

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Patricia Cristine Vargas

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO
DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA COM ADITIVOS
CONDUTORES NANOESTRUTURADOS DE
MONTMORILONITA/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO EM
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Florianópolis
2016

Patricia Cristine Vargas

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO
DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA COM ADITIVOS
CONDUTORES NANOESTRUTURADOS DE
MONTMORILONITA/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO EM
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Claudia Merlini

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vargas, Patricia Cristine
DESENVOLVIMENTO DE COMÓSITOS DE POLIURETANO DERIVADO DO
ÓLEO DE MAMONA COM ADITIVOS CONDUTORES NANOSTRUTURADOS DE
MONTMORILONITA/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO EM BLINDAGEM
ELETROMAGNÉTICA / Patricia Cristine Vargas ; orientador,
Guilherme Mariz de Oliveira Barra ; coorientadora, Claudia
Merlini. - Florianópolis, SC, 2016.
131 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Polipirrol. 3.
Montmorilonita. 4. Poliuretano derivado do óleo de mamona.
5. Blindagem eletromagnética. I. Mariz de Oliveira Barra,
Guilherme. II. Merlini, Claudia. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais. IV. Título.

Patricia Cristine Vargas

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO
DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA COM ADITIVOS
CONDUTORES NANOESTRUTURADOS DE
MONTMORILONITA/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO EM
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 25 de fevereiro de 2016.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.
Orientador

Prof. João B. R. Neto, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina/Blumenau

Prof.^a Janaina L. L. Howarth, Dr.^a
Centro Universitário SOCIESC -
UNISOCIESC

Aos meus pais Laercio e Ivanete,
à minha irmã Tatiele e ao meu
amor Mauricio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra pela oportunidade de ser orientada por ele. Ser sua aluna me ensinou muito além de conhecimentos técnicos, com ele aprendi a ser uma pessoa melhor em todos os sentidos. Agradeço pela confiança, paciência, dedicação e incentivo durante esses dois anos. Guiga, você é um exemplo de profissional e de ser humano para os que têm o privilégio que conviver contigo, mais uma vez, obrigada por tudo.

À Prof^a. Dr^a. Claudia Merlini por ter exercitado sua paciência comigo durante esses dois anos. Eu não tenho palavras e nem conseguiria te agradecer por tudo o que fez por mim. Você é uma pessoa maravilhosa e espero poder trabalhar contigo por muito tempo, obrigada por tudo.

À Dr^a Silvia Ramoa, pela disponibilidade e paciência que sempre teve para me ajudar.

Aos colegas e amigos do laboratório pela amizade e pelo ótimo ambiente de trabalho que proporcionaram.

À Prof^a. Dr^a. Bluma Guenther Soares pelo auxílio nas análises realizadas no IMA/UFRJ.

Meu agradecimento especial aos meus pais Laercio e Ivanete por todo amor, educação, compreensão e apoio que sempre me deram. Vocês sempre serão os meus grandes exemplos de vida e se um dia eu conseguir ser metade do que vocês são, serei uma pessoa realizada. Amo muito vocês.

À minha amada irmã e melhor amiga, por existir, Teka, você chegou e deu sentido à minha vida. Obrigada por tudo, te amo infinitamente.

Ao meu amor Mauricio, por apoiar totalmente as minhas decisões, por todos os conselhos e principalmente pela paciência. A minha vida torna-se muito mais leve ao seu lado e te ver todos os dias chegando com um sorriso no rosto acalma meu coração de qualquer angústia. Espero poder te ter comigo pelo resto da vida, te amo demais.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado, especialmente à Maria por me aguentar todos os dias.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Desistir? Eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério. É que tem mais chão nos meus olhos do que cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.

Cora Coralina

RESUMO

Nesta dissertação foram desenvolvidos compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona (PU) com aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol (MMt-PPy) visando à utilização em blindagem eletromagnética. Os aditivos condutores nanoestruturados foram preparados a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol na presença da montmorilonita (MMt) em uma solução aquosa contendo ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) como surfactante. O aditivo condutor nanoestruturado foi incorporado na matriz de PU para a obtenção de compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA. A fim de realizar um estudo comparativo, foram desenvolvidas blindagens de PU contendo como aditivo condutor apenas o polipirrol dopado com DBSA (PPy.DBSA). A morfologia e as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos compósitos foram avaliadas e comparadas com as blindagens contendo apenas PPy.DBSA. Verificou-se que à medida que aumentou-se a concentração mássica do aditivo condutor nanoestruturado, houve um aumento significativo da tensão na ruptura (σ), e do módulo de elasticidade (E) e tenacidade, indicando que o aditivo MMt-PPy.DBSA atuou como agente de reforço. Além disso, verificou-se que a condutividade elétrica apresentou um aumento de até 15 ordens de grandeza com relação ao PU puro, chegando a valores próximos ao do aditivo condutor nanoestruturado puro. Os compósitos também apresentaram atenuação da radiação eletromagnética, sendo que a magnitude da resposta foi influenciada pela fração mássica de MMt-PPy.DBSA e espessura das amostras, chegando-se a um valor máximo de -77 dB para compósitos com 25% m de MMt-PPy.DBSA e 8 mm de espessura. A partir deste estudo foi possível concluir que os compósitos apresentaram melhor dispersão e distribuição do aditivo na matriz de PU, melhores propriedades mecânicas, maiores valores de condutividade elétrica e maior eficiência de blindagem quando comparado às blindagens. Este comportamento está relacionado à morfologia lamelar do aditivo condutor nanoestruturado, que apresenta maior razão de aspecto, possibilitando a formação de uma estrutura intercalada/parcialmente esfoliada, com grande interação entre aditivo e matriz. Desta forma, os compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA desenvolvidos neste trabalho são materiais promissores para serem utilizados na blindagem eletromagnética.

Palavras chave: Polipirrol, montmorilonita, poliuretano derivado do óleo de mamona, blindagem eletromagnética.

ABSTRACT

In this work it was developed polyurethane composites derived from castor oil (PU) with nanostructured conductive additives of montmorillonite/polypyrrole (MMt-PPy) with the purpose of using in electromagnetic shielding. The nanostructured conductive additives were prepared from the oxidative *in situ* polymerization of pyrrole in the presence of montmorillonite (MMt) in an aqueous solution containing dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) as surfactant. Different concentrations of the nanostructured conductive additives were incorporated into polyurethane matrix derived from castor oil (PU), for obtaining composites of PU/MMt-PPy.DBSA. In order to perform a comparative study, PU blends containing neat polypyrrole doped with DBSA (PPy.DBSA) as conductive additive were developed. The morphology and the mechanical, thermal and electrical properties of the composites were evaluated and compared with blends containing neat PPy.DBSA. It was found that when the mass concentration of the nanostructured conductive additive was increased, there was a significant increase in the tensile stress (σ) and modulus of elasticity (E), indicating that the additive MMt-PPy.DBSA acted as a reinforcing agent. Furthermore, it was found that the electrical conductivity increased by up to 14 orders of magnitude, when compared to pure PU, reaching values close to the pure nanostructured conductive additive. The composites also showed attenuation of the electromagnetic radiation, and the magnitude of the response was influenced by the mass fraction of MMt-PPy.DBSA and thickness of the samples, reaching a maximum value of -77 dB for composites containing 25% m MMt-PPy.DBSA and 8 mm of thickness. From this study, it was concluded that the composites showed better distribution and dispersion of the additive in PU matrix, better mechanical properties, higher electrical conductivity values and higher shielding effectiveness when compared to blends. This behavior is related to the lamellar morphology of the nanostructured conductive additive, which has a higher aspect ratio, allowing the formation of an intercalated / partially exfoliated structure with a strong interaction between the additive and matrix. Thus, the composites PU/MMt-PPy.DBSA developed in this study are promising materials for electromagnetic shielding applications.

Keywords: Polypyrrole, montmorillonite, polyurethane derived from castor oil, electromagnetic shielding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da unidade de repetição dos principais polímeros intrinsecamente condutores.....	34
Figura 2 - Faixa de valores de condutividade elétrica de alguns polímeros condutores em comparação às outras classes de materiais.....	35
Figura 3 - Estrutura eletrônica da unidade de repetição do polipirrol no estado: (a) neutro, (b) parcialmente dopado - polaron e (c) completamente dopado – bipolaron.....	36
Figura 4 - Curva de percolação: variação da condutividade elétrica como função da fração mássica do polímero condutor em uma blenda com matriz de polímero isolante. Também estão apresentadas micrografias de MEV-FEG que ilustram a formação dos caminhos condutores em função do aumento da fração mássica de aditivo condutor.....	38
Figura 5 - Efeito da razão de aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação.....	40
Figura 6 - Efeito da concentração de aditivo condutor na condutividade elétrica de misturas de SEBS/FSA e SEBS/PPy. Também são apresentadas as micrografias ópticas de misturas de (A) SEBS/PPy-FSA (10 wt.% de PPy-FSA) e (B) SEBS/PPy (20 wt.% de PPy).....	41
Figura 7 - Relação entre área e volume das três classes de aditivos nanoestruturados: (a) Particulados, (b) Tubulares e (c) Lamelares.....	42
Figura 8 - Representação esquemática da MMT.....	43
Figura 9 - Diferentes tipos de morfologia que podem ser obtidos na síntese do aditivo condutor nanoestruturado MMT-PPy: (a) Fases separadas, (b) Intercalada e (c) Esfoliada.....	44
Figura 10 - Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa in situ do pirrol nas galerias da MMT.....	45
Figura 11 - Representação da reação de síntese de um poliuretano, onde R_1 e R_2 são diferentes grupos orgânicos.....	46
Figura 12 - Estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico, com destaque para os três grupos funcionais.....	47
Figura 13 - Representação da onda eletromagnética.....	48
Figura 14 - Tipos de interação de uma onda eletromagnética incidente em um material.....	49
Figura 15 - Sistema de guia de ondas.....	51
Figura 16 - Ilustração dos parâmetros S (S_{11} , S_{22} , S_{21} e S_{12}).....	51
Figura 17 - Esquema ilustrativo da síntese da MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA.....	56
Figura 18 - Esquema ilustrativo da incorporação dos aditivos condutores (MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA) na matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona.....	57
Figura 19 - Equipamento utilizado para a medida da resistividade pelo método de duas pontas.....	58
Figura 20 - Equipamento utilizado para a medida de condutividade pelo método de quatro pontas.....	59

Figura 21 - Efeito da adição do aditivo condutor MMt-PPy.DBSA e PPy-DBSA na condutividade elétrica das misturas.	65
Figura 22 - Micrografias de MEV-FEG dos aditivos: (a) MMt-PPy.DBSA e (b) PPy.DBSA.	66
Figura 23 - Condutividade elétrica em função da fração mássica de PPy presente no PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA.	67
Figura 24 - Gráfico do logaritmo da condutividade versus o logaritmo de (f - fp): (a) PU/MMt-PPy.DBSA e (b) PU/PPy.DBSA.	68
Figura 25 - Modelo de regressão não linear utilizando a função exponencial para o cálculo do limiar de percolação para: (a) compósitos e (b) blendas com 5, 10, 15, 20 e 25% em massa de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.	70
Figura 26 - Micrografias de MEV: (a) PU puro; PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (b) 5% m, (c) 15% m, (d) 25% m e PU/PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor (e) 5% m, (f) 15% m, (g) 25% m.	72
Figura 27 - Micrografias de MEV-FEG: PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (a) 5% m, (b) 15% m, (c) 25% m e PU/PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor (d) 5% m, (e) 15% m, (f) 25% m.	73
Figura 28 - Micrografias de TEM do aditivo condutor nanoestruturado.	74
Figura 29 - Micrografias de TEM dos compósitos com (a) 5% m, (b) 15% m e (c) 25% m de MMt-PPy.DBSA e para as blendas com (d) 5% m, (e) 15% m e (f) 25% m de PPy.DBSA.	75
Figura 30 - Micrografias de TEM dos compósitos com (a) 5% m, (b) 15% m e (c) 25% m de MMt-PPy.DBSA e para as blendas com (d) 5% m, (e) 15% m e (f) 25% m de PPy.DBSA em maiores aumentos.	76
Figura 31 - Difractogramas de DRX: (a) MMt, (b) MMt-PPy.DBSA, PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (c) 5% m, (d) 20% m.	77
Figura 32 - Espectros de FTIR: (a) PU puro e compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA e (b) PU puro e blendas de PU/PPy.DBSA.	79
Figura 33 - Deconvolução das bandas de deformação de C=O: (a) PU puro, PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (b) 5% m, (c) 15% m, (d) 25% m e PU/PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor de: (e) 5% m, (f) 15% m, (g) 25% m.	80
Figura 34 - Curvas de (a) TGA e (b) DrTG da MMt, PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA.	82
Figura 35 - Curvas de (a) TGA e (b) DrTG do PU puro e compósitos com 5, 15 e 25% m de aditivo condutor nanoestruturado.	83
Figura 36 - Curvas de (a) TGA e (b) DrTG do PU puro e blendas com 5, 15 e 25% m de aditivo condutor.	84
Figura 37 - Curvas representativas de tensão versus deformação: (a) PU puro e PU/MMt-PPy.DBSA com 5, 10 e 15% m de aditivo condutor nanoestruturado e (b) PU puro e PU/PPy.DBSA com 5, 10 e 15% m de aditivo condutor.	87

Figura 38 - Curvas de DMA apresentando o módulo de armazenamento em função da temperatura para o PU puro, PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA com 5, 15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.	90
Figura 39 - Curvas de DMA apresentando a tangente de perda em função da temperatura para o PU puro, PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA com 5, 15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.	91
Figura 40 - Eficiência de blindagem em função da frequência para o PU puro e compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.	94
Figura 41 - Eficiência de blindagem em função da frequência para o PU puro e blindas com 5, 10, 15, 20 e 25% m de PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.	95
Figura 42 - Eficiência de blindagem em função da concentração mássica de aditivos condutores para (a) compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e (b) blindas com 5, 10, 15, 20 e 25% m de PPy.DBSA nas frequências de 8,2, 10,0 e 12,4 GHz.	98
Figura 43 - Contribuição da absorção e reflexão na EB_{Total} média para compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.	100
Figura 44 - Contribuição da absorção e reflexão na EB_{Total} média para blindas com 5, 10, 15, 20 e 25% m de PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.	101
Figura 45 - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência dos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com espessura de 2 mm.	103
Figura 46 - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência das blindas de PU/PPy.DBSA com espessura de 2 mm.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre eficiência de blindagem em decibéis e porcentagem de energia atenuada.	53
Tabela 2 - Características do poliuretano derivado do óleo de mamona.	55
Tabela 3 - Valores dos limiares de percolação e expoente crítico para compósitos e blendas.	69
Tabela 4 – Bandas referentes à C=O livre (P_1) e ligada (P_2), valores das áreas normalizadas da banda de C=O livre (A_1) e ligada (A_2) e razão entre as áreas da banda de C=O ligada e livre ($I_{A2/A1}$).....	81
Tabela 5 - Principais estágios envolvidos na degradação do PU puro, compósitos e blendas.	85
Tabela 6 - Propriedades de tração do PU puro, compósitos e blendas.	87
Tabela 7 - Eficiência de blindagem total para o PU puro, compósitos e blendas com diferentes concentrações mássicas de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA e espessuras de 2, 5 e 8 mm.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflexão total atenuada
BET	Método de Stephen, Paul Hugh Emmett e Edward Teller
CHN	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DRX	Difração de raios-X
E _A	Energia absorvida
EB	Eficiência de blindagem
EB _A	Eficiência de blindagem por absorção
EB _M	Eficiência de blindagem por reflexões múltiplas
EB _R	Eficiência de blindagem por reflexão
E _I	Energia incidente
E _R	Energia refletida
E _T	Energia transmitida
FSA	Fibras de sílica amorfa
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GE	Grafite expandido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
MMt	Montmorilonita
MMt-PPy	Aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita/polipirrol
MMt-PPy.DBSA	Aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita/polipirrol dopado com o surfactante DBSA
NFC	Negro de fumo condutor
PA	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
PP	Polipropileno
PP/MMt-PPy	Compósitos de polipropileno com montmorilonita e polipirrol
PPF	Fibra de pupunha
PPP	Poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenileno vinileno)

PPy	Polipirrol
PPy.DBSA	Polipirrol dopado com o surfactante DBSA
PT	Politiofeno
PTSA	Ácido p-toluenosulfônico
PU	Poliuretano derivado do óleo de mamona
PU/MMt-PPy.DBSA	Compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona com aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita/polipirrol dopado com o surfactante DBSA
PU/PPy.DBSA	Blenda de poliuretano derivado do óleo de mamona com aditivo condutor de polipirrol dopado com o surfactante DBSA
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SEBS	Poli(estireno-b-(etileno-ran-butileno)-b-estireno)
SEBS/GE	Compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido
SEBS/NFC	Compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com negro de fumo condutor
SEBS/PPy	Misturas de poli(estireno-b-(etileno-ran-butileno)-b-estireno) com polipirrol
SEBS/PPy-FSA	Misturas de poli(estireno-b-(etileno-ran-butileno)-b-estireno) com fibras de sílica amorfa recobertas com polipirrol
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
TPU	Poliuretano termoplástico
TPU/MMt-PPy	Compósitos de poliuretano termoplástico com aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita/polipirrol

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
%m	Fração em massa
%wt	Fração em massa
A	Quantidade de energia absorvida
d	Diâmetro do suporte da amostra do equipamento de medida de condutividade pelo método 2 pontas
d_{001}	Espaçamento basal
E	Módulo de elasticidade
E'	Campo elétrico
E''	Módulo de armazenamento
f	Módulo de perda
f_p	Fração mássica de aditivo condutor
f_p	Fração mássica no limiar de percolação
g	Distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança do equipamento de medida de condutividade pelo método 2 pontas
H	Campo magnético
I	Quantidade de energia incidente
n	Número inteiro (análise de DRX)
N_A	Quantidade de nitrogênio presente no aditivo condutor nanoestruturado
N_{PPy}	Quantidade de nitrogênio presente no polipirrol puro
R	Quantidade de energia refletida
S	Parâmetros S
S_{11} e S_{22}	Parâmetros S de reflexão
S_{21} e S_{12}	Parâmetros S de transmissão
t	Expoente crítico
T	Quantidade de energia transmitida
$\tan \delta$	Tangente de perda
T_g	Temperatura de transição vítrea
ϵ	Deformação na ruptura

ε'	Parte real da permissividade complexa
ε''	Parte imaginária da permissividade complexa
θ	Ângulo de incidência em relação ao plano (análise de DRX)
λ	Comprimento de onda
ρ	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
σ	Tensão na ruptura
σ_c	Condutividade elétrica da fase condutora

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	29
1.1 OBJETIVOS	32
1.1.1 Objetivo Geral.....	32
1.1.2 Objetivos Específicos.....	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	33
2.1.1 Polipirrol.....	35
2.2 BLENDA POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE..	37
2.2.1 Aditivos condutores nanoestruturados baseados em materiais lamelares com polipirrol.....	41
2.3 POLIURETANO	46
2.3.1 Poliuretano derivado do óleo de mamona	47
2.4 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA	48
2.4.1 Eficiência de blindagem.....	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 MATERIAIS	55
3.1.1 Reagentes e Solventes.....	55
3.1.1.1 Síntese dos aditivos.....	55
3.1.1.2 Poliuretano (PU).....	55
3.2 MÉTODOS	56
3.2.1 Síntese do aditivo nanoestruturado MMt-PPy.DBSA.....	56
3.2.2 Incorporação do aditivo nanoestruturado (MMt-PPy.DBSA) na matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona (PU).....	57
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	58
3.3.1 Condutividade elétrica.....	58
3.3.1.1 Método Padrão Duas Pontas.....	58
3.3.1.2. Método Padrão de Quatro Pontas.....	59
3.3.2 Análise elementar (CHN).....	60
3.3.3 Área de superfície pelo método BET.....	60

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	61
3.3.6 Difração de Raios X (DRX).....	61
3.3.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	62
3.3.8 Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
3.3.9 Resistência à Tração.....	62
3.3.10 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	63
3.3.11 Atenuação da radiação eletromagnética.....	63
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 Condutividade elétrica	65
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)	71
4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	73
4.4 Difração de raios-X	76
4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	78
4.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	81
4.7 Resistência à tração	85
4.8 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	88
4.9 Blindagem de interferência eletromagnética	92
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS	109
APÊNDICE A	119
APÊNDICE B.....	120
APÊNDICE C.....	121
APÊNDICE D	122
APÊNDICE E.....	123
APÊNDICE F	124
APÊNDICE G	125
APÊNDICE H	126
APÊNDICE I.....	127
APÊNDICE J.....	128
APÊNDICE K	129
APÊNDICE L.....	130

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) vêm recebendo grande atenção dos pesquisadores nas últimas décadas por serem materiais muito versáteis quanto à sua aplicação. São conhecidos como “metais sintéticos” por possuírem um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais, podendo assim, serem utilizados em sensores químicos, biológicos, térmicos e eletromecânicos, tintas anticorrosivas, membranas de separação de gases, baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromicos, células fotovoltaicas, supercapacitores, engenharia de tecidos, entre outros (MATOSSO, 1996; MERLINI, 2014).

Dentre os PICs, o polipirrol (PPy) vem ganhando destaque, pois possui elevada condutividade elétrica (que pode chegar a 100 S.cm^{-1} dependendo das condições de síntese), estabilidade ambiental, resistência à corrosão, baixo potencial de ionização, baixa densidade ($1,64 \text{ g.cm}^{-3}$) e facilidade de síntese. Porém, o PPy, assim como outros PICs, é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e geralmente sofre degradação durante os processos de extrusão e moldagem por injeção, além de ser um material frágil (POJANAVARAPHAN; MAGARAPHAN, 2010; YANILMAZ et al., 2012; MERLINI, 2014).

Surfactantes aniônicos como o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e o dodecil sulfato de sódio (SDS), ou catiônicos como o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) podem ser utilizados na síntese do PPy, com o objetivo de melhorar o processamento e as propriedades físico-químicas do mesmo. RAMOA et al. (2015) avaliaram a influência do tipo de surfactante nas propriedades elétricas e térmicas do PPy. Dentre os surfactantes utilizados (DBSA, SDS e CTAB), o DBSA foi o que teve maior contribuição para a melhoria das propriedades elétricas e térmicas do PPy.

A utilização do PPy (ou outro PIC) como aditivo condutor em matrizes de polímeros isolantes é uma alternativa utilizada para minimizar os problemas de processamento encontrados nos polímeros condutores, quando puros. O material resultante é denominado de blenda polimérica condutora. O grande desafio na obtenção das blends poliméricas condutoras é alcançar valores elevados de condutividade elétrica através da utilização da menor quantidade possível de polímero condutor, pois assim, as propriedades mecânicas da matriz isolante podem ser preservadas, minimizando problemas de processamento e

diminuindo o custo de fabricação. A quantidade mínima de polímero condutor que é incorporada na matriz de polímero isolante, ocasionando um aumento abrupto na condutividade da blenda é denominada limiar de percolação. O limiar de percolação depende de fatores como a área de superfície, razão de aspecto e fração mássica do PIC, propriedades reológicas, mecânicas e térmicas intrínsecas da matriz, interação entre os polímeros, além do processo de fabricação e condições de processamento (PRAMANIK; KHASTGIR; SAHA, 1992; RAMOA, 2015).

Visando a redução do limiar de percolação, estudos na literatura têm sido conduzidos de forma a obter aditivos condutores baseados em PICs com maior razão de aspecto. A utilização de fibras, tais como fibras de pupunha (PPF) MERLINI et al. (2015), fibras de bananeira MERLINI; RAMOA; BARRA (2013) e fibras de sílica amorfa MERLINI et al. (2012) como suporte para a síntese do PPy é uma alternativa eficiente para se obter um aditivo com maior razão de aspecto. Assim, quando estes aditivos constituídos de fibras recobertas com PPy são incorporados em uma matriz de polímero isolante, compósitos com maiores valores de condutividade elétrica e menores limiares de percolação podem ser alcançados quando comparados às blendas contendo apenas partículas de PPy como fase dispersa.

Outra alternativa interessante que tem sido reportada na literatura para reduzir o limiar de percolação de compósitos condutores é a polimerização do pirrol na presença de materiais nanométricos. Como estes materiais possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, a área de superfície dos mesmos é elevada, o que proporciona grande contato com o polímero condutor. Além disso, esses aditivos condutores nanoestruturados podem apresentar elevada razão de aspecto, dependendo da sua morfologia (LAGASHETTY; VENKATARAMAN, 2005).

Materiais nanoestruturados particulados, tubulares e lamelares podem ser utilizados para a obtenção de aditivos condutores nanoestruturados baseados em PICs. Dentre estes, os materiais com estruturas lamelares, como por exemplo, a montmorilonita (MMt), vêm sendo utilizados intensamente para este fim, devido à sua elevada razão de aspecto, resistência química e térmica, e por ser um material de baixo custo e de origem natural. Várias técnicas podem ser utilizadas para a obtenção destes aditivos condutores nanoestruturados, dentre elas a polimerização oxidativa *in situ* do pirrol na presença da MMt é a mais interessante, pois permite a formação de aditivos com estrutura

esfoliada, que resulta em maior interação com a matriz do polímero isolante (KIM et al., 2004; THOSTENSON; LI; CHOU, 2005; KASSIM; MAHMUD; ADZMI, 2007; RAMOA, 2015).

Trabalhos realizados por CONTRI (2015), RAMOA (2015) e RAMOA et al. (2015) têm demonstrado que a incorporação de aditivos condutores nanoestruturados de MMt-PPy em uma matriz de polímero isolante, resulta em compósitos com menor limiar de percolação e maior condutividade elétrica quando comparados às blendas contendo apenas PPy como fase dispersa. Este comportamento está associado à maior facilidade de dispersão e distribuição do aditivo condutor nanoestruturado na matriz do polímero isolante quando comparado ao PPy, facilitando a formação de uma rede condutora (CONTRI, 2015; RAMOA, 2015).

Além das propriedades e características do nanoaditivo condutor, a matriz polimérica isolante a ser utilizada na fabricação das blendas e compósitos também exerce grande influência nas propriedades finais da mistura. Desta forma, o polímero isolante deve ser escolhido adequadamente de maneira a induzir maior grau de mistura do aditivo condutor, permitindo assim, a obtenção de blendas/compósitos condutores com a combinação das propriedades de ambos os componentes. Existem inúmeros polímeros que podem ser utilizados, como por exemplo, o poliuretano derivado de óleos vegetais (PU). O PU pode ser sintetizado através da reação de policondensação entre um diisocianato e um polioliol derivado de óleos vegetais, como o de mamona ou de soja. A utilização do PU derivado do óleo de mamona mostra-se como uma alternativa interessante, devido à facilidade de processamento apresentada por esse material, uma vez que a polimerização é realizada pela mistura do polioliol com o isocianato em temperatura ambiente, sem a necessidade do uso de solvente ou fusão (MERLINI, 2011).

Compósitos poliméricos condutores podem ser utilizados em diversos setores tecnológicos, contribuindo para o desenvolvimento de áreas como a aeroespacial, médica, indústria de eletrônicos, entre outras. Com o crescente avanço da tecnologia na área da informática e telecomunicações, os compósitos condutores podem ainda, atuar na proteção ambiental frente a um problema que está cada vez maior, a poluição eletromagnética. Esta poluição provém da proliferação de equipamentos e dispositivos móveis emissores de radiação eletromagnética, fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de materiais capazes de reduzir ou eliminar essa radiação (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

Dentro deste contexto, o foco desse trabalho é o desenvolvimento de compósitos poliméricos formados a partir da incorporação do aditivo condutor nanoestruturado de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona, visando sua utilização em blindagem eletromagnética. Para efeitos comparativos, foram também obtidas blendas utilizando-se polipirrol puro como aditivo na matriz de poliuretano. A influência da concentração mássica do aditivo nanoestruturado (MMt-PPy) na morfologia, propriedades (elétricas, mecânicas e térmicas) e eficiência de blindagem dos compósitos foi avaliada e comparada com blendas contendo apenas PPy.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona (PU) com aditivos condutores nanoestruturados de motmorilonita/polipirrol dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (MMt-PPy.DBSA) para aplicação em blindagem eletromagnética.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar a influência da concentração mássica de aditivo condutor nanoestruturado na morfologia, condutividade elétrica, propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos PU/MMt-PPy.DBSA, utilizando frações de 5, 10, 15, 20 e 25% em massa de MMt-PPy.DBSA.
- Avaliar a interação dos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com a radiação eletromagnética a fim de verificar a viabilidade para sua utilização em blindagem eletromagnética.
- Correlacionar a estrutura, propriedades e eficiência de blindagem dos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA a partir de um estudo comparativo com blendas de PU/PPy.DBSA.

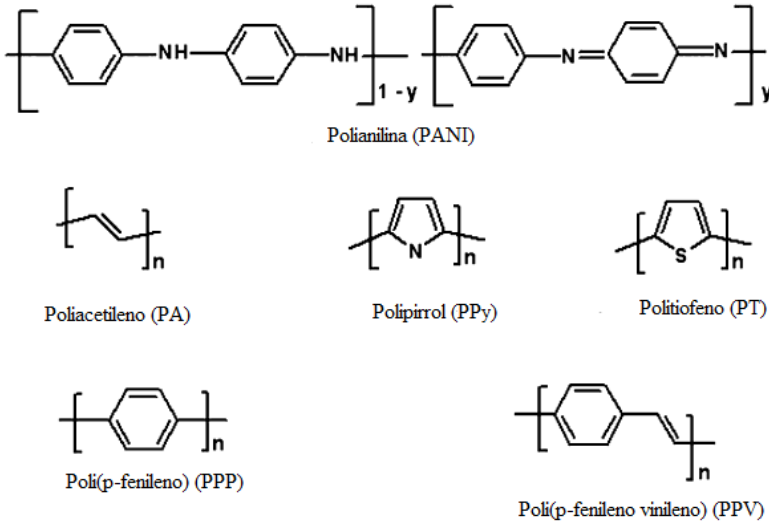
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) foram descobertos na década de 70, quando Hideki Shirakawa, Alan McDiarmid e Alan Heeger observaram que o poliacetileno, depois de passar por um processo de oxirredução, poderia tornar-se condutor de eletricidade. Desde então, os “metais sintéticos”, como também são chamados, vêm sendo muito estudados e utilizados em diferentes aplicações, como em sensores químicos e térmicos, biosensores, blindagem eletromagnética, dispositivos eletrônicos, membranas para proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, diodos emissores de luz, baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, entre outras (MATOSSO, 1996; FAEZ et al., 2000a).

Os PICs são materiais que pertencem à classe dos polímeros orgânicos conjugados, ou seja, sua cadeia principal é formada por ligações simples e duplas alternadas, conforme mostrado na Figura 1. No estado não dopado os PICs são materiais isolantes (com condutividade na ordem de 10^{-10} a 10^{-15} S.cm⁻¹), porém quando submetidos a processos de dopagem, a condutividade desses materiais pode aumentar várias ordens de grandeza. Na dopagem, elétrons π são removidos ou adicionados na cadeia através de um processo de oxidação ou redução, induzindo a formação de cargas deslocalizadas positivas ou negativas, as quais são neutralizadas pela incorporação de contraíons, também chamados de agentes dopantes (AsF₅, I₂, Br₂, BF₃, HF, Li, Na, K e Cl₂). A neutralização das cargas pode ocorrer através de métodos químicos ou exposição do monômero a vapores desses agentes de transferência de carga elétrica (VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997; FAEZ et al., 2000a; SAXENA et al., 2009).

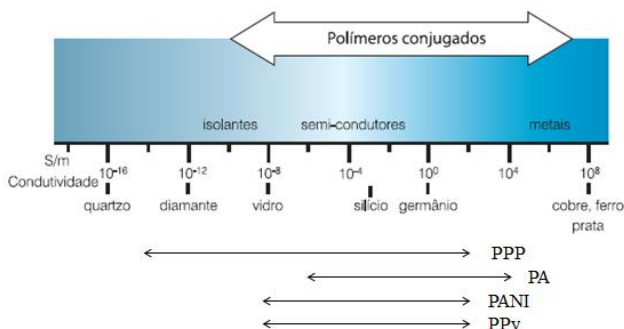
Figura 1 - Estrutura química da unidade de repetição dos principais polímeros intrinsecamente condutores.



Fonte: Adaptado de BHADRA et al. (2000)

Como os agentes dopantes não são inseridos diretamente na cadeia polimérica, há o surgimento de deformações e defeitos de carga localizados, os quais são responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica do polímero. A condutividade elétrica dos PICs depende de fatores como quantidade, composição e potencial de oxidação do agente dopante e estrutura e morfologia do polímero condutor. Assim, através do controle adequado destas variáveis, é possível obter polímeros condutores com diferentes valores de condutividade elétrica, o que permite que sejam utilizados em diversas aplicações tecnológicas (FAEZ et al., 2000a; MERLINI, 2014; RAMOA, 2015). A Figura 2 ilustra a faixa de condutividade elétrica dos polímeros condutores e de alguns materiais.

Figura 2 - Faixa de valores de condutividade elétrica de alguns polímeros condutores em comparação às outras classes de materiais.



Fonte: Adaptado de ROCHA-FILHO (2000)

Apesar do poliacetileno (PA) ainda ser o polímero que tem alcançado os maiores valores de condutividade elétrica (10^5 S.cm^{-1}), o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) são os mais utilizados, pois possuem melhor processabilidade e estabilidade ambiental e térmica quando comparados ao PA (BARRA, 2001).

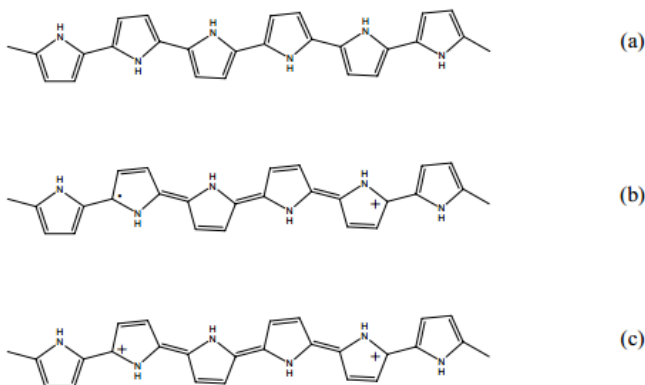
2.1.1 Polipirrol

O polipirrol (PPy) é um dos polímeros condutores mais estudados, por ser um material que possui propriedades como baixo potencial de ionização, facilidade de síntese, estabilidade ambiental e térmica e elevada condutividade (que varia de acordo com a concentração e do tipo de agente dopante utilizado), podendo ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas, como em sensores químicos, biológicos, térmicos e eletromecânicos, supercapacitores, tintas anticorrosivas, revestimentos para blindagem eletromagnética, dentre outras (OMASTOVA et al., 2003; HÅKANSSON et al., 2006).

O PPy em seu estado neutro possui estrutura benzenóide (Figura 3a) e para tornar-se um polímero intrinsecamente condutor, deve passar pelo processo de dopagem, onde um elétron π é retirado da cadeia formando um polaron (cátion radical) com estrutura quinoide (Figura 3b). Durante este processo, outro elétron é removido da cadeia do PPy que contém o polaron, resultando na formação de um bipolaron, que é mais estável do que a formação de dois polarons. O bipolaron estende-se

por cerca de três ou quatro anéis de pirrol (Figura 3c) (SAXENA et al., 2009).

Figura 3 - Estrutura eletrônica da unidade de repetição do polipirrol no estado: (a) neutro, (b) parcialmente dopado - polaron e (c) completamente dopado - bipolaron.



Fonte: TRONTO (2006)

A síntese do PPy pode ser realizada a partir da polimerização química ou eletroquímica do monômero de pirrol, sendo que a técnica mais empregada é a polimerização oxidativa química em meio aquoso, utilizando o cloreto de ferro (III) (FeCl_3) como agente oxidante, pois esta dá origem a PPy com maiores valores de condutividade quando comparados com outros agentes, tais como persulfatos e outros sais de ferro (DE JESUS; FU; WEISS, 1997; JAKAB; MÉSZÁROS; OMASTOVÁ, 2007; RAMOA, 2015).

A baixa solubilidade do PPy é um dos problemas encontrados na utilização deste polímero na forma pura. A síntese oxidativa do PPy em solução aquosa contendo surfactantes é uma das técnicas que vêm sendo empregadas para melhorar a solubilidade em solventes orgânicos e sua processabilidade por fusão e solução. Dentre os surfactantes comumente utilizados destacam-se o dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e o ácido p-toluenosulfônico (PTSA). Surfactantes são capazes de diminuir as interações moleculares entre os anéis da cadeia do polipirrol, podendo assim aumentar sua solubilidade em muitos solventes orgânicos, além de melhorar sua condutividade elétrica e estabilidade

térmica (LEE; LEE; LEE, 2000). LEE et al. (1995) observaram que quando dopado com DBSA, o PPy tornava-se solúvel em m-cresol, clorofórmio, diclorometano e 1,1,2,2-tetracloroetano.

Além do uso de surfactantes, outra estratégia utilizada para superar as limitações apresentadas pelo PPy, é a utilização do mesmo como aditivo condutor em matrizes de polímeros isolantes para a obtenção de misturas físicas ou blendas poliméricas condutoras (RAMOA, 2015).

2.2 BLENDA POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE

Blendas poliméricas condutoras consistem na mistura física de polímeros condutores e polímeros isolantes, as quais podem associar as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas das matrizes isolantes (MANO et al., 1996).

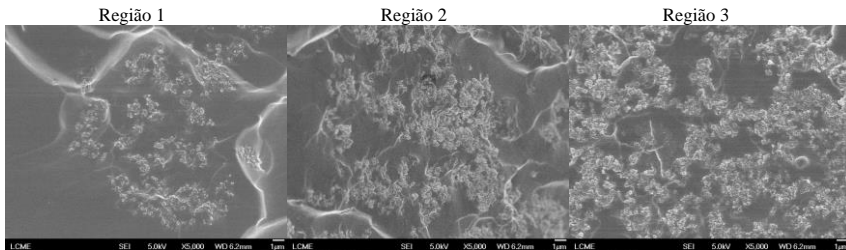
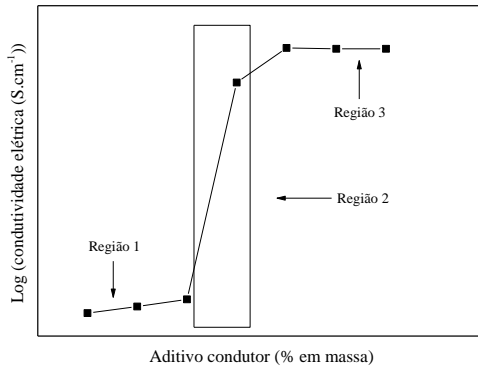
Dentre as principais técnicas que podem ser utilizadas na obtenção de blendas com matrizes termoplásticas destacam-se a mistura em solução, polimerização *in situ* e a mistura por fusão (BISCARO et al., 2002). No caso de matrizes termofixas, uma técnica comumente empregada, especialmente em escala laboratorial, é a moldagem por compressão, a qual possui algumas vantagens em relação aos demais métodos, como a facilidade operacional, o baixo custo e a pequena perda de material.

O limiar de percolação é um parâmetro muito importante na fabricação destas blendas e pode ser definido como a quantidade crítica de polímero condutor onde ocorre um aumento abrupto da condutividade elétrica do sistema, sendo que esta quantidade deve ser a menor possível, de modo a preservar as propriedades mecânicas e reológicas da matriz isolante. Este aumento acentuado da condutividade elétrica ocorre devido à formação de uma rede condutora na matriz polimérica. (SUDHA et al., 2010; RAMOA, 2011).

A Figura 4 ilustra a curva da variação da condutividade elétrica da mistura em função da concentração do polímero condutor. Quando a concentração de polímero condutor utilizada é muito baixa, as partículas estão completamente distribuídas na matriz e o material resultante apresenta propriedades isolantes, sendo que esta região é chamada de *não percolativa* (região 1). Acima do limiar de percolação, há o aumento do número de contatos entre as partículas ou aglomerados do

polímero condutor, levando a formação de uma rede condutora e consequentemente, um considerável aumento da condutividade elétrica da mistura, sendo esta região denominada de *percolativa* (região 2). Na região 3, a condutividade da blenda pode aproximar-se à do polímero condutor puro (MARTINS, 2008).

Figura 4 - Curva de percolação: variação da condutividade elétrica como função da fração mássica do polímero condutor em uma blenda com matriz de polímero isolante. Também estão apresentadas micrografias de MEV-FEG que ilustram a formação dos caminhos condutores em função do aumento da fração mássica de aditivo condutor.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A partir da Equação 1 é possível determinar o limiar de percolação da mistura, onde σ representa a condutividade elétrica da mistura, σ_c a condutividade elétrica da fase condutora, f é a fração mássica do polímero condutor, f_p é a fração mássica do polímero

condutor no limiar de percolação e t é o expoente crítico (HE; TJONG, 2013).

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad (1)$$

O expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação, que pode variar de 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2,0 para sistemas tridimensionais. Valores acima de 2 também podem ser encontrados, sendo reportados na literatura como um fenômeno de múltipla percolação (LEVON; MARGOLINA; PATASHINSKY, 1993; RAMÔA, 2011).

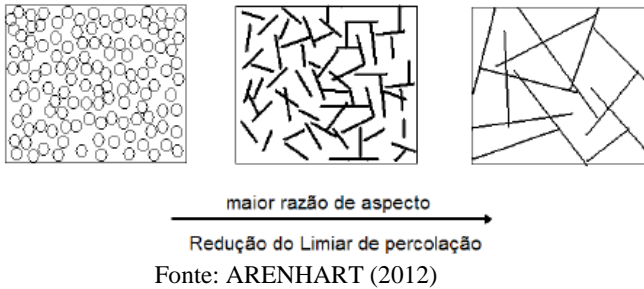
Para determinar os valores de f_p e t aplica-se o logaritmo na Equação 1, tornando-a linear, conforme mostrado na Equação 2:

$$\log \sigma = \log \sigma_c + t \log (f - f_p) \quad (2)$$

O limiar de percolação e o expoente crítico são influenciados pelas interações entre: a) partículas do polímero condutor, b) moléculas do polímero isolante e c) polímero isolante e polímero condutor. As interações entre o aditivo condutor e a matriz isolante devem prevalecer às demais, pois isso facilitará a distribuição do aditivo na matriz isolante, formando uma rede condutora que contribuirá para o aumento da condutividade elétrica da blenda (KUESTER, 2013; RAMÔA, 2011).

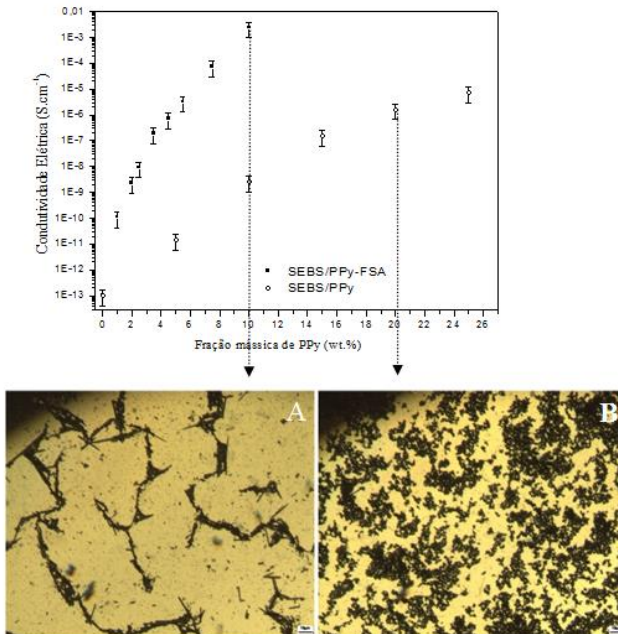
Outro fator que influencia o limiar de percolação é a relação entre o comprimento e o diâmetro do aditivo condutor (L/D), denominada razão de aspecto. Quanto maior a razão de aspecto, maior será a área de superfície do aditivo e conseqüentemente maior o número de contatos médios por partícula (expoente crítico) e menor o limiar de percolação, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Efeito da razão de aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação.



Desta forma, com o intuito de se obter um aditivo condutor com maior razão de aspecto e conseqüentemente misturas poliméricas condutoras com maiores valores de condutividade elétrica, estudos na literatura reportam a utilização de substratos, tais como fibras vegetais ou sintéticas como suportes para a polimerização *in situ* dos polímeros condutores. Assim, quando estas fibras recobertas com polímeros condutores são incorporadas em uma matriz de polímero isolante, menor limiar de percolação pode ser obtido, quando comparado à mesma mistura contendo apenas partículas do polímero condutor. Este comportamento, reportado por MERLINI et al. (2012) pode ser visualizado na Figura 6, que apresenta a variação da condutividade elétrica para misturas de poli(estireno-*b*-(etileno-*ran*-butileno)-*b*-estireno) (SEBS)/PPy e SEBS com fibras de sílica amorfa recobertas com PPy (SEBS/PPy-FSA).

Figura 6 - Efeito da concentração de aditivo condutor na condutividade elétrica de misturas de SEBS/FSA e SEBS/PPy. Também são apresentadas as micrografias ópticas de misturas de (A) SEBS/PPy-FSA (10 wt.% de PPy-FSA) e (B) SEBS/PPy (20 wt.% de PPy).



Fonte: Adaptado de MERLINI et al. (2012).

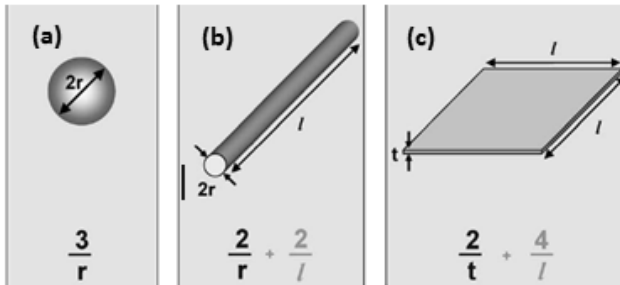
Outra alternativa é a polimerização *in situ* dos polímeros condutores na presença de materiais nanoestruturados, que possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, de modo a obter-se um aditivo condutor nanoestruturado. Assim, devido à elevada área de superfície destes aditivos, quando são incorporados em uma matriz polimérica isolante, além de reduzir o limiar de percolação, permite alcançar propriedades superiores quando comparados às blendas tradicionais (LAGASHETTY; VENKATARAMAN, 2005).

2.2.1 Aditivos condutores nanoestruturados baseados em materiais lamelares com polipirrol

Os materiais nanoestruturados a serem utilizados para o desenvolvimento de aditivos condutores podem apresentar diferentes

geometrias, de acordo com a relação entre sua área e o seu volume (área de superfície) em três classes, como pode ser observado na Figura 7:

Figura 7 - Relação entre área e volume das três classes de aditivos nanoestruturados: (a) Particulados, (b) Tubulares e (c) Lamelares.



Fonte: Adaptado de THOSTENSON, LI e CHOU (2005)

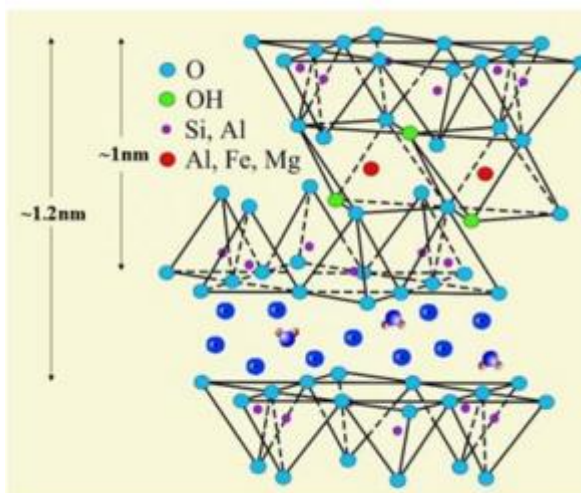
Aditivos condutores nanoestruturados constituídos de materiais lamelares, baseados em argila e silicatos em camadas juntamente com polímeros intrinsecamente condutores (PPy ou PANI), podem reduzir o limiar de percolação de compósitos condutores, devido à elevada razão de aspecto, que permite uma maior interação, dispersão e distribuição do nanoaditivo condutor na matriz polimérica isolante.

Dentre os materiais lamelares baseados em argila e silicatos que podem ser utilizados na obtenção de aditivos condutores nanoestruturados, a montmorilonita (MMt) vem ganhando destaque, pois além da elevada razão de aspecto, possui elevada resistência química e térmica, origem natural e baixo custo (KIM et al., 2004; (KASSIM; MAHMUD; ADZMI, 2007; RAMOA, 2015).

As dimensões nanométricas da MMt e o ambiente restrito entre suas lamelas favorecem a obtenção de PPy com elevado grau de ordenação, o que pode contribuir para o aumento da condutividade elétrica como reportado por RAMOA et al. (2015), que prepararam aditivos condutores nanoestruturados de MMt-PPy com condutividade elétrica ($4,4 \text{ S.cm}^{-1}$) superior à do PPy puro ($0,5 \text{ S.cm}^{-1}$). A MMt é encontrada na natureza sob a forma de montmorilonita sódica e sua fórmula química geral é $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. A estrutura da MMt é composta por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio presentes em ambas as folhas, e por isso, a MMt pertence ao grupo dos filossilicatos

2:1, como ilustrado na Figura 8. Camada ou lamela é o nome dado à combinação de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica. Cada lamela possui cerca de 1 nanômetro (nm) de espessura, sendo que suas dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários micrometros (μm) e seu empilhamento é regido por forças de Van der Waals. Entre cada lamela existem lacunas chamadas de galerias, que são camadas intermediárias ou interlamelares, onde estão localizados cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^{2+} , ligados eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^{2+} (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2006; SANTOS, 2011).

Figura 8 - Representação esquemática da MMt.

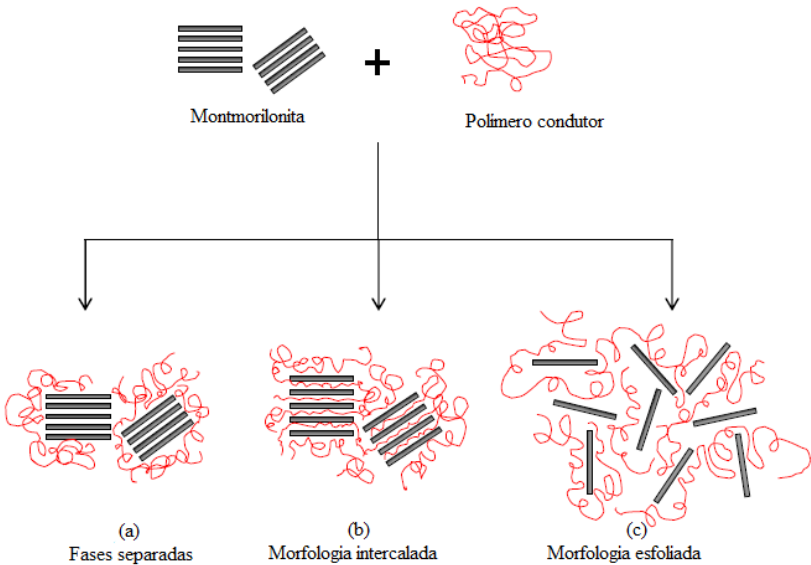


Fonte: GALIMBERTI (2012)

Aditivos condutores nanoestruturados com diferentes morfologias e propriedades podem ser obtidos dependendo da composição química e da interação entre o polímero condutor e a argila, como mostrado na Figura 9. Quando o polímero não se difunde entre as galerias da argila, o aditivo formado apresenta duas fases distintas e características semelhantes às dos materiais com dimensões micrométricas (Figura 9a). Se a inserção do polímero ocorre de forma regular entre as lamelas da argila, uma estrutura intercalada é formada (Figura 9b). Caso o polímero esteja total e aleatoriamente disperso nas lamelas da argila, tem-se então,

um aditivo condutor nanoestruturado esfoliado (Figura 9c). Para a maioria das aplicações a morfologia esfoliada é desejada, pois esta permite maior interação entre o polímero e argila devido à maior exposição da área de superfície das camadas da argila, o que proporciona uma melhoria significativa nas propriedades dos aditivos condutores nanoestruturados (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009; CONTRI, 2015; RAMOA, 2015).

Figura 9 - Diferentes tipos de morfologia que podem ser obtidos na síntese do aditivo condutor nanoestruturado MMT-PPy: (a) Fases separadas, (b) Intercalada e (c) Esfoliada.

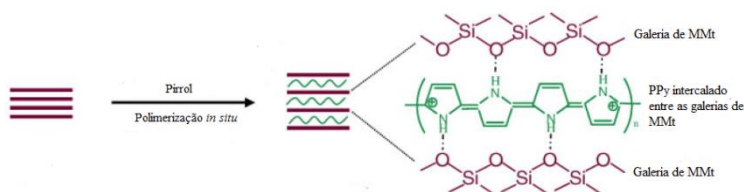


Fonte: Adaptado de TRONTO (2006)

Dentre as técnicas mais utilizadas na obtenção dos aditivos condutores nanoestruturados estão: intercalação direta do polímero condutor nas galerias da argila, polimerização eletroquímica e polimerização oxidativa *in situ* do pirrol. A polimerização oxidativa *in situ* do pirrol na presença da argila é a técnica mais empregada, pois permite a obtenção de aditivos com estrutura esfoliada, com maior exposição das lamelas da argila, e conseqüentemente melhor interação entre o polímero e a argila. Nesta técnica o monômero é adicionado em

uma dispersão da argila, sendo que a polimerização deve ocorrer preferencialmente entre as galerias da argila, conforme o esquema ilustrado na Figura 10. KARIM e YEUM (2008) realizaram a polimerização *in situ* do PPy na presença da MMT e verificaram a intercalação do polímero nas galerias da argila. Já RAMOA et al. (2015) reportaram a obtenção de uma estrutura parcialmente esfoliada para os aditivos condutores nanoestruturados MMT-PPy obtidos via polimerização *in situ*.

Figura 10 - Esquema ilustrativo da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol nas galerias da MMT.



Fonte: Adaptado de KARIM e YEUM (2008)

Tem sido reportado na literatura que a incorporação do aditivo MMT-PPy em matrizes poliméricas isolantes resulta em compósitos com menores limiares de percolação quando comparados às blendas contendo apenas o PPy como aditivo. RAMOA (2015) reportou limiar de percolação de 10% em massa de MMT-PPy em matriz de poliuretano termoplástico (TPU), enquanto que utilizando-se o PPy puro no TPU, o limiar ultrapassou 30% em massa.

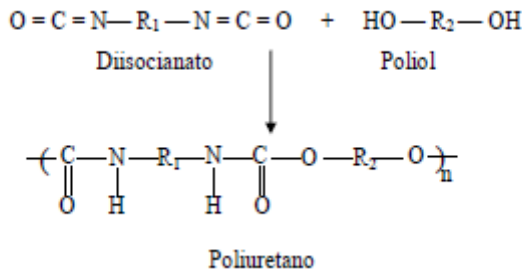
Além das propriedades e características do nanoaditivo condutor, a matriz polimérica isolante a ser utilizada na fabricação das blendas e compósitos também exerce grande influência nas propriedades finais da mistura. Desta forma, o polímero isolante deve ser escolhido adequadamente de maneira a induzir maior grau de mistura do aditivo condutor, permitindo assim, a obtenção de blendas/compósitos condutores com a combinação das propriedades de ambos os componentes.

2.3 POLIURETANO

O poliuretano (PU) foi desenvolvido em 1937, nos Laboratórios da Bayer, na cidade alemã de Leverkusen, pelo químico e professor Otto Bayer (CANGEMI; SANTOS; CLARO-NETO, 2009).

A síntese do poliuretano ocorre a partir de uma reação de policondensação entre um diisocianato e um poliól, como mostrado na Figura 11. Há uma vasta gama de diisocianatos e polióis que podem ser utilizados na preparação do PU, e devido a esta versatilidade estrutural, diferentes propriedades podem ser alcançadas, podendo assim, serem utilizados em diversas aplicações (SILVA et al., 2012).

Figura 11 - Representação da reação de síntese de um poliuretano, onde R_1 e R_2 são diferentes grupos orgânicos.



Fonte: MERLINI (2011)

Os isocianatos podem ser classificados em aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos e possuem um átomo de carbono deficiente de elétrons (eletrofílico) que reage com compostos que possuem átomos de hidrogênio ativos (nucleofílicos), como hidroxilas de álcoois primários e secundários (MONTEAVARO, 2005; LIMA, 2007).

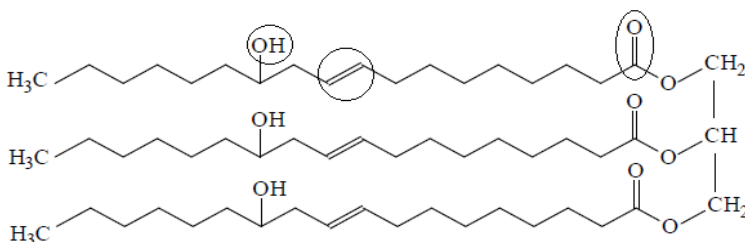
Os polióis utilizados como nucleófilos na síntese do PU podem ser sintéticos, como o poliéter, poliéster hidroxilado, polipropileno glicol e o polibutadieno líquido hidroxilado ou de origem natural como os óleos vegetais de mamona ou soja. Dentre estes, a grande vantagem do uso do óleo de mamona como um poliól precursor está no fato de que não há necessidade da hidroxilação das duplas ligações da cadeia, pois a mesma possui uma grande quantidade de grupos hidroxila, presentes no

ácido ricinoléico (principal ácido graxo do óleo de mamona) (MONTEAVARO, 2005).

2.3.1 Poliuretano derivado do óleo de mamona

Durante as últimas décadas, o óleo de mamona tem sido utilizado como substituto dos polióis sintéticos na produção industrial de poliuretanos por possuir menor custo e ser oriundo de fontes vegetais (SERVES, 2007). O óleo de mamona possui em sua composição 89,5% do triglicérideo do ácido ricinoléico e por isso apresenta características peculiares em relação à maioria dos óleos vegetais. O óleo de mamona é um ácido trifuncional como mostrado na Figura 12, sua funcionalidade é de aproximadamente 2,7 e seu valor de hidroxila é de $163 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ (MERLINI, 2011).

Figura 12 - Estrutura do triglicérideo do ácido ricinoléico, com destaque para os três grupos funcionais.



Fonte: Adaptado de CANGEMI (2006)

Devido à alta reatividade dos isocianatos, faz-se necessária uma pré-polimerização para a formação de um composto intermediário que posteriormente será submetido a reações de policondensação uretana. Na reação de pré-polimerização um di ou poli-isocianato reage com um poliálcool de massa molar entre 1000 e 4000 g.mol^{-1} e forma um pré-polímero com baixo teor de isocianato livre ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) que será misturado a frio com um poliálcool (SILVA, 2003; LIMA, 2007).

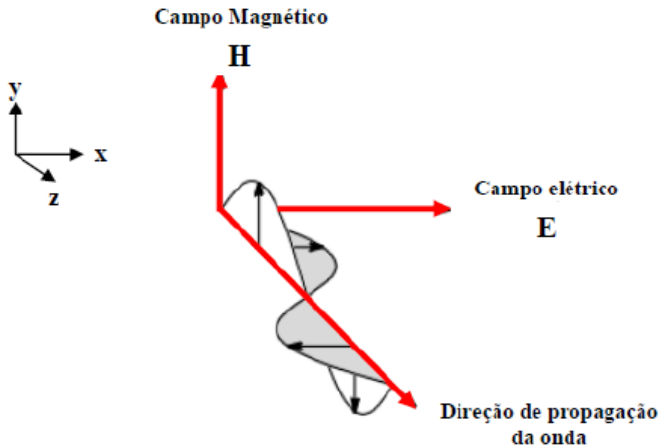
A incorporação de polímeros intrinsecamente condutores em matrizes poliméricas termofixas, como o poliuretano derivado do óleo de mamona, mostra-se como uma alternativa interessante devido à facilidade de processamento que estes materiais apresentam, uma vez que não é necessária a utilização de solventes ou fusão do material, o

que não compromete as propriedades elétricas do polímero condutor. Além disso, produtos com as mais variadas formas podem ser obtidos, além da possibilidade de utilização direta como revestimento de superfície, que pode ser interessante para a aplicação em blindagem eletromagnética. Sob o ponto de vista de sustentabilidade, estes materiais têm como vantagem o fato de que o óleo de mamona é oriundo de fontes vegetais, abundantes e de rápida renovação (MERLINI, 2011).

2.4 BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Uma onda eletromagnética é formada pelos campos elétrico (E) e magnético (H) que oscilam perpendicularmente entre si, sendo que a direção de propagação desta onda é perpendicular a esses campos, como mostrado na Figura 13. Tais ondas são capazes de se propagar em qualquer meio e até mesmo no vácuo (SCHETTINI, 2011).

Figura 13 - Representação da onda eletromagnética.



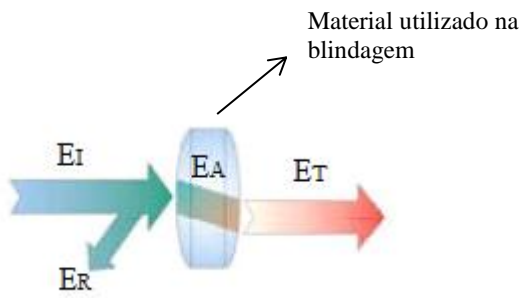
Fonte: SCHETTINI (2011)

As ondas eletromagnéticas podem ser emitidas por circuitos eletrônicos, radares, rádios, linhas de energia, motores elétricos, dentre outros. O comportamento ideal de um equipamento ocorre quando este não tem seu funcionamento afetado pela presença das ondas eletromagnéticas (SCHETTINI, 2011). No entanto, nos casos em que

ocorre interferência eletromagnética, faz-se necessário o uso de uma barreira (material de blindagem) localizada entre a fonte de radiação e o dispositivo que se deseja proteger, de forma a eliminar ou diminuir essa “poluição eletromagnética” (SCHETTINI, 2011; RAMOA, 2015).

A energia de uma onda eletromagnética que incide em um material (E_I) pode sofrer reflexão (E_R), absorção (E_A) ou transmissão (E_T), de acordo com o princípio da conservação de energia. A blindagem eletromagnética refere-se à reflexão total ou parcial e/ou absorção da radiação pelo material que está atuando como barreira, conforme Figura 14. Uma parte do sinal pode ainda ser perdida por reflexões múltiplas no interior do material (FAEZ et al., 2000b; RAMOA, 2015).

Figura 14 - Tipos de interação de uma onda eletromagnética incidente em um material.



Fonte: Adaptado de SCHETTINI (2011)

No mecanismo de blindagem por reflexão, o material deve possuir portadores de elétrons ou buracos, para que estes interajam com os campos eletromagnéticos da radiação. Neste caso, a espessura do material não afeta a blindagem, pois a reflexão ocorre na superfície do mesmo. Na blindagem por absorção, o material deve possuir dipolos elétricos e/ou magnéticos para interagir com a radiação. Neste caso, o mecanismo depende da espessura, permeabilidade e condutividade do material. Além da reflexão e da absorção, há ainda o mecanismo de reflexões múltiplas, o qual ocorre no interior do material quando este possui uma elevada área de superfície ou área interfacial e depende, assim como na absorção, da espessura, permeabilidade e condutividade elétrica do material (CHUNG, 2001).

A escolha dos materiais utilizados na blindagem eletromagnética deve estar de acordo com a frequência a ser utilizada e influenciará o

mecanismo principal que atuará na proteção. Os maiores problemas de interferência eletromagnética aparecem na faixa de frequência de 50 – 60 Hz (sistema estéreo) e 10^9 – 10^{11} Hz (transmissão de radar). No entanto, devido ao aumento do uso de sistemas de comunicação que operam em frequências cada vez mais elevadas, a perturbação mais comum vem ocorrendo na banda X das micro-ondas (8,2-12,4 GHz) (FAEZ, 2000b; RAMOA, 2015).

Existem duas classes de materiais que podem atuar na blindagem: (i) materiais compostos por uma única fase e (ii) materiais formados por pelo menos duas fases (aditivos com propriedades dielétricas ou magnéticas dispersos em uma matriz isolante) denominados compósitos. Os materiais constituídos por uma fase, como os metais, geralmente atuam na blindagem por reflexão e apesar de já terem sido muito utilizados, possuem alguns inconvenientes como alta densidade e suscetibilidade à corrosão (KIM et al., 2011).

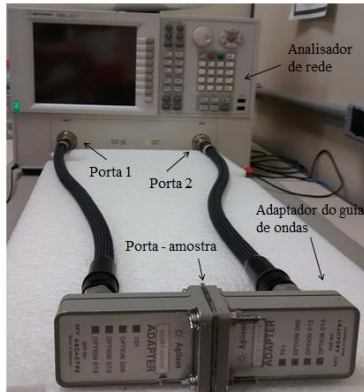
Por este motivo, a utilização dos compósitos onde normalmente o principal mecanismo é a absorção, é a opção mais atraente, pois além de não possuírem tais problemas, possibilitam o desenvolvimento de uma vasta gama de materiais, utilizando-se diferentes tipos de aditivos e matrizes poliméricas.

2.4.1 Eficiência de blindagem

A eficiência de blindagem (EB), dada em decibéis (dB), refere-se à quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada por um determinado material, a partir dos mecanismos de reflexão e/ou absorção.

O guia de ondas é um dos vários métodos existentes para a determinação da EB (SCHETTINI, 2011). O sistema de guia de ondas (Figura 15) é composto por dois terminais, sendo um para a geração dos sinais e o outro para o analisador de rede. A amostra é colocada no interior do guia de ondas e o analisador de rede, que tem um dispositivo de alta precisão mecânica que é capaz de medir a refletividade, a absorção e a transmissão (transparência) de um material, comparando o sinal aplicado à amostra com o sinal (ou sinais) que sai da amostra.

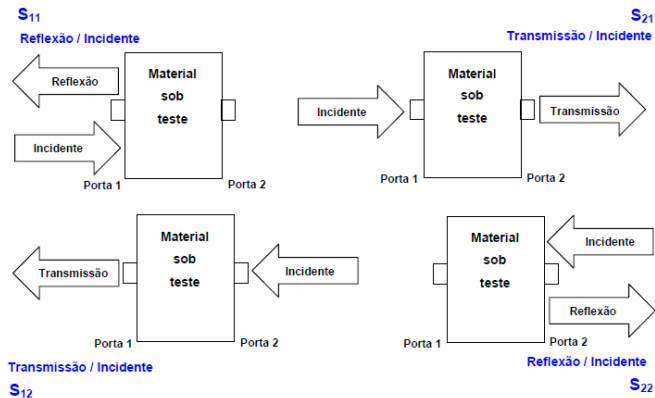
Figura 15 - Sistema de guia de ondas.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Os parâmetros S (*scattering parameters*) de reflexão (S_{11} e S_{22}) e de transmissão (S_{21} e S_{12}) representam a maneira como a amostra modifica o fluxo do sinal que incide na mesma. O primeiro número indica a porta de resposta (reflexão ou transmissão) do sinal e o segundo número indica a porta onde o sinal incide, representados na Figura 16:

Figura 16 - Ilustração dos parâmetros S (S_{11} , S_{22} , S_{21} e S_{12}).



Fonte: SCHETTINI (2011)

A partir dos parâmetro S é possível então, calcular a EB para o campo elétrico, segundo a Equação (3):

$$EB = 20\log(E_I/E_T) \quad (3)$$

onde E_I é o campo elétrico incidente e E_T é o campo elétrico transmitido.

O mecanismo principal de blindagem, bem como a contribuição da reflexão e da absorção para a EB, pode ser determinado também a partir dos parâmetros S . A quantidade de energia transmitida (T), refletida (R) e absorvida (A), são dadas pelas Equações (4), (5) e (6) (KLEMPERER; MAHARAJ, 2009) respectivamente:

$$T = |E_T/E_I|^2 = |S_{12}|^2 (= |S_{21}|^2) \quad (4)$$

$$R = |E_R/E_I|^2 = |S_{11}|^2 (= |S_{22}|^2) \quad (5)$$

$$I = 1 = A + R + T \quad (6)$$

onde I representa a quantidade de energia incidente na amostra.

Com os coeficientes T e R é possível obter a contribuição da reflexão ou eficiência de blindagem por reflexão (EB_R) e absorção ou eficiência de blindagem por absorção (EB_A), a partir das Equações (7) e (8) (SAINI; CHOUDHARY, 2013) respectivamente:

$$EB_R = 10\log I/I-R \quad (7)$$

$$EB_A = 10\log I-R/T \quad (8)$$

A eficiência de blindagem total (EB_T), dada pela Equação (9) é resultante da soma dos mecanismos de eficiência de blindagem por reflexão (EB_R), eficiência de blindagem por absorção (EB_A) e reflexões múltiplas (EB_M).

$$EB = EB_R + EB_A + EB_M \quad (9)$$

Desprezando o mecanismo de reflexão múltipla devido à dificuldade de quantificá-lo experimentalmente, a EB_T (dada em decibéis (dB)) pode ser obtida a partir da Equação (10) e (11):

$$EB_{Total} = EB_R + EB_A = 10\log I/I-R + 10\log I-R/T \quad (10)$$

$$EB_{\text{Total}} = 10 \log I/T \quad (11)$$

A Tabela 1 apresenta a relação entre os valores de eficiência de blindagem e a porcentagem de energia atenuada pelo material:

Tabela 1 - Relação entre eficiência de blindagem em decibéis e porcentagem de energia atenuada.

Eficiência de blindagem (EB)	Energia atenuada (%)
0	0
-3	50,00
-5	68,38
-7	80,05
-10	90,00
-13	94,99
-15	96,90
-20	99,00
-25	99,68
-28	99,84
-30	99,90
-40	99,99

Fonte: Adaptado de FAEZ et al. (2000b)

Para a maioria das aplicações industriais, eficiências de blindagem na faixa de -20 a -30 dB são aceitáveis, já para aplicações militares é necessário EB na ordem de -80 a -100 dB (JOO;EPSTEIN, 1994;SOHI; KHASTGIR, 2011).

A EB é afetada por diversos fatores tais como: a frequência do campo eletromagnético incidente, espessura do material utilizado como atenuador e no caso dos compósitos, propriedades intrínsecas, razão de aspecto e fração mássica de aditivo condutor incorporada na matriz (DIAS et al., 2000; KUESTER, 2013).

KUESTER (2013) desenvolveu compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) com grafite expandido (GE) e com negro de fumo condutor (NFC) e investigou a influência da fração mássica dos aditivos (GE e NFC) na EB. De acordo com a autora, a EB melhora à medida que se aumenta a fração mássica de ambos os aditivos condutores, e isso acontece devido ao aumento do número de interações entre os aditivos e a radiação incidente. No entanto, os compósitos SEBS/NFC apresentaram maiores valores de EB quando comparados aos compósitos de SEBS/GE. Este comportamento já era esperado, uma vez que para as mesmas frações de aditivo, os compósitos de SEBS/NFC apresentaram maiores valores de condutividade elétrica.

Compósitos contendo o aditivo condutor nanoestruturado MMt-PPy têm sido utilizados em blindagem eletromagnética. MOUČKA et al. (2011) desenvolveram blendas de polipropileno (PP) com PPy e nanocompósitos PP/MMt/PPy. A EB para o nanocompósito foi superior àquela encontrada para a blenda, mostrando que o aditivo MMt/PPy parcialmente esfoliado favorece o aumento da blindagem eletromagnética do nanocompósito. RAMOA (2015) estudou a influência da espessura (2 e 5 mm) dos compósitos TPU/MMt/PPy contendo 30% em massa de MMt/PPy na EB. Como esperado, a EB aumenta com o aumento da espessura dos compósitos, e este comportamento ocorre devido ao aumento da contribuição da absorção para a EB total.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes e Solventes

3.1.1.1 Síntese dos aditivos

Para a síntese do PPy.DBSA e do aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA foi utilizado o monômero pirrol (Aldrich, 98%) com massa molar de 67,09 g.mol⁻¹ previamente destilado sob vácuo e armazenado na geladeira a 4 °C. Como surfactante utilizou-se o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) (Aldrich) com massa molar de 326,54 g.mol⁻¹ e como agente oxidante foi utilizado o cloreto de ferro (III) hexahidratado (Vetec P.A) com massa molar de 270,33 g.mol⁻¹. Foi utilizado também argila Bentonita Sódica Natural (MMTNa⁺), produzida pela Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda (VULGEL CN 45), de alta pureza, com pH 5,5 e condutividade elétrica de 10⁻⁶ S.cm⁻¹, cedida pela empresa Ioto Internacional.

3.1.1.2 Poliuretano (PU)

A resina utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa IMPERVEG® Comércio e Prestações de Serviço Ltda, com nome comercial de IMPERVEG® UG 132 A, e é composta por dois componentes identificados pelo fabricante como A e B. O componente A é um pré-polímero derivado do difenilmetano diisocianato (MDI) contendo 3% de isocianato livre para posterior reação e o componente B é um polioliol derivado do óleo de mamona. Na Tabela 2 estão apresentadas algumas características do PU, segundo o fabricante.

Tabela 2 - Características do poliuretano derivado do óleo de mamona.

Características	
Densidade	1,05 g.cm ⁻³
Pot-life	20 minutos
Resistência à tração	>2 MPa
Alongamento na ruptura	>50%
Deformação permanente	<30%
Dureza Shore A	74

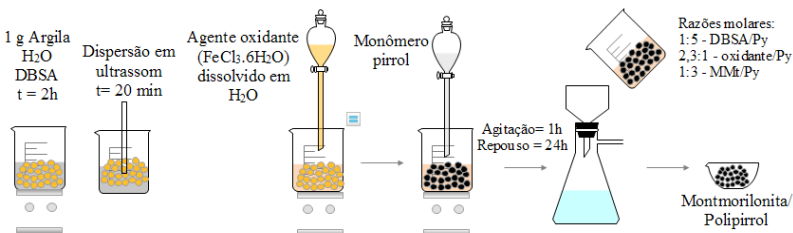
Fonte: Desenvolvido pela Autora

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese do aditivo nanoestruturado MMt-PPy.DBSA

Os aditivos condutores MMt-PPy.DBSA foram sintetizados a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol em solução aquosa na presença da MMt, utilizando-se DBSA como surfactante e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante. O procedimento utilizado foi baseado no trabalho de RAMOA (2015) e está esquematizado no fluxograma da Figura 17. Primeiramente 1 g de argila MMt foi adicionado em 100 mL de água destilada contendo o surfactante DBSA (razão molar surfactante/Py = 1:5), mantida durante 2 horas sob agitação magnética. Posteriormente essa mistura foi sonificada em um equipamento de ultrassom Sonics modelo VCX 750 com potência de 35% (263 W), durante 20 minutos. Em seguida, à dispersão de MMt, foi adicionada uma quantidade adequada do agente oxidante $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0264 mol) previamente dissolvido em 50 mL de água destilada (razão molar oxidante/pirrol = 2,3:1), sob agitação magnética. Decorridos 15 minutos, foram gotejados 20 mL de solução aquosa contendo o monômero de pirrol (razão molar MMt/pirrol = 1:3) e a reação foi conduzida durante 1 hora sob agitação magnética constante à temperatura ambiente (25°C). A mistura foi mantida em repouso durante 24 horas, e então o aditivo condutor nanoestruturado MMt-PPy.DBSA foi filtrado, lavado várias vezes com água destilada e seco em estufa sob vácuo a 60 °C, até massa constante. Após a secagem, o aditivo foi moído e peneirado em uma peneira com abertura de 75 μm e malha de 200 mesh. A fim de comparar o efeito do aditivo condutor nanoestruturado e do PPy puro nas propriedades do PU, foi realizada a síntese do PPy.DBSA seguindo o mesmo procedimento descrito acima, porém sem a presença da argila MMt.

Figura 17 - Esquema ilustrativo da síntese da MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.

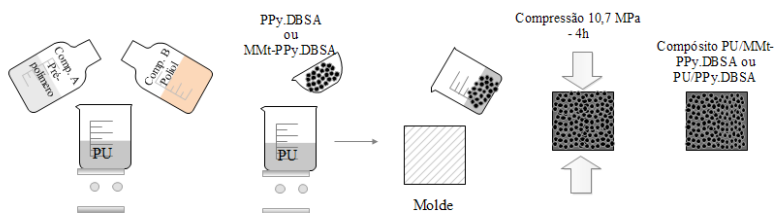


Fonte: Desenvolvido pela Autora

3.2.2 Incorporação do aditivo nanoestruturado (MMt-PPy.DBSA) na matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona (PU)

A preparação dos compósitos iniciou-se pela mistura do pré-polímero (componente A) e do polioli derivado do óleo de mamona (componente B), numa proporção de 1:2 em massa, respectivamente, conforme indicado pelo fabricante. A mistura foi homogeneizada manualmente e em seguida, foi adicionado o aditivo condutor nanoestruturado MMt-PPy.DBSA, nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 % em massa. As misturas foram homogeneizadas manualmente por cerca de 5 minutos e em seguida vazadas em um molde metálico, revestido por poli(tetrafluoretileno) para auxiliar na desmoldagem. Após 2 horas de pré cura a temperatura ambiente, as misturas foram submetidas à moldagem por compressão em uma prensa hidráulica durante 4 horas sob pressão de 10,7 MPa. Posteriormente, os compósitos constituídos de poliuretano e MMt-PPy.DBSA (denominados de PU/MMt-PPy.DBSA) foram desmoldados e submetidos a diferentes ensaios. O procedimento experimental utilizado está ilustrado na Figura 18. Para fins comparativos, compósitos de poliuretano com PPy.DBSA (denominados PU/PPy.DBSA) foram preparados utilizando-se o mesmo procedimento.

Figura 18 - Esquema ilustrativo da incorporação dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) na matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Condutividade elétrica

A condutividade dos aditivos (PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA), e das misturas (PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA) foi medida através de dois métodos distintos. Para as amostras mais resistivas (condutividade inferior a 10^{-7} S.cm⁻¹), foi utilizado o método de duas pontas e para as amostras condutoras (condutividade acima de 10^{-7} S.cm⁻¹), o método de quatro pontas. As amostras em pó foram compactadas em uma prensa à temperatura ambiente durante 15 minutos, sob pressão de 10,7 MPa e as misturas foram analisadas na forma de filme com aproximadamente 0,4 mm de espessura. Para todas as amostras foram realizadas 8 medidas e os resultados foram expressos em termos de valor médio e desvio padrão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros de Compósitos (PoliCom), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.1.1 Método Padrão Duas Pontas

O método padrão duas pontas (método do eletrômetro) foi utilizado para avaliar a condutividade das amostras mais resistivas como o PU puro e as misturas com menores concentrações mássicas (5% e 10% m) de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA. Foi utilizado um eletrômetro da Keithley 6517A, e um sistema de medida da Keithley 8009, conforme mostrado na Figura 19:

Figura 19 - Equipamento utilizado para a medida da resistividade pelo método de duas pontas.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A resistividade elétrica (ρ) ($\Omega \cdot \text{cm}$) foi calculada utilizando a Equação 9:

$$\rho = \frac{(d + g)^2 \pi}{4w} \cdot \frac{V}{I} \quad (9)$$

onde w é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial (V), I é a corrente elétrica (A), d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm).

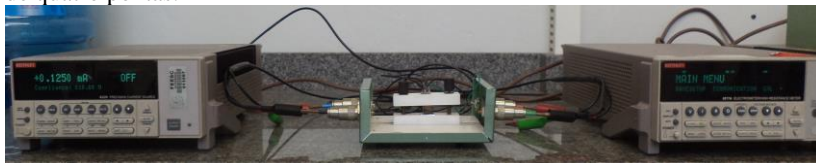
A condutividade elétrica (σ) ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) é definida como sendo o inverso da resistividade elétrica do material conforme Equação 10:

$$\sigma = 1 / \rho \quad (10)$$

3.3.1.2. Método Padrão de Quatro Pontas

Para determinar a condutividade das misturas mais condutoras (concentrações de 15, 20 e 25% em massa de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA) e dos aditivos puros foi utilizado o método padrão quatro pontas. Neste método a corrente é aplicada nos terminais externos com uma fonte de tensão DC Keithley 6220, e a diferença de potencial é medida nos terminais internos com um eletrômetro Keithley 6517A, como mostrado na Figura 20:

Figura 20 - Equipamento utilizado para a medida de condutividade pelo método de quatro pontas.



Fonte: MERLINI (2014)

A condutividade elétrica ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) foi calculada segundo a Equação 11:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{1}{w} \quad (11)$$

onde I é a corrente elétrica (A), w é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial (V) e $\ln 2/\pi$ é o fator de correção.

3.3.2 Análise elementar (CHN)

O teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) nas amostras de PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA foi determinado através da análise de CHN, realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um analisador Perkin-Elmer CHN 2400. A combustão ocorreu a 925°C utilizando oxigênio com alto grau de pureza (99,995%). A concentração em massa de PPy presente nos aditivos foi determinada através da equação 11:

$$C_{PPy} = \frac{N_A}{N_{PPy}} \cdot 100 \quad (12)$$

onde N_A e N_{PPy} representam a quantidade de nitrogênio presente no aditivo condutor nanoestruturado e no PPy puro, respectivamente.

3.3.3 Área de superfície pelo método BET

A área de superfície do PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio BET (método introduzido em 1938 por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller) utilizando um equipamento Quantachrome Instruments – Autosorb-1, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de avaliar a morfologia das amostras e a distribuição e dispersão dos aditivos condutores na matriz de PU. A análise foi realizada nas amostras de MMt, PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA sob a forma de pó e nas misturas PU/PPy.DBSA e PU/MMt-PPy.DBSA na forma de filmes. Antes da

análise as amostras na forma de pó e os filmes previamente fraturados criogenicamente (imersão em nitrogênio líquido) foram metalizados com uma camada de ouro. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM – 6390LV, operando em tensões entre 10 e 15 kV.

Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM – 6701F operando a uma voltagem de 5 kV. As amostras foram preparadas da mesma maneira que as utilizadas no MEV. Ambas as análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada na MMT-PPy.DBSA a fim de avaliar a intercalação e a esfoliação da MMT no nanoaditivo condutor e também nas amostras de PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA para avaliar o grau de intercalação/esfoliação e a dispersão dos aditivos condutores no PU. Antes da análise uma pequena quantidade de MMT-PPy.DBSA (cerca de 1 mg) foi dispersa em 100 mL de álcool isopropílico, e então uma gota desta solução foi colocada em uma grade de cobre com filme de carbono 300 mesh. Os compósitos e blendas foram cortados em lâminas (com aproximadamente 80 nm de espessura) em um ultramicrotomo e depositados em uma grade de cobre 200 mesh.

As análises foram realizadas em um microscópio de transmissão Jeol modelo JFM 1011 operando a uma tensão de 100 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.6 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da Universidade Federal de Santa Catarina, em um difratômetro PHILIPS, modelo X'PERT. Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A argila (MMt) e o aditivo condutor nanoestruturado (MMt-PPy.DBSA) foram analisados na forma de pó, em um intervalo de 2θ entre 2° e 10° . Já os compósitos (PU/MMt-PPy.DBSA) contendo 5% e

20% em massa de aditivo nanoestruturado, foram analisados na forma de filme, em um intervalo de 2θ entre 2° e 50° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 1 s.

3.3.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada para identificar bandas de absorção características dos materiais e o deslocamento nessas bandas, podendo indicar a ocorrência de interações entre os componentes das misturas. A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro Bruker, modelo TENSOR 27, no modo de reflexão total atenuada (ATR), no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras de MMt, PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA em pó foram previamente prensadas e analisadas em forma de pastilhas. As amostras de PU, PU/PPy.DBSA e PU/MMt-PPy.DBSA foram analisadas na forma de filme. Os espectros foram obtidos em número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica da MMt, PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA, bem como do PU e das misturas PU/PPy.DBSA e PU/MMt-PPy.DBSA. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento STA 449 F1 Jupiter (Netzsch), no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura de 35°C a 950°C , em atmosfera de ar com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

3.3.9 Resistência à Tração

Medidas de resistência à tração foram realizadas nas misturas de PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA com o intuito de avaliar o efeito da adição dos aditivos MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA nas propriedades de tração do PU. Os ensaios foram efetuados no Laboratório de Polímeros e Materiais (POLIMAT), do departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em um equipamento de

análise dinâmico-mecânica Q-800, TA Scientific. As amostras foram analisadas na forma de filme com espessuras de aproximadamente 0,2 mm e tamanhos de 5 x 35 mm, velocidade de ensaio de 3 mm.min⁻¹ em um faixa de 0 a 18 Newtons (N), à temperatura de 25°C. Foram realizadas 3 medidas para cada amostra e os resultados obtidos foram expressos em termos de valor médio e desvio padrão.

3.3.10 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A fim de avaliar o efeito dos aditivos MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA no módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de perda ($\tan \delta$), realizou-se a análise de DMA do PU puro e das misturas PU/PPy.DBSA e PU/MMt-PPy.DBSA em um equipamento TA Instruments Q800 no modo de flexão, em um intervalo de temperatura de -40 a 120°C, taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹ e frequência de 1 Hz. Os ensaios foram realizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.3.11 Atenuação da radiação eletromagnética

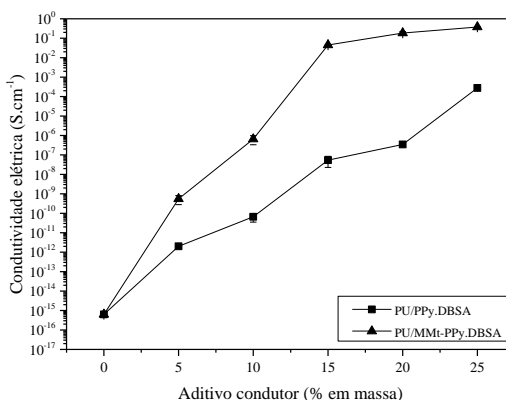
A atenuação da onda eletromagnética incidente, o mecanismo principal de blindagem e a permissividade (ϵ) foram medidas nas amostras de PU puro e misturas PU/PPy.DBSA e PU/MMt-PPy.DBSA utilizando um guia de ondas acoplado a um analisador de redes modelo N5230/PNA-L da Agilent Co, com radiação na faixa de frequência de 8,2 – 12,4 GHz. Todas as amostras foram ensaiadas nas espessuras de 2, 5 e 8 mm. O equipamento está localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Condutividade elétrica

A condutividade das misturas de PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA foi avaliada considerando-se a quantidade e o tipo de aditivo utilizado. A condutividade elétrica das misturas com diferentes concentrações mássicas (%m) de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA está apresentada na Figura 21. Pode-se verificar que à medida que aumenta-se a quantidade de MMt-PPy.DBSA, a condutividade elétrica do compósito também aumenta, em conformidade com a teoria da percolação. Com 25% m de aditivo condutor nanoestruturado, a condutividade elétrica do compósito é de $3,79 \times 10^{-1}$ S.cm⁻¹, o que corresponde a um acréscimo de cerca de 15 ordens de grandeza em relação ao PU puro ($6,63 \times 10^{-16}$ S.cm⁻¹). Este valor é similar à condutividade elétrica encontrada para o aditivo condutor nanoestruturado ($2,49$ S.cm⁻¹).

Figura 21 - Efeito da adição do aditivo condutor MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA na condutividade elétrica das misturas.

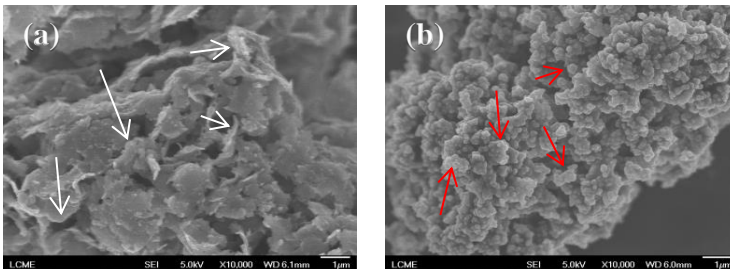


Fonte: Desenvolvido pela Autora

Comparando-se a condutividade elétrica dos compósitos contendo MMt-PPy.DBSA como aditivo com as blends contendo apenas PPy.DBSA, verifica-se que a adição de MMt-PPy.DBSA resulta

em compósitos com condutividade elétrica superior às blendas. A condutividade da blenda com 25% m de PPy.DBSA ($2,77 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) apresentou um aumento de 12 ordens de grandeza em relação ao PU puro. Este comportamento pode ser associado à morfologia dos aditivos condutores, apresentada na Figura 22, onde é possível observar que o aditivo MMt-PPy.DBSA possui uma morfologia constituída de partículas lamelares (setas brancas), as quais apresentam maior razão de aspecto quando comparada às partículas do PPy.DBSA, que apresentam formatos esféricos irregulares com diferentes tamanhos, formando aglomerados (setas vermelhas). A maior razão de aspecto apresentada pelo aditivo condutor nanoestruturado facilita a formação de caminhos condutores na matriz de PU, favorecendo o contato entre as partículas e a passagem dos portadores de carga, ocasionando o aumento da condutividade elétrica do compósito (ROSA, 2014; RAMOA, 2015).

Figura 22 - Micrografias de MEV-FEG dos aditivos: (a) MMt-PPy.DBSA e (b) PPy.DBSA.

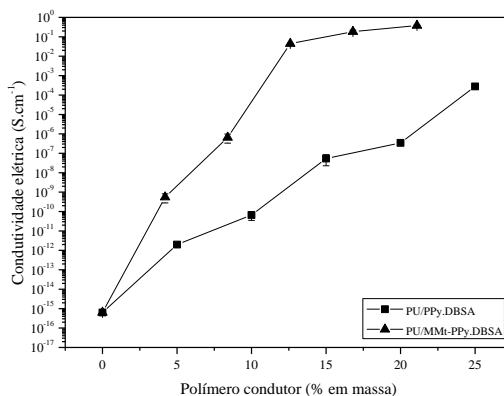


Fonte: Desenvolvido pela Autora

A análise de CHN foi realizada a fim de determinar a quantidade de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presente no PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA, e a partir da quantidade de N, calculou-se o teor de PPy presente no aditivo condutor nanoestruturado, conforme Equação 12. Estes valores estão apresentados na tabela do APÊNDICE A. A quantidade de PPy.DBSA presente no aditivo condutor nanoestruturado foi de 84,24%. Considerando que a quantidade de PPy.DBSA presente no aditivo condutor nanoestruturado MMt-PPy.DBSA, e consequentemente nos compósitos PU/MMt-PPy.DBSA, é menor do que àquela do PPy.DBSA, um novo gráfico de condutividade *versus* fração mássica de polímero condutor foi traçado (Figura 23). A partir do gráfico é possível verificar que nos compósitos, onde se utiliza MMt-PPy.DBSA como aditivo condutor, os valores de condutividade são

maiores do que nas blendas, mesmo que os compósitos possuam uma menor quantidade de polímero condutor. Este comportamento pode estar associado à geometria do aditivo condutor nanoestruturado, que possui maior razão de aspecto (e área de superfície), quando comparado ao PPy.DBSA, contribuindo para a formação de caminhos condutores e para o aumento da condutividade elétrica (MERLINI et al., 2015).

Figura 23 - Condutividade elétrica em função da fração mássica de PPy presente no PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA.



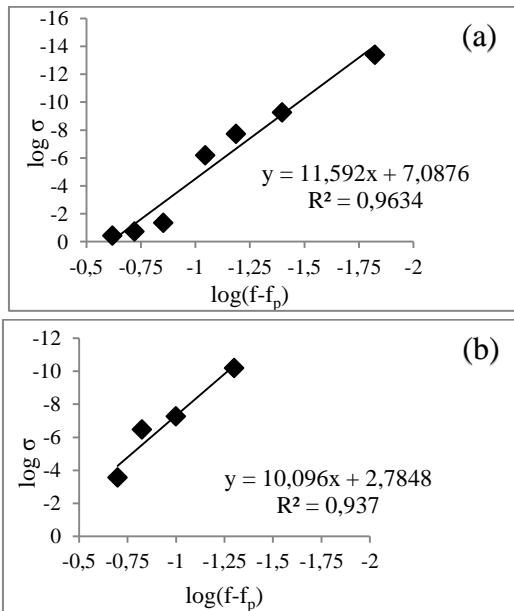
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Os limiares de percolação dos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA e blendas de PU/PPy.DBSA foram calculados a partir dos valores experimentais de condutividade elétrica em função da fração mássica de aditivo condutor. Para isto, foram traçadas diferentes curvas de $\log \sigma$ em função de $\log (f-f_p)$ estimando-se o valor de f_p , conforme Equação 2. A partir das curvas que apresentaram os melhores coeficientes de correlação linear (mais próximo possível de 1), determinou-se os valores da fração mássica de aditivo (f_p), correspondente ao limiar de percolação, e do expoente crítico (t). A Figura 24 (a e b) apresenta as curvas de $\log \sigma$ versus $\log (f-f_p)$ com os melhores coeficientes lineares para o PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA.

Na Tabela 3 estão apresentados os limiares de percolação e expoentes críticos para os compósitos e blendas. Os limiares de percolação para o PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA foram de 1 e

5%*m* de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA, respectivamente. O menor limiar de percolação para o compósito está relacionado com a maior área de superfície do aditivo MMt-PPy.DBSA com relação ao PPy.DBSA. A partir da análise de BET determinou-se que a área de superfície do aditivo MMt-PPy.DBSA foi de $3,52 \times 10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que a do PPy.DBSA foi de $2,06 \times 10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, fazendo com que uma menor concentração de MMt-PPy.DBSA fosse necessária para a formação de caminhos condutores. O valor do limiar de percolação obtido para os compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA é significativamente menor do que o valor reportado por RAMOA (2015), que obteve um limiar de percolação de 9,98%*m* de MMt-PPy.DBSA para compósitos contendo o aditivo condutor nanoestruturado em matriz de poliuretano termoplástico (TPU), processados através da técnica de mistura por fusão. Esta diferença está associada à melhor interação e distribuição do aditivo condutor nanoestruturado na matriz de PU.

Figura 24 - Gráfico do logaritmo da condutividade versus o logaritmo de $(f - f_p)$: (a) PU/MMt-PPy.DBSA e (b) PU/PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 3 - Valores dos limiares de percolação e expoente crítico para compósitos e blendas.

Amostra	Limiar de percolação (f_p) (% massa)	Expoente crítico (t)	Coefficiente de correlação linear (R^2)
PU/MMt-PPy.DBSA	1	11,59	0,96
PU/PPy.DBSA	5	10,10	0,93

Fonte: Desenvolvido pela Autora

Os elevados valores de expoente crítico para ambas as misturas demonstram que estes desviam da teoria clássica da percolação, a qual apresenta valores na faixa de 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2,0 para sistemas tridimensionais. No entanto, esta teoria desconsidera certas particularidades dos sistemas, como formato das partículas, interações polímero isolante/aditivo condutor e condições de processamento (MARTINS, 2012). Estes elevados valores podem então, estarem relacionados com o fenômeno de tunelamento de elétrons ou de percolação múltipla (LEVON et al., 1993).

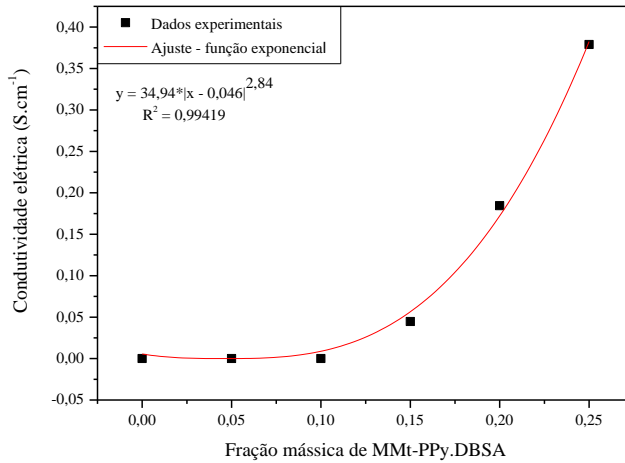
Como os valores dos coeficientes de correlação encontrados utilizando o método de regressão linear foram baixos, conclui-se que este modelo não é o mais apropriado para o cálculo do limiar de percolação dos compósitos e blendas desenvolvidos neste trabalho. Sendo assim, foi realizado um novo cálculo de limiar de percolação para as misturas utilizando um modelo de regressão não linear com a função exponencial. Os gráficos estão apresentados na Figura 25. A partir da Equação 13 (encontrada a partir da função exponencial aplicada) foi possível determinar o valor do limiar de percolação para os compósitos e blendas, sendo representado por x_c .

$$y = A * |x - x_c|^p \quad (13)$$

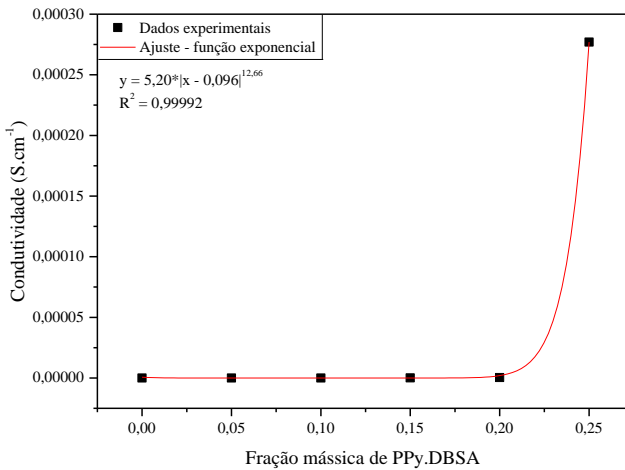
Assim, o limiar de percolação foi de 4,6% m de MMt-PPy.DBSA para os compósitos e de 9,6% m de PPy.DBSA para as blendas. Verifica-se que os valores encontrados pelo método não linear foram superiores àqueles determinados a partir da regressão linear. Porém, o limiar de percolação dos compósitos continua sendo bastante inferior ao das blendas, confirmando que a elevada área de superfície do aditivo condutor nanoestruturado contribui para a redução do limiar de percolação dos compósitos quando comparados às blendas.

Figura 25 - Modelo de regressão não linear utilizando a função exponencial para o cálculo do limiar de percolação para: (a) compósitos e (b) blendas com 5, 10, 15, 20 e 25% em massa de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

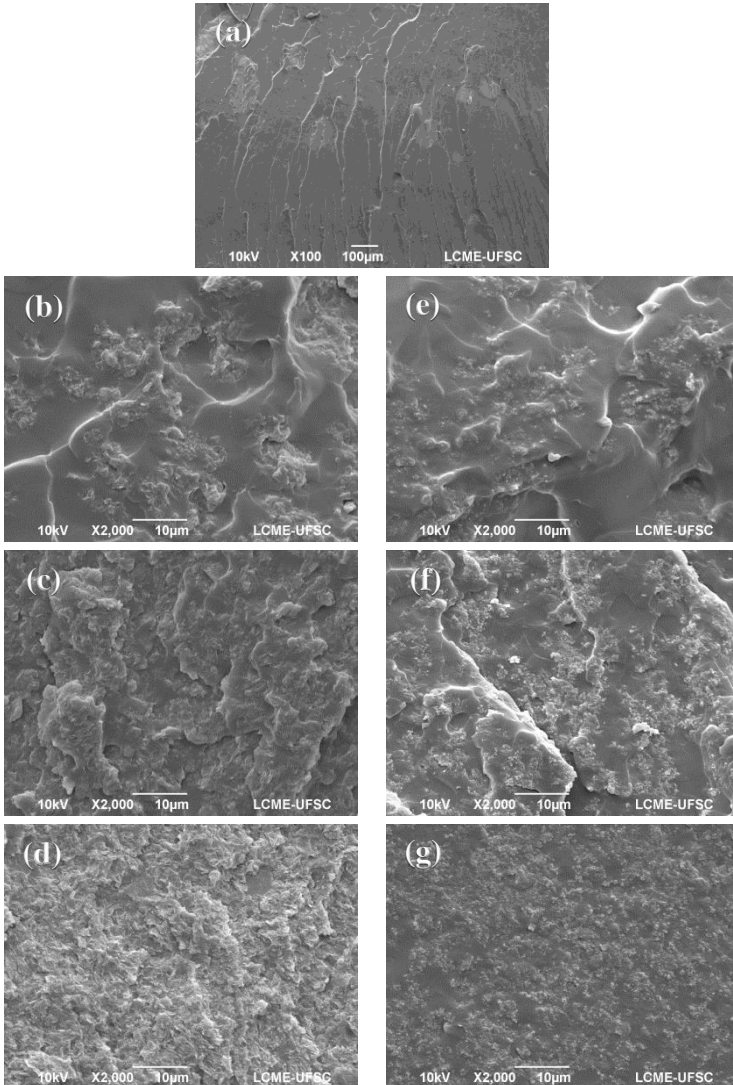
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A Figura 26 apresenta as micrografias de MEV das amostras de PU puro e misturas contendo 5, 15 e 25%*m* de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA fraturadas criogenicamente. O PU puro (Figura 26(a)), apresenta uma superfície aparentemente lisa, típica de materiais frágeis.

A partir da micrografia do compósito de PU/MMt-PPy.DBSA contendo 5%*m* de aditivo condutor nanoestruturado (Figura 26(b)) verifica-se a presença de aglomerados de MMt-PPy.DBSA mal distribuídos na matriz de PU, deixando áreas contendo apenas a matriz isolante, devido à pouca quantidade de MMt-PPy.DBSA. À medida que aumenta-se a concentração de aditivo condutor nanoestruturado (Figuras 26 (c e d)), verifica-se que este passa a se distribuir melhor na matriz isolante, favorecendo o aumento do número de contatos e a formação de uma rede condutora no compósito. As blendas de PU/PPy.DBSA (Figuras 26 (e, f e g)) apresentam comportamento semelhante, porém à medida que se aumenta a concentração do aditivo condutor não é observado melhor dispersão do aditivo, verificando-se uma tendência de formação de aglomerados das partículas de PPy.DBSA.

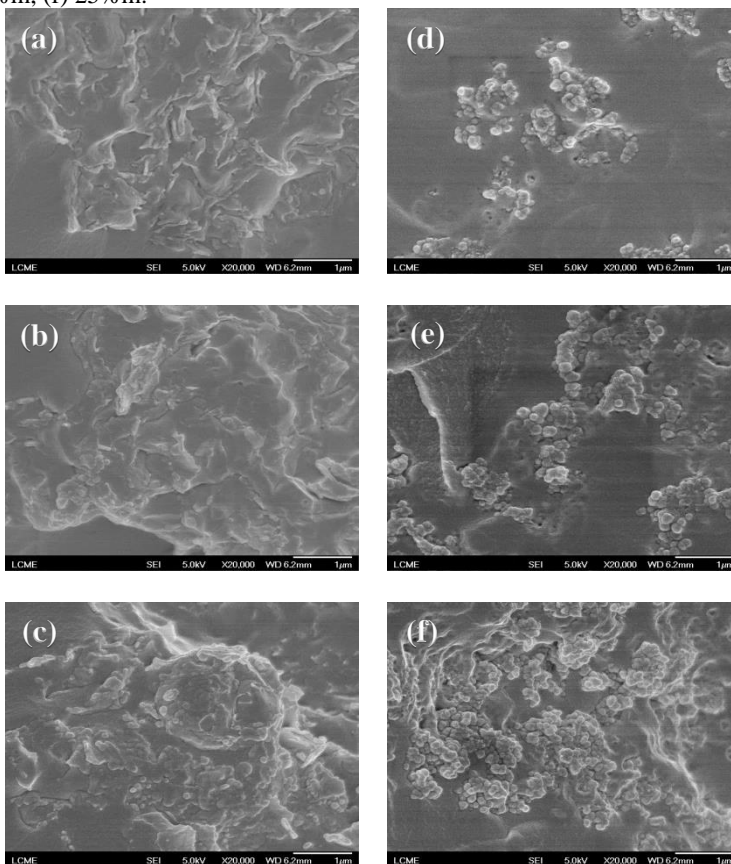
Através das micrografias de MEV-FEG da Figura 27 pode-se confirmar tal comportamento, onde observa-se que o aditivo MMt-PPy.DBSA encontra-se melhor disperso (com menos aglomerados) e melhor distribuído na matriz de PU, quando comparado com o PPy.DBSA. Esta morfologia justifica os maiores valores de condutividade elétrica obtidos para os compósitos, uma vez que a boa interação entre o aditivo condutor nanoestruturado e a matriz facilita a formação de caminhos condutores.

Figura 26 - Micrografias de MEV: (a) PU puro; PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (b) 5% m, (c) 15% m, (d) 25% m e PU/PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor (e) 5% m, (f) 15% m, (g) 25% m.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 27 - Micrografias de MEV-FEG: PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (a) 5% m, (b) 15% m, (c) 25% m e PU/PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor (d) 5% m, (e) 15% m, (f) 25% m.



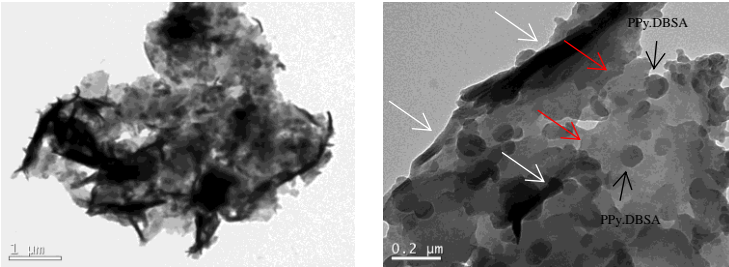
Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A Figura 28 apresenta as micrografias de TEM para o aditivo condutor nanoestruturado MMt-PPy.DBSA. É possível observar partículas de PPy.DBSA, indicando que a polimerização ocorreu na superfície das galerias da argila. Pode-se observar ainda, a formação de uma estrutura intercalada (seta branca) e parcialmente esfoliada (seta

vermelha). A estrutura esfoliada promove uma melhoria das propriedades do aditivo condutor nanoestruturado, pois permite maior interação entre a MMt e o PPy.DBSA (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

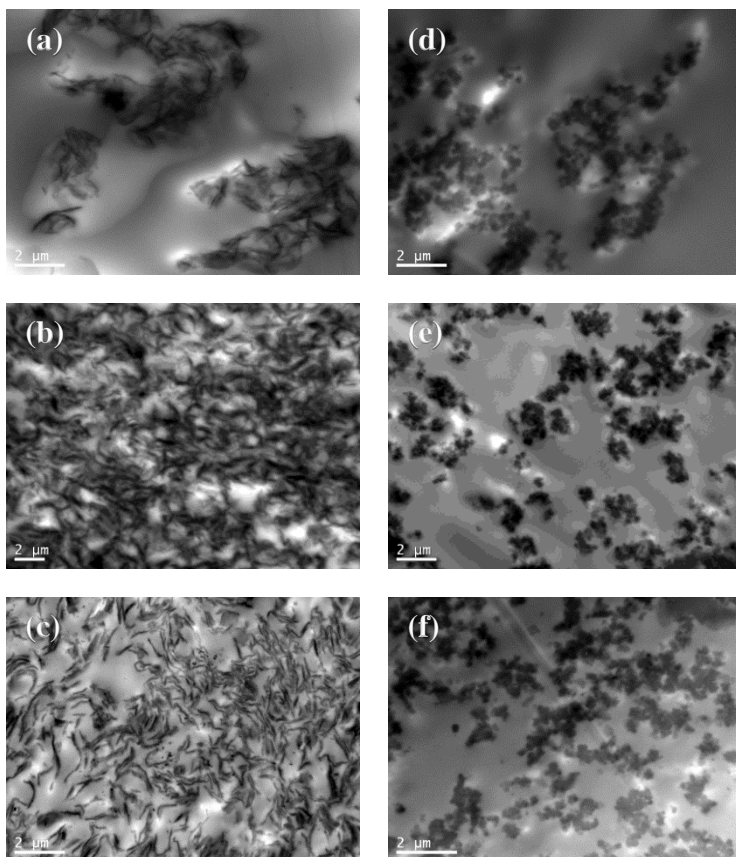
Figura 28 - Micrografias de TEM do aditivo condutor nanoestruturado.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

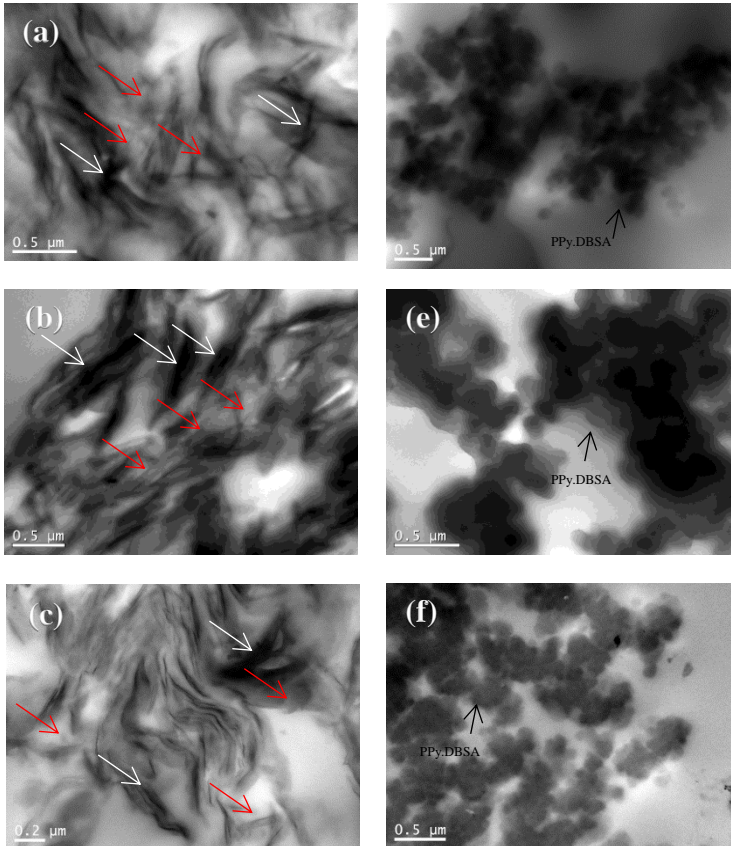
Nas Figuras 29 e 30 estão apresentadas as micrografias de TEM dos compósitos e blendas com 5, 15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA (a, b e c) e PPy.DBSA (d, e e f), respectivamente. Pode-se observar, a partir da Figura 29 (a, b e c) que o aditivo condutor nanoestruturado apresenta-se bem disperso e distribuído na matriz de PU, o que facilita a formação dos caminhos condutores. Além disso, é possível notar através da Figura 30 (a, b e c), a formação de uma estrutura intercalada (seta branca) e parcialmente esfoliada (seta vermelha), possibilitando maior interação entre PU e MMt-PPy.DBSA. Por outro lado, as blendas (Figuras 29 (d, e e f), 30 (d, e e f) apresentam partículas aglomeradas de PPy.DBSA que estão mal distribuídas na matriz de PU. Esta morfologia justifica os maiores valores de condutividade elétrica e menor limiar de percolação observados para os compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA quando comparado às blendas de PU/PPy.DBSA.

Figura 29 - Micrografias de TEM dos compósitos com (a) 5% m, (b) 15% m e (c) 25% m de MMT-PPy.DBSA e para as blends com (d) 5% m, (e) 15% m e (f) 25% m de PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 30 - Micrografias de TEM dos compósitos com (a) 5% m, (b) 15% m e (c) 25% m de MMt-PPy.DBSA e para as blendas com (d) 5% m, (e) 15% m e (f) 25% m de PPy.DBSA em maiores aumentos.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

4.4 Difração de raios-X

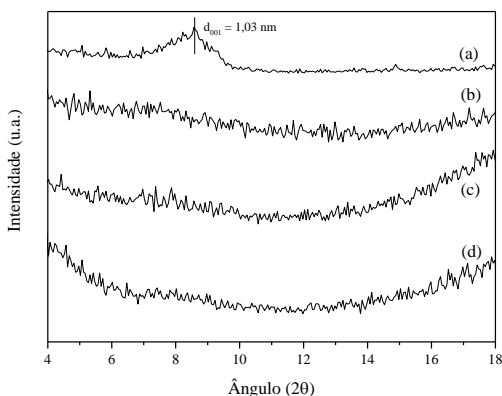
Na Figura 31 estão apresentados os difratogramas de Raios-X para a MMt, MMt-PPy.DBSA e PU/MMt-PPy.DBSA nas concentrações de 5 e 20% m de aditivo condutor nanoestruturado. Como pode ser observado na Figura 31(a), a MMt apresenta um pico característico em

$2\theta=8,57^\circ$, referente ao plano cristalográfico (001). O espaçamento basal (d_{001}) foi calculado através da equação de Bragg (Equação 12) (KIM, 2001).

$$n\lambda=2d \operatorname{sen}\theta \quad (12)$$

onde n é um inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (0,154 nm) e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano (RAMOA, 2015). O espaçamento basal obtido para a MMt pura foi de 1,03 nm. O difratograma do aditivo condutor MMt-PPy.DBSA (Figura 31(b)) não apresenta pico de difração (001), o que segundo RAY e OKAMOTO (2003), indica a formação de uma estrutura intercalada/parcialmente esfoliada, confirmando os resultados obtidos na análise de TEM. A inexistência do pico de difração (001) também pode ser observada nos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA (Figuras 31(c) e 31(d)), sugerindo que também houve intercalação/esfoliação parcial do aditivo condutor nanoestruturado na matriz de PU.

Figura 31 - Difratogramas de DRX: (a) MMt, (b) MMt-PPy.DBSA, PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (c) 5% m, (d) 20% m.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

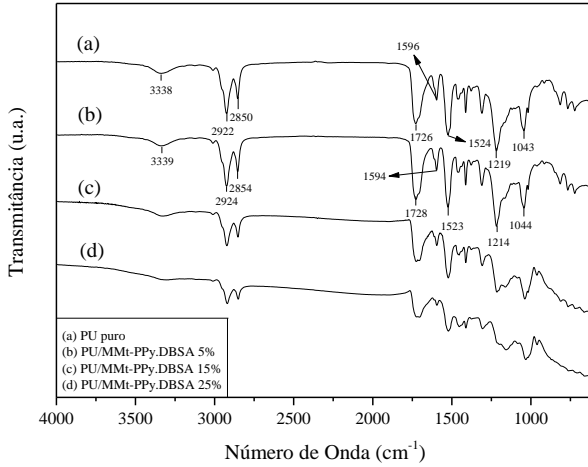
4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do aditivo condutor nanoestruturado e do aditivo condutor são apresentados no APÊNDICE B e estão de acordo com o descrito por RAMOA (2015). Na Figura 32 (a e b) estão apresentados os espectros de FTIR para o PU puro, compósitos e blendas contendo 5, 15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA, respectivamente. O PU apresenta bandas em 3338, 2922 e 2850 cm^{-1} , que se referem à deformação dos grupos N-H, CH_3 e CH_2 , respectivamente. A banda em 1726 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo C=O, enquanto que a banda em 1596 cm^{-1} , ao grupo C-C. A banda em 1524 cm^{-1} refere-se à deformação vibracional dos grupos C-N e N-H e as bandas em 1219 e 1043 cm^{-1} , referem-se aos grupos C-O-C (MERLINI, 2011). É possível observar que tanto os compósitos quanto as blendas apresentam espectros semelhantes ao do PU puro, apenas com uma tendência na diminuição da intensidade das bandas à medida que se aumenta a concentração do respectivo aditivo condutor.

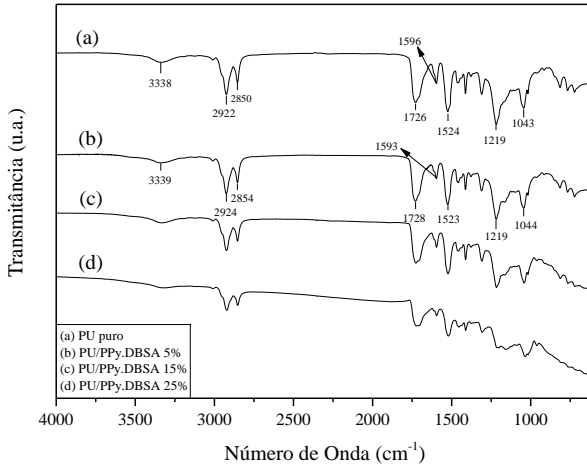
A fim de avaliar a interação entre os grupos aminas do PPy e grupos carbonila do PU foi realizada a deconvolução da banda referente à carbonila (C=O) na região entre 1800 – 1600 cm^{-1} . A Figura 33 apresenta a deconvolução de bandas realizada utilizando a função gaussiana para o PU puro, compósitos e blendas contendo 5, 15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA, respectivamente.

Figura 32 - Espectros de FTIR: (a) PU puro e compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA e (b) PU puro e blendas de PU/PPy.DBSA.

(a)

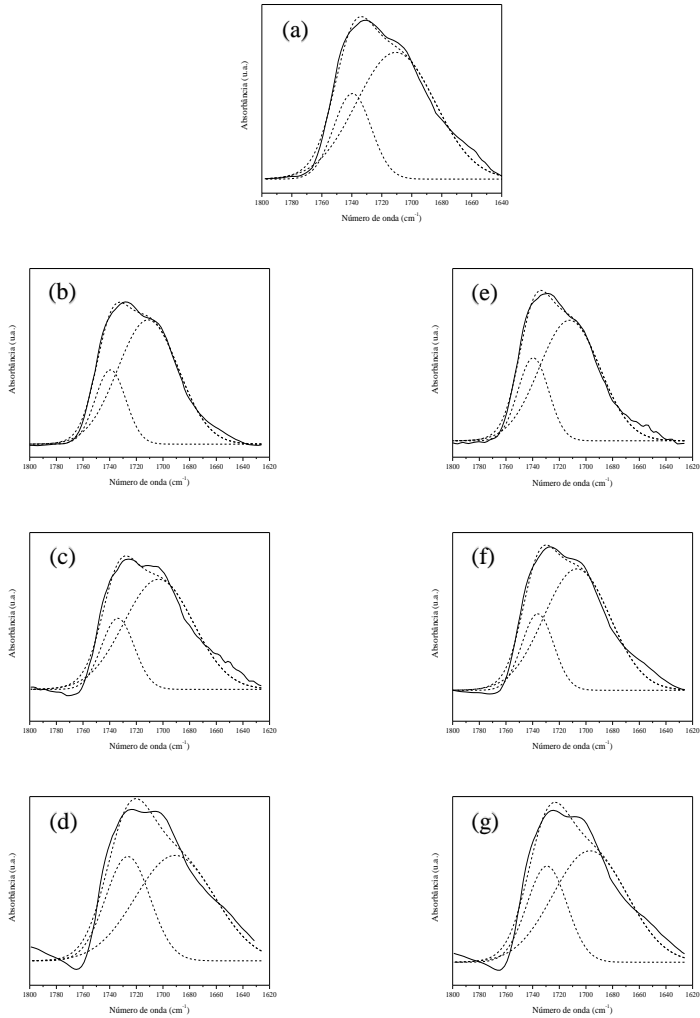


(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 33 - Deconvolução das bandas de deformação de C=O: (a) PU puro, PU/MMt-PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor nanoestruturado de (b) 5% m, (c) 15% m, (d) 25% m e PU/PPy.DBSA com concentrações de aditivo condutor de: (e) 5% m, (f) 15% m, (g) 25% m.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Tabela 4 apresenta os resultados das deconvoluções para o PU puro, compósitos e blendas contendo 5, 15 e 25%*m* de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA, respectivamente. A partir dos dados das deconvoluções pode-se verificar que em relação ao PU puro, há uma tendência de aumento da razão entre as áreas das bandas dos compósitos e blendas. Segundo RAMOA (2015), este comportamento indica uma possível interação entre os grupos NH e C=O presentes nos aditivos condutores e na matriz polimérica, respectivamente.

Tabela 4 – Bandas referentes à C=O livre (P_1) e ligada (P_2), valores das áreas normalizadas da banda de C=O livre (A_1) e ligada (A_2) e razão entre as áreas da banda de C=O ligada e livre (I_{A_2/A_1}).

Amostra	P_1 (cm ⁻¹)	P_2 (cm ⁻¹)	A_1	A_2	I_{A_2/A_1}
PU puro	1740	1711	78,64	21,36	0,27
PU/MMt.PPy.DBSA 5%	1740	1711	74,17	25,83	0,35
PU/MMt-PPy.DBSA 15%	1734	1703	76,78	23,22	0,30
PU/MMt-PPy.DBSA 25%	1726	1690	74,09	25,91	0,35
PU/PPy.DBSA 5%	1739	1712	76,92	23,08	0,30
PU/PPy.DBSA 15%	1736	1706	76,63	23,37	0,30
PU/PPy.DBSA 25%	1729	1696	75,99	24,01	0,32

Fonte: Desenvolvido pela Autora

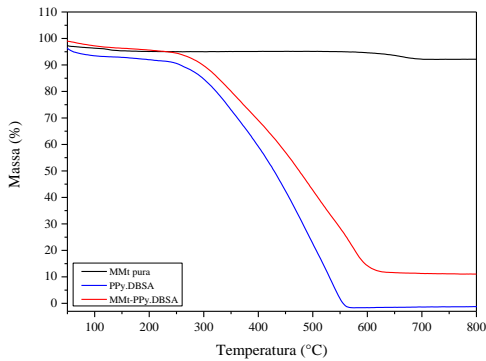
4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TGA) e da derivada primeira da variação de massa (DrTG) em função da temperatura para a MMt, PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 34 (a e b). A MMt apresenta duas etapas de perda de massa, sendo a primeira abaixo de 100°C referente à perda de água e a segunda próxima a 600°C, que é atribuída a desidroxilação do aluminossilicato (RAMOA, 2015). O PPy.DBSA apresenta perda de massa de 100% iniciando em aproximadamente 220°C, onde ocorre a degradação da cadeia polimérica (MERLINI, 2014). O aditivo condutor nanoestruturado MMt-PPy.DBSA apresenta comportamento similar ao PPy.DBSA, porém com melhor estabilidade térmica, uma vez que a temperatura de início de degradação é maior. Isso está atribuído à estrutura intercalada/parcialmente esfoliada do aditivo, como pode ser visualizado nas imagens de TEM (seção 4.3), e também ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero (RAMOA et al., 2015). Com base nos resíduos gerados no TGA estimou-se a concentração de PPy.DBSA e

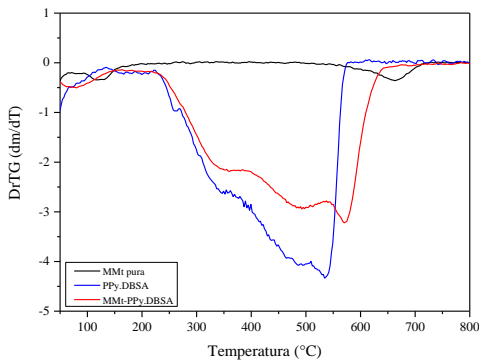
MMt no aditivo nanoestruturado, que foram de 88%*m* e 12%*m*, respectivamente. Estes valores são similares àqueles encontrados na análise de CHN, onde obteve-se valores de 84,2%*m* de PPy.DBSA e 15,8%*m* de MMt.

Figura 34 - Curvas de (a) TGA e (b) DrTG da MMt, PPy.DBSA e MMt-PPy.DBSA.

(a)



(b)



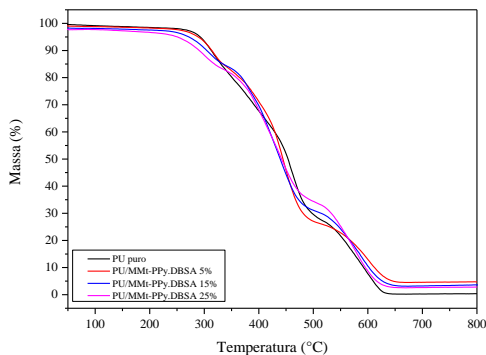
Desenvolvido pela Autora

As curvas de TGA e DrTG para o PU puro e compósitos contendo 5, 15 e 25%*m* de MMt-PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 35 (a e b). O PU puro apresenta processo de degradação ocorrendo em 4 etapas: a primeira entre 232 e 360°C ($T_{\text{pico}} \sim 317^{\circ}\text{C}$) referente à quebra das ligações uretanas; a segunda entre 360 e 411°C ($T_{\text{pico}} \sim 389^{\circ}\text{C}$) referente ao rompimento de ligações ésteres que estão

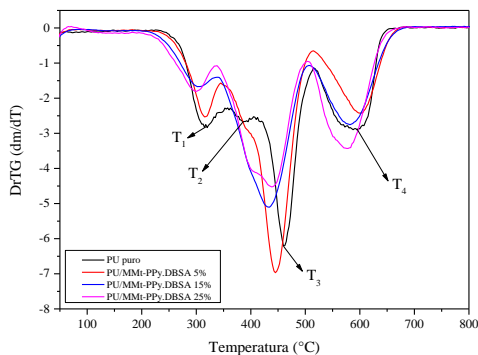
presentes no pré-polímero; a terceira etapa ocorre entre 411 e 517°C ($T_{\text{pico}} \sim 458^\circ\text{C}$) e corresponde à degradação do polioli e por fim a quarta etapa entre 517 e 653°C ($T_{\text{pico}} \sim 590^\circ\text{C}$) correspondendo à degradação estrutural do polioli remanescente (AZEVEDO, 2009; MERLINI, 2011). É possível observar que os compósitos apresentam comportamento bastante semelhante ao do PU puro. Porém, a presença do aditivo condutor nanoestruturado modifica as temperaturas de degradação do PU puro, fazendo com que, de maneira geral, se desloquem para valores de menor temperatura.

Figura 35 - Curvas de (a) TGA e (b) DrTG do PU puro e compósitos com 5, 15 e 25% m de aditivo condutor nanoestruturado.

(a)



(b)

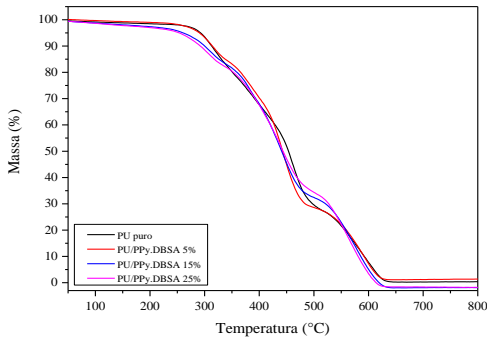


Desenvolvido pela Autora

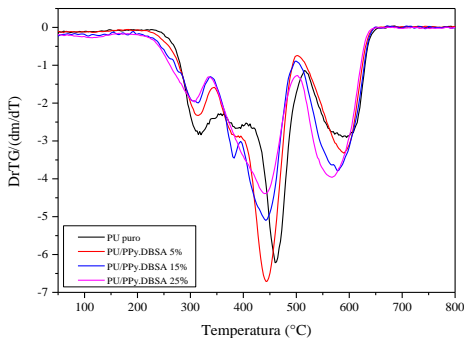
As curvas de TGA e DrTG para o PU puro e blends contendo 5, 15 e 25% m de PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 36 (a e b). Pode-se observar que as blends apresentaram comportamento bastante semelhante aos compósitos, com uma tendência à redução das temperaturas de cada pico em relação ao PU puro. A partir dos resultados de TGA, não foi verificado um aumento da estabilidade térmica dos compósitos com relação às blends, uma vez que as variações das temperaturas de degradação não foram significativas.

Figura 36 - Curvas de (a) TGA e (b) DrTG do PU puro e blends com 5, 15 e 25% m de aditivo condutor.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Tabela 5 apresenta os principais estágios envolvidos na degradação do PU puro, compósitos e blendas, a temperatura onde a taxa de degradação é máxima (temperatura de pico), a perda de massa em cada estágio e o resíduo de cada amostra. A partir da Tabela 4 é possível observar que para os compósitos, de maneira geral, ocorreu o aumento da perda de massa em cada pico com relação ao PU puro. Comportamento semelhante pode ser observado nas blendas, onde a perda de massa apresenta um acréscimo com relação ao PU puro. O percentual de resíduos gerados a 900°C para os compósitos variou de 2,5 a 4,4% com relação ao PU puro, enquanto que para as blendas essa variação foi de 1 a 1,3%. Pode-se verificar que os compósitos apresentam maior quantidade de resíduos devido à presença da MMT, que não degrada completamente até esta temperatura. Porém, não houve variação significativa no percentual de resíduos com relação à concentração mássica de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA.

Tabela 5 - Principais estágios envolvidos na degradação do PU puro, compósitos e blendas.

Amostra	Temperatura de pico (°C) / Perda de massa (%)				Resíduo (%)
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	
PU puro	316,9/12,48	389,0/7,98	457,7/35,98	590,5/25,55	0,54
PU/MMt.PPy.DBSA 5%	318,0/14,14	-	441,1/57,03	597,7/21,23	4,92
PU/MMt.PPy.DBSA 15%	313,1/12,48	-	440,2/53,29	586,2/26,69	4,03
PU/MMt.PPy.DBSA 25%	300,4/13,08	-	439,7/47,50	578,4/30,51	3,05
PU/PPy.DBSA 5%	315,5/14,21	383,3/12,9	441,5/39,54	593,5/26,96	1,50
PU/PPy.DBSA 15%	314,3/13,57	381,7/3,46	442,6/37,75	578,4/34,67	1,84
PU/PPy.DBSA 25%	305,7/14,32	-	440,9/47,61	566,5/35,01	1,84

Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.7 Resistência à tração

A adição de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA altera as propriedades mecânicas do PU, como pode-se observar nas curvas representativas de tensão *versus* deformação apresentadas na Figura 37 (a e b). Os valores de tensão da ruptura (σ), módulo de elasticidade (E), deformação na ruptura (ϵ) e tenacidade do PU, PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA estão apresentados da Tabela 5. O PU quando submetido à tração, apresenta um comportamento dúctil e flexível com tensão de ruptura de 1,4 MPa e módulo de elasticidade de 3,3 MPa. A tensão de ruptura e o módulo de elasticidade aumentam significativamente com o aumento da

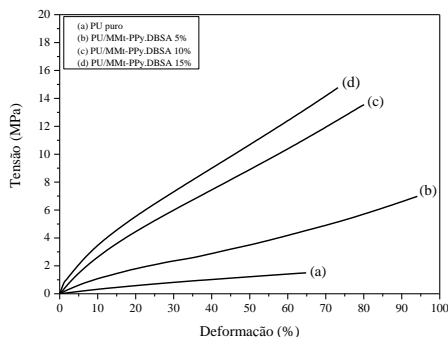
concentração de MMt-PPy.DBSA, sendo que os compósitos tornam-se mais rígidos, o que indica que o aditivo nanoestruturado está atuando como agente de reforço. A partir da Tabela 6 é possível observar que a tenacidade, que está relacionada com a capacidade do material de absorver a energia mecânica até a ruptura, aumenta com a adição de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA com relação ao PU puro, evidenciando que os aditivos condutores estão atuando como agente de reforço.

Comportamento semelhante pode ser observado para as blendas de PU/PPy.DBSA, onde à medida que se aumenta a concentração mássica de PPy.DBSA, a tensão de ruptura, o módulo elástico e a tenacidade também aumentam, porém com uma variação não tão significativa. A melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos com relação às blendas pode ser atribuída a melhor dispersão e a maior razão de aspecto do aditivo nanoestruturado, que maximiza a interação entre os componentes. Além disso, a dimensão nanométrica das camadas da argila na matriz leva à melhoria no módulo de elasticidade e resistência à tração. Também é possível que a orientação das camadas da argila contribua para os efeitos de reforço observados (WASCHBURGER, 2006). Cabe ressaltar que os compósitos e blendas contendo 20 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA não romperam, indicando que a força necessária para romper as amostras excedeu 18N, que é a força máxima aplicada pelo equipamento.

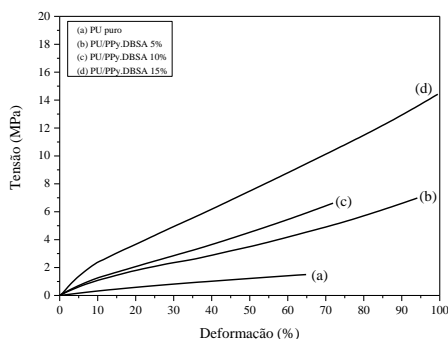
PAIVA, MORALES e GUIMARÃES (2006), desenvolveram nanocompósitos de polipropileno (PP) com diferentes concentrações de montmorilonita organofílica e observaram um aumento no módulo de elasticidade e queda na deformação na ruptura em função do aumento da concentração de argila. Os autores atribuíram tal comportamento à tenacidade das camadas de silicato, que contribui para a formação de fases poliméricas imobilizadas ou parcialmente imobilizadas.

Figura 37 - Curvas representativas de tensão versus deformação: (a) PU puro e PU/MMt-PPy.DBSA com 5, 10 e 15% de aditivo condutor nanoestruturado e (b) PU puro e PU/PPy.DBSA com 5, 10 e 15% de aditivo condutor.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 6 - Propriedades de tração do PU puro, compósitos e blendas.

Amostra	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	Tenacidade
PU puro	1,4 \pm 0,1	68,0 \pm 8,9	3,3 \pm 0,1	49,5 \pm 4,3
PU/MMt-PPy.DBSA 5%	7,6 \pm 0,5	99,5 \pm 0,3	13,9 \pm 0,6	376,8 \pm 25,4
PU/MMt-PPy.DBSA 10%	14,5 \pm 2,1	89,9 \pm 10,0	38,2 \pm 5,2	565,8 \pm 30,8
PU/MMt-PPy.DBSA 15%	15,1 \pm 1,5	79,2 \pm 12,6	66,1 \pm 3,7	515,1 \pm 37,6
PU/MMt-PPy.DBSA 20%*	-	-	-	-
PU/MMt-PPy.DBSA 25%*	-	-	-	-
PU/PPy.DBSA 5%	7,2 \pm 0,2	87,6 \pm 5,7	13,6 \pm 0,8	316,5 \pm 12,2
PU/PPy.DBSA 10%	8,0 \pm 1,2	78,6 \pm 9,5	17,9 \pm 2,3	259,8 \pm 31,8
PU/PPy.DBSA 15%	12,8 \pm 1,8	99,7 \pm 0,3	32,5 \pm 5,2	689,8 \pm 38,9
PU/PPy.DBSA 20%*	-	-	-	-
PU/PPy.DBSA 25%*	-	-	-	-

* Amostras não romperam.

Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.8 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PU puro, compósitos e blendas com 5,15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 38 (a e b), respectivamente. A partir da Figura 38 (a) é possível observar que na região vítrea, faixa de -40 a 0°C , os valores de E' são constantes e bem próximos para o PU puro e compósitos. Em torno de 0°C ocorre uma queda nos valores de E' para todos os materiais, devido ao aumento da mobilidade das cadeias. Entre 0 e 120°C os valores de E' aumentam a medida que se aumenta a concentração de MMt-PPy.DBSA, indicando um aumento na rigidez dos compósitos e o efeito de reforço gerado pelo aditivo condutor nanoestruturado. Este comportamento não é observado no compósito contendo 5% m de MMt-PPy.DBSA que apresenta, na faixa de 0 a 44°C , valores de E' inferiores ao do PU puro, provavelmente devido à baixa concentração de MMt-PPy.DBSA presente no compósito.

As blendas apresentaram comportamento bastante semelhante aos compósitos, porém, a queda do E' ocorre em torno de -10°C e na faixa de -10 a 120°C os valores de E' aumentam à medida que se aumenta a concentração de PPy.DBSA. Por outro lado, a blenda contendo 5% m de PPy.DBSA não apresentou tal comportamento, já que na faixa de -10 a 90°C apresentou E' menor que o PU puro, devido à pequena quantidade de PPy.DBSA na blenda.

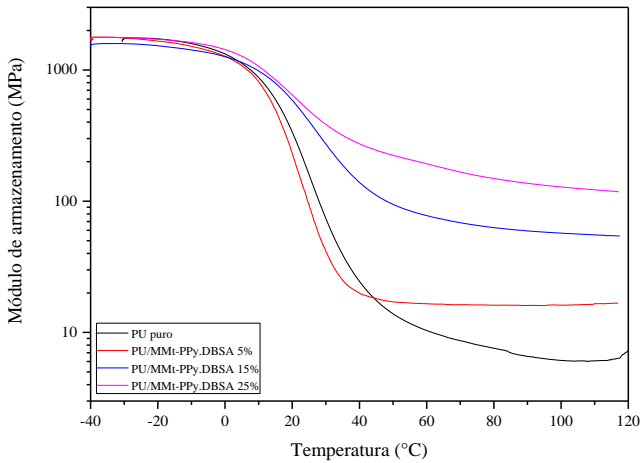
A Figura 39 (a e b) ilustra as curvas da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para o PU puro, compósitos e blendas. A intensidade máxima da curva de $\tan \delta$ versus temperatura corresponde ao valor da temperatura de transição vítrea (T_g). É possível observar que à medida que se aumenta a concentração de MMt-PPy.DBSA, não ocorre uma variação significativa dos valores de T_g com relação ao PU puro. Tal comportamento também é observado nas blendas, com exceção da blenda com 5% m de PPy.DBSA, a qual teve sua T_g deslocada para um valor de menor temperatura. Com o intuito de confirmar este resultado, repetiu-se a análise de DMA para as amostras de PU puro, compósito e blenda com 5% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA, respectivamente. As curvas de $\tan \delta$ versus temperatura estão apresentadas no APÊNDICE C. A partir deste gráfico é possível verificar que ao contrário da primeira análise, a blenda com 5% m de PPy.DBSA apresentou um aumento na T_g quando comparado ao PU puro. No entanto, esse aumento também foi observado para o PU puro e

compósito com 5%*m* de MMt-PPy.DBSA com relação aos valores obtidos na primeira análise, como pode ser observado na Tabela do APÊNDICE D. Estes resultados sugerem que a T_g não é significativamente influenciada pela presença dos aditivos condutores, porém pode estar sendo influenciada pelo grau de cura da matriz.

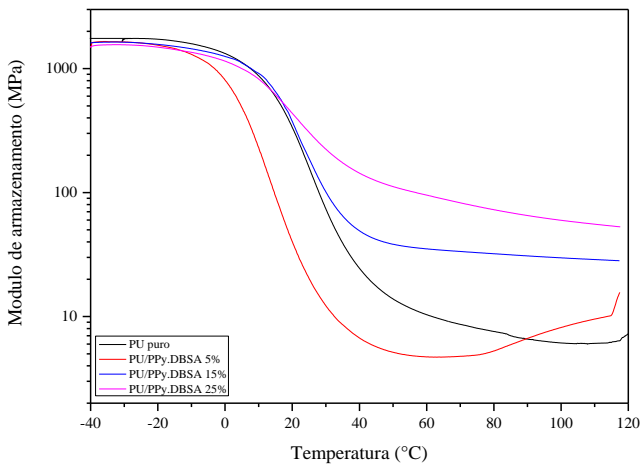
Pode ser observado ainda, que com o aumento da concentração mássica de MMt-PPy.DBSA a intensidade dos picos da $\tan \delta$ diminui significativamente, pois a presença do aditivo condutor nanoestruturado restringe a mobilidade da cadeia do PU. Assim como nos compósitos, o aumento da concentração mássica de PPy.DBSA faz com que a intensidade dos picos da $\tan \delta$ sofra um decréscimo significativo, devido à restrição da mobilidade da cadeia do PU. Tal comportamento não é observado nas misturas com 5%*m* de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA devido à má dispersão, já comentada anteriormente. Pode-se observar ainda que, de maneira geral, houve um alargamento dos picos dos compósitos e blendas à medida que se aumentou a concentração de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA. Tal comportamento está relacionado com o aumento da heterogeneidade do material quando maiores concentrações de ambos os aditivos condutores são incorporadas na matriz de PU (JORGE et al., 2009).

Figura 38 - Curvas de DMA apresentando o módulo de armazenamento em função da temperatura para o PU puro, PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA com 5, 15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.

(a)



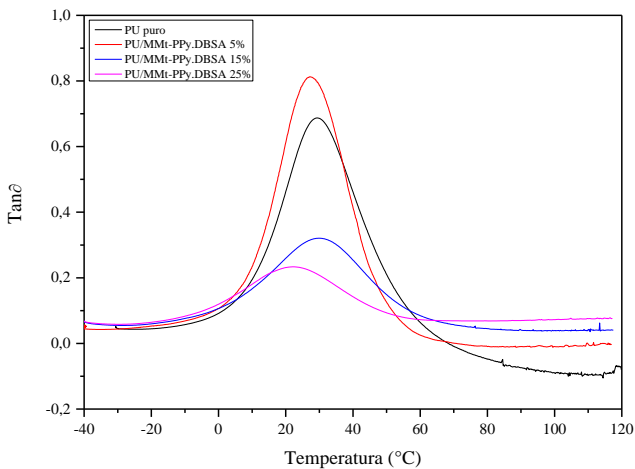
(b)



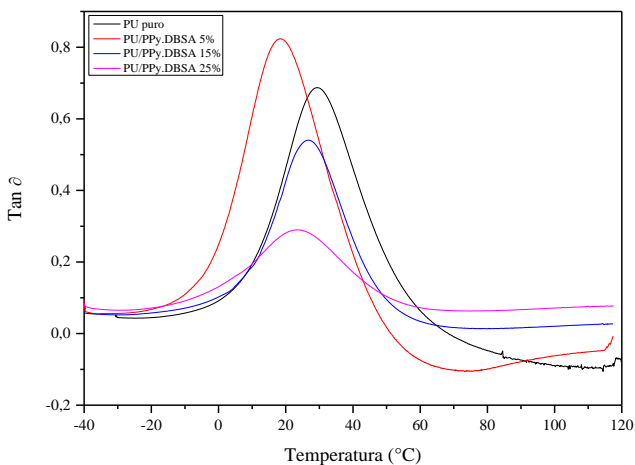
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 39 - Curvas de DMA apresentando a tangente de perda em função da temperatura para o PU puro, PU/MMt-PPy.DBSA e PU/PPy.DBSA com 5, 15 e 25% m de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

4.9 Blindagem de interferência eletromagnética

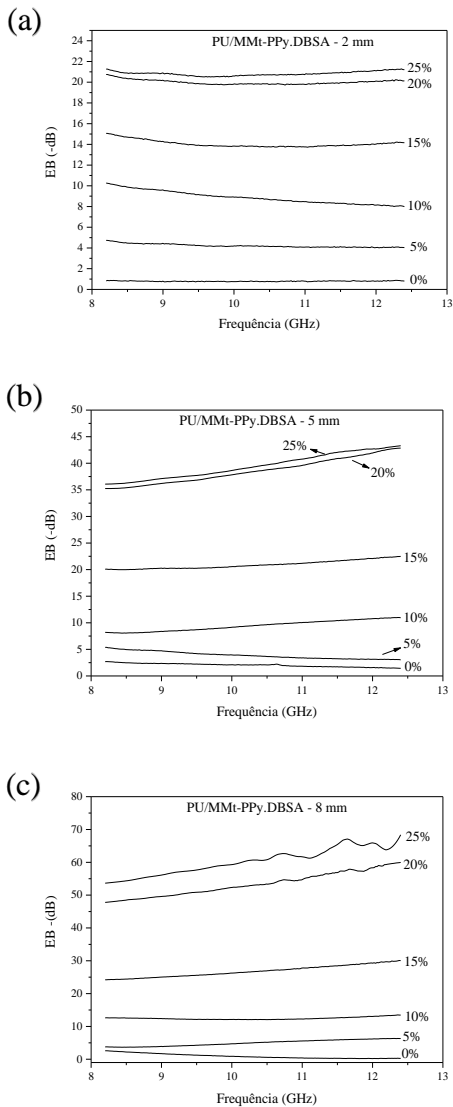
A eficiência de blindagem foi avaliada em função do tipo de aditivo condutor (MMt-PPy.DBSA ou PPy.DBSA), da fração mássica do aditivo condutor (5, 10, 15, 20 e 25%*m*), bem como da espessura das amostras (2, 5 e 8 mm). A EB do PU puro e compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com espessuras de 2, 5 e 8 mm, em função da frequência e da concentração mássica de MMt-PPy.DBSA está apresentada na Figura 40 (a, b e c). É possível observar que à medida que se aumenta a concentração mássica de MMt-PPy.DBSA a EB também aumenta. Este comportamento ocorre, pois o aumento da concentração do aditivo condutor nanoestruturado facilita a formação de uma rede condutora, que induz o aumento da condutividade elétrica e a interação dos aditivos com a radiação eletromagnética. Pode-se observar ainda, que EB aumenta com o aumento da espessura da amostra, atingindo o valor máximo de -77 dB a 11,64 GHz para a espessura de 8 mm. Segundo MOHANRAJ et al. (2006), com o aumento da espessura das amostras ocorre também o aumento da quantidade de camadas condutoras e do entrelaçamento destas camadas, o que contribuiu para o aumento da eficiência de blindagem. Com relação à frequência, os compósitos com 2 mm de espessura não têm sua EB afetada pela frequência aplicada. A EB dos compósitos com espessuras de 5 e 8 mm com até 15%*m* de MMt-PPy.DBSA também não é influenciada pela frequência, por outro lado, àqueles com 20 e 25%*m* de MMt-PPy.DBSA (para ambas as espessuras), de modo geral, à medida que se aumenta a frequência, aumenta a EB. Este comportamento está associado à formação de uma rede condutora e aos maiores valores de condutividade observado para os compósitos com maior concentração de MMt-PPy.DBSA (RAMOA, 2015).

A eficiência de blindagem (EB) do PU puro e blendas de PU/PPy.DBSA com espessuras de 2, 5 e 8 mm, em função da frequência e da concentração mássica de PPy.DBSA está apresentada na Figura 41 (a, b e c). Assim como nos compósitos, à medida que se aumenta a concentração mássica de PPy.DBSA e a espessura das amostras, a EB também aumenta, chegando a uma EB máxima de $-48,6$ dB a 12,4 GHz com 8 mm. Com relação à frequência, a EB das blendas com 2 mm é praticamente independente da frequência, assim como as blendas com 5 mm, com exceção da blenda com 25%*m* de PPy.DBSA. As blendas com 8 mm de espessura apresentaram EB independente da frequência

para concentrações de até 15%*m* de PPy.DBSA e acima desta (20 e 25%*m*), a EB aumenta com o aumento da frequência.

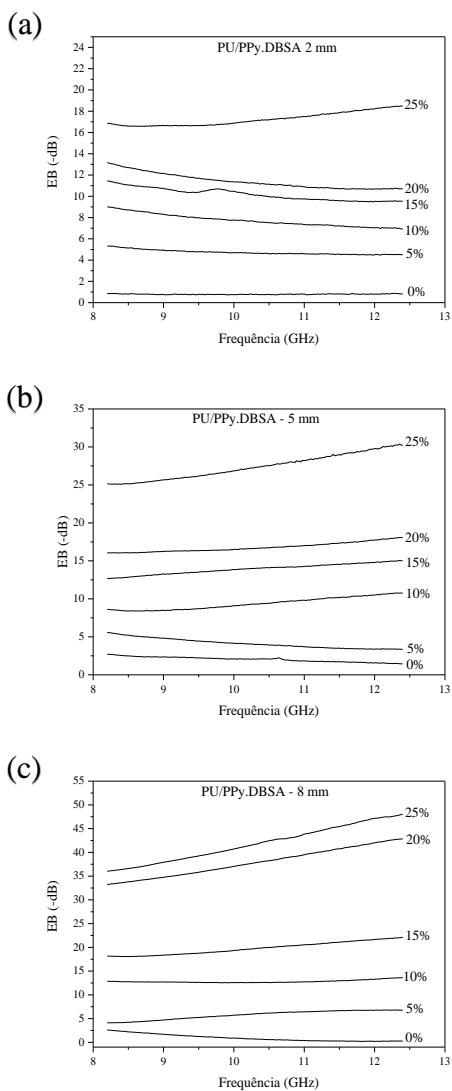
Pode-se observar a partir da Tabela 7, que os compósitos (Figura 40), de maneira geral, apresentaram maiores valores de EB quando comparados às blendas (Figura 41). Tal comportamento ocorre, pois o aditivo MMt-PPy.DBSA possui maior razão de aspecto e melhor dispersão e distribuição na matriz de PU quando comparado ao PPy.DBSA. Além disso, os compósitos apresentam maiores valores de condutividade com relação às blendas, fazendo com que os valores de EB também sejam superiores (RAMOA, 2015). Compósitos com 2 mm de espessura contendo 25%*m* de MMt-PPy.DBSA apresentaram uma EB média de - 20,9 dB na faixa de frequência aplicada (8,2 - 12,4 GHz), o que corresponde a 99,1% de atenuação da radiação. No entanto, à medida que se aumenta a espessura, a atenuação da radiação é superior a 99,9%.

Figura 40 - Eficiência de blindagem em função da frequência para o PU puro e compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25m de MMT-PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 41 - Eficiência de blindagem em função da frequência para o PU puro e blendas com 5, 10, 15, 20 e 25 m de PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 7 - Eficiência de blindagem total para o PU puro, compósitos e blendas com diferentes concentrações mássicas de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA e espessuras de 2, 5 e 8 mm.

Amostra	EB _{TOTAL} – PU/MMt-PPy.DBSA	EB _{TOTAL} – PU/PPy.DBSA
PU puro_2 mm	0,8 ± 0,03	0,8 ± 0,03
5%_2 mm	4,2 ± 0,2	4,7 ± 0,2
10%_2 mm	8,9 ± 0,6	7,7 ± 0,6
15%_2 mm	14,0 ± 0,3	10,2 ± 0,6
20%_2 mm	20,0 ± 0,2	11,4 ± 0,7
25%_2 mm	20,8 ± 0,2	17,2 ± 0,6
PU puro_5 mm	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,3
5%_5 mm	3,9 ± 0,7	4,1 ± 0,6
10%_5 mm	9,4 ± 1,0	9,4 ± 0,8
15%_5 mm	20,9 ± 0,8	13,9 ± 0,7
20%_5 mm	38,6 ± 2,3	16,8 ± 0,6
25%_5 mm	39,5 ± 2,3	27,4 ± 1,6
PU puro_8 mm	0,9 ± 0,9	0,9 ± 0,9
5%_8 mm	4,9 ± 0,9	5,7 ± 0,9
10%_8 mm	12,4 ± 0,4	12,8 ± 0,3
15%_8 mm	26,8 ± 1,7	19,8 ± 1,3
20%_8 mm	53,3 ± 3,6	37,9 ± 2,9
25%_8 mm	60,3 ± 4,5	41,8 ± 3,6

Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 42 (a e b) mostra a dependência da EB em função da quantidade de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA nos compósitos e blendas com espessura de 2 mm para as frequências de 8,2, 10,0 e 12,4 GHz. Pode-se observar que nas 3 frequências selecionadas, a EB dos compósitos aumenta significativamente até 20% m de MMt-PPy.DBSA e a partir desse ponto permanece praticamente constante. As blendas também têm sua EB aumentada com o aumento da quantidade de PPy.DBSA, porém a mudança mais significativa ocorre a partir de 20% m de aditivo condutor. Este comportamento ocorre devido à maior razão de aspecto do aditivo MMt-PPy.DBSA com relação ao PPy.DBSA, o que faz com que seja necessária uma menor quantidade do mesmo para ocasionar um aumento abrupto da condutividade elétrica e consequentemente um aumento da EB. Resultado este, que corrobora com o menor limiar de percolação apresentado pelo aditivo MMt-PPy.DBSA quando comparado ao PPy.DBSA.

Na Figura 42, também estão apresentados os modelos de regressão linear para a EB e quantidade de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA para cada frequência (8,2, 10,0 e 12,4 GHz). Segundo MERLINI et al. (2015) utilizando este modelo é possível prever a

quantidade de aditivo condutor (x) que deve ser incorporada na matriz de PU para alcançar um valor de EB a uma frequência específica, ou ainda, estimar a EB de um compósito ou blenda utilizando certa quantidade de aditivo condutor. Para os compósitos, por exemplo, nas frequências de 8,2, 10,0 e 12,4 GHz, as Equações 13, 14 e 15 podem ser utilizadas:

$$x = (EB - 1,35)/0,87 \quad (13)$$

$$x = (EB - 0,36)/0,87 \quad (14)$$

$$x = (EB + 0,44)/0,93 \quad (15)$$

Já para as blendas, podem-se utilizar as equações (16), (17) e (18):

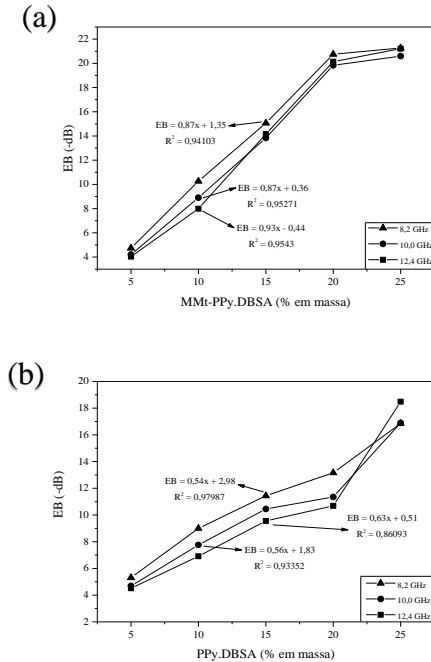
$$x = (EB - 2,98)/0,54 \quad (16)$$

$$x = (EB - 1,83)/0,56 \quad (17)$$

$$x = (EB - 0,51)/0,63 \quad (18)$$

Na frequência de 10,0 GHz, por exemplo, uma EB de -30 dB pode ser alcançada para os compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA, utilizando-se 34,16% m de MMt-PPy.DBSA. Para que a mesma EB seja atingida na blenda de PU/PPy.DBSA, uma fração de 50,3% m de PPy.DBSA deve ser incorporada à matriz. A dependência da EB em função da quantidade de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA, bem como o modelo de regressão linear para os compósitos e blendas com 5 e 8 mm de espessura estão apresentados nos APÊNDICES E e F.

Figura 42 - Eficiência de blindagem em função da concentração mássica de aditivos condutores para (a) compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% m de MMT-PPy.DBSA e (b) blendas com 5, 10, 15, 20 e 25% m de PPy.DBSA nas frequências de 8,2, 10,0 e 12,4 GHz.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

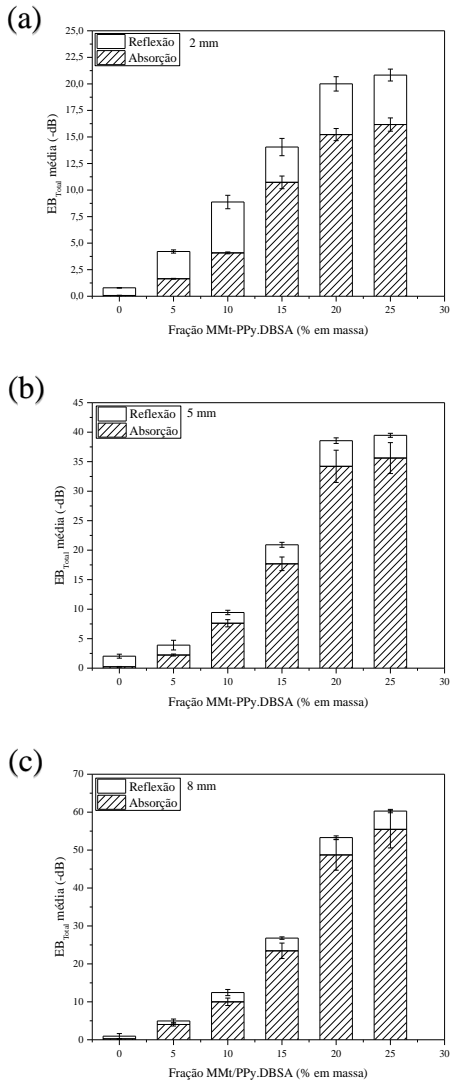
Dependendo do material que está sendo utilizado na atenuação da radiação eletromagnética, o mecanismo principal de blindagem pode ser reflexão ou absorção (CHUNG, 2001; RAMOA, 2015). Desta forma, com o intuito de verificar o principal mecanismo de blindagem nas misturas, foi calculada a contribuição da eficiência de blindagem por reflexão (EB_R) e eficiência de blindagem por absorção (EB_A) na EB_{Total} . Para o cálculo foram utilizados os valores dos parâmetros S fornecidos pelo equipamento e através Equações 4 e 5 os coeficientes de transmissão (T) e de reflexão (R) foram determinados, respectivamente. Com os coeficientes T e R, a contribuição da eficiência de blindagem por reflexão (EB_R) e eficiência de blindagem por absorção (EB_A) na EB_{Total} foram calculadas a partir das Equações 7 e 8, respectivamente.

A Figura 43 (a, b e c) apresenta a contribuição da EB_R e da EB_A na EB_{Total} média para o PU e compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com diferentes frações mássicas de MMt-PPy.DBSA e amostras com diferentes espessuras. Cabe ressaltar que para estes cálculos utilizou-se a média de valores em toda a faixa de frequência estudada. É possível observar que ambos os mecanismos (absorção e reflexão) contribuem para a EB, entretanto, o mecanismo predominante é a absorção. Pode-se observar que à medida que se aumenta a fração mássica de aditivo condutor nanoestruturado, bem como a espessura das amostras, a eficiência de blindagem por absorção aumenta significativamente.

A contribuição da EB_R e da EB_A na EB_{Total} média para o PU e blendas de PU/PPy.DBSA com diferentes frações mássicas de PPy.DBSA e espessuras de 2, 5 e 8 mm, está apresentada na Figura 44 (a, b e c). Ambos os mecanismos contribuem para a EB_{Total} , porém o principal, assim como nos compósitos, é a absorção.

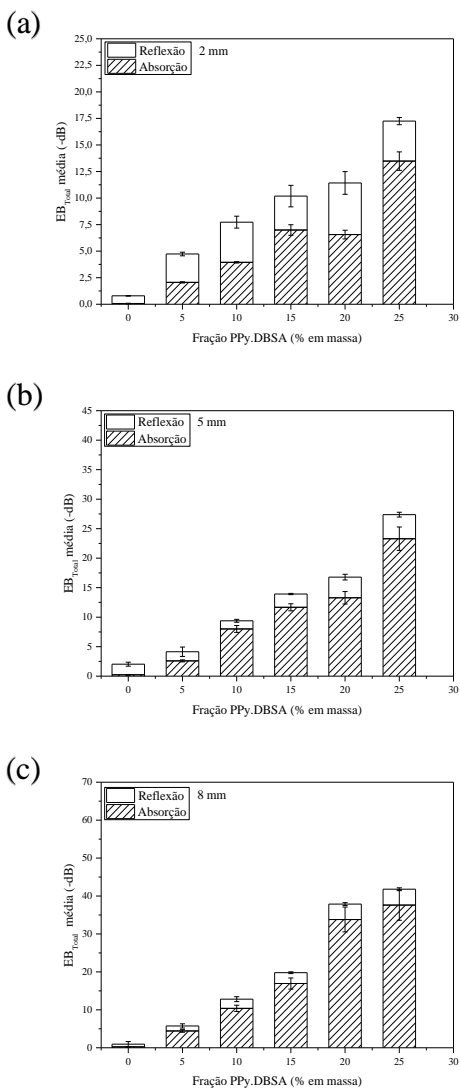
É possível observar que à medida que se aumenta a concentração mássica de MMt-PPy.DBSA, a EB_A aumenta significativamente, enquanto que a EB_R permanece praticamente constante. Isto também ocorre quando se aumenta a concentração mássica de PPy.DBSA nas blendas, porém a variação da EB_A não é tão significativa quando comparado com a dos compósitos, o que sugere que a MMt induz o aumento da EB_A . Este comportamento indica que o aumento da concentração mássica de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA tem relação direta com a absorção. Resultados semelhantes foram reportados por RAMOA (2015), onde misturas contendo MMt (TPU/MMT/PPy.Cl e TPU/MMT/PPy.DBSA) apresentaram maiores valores de EB_A quando comparados às misturas binárias (TPU/PPy.Cl e TPU/PPy.DBSA). Nas Tabelas dos APÊNDICES G e H estão apresentados os valores da EB_A , EB_R , EB_{Total} e porcentagem de absorção da radiação eletromagnética para o PU puro, compósitos e blendas com diferentes concentrações de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA e espessuras de 2, 5 e 8 mm.

Figura 43 - Contribuição da absorção e reflexão na EB_{Total} média para compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% m de MMT-PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 44 - Contribuição da absorção e reflexão na EB_{Total} média para blendas com 5, 10, 15, 20 e 25% de PPy.DBSA e espessuras de: (a) 2 mm; (b) 5 mm e (c) 8 mm.



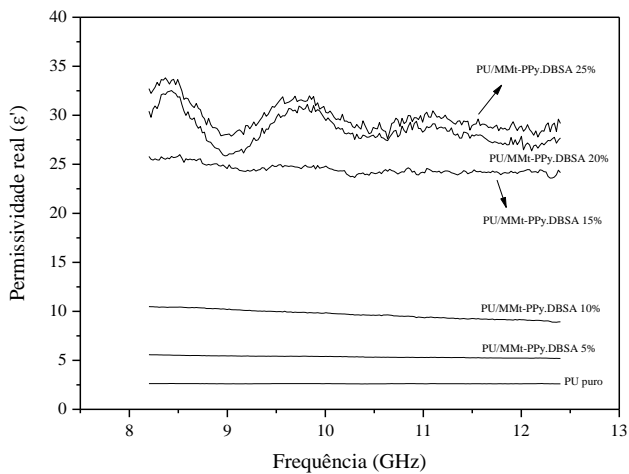
Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Figura 45 (a e b) apresenta a variação da parte real (ϵ') e da parte imaginária (ϵ'') da permissividade complexa em função da frequência aplicada, para o PU puro e compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com diferentes concentrações de MMt-PPy.DBSA. A ϵ' está relacionada com a polarização que ocorre na interface entre a matriz isolante e o polímero condutor, já a ϵ'' pode ser associada com a dissipação de energia dos elétrons livres (DHAWAN et al., 2009; MARINS et al., 2014; MERLINI et al., 2015). É possível observar que ϵ' aumenta à medida que se aumenta a concentração mássica de MMt-PPy.DBSA, e isto ocorre devido ao aumento do número de polarizações quando maiores quantidades de aditivo condutor são incorporadas na matriz. Além disso, para concentrações de até 15%*m*, os valores de ϵ' são praticamente independentes da frequência. Os compósitos com 20 e 25%*m* de aditivo condutor nanoestruturado apresentam oscilações na ϵ' na faixa de frequência estudada, que pode estar relacionado à maior condutividade dos compósitos (RAMOA, 2015). Pode-se observar que ϵ'' também aumenta à medida que se aumenta a concentração mássica de MMt-PPy.DBSA. Tal comportamento está associado ao aumento da EB_A . À medida que se aumenta a frequência aplicada, a ϵ'' dos compósitos com 15, 20 e 25%*m* em massa diminui.

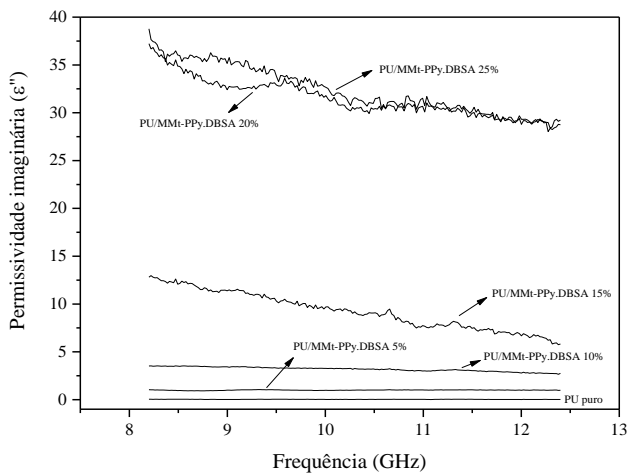
A Figura 46 (a e b) apresenta a dependência da parte real (ϵ') e da parte imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a faixa de frequência aplicada, para o PU puro e blendas de PU/PPy.DBSA com diferentes concentrações de PPy.DBSA. Assim como nos compósitos, a ϵ' aumenta à medida que se aumenta a concentração de PPy.DBSA e as blendas com até 20%*m* de PPy.DBSA possuem ϵ' praticamente independente da frequência. Significativas oscilações de ϵ'' podem ser observadas nas blendas com 15, 20 e 25% de PPy.DBSA, o que novamente, pode ser atribuído ao aumento da EB_A . Os gráficos de ϵ' e ϵ'' em função da frequência para os compósitos e blendas com 5 e 8 mm de espessura estão apresentados nos APÊNDICES I, J, K e L. De maneira geral, os compósitos apresentaram maiores valores de ϵ' e ϵ'' , sendo que este comportamento está relacionado com a melhor dispersão do aditivo condutor MMt-PPy.DBSA na matriz de PU quando comparado ao PPy.DBSA, que ocasiona uma redução do limiar de percolação e aumento da condutividade (RAMOA, 2015).

Figura 45 - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência dos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com espessura de 2 mm.

(a)



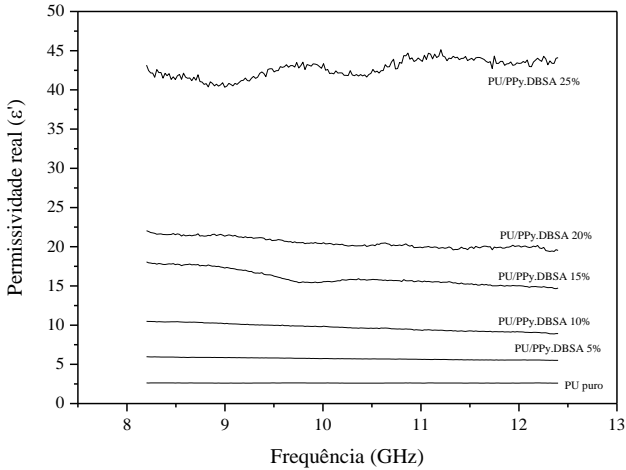
(b)



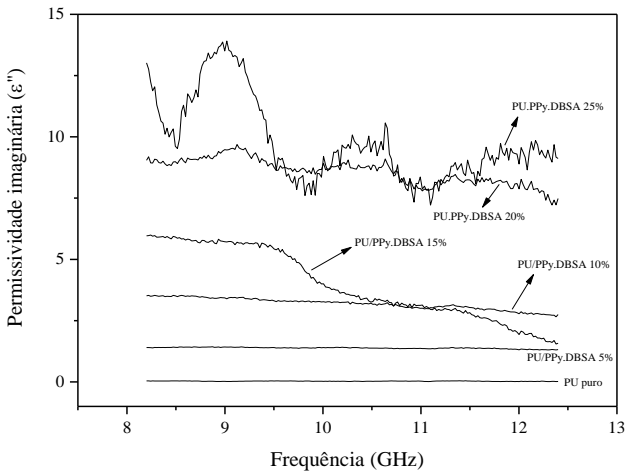
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 46 - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência das blendas de PU/PPy.DBSA com espessura de 2 mm.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

CONCLUSÕES

Compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA foram obtidos através da técnica de moldagem por compressão, sendo que o estudo da morfologia, da eficiência de blindagem e das propriedades elétricas, térmicas e mecânicas demonstrou que os mesmos são materiais promissores para serem utilizados em blindagem eletromagnética.

A concentração mássica de aditivo condutor nanoestruturado influenciou a condutividade elétrica, a morfologia e as propriedades mecânicas dos compósitos, entretanto, a estabilidade térmica não foi significativamente afetada. A adição do aditivo condutor nanoestruturado resultou em compósitos com condutividade elétrica similar à do aditivo condutor puro, sendo que compósitos com 25% m de MMt-PPy.DBSA apresentaram um aumento na condutividade elétrica de até 15 ordens de grandeza com relação ao PU puro. Além disso, os compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA apresentaram baixo limiar de percolação (1% m de MMt-PPy.DBSA). Este comportamento foi atribuído à morfologia lamelar do aditivo condutor nanoestruturado, que apresenta elevada razão de aspecto, facilitando a formação de caminhos condutores de eletricidade. Além disso, os compósitos apresentaram uma estrutura intercalada/parcialmente esfoliada, com grande exposição da área de superfície das camadas da argila e interação entre o aditivo condutor nanoestruturado e a matriz polimérica, o que possibilitou que altos valores de condutividade elétrica e baixo limiar de percolação fossem alcançados.

As propriedades mecânicas de tração, tais como a tensão na ruptura, tenacidade e rigidez dos compósitos também aumentaram significativamente à medida que se aumentou a concentração mássica de MMt-PPy.DBSA, indicando que o aditivo condutor nanoestruturado atuou como agente de reforço.

Os compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA apresentaram atenuação da radiação eletromagnética, sendo que a magnitude de resposta foi influenciada pela concentração mássica de MMt-PPy.DBSA e pela espessura das amostras, chegando a um valor máximo de cerca de -77 dB para amostras com 25% m de MMt-PPy.DBSA e 8 mm de espessura. O aumento da quantidade de MMt-PPy.DBSA facilitou a formação de uma rede condutora na matriz isolante, induzindo ao aumento da condutividade elétrica e da interação com a radiação eletromagnética. À medida que se aumentou a espessura das amostras, ocorreu também o aumento da quantidade de camadas condutoras e maior entrelaçamento

destas camadas, o que contribuiu para o aumento da eficiência de blindagem. A absorção foi o principal mecanismo que atuou na blindagem eletromagnética.

A partir do estudo comparativo com as blendas, foi possível concluir que os compósitos apresentaram melhor dispersão e distribuição do aditivo na matriz de PU, melhores propriedades mecânicas, maiores valores de condutividade elétrica com menor valor de limiar de percolação e maior eficiência de blindagem. Os melhores resultados alcançados pelos compósitos foram atribuídos à morfologia do aditivo MMT-PPy.DBSA, que possui partículas lamelares com maior razão de aspecto e maior área de superfície quando comparadas ao PPy.DBSA, fazendo com que menor quantidade de aditivo fosse necessária para que elevados valores de condutividade elétrica e eficiência de blindagem pudessem ser alcançados. A estrutura intercalada/parcialmente esfoliada do aditivo condutor nanoestruturado também contribuiu para que os compósitos apresentassem melhor desempenho quando comparados às blendas. Neste tipo de estrutura, o aditivo condutor nanoestruturado está total e aleatoriamente distribuído na matriz isolante, proporcionando forte interação entre aditivo e matriz.

A partir deste estudo foi possível concluir que o compósito com 25%*m* de MMT-PPy.DBSA apresentou o maior valor de condutividade elétrica ($3,79 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) e blindagem eletromagnética (-60,3 dB para amostras com espessuras de 8mm), porém, com a incorporação de 15%*m* de MMT-PPy.DBSA já se obteve um compósito com elevada condutividade ($4,47 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) e eficiência de blindagem (-26,8 dB). Além disso, a utilização de uma menor quantidade de MMT-PPy.DBSA facilita a dispersão do mesmo na matriz polimérica, facilitando também o processamento da compósito. Sendo assim, conclui-se que o compósito com 15%*m* de MMT-PPy.DBSA mostrou-se como a melhor mistura para a utilização em blindagem eletromagnética.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com aditivos baseados em polianilina (PANI) e montmorilonita (MMt).
- Desenvolver compósitos utilizando matrizes derivadas de outros óleos vegetais.
- Realizar um estudo de impedância dos compósitos e blendas desenvolvidos neste trabalho.
- Realizar um estudo do grau de cura dos compósitos e blendas e a influência do mesmo nas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas das misturas.

REFERÊNCIAS

- ARENHART, R.G. **Método de previsão de limiar de percolação e condutividade elétrica em compósitos poliméricos por simulação de monte carlo**. 2012. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- AZEVEDO, E. C. **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona**. 2009. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – PIPE). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- BARRA, G. M. D. O. **Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila**. 2001. 156 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). 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, 2001.
- BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, vol. 34, n. 8, p. 783-810, 2009.
- BÍSCARO, R. S. BOTELHO, E. C. TAKAHASHI, M. F. K. FAEZ, R. REZENDE, M. C. Estudo reológico de tintas de poliuretano contendo PANI-DBSA aplicadas como materiais absorvedores de micro-ondas (8-12GHz). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, p. 318–327, 2002.
- CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, vol. 12, n 1, p. 1-39, 2009.
- CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO-NETO, S. Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil. **Química Nova na Escola**, vol. 31, n. 3, 2009.

CANGEMI, J.M. **Biodegradação do poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2006. 163 p. Tese (Doutorado em Ciências (Química Analítica)). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

CHUNG, D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon. **Materials Carbon**, vol. 39, p. 279–285, 2001.

CHUNG, D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. **Carbon**, p. 279-285, 2001.

CONTRI, G. **Obtenção de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita-polipirrol: avaliação das propriedades físico-químicas**. 2015. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DHAWAN, S. K.; SINGH, K.; BAKHSHI, A. K.; OHLAN, A. Conducting polymer embedded with nanoferrite and titanium dioxide nanoparticles for microwave absorption. **Synthetic Metals**, vol. 159, p. 2259-2262, 2009.

DIAS, J. C.; SILVA, F. S.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista de Ciência e Tecnologia**, vol. 8, n. 15, p. 33-42, Junho 2000.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.S.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M-A. Polímeros condutores. **Química Nova**, n. 11, 2000a.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, p. 130–137, 2000b.

GALIMBERTI, M. Rubber Clay Nanocomposites. **Reference & Research Book News**, vol. 26, 2011.

HÅKANSSON, E.; LIN, T.; WANG H.; KAYNAK A. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, vol. 156, p. 1194–1202, 2006.

HE, L.; TJONG, S. C. Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution. **Nanoscale Research Letters**, 2013.

JAKAB, E.; MÉSZÁROS, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal decomposition of polypyrroles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 88, p. 515-521, 2007.

JESUS, M. C.; FU, Y.; WEISS, R. A. Conductive polymer blends prepared by *in situ* polymerization of pyrrole: a review. **Polymer Engineering and Science**, vol. 37, p. 1936–1943, 1997.

JOO, J.; EPSTEIN, A. J. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. **Applied Physics Letters**, vol. 65, n. 18, p. 2277-2280, October 31 1994.

JORGE, R. M.; FERREIRA, M. T.; PICCIANI, P. H. S.; GOMES, A. S.; NUNES, R. C. R. Caracterização Físico-Mecânica de Filmes de Borracha Natural Epoxidada Curáveis em Temperatura Ambiente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.19, n. 4, p. 329-335, 2009.

KARIM, M. R.; YEUM, J. H. In Situ Intercalative Polymerization of Conducting Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 46, p. 2279-2285, 2008.

KASSIM, A.; MAHMUD, H. N. M. E.; ADZMI, F. Polypyrrole-montmorillonite clay composites: Na organic semiconductor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 10, p. 246–251, 2007.

KIM, B. H.; HONG, S. H.; JOO, J.; PARK, I-W.; EPSTEIN, A. J.; KIM, J. M.; CHOI, H. J. Electron spin resonance signal of nanocomposite of conducting polypyrrole with inorganic clay. **Journal of Applied Physics**, vol. 95, n. 5, p. 2696-2701, 2004.

KIM, B. R.; LEE, H. K.; PARK, S. H.; KIM, H. K. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films. **Thin Solid Films**, vol. 519, p. 3492–3496, 2011.

KLEMPERER, C. J.; MAHARAJ, D. Composite electromagnetic interference shielding materials for aerospace applications. **Composite Structures**, vol. 91, p. 467-472, 2009.

KUESTER, S. **Preparação e caracterização de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido: estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor**. 2013. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LAGASHETTY, A.; VENKATARAMAN, A. Polymer Nanocomposites. **Resonance**, vol. 10(7), p. 49-57, 2005.

LEE, J. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, vol. 74, p. 103-106, 1995.

LEE, Y. H.; LEE, J. Y.; LEE, D. S. A novel conducting soluble polypyrrole composite with a polymeric co-dopant. **Synthetic Metals**, vol. 114, p. 347–353, 2000.

LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, vol. 26, p. 4061–4063, 1993.

LIMA, V. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. 2007. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MANO, V.; FELISBERTI, M. I.; MATENCIO, T.; PAOLI, M-A. Thermal, mechanical and electrochemical behavior of poly (vinyl chloride)/polypyrrole blends (PVC/PPy). **Polymer**, vol. 37, n. 23, p. 5165-5170, 1996.

MARINS, J. A.; SOARES, B. G.; FRAGA, M.; MULLER, D.; BARRA, G. M. O. Self-supported bacterial cellulose polyaniline conducting membrane as electromagnetic interference shielding material: effect of the oxidizing agent. **Cellulose**, vol. 21, p. 1409-1418, 2014.

MARTINS, N. **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: Obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética**. 2012. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MARTINS, R. R. **Blendas de elastômero termoplástico SEBS e polianilina: Preparação e avaliação das propriedades eletromecânicas**. 2008. 61 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, vol. 19(4), p. 388–399, 1996.

MERLINI, C. **Correlação entre estrutura e propriedades de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira**. 2011. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MERLINI, C. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão**. 2014. 167 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; CUNHA, M. D. P. P.; RAMOA, S. D. A. S.; SOARES, B. G.; PEGORETTI, A. Electrically Conductive Composites of Polyurethane Derived From Castor Oil With Polypyrrole-Coated Peach Palm Fibers. **Polymer Composites**, 2015.

MERLINI, C.; RAMOA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Conducting Polypyrrole-Coated Banana Fiber Composites: Preparation and Characterization. **Polymer Composites**, 2013.

MERLINI, C.; ROSA, B. S.; MULLER, D.; ECCO, L. G.; RAMOA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. **Polymer Testing**, vol. 31, p. 971-977, 2012.

MOHANRAJ, G. T.; CHAKI, T. K.; CHAKRABORTY, A.; KHASTGIR, D. AC Impedance Analysis and EMI Shielding Effectiveness of Conductive SBR Composites. **Polymer engineering and science**, p. 1342-1349, 2006.

MONTEAVARO, L.L. **Poliuretanas a partir de polióis de óleo de soja**. 2005. 91 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MOUČKA, R.; MRAVČÁKOVÁ, M.; VILČÁKOVÁ, J.; OMASTOVÁ, M.; SÁHA, P. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Materials and Design**, vol. 32, p. 2006–2011, 2011.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KORÁVOVÁ, J.; STJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, vol.138, p. 447–455, 2003.

PAIVA, L.B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

PAIVA, L.B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, vol. 54, p. 213-226, 2008.

POJANAVARAPHAN, T.; MAGARAPHAN, R. Fabrication and characterization of new semiconducting nanomaterials composed of natural layered silicates (Na⁺ -MMT), natural rubber (NR), and polypyrrole (PPy). **Polymer**, vol. 51, p. 1111-1123, 2010.

PRAMANIK, P. K.; KHASTGIR, D.; SAHA, T. N. Conductive nitrile rubber composite containing carbon fillers: studies on mechanical properties and electrical conductivity. **Composites**, vol. 23, n. 3, p. 183-191, May 1992.

RAMOA, S. D. A. S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. 2011. 140 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RAMOA, S. D. A. S. **Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol: síntese, caracterização e avaliação da utilização como aditivo condutor em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética**. 2015. 185 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RAMOA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O.; MERLINI, C.; SCHREINER, W. H.; SOARES, B. G. Production of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites through *in situ* oxidative polymerization of pyrrole: Effect of anionic and cationic surfactants on structure and properties. **Applied Clay Science**, vol. 104, p. 160-167, 2015.

RAMOA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O.; MERLINI, C.; SOARES, L. B. G.; PEGORETTI, A. Novel electrically conductive polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. **Express Polymer Letters**, vol. 9, n. 10, p. 945-958, 2015.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, vol. 28, p. 1539–1641, 2003.

ROCHA-FILHO, R.C. Polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova**, n. 12, 2000.

ROSA, B. S. **Estrutura e propriedades de misturas poliuretano termoplástico com aditivos condutores**. 2014. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

SAINI, P.; CHOUDHARY, V. Conducting Polymer Coated Textile Based Multilayered Shields for Suppression of Microwave Radiations in 8.2–12.4 GHz Range. **Journal of Applied Polymer**, p. 2832-2839, Fev 6 2013.

SANTOS, S.M. **Influência da adição de montmorilonita nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos com matriz de epóxi**. 2011. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SAXENA, R.; SHARMA, K.; SAXENA, N. S.; SHARMA, T. P. Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of Polypyrrole Doped With Different Acids. **Polymer Composites**, vol. 30, p. 820–826, 2009.

SCHETTINI, A. R. A. **Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética**. 2011. 214 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). 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, 2011.

SERVES, V. **Espumas flexíveis de poliuretana à base de polióis de óleo de mamona etoxilado**. 2007. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SILVA, M. A.; TAVARES, M. I. B.; NASCIMENTO, S. A. M.; RODRIGUES, E. J. R. Caracterização de Nanocompósitos de Poliuretano/Montmorilonita Organofílica por RMN de Baixo Campo. **Polímeros**, vol. 22, p. 481-485, 2012.

SILVA, R.V. **Compósito de resina poliuretana derivada do óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SOHI, N. J. S.; RAHAMAN, M.; KHASTGIR, D. Dielectric Property and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Ethylene Vinyl Acetate-Based Conductive Composites: Effect of Different Type of Carbon Fillers. **Polymer Composites**, p. 1148-1154, 2011.

SUDHA, J. D.; SIVAKALA, S.; PRASANTH, R.; REENA, V. L.; NAIR, P. R. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties **Composites Science and Technology**, vol. 69, p.358–364, 2010.

THOSTENSON, E. T.; CHUNYU, LI.; CHOU, T-W. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, vol. 65, p. 491-516, 2005.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores**. 2006. 242 p. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, vol. 66, p. 443–457, 1997.

WASCHBURGER, M. R. **Nanocompósito de polipropileno com nanocarga**. 2006. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

YANILMAZ, M.; KALAOGLU, F.; KARAKAS, H.; SARAC, A. S. Preparation and Characterization of Electrospun Polyurethane–Polypyrrole Nanofibers and Films. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 125, p. 4100–4108, 2012.

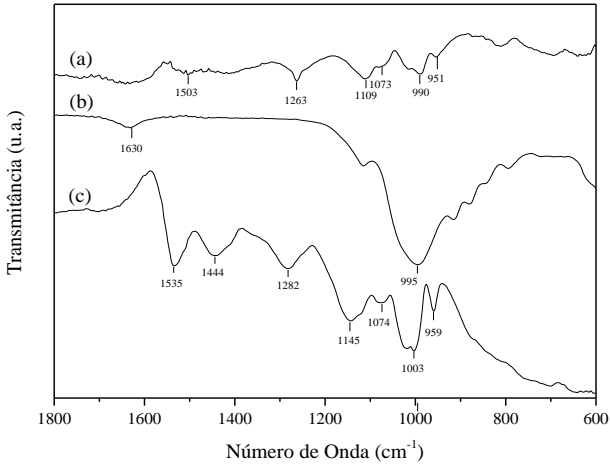
APÊNDICE A - Análise elementar de CHN do aditivo condutor nanoestruturado e aditivo condutor e teor de PPy.DBSA (%m) no aditivo condutor nanoestruturado.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Teor de PPy.DBSA no aditivo condutor nanoestruturado* (%m)
PU/MMt-PPy.DBSA	56,43 ± 0,11	5,82 ± 0,15	8,02 ± 0,08	84,24 ± 1,51
PU/PPy.DBSA	63,89 ± 0,23	6,75 ± 0,11	9,52 ± 0,08	100,00

* *Calculado a partir da quantidade de nitrogênio.*

Fonte: Desenvolvido pela Autora

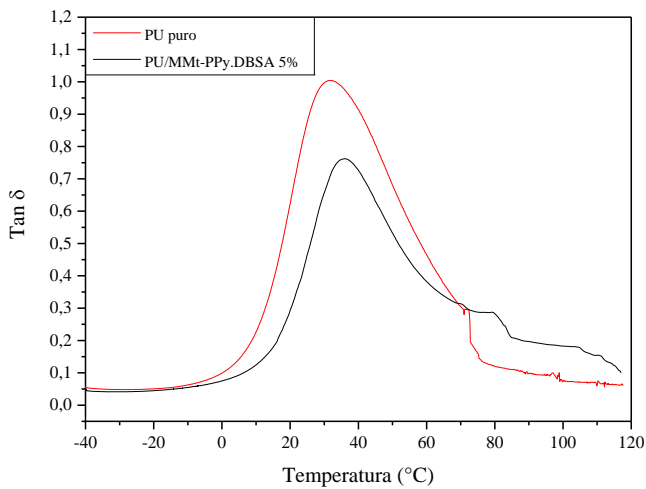
APÊNDICE B - Espectros de FTIR: (a) PPy.DBSA, (b) MMt, (c) MMt-PPy.DBSA.



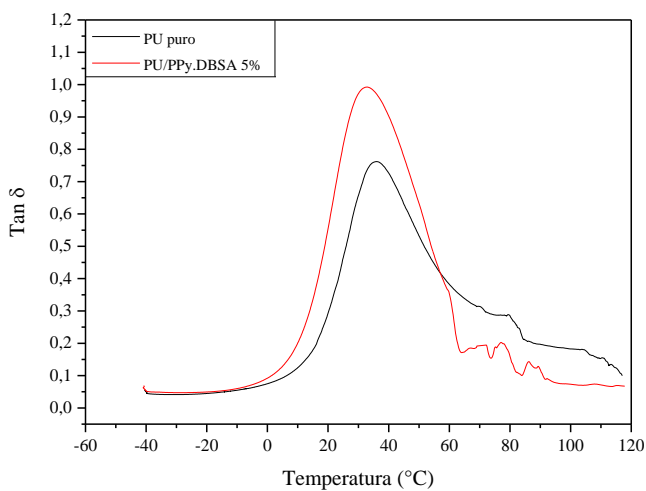
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE C - Curvas de DMA apresentando a tangente de perda em função da temperatura para o PU puro, compósito e blenda com 5% m de MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE D – Valores de tangente de perda para a primeira e segunda análise de DMA.

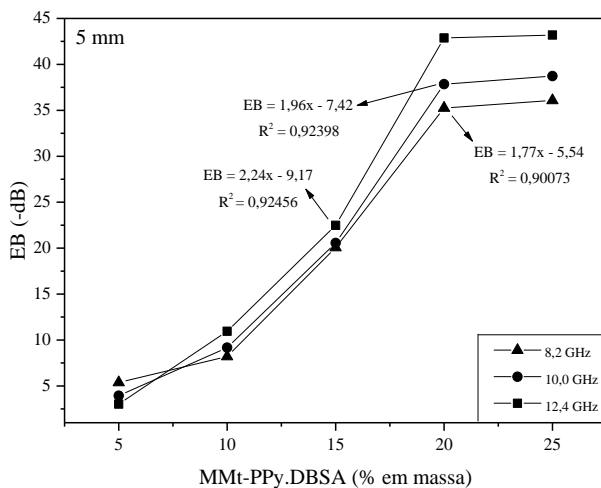
Amostra	T_g 1*	T_g 2*
PU puro	29,3	35,5
PU/MMt-PPy.DBSA 5%m	27,1	32,2
PU/PPy.DBSA 5%m	18,3	33,0

*T_g 1. Primeira análise; T_g 2. Segunda análise

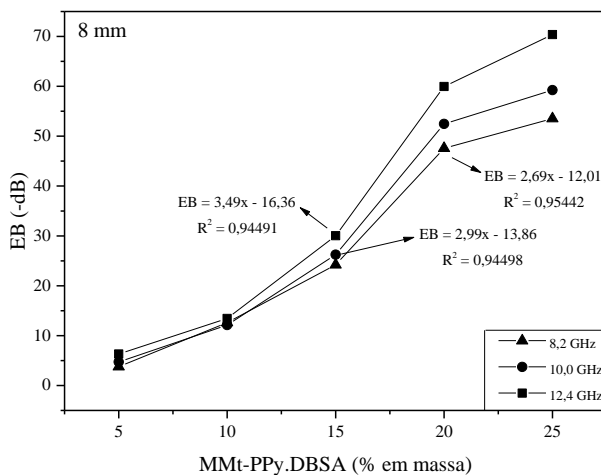
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE E - Eficiência de blindagem em função da concentração mássica de MMt-PPy.DBSA para compósitos com (a) 5 mm de espessura e (b) 8 mm espessura nas frequências de 8,2, 10,0 e 12,4 GHz.

(a)



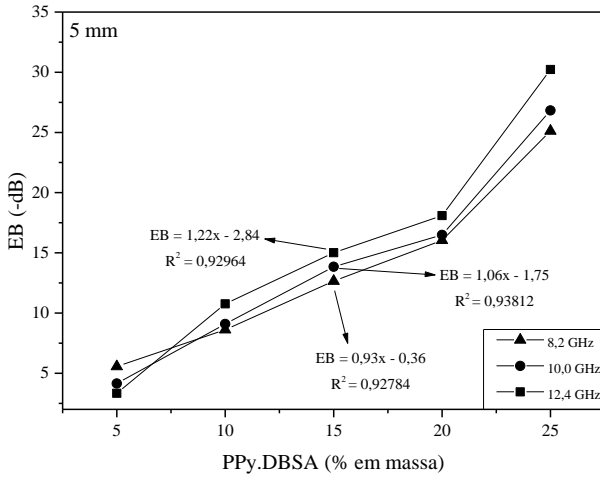
(b)



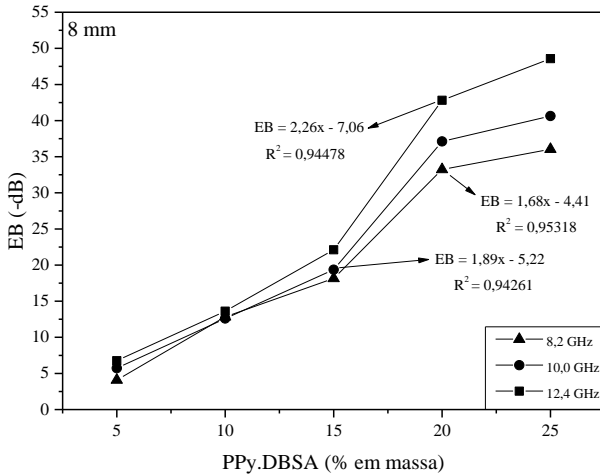
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE F - Eficiência de blindagem em função da concentração mássica de PPy.DBSA para blindas com (a) 5 mm de espessura e (b) 8 mm espessura nas frequências de 8,2, 10,0 e 12,4 GHz.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE G - Contribuição da absorção e da reflexão para a EB_{Total} e porcentagem de absorção para o PU puro e compósitos com diferentes concentrações de MMT-PPy.DBSA e espessuras de 2, 5 e 8 mm.

Amostra	EB_A (-dB)	EB_R (-dB)	EB_{Total} (-dB)	SE_A (%)
PU puro_ 2 mm	$0,07 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,03$	9
PU/MMt-PPy.DBSA 5%_ 2 mm	$1,6 \pm 0,02$	$2,6 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	38
PU/MMt-PPy.DBSA 10%_ 2 mm	$4,1 \pm 0,08$	$4,8 \pm 0,6$	$8,9 \pm 0,6$	46
PU/MMt-PPy.DBSA 15%_ 2 mm	$10,7 \pm 0,6$	$3,3 \pm 0,8$	$14,0 \pm 0,3$	76
PU/MMt-PPy.DBSA 20%_ 2 mm	$15,2 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,7$	$20,0 \pm 0,2$	76
PU/MMt-PPy.DBSA 25%_ 2 mm	$16,2 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,6$	$20,8 \pm 0,2$	78
PU puro_ 5 mm	$0,2 \pm 0,06$	$1,8 \pm 0,34$	$2,0 \pm 0,3$	10
PU/MMt-PPy.DBSA 5%_ 5 mm	$2,2 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,8$	$3,9 \pm 0,7$	56
PU/MMt-PPy.DBSA 10%_ 5 mm	$7,6 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,4$	$9,4 \pm 1,0$	81
PU/MMt-PPy.DBSA 15%_ 5 mm	$17,7 \pm 1,1$	$3,2 \pm 0,4$	$20,9 \pm 0,8$	85
PU/MMt-PPy.DBSA 20%_ 5 mm	$34,2 \pm 2,7$	$4,4 \pm 0,8$	$38,6 \pm 2,3$	89
PU/MMt-PPy.DBSA 25%_ 5 mm	$35,6 \pm 2,6$	$3,8 \pm 0,3$	$39,5 \pm 2,3$	90
PU puro_ 8 mm	$0,2 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,9$	22
PU/MMt-PPy.DBSA 5%_ 8 mm	$4,0 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,9$	82
PU/MMt-PPy.DBSA 10%_ 8 mm	$10,0 \pm 1,0$	$2,4 \pm 0,8$	$12,4 \pm 0,4$	81
PU/MMt-PPy.DBSA 15%_ 8 mm	$23,4 \pm 2,0$	$3,4 \pm 0,3$	$26,8 \pm 1,7$	87
PU/MMt-PPy.DBSA 20%_ 8 mm	$48,7 \pm 4,0$	$4,6 \pm 0,4$	$53,3 \pm 3,6$	91
PU/MMt-PPy.DBSA 25%_ 8 mm	$55,5 \pm 4,9$	$4,8 \pm 0,4$	$60,3 \pm 4,5$	92

Fonte: Desenvolvido pela Autora

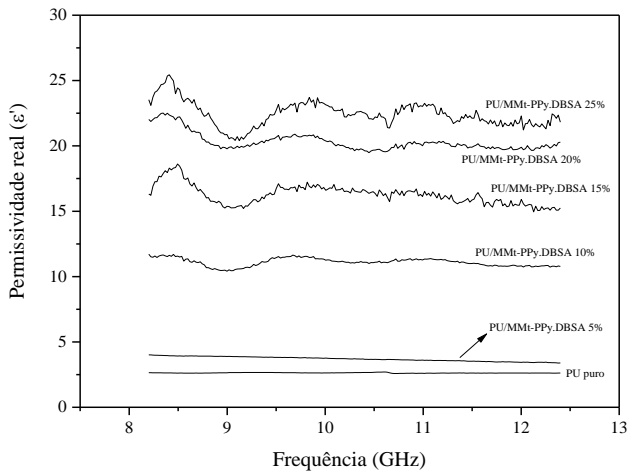
APÊNDICE H - Contribuição da absorção e da reflexão para a EB_{Total} e porcentagem de absorção para o PU puro e blendas com diferentes concentrações de PPy.DBSA e espessuras de 2, 5 e 8 mm.

Amostra	EB_A (-dB)	EB_R (-dB)	EB_{Total} (-dB)	SE_A (%)
PU puro_ 2 mm	0,07 ± 0,02	0,7 ± 0,03	0,8 ± 0,03	9
PU/PPy.DBSA 5%_ 2 mm	2,1 ± 0,06	2,7 ± 0,2	4,7 ± 0,2	45
PU/PPy.DBSA 10%_ 2 mm	3,9 ± 0,07	3,8 ± 0,6	7,7 ± 0,6	51
PU/PPy.DBSA 15%_ 2 mm	7,0 ± 0,5	3,2 ± 1,0	10,2 ± 0,6	69
PU/PPy.DBSA 20%_ 2 mm	6,6 ± 0,4	4,8 ± 1,1	11,4 ± 0,7	58
PU/PPy.DBSA 25%_ 2 mm	13,5 ± 0,9	3,8 ± 0,3	17,2 ± 0,6	78
PU puro_ 5 mm	0,2 ± 0,06	1,8 ± 0,34	2,0 ± 0,3	10
PU/PPy.DBSA 5%_ 5 mm	2,6 ± 0,2	1,5 ± 0,8	4,1 ± 0,6	63
PU/PPy.DBSA 10%_ 5 mm	8,0 ± 0,6	1,4 ± 0,2	9,4 ± 0,8	85
PU/PPy.DBSA 15%_ 5 mm	11,7 ± 0,6	2,2 ± 0,1	13,9 ± 0,7	84
PU/PPy.DBSA 20%_ 5 mm	13,3 ± 1,0	3,5 ± 0,5	16,8 ± 0,6	79
PU/PPy.DBSA 25%_ 5 mm	23,3 ± 2,0	4,1 ± 0,4	27,4 ± 1,6	85
PU puro_ 8 mm	0,2 ± 0,02	0,7 ± 0,7	0,9 ± 0,9	22
PU/PPy.DBSA 5%_ 8 mm	4,4 ± 0,3	1,3 ± 0,6	5,7 ± 0,9	77
PU/PPy.DBSA 10%_ 8 mm	10,4 ± 0,8	2,4 ± 0,5	12,8 ± 0,3	81
PU/PPy.DBSA 15%_ 8 mm	16,9 ± 1,5	2,9 ± 0,2	19,8 ± 1,3	85
PU/PPy.DBSA 20%_ 8 mm	33,8 ± 3,3	4,0 ± 0,4	37,9 ± 2,9	89
PU/PPy.DBSA 25%_ 8 mm	37,6 ± 4,0	4,2 ± 0,4	41,8 ± 3,6	90

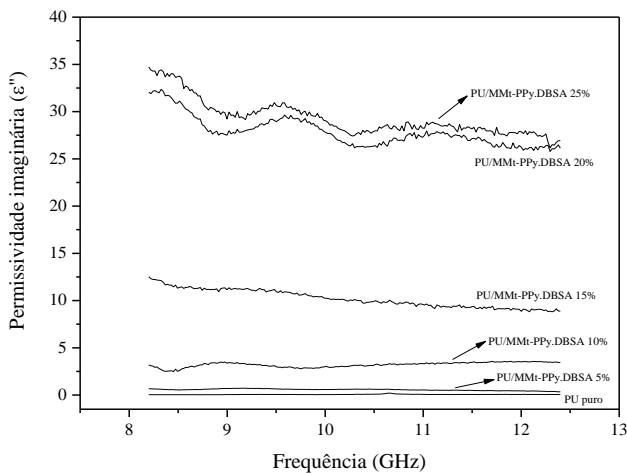
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE I - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência dos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com espessura de 5 mm.

(a)

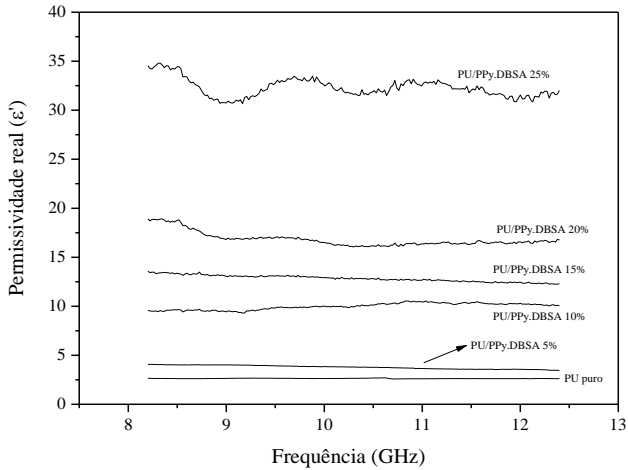


(b)

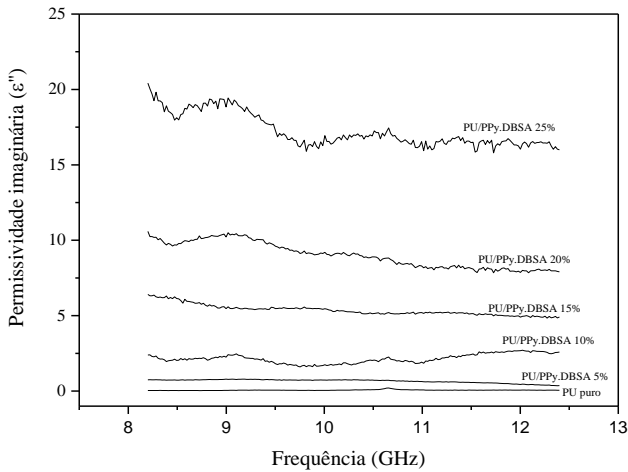


APÊNDICE J - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência das blendas de PU/PPy.DBSA com espessura de 5 mm.

(a)



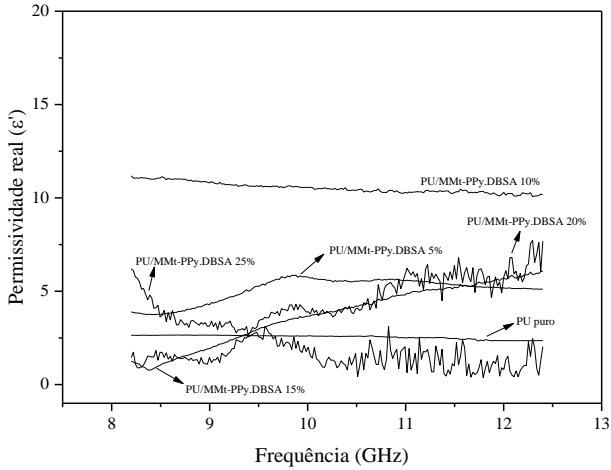
(b)



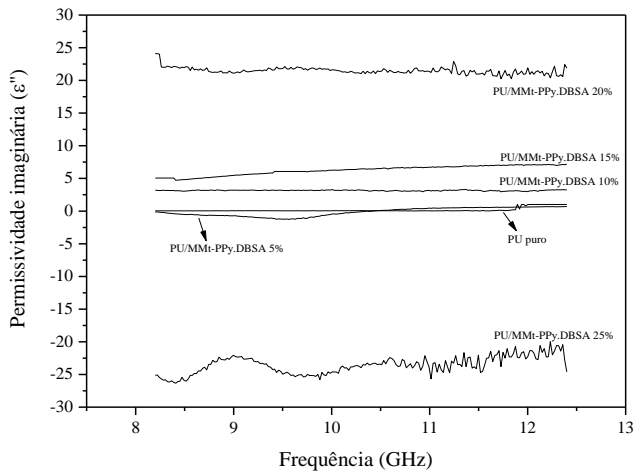
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE K - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência dos compósitos de PU/MMt-PPy.DBSA com espessura de 8 mm.

(a)



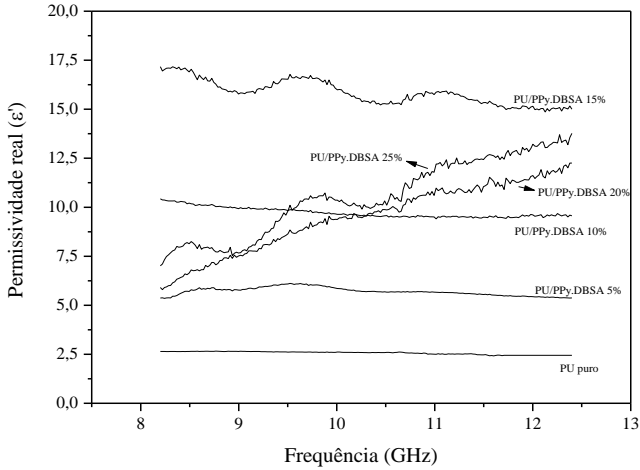
(b)



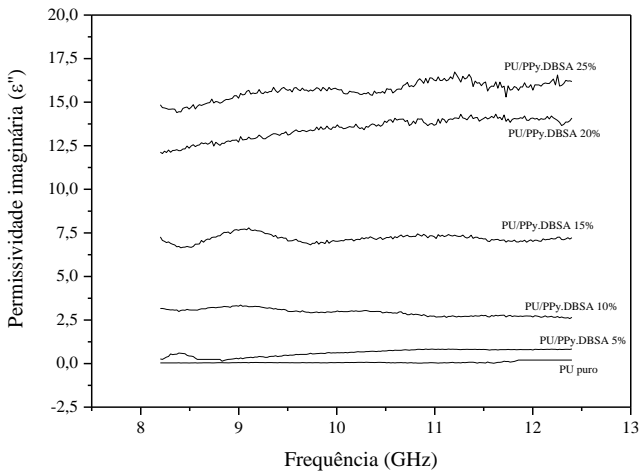
Fonte: Desenvolvido pela Autora

APÊNDICE L - Dependência da parte (a) real (ϵ') e (b) imaginária (ϵ'') da permissividade complexa com a frequência das blendas de PU/PPy.DSBA com espessura de 8 mm.

(a)



(b)



Fonte: Desenvolvido pela Autora

