas	8	74	18

Além das medidas de SE, foi feita a medida de refletividade dos compósitos obtidos à partir da mistura física, com o intuito de avaliar sua capacidade de atuação como materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas (MARE's).

7.3.1.7 Refletividade (RL) experimental e simulado

Tendo em vista que para este sistema de misturas os valores de SE, a partir de 25% de PAni foram baixos, buscou-se avaliar a possível aplicabilidade deste mesmo material como absorvedor. Desta forma,

✓ Experimental

A espessura das amostras medidas foi de 1mm. É observado que a proporção de PVDF-HFP/PAni.DBSA (90/10) foi a que apresentou ressonância na faixa de frequência entre 8 e 9 GHz e também em 10,5 GHz. Porém, o valor de refletividade mais negativo foi para a faixa de frequência entre 8 e 9 GHz. O valor de refletividade correspondente foi de -4,5 dB, correspondendo a 68% de energia absorvida, conforme mostra a Figura 7.26.

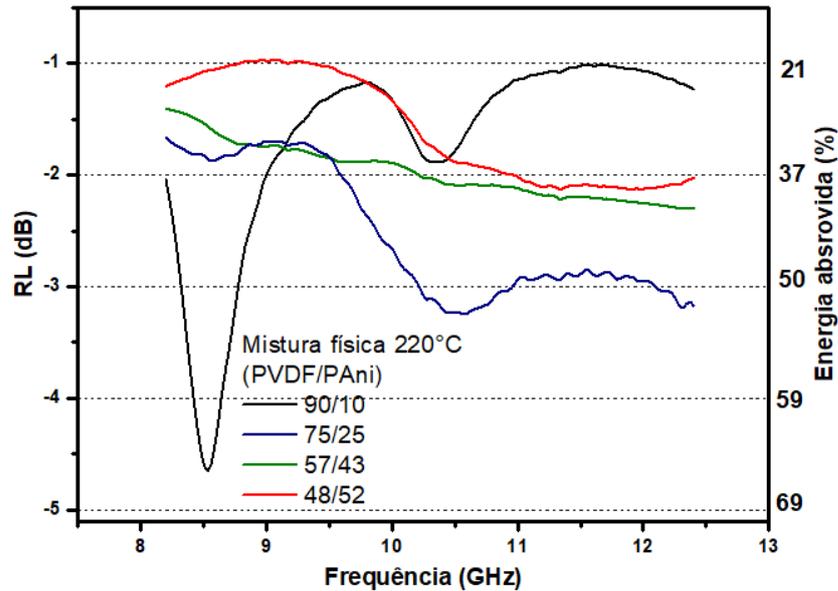


Figura 7.26- Influência do percentual de PANi.DBSA na refletividade (RL) das misturas à base de PVDF-HFP/PAni via moinho de bolas.

- ✓ Simulação da espessura ótima para a obtenção de um MARE eficiente.

A partir dos valores obtidos de permissividades e permeabilidades obtidos do estudo experimental, realizou-se um estudo teórico para simular a espessura ótima para a obtenção do MARE considerado ideal e com melhor desempenho absorvedor.

A amostra estudada foi a de PVDF-HFP/PAni.DBSA (90/10). Foi simulado o comportamento deste material em cinco diferentes espessuras.

São mostradas na Figura 7.27 as curvas referente à cada espessura simulada. É visto que o efeito de ressonância dielétrica, resultante do cancelamento de fases da onda ($\lambda/4$), foi favorecido por duas espessuras o que resultou em valores de RL bem expressivos. Para a espessura de 3 mm é visto que na faixa de frequência entre de 8 e 9 GHz resultou em uma refletividade de -30 dB, o que é equivalente a 99,9% de energia absorvida. Já para a espessura de 5 mm, na faixa de frequência entre 9 e 10 GHz, a refletividade foi em torno de -65 dB o que confere ao material 99,999% de energia absorvida. De acordo com os valores obtidos, o compósito nessa espessura se comporta como absorvedor do tipo banda estreita (D'ALOIA *et al.*, 2014, EUN *et al.*, 2015, THOMASSIN *et al.*, 2013; SILVA, 2015).

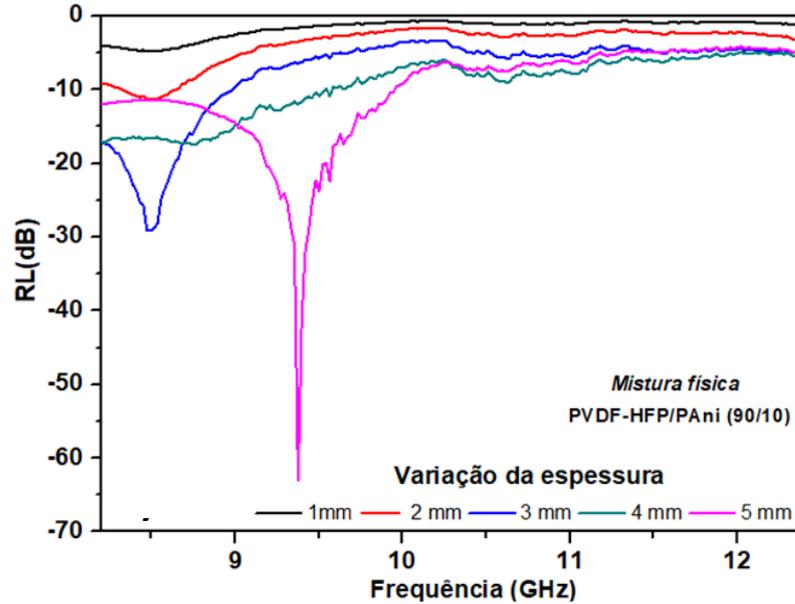


Figura 7.27 – Resultados simulados da espessura ótima do compósito de PVDF-HFP/PAni.DBSA (90/10) para a obtenção de um MARE eficiente na faixa de frequência da banda X.

De uma forma geral, é visto na Tabela 7.2 que apenas a espessura de 5 mm apresentou alteração na frequência máxima de atenuação bem como na intensidade de atenuação, a qual foi bastante expressiva em relação às demais. Para as demais espessuras, as quais são inferiores à 5 mm, a tendência de atenuação máxima de manteve na frequência de 8,2 GHz. Além disso, é visto que para essa composição, amostra de 1 mm de espessura não apresentou o valor de 90% de atenuação em nenhuma das frequências, atingindo o valor máximo de apenas 68%, o que é considerado um valor de energia absorvida baixo para ser usado como MARE.

Tabela 7.7: Valores de atenuação mínima em dB, frequência de ocorrência da máxima atenuação e faixa de frequências com valores de RL igual ou inferior a -10dB, obtidos à partir do parâmetro S11, na banda X.

Espessuras (mm)	Frequência de máxima atenuação (GHz)	Máxima atenuação (dB/%)	Faixa de frequências com atenuação $\geq 90\%$ (-10dB)
1	8,2	-4,5 (~68%)	-
2	8,2	-10 (~90,0%)	8,2 – 9,0
3	8,2	-30 (~99,9%)	8,2 – 9,0
4	8,9	-18 (~97%)	8,2 – 9,2
5	9,4	-60 (99,999)	9,0 - 10

✓ Comparativo dos dados experimentais e simulados.

Os espectros experimental e simulado apresentam boa concordância nas regiões de 8,5-9,5 e 11- 13 GHz. Há maior discrepância nas regiões de frequência entre 8-8,5 e 10-11 GHz. O experimental apresenta uma banda com ponto crítico em torno de 10,5 GHz não bem definida pelo modelo. Porém, os resultados indicam boa relação e viabilidade para aplicação da simulação neste tipo de estudo.

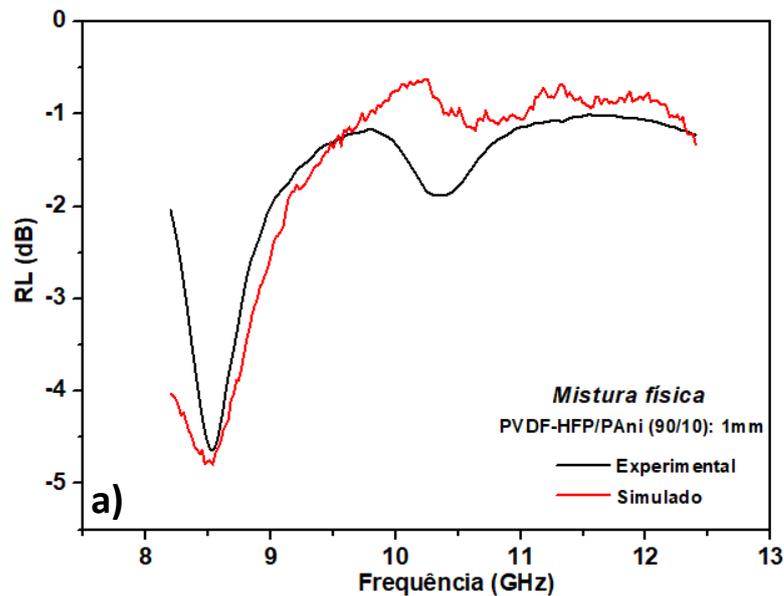
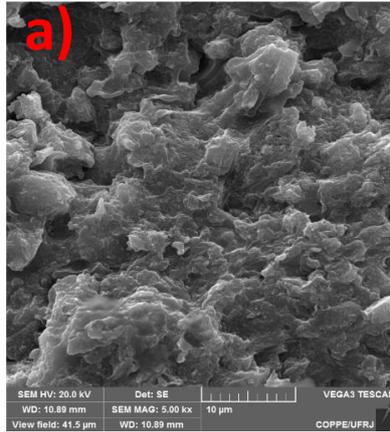


Figura 7.28 – Comparativo do resultado experimental e teórico da espessura ótima do compósito de PVDF-HFP/PAni.DBSA (90/10).

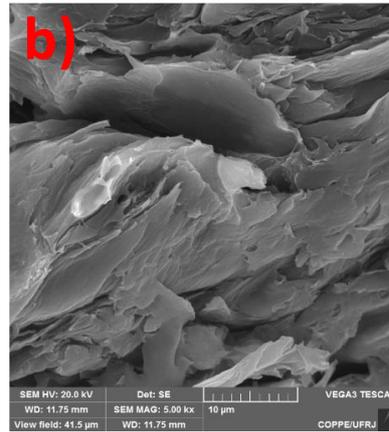
7.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura 7.29. Para as microestruturas preparadas via *in situ* e *in situ*, a morfologia muda consideravelmente.

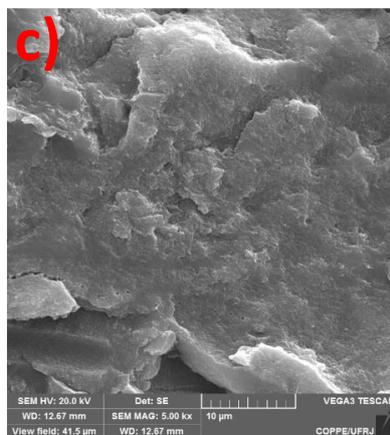
No caso da *in situ* se vê uma morfologia pouco definida. Embora o PVDF não seja solúvel no tolueno, a PAni.DBSA aparenta estar mais confinada no PVDF ao se comparar com a mistura física o que poderia ser o indicativo para menores valores de condutividade.



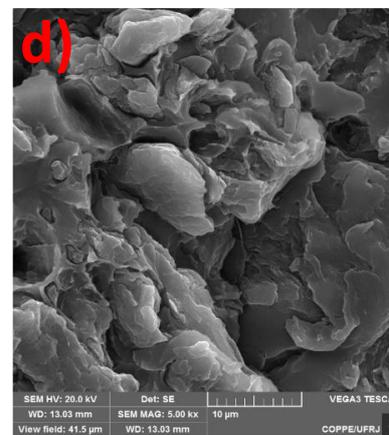
PVDF-HFP/PAni (57/43) In situ



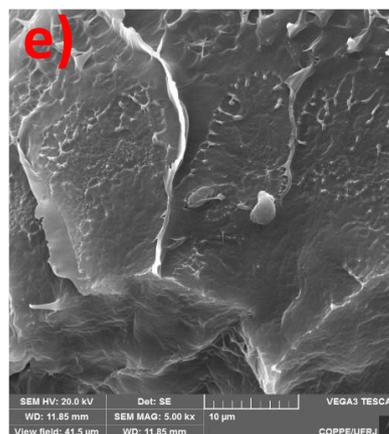
PVDF-HFP/PAni (57/43) MF



PVDF-HFP/PAni (75/25) In situ



PVDF-HFP/PAni (75/25) MF



PVDF-HFP/PAni (90/10) MF

Figura 7.29: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de PVDF_HFP/PAni.DBSA a 220°C, a) *In situ* 57/43, b) Mistura física (57/43), c) *In situ* (75/25), d) Mistura física (75/25), e) Mistura física (90/10).

7.3.2.1 Análise de FTIR

De acordo com os espectros de infravermelho obtidos na Figura 7.30, para as amostras preparadas *in situ* e por mistura física, é visto que a variação de concentração de PANi na mistura exerce grande influência na intensidade das bandas, principalmente para as bandas de absorção em torno de 760 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 975 cm^{-1} e 1379 cm^{-1} (XING, *et al.*, 2012; XING *et al.*, 2013; BORMASHENKO *et al.*, 2004; SARVI *et al.*, 2014), que são características da fase alfa. Porém, com relação ao método de obtenção, moinho de bolas e *in situ*, é observado que em ambos não ocorre uma mudança significativa na intensificação e/ou surgimento de bandas características por exemplo, de fase beta. Porém, para os picos referentes à PANi, cujos comprimentos de onda são em 1580 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , que estão associadas às vibrações do anel aromático e às vibrações dos estiramentos dos anéis quinoides (N=anel no caso), respectivamente são um pouco mais acentuado para a mistura *in situ*, o que pode ter favorecido maior interação química entre os componentes.

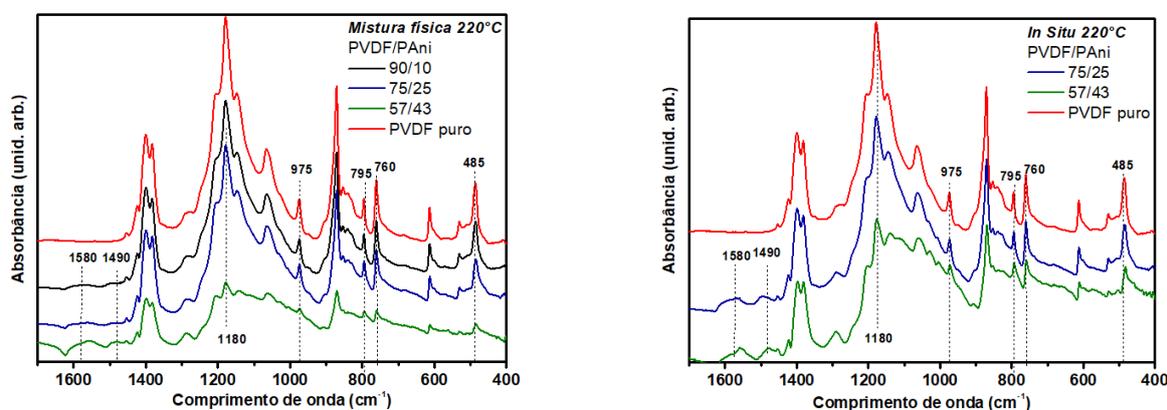


Figura 7.30-Resultados de FTIR das misturas à base de PVDF-HFP/PAni.DBSA *in situ* e via moinho de bolas.

7.3.3 Sistema contendo PVDF-HFP/PAni e PVDF-HFP/Híbrido

As proporções estabelecidas para os compósitos de PVDF-HFP/PAni.DBSA foram de 70/30, 80/20, 90/10 e para a composição contendo o híbrido, a quantidade de CNT corresponde à 10% de carga, logo 3, 2 e 1%, respectivamente.

7.3.3.1 Efeito do CNT nas propriedades elétricas da PAni.DBSA: condutividade (DC) e UV VIS

Os valores de condutividade de corrente contínua (DC) medidos para a polianilina pura e para o híbrido (polianilina/Nanotubos de carbono) são mostrados na tabela 1. Verifica-se que a presença do CNT aumenta consideravelmente o valor de condutividade da PAni.DBSA.

Tabela 7.8: Medidas de condutividade DC da polianilina pura e do híbrido (PAni + CNT).

Amostras	Condutividade (S/cm)
PAni.DBSA	$1,83 \pm 0,2$
PAni.DBSA-CNT	$5,20 \pm 0,05$

Através da análise de UV-VIS, buscou-se confirmar a protonação da PAni.DBSA em ambos os casos, conforme mostra a Figura 7.31-, por volta de 380nm, ambas as amostras apresentam uma absorbância típica da PAni, que é atribuída a transição eletrônica de $\pi-\pi^*$ das unidades benzenóides., 450 nm e 720 nm, os quais correspondem à transição eletrônica π – poláron, atribuída à banda polarônica (polárons localizados) confirmando sua protonação (HOEBEN, JONKHEIJM, MEIJER, 2005).

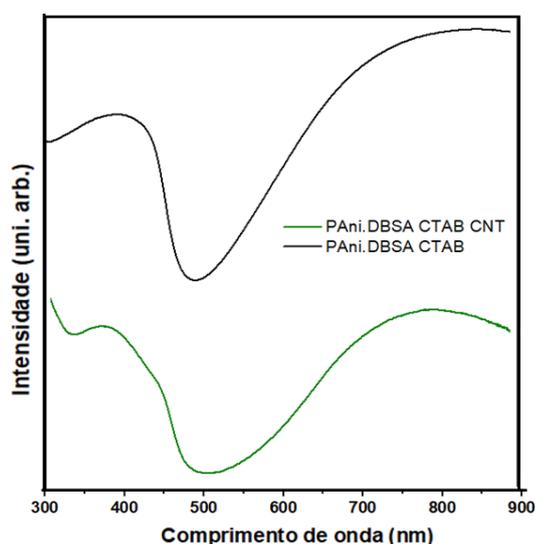


Figura 7.31- Espectro de UV-VIS das misturas de PVDF-HFP/PAni.DBSA.CTAB e PAni.DBSA.CTAB-CNT.

7.3.3.2 Avaliação da condutividade de corrente alternada (AC) dos compósitos

A Figura 7.32-, mostra a influência da PAni.DBSA e do híbrido nos valores de condutividade dos compósitos. De acordo com os resultados é visto que a tendência de aumento de condutividade com o aumento do teor de carga ocorre para todas as concentrações, o que também indica boa dispersão da carga na matriz.

Para a amostra contendo PVDF-HFP/Híbrido (90/10), é verificado um expressivo aumento da condutividade quando comparado à composição PVDF-HFP/PAni.DBSA (90/10), diferente das demais composições que com e sem híbrido, os valores mantiveram a mesma ordem de grandeza. Esses resultados mostram que com 10% do híbrido, o que corresponde a 1% de CNT, ocorreu um aumento de condutividade de duas ordens de grandeza com relação à proporção de PAni pura, o que pode ser explicado pela alta razão de aspecto do nanotubo bem como ao fato da ocorrência da polarização interfacial induzida causando uma melhora nas propriedades dielétricas, conforme observado nos gráficos de ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, promovendo assim, um aumento abrupto na condutividade elétrica sugerindo a formação dos caminhos condutores, conforme reportado na literatura .

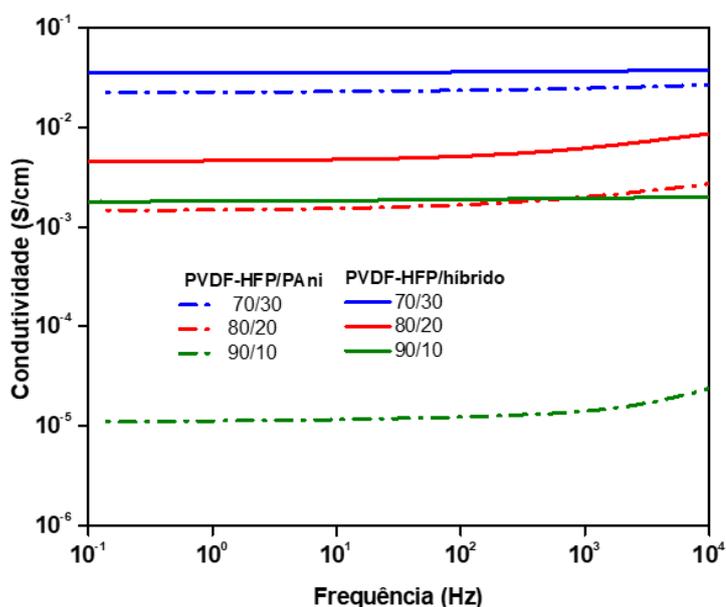


Figura 7.32- Condutividade AC dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbridos de PAni.DBSA/CNT em diferentes proporções.

Os valores de permissividade relativa real (ϵ') e permissividade relativa imaginária (ϵ'') correspondem respectivamente à capacidade de armazenamento e perda

de energia. Sendo assim, ao observar os sistemas PVDF-HFP/PAni.DBSA 90/10 e PVDF-HFP/Híbrido 90/10, são os que apresentam menores valores de permissividade, o que está em concordância com os valores de condutividade, dando-lhes assim um caráter menos permissivo à passagem dos elétrons. Em contrapartida, para os sistemas PVDF-HFP/PAni.DBSA (70/30) e PVDF-HFP/Híbrido (70/30), os valores de permissividade são os maiores, destacando seu caráter condutor superior aos demais.

Desta forma, sendo a $\tan \delta$ a razão existente entre a perda dielétrica e constante dielétrica, onde a perda dielétrica está relacionada com a capacidade do material em dissipar energia, e a constante dielétrica a capacidade do material em armazená-la, a Figura 7.34- mostra os valores de Tan Delta para os compósitos. No caso dos polímeros condutores, interessante, além da polarização induzida por dopagem (que é o caso da PAni), a polarização interfacial induzida por carga também pode contribuir para as propriedades dielétricas. Quando se adiciona uma carga metálica, nanotubos de carbono ou grafite, junto ao polímero condutor como matriz, ocorre uma melhora das propriedades dielétricas. Essa polarização é decorrente da diferença de condutividade elétrica entre o polímero condutor e a “carga metálica”, o que leva à localização de cargas na interface (KREMER & SCHÖNHALS, 2003; RIANDE & DIAZALLEJA, 2004; SILLARS, 1937; WAGNER, 1914). Desta forma, conforme mostram os resultados, maiores valores de $\tan \delta$ são atribuídos à composição de PVDF-HFP/Híbrido 70/30, o que corresponde a dizer que a amostra está mais dissipando energia do que armazenando, estando também em concordância com os valores de condutividade bem como com ϵ'' .

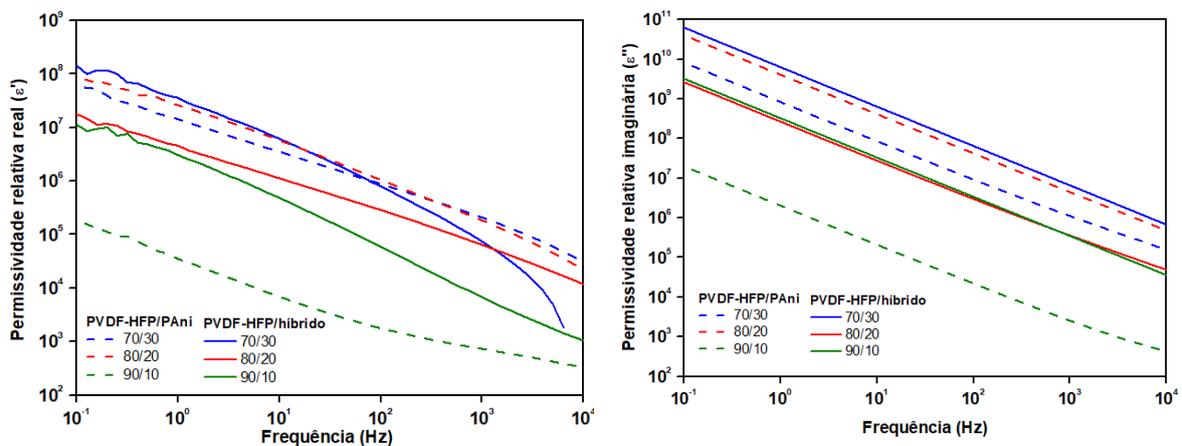


Figura 7.22: Valores da constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (ϵ'') dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT.

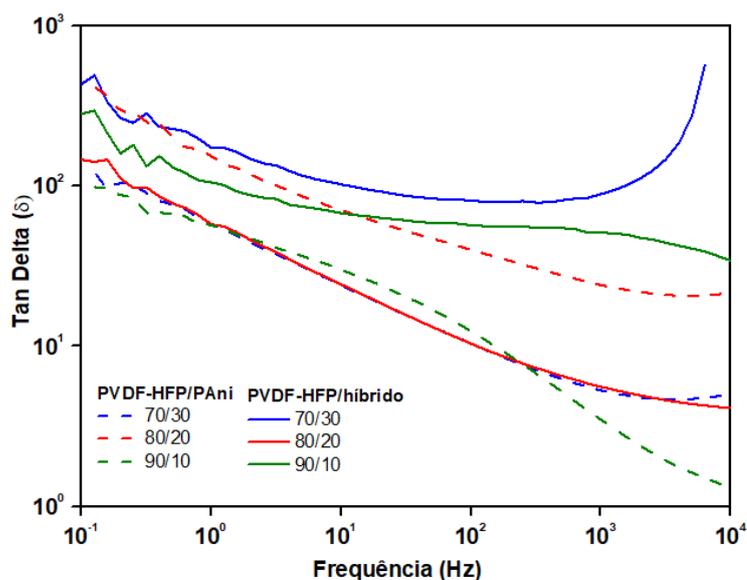


Figura 7.34- Valores de tan delta (δ) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT.

7.3.3.3 Reologia

O estado de dispersão da carga condutora na matriz de PVDF-HFP, principalmente em relação ao CNT, pode ser estimado através de medidas reológicas, as quais foram realizadas dentro da região de viscoelasticidade linear. De acordo com a Figura 7.24, observa-se que todos os compósitos apresentaram um comportamento pseudoplástico em toda a faixa de frequência, ou seja, a viscosidade complexa diminuiu com a frequência.

O PVDF-HFP puro apresentou uma viscosidade na ordem de grandeza de 10^4 Pa.s. Observa-se que a adição de PAni contribuiu significativamente para o aumento da viscosidade, essa característica pode ser atribuída às possíveis interações intermoleculares entre o PVDF-HFP e a PAni, como por exemplo, a boa dispersão dela na matriz de PVDF-HFP.

Quanto ao CNT, conforme esperado, ele promoveu um aumento da viscosidade, devido à formação de uma rede física tridimensional e com isso restringir a mobilidade das cadeias poliméricas, e dificultar sua orientação na direção de fluxo.

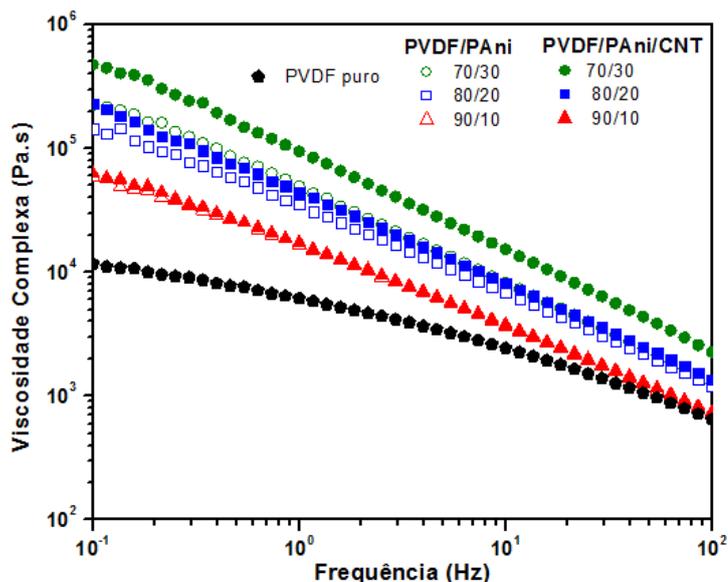


Figura 7.24 - Viscosidade complexa dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT em diferentes teores de carga condutora.

A formação de uma rede tridimensional de CNT no compósito também pode ser estimada a partir do módulo de armazenamento com a frequência. A Figura 7.25 - Figura 7.26 ilustra o módulo de armazenamento em função da frequência para o PVDF-HFP puro e contendo PAni e PAni-CNT. Conforme o esperado, a adição da PAni na mistura promoveu um aumento nos valores de módulos, sendo ainda mais acentuado para as que contêm o CNT. Desta forma, é visto que o CNT promoveu uma rede física tridimensional, aumentando a rigidez do sistema.

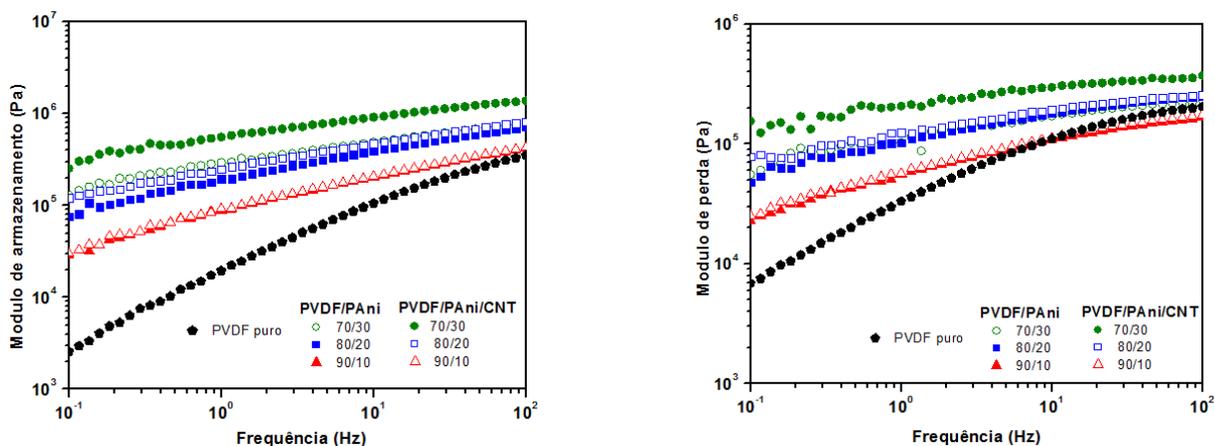


Figura 7.25 - Figura 7.26 Módulo de armazenamento e de perda dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT em diferentes teores de carga condutora.

7.3.3.4 EMI SE, percentuais de reflexão, transmissão e absorção

Conforme os resultados mostrados Figura 7.27, os valores de SE, foram influenciados tanto pelo aumento do teor PANi quanto pela presença do híbrido, os quais favorecem a eficiência de blindagem (SE). Para as amostras contendo 10%, 20% e 30% de PANi.DBSA, os resultados obtidos foram em torno de em torno de (-2dB, -7dB e -17dB) o que corresponde a 30%, 80% e 97% de eficiência de blindagem, respectivamente. Já para as amostras contendo o híbrido, é visto que para 1, 2 e 3% de CNT os valores foram em torno de -4dB, -10dB e -18dB, respectivamente.

A eficiência de blindagem aumenta com o aumento da permissividade dielétrica do material (SAINI & AROR, 2012). Desta forma, é visto que à medida que se aumentou o percentual de PANi.DBSA na matriz, o valor de SE também aumentou (SCHETTINI *et al.*, 2011).

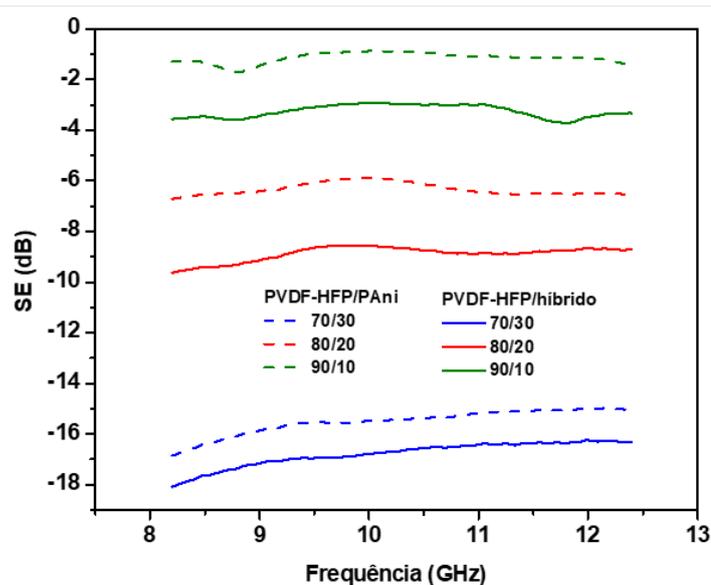


Figura 7.27 - Eficiência de blindagem (SE) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PANi.DBSA pura e híbrido de PANi.DBSA/CNT na faixa de frequência da Banda X.

As propriedades dielétricas dos sistemas poliméricos que contêm dois tipos diferentes de carga condutora dependem não apenas da concentração total da carga condutora, mas também da proporção relativa dos dois tipos de carga e de sua interação mútua, haja vista que pode haver interação física e química entre elas. Essas interações podem ter efeito significativo na capacidade de atenuação da radiação. Como resultado,

o efeito de carga nem sempre é de natureza aditiva. Isso significa que o SE não é diretamente proporcional à concentração total de carga condutora, tendo em vista que poderia ter havido uma fraca dispersão do CNT na PANi, o que neste caso, não foi observado, sendo seguida a tendência de aumento de SE com a concentração de carga (SCHETTINI & SOARES, 2011).

As amostras que apresentaram maiores valores ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$, foram as de proporção PVDF/HFP/PAni.DBSA 70/30 com e sem CNT, respectivamente. Tendo em vista que os resultados de $\tan \delta$, indicam que as amostras possuem maior capacidade em dissipar energia e que para valores de $\tan \delta$ próximos de 1, tanto a condutividade quanto a permissividade e dielétrica devem ser levadas em consideração (SAINI & AROR, 2012), esses valores são esperados, haja vista que apresentaram também maiores valores de condutividade. Além disso, a maior contribuição foi por reflexão, conforme os dados obtidos na Tabela 7.9 (FAEZ *et al.*, 2000; FOLGUERAS, 2005).

Quando se tem a presença de apenas uma carga na matriz, sendo ela, a PANi, é reportado a formação de redes condutoras das partículas. Essa rede condutora formada interage com as radiações eletromagnéticas de alta frequência e limitam sua passagem pela matriz (fenômeno de reflexão ou absorção). Essa interação gera algum tipo de absorção da radiação eletromagnética, o qual é o responsável pela SE.

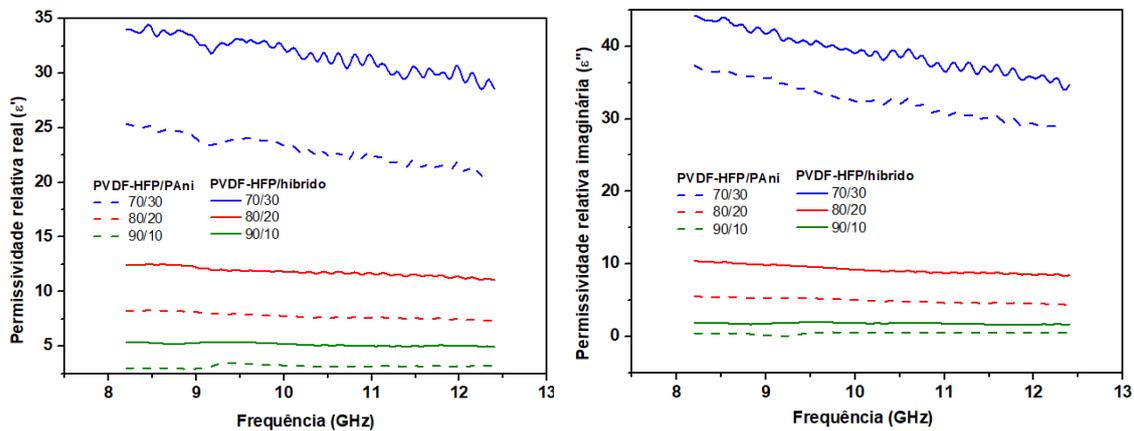


Figura 7.28 - Constante dielétrica (ϵ') e perda dielétrica (ϵ'') dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PANi.DBSA pura e híbrido de PANi.DBSA/CNT na faixa de frequência da Banda X.

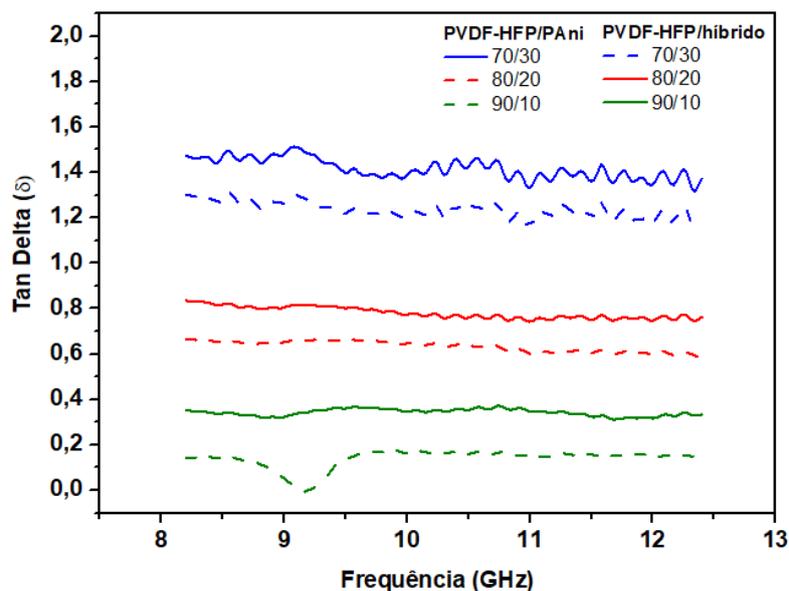


Figura 7.29 - Valores de tan delta (δ) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA.DBSA/CNT na faixa de frequência da Banda X.

A Tabela 7.9 mostra os percentuais de reflexão, transmissão e absorção para as composições de PVDF-HFP/PAni.DBSA com e sem CNT na frequência de 9 GHz. Conforme mostram os resultados, são observados baixos percentuais de transmissão para a composição PVDF-HFP/PAni.DBSA(70/30) e PVDF-HFP/Híbrido (70/30) em torno de 3 e 2%, e predominantemente a contribuição foi por reflexão, para ambas as composições, em torno de 70%.

Já para as composições de PVDF-HFP/PAni.DBSA (80/20) e PVDF-HFP/Híbrido (80/20), é visto que com a presença do híbrido (~2%) a maior contribuição passa a ser por reflexão e não mais por absorção, conforme observado para a proporção PVDF-HFP/PAni.DBSA (80/20).

Enquanto que para a composição 90/10 sem CNT, os valores de transmissão foram 68%, porém, com a inserção de 1% de CNT, foi reduzido para 46%, apresentando um ganho de 10% no percentual de absorção em relação à amostra PVDF-HFP/PAni (90/10) e 12% quanto ao percentual de reflexão. Porém, prevaleceu maior valor de contribuição por transmissão (T%).

Tabela 7.9 – Percentuais de reflexão (PR), transmissão (PT) e absorção (PA) dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni/CNT a 9GHz.

Percentual (%)		R (%)		T (%)		A (%)	
PVDF	Cargas	PAni	Híbrido	PAni	Híbrido	PAni	Híbrido
90	10	8,0	20,0	68	46	24	34
80	20	32	47,0	24	12,0	44	41,0
70	30	72,0	74,0	3,0	2,0	25,0	24

7.3.3.1 Medidas de refletividade (RL)

✓ Simulação

Preliminarmente, foi feita a simulação do comportamento absorvedor dos compósitos na espessura de 2mm, a mesma utilizada para a determinação das propriedades condutoras e medições de SE.

Conforme na Figura 7.30, Foram realizadas simulações de espessuras diferentes para os compósitos com e sem híbrido.

A Figura 7.30 mostra os valores de refletividade para os compósitos com e sem a presença de CNT.

Para a espessura de 2mm , é visto que a composição PVDF-HFP/PAni (90/10) com e sem híbrido, apresentaram banda estreita, sendo a que composição com o híbrido, apresentou dois picos, um em 9 GHz e o outro em 11,5 GHz.

Para a proporção contendo apenas 10% de PAni foi obtido um valor de RL em torno de -11 dB na faixa de frequência próxima a 9 GHz, enquanto que para o compósito contendo 1% de CNT, nesta mesma faixa de frequência o valor de RL foi de -9 dB, o que corresponde à 90% da energia absorvida. Porém, ainda no caso do híbrido, na faixa de frequência entre 10 e 12 GHz, este material conseguiu um percentual de energia absorvida bastante significativo, sendo um valor em torno de -20dB, o que corresponde à 99,9% de energia absorvida. Foi observado em trabalhos do nosso grupo a mesma absorção de banda estreita nesta mesma faixa de frequência, sugerindo assim, que o CNT nesta faixa de frequência possui uma boa interação com a onda eletromagnética, capaz de promover uma atenuação efetiva do material. Porém, não se sabe exatamente qual o tipo de interação está sendo promovida.

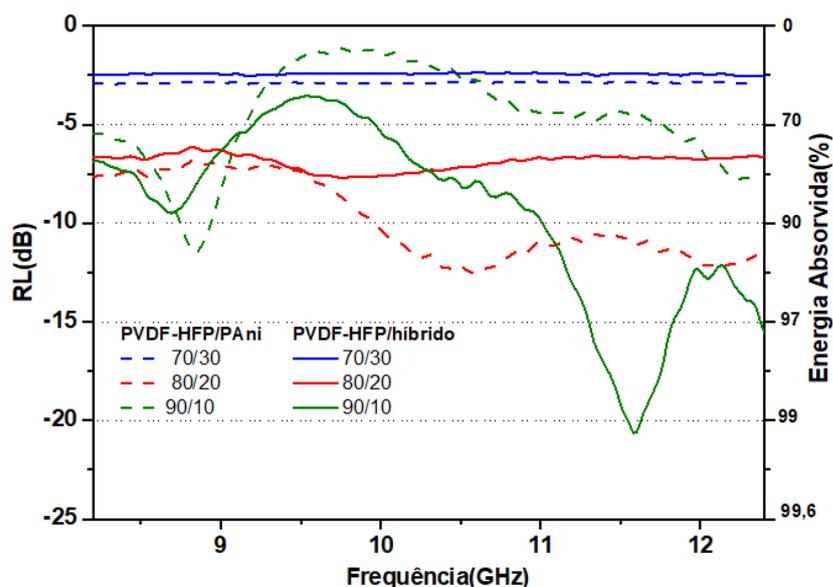


Figura 7.30 – Valores experimentais de refletividade (RL) e o percentual da energia absorvida dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PAni.DBSA pura e híbrido de PAni.DBSA/CNT na faixa de frequência da banda X.

A partir dos valores simulados na espessura de 2 mm, foi também feito o estudo teórico do comportamento das amostras em diferentes espessuras, a partir dos melhores resultados obtidos na simulação anteriormente, sendo eles: PVDF-HFP/PAni (90/10) com e sem híbrido e PVDF-HFP-PAni (80/20). Embora na simulação de 2 mm a proporção 80/20 contendo híbrido tenha apresentado valor inferior a -10dB, foi feita a simulação também para esta proporção de forma a verificar as possibilidade de menores valores de refletividade nas demais espessuras, porém, com os resultados da simulação foi observado o comportamento inverso.

Para a composição (90/10) sem CNT, é observado uma espessura ótima de 3mm, onde o material consegue atenuar em torno de -30 dB, o que corresponde a 99,99%, porém ele atua apenas na faixa de frequência entre 8 e 9 GHz. O mesmo comportamento é observado para as demais espessuras, exceto a de 5mm que compreende a faixa de 9 e 10 GHz, onde seu valor de RL foi de -20 dB, correspondente a 99,0% de energia absorvida.

Para a composição PVDF-HFP/Híbrido (90/10), a espessura de 3mm também se apresentou como a melhor, tendo dois picos de maior intensidade, entre -20dB e -30dB nas frequências de 8,2 GHz e 10 GHz, respectivamente, onde é visto uma absorção mais ampla ao longo da faixa de frequência. A espessura de 2mm, obteve uma refletividade em torno de -23 dB. Para a composição PVDF-HFP/PAni (90/10), as amostras de 3mm e 5mm, bem como a composição PVDF-HFP/Híbrido (90/10) de 2mm e 3mm, apresentaram o efeito de ressonância dielétrica, o qual é atribuído ao cancelamento de

fases da onda ($\lambda/4$), favorecido por essas espessuras (SILVA, 2015). Os CNT's são conhecidos por possuírem bom desempenho de absorção em bandas de alta frequência, porém dependendo de sua espessura conseguem boa absorção em frequências mais baixas (SAVI *et al.*, 2019; DONATI *et al.*, 2019) Desta forma, fazendo um comparativo na faixa de frequência analisada, é observado que com o aumento de 2mm para 3mm, a refletividade diminui em torno de 10 dB.

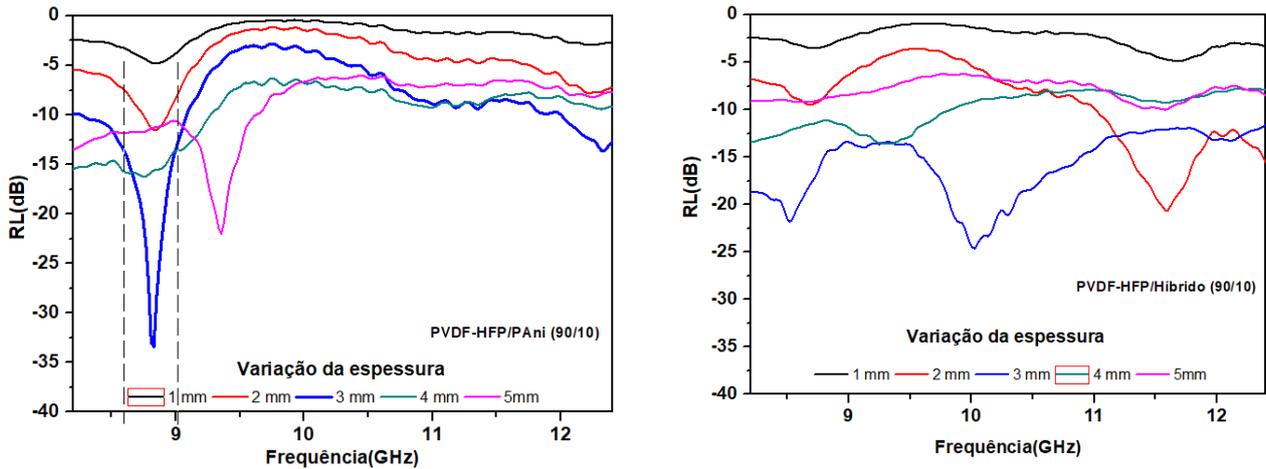


Figura 7.31 – Valores simulados de refletividade (RL) em função da espessura para a composição PVDF-HFP/PAni.DBSA e PVDF-HFP/Híbrido (90/10) na faixa de frequência da banda X.

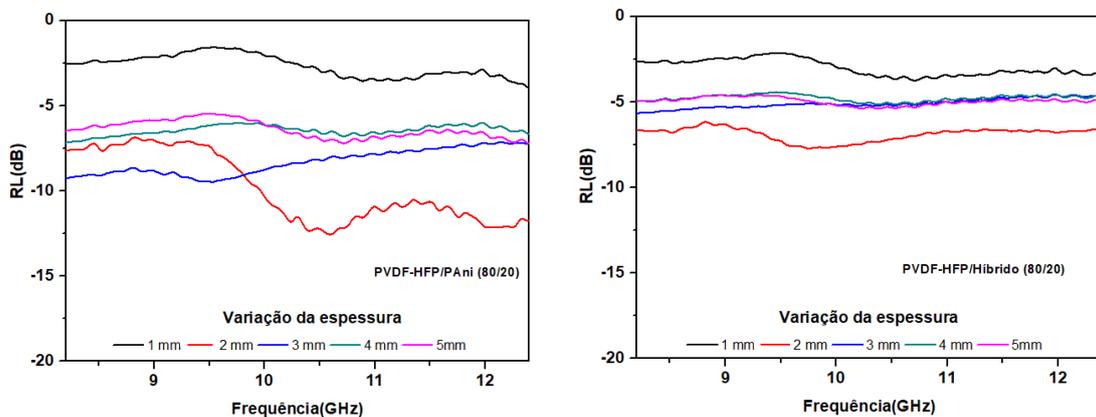


Figura 7.32 – Valores simulados de refletividade (RL) em função da espessura para a composição PVDF-HFP/PAni.DBSA e PVDF-HFP/Híbrido (90/10) na faixa de frequência da banda X.

7.3.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

De acordo com a Figura 7.33, é observado que a partir de 10% de híbrido houve uma diminuição de intensidade de alguns picos os quais são característicos de fase alfa, e não foi observado indução de outras fases, como por exemplo a fase beta para o PVDF-HFP. Porém, duas absorções apareceram nos comprimentos de onda de 1580cm^{-1} e 1490cm^{-1} (TING *et. al.*, 2012), as quais são características da polianilina, que estão associadas às vibrações do anel aromático em torno de 1580cm^{-1} e bandas em torno de 1490cm^{-1} às vibrações dos estiramentos dos anéis quinóides, devido a isso, é visto maior intensidade para a PANi sem a presença do híbrido, embora com relação ao CNT, não se observou um pico característico deste componente, semelhantemente relatado por Ting *et al.* (2012).

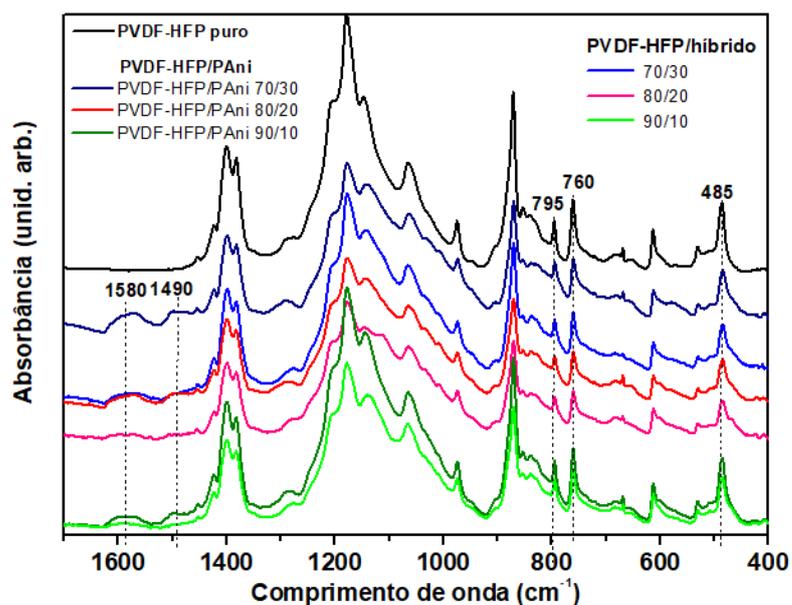


Figura 7.33 - Figura 7.34 Espectroscopia de infravermelho dos compósitos à base PVDF-HFP contendo PANi pura e híbrido de PANi.DBSA/CNT em diferentes teores de carga condutora.

7.4 Conclusões parciais

✓ Conclusões referentes ao sistema PVDF-HFP/PAni: Influência do solvente e do método de preparação:

Os resultados de condutividade bem como de blindagem eletromagnética mostram a influência que o solvente exerce na síntese da PANi.

Conforme discutido mediante análises de UV-VIS, o DMF é um solvente que tende a desdopar a polianilina.

O método de obtenção das misturas influenciou nas propriedades condutoras, haja vista que para o moinho de bolas, a PANi conseguiu maior eficiência de blindagem, principalmente para as amostras preparadas em tolueno se mostrando uma boa ferramenta a ser utilizada, tornando-se viável para o preparo de misturas.

✓ *Conclusões referentes ao sistema PVDF-HFP/PAni: Influência do solvente e do método de preparação:*

Conforme mostrados nos espectros de UV-VIS, a PANi.DBSA preparada com e sem a presença de CNT apresentou absorções referentes ao seu estado dopado, confirmando seus valores de condutividade. Além disso, a síntese de PANi na presença do CNT favoreceu ainda mais o aumento de sua condutividade. O CNT em todas as proporções estabelecidas para obtenção dos compósitos junto à matriz de PVDF-HFP não apresentou valores que indicassem que uma dispersão ineficiente na matriz, sugerindo desta forma que a presença do CTAB pode ter favorecido sua dispersão na PANi.

Quanto aos resultados reológicos, a adição da PANi na mistura, promoveu um aumento nos valores de módulos de armazenamento e de perda, bem como da viscosidade complexa, sendo ainda mais acentuado para amostras contendo CNT. Desta forma, é visto que o CNT promoveu uma rede física tridimensional, aumentando a rigidez do sistema.

Quanto à propriedade de perda por reflexão, os compósitos contendo os híbridos de PANi.DBSA-CNT apresentaram valores significativos com apenas 1% de CNT, obtendo 99,9% de energia absorvida para a espessura de 2mm medida experimentalmente. Enquanto que para as simulações das espessuras, é visto que a composição PVDF-HFP/PAni (90/10) sem a presença do CNT alcançou um valor de RL em torno de -30dB para a espessura de 3mm, o equivalente a 99,99% de energia absorvida.

**CONCLUSÕES, SUGESTÕES E
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Como sugestões, são propostas:

Realizar misturas envolvendo outros polímeros no moinho de bolas e também avaliar sua aplicação como MARE's

- Adicionar cargas magnéticas e estudar as propriedades magnéticas também envolvidas,
- Fazer a simulação das espessuras para diferentes proporções de cargas dielétricas e magnéticas
- E realizar também estudos envolvendo compósitos de multicamadas.

9 REFERÊNCIAS

- AJIT, S., PALANIAPPAN, S., GOPUKUMAR, S., 2013, "Polyaniline binder for functionalized acetylene black: A hybrid material for supercapacitor". In: *Synthetic Metals*. v. 180, pp. 43–48.
- ALBERTON, A.L., 2010, *Estimação de Parâmetros e Planejamento de Experimentos: Estudo de Incertezas e Funções de Informação*. Tese de D.Sc., PEQCOPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BEN AMOR, I., REKIK, H., KADDAMI, H., et al., 2009, "Studies of dielectric relaxation in natural fiber-polymer composites". In: *Journal of Electrostatics*. v. 67, pp. 717–722.
- ARAÚJO, J.R., ADAMO, C.B., DE PAOLI, M.A., 2011, "Conductive composites of polyamide-6 with polyaniline coated vegetal fiber". In: *Chemical Engineering Journal*. v. 174, pp. 425–431.
- AUAD, M.L., RICHARDSON, T., ORTS, W.J., et al., 2011, "Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane". In: *Polymer International*. v. 60, pp. 743–750.
- BACELLAR, R.S., D'ALMEIDA, J.R.M., 2009, "Mechanical properties of pupunha (*Bactris gasipaes*) palm". In: *Chemical Engineering Transactions*. v. 17, pp. 1771–1776.
- BATISTA, K.C., SILVA, D.A.K., COELHO, L.A.F., et al., 2010, "Soil Biodegradation of PHBV/Peach Palm Particles Biocomposites". In: *Journal of Polymers and the Environment*. v. 18, pp. 346–354.
- BHADRA, S., KHASTGIR, D., SINGHA, N.K., et al., 2009. "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline". . 2009. S.l.: s.n.
- BORMASHENKO, Y., POGREB, R., STANEVSKY, O., et al., 2004, "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation". In: *Polymer Testing*. v. 23, pp. 791–796.
- BROŽOVÁ, L., HOLLER, P., KOVÁŘOVÁ, J., et al., 2008, "The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media". In: *Polymer Degradation and Stability*. v. 93, pp. 592–600.
- CALHEIROS, L. F. S. **Síntese de polianilina na presença de líquidos iônicos ou surfactantes e sua dispersão em resina epoxídica**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- CHEN, G.X., LI, Y., SHIMIZU, H., 2007, "Ultrahigh-shear processing for the preparation of polymer/carbon nanotube composites". In: *Carbon*. v. 45, pp. 2334–2340.
- CHU, B., ZHOU, X., REN, K., et al., 2006, "A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed". In: *Science*. v. 313, pp. 334–336.
- CHUNG, D.D.L., 2001, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials". In: *Carbon*. v. 39, pp. 279–285.
- COLANERI, N.F., SHACKLETTE, L.W., 1992, "EMI Shielding Measurements of Conductive Polymer Blends". In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. v. 41, pp. 291–297.
- CORDEIRO, E.P., PITA, V.J.R.R., SOARES, B.G., 2017, "Epoxy–Fiber of Peach Palm

- Trees Composites: The Effect of Composition and Fiber Modification on Mechanical and Dynamic Mechanical Properties". In: *Journal of Polymers and the Environment*. v. 25, pp. 913–924.
- COSTA, L.M.M., BRETAS, R.E.S., FILHO, R.G., 2009, "Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas". In: *Polimeros*. v. 19, pp. 183–189.
- D'ALOIA, A.G., MARRA, F., TAMBURRANO, A., et al., 2014, "Electromagnetic absorbing properties of graphene-polymer composite shields". In: *Carbon*. v. 73, pp. 175–184.
- DA, G., DIAS, C., NÍQUEL, D.E., 2014, "" Júlio de Mesquita Filho ” Departamento de Física e Química Pós-Graduação em Ciência dos Materiais". In:
-)KASAP, S.O., 2006, *Principles of Electronic Materials and Devices*. . Third Ed. New York, Mc Graw Hill.
- DEROUICHE, H., MOHAMED, A.B., 2012, "Structural and microwave dielectric properties of ferroelectric poly(vinylidene difluoride)-polyaniline composite thin films". In: *Thin Solid Films*. v. 526, pp. 274–277.
- DONATI, B., ERAS, N., MELO, E., et al., 2019, "Estudo de Absorvedores de Microondas com Dupla Camada Aplicados na Banda X". In: . pp. 150–153.
- EUN, S.W., CHOI, W.H., JANG, H.K., et al., 2015, "Effect of delamination on the electromagnetic wave absorbing performance of radar absorbing structures". In: *Composites Science and Technology*. v. 116, pp. 18–25.
- FABRETTO, M., VAITHIANATHAN, T., HALL, C., et al., 2008, "Faradaic charge corrected colouration efficiency measurements for electrochromic devices". In: *Electrochimica Acta*. v. 53, pp. 2250–2257.
- FAEZ, R., REZENDE, M.C., MARTIN, I.M., et al., 2000, "Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas". In: *Polímeros*. v. 10, pp. 130–137.
- DE FARIAS, M.A., FARINA, M.Z., PEZZIN, A.P.T., et al., 2009, "Unsaturated polyester composites reinforced with fiber and powder of peach palm: Mechanical characterization and water absorption profile". In: *Materials Science and Engineering C*. v. 29, pp. 510–513.
- FAROOQUI, U. UR R., AHMAD, A.L., HAMEED, N.A., 2018, "Influence of solvent and thickness variation on the performance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer membrane". In: *Journal of Physical Science*. v. 29, pp. 125–132.
- FOLGUERAS, L. DE C., ALVES, M.A., REZENDE, M.C., 2010, "Microwave absorbing paints and sheets based on carbonyl iron and polyaniline: Measurement and simulation of their properties". In: *Journal of Aerospace Technology and Management*. v. 2, pp. 63–70.
- FOLGUERAS, L. DE C., NOHARA, E.L., FAEZ, R., et al., 2007, "Dielectric microwave absorbing material processed by impregnation of carbon fiber fabric with polyaniline". In: *Materials Research*. v. 10, pp. 95–99.
- FOLGUERAS, L.D.C., REZENDE, M.C., 2006, "Processamento de material absorvedor de radiação eletromagnética a partir da impregnação de tecido de fibra de vidro com polímero condutor polianilina". In: *Revista Ciências Exatas, Taubaté*. v. 12, pp. 155–160.
- GHASEMI, H., SUNDARARAJ, U., 2012, "Electrical properties of in situ polymerized polystyrene/polyaniline composites: The effect of feeding ratio". In: *Synthetic Metals*. v. 162, pp. 1177–1183.
- GUAN, F., YANG, L., WANG, J., et al., 2011, "Confined ferroelectric properties in poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-polystyrene graft

- copolymers for electric energy storage applications". In: *Advanced Functional Materials*. v. 21, pp. 3176–3188.
- HAMEED, N., GUO, Q., 2010, "Blend films of natural wool and cellulose prepared from an ionic liquid". In: *Cellulose*. v. 17, pp. 803–813.
- HE, C., TAN, Y., LI, Y., 2002, "Conducting Polyaniline Nanofiber Networks Prepared by the Doping Induction of Camphor Sulfonic Acid". In: . pp. 1–4.
- HEEGER, A.J., 2001, "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials †". In: *The Journal of Physical Chemistry B*. v. 105, pp. 8475–8491.
- HENRIQUE, P., PICCIANI, D.S., 2008, "Desenvolvimento de materiais nanoestruturados a base de polímeros condutores para aplicação em sensores". In: .
- HUANG, L.M., LIAO, W.H., LING, H.C., et al., 2009, "Simultaneous synthesis of polyaniline nanofibers and metal (Ag and Pt) nanoparticles". In: *Materials Chemistry and Physics*. v. 116, pp. 474–478.
- HUO, J., WANG, L., YU, H., 2009, "Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption". In: *Journal of Materials Science*. v. 44, pp. 3917–3927.
- JI, T., TU, R., MU, L., et al., 2018, "Structurally tuning microwave absorption of core/shell structured CNT/polyaniline catalysts for energy efficient saccharide-HMF conversion". In: *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 220, pp. 581–588.
- JIANG, D., MURUGADOSS, V., WANG, Y., et al., 2019, "Electromagnetic Interference Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review". In: *Polymer Reviews*. v. 59, pp. 280–337.
- JIANG, G., HUANG, W., WANG, B., et al., 2012, "The changes of crystalline structure of cellulose during dissolution in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride". In: *Cellulose*. v. 19, pp. 679–685.
- JOSEPH, N., VARGHESE, J., SEBASTIAN, M.T., 2015, "Self assembled polyaniline nanofibers with enhanced electromagnetic shielding properties". In: *RSC Advances*. v. 5, pp. 20459–20466.
- KIJCHAVENGKUL, T., AURAS, R., RUBINO, M., et al., 2008, "Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study". In: *Chemosphere*. v. 71, pp. 942–953.
- KRINICHNYI, V.I., 2014, "Dynamics of spin charge carriers in polyaniline". In: *Applied Physics Reviews*. v. 1, pp. 021305.
- KUANG, T., CHANG, L., CHEN, F., et al., 2016, "Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding". In: *Carbon*. v. 105, pp. 305–313.
- KUMAR, P.A., CHAKRABORTY, S., RAY, M., 2008, "Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber". In: *Chemical Engineering Journal*. v. 141, pp. 130–140.
- LAKSHMI, K., JOHN, H., MATHEW, K.T., et al., 2009, "Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite". In: *Acta Materialia*. v. 57, pp. 371–375.
- LANGIANO, S., 2007, "Estudo das propriedades térmicas e mecânicas de blendas de PVDF/PANI". In: *Aleph*.
- LI, S., CAO, Y., XUE, Z., 1987, "Soluble polyaniline". In: . v. 20, pp. 141–149.
- LIANG, J., GU, Y., BAI, M., et al., 2019, "Electromagnetic shielding property of carbon fiber felt made of different types of short-chopped carbon fibers". In: *Composites Part A*. v. 121, pp. 289–298.

- LIAO, G., LI, Q., XU, Z., 2019, "The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review". In: *Progress in Organic Coatings*. v. 126, pp. 35–43.
- MAGALHÃES, W.L.E., PIANARO, S.A., GRANADO, C.J.F., et al., 2013, "Preparation and characterization of polypropylene/heart-of-peach palm sheath composite". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 127, pp. 1285–1294.
- MAGNETIC, C.M., APPLICATION, S., 2014, "Conducting Multiphase Magnetic Nanocomposites for Microwave Shielding Application". In: *Nanomagnetism*. v. 2, pp. 246–277.
- MALMONGE, L.F., LOPES, G.D.A., LANGIANO, C., et al., 2006, "A new route to obtain PVDF / PANI conducting blends". In: . v. 42, pp. 3108–3113.
- MERLINI, C., BARRA, G.M.O., SCHMITZ, D.P., et al., 2014, "Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil". In: *Polymer Testing*. v. 38, pp. 18–25.
- MERLINI, C., MARIZ, G., BARRA, D.O., et al., 2015, "Electrically conductive polyaniline-coated electrospun poly (vinylidene fluoride) mats". In: . v. 2, pp. 1–6.
- MERLINI, C., PEGORETTI, A., MEDEIROS, T., et al., 2016, "Electrospinning of doped and undoped-polyaniline / poly (vinylidene fluoride) blends". In: . v. 213, pp. 34–41.
- NATH, A.K., KUMAR, A., 2013, "Ionic liquid based polymer electrolyte dispersed with dedoped polyaniline nanorods". In: *Solid State Ionics*. v. 253, pp. 8–17.
- NEELGUND, G.M., BLIZNYUK, V.N., PUD, A.A., et al., 2010, "Formation of nanostructured composites with environmentally-dependent electrical properties based on poly(vinylidene fluoride)-polyaniline core-shell latex system". In: *Polymer*. v. 51, pp. 2000–2006.
- PEREIRA DA SILVA, J.S., FARIAS DA SILVA, J.M., SOARES, B.G., et al., 2017, "Fully biodegradable composites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/peach palm trees fiber". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 129, pp. 117–123.
- PINHO, M. S. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética em matrizes de policloropreno. 2002. 2 v. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002
- PINKERT, A., MARSH, K.N., PANG, S., et al., 2009, "Ionic liquids and their interaction with cellulose". In: *Chemical Reviews*. v. 109, pp. 6712–6728.
- QUINAYA, D.C.P., DA SILVA, E.S., D'ALMEIDA, J.R.M., 2016, "On the Use of Residues from the Sustainable Extraction of Heart of Palm in Agglomerated Panels". In: *Journal of Natural Fibers*. v. 13, pp. 172–177.
- RAQUEZ, J.M., NABAR, Y., NARAYAN, R., et al., 2008, "Novel high-performance talc/poly[(butylene adipate-co-terephthalate hybrid materials)". In: *Macromolecular Materials and Engineering*. v. 293, pp. 310–320.
- RAZAK, S.I.A., RAHMAN, W.A.W.A., HASHIM, S., et al., 2012, "In situ surface modification of natural fiber by conducting polyaniline". In: *Composite Interfaces*. v. 19, pp. 365–376.
- RILEY, J.M., MAZZOLA, F., DENDZIK, M., et al., 2014, "Direct observation of spin-polarized bulk bands in an inversion-symmetric semiconductor". In: *Nature Physics*. v. 10, pp. 835–839.
- SAÏDI, S., BOUZITOUN, M., MANNAÏ, A., et al., 2013, "Effect of PANI rate percentage on morphology, structure and charge transport mechanism in PANI-PVDF composites above percolation threshold". In: *Journal of Physics D: Applied*

Physics. v. 46.

- SAINI, P., AROR, M., 2012, "Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes". In: *New Polymers for Special Applications*.
- SAVI, P., GIORCELLI, M., QUARANTA, S., 2019, "Multi-walled carbon nanotubes composites for microwave absorbing applications". In: *Applied Sciences (Switzerland)*. v. 9, pp. 1–10.
- SCHETTINI, A.R.A., SOARES, B.G., 2011, "Study of microwave absorbing properties of polyaniline/STF conducting composites prepared by in situ polymerization". In: *Macromolecular Symposia*. v. 299–300, pp. 164–174.
- SHANG, J., ZHANG, Y., YU, L., et al., 2013, "Fabrication and enhanced dielectric properties of graphene-polyvinylidene fluoride functional hybrid films with a polyaniline interlayer". In: *Journal of Materials Chemistry A*. v. 1, pp. 884–890.
- SHARMA, A.K., BHARDWAJ, P., SINGH, K.K., et al., 2015, "Improved microwave shielding properties of polyaniline grown over three-dimensional hybrid carbon assemblage substrate". In: *Applied Nanoscience (Switzerland)*. v. 5, pp. 635–644.
- SHEHZAD, K., UL-HAQ, A., AHMAD, S., et al., 2013, "All-organic PANI-DBSA/PVDF dielectric composites with unique electrical properties". In: *Journal of Materials Science*. v. 48, pp. 3737–3744.
- SOARES, B.G., LEYVA, M.E., 2007, "Effect of blend preparation on electrical, dielectric, and dynamical-mechanical properties of conducting polymer blend: SBS triblock copolymer/polyaniline". In: *Macromolecular Materials and Engineering*. v. 292, pp. 354–361.
- SOARES, B.G., PONTES, K., MARINS, J.A., et al., 2015, "Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/polyaniline blends assisted by phosphonium - Based ionic liquid: Dielectric properties and β -phase formation". In: *European Polymer Journal*. v. 73, pp. 65–74.
- SOUSA, E.A., DENIZ, W.D.S., ARLINDO, E.P.S., et al., 2017, "PVDF-PAni blend: a free-standing film with variable electrical resistance". In: *Polymer Bulletin*. v. 74, pp. 1483–1492.
- DE SOUZA, F.G., PAIVA, L.O., MICHEL, R.C., et al., 2011, "Modificação Da Fibra De Coco Com Polianilina E O Seu Uso Como Sensor De Pressão". In: *Polimeros*. v. 21, pp. 39–46.
- SOUZA, F.G., OLIVEIRA, G.E., RODRIGUES, C.H.M., et al., 2009, "Natural brazilian amazonic (curauá) Fibers modified with polyaniline nanoparticles". In: *Macromolecular Materials and Engineering*. v. 294, pp. 484–491.
- STEJSKAL, J., TRCHOVÁ, M., SAPURINA, I., 2005, "Flame-retardant effect of polyaniline coating deposited on cellulose fibers". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 98, pp. 2347–2354.
- SUDHA, J.D., SIVAKALA, S., 2009, "Conducting polystyrene/polyaniline blend through template-assisted emulsion polymerization". In: *Colloid and Polymer Science*. v. 287, pp. 1347–1354.
- SUDHA, J.D., SIVAKALA, S., PRASANTH, R., et al., 2009, "Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties". In: *Composites Science and Technology*. v. 69, pp. 358–364.
- SWATLOSKI, R.P., SPEAR, S.K., HOLBREY, J.D., et al., 2002, "Dissolution of cellulose with ionic liquids". In: *Journal of the American Chemical Society*. v. 124, pp. 4974–4975.
- THOMASSIN, J.M., JÉRÔME, C., PARDOEN, T., et al., 2013, "Polymer/carbon based

- composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials". In: *Materials Science and Engineering R: Reports*. v. 74, pp. 211–232.
- WANG, L.L., TAY, B.K., SEE, K.Y., et al., 2009, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-based materials prepared by screen printing". In: *Carbon*. v. 47, pp. 1905–1910.
- WANG, P., TAN, K.L., KANG, E.T., et al., 2002, "Preparation and characterization of semi-conductive poly(vinylidene fluoride)/polyaniline blends and membranes". In: *Applied Surface Science*. v. 193, pp. 36–45.
- WANG, Y., JING, X., 2005, "Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding". In: *Polymers for Advanced Technologies*. v. 16, pp. 344–351.
- XIAO, H., LU, W., YEH, J., 2009, "Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly (Lactic Acid)/ Poly (Butylene Adipate- co -Terephthalate) Blends". In: .
- XING, S., CHU, Y., SUI, X., et al., 2005, "Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle". In: *Journal of Materials Science*. v. 40, pp. 215–218.
- YANG, C.Y., S, P., HEEGER, A.J., 1993, "Electron d i f f r a c t i o n studies of the s t r u c t u r e of p o l y a n i l i n e - d o d e c y l b e n z e n e s u l f o n a t e". In: . v. 35, pp. 1142–1147.
- YANG, H., HAN, N., LIN, Y., et al., 2016, "Enhanced microwave absorbing properties of PANI/CoFe₂O₄/PVDF composite". In: *RSC Advances*. v. 6, pp. 100585–100589.
- ZHANG, Y., QIU, M., YU, Y., et al., 2017, "A Novel polyaniline-coated bagasse fiber composite with core-shell heterostructure provides effective electromagnetic shielding performance". In: *ACS Applied Materials and Interfaces*. v. 9, pp. 809–818.

APENDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO DOUTORADO

Artigo publicado em periódico internacional

Ketly Pontes, Bluma G. Soares, Guilherme M. O. Barra, and Sebastien Livi. *The Effect of Ionic Liquid on the Development of Polyaniline/Natural Fibers and Biodegradable Conductive Composites Based on Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)*. *Macromolecular Symposia*,. 2018, 380, 1800101.

Trabalhos apresentados em congressos ou eventos científicos

PONTES, K., SOARES, B., G. *Avaliação das propriedades condutoras e de atenuação da radiação eletromagnética das misturas envolvendo PVDF/PMMA/PAni.DBSA a*

partir da polimerização in situ em diferentes solventes. In: 3ª Semana Metalmat - Painel PEMM, 2017. Rio de Janeiro.

PONTES, K., PORTO, J., P., D., SOARES, B., G. *Preparação de compósitos condutores à base de PVDF e híbrido de Polianilina e Nanotubos de carbono para aplicações como absorvedores de ondas eletromagnéticas. In: 4ª Semana Metalmat - Painel PEMM, 2018. Rio de Janeiro.*

PONTES, K., SOARES, B., G. *Avaliação das propriedades condutoras e de atenuação da radiação eletromagnética de misturas à base de PVDF/PAni.DBSA via in situ mistura física. In: V Semana Metalmat – Painel PEMM, 2019. Rio de Janeiro.*

PONTES, K., PORTO, J., P., D., SOARES, B., G. *Estudo das propriedades reológicas e elétricas dos compósitos condutores à base de PVDF e híbrido de Polianilina/CNT. In: V Congresso Brasileiro de Reologia, 2019, Fortaleza-Ceará.*