

CENTRO UNIVERSITÁRIO ESTADUAL DA ZONA OESTE

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS**

**Avaliação das propriedades reológicas e de blindagem eletromagnética de
tintas epoxi contendo polipirrol e negro de fumo.**

Dermeval Teodoro Junior

Rio de Janeiro

2017

CENTRO UNIVERSITÁRIO ESTADUAL DA ZONA OESTE

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS**

Avaliação das propriedades reológicas e de blindagem eletromagnética de tintas epoxi contendo polipirrol e negro de fumo.

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Centro Universitário Estadual da Zona Oeste. Área de concentração: Materiais não-metálicos.

Orientado(a): Dermeval Teodoro Junior

Orientador(a): Dr. Alex da Silva Sirqueira

Rio de Janeiro

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

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

X000 Junior, Dermeval Teodoro

XX
XX / Dermeval
Teodoro Junior. – 2017.

45f.

Orientador: Dr. Alex da Silva Sirqueira.

Dissertação (Mestrado) – Centro Universitário Estadual da
Zona Oeste, Rio de Janeiro.

1. Elastômeros. 2. Vulcanização.

Data

Dermeval Teodoro Junior

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dermeval Teodoro Junior

Avaliação das propriedades reológicas e de blindagem eletromagnética de tintas epoxi contendo polipirrol e negro de fumo.

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Centro Universitário Estadual da Zona Oeste. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovado em: 31 de Março de 2017.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira (Orientador)
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO

Profa. Dra. Patricia Reis Pinto
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO

Pesquisador Dr. Marcelo Ferreira Leão de Oliveira
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Rio de Janeiro

2017

Dedicatória

Dedico este trabalho de Mestrado à minha esposa e filhos, meus familiares, amigos, todos os professores e colaboradores que me apoiaram nesta jornada.

Agradecimento

A **Deus**, “Senhor que fez o céu e a terra.” (Salmos 112.2)

A minha querida e amada esposa Ana Claudia Alvarenga Teodoro, pela paciência, cuidado, motivação e encorajamento nos momentos em que pensei em desistir e assim ajudando a realizar meus sonhos.

Aos meus filhos Samuel Alvarenga Teodoro e Ester Alvarenga Teodoro, pelo carinho e sorrisos motivadores nesta jornada.

Aos meus pais Dermeval Teodoro e Cilene Reis Teodoro e minha irmã Márcia Maria Teodoro Fontoura, por sempre estarem comigo.

Ao pesquisador Loan Calheiros Souto, pela atenção dispensada e em especial nas análises das amostras.

Aos professores do curso de pós-graduação de Ciência e Tecnologia de Materiais da UEZO, que com dedicação e comprometimento passaram seus conhecimentos aos alunos.

Em especial ao Professor Dr. Alex da Silva Sirqueira por sua dedicação, apoio e incentivo na realização deste trabalho ao longo desta jornada.

RESUMO

JUNIOR, Dermeval Teodoro. **Avaliação das propriedades reológicas e de blindagem eletromagnética de tintas epoxi contendo polipirrol e negro de fumo**. 2017. Pré-projeto (Mestrado Profissional). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste 2016.

O objetivo desta dissertação de mestrado é preparar e caracterizar compósitos poliméricos condutores de eletricidade (MPCEs) utilizando resina epóxi, polipyrrol (PPy), com diferentes teores de negro de fumo (NFC), pela técnica de mistura mecânica. Antes da cura da mistura, realizar a avaliação reológica das (MPCEs), através da reômetria, varredura de frequência e análise tixotrópica, e então, depois da cura da mistura, realizar a análise reológica, análise de DSC, absorvidade e impedância das (MPCEs)

Palavras-chave: reologia, polímeros semicondutores, negro de fumo.

ABSTRACT

Junior, Dermeval Teodoro. **Avaliação das propriedades reológicas e de blindagem eletromagnética de tintas epoxi contendo polipirrol e negro de fumo.** 2017. Pre-project (Professional Master's Degree). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste 2016.

The aim of this master's thesis is to prepare and characterize electrically onductive polymer composites (MPCEs) using epoxy resin, polypyrrole (PPy), with different arbon black contents (NFC), by mechanical mixing technique. Before the curing of the mixture, perform the rheological evaluation of the MPCEs, through rheometry, frequency scanning and thixotropic analysis, after curing the mixture, perform rheological analysis, DSC analysis, absorbance and impedance of the (MPCEs).

.

Keywords: Rheology, semiconductor polymers, carbon black

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes estruturas dos PCIs.....	5
Figura 2 - Variação da condutividade elétrica das MPCEs em função da % em massa do aditivo condutor.....	9
Figura 3 - Esquema ilustrativo do efeito da razão aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação.....	10
Figura 4 - Estrutura química da unidade de repetição dos principais polímeros.....	11
Figura 5 - Mecanismo de polimerização do PPy através do acoplamento de cátions adicais.....	13
Figura 6 - Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado (c) polipirrol totalmente dopado	14
Figura 7 - Esquema da estrutura do negro de fumo.....	16
Figura 8 - Composição básica da tinta	17
Figura 9 - Processo de obtenção da resina epóxi	19
Figura 10 - Tipos de interações da onda eletromagnética com um material atenuador	23
Figura 11 - Parâmetros S (S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22})	24
Figura 12 - Potência incidente (PI), Potência refletida (PR), Potência transmitida (PT), e Potência absorvida (PA)	25
Figura 13 – Imagens das latas dos componentes A e B da tinta Epóxi	25
Figura 14 - Imagem do recipiente contendo Polipirrol	25
Figura 15 - Imagem do frasco contendo Negro de Fumo	27
Figura 16 – Diagrama de Blocos	28
Figura 17 – Imagem da balança analítica para a preparação de componentes.....	29
Figura 18 – Imagens das amostras.....	30
Figura 19 – Imagem do Misturador tipo centrífuga Speed Mixer	30
Figura 20 - Imagem do Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)	31
Figura 21 - Imagem do Reômetro com o acessório cone-placa.....	31
Figura 22 - Imagem dos corpos de prova (Cps).....	32
Figura 23 - Imagem da preparação das amostras e Microscópio eletrônico de varredura.....	33

Figura 24 - Imagem do Analisador de redes com guia retangular e CPs.....	33
Figura 25 - Imagem do SOLARTRON	34
Figura 26 - Curvas de varredura de aquecimento das amostras Tinta/PPy/Negro de Fumo	35
Figura 27 - Gráfico da Viscosidade em função da varredura de frequência da amostra 1 e de seus compósitos com NFC.....	37
Figura 28 - Varredura de frequência para as amostras sem NF (A), com 0,5% de NF (B), com 1,0% de NF (C) e com 1,5% de NF (D)	39
Figura 29 - Gráfico Módulo Elástico em função do Tempo.....	40
Figura 30 - Gráfico Módulo em função do Tempo, 0% de NF.....	42
Figura 31 - Gráfico Módulo em função do Tempo, 1,5 % de NF.....	42
Figura 32 - Micrografia da superfície dos filmes obtidos após processamento.....	43
Figura 33 - . Gráfico de Eficiência de Blindagem em função da Frequência.....	44
Figura 34 - . Gráfico de Potência Absorvida em função da Frequência.....	45
Figura 35 - Gráfico de Potência Refletida em função Frequência.....	45
Figura 36 – Gráfico de Condutividade Absorvida em função da Frequência.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de condutividades dos polímeros condutores intrínsecos	6
Tabela 2 - Composição das Amostras	30
Tabela 3 - Resultados da Temperatura de cura (Tc) das amostras de Tinta epóxi, e Tinta epóxi/PPy/NF	36
Tabela 4 -Valores dos Módulos elásticos das tintas formuladas com NF a 50 e 300 segundos de cisalhamento	41

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Resinas mais utilizadas como endurecedor e as principais características dos polímeros resultantes	20
--	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Limiar de Percolação	9
Equação A - Potência incidente (PI)	25
Equação B - Total de atenuação da radiação da onda eletromagnética (SE)	25

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

EMI	Interferência Eletromagnética
NTCs	Nanotubos de Carbono
NF	Negro de Fumo
NFC	Negro de Fumo Condutor
PICs	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PPy	Polipirrol
RE	Pesina Epoxídica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
MPCEs	Misturas Poliméricas Condutoras de Eletricidade
L/D	Relação entre o comprimento e o diâmetro do aditivo condutor
APF	Ácidos protônicos funcionalizados
CSA	Ácido canforsulfônico
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
PTSA	Ácido para tolueno sulfônico
TPU	Poliuretano termoplástico
SEBS	Poli (estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno)
SBS	Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)
EDGBA	Éter Diglicídílico do Bisfenol
(μ^*)	Permeabilidade magnética
EMI	Interferência Eletromagnética
KHz	quilo-hertz
MHz	mega-hertz
GHz	giga-hertz
MARE	Absorvedores de Radiação Eletromagnética
RVL	Região de Viscoelasticidade Linear

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas	v
Lista de Quadros.....	vi
Lista de Equações.....	vii
Lista de Siglas e Abreviaturas	viii
1. Introdução	1
2. Objetivo	3
2.1. Objetivos Principal	3
3. Revisão Bibliográfica	4
3.1. Misturas Poliméricas Condutoras de Eletricidade	4
3.2. Obtenção e aplicação das MPCs	7
3.3. Teoria da Percolação	8
3.4. Aditivos condutores.....	11
3.4.1. Polímeros intrinsecamente condutores (PCIs).....	11
3.4.1.1. Polipirrol (PPy).....	13
3.4.2. Negro de fumo condutor (NF).....	16
3.5. Tintas	17
3.6. Resina Epóxi	18
3.7. Tintas condutoras de eletricidade.....	20
3.8. Interferência eletromagnética	21
3.9. Blindagem eletromagnética	22
4. Metodologia	26
4.1. Materiais	26
4.2. Equipamentos	27
4.3. Métodos	28
4.3.1. Preparação de amostras	29
4.3.2. Verificação da temperatura de cura	30
4.3.3. Caracterização Reológica	31
4.3.3.1. Ensaio de Viscosidade X Frequência	31
4.3.3.2. Ensaio de Módulo Elástico X Módulo Viscoso	32

4.3.3.3. Ensaio de Tixotropia	32
4.3.3.4. Ensaio do Módulo Elástico X Módulo Viscoso após cisalhamento	32
4.3.4. Caracterização Morfológica.....	33
4.3.5. Caracterização da Blindagem Eletromagnética	33
4.3.6. Caracterização da Condutividade Elétrica (CE)	34
4.3.7. Análise por Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)	34
5. Resultado e discussão.....	35
5.1. Resultados da caracterização térmica	35
5.1.1. Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	35
5.2. Resultados da caracterização reológica	37
5.2.1. Varredura de frequência	37
5.2.2. Tixotropia	39
5.3. Resultado da caracterização morfológica	43
5.3.1 Análise da morfologia (MEV)	43
5.4. Resultado da caracterização da blindagem	44
5.4.1 Análise da Blindagem Eletromagnética (EB)	44
5.5. Análise da Condutividade Elétrica (CE)	46
6. Conclusão	47
7. Sugestões para trabalhos futuros	48
8. Referências Bibliográficas	49

1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais com propriedades específicas, com viabilidade econômica e ambiental, tornaram os materiais compósitos promissores amplamente estudados pela comunidade científica. Outro interesse especial neste tipo de material foi a incorporação de aditivos condutores em matrizes poliméricas, para a obtenção de materiais compósitos capazes de combinarem as propriedades elétricas e magnéticas dos metais, acrescido da facilidade de processamento e da capacidade de reciclagem dos polímeros. Compósitos de matrizes poliméricas isolantes com aditivos condutores têm sido amplamente usados em aplicações de blindagem eletromagnética, por apresentarem condutividade e constante dielétrica alta, leveza, flexibilidade e facilidade de processamento. (AL-SALEH e SUNDARARAJ, 2009; SAU et al., 1999; SILVA, 2009; THONGRUANG, 2002; DAS et al., 2002).

Surge então uma nova classe de materiais denominados materiais extrinsecamente condutores, que em alguns casos possuem capacidade de atuarem como Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE). Estes são necessários no controle da poluição eletromagnética e na blindagem contra a interferência eletromagnética (EMI). Os MARE convertem a energia da onda eletromagnética incidente em energia térmica.

A condutividade elétrica dos compósitos condutores pode ser explicada pela teoria da percolação, em que a partir de uma concentração crítica de aditivo condutor, conhecida como limiar de percolação, há o aumento significativo do contato entre as partículas condutoras. Ocorre então a formação de uma rede condutora na matriz do polímero isolante, resultando no aumento da condutividade da mistura. (SILVA, 2009; STRÜMPLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999).

Os fatores que influenciam no limiar de percolação são o tamanho, a dispersão e a distribuição do aditivo condutor na matriz polimérica e a razão de aspecto. O desafio para a preparação dessas misturas é reduzir a quantidade crítica de aditivo condutor, para que as propriedades do polímero isolante sejam preservadas, minimizar problemas durante o processamento e diminuir custos (ROSA, 2014). O processo de fabricação e a escolha adequada dos componentes

presentes na mistura são fatores relevantes que influenciam diretamente a microestrutura, limiar de percolação e propriedades finais da mistura a ser formada. (KUESTER, 2013). Entre os processos utilizados para a preparação destacam-se: mistura por fusão, polimerização *in situ* e mistura por solução. (SENGUPTA et al., 2011; AL-SALEH e SUNDARARAJ, 2009).

Misturas poliméricas condutoras de eletricidade são constituídas por uma matriz polimérica isolante e por aditivos condutores, como: Nanotubos de carbono (NTCs), negro de fumo condutor (NFC), fibras de carbono, grafite, partículas ou pós metálicos (ferritas), polímeros intrinsecamente condutores (PICs). (FELLER e LANGEVIN, 2004; ROSA, 2014) Dentre os polímeros condutores, destaca-se o polipirrol (PPy).

O polímero conjugado, Polipirrol (PPy), apresenta excelente estabilidade térmica, facilidade de síntese, condutividade elétrica controlada pelo estado de oxidação, comportamento eletroquímico e eletrocromático diferenciados. Porém, o PPy tem dificuldades de processamento e baixa resistência mecânica. A alternativa para eliminar estas limitações, é através da mistura física de polímeros condutores com polímeros isolantes, resultando em blendas poliméricas semicondutoras. Um dos polímeros muito utilizados em misturas poliméricas com PIC é a resina epoxídica (RE).

Desta forma, a mistura física da resina epoxídica com o PPy e NFC pode resultar em um material com a combinação das propriedades de ambos os componentes, tais como: módulo, boa aderência em diversos substratos, característicos da resina epóxi, e capacidade de conduzir corrente elétrica e atenuar ondas eletromagnéticas, como o PPy e NFC. Estas interessantes propriedades podem viabilizar a aplicação dos compósitos RE/PPy/NFC para atenuação de ondas eletromagnéticas, como uma tinta MARE.

Baseado neste contexto, este trabalho visou à utilizar a técnica de mistura física para preparar tintas epóxi condutoras à base de PPy/NFC, para aplicação como MARE.

2. OBJETIVO

Obter misturas poliméricas condutoras a base de Resina Epóxi, PPy e Negro de Fumo, utilizando como método de preparação a técnica de preparação de mistura homogeneia mecânica do tipo centrifuga.

2.1. Objetivos específicos

Obtendo no final uma tinta com propriedades de materiais absorvedores de radiação eletromagnética a baixo custo.

A caracterização da tinta será realizada antes da cura, ensaios reológicos, visando a manutenção da trabalhabilidade da tinta durante a aplicação.

O estudo da cura será conduzido por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Os ensaios de EMI e Microscopia encerram a caracterização dos materiais formulados neste trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Misturas Poliméricas Condutoras de Eletricidade (MPCEs)

A ideia de associar as propriedades condutoras dos metais às propriedades mecânicas dos materiais poliméricos ocorreu por volta da década de 50. Incorporando cargas condutoras, tal como o negro de fumo, aos materiais poliméricos, produziram-se os chamados polímeros condutores extrínsecos. A descoberta dos polímeros intrinsecamente condutores (PICs) ocorreu de forma acidental no Instituto de Tecnologia de Tóquio. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), Shirakawa produziu um filme prateado, bastante parecido com uma folha de alumínio. Repetindo a experiência, foi observado que havia sido utilizada uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária (FAEZ et al., 2000).

O interesse da pesquisa científica em materiais poliméricos era inicialmente voltado para suas propriedades mecânicas e isolantes, devido à facilidade de processamento, leveza e a baixa condutividade, da ordem de 10^{-14} a 10^{-17} S.cm⁻¹, muito inferior quando comparada a dos metais. (MATTOS, L. L. , 2011). Os polímeros eram utilizados basicamente em aplicações na área elétrica e eletrônica, como materiais de excelente isolamento químico, com a função de substituir os isolantes feitos à base de papel e cerâmicas. (ZOPPI, R. A. ; PAOLI, M. A.,1995).

Nas últimas décadas, uma nova classe de polímeros, em que a principal característica é a capacidade de conduzir a corrente elétrica, tem sido alvo de muitos estudos e investimentos, estes são os PICs.

Em 1977 esta descoberta revolucionou a ciência dos polímeros condutores. Shirakawa e colaboradores verificaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um drástico aumento na sua condutividade, em cerca de 12 ordens de grandeza (10^{-8} a 10^3). (MATTOS, L. L. , 2011; MARCHESI, L. F. Q. P., 2011). O processo de incorporação do iodo na matriz polimérica foi denominado dopagem.

Seguindo o estudo sobre o poliacetileno, outros polímeros, tais como polipirrol, politiofeno, polianilina, poli (p-fenileno vinilideno), e poli (p-fenileno), bem como seus derivados, têm sido sintetizados e relatados como um novo grupo de polímeros, conhecido como PCIs, Figura 1 (BHADRA *et al.*, 2009).

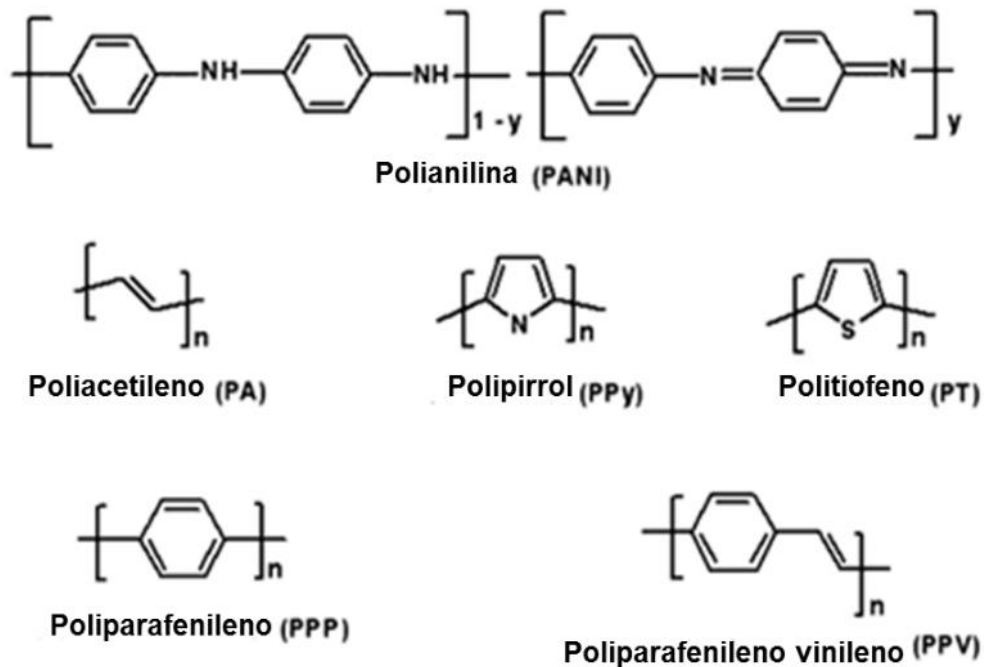


Figura 1. Diferentes estruturas químicas dos polímeros PCIs (Adaptado de BHADRA *et al.*, 2009)

O novo conceito de polímeros condutores despertou o interesse em pesquisadores de várias áreas como a química, a física, a engenharia e a ciência dos materiais. A descoberta desta nova classe de materiais, os PCIs, também conhecidos como metais sintéticos, teve um impacto científico muito grande, tanto que no ano de 2000 esses três pesquisadores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química. (MARCHESI, L. F. Q. P., 2011).

Os polímeros condutores são materiais promissores pois oferecem a possibilidade de obtenção de uma nova geração de polímeros que apresentam propriedades ópticas e elétricas de metais ou semicondutores juntamente com as propriedades mecânicas e de processamento de materiais poliméricos. Dentro desse contexto os polímeros condutores apresentam potencial para aplicação tecnológica

em baterias, dispositivos eletrocromicos, coberturas antiestáticas, catalisadores, sensores, proteção contra corrosão, membranas de troca iônica etc. (HEEGER *et al.*, 2002).

Dentre as razões consideráveis que fazem dos PICs bons condutores elétricos, destaca-se o processo de dopagem, o qual é capaz de introduzir portadores de carga na estrutura eletrônica do polímero. Além do processo de dopagem, a atração de um elétron de uma unidade repetitiva, pelo núcleo de uma unidade vizinha deixa um portador de carga elétrica não localizado ao longo da cadeia polimérica, o que, conseqüentemente, altera a mobilidade do portador entre as cadeias do polímero (HEEGER, 2002).

Os sistemas utilizados para a dopagem podem ser inorgânicos ou orgânicos, cuja dopagem pode ocorrer através de métodos químicos, eletroquímicos ou ainda pela exposição dos PICs aos vapores dos agentes de transferência de cargas (GOSPODINOVA; TERLEMEZYAN, 1998). O grau de desordem da cadeia polimérica, no entanto, limita a condutividade elétrica do polímero. Assim, pesquisas direcionadas aos polímeros conjugados com melhora em sua ordenação estrutural indicaram uma melhor mobilidade dos portadores de carga com conseqüente aumento na condutividade elétrica do polímero dopado (HEEGER, 2002). Um polímero conjugado não dopado apresenta-se como um isolante ou semiconductor com valores de condutividade elétrica tipicamente entre 10^{-8} e 10^{-3} S/m. Durante o processo de dopagem ele é convertido num polímero com condutividade metálica entre 1 e 10^6 S/m (MACDARMID *et al.*, 2001). A Tabela 1 apresenta as condutividades dos diferentes polímeros condutores após o processo de dopagem.

Tabela 1. Valores de condutividades dos polímeros condutores intrínsecos. (Adaptado de FAEZ *et al.*, 2000)

POLÍMERO CONDUTOR	CONDUTIVIDADE S/M
Poliacetileno	10^3 a 10^6
Polianilina	10 a 10^3
Polipirrol	600
Politiofeno	200
Poli(p-fenileno)	500
Poli(p-fenileno vinilideno)	1

Compósitos são considerados na literatura como a mistura física de pelo menos dois materiais os quais são imiscíveis entre si e possuem propriedades físicas e químicas distintas. Estes podem ser formados pela combinação entre cerâmicas, metais ou polímeros e apresentam propriedades diferentes dos componentes puros. Os compósitos são materiais multifásicos formados por uma matriz (fase contínua) e pelo menos uma fase dispersa. (MARTINS, 2012)

Misturas poliméricas são compostas por uma fase contínua que é formada por um polímero e a outra fase, pode ser um agente de reforço ou um aditivo de enchimento que vai ser responsável pela mudança de propriedades mecânicas, térmicas ou elétricas. (RAMÔA, 2011)

Em MPCEs são utilizados aditivos condutores, tais como: NTCs, NFC, fibras de carbono, grafite, partículas de materiais metálicos ou semicondutores inorgânicos e os PICs, os quais são incorporados em matrizes de polímeros isolantes. (FELLER e LANGEVIN, 2004).

3.2. Obtenção e aplicação das Misturas Poliméricas Condutoras de Eletricidade (MPCEs)

As MPCEs podem ser obtidas por polimerização *in situ*, mistura em solução e mistura por fusão. A primeira técnica consiste na polimerização do monômero na presença do aditivo condutor dissolvido em solvente apropriado e; é um eficiente método de dispersão do aditivo na matriz polimérica, proporcionando uma boa interação entre os componentes. Com essa técnica é possível obter melhores propriedades mecânicas e menor limiar de percolação que as outras técnicas, porém em escala industrial, é necessário um gasto energético elevado, além de envolver o uso de solventes orgânicos que muitas vezes são tóxicos e de alto valor agregado. A segunda técnica é caracterizada pela dissolução do polímero isolante em solvente e a posterior dispersão do aditivo condutor na solução resultante. Após a evaporação do solvente, a mistura é obtida. Esse método também proporciona condutividade elétrica adequada para determinadas aplicações com baixo limiar de percolação, mas também são geralmente utilizados solventes orgânicos.

A técnica de mistura por fusão é a mais vantajosa, pois pode ser feita em escala industrial, é de baixo custo, e a mais ambientalmente correta em relação aos outros dois métodos descritos anteriormente. Os aditivos condutores são adicionados à matriz polimérica em extrusoras ou reômetros de torque com elevadas taxas de cisalhamento. (PIANA e PIONTECK, 2013; SENGUPTA et al., 2011).

A mistura desses materiais possibilita a combinação das propriedades físicas da matriz, tais como baixa densidade, flexibilidade com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos aditivos condutores. (DENG et al., 2013; FELLER et al., 2003; AL-SALEH e SUNDARARA, 2009).

As propriedades elétricas desses materiais são dependentes da interação entre os componentes, das condições de processamento, tais como taxa de cisalhamento, temperatura, tempo de mistura, e da reologia da mistura. (RAMÔA, 2011)

Atualmente, misturas constituídas por polímeros isolantes e aditivos condutores à base de materiais carbonáceos vem sendo intensivamente estudadas na literatura devido às suas propriedades superiores como: elevada condutividade elétrica e térmica, desempenho mecânico adequado, baixa densidade e resistência à corrosão quando comparadas aos metais. (KASGOV et al., 2012; DANG et al., 2011; FELLER et al., 2003; DENG et al., 2009; MORENO et al., 2009).

As MPCEs podem ser utilizadas em diversas aplicações, como atenuadores de radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, baterias, sensores mecânicos, químicos e biosensores, dissipadores de carga estática, adesivos condutores, tintas anticorrosivas, entre outras. (AL-SALEH e SUNDARARA, 2009; SAU et al., 1999; SILVA, 2009; THONGRUANG, 2002; DAS et al., 2002)

3.3. Teoria da percolação

A variação da condutividade elétrica das misturas poliméricas em função do aumento da quantidade de aditivo condutor na matriz polimérica, conforme mostra a Figura 2, pode ser explicada pela teoria da percolação, que foi proposta, em 1957, por Broadbent e Hammersley. (SILVA, 2009) Em misturas condutoras de

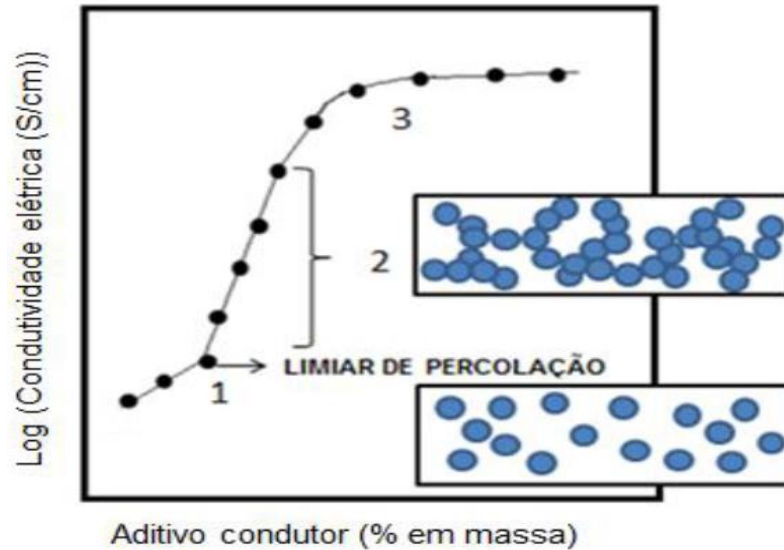


Figura 2 - Variação da condutividade elétrica das MPCEs em função da % em massa do aditivo condutor. Adaptado de (ECCO, 2011)

eletricidade, a concentração crítica do aditivo condutor é conhecida como limiar de percolação, que resulta no aumento da condutividade elétrica em função da quantidade de material condutor. Na região não percolativa (região 1), a condutividade da mistura é igual à da matriz isolante, pois a fase condutora está bem dispersa e bem distribuída no polímero isolante. Acima da concentração crítica de polímero condutor, atinge-se o limiar de percolação, em que há uma mudança significativa da microestrutura e da condutividade elétrica da mistura. Na região percolativa (região 2), há o aumento do número de contatos das partículas ou aglomerados do aditivo condutor formando-se uma rede condutora que facilita a condutividade elétrica da mistura, podendo atingir valores de condutividade próximas ou iguais à do aditivo condutor puro (região 3). (STRÜMPLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999; MARTINS, 2008)

O limiar de percolação das MPCEs pode ser determinado pela Equação 1, onde σ é a condutividade elétrica da mistura, (f_p) é a fração mássica de aditivo condutor na mistura, σ_c é a condutividade elétrica da fase condutora, (f_p) é a fração mássica de aditivo condutor no limiar de percolação e t é o expoente crítico. (HE e TJONG, 2013)

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad \text{para } f > f_p$$

Equação 1

Conforme a teoria da percolação, o expoente crítico t corresponde ao número médio de contatos por partículas no limiar de percolação e seu valor pode variar de 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2,0 para sistemas tridimensionais. Valores de t entre 2 e 4 podem estar relacionados à percolação múltipla e t maior que 4 referente ao tunelamento de elétrons. (RAMÔA, 2011).

O limiar de percolação depende do tamanho, da forma, assim como sua dispersão e distribuição na matriz polimérica. Além disso, a composição química do aditivo e da matriz polimérica, o método de obtenção das MPCEs e as condições de processamento são fatores que influenciam no limiar de percolação. A quantidade em massa de aditivo condutor (f_p) correspondente ao limiar de percolação e ao expoente crítico, pode ser determinada experimentalmente através da curva de $\log \sigma$ versus $\log (f - f_p)$.

A interação entre as partículas do aditivo condutor, entre as moléculas de polímero e entre o polímero e o aditivo condutor influenciam diretamente o limiar de percolação e o expoente crítico. (HUANG, 2002) As interações entre o polímero e o aditivo devem ser adequadas para facilitar a dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz do polímero isolante, de maneira a formar uma rede condutora, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica da mistura. (KUESTER, 2013) Outro fator relevante que influencia o limiar de percolação e expoente crítico da mistura é a razão de aspecto, que é a relação entre o comprimento e o diâmetro do aditivo condutor (L/D). À medida que se aumenta a razão de aspecto do aditivo condutor, há um maior número de contatos entre as partículas para uma mesma concentração de aditivo. Conforme é mostrado na Figura 3.



Figura 3 - Esquema ilustrativo do efeito da razão de aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação.

Fonte: Adaptado de (STAUFFER e AHARONY, 1992)

O limiar de percolação deve ser o menor possível, para que sejam preservadas as propriedades mecânicas e reológicas da matriz polimérica, bem como as propriedades elétricas, térmicas, óticas e magnéticas da fase condutora.

3.4. Aditivos condutores

3.4.1. Polímeros intrinsecamente condutores (PICs)

Os primeiros polímeros condutores surgiram com a incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas, fibras de carbono, etc.) às matrizes

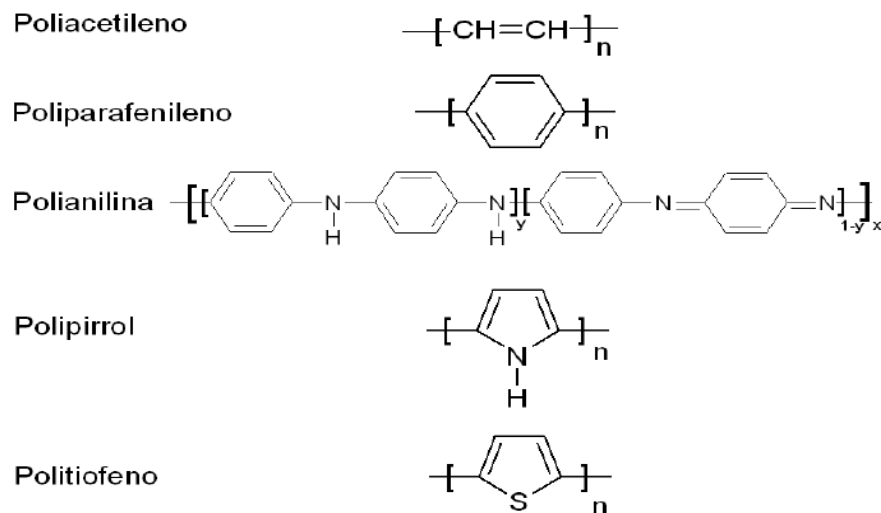


Figura 4 - Estrutura química da unidade de repetição dos principais polímeros conjugados.
Fonte: (FAEZ et al., 2000)

poliméricas, produzindo os polímeros condutores extrínsecos, tendo a adição da carga condutora. Os polímeros intrinsecamente condutores são denominados “metais sintéticos”, pois possuem a capacidade de conduzir eletricidade (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Foram observados pela primeira vez, por Shirakawa e colaboradores, que no final de 1970, observaram que o poliacetileno, ao ser exposto em vapores de agentes oxidantes ou redutores, poderia ter sua condutividade elétrica aumentada em até dez ordens de grandeza. A Figura 4 mostra a unidade de repetição de alguns PICs.

Devido a presença de ligações π alternadas na cadeia polimérica, os PICs são chamados de polímeros conjugados. Apresentam valores de condutividade elétrica

menores que 10^{-10} S.cm⁻¹, porém a partir do processo de oxidação ou redução dos elétrons π da cadeia polimérica, denominado de dopagem, a condutividade elétrica destes materiais pode aumentar drasticamente, atingindo valores bastante próximos aos semicondutores ou metais. (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Desta forma, a descoberta do processo de dopagem dos polímeros deu início a uma nova classe de materiais, a dos polímeros condutores intrínsecos (PCI), que se tornou alvo de intensas pesquisas. (ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A.,1995).

Esta nova classe de materiais apresenta grande versatilidade em razão de apresentar características típicas de metais, como propriedades elétricas, magnéticas e óticas, de semicondutores, como a variação da condutividade com a variação de frequência da radiação eletromagnética incidente, aliadas às características associadas aos polímeros, como o baixo peso, flexibilidade e facilidade de processamento, além das propriedades mecânicas típicas dos polímeros.(FAEZ *et al.*, 2000; FAEZ, 2000 ; LUZ, J. A. P. 2006).

As características destes novos materiais permitem sua aplicação em diversas áreas de atividades, tais como dispositivos eletroquímicos, eletrocromáticos, fotovoltaicos, centros de absorção de radiação eletromagnética, tintas anticorrosivas, nanotecnologia, compósitos condutores, baterias plásticas, entre outras.(MARCHESI, L. F. Q. P., 2011; FAEZ, 2000).

Os PCI são formados por cadeias orgânicas com ligações simples (C-C) e duplas (C=C) alternadas (sistema conjugado) (MATTOS, L. L. , 2011). O sistema conjugado permite que os elétrons π da dupla ligação sejam facilmente removidos ou adicionados criando um fluxo de elétrons. (ECCO, 2011; ZOPPI, Rita Aparecida; PAOLI, Marco. A.,1993; ALVES, 2013). Porém, no estado neutro, a baixa concentração de portadores de carga (elétrons π) é insuficiente para promover a condução elétrica . (ECCO, 2011)

O processo de dopagem/derivação também é conhecido como processo de oxidação/redução da cadeia polimérica, que geralmente converte o polímero isolante em condutor (e vice versa), por meio da inserção do dopante entre as cadeias poliméricas, sendo assim um processo de dopagem intrínseca (ECCO, 2011; LUZ, J. A. P, 2006; ZOPPI, Rita Aparecida, PAOLI, Marco. A.,1993). Com esta inserção, o polímero neutro é convertido em um complexo iônico formado por um cátion (ou íon)

polimérico e um contra-íon representado pela forma reduzida do agente oxidante (ou pela forma oxidada do agente redutor) (ECCO, 2011).

Neste processo de dopagem, a concentração em massa do dopante pode alcançar até 50% da massa do polímero (ECCO, 2011; LUZ, J. A. P, 2006).

O tipo de dopante utilizado, a concentração destes portadores de carga (dopante) e o método de preparação influenciam na condutibilidade elétrica destes materiais (ECCO, 2011; ALVES, 2013; Loguércio, Lara, 2011.), aumentando assim sua versatilidade.

3.4.1.1. Polipirrol (PPy)

O Polipirrol (PPy) tem sua polimerização iniciada através da oxidação de um monômero de pirrol, o que leva à formação de um intermediário cátion-radical pirrol. Em seqüência há o acoplamento de dois cátion-radicais, e através de uma transferência de carga, ocorre a eliminação de 2 prótons com a formação de um dímero neutro. O dímero oxida-se mais facilmente que o monômero e assim é imediatamente convertido a um novo cátionradical. Sendo assim, sucessivamente, vão sendo formadas cadeias de oligômeros que por sua vez levam à formação do polipirrol (ECCO, 2011; LUZ, J. A. P, 2006; SILVA,2010). A Figura 5 apresenta o mecanismo de polimerização do PPy através do acoplamento de cátions radicais.

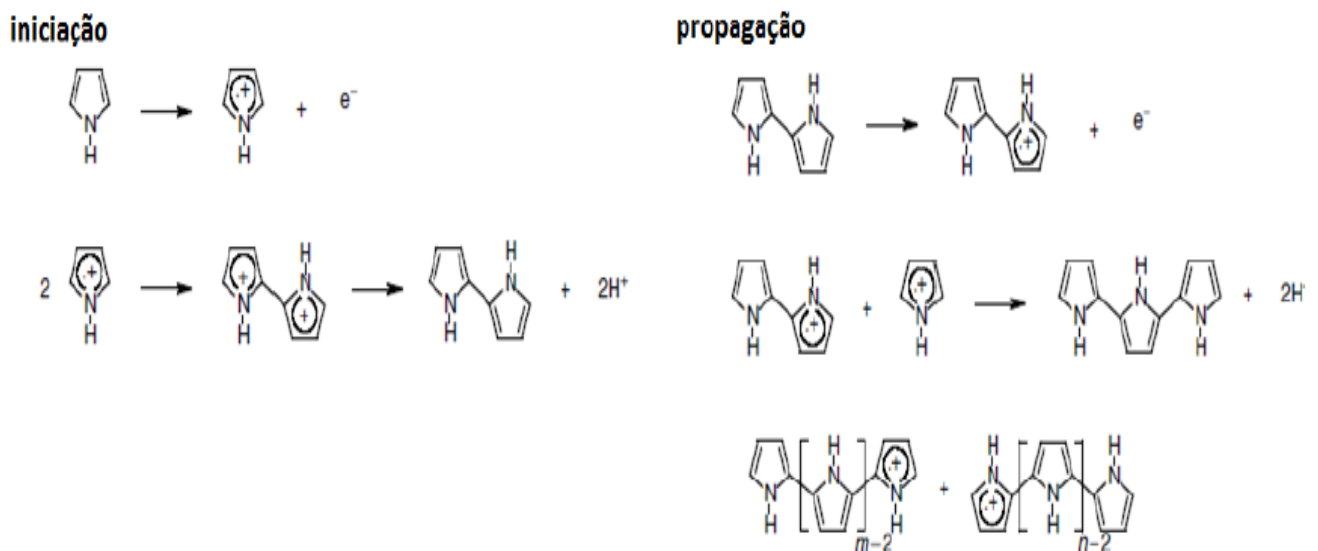


Figura 5: Mecanismo de polimerização do PPy através do acoplamento de cátions radicais. Fonte: (ECCO, 2011)

O polipirrol (PPy), é um dos polímeros intrinsecamente condutores utilizados como aditivo condutor mais investigados pelos grupos de pesquisa, nas últimas décadas, devido à sua facilidade de síntese, estabilidade térmica e condutividade elétrica que pode ser controlada pelo estado de dopagem da cadeia polimérica. (MERLINI, et al.,2012) A Figura 6 mostra a dopagem do PPy.

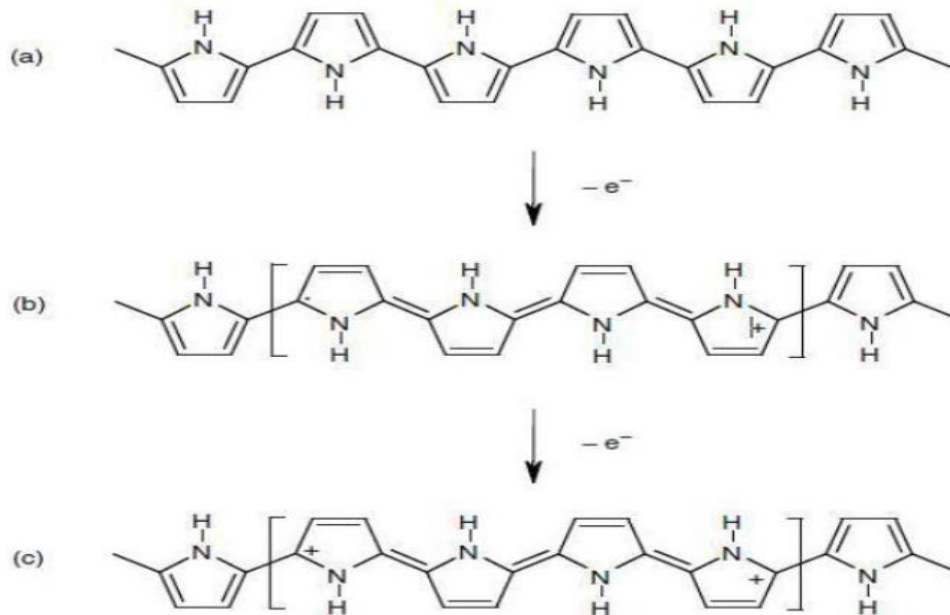


Figura 6 - Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado (c) polipirrol totalmente dopado.

Fonte: (SKOTHEIM e REYNOLDS, 1998)

Pode-se obter o PPy através do método de polimerização utilizando-se agentes oxidantes ou eletroquímico. O método eletroquímico permite a obtenção direta do polímero na forma de filmes e maior controle nos parâmetros de polimerização (densidade de corrente e diferença de potencial elétrico), no entanto este processo é limitado à produção em escala de laboratório. Já a polimerização oxidativa do pirrol com agentes oxidantes tem a grande vantagem de produzir polímeros condutores em escala industrial e em alguns casos obtêm-se polímeros de elevada massa molar e com maior facilidade de processamento. (BLINOVA et al., 2007)

Os parâmetros de reação como concentração do dopante, agente oxidante, temperatura, tempo de reação, o solvente utilizado, entre outros são fatores que

influenciam diretamente na estabilidade térmica e condutividade elétrica do PPy. (MINGJUAN et al., 2008)

Existem diversas aplicações para o PPy, tais como: biosensores, sensores de gases, dispositivos eletrocromicos, baterias poliméricas recarregáveis, sensores mecânicos, aditivo para tintas contra corrosão, revestimentos para blindagem eletromagnética, entre outras. (CHRONAKIS et al., 2006; WANG et al., 2001; WU et al., 2007; BRADY et al., 2005; BOSCHI et al., 2009; LEE et al., 1995)

Apesar de suas vantagens, a baixa resistência à tração, fragilidade e dificuldade de processamento do PPy quando comparadas aos polímeros comerciais, tem limitado a sua utilização em larga escala industrial. Além disso, o PPy quando dopado é insolúvel em solventes orgânicos e apresenta dificuldade de processamento a partir dos processos de extrusão e injeção (KANG et al., 2005; JI et al., 2010).

Existem alternativas que minimizam essa limitação e uma delas é a utilização de ácidos protônicos funcionalizados (APF), tais como: ácido canforsulfônico (CSA), ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido para tolueno sulfônico (PTSA), entre outros, (MÜLLER et al., 2011) que conferem ao polímero condutor dispersão adequada em solventes orgânicos. Por outro lado, a mistura de polímeros isolantes e condutores é outra alternativa que tem sido intensivamente estudada por diversos grupos de pesquisa para aliar as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas e o processamento dos polímeros isolantes. O uso de elastômeros termoplásticos, tais como, o poliuretano termoplástico (TPU), o poli (estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS), poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) como matrizes é uma alternativa interessante devido à solubilidade em solventes comuns ao PPy, como tolueno, clorofórmio, tetraidrofurano, entre outros. (MORENO et al., 2009; PAVLOVSKY e SIEGMANN, 2009).

3.4.2. Negro de fumo condutor (NFC)

O negro de fumo (NF) é um material está em comercialização mais de um século, (LONG et al., 2013) e começou a ser fabricado em escala industrial, de forma restrita visando atender a demanda do setor de tintas. Este material ganhou destaque, atingindo diversas aplicações industriais, quando no início do século XX, após alguns estudos, o negro de fumo passou a ser utilizado como agente de reforço em borrachas. Porém, dependendo de sua estrutura, o NF pode ser utilizado como aditivo condutor para ser incorporado em matrizes de materiais poliméricos objetivando aumentar a condutividade elétrica destes materiais.

O NF é um material carbonáceo de significativa área superficial, formado por partículas esféricas de tamanhos entre 10 e 100 nm (KUESTER, 2013) que pode ser obtido pela quebra de ligações C-H, através da decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. (JAKAB, E. OMASTOVÁ, 2005; RAMOA, 2011; SÁNCHEZ –GONZÁLEZ, 2005)

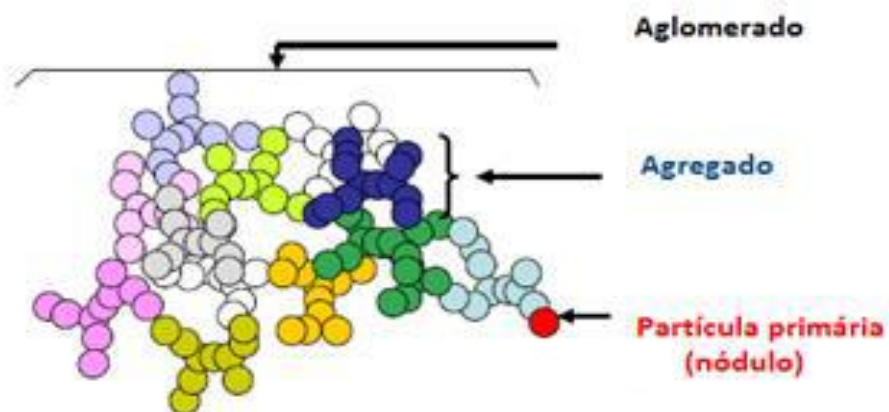


Figura 7 - Esquema da estrutura do negro de fumo.

Fonte: Adaptado de (LONG et al., 2013)

A organização do NF pode ser em três tipos de arranjos: partícula, agregado e aglomerado, conforme ilustra a Figura 7. O agregado é formado por partículas esféricas que se fundiram e foram unidas por ligações químicas. E a combinação de agregados os quais estão unidos por ligações fracas é denominada de aglomerado. (KUESTER, 2013; LONG et al., 2013)

O tamanho e a forma do agregado determinam a estrutura do negro de fumo, podendo ser classificada em i) alta estrutura, em que os agregados são constituídos por diversas partículas primárias com ramificações e encadeamentos significativos e ii) baixa estrutura, onde os agregados são formados por pequena quantidade de partículas primárias. (KUESTER, 2013) A condutividade elétrica do negro de fumo, que pode variar entre 0,1 e 10^2 S/cm (PANTEA et al., 2001), e depende da estrutura, área superficial, composição da superfície e presença de grupos funcionais. O NF de baixa estrutura é normalmente utilizado como agente de reforço para aumentar as propriedades mecânicas de elastômeros, enquanto que o NF de alta estrutura, normalmente conhecido como negro de fumo condutor (NFC) é usado para aumentar a condutividade elétrica de polímeros isolantes. (LIU et al., 1995; JAKAB, OMASTOVÁ, 2005; RAMÔA, 2011)

3.5. Tintas

Tinta é uma composição química, pigmentada ou não, que após sua aplicação se converte em um revestimento fino, aderente, impermeável e flexível, proporcionando às superfícies: acabamento, resistência e proteção (CELSO G., Roberto M., Fernando F., 2003; PAULO A.D., 2011). Na composição, as diversas matérias primas são combinadas de modo a formar uma suspensão homogênea de minúsculas partículas sólidas (pigmento), dispersas em um líquido (veículo), na presença ou não de componentes em pequenas proporções (aditivos). A Figura 8 apresenta a composição básica de uma tinta.

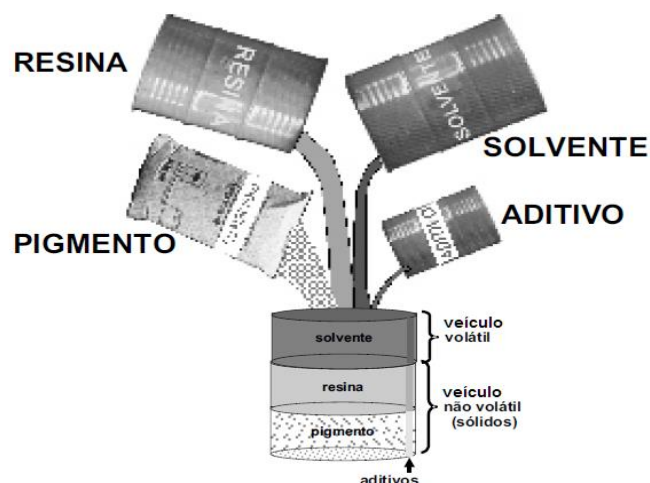


Figura 8 - Composição básica da tinta.

As resinas são a parte não volátil do veículo, dão nome às tintas, aglomeram as partículas sólidas dos pigmentos, respondem pelas propriedades de resistência da tinta e pelo comportamento frente ao meio agressivo e condições de uso (CELSO G., Roberto M., Fernando F., 2003; PAULO A.D., 2011). As resinas mais importantes das tintas para pintura de aço são: Alquídicas, Acrílicas, Epoxídicas, Poliuretânicas, Etil Silicato de Zinco e Silicone.

O solvente é a parte volátil do veículo utilizado para dissolver a resina, responsável pela diminuição da viscosidade da tinta e devendo ser compatível com a resina. Os pigmentos são os materiais sólidos finamente divididos, insolúveis no meio, componentes que conferem cor, opacidade, certas características de consistência, ação anticorrosiva, condutividade, etc. e conferem poder de cobertura à tinta. Os aditivos são compostos adicionados às tintas em pequenas quantidades (0,1 a 1%) para melhorar o processo de fabricação, de estocagem e de aplicação das tintas.

O processo de endurecimento do revestimento de tinta divide as resinas em duas classes: termoplásticas e termorrígidas. Os filmes termoplásticos secam por evaporação do solvente, enquanto nos termorrígidos, além dessa evaporação, ocorre também uma reação de reticulação, aumentando o peso molecular dos produtos resultantes, o que confere maior nível de resistência aos solventes. Normalmente a tinta termoplástica é mono componente e a termorrígida é bi componente.

3.6. Resina Epóxi (RE)

Esta resina é um líquido viscoso obtido da salmoura e do petróleo a partir da polimerização em etapas entre epícloridrina (em excesso) e bisfenol A, na presença de NaOH. O produto desta reação é uma macromolécula de baixa massa molar, chamada de éter diglicídico do bisfenol A (EDGBA). As características da resina epoxídica são derivadas do bisfenol-A (resistência e rigidez) e dos grupos hidroxila e epóxi, a partir dos quais ocorre a reação de reticulação, modificação ou formação de copolímeros (CELSO G., Roberto M., Fernando F., 2003; José M. F. P., 2011). São os grupos epóxi das extremidades que dão nome à resina. A letra *n* indica o número de

repetições do grupo entre parênteses e quanto maior, mais flexível, mais impermeável e mais aderente é a resina e indica também se a resina é sólida ou líquida. n grande \rightarrow sólida e n pequeno \rightarrow líquida. A Figura 9 apresenta o processo de obtenção da resina epóxi.

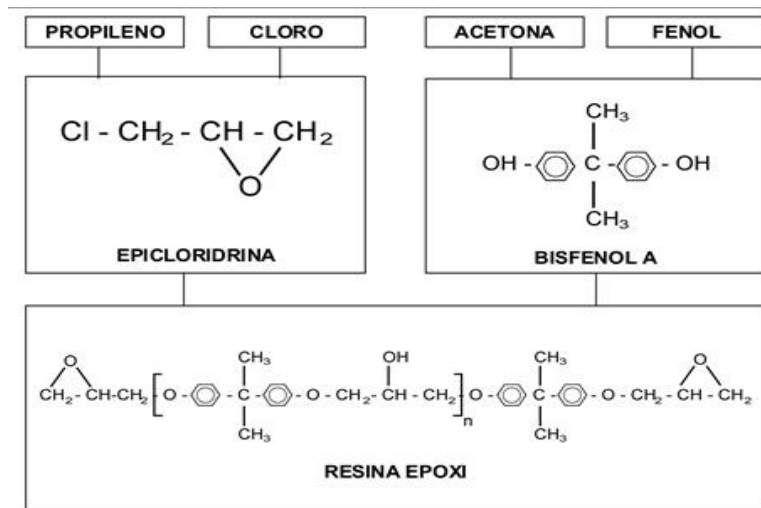


Figura 9 - Processo de obtenção da resina epóxi.

Fonte: <http://resinaepoxi.blogspot.com.br/2016/03/resina-epoxi-conhecimento-basico.html>

A resina epoxídica (EDGBA) reticulada é um material rígido, com baixa resistência ao impacto e à fratura e, devido à alta densidade da rede tridimensional, sua característica é vítrea e não possui propriedades interessantes para tintas. É preciso que ocorra uma reação com outra resina (catalisador), agente de cura ou endurecedor, para que se inicie o processo de polimerização ou de cura, desta forma se tornando então em um polímero termorrígido com uma estrutura tridimensional diferenciada. A seleção adequada dos componentes do sistema termorrígido de uma tinta epóxi, tais como: resina, catalisador, agente de cura e aditivos (modificadores ou cargas inorgânicas), permite o controle da morfologia com a obtenção de uma tinta com ampla faixa de propriedades, podendo ocorrer modificações em função da incorporação de novos componentes. Existe a necessidade de se ter atenção à proporção de mistura entre a resina epóxi e o agente de cura, visto que a estequiometria desta reação deve ser a adequada, dado que uma pequena variação pode influenciar negativamente as características do polímero final (CRAWFORD, E.; LESSER, E. 1998; PAULA, A. L., 2010).

As três resinas mais utilizadas na função de endurecedor e as principais características dos polímeros resultantes estão no Quadro 1.

Quadro1: Resinas mais utilizadas como endurecedor e as principais características dos polímeros resultantes.

Endurecedor	Características do polímero resultante
Poliamina	Polímeros com excelente dureza, aderência, resistência química e física e resistência a solventes, combustíveis e lubrificantes.
Poliamida	Polímeros com excelente dureza, flexibilidade, aderência e excelente resistência à água e à umidade.
Isocianato	Polímeros com excelente aderência sobre metais não ferrosos.

3.7. Tintas condutoras de eletricidade

Os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) são compostos que absorvem a radiação eletromagnética incidente em determinadas faixas de frequências e a dissipam sob a forma de calor. Por possuírem propriedades de troca de energia da radiação eletromagnética por energia térmica, estes materiais, quando atingidos por uma onda eletromagnética, têm sua estrutura molecular excitada e parte da energia incidente é convertida em calor. Os meios nos quais as ondas eletromagnéticas se propagam são classificados de acordo com suas características elétricas e magnéticas, e, esta classificação também depende da frequência da onda eletromagnética que se propaga no meio (PAULA, A. L.,2010; SILVA,V.A.; PEREIRA, J.J.; NOHARA, E.L.;REZENDE, M.C., 2009). O como a estrutura é excitada depende das características do MARE utilizado. Estes materiais podem ser classificados como absorvedores dielétricos, magnéticos ou híbridos. Os absorvedores dielétricos dependem da permissividade elétrica (ϵ^*) do material, e podem ser obtidos por meio da adição de cargas, como partículas de carbono (grafite, negro de fumo, carbono vítreo), fibras de carbono e polímeros condutores. Os absorvedores magnéticos dependem da permeabilidade magnética (μ^*) e da histerese do material, cujos diferentes valores são obtidos quando partículas de materiais magnéticos, ferritas de diferentes formulações e granulometrias, são adicionadas nas matrizes. Os absorvedores híbridos conciliam as duas propriedades através da adição de cargas que contenham materiais com características dielétricas e materiais com características magnéticas (PAULA, A. L.,2010; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; SILVA, F.S., 2000).

Os MARE encontram aplicações nas faixas de frequência de 30 MHz até 100 GHz e sua eficiência de blindagem varia com a frequência da onda eletromagnética incidente (REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; SILVA, F.S., 2000).

Os trabalhos mais inovadores de pesquisa nas áreas de processamento e caracterização de MARE veem sendo realizados no desenvolvimento de revestimentos antiestáticos e blindagens, na forma de tintas ou tapetes vulcanizados adicionados de polímeros condutores (LUZ, J. A. P., 2006; PAULA, A. L.,2010; SILVA,V.A.; PEREIRA, J.J.; NOHARA, E.L.;REZENDE, M.C., 2009; THIAGO P. at all, 2001; MIRABEL C. R. et all, 2003). Estes absorvedores apresentam como principais características, valores de atenuação comparáveis aos obtidos com ferritas, baixos valores de densidade e versatilidade no processamento (MIRABEL C. R. et all, 2003).

Estes revestimentos são utilizados para manter a integridade de redes de telecomunicação, evitar interferência eletromagnética em circuitos eletrônicos (FAEZ, R.; et all,2000; FAEZ, R.,2000; ZOPPI, Rita Aparecida, PAOLI, Marco. A.,1993; PAULA, A. L.,2010) ou dificultar a identificação de alvos por radares militares, entre outras aplicações. Diversos estudos realizados sugerem, para este tipo de aplicação, a necessidade de o polímero condutor estar disperso sobre um material suporte e que apresente boa estabilidade física e química às condições do ambiente (ZOPPI, R. A. ; PAOLI, M. A.,1995; GARCIA, M.,2009; FAEZ, R.,2000; Crawford, E.; Lesser, E.,1998). Entre os materiais muito utilizados nestes estudos podemos citar a resina epóxi (também utilizada em pintura naval militar) (Celso G., Roberto M., Fernando F., 2003.; José M. F. P.,2011; SILVA,V.A.; PEREIRA, J.J.; NOHARA, E.L.;REZENDE, M.C., 2009) e o polipirrol, encontrado em inúmeros trabalhos como material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE) (PINHO M. S., 2002; (REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; SILVA, F.S, 2000; Fournier, J.& Boiteux, G.& Seytre, G.& Marichy, G.,1997).

3.8. Interferência eletromagnética

A interferência eletromagnética (EMI – *Eletromagnetic Interference*) ocorre quando há alterações no funcionamento de um equipamento devido à sua exposição

a radiações eletromagnéticas. A EMI depende da frequência e pode ser transmitida de duas formas: condução e irradiação. A irradiação pelo ar ocorre em frequência entre 30 MHz e 12 GHz e a condução, em frequências entre vários KHz e 30 MHz. (RAMOA, 2013).

3.9. Blindagem eletromagnética

A blindagem eletromagnética significa o posicionamento de uma barreira entre a fonte do campo e o componente ou sistema a ser protegido, podendo ser por reflexão ou por absorção, e é de grande interesse militar e civil. Seja para manter a integridade de redes de telecomunicação, para evitar interferência eletromagnética em circuitos eletrônicos ou para dificultar a identificação por radar de alvos militares através do uso de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) (FAEZ, Roselena, 2000; ZOPPI, Rita Aparecida; PAOLI, Marco A., 1993; SCHETTINI, A. R. A., 2011; Paulo R. C. C. F., 2008). Considerando-se as aplicações desses materiais no setor militar, pode-se dizer que a energia espalhada por um alvo (eco-radar), que seria utilizada para a sua detecção por meio de um radar, é atenuada e o objeto revestido com MARE torna-se mais difícil de ser detectado ou, como divulgado na literatura, “invisível” ao radar (SILVA, V.A., et al 2009; MIRABEL C. R. et al, 2003; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; SILVA, F.S., 2000).

A permissividade elétrica (ϵ^*) descreve a maneira como um campo elétrico afeta e é afetado por um meio, ou seja, determina a habilidade de um material de polarizar-se em resposta a um campo elétrico aplicado e, dessa forma, cancelar parcialmente o campo dentro do material. Este processo de absorção da energia devido à componente elétrica da onda eletromagnética é quantificado por dois parâmetros, os componentes reais (ϵ') e imaginários (ϵ''), sendo um relacionado com o armazenamento e o outro, com as perdas (SCHETTINI, A. R. A., 2011; Paulo R. C. C. F., 2008).

As perdas magnéticas, representadas pela permeabilidade magnética (μ^*), estão relacionadas com o alinhamento e a rotação do spin de magnetização dentro dos domínios dos materiais magnetizáveis. Este processo de absorção da energia devido à componente magnética da onda eletromagnética também é quantificado

por dois parâmetros, os componentes reais (μ') e imaginários (μ''), sendo um relacionado com o armazenamento e o outro com as perdas (SCHETTINI, A. R. A.,2011).

A tangente de perda ($\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$) relaciona a parte imaginária com a parte real, e é um importante fator de estudo, pois relaciona a capacidade do material em perder energia como calor com a capacidade de armazenar energia, representando a velocidade em que a energia eletromagnética é dissipada.

Por definição, os valores reais de permissividade (ϵ') e permeabilidade (μ') sempre são maiores que 1. Um material que possui zero de perda dielétrica apresenta valores dos parâmetros de permissividade $\epsilon'=1$ e $\epsilon''=0$, ou seja, não armazena energia ($\epsilon'=1$) e, conseqüentemente, não apresenta perdas ($\epsilon''=0$). O mesmo é válido para a permeabilidade, um material com zero de perdas magnéticas $\mu'=1$ e $\mu''=0$ (SCHETTINI, A. R. A.,2011).

Assim que uma onda eletromagnética atinge um material atenuador, podem ocorrer três tipos de interação/atenuação entre a energia da onda incidente e o material de blindagem: reflexão total ou parcial, absorção ou transmissão, conforme ilustra a Figura 10.

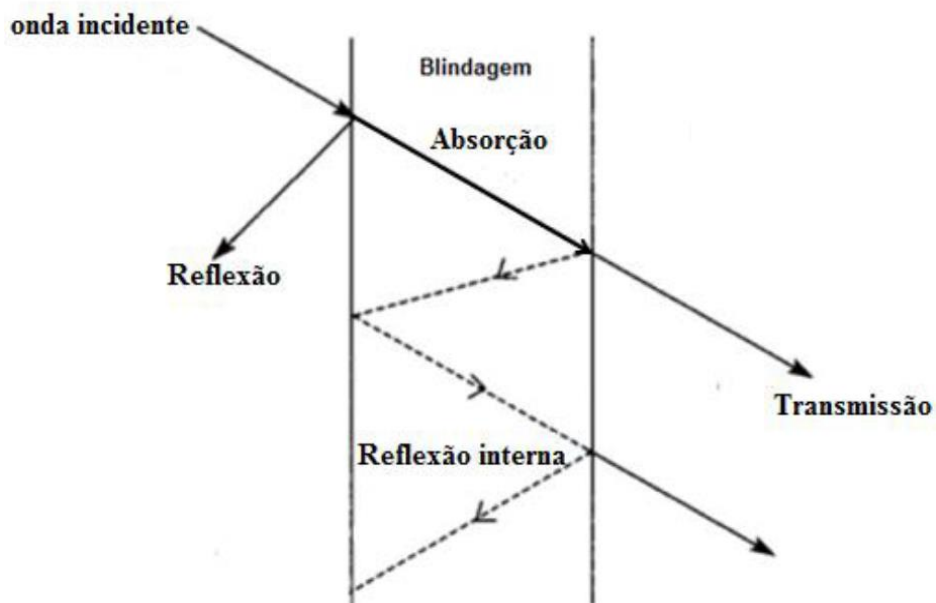


Figura 10 - Tipos de interações da onda eletromagnética com um material atenuador

Fonte: Adaptado de (GEETHA et al., 2009)

Um dos métodos de caracterização de MARE é através de guia de ondas retangular, dispositivo de duas portas para trabalhar em altas frequências, que se utiliza dos parâmetros de espalhamento, frequentemente designados como parâmetros S.

Os parâmetros de espalhamento relacionam as amplitudes das ondas que incidem e refletem-se nas portas dos dispositivos em teste expressando a forma como a amostra modifica o fluxo do sinal em cada porta. São representados pelos chamados parâmetros S (*scattering parameters*) de reflexão (S_{11} e S_{22}) e de transmissão (S_{21} e S_{12}). Nos parâmetros S o primeiro número indica a porta de resposta (de reflexão ou transmissão) do sinal e o segundo número indica a porta por onde o sinal incide. Os resultados obtidos podem ser apresentados sob a forma de tabelas, arquivo de dados, ou de gráficos XY, polar ou Smith. A Figura 11 apresenta os parâmetros S.

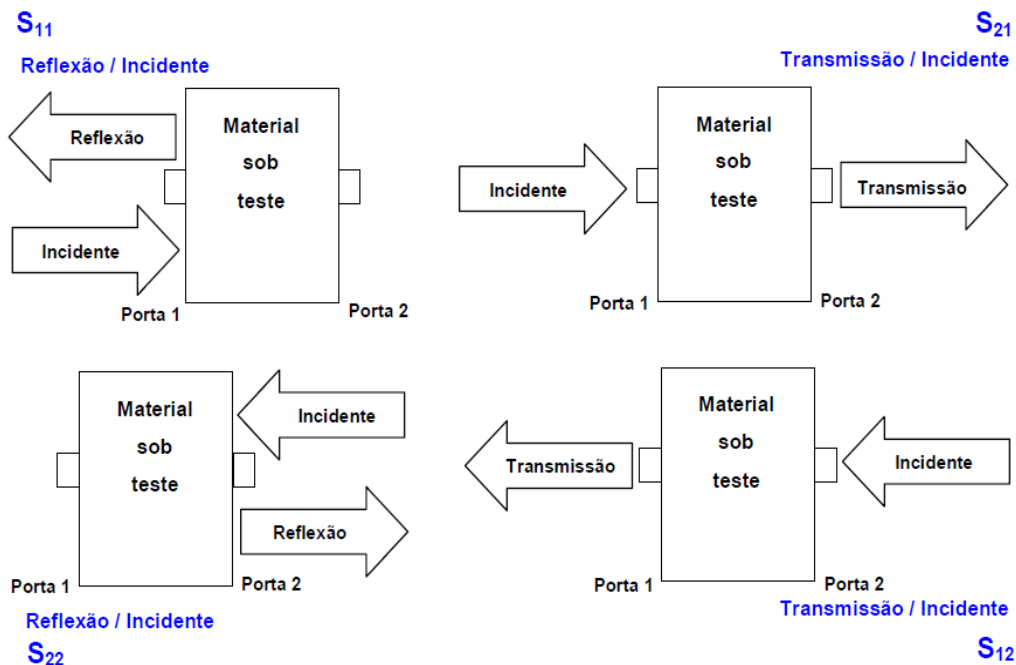


Figura 11 - Parâmetros S (S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22})

Fonte: Adaptado de (SCHETTINI, A. R. A, 2011)

A partir dos parâmetros S são determinadas várias propriedades eletromagnéticas do material, tais como a eficiência de blindagem (SE), a perda de reflexão (R_L), a potência refletida (P_R), transmitida (P_T) e absorvida (P_A), e os

coeficientes de reflexão, transmissão e absorção. Também com a utilização dos parâmetros S são calculadas, através de modelagem computacional, a permissividade (ϵ^*) e a permeabilidade (μ^*) complexas, seus componentes reais (ϵ' e μ') e imaginários (ϵ'' e μ'') e as tangentes de perda dielétrica (ϵ''/ϵ') e magnética (μ''/μ') (Shiraishi, T.; Motobe, H.; Ochi, M.; Nakanishi, Y.; Konoshi, I. 1992; SCHETTINI, A. R. A.,2011; Paulo R. C. C. F., 2008).

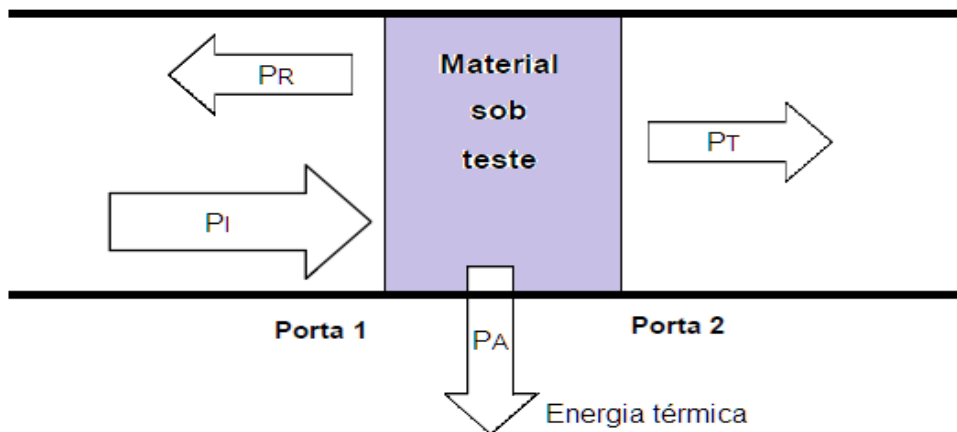


Figura 12: Potência incidente (PI), Potência refletida (PR), Potência transmitida (PT), e Potência absorvida (PA).

Equação A: $PI = PR + PT + PA$

Equação B: $SE = PR + PA$

De acordo com o princípio de conservação de energia, uma parte da potência incidente (PI) pode ser total ou parcialmente refletida (PR), absorvida (PA) ou transmitida (PT), como mostrado na Figura 12 e na (Equação A). No caso da energia transmitida, ela passa através do material sem ser absorvida ou refletida. Uma parte desprezível do sinal é perdida por múltipla reflexão interna. O total de atenuação da radiação da onda eletromagnética, isto é, a SE, é dada pela soma das contribuições das radiações refletida (PR) e absorvida (PA) (Equação B), sendo expressa em decibéis (dB). A atenuação da radiação é afetada pela frequência do sinal, a distância entre a fonte do sinal e o material atenuador e a espessura do material em estudo (Shiraishi, T.; Motobe, H.; Ochi, M.; Nakanishi, Y.; Konoshi, I. 1992; SCHETTINI, A. R. A.,2011).

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e métodos utilizados para a preparação e caracterização dos compósitos condutores, de resina epóxi e negro de fumo condutor.

4.1. Materiais

Os materiais que foram utilizados estão listados a seguir:

- Tinta epóxi poliamida comercial, Interseal 653, dois componentes, alto teor de sólidos, baixo teor de compostos orgânicos voláteis (VOC) – Internacional



COMPONENTE A (RESINA)

COMPONENTE B (ENDURECEDOR)

Figura 13. Imagem das latas dos componentes A e B da tinta Epóxi

- Polímero condutor polipirrol SDS na forma de pó

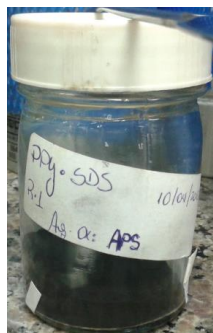


Figura 14. Imagem do recipiente contendo o polímero condutor - Polipirrol

- Negro de Fumo (CABOT – VULCAN XC 172/GP-3907)



Figura 15. Imagem do frasco contendo o Negro de Fumo

4.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a preparação e caracterização das amostras foram:

- Reômetro Anton Paar modelo MCR 302, equipado com placas ⁽²⁾;
- Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC), NETZSCH, modelo 204 F1 PHOENIX ⁽²⁾;
- Analisador de rede, modelo Agilent PNA-L N5230C com guia de ondas retangular⁽²⁾;
- Misturador tipo centrífuga, Speed Mixer, HAUSHILD ENGINEERING, modelo DAC 150.1, FVZ ⁽²⁾;
- Balança Analítica SHIMADZU, modelo UNI BLOC, AUY 220⁽²⁾;
- Medidor de Corrente SOLARTRON, modelo SI 1260⁽²⁾;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSN 6490 LV ⁽¹⁾

Os equipamentos utilizados encontram-se nos seguintes locais: ⁽¹⁾ Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO) – Rio de Janeiro / RJ, ⁽²⁾ Instituto de Macromoléculas – IMA – UFRJ – Rio de Janeiro / RJ.

4.3. Métodos

A Figura 16, mostra o diagrama de blocos contendo todas as etapas do trabalho experimental envolvidas nesta monografia, as quais foram divididas em 3 etapas, listadas a seguir:

- 1 - Preparação prévia dos componentes;
- 2 - Preparação e análise do material, Tinta Epóxi/PPy/NF;
- 3 - Caracterização do material Tinta Epóxi/PPy/NF;

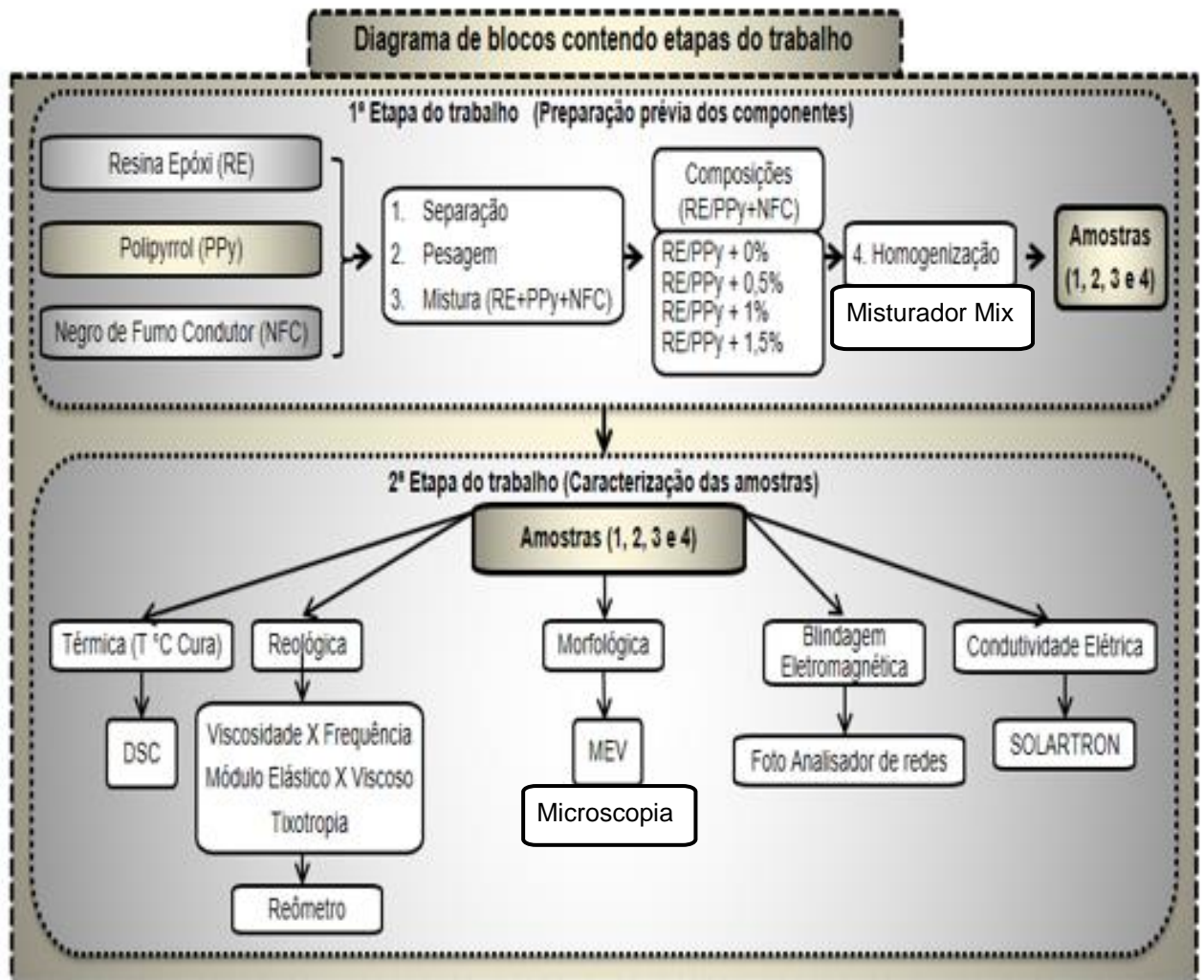


Figura 16. Diagrama de Blocos

4.3.1 Preparação das amostras

Para a preparação das tintas condutoras foram utilizados a mistura de dois componentes tendo como base a soma estequiométrica do componente "B" (endurecedor), conforme indicação do fabricante. Então, em todas as formulações do componente "A" de tinta epóxi (resina epóxi + PPy) foram adicionados 0,75 g do componente "B" para cada 2,25 g de resina epóxi contida em cada formulação do componente "A". amostras foram separados 4 (quatro) recipientes, cada recipiente recebeu 3 g de tinta epóxi, após essa etapa cada recipiente recebeu mais 0,5% de Polipirrol SDS em relação ao peso da tinta epóxi. Em seguida as amostras foram separadas pela variação da percentagem de Negro de Fumo, onde três dos recipientes receberam respectivamente 0,5%, 1.0% e 1,5% referente ao peso da tinta epóxi, conforme demonstrado na Tabela 2.



Figura 17. Imagem da Balança Analítica utilizada para a preparação dos componentes

Tabela 2. Composição das Amostras

Amostra	Tinta Epóxi (g) (A+B)	Polypirrol (g) SDS	NF (g)
1	3 --- (2,75+0,75)	0	0
2	3 --- (2,75+0,75)	0,015	0,015
3	3 --- (2,75+0,75)	0,030	0,030
4	3 --- (2,75+0,75)	0,045	0,045



Figura 18. Imagem das amostras

Após a preparação, as amostras foram conduzidas, uma por vez ao Misturador Speed Mixer, modelo DAC 150.1, FVZ, onde permaneceram por 5 minutos a 3500 rpm, para a homogeneização conforme a Figura 19. Em seguida as amostras foram vertidas no porta amostra de alumínio hermeticamente fechada, para avaliação da temperatura de cura diretamente na placa do reômetro para o ensaio reológico. Depois a amostra foi submetida ao ensaio de condutibilidade elétrica em molde de silicone, ato contínuo foram confeccionados corpos de prova (CPs) para o ensaio de absorvidade. Os CPs, para os ensaios de condutibilidade e absorvidade foram submetidos a um ciclo de cura de 48hs a temperatura ambiente.



Figura 19 . Imagem do misturador tipo centrifuga Speed Mixer

4.3.2. Verificação da Temperatura de Cura

A etapa seguinte foi a de verificação da temperatura de cura através do DSC de

forma a corroborar com as análises seguintes, onde verificou-se uma temperatura de cura aproximadamente de 115° C.

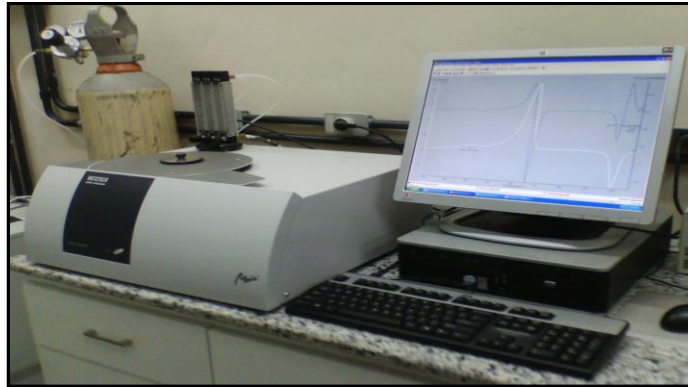


Figura 20. Imagem do Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

4.3.3. Caracterização Reológica

4.3.3.1. Ensaio de Viscosidade X Frequência

Realizou-se ensaios dinâmicos de uma tensão constante de 10,00Pa durante 300s, com este resultado os testes de varredura de frequência foram realizados na faixa de 0,63 à 92,22 rad/s com amplitude de tensão de 1,00Pa. A Figura 21 mostra o equipamento utilizado nesta caracterização.



Figura 21. Imagem do Reômetro com o acessório cone-placa

Para isto, foram confeccionados quatro corpos de prova (CPs) das amostras com espessura de 1,00 mm x 25,00 mm de diâmetro. A geometria utilizada foi a de placas paralelas de baixa inércia com haste cerâmica PP35H com (gap) de 1,00mm e sistema de controle de temperatura elétrico UTCE/P, todo o ensaio foi conduzido a uma temperatura ambiente, aproximadamente entre 23°C.

4.3.3.2. Ensaio de Módulo Elástico X Módulo Viscoso

Este ensaio reológico foi realizado para avaliar o comportamento da amostra realizando varredura de frequência, obtendo assim, resultados dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da varredura de frequência.

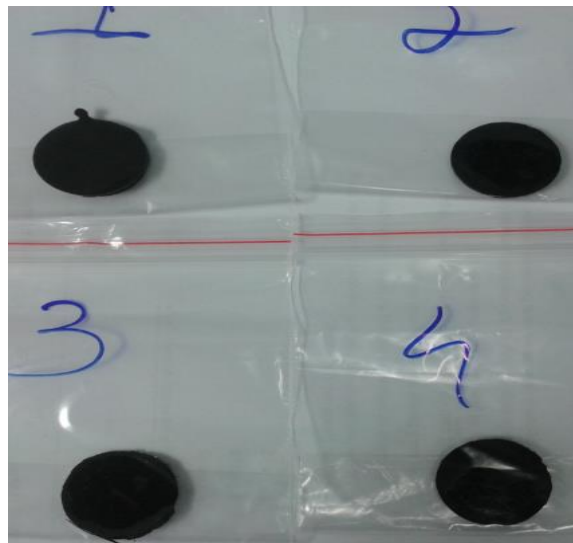


Figura 22 . Imagem corpos de prova (Cps)

4.3.3.3. Ensaio de Tixotropia

Através desta análise busca-se observar a estabilidade das amostras, após um alto cisalhamento, verificando se ocorrerá a separação de fases e de que forma ela ocorrerá.

4.3.3.4. Ensaio do Módulo Elástico X Módulo Viscoso após cisalhamento

Através desta análise busca-se observar após cisalhamento o afastamento e ou a proximidade do módulo elástico G' e módulo viscoso G'' .

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica tem por objetivo verificar a dispersão da carga (NFC) na matriz tinta epóxi, com diferentes teores de NFC na composição. A Figura 23 mostra o equipamento utilizado nesta caracterização. A partir das imagens capturadas pelo equipamento foi possível visualizar as características morfológicas do material analisado.



Figura 23. Imagem do Microscópio eletrônico de varredura

4.3.5. Caracterização da Blindagem Eletromagnética (EB)

A caracterização da Blindagem Eletromagnética tem por objetivo verificar a eficiência de blindagem, influenciada tanto da reflexão, como da absorção das ondas eletromagnéticas.

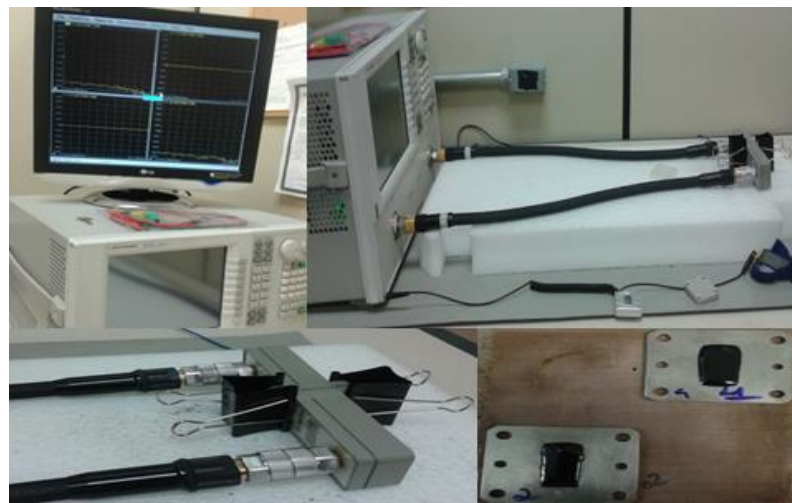


Figura 24. Imagem do Analisador de redes com guia retangular e CPs

4.3.6. Caracterização da Condutividade Elétrica (CE)

A caracterização da Condutividade Elétrica tem por objetivo verificar a eficiência da corrente elétrica que passa pelos CPs.



Figura 25. Imagem do SOLARTRON

4.3.7. Análise por Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite obter importantes informações sobre o comportamento térmico dos materiais poliméricos. (AL-SALEH e SUNDARARAJ, 2009; SAU et al., 1999; SILVA, 2009; THONGRUANG, 2002; DAS et al., 2002; FERNANDEZ et al., 2005). Os principais são: temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cura, entalpia de cristalização, entalpia de vulcanização, entalpia de cura entre outras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta dissertação de Mestrado.

5.1. Resultados da caracterização térmica

5.1.1 Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

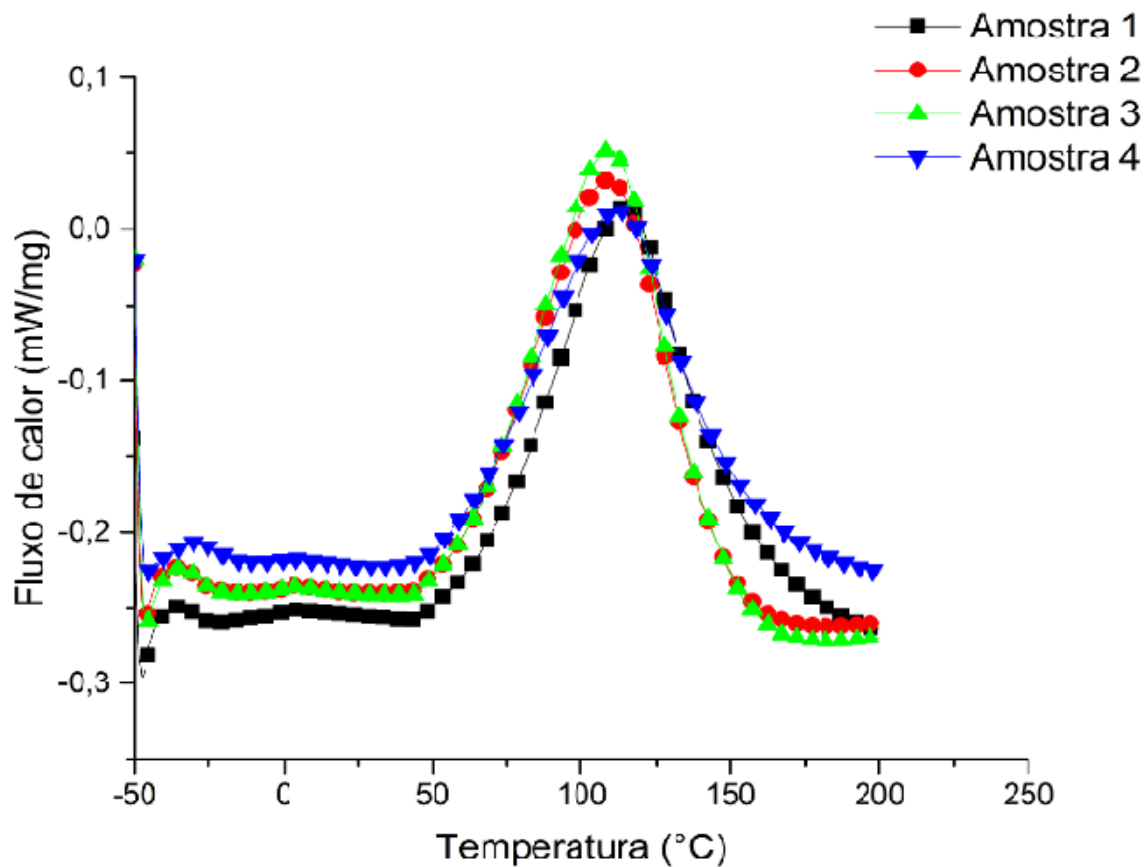


Figura 26. Curvas de varredura de aquecimento das amostras Tinta/PPy/Negro de Fumo.

A Figura 26 apresenta os termogramas das composições estudadas nesta Dissertação. Nota-se o comportamento característico do processo de cura para a resina epóxi está dentro da faixa de temperatura. Observou-se, pelos termogramas, um deslocamento da temperatura de cura para valores menores em relação à amostra 1, sem negro de fumo. Este comportamento pode ser atribuído a redução no volume livre da amostra, provocado pela adição do negro de fumo na resina

epóxi. Assim, o tempo entre o contato do agente de cura e a resina será menor, acelerando o processo de cura.

Tabela 3. Resultados da Temperatura de cura (T_c) das amostras de Tinta epóxi, e Tinta epóxi/PPy/NF

Amostras	% de PPy (em peso)	% de NF (em peso)	Temperatura de cura ($^{\circ}\text{C}$)
1	0,5	0	115
2	0,5	0,5	110
3	0,5	1,0	110
4	0,5	1,5	111

A Tabela 3 apresenta os valores da temperatura de cura para as amostras analisadas. A amostra 1, sem a presença da carga condutora, com 0,5 % de PPy, apresentou T_c de 115 $^{\circ}\text{C}$. Este resultado serviu de base para comparação com as demais amostras. Ao adicionar 0,5 % em peso de NF (amostra 2), observou-se decréscimo de 5 $^{\circ}\text{C}$ na T_c em 5 $^{\circ}\text{C}$ quando comparada as amostras 3 e 4. Não houve variação significativa nas T_c das amostras carregadas com NF.

A diminuição da T_c das composições com as cargas em diferentes teores pode ser atribuída às reações de reticulação do grupo amina do PPy com a resina epóxi. Este é o fator que provoca alteração no comportamento de cura do sistema estudado. Provavelmente ocorre competição entre os grupos amina (PPy) e amida (agente de cura) pelo grupo oxirano da RE.

Após o entendimento do efeito da adição do negro de fumo na tinta a base de RE, avaliou-se o comportamento reológico das tintas.

5.2. Resultados da caracterização reológica

5.2.1. Varredura de frequência

Neste trabalho avaliou-se as propriedades reológicas, observando o comportamento da tinta modificada com negro de fumo condutor. Os parâmetros analisados foram: viscosidade (η'), módulo elástico (G') e viscoso (G'').

Inicialmente foi determinada a região de viscoelasticidade linear (RVL) das amostras. O limite da RVL encontrado foi de 10 Pa para todas as amostras.

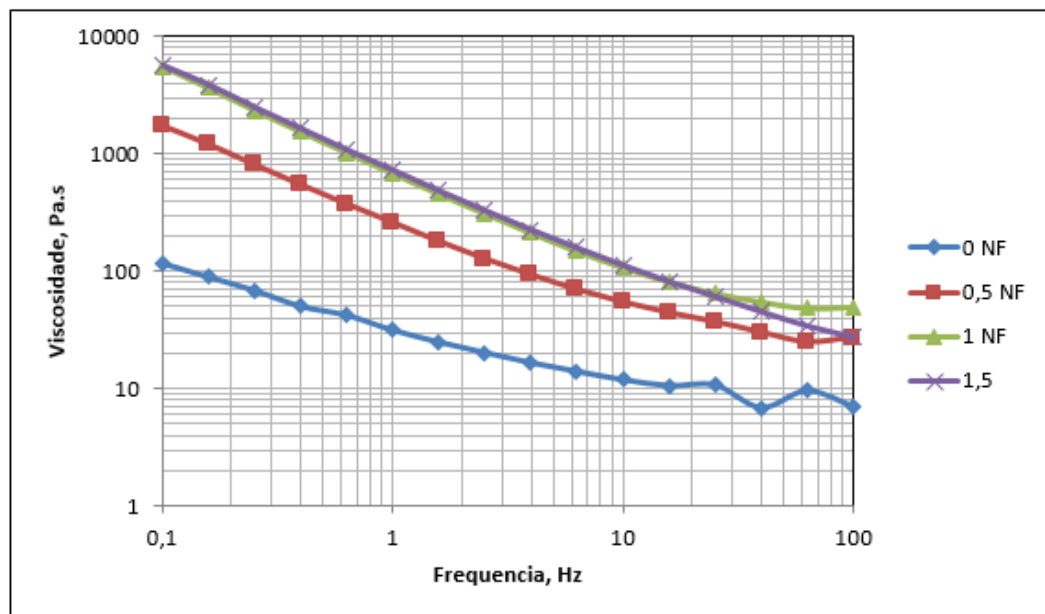


Figura 27. Gráfico da Viscosidade em função da varredura de frequência da amostra 1 e de seus compósitos com NFC

Os resultados dos testes de varredura de frequência foram realizados na faixa de 0,1 à 100Hz, com amplitude de tensão de 1,00Pa, dentro da RVL. Nota-se pelo gráfico que a adição do negro de fumo acarretou em aumento da viscosidade das misturas, como era esperado. A adição de cargas orgânicas ou inorgânicas em resinas poliméricas, de modo geral, provoca a resistência ao escoamento, aumentando sua viscosidade. Entretanto, não foi observada variação significativa entre amostras contendo 1 % e 1,5 % de negro de fumo. Ou seja, a adição de 50% ou 0,5% de negro de fumo na amostra contendo 1% em peso não influencia a viscosidade final da amostra. Este resultado é interessante do ponto de vista

tecnológico, sendo possível aumentar a quantidade de carga na RE sem prejudicar a aplicação da tinta.

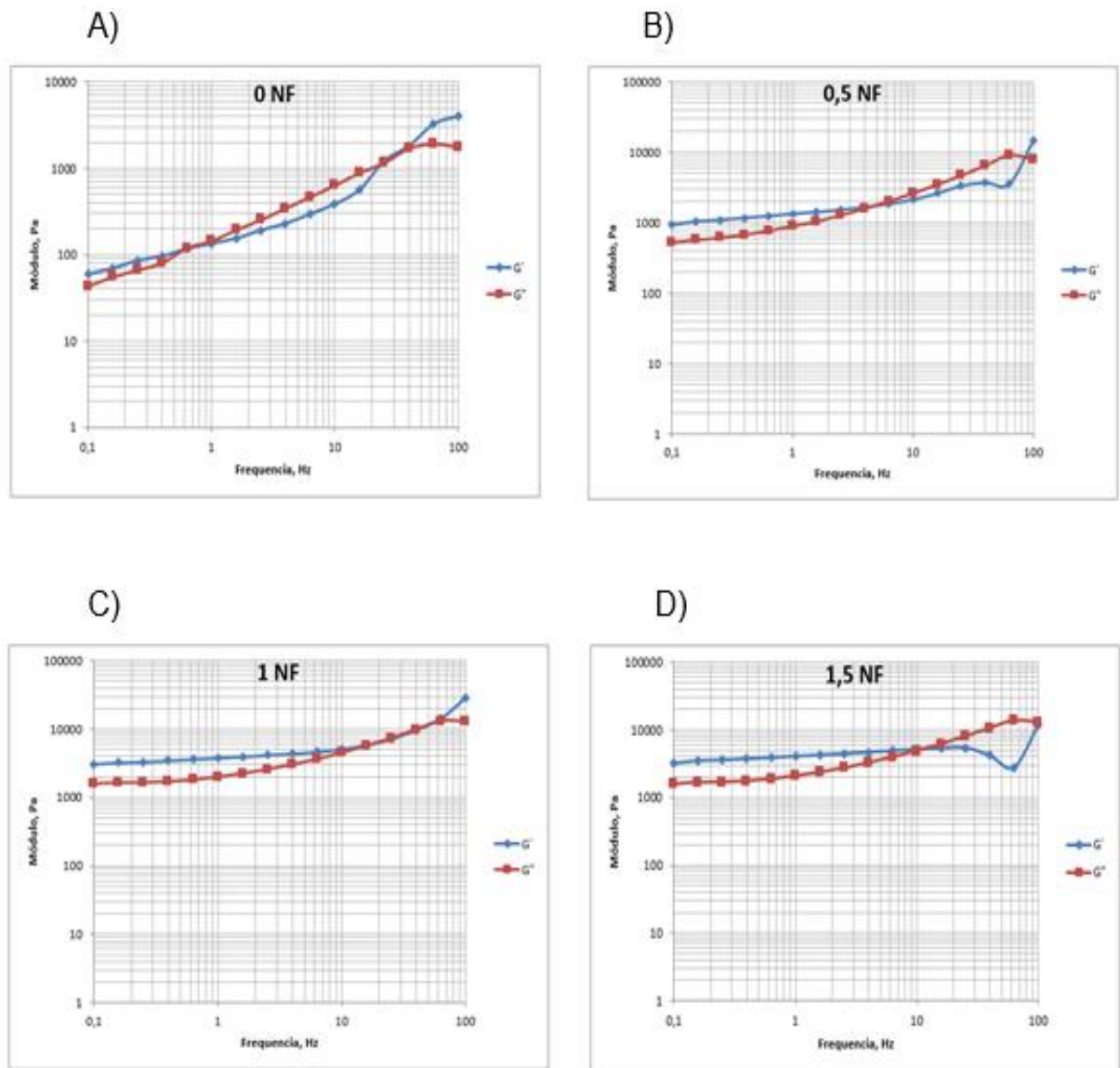
Os resultados dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') das formulações de RE, PPy e NF foram determinadas em função da varredura de frequência.

A Figura 28 apresenta os resultados dos módulos elástico (armazenamento) e viscoso (perda) em função da varredura de frequência. Nota-se que todas as amostras apresentaram alteração de módulos, ou seja, em uma determinada frequência ocorre a inversão da predominância de um dos módulos.

O estudo da formulação base, tinta/polipirrol (0 % de NF), apresentou duas alternâncias de módulos. Em baixas frequências de análise até 0,8 Hz, há o predomínio do comportamento elástico. A tinta por ser uma resina líquida composta com aditivos orgânicos e inorgânicos, tem a viscosidade superior à da água, o que justifica este comportamento é a formação de uma rede tridimensional não reticulada entre as cargas da tinta. Porém ao ser amplificada a frequência a amostra comporta-se como um fluido, o módulo viscoso é superior. Este resultado pode ser atribuído a quebra da rede tridimensional provocado pelo aumento da frequência, resultando na incapacidade de dissipação de energia pela rede, dessa forma. resultando finalmente na sua destruição, observando-se o comportamento predominante de fluido. Mas ao continuar o aumento da frequência, as partículas irão novamente se agrupar, retornando a formação da rede tridimensional. O que resulta no aumento do módulo elástico, sendo observado novamente o comportamento de um sólido ideal. Em altas frequências, um sólido ideal tem uma resposta de tensão na mesma fase do cisalhamento, como resultado o módulo elástico é superior.

Nas amostras contendo negro de fumo, observa-se a predominância do módulo elástico em uma ampla faixa de frequência, até a sobreposição da viscosa. Este comportamento é justificado pela presença de cargas na tinta epoxi. Em todos os casos a inversão de módulos ocorre próxima a 10 Hz, não importando a concentração das amostras.

Assim, ao aplicar a tinta formula da com negro de fumo condutor, espera-se maior cobertura, menor escorrimento na vertical ($G' > G''$), gerando maior economia.



Amostra 1 (A)

Amostra 2 (B)

Amostra 3 (C)

Amostra 4 (D)

Figura 28. Varredura de frequência para as amostras sem NF (A), com 0,5% de NF (B), com 1,0% de NF (C) e com 1,5% de NF (D)

5.2.2. Tixotropia

O entendimento do comportamento tixotrópico de uma tinta é fundamental para aplicações práticas de pintura. O estudo foi conduzido mantendo a tinta sob três condições de cisalhamento 10 s^{-1} , 100 s^{-1} e 10 s^{-1} , durante 1, 2 e 3 minutos respectivamente. Através da análise de tixotropia proposta nesta dissertação, foi

possível observar os efeitos nos módulos elástico e viscoso das tintas formuladas sob cisalhamento constante.

Notou-se pelo ensaio, uma relação direta do aumento no teor de negro de fumo com o módulo elástico. Ao incrementar o teor de negro de fumo aumenta-se o módulo elástico. Este comportamento pode ser explicado pela quantidade de carga na tinta. Entretanto, ao aumentar a taxa de cisalhamento, observa-se que todas as amostras reduziram o valor de módulo elástico. Provavelmente isto ocorre em função da quebra dos emaranhados formados na tinta. Nota-se uma pequena variação entre os valores de módulos em função do teor de carga condutora. A tinta sem a carga condutora o valor tende a zero.

Ao retornar a condição inicial de 10 s^{-1} , nota-se que as tintas com maior quantidade de negro de fumo apresentaram modulo elástico superior em relação a tinta comercial. Entretanto, a diferença entre os módulos elásticos das tintas formuladas não foi tão acentuada, conforme ocorreu antes do alto cisalhamento. Praticamente não foram observadas diferenças entre os módulos elásticos das tintas contendo 0,5 % e 1,0% de NF. A proposta de retornar ao cisalhamento inicial visava quantificar as interações iniciais, entre reversíveis e as irreversíveis. Para isto, foi realizado a plotagem dos gráficos dos módulos elásticos e viscosos antes e após o alto cisalhamento.

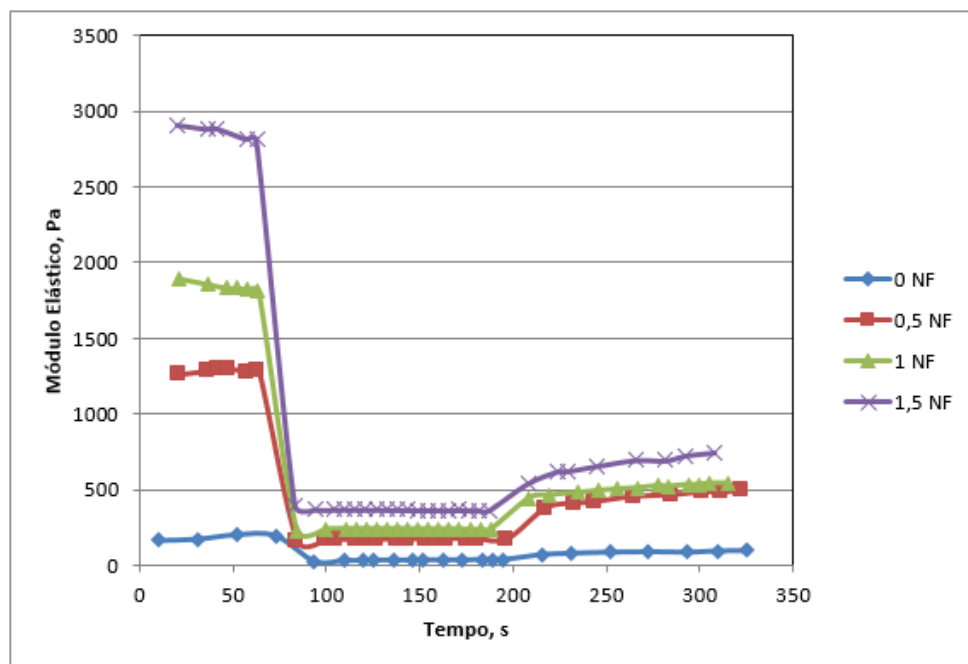


Figura 29. Gráfico Módulo Elástico em função do Tempo

A Tabela 4 apresenta os valores dos módulos elásticos antes do alto cisalhamento, no tempo de 50 segundos e, após o alto cisalhamento no intervalo de tempo de 300 segundos. Nota-se queda no valor dos módulos a 50 e 300 segundos. Pode-se então, associar o valor da diferença entre os módulos como correspondentes as interações reversíveis e irreversíveis. Com o aumento na quantidade da carga nota-se aumento de interações irreversíveis de 113% para 287%. As cargas orgânicas ficam adsorvidas na matriz polimérica, na maioria dos casos, quando não são modificadas quimicamente. O aumento no cisalhamento provocou a saída de parte da carga adsorvida na superfície dos polímeros.

Tabela 4. Valores dos Módulos elásticos das tintas formuladas com NF a 50 e 300 segundos de cisalhamento.

Teor de NF (%)	G'_{50} (Pa)	G'_{300} (Pa)	$(G'_{50} - G'_{300})$	%
0	203,00	95,00	108,00	-113,68
0,5	1276,86	484,08	792,79	-163,77
1	1831,46	541,72	1289,74	-238,08
1,5	2817,12	726,43	2090,69	-287,80

Ao analisar o efeito provocado pelo alto cisalhamento nos módulos elástico e viscoso, Figuras 27, 28 e 29. Observa-se que inicialmente os módulos elástico ($G'i$) e viscoso ($G''i$) da amostra sem carga diferem do comportamento encontrado para as amostras contendo carga. A Figura 27 A apresenta módulo viscoso superior ao módulo elástico, o que denota um material predominantemente com características viscosas. O mesmo comportamento foi observado para os módulos elástico e viscoso, da tinta comercial, após o alto cisalhamento. Entretanto, ao adicionar negro

fumo na tinta, o comportamento modifica-se, tornando o material mais elástico. E a distância entre os módulos é superior. Ao cessar o alto cisalhamento observa-se que prevalece o comportamento viscoso, comprovando a especulação da perda das interações físicas na superfície dos polímeros.

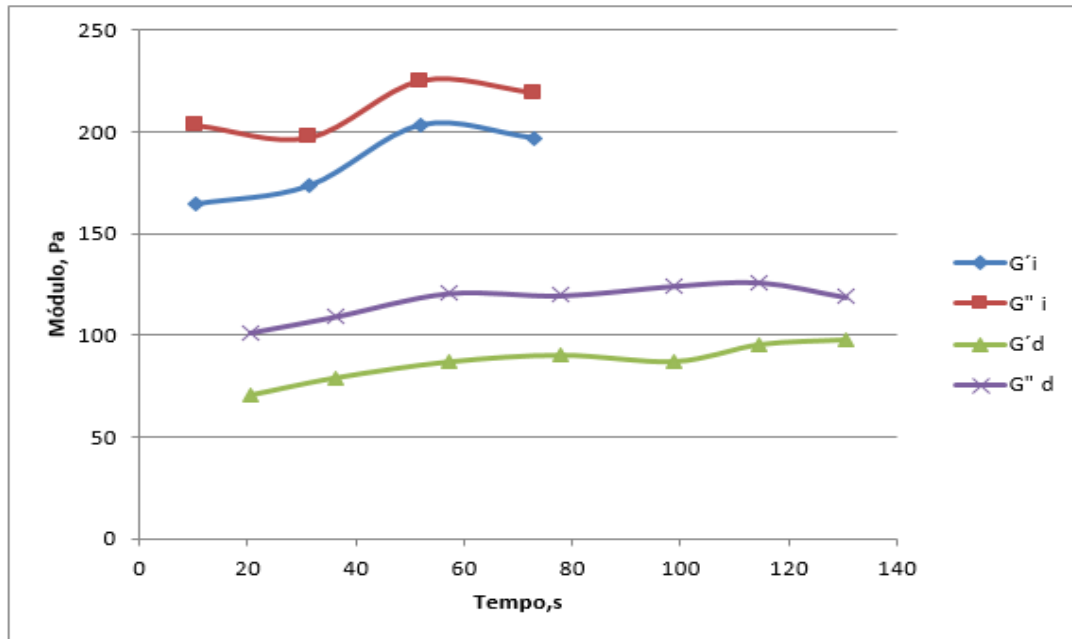


Figura 30 Gráfico Módulo em função do Tempo, 0% de NF

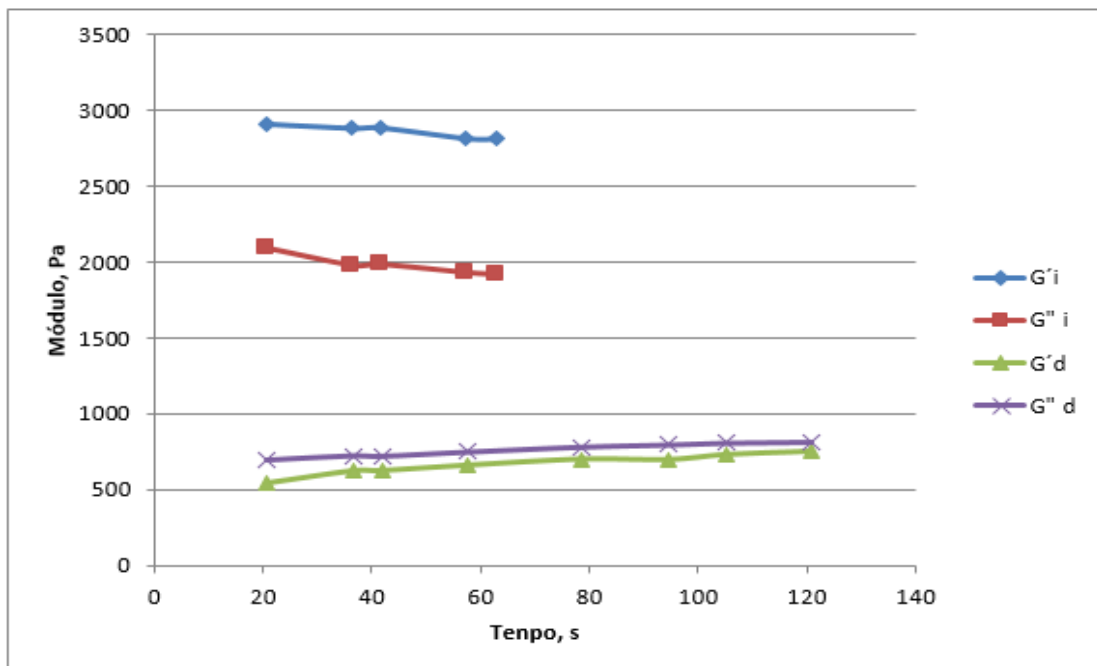


Figura 31. Gráfico Módulo em função do Tempo, 1,5 % de NF

5.3. Resultado da caracterização morfológica

5.3.1 Análise da morfologia (MEV)

Foram analisadas as morfologias das superfícies das amostras dos compósitos obtidos com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% em peso de NF, Figura 32.

A micrografia da tinta comercial com PPy, com 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% em peso de NF, consta na Figura 32, o seguinte resultado (amostra 1), apresentou morfologia pouco rugosa. Notou-se a presença de regiões com diferente distribuição de material, a presença de buracos e vales. Ao adicionar 0,5 de NF na tinta/PPy (amostra 2), observa-se que a presença do NF modifica a morfologia da mistura. As regiões com diferentes densidades estão conectadas, formando provavelmente um caminho condutor interligado por cargas. A (amostra 4), apresenta redução no tamanho das regiões com diferentes densidades, desaparecimento dos vales e redução no diâmetro dos vazios.

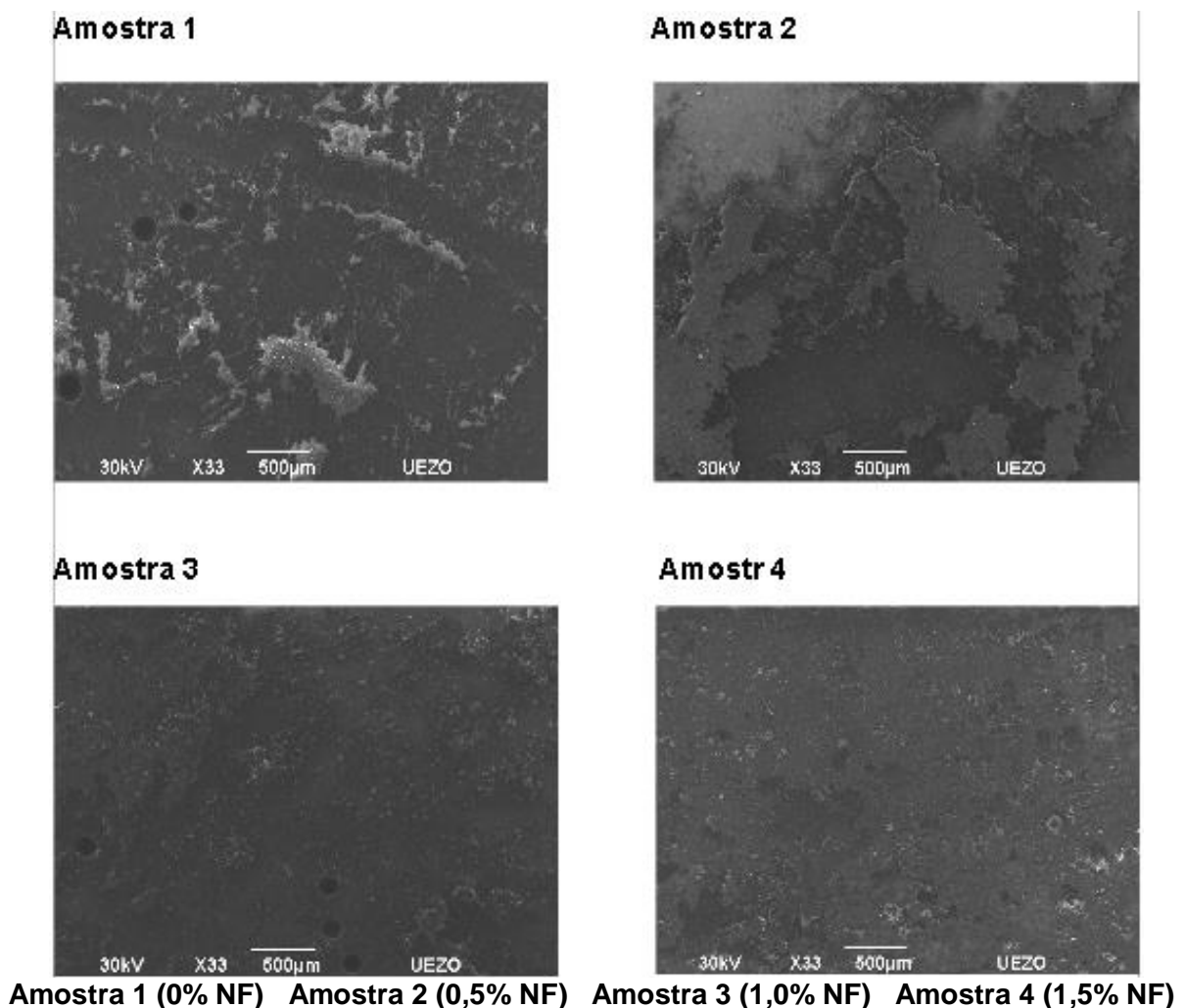


Figura 32. Micrografia da superfície dos filmes obtidos após processamento

5.4. Resultado da caracterização da blindagem

5.4.1 Análise da Blindagem Eletromagnética (EB)

A tinta comercial a base de resina epóxi e PPy apresentou blindagem eletromagnética de -2,5 dB, isto é, praticamente toda a energia incidida no material foi transmitida. No entanto, com a adição do NF na matriz, foi observado para a amostra 2, -4 dB, amostra 3, -4 dB e para amostra 4, -4,5 dB. Com o aumento da composição para 1,5% de NF foi observado aumento para -4,5 dB, atenuando em 60% da onda eletromagnética.

Todas as tintas formuladas neste trabalho demonstraram que a eficiência de blindagem foi influenciada pela reflexão e pela absorção das ondas eletromagnéticas. No entanto, o caráter predominante foi de absorção, o que é um excelente resultado para área de blindagem eletromagnética para aplicações militares. A literatura relata que o mecanismo de blindagem dos polímeros intrinsecamente condutores são predominantemente por absorção.

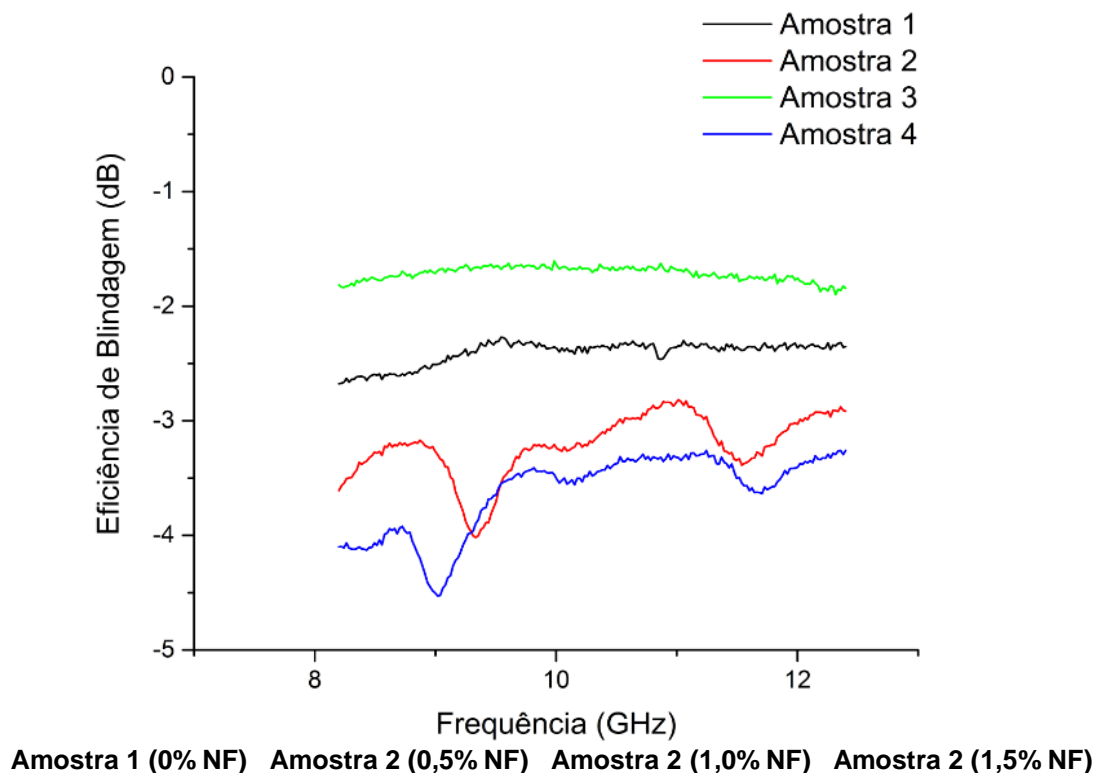
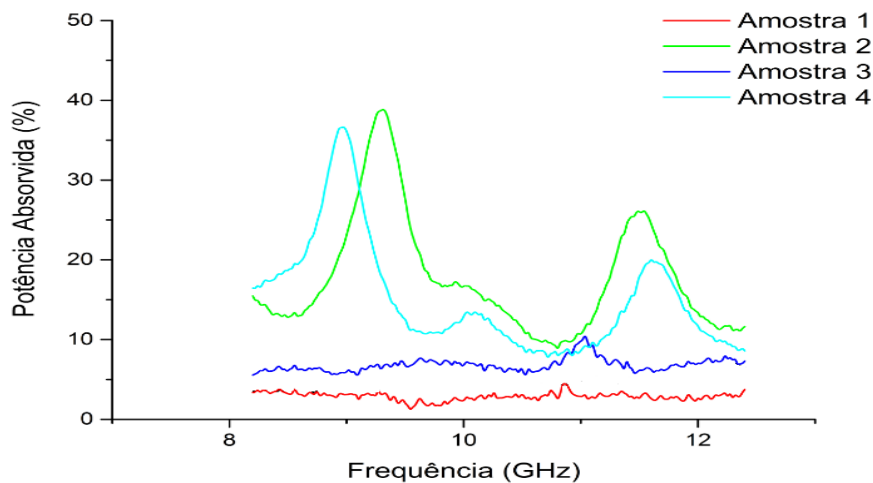


Figura 33. Gráfico de Eficiência de Blindagem em função da Frequência

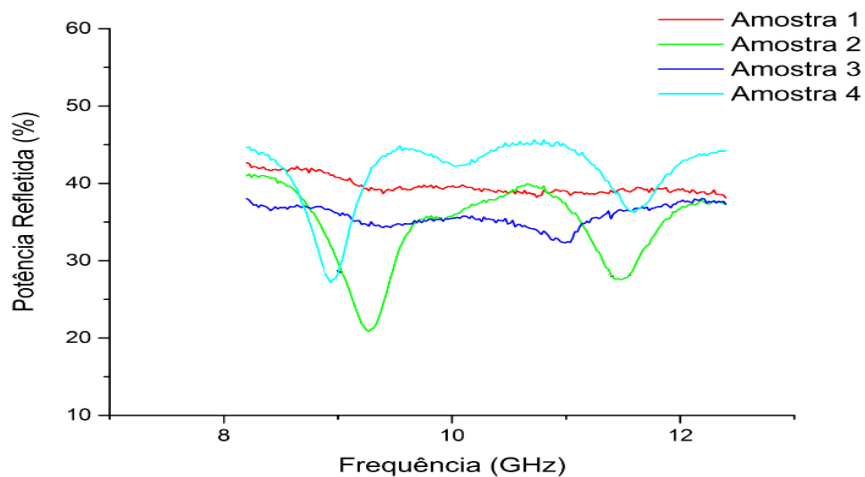
A quantidade de negro de fumo adicionado na tinta ou na rede condutora formada após evaporação do solvente é determinante para exercer influência significativa na EB. Desta forma, os valores de EB das tintas poderão ser melhorados, se aumentar a quantidade de polímero condutor e da carga condutora. Devido ao aumento na capacidade de interação entre PPy e NF com a radiação incidente, pois a quantidade de caminhos condutores formados será maior.

Os resultados encontrados para potência absorvida e potência refletida em função da varredura de frequência corroboram com os resultados apresentados pela eficiência de blindagem para as amostras 2 e 4.



Amostra 1 (0% NF) Amostra 2 (0,5% NF) Amostra 2 (1,0% NF) Amostra 2 (1,5% NF)

Figura 34. Gráfico de Potência Absorvida em função da Frequência



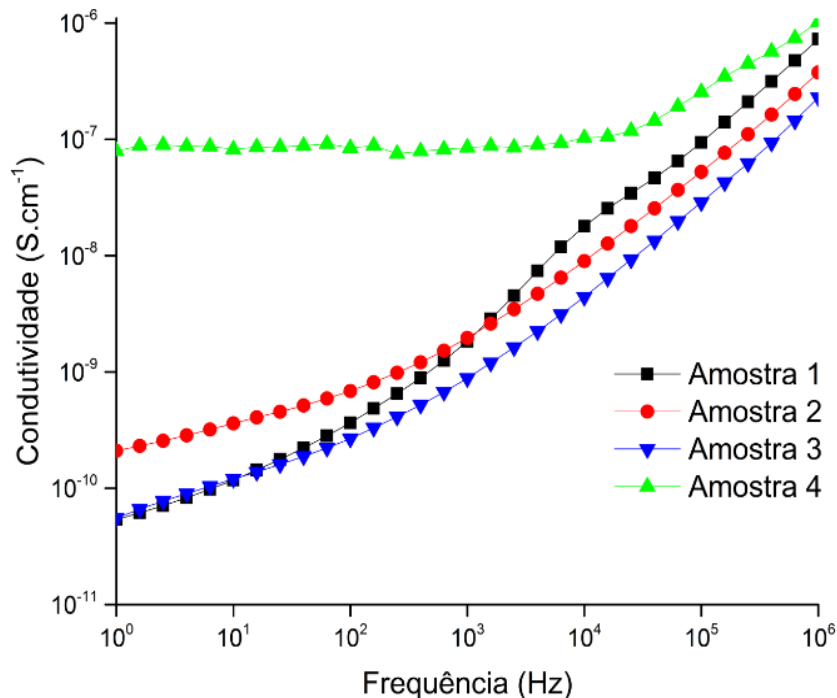
Amostra 1 (0% NF) Amostra 2 (0,5% NF) Amostra 2 (1,0% NF) Amostra 2 (1,5% NF)

Figura 35. Gráfico de Potência Refletida em função da Frequência

5.5. Análise da Condutividade Elétrica (CE)

Observou-se com esse ensaio que com o aumento da concentração de NF a condutividade elétrica foi mantida quase a mesma, variando pouco durante o ensaio, com exceção da amostra 4 no início, como observamos na Figura.36 a amostra 4 apresentou o maior da propriedade Condutividade Elétrica, ficando próximo de 10^{-7} , melhor que as demais amostras.

O estudo de condutividade elétrica foi realizado para as tintas formuladas com PPy e NF. Observa-se o aumento da condutividade com o aumento da frequência para todas as formulações. Entretanto, para a amostra 4, na frequência natural de 10^0 observa-se maior condutividade, de 10^{-10} para 10^{-7} , provavelmente devido ao teor de Negro de fumo.



Amostra 1 (0% NF) Amostra 2 (0,5% NF) Amostra 2 (1,0% NF) Amostra 2 (1,5% NF)

Figura 36. Gráfico de Condutividade Absorvida X Frequência

6. CONCLUSÃO

1. As misturas físicas foram facilmente processáveis com a associação das propriedades da Resina Epóxi (RE), às propriedades elétricas do polipirrol modificado com negro de fumo (NFC/PPy), através da agitação mecânica. As condições de processamento utilizadas para a obtenção das misturas poliméricas condutoras de eletricidade permitiram a boa dispersão e distribuição dos aditivos na matriz de (RE). Todas as misturas tiveram comportamento modificado, a partir do acréscimo de (NFC).

2. Com o aumento da concentração dos aditivos condutores ocorreu a formação de uma rede condutora, resultando no aumento da condutividade elétrica, atingindo valores próximos aos dos aditivos condutores puros.

3. Com a avaliação reológica observou-se que quanto maior a quantidade de negro de fumo o módulo elástico superior ao módulo viscoso, um resultado muito interessante, pois garante melhor efeito de cobertura na tinta, evitando o escoamento após a aplicação da tinta na superfície metálica. As amostras sem Negro de Fumo e contendo 0,5% apresentaram comportamento inverso ($G'' > G'$). Este resultado indica que após cessar o cisalhamento na tinta, a presença de carga condutora mantém o estado perturbado por um intervalo de tempo maior, provocado pelo aumento no cisalhamento, dificultando o rearranjo molecular da tinta original. Pode-se atribuir a proporção de 1% como ideal, pois tem uma quantidade de carga razoável e com pouca alteração reológica.

4. A blindagem eletromagnética, constantes dielétricas de armazenamento e de perda, de um modo geral aumentam com a composição do polímero condutor.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados nesta dissertação que existem diversas linhas de pesquisas a serem exploradas na busca do melhoramento da eficiência de blindagem através das tintas.

Como exemplo de estudos ainda a serem abordados, pode-se citar:

1. Realizar estudo com o Poliuretano Termoplástico (PT) utilizando os mesmos percentuais.
2. Realizar estudo comparativo de eficiência de blindagem entre as tintas epóxi e poliuretânica com os mesmos percentuais utilizando o poliuretano termoplástico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon*, v. 47, p. 222, 2009.

ALVES, Carolina c. "Síntese e caracterização de nano compósitos obtidos de polipirrol e nano partículas de ouro". Congresso de iniciação científica, 2013.

BELLO, M.E.R.B. "Obtenção e caracterização eletroquímica do compósito polipirrol / cobalto". 2005, 117 p. Tese (Mestrado em Química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2005.

BHADRA S. et al, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline *Progress in Polymer Science*, v.34, p. 783–810, [S.l.], 2009. Disponível em <http://www.sciencedirect.com/scienc/article/pii/S0079670009000355>> Acesso em: 03 mar 2017

Blinova, V. N.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Prokes, J.; Omastová, M. Polyaniline and Polypyrrole: A Comparative Study of the Preparation. *European Polymer Journal*. V.43, p. 2331–2341, 2007.

BOSCHI, C.; AROSIO, C.; BERTINI, F.; FREDDI, G. CATELLANI, M. Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics. *Synthetic Metals*, v. 159, p. 246-253, 2009.

BRADY, S., DIAMOND, D.; LAU, K. T. Inherently Conducting Polymer Modified Polyurethane smart foam for pressure sensing. *Sensors and Actuators*. v. 119, p. 198-404, 2005.

Bretas, R. E. S. & D'Avila, M. A. - "Reologia de polímeros fundidos", 2ª Edição, São Carlos : Edfscar, 2005. 257p.

CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. *Polymer*, v. 47, p. 1597-1603, 2006.

Crawford, E.; Lesser, E. (1998); "Molecular parameters governing the yield response of epoxy-based glassy networks". Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 42, 2050-2056.

DANG, Z. M.; SHEHZAD, K.; ZHA, J. W.; MUJAHID, A.; HUSSAIN, T.; NIE, J. Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites. *Composites Science and Technology*, v. 72, p. 28-35, 2011.

DAS, A.; HAYVACI, H. T.; TIWARI, M. K.; BAYER, I.S.; ERRICOLO, D.; MEGARIDIS, C. M. Superhydrophobic and conductive carbon nanofiber/PTFE composite coatings for EMI shielding. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 353, p. 311315, 2011.

DENG, H.; LIN, L.; JI, M.; SHUANGMEI, Z.; YANG, M.; FU, Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Progress in Polymer Science*, 2013.

ECCO, L. G. Efeito do surfactante nas propriedades físico-químicas de blendas TPU/PPy. 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

FAEZ, R.; ET ALL. "POLÍMEROS CONDUTORES". QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, Nº 11, P. 13-18, MAIO 2000.

FAEZ, Roselena. "Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas". Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 10, nº 3, p. 130-137, 2000.

FELLER, J. F.; LANGEVIN, D. ; MARAIS, S. Influence of processing conditions on sensitivity of conductive polymer composites to organic solvent vapours. *Synthetic Metals*, v. 144, p. 81-88, 2004.

FELLER, J. F.; CHAUVELON, P.; LIHOSSIER, I.; GLOUANNEC, P. Characterization of electrical and thermal properties of extruded tapes of thermoplastic conductive polymer composites (CPC). *Polymer Testing*. v. 22, p. 831-837, 2003.

Fournier, J.& Boiteux, G.& Seytre, G.& Marichy, G., "Percolation network of polypyrrole in conducting polymer composites", *Synth. Met.*, vol. 84, 1997, p.839-840

GARCIA, M. "Estudo da viabilidade de utilização de blendas poliméricas de SEBS/PPy.DBSA em sensores mecânicos". 2009. 46 p. Dissertação (Engenharia dos materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2009.

GEETHA, S.; SATHEESH KUMAR, K. K.; RAO, C. R. K.; VIJAYAN, M. TRIVEDI, D. C. EMI Shielding: Methods and Materials- A Review. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 112, p. 2073-2086, 2009.

GOSPODINOVA, N; TERLEMEZYAN, L. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. *Program of Polymer Science.*, v,23, p.1443 – 1484, [S.I.], 1998. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670098000082>>. Acesso em: 03 mar 2017

HUANG, J. Carbon Black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology*, v. 21, p. 299-313, 2002.

Inspeções Industriais – Pinturas e Revestimentos – <http://inspecoes.blogspot.com.br/p/pinturas-e-revestimentos.html> - Acesso em: 03 mar 2017

JAKAB, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 74, p. 204-214, 2005.

JI, L.; LIN, Z.; LI, Y.; LI, S; LIANG, Y.; TOPRAKCI, O.; SHI, Q.; ZHANG, X.; Formation and characterization of core-sheath nanofibers through electrospinning and surface-initiated polymerization. *Polymer*, v.51, p.4368-4374, 2010.

José Manuel de Faria Pereira. “Desenvolvimento de um Primário Epóxi Rico em Zinco de Base Aquosa”. Faculdade de Engenharia do Porto FEUP 02/2011.

JUNIOR, Dermeval Teodoro. Preparação e caracterização de compósitos a base de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e amido de milho (AM). 2012. Trabalho de conclusão de Curso (Graduação) – Graduação em Tecnologia de Polímeros, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, 2012.

KANG, T. S.; LEE, S.W.; JOO, J.; LEE, J. Y.; Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning. *Synthetic Metals*, v. 153, p.61-64, 2005.

KASGOV, A.; AKIN, D.; DURMUS, A. Rheological behavior of cycloolefin/copolymer/graphite composites. *Polymer Engineering and Science*, p. 2645-2653, 2012.

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. 95 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

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

LIU, C. C.; WALTERS, A. B.; VANMCE, M.A. MEASUREMENT OF ELECTRICAL PROPERTIES OF A CARBON BLACK. *Carbon*, v. 33, p. 1699-1708, 1995.

Loguércio, Lara Efeito da Temperatura na Síntese de Nano compósitos de Nano partículas de Ouro e Polipirrol dopado com Índigo Carmim, 2011.

LONG, C. M.; NASCARELLA, M. A.; VALBERG, P. A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*, v. 181, p. 271-286, 2013.

Manual básico sobre tintas” PAULO ANTONIO DONADIO em colaboração com a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI) atualizado em 01/2011.

MARCHESI, L. F. Q. P. "Estudo das propriedades eletroquímicas e magnéticas do polipirrol". 2011. 129 p. Tese (Doutorado em ciências)-Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2011

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

MARTINS, R. R. Blendas de Elastômeros Termoplásticos SEBS e Polianilina: Preparação e Avaliação das Propriedades Eletromecânicas. 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MATTOS, L. L. “Membranas nano estruturadas de polipirrol para aplicação em baterias”. 2011. 155 p. Tese (Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 2011.

MERLINI, C.; ROSA, B. S.; MÜLLER, D.; ECCO, L. G.; RAMÔA, S. D. S.; BARRA, G. M. O. Polypyrrole Nanoparticles Coated Amorphous Short Silica Fibers: Synthesis and Characterization. *Polymer Testing*. v. 31, p. 971-977, 2012.

MINGJUAN, H.; CHU, Y.; LI, L.. Properties of oligopyrrole doped dodecylbenzene-sulfonic acid prepared with different oxidants in reversed microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 324, p. 143-148, 2008.

MIRABEL C. R., EVANDRO L. N., INÁCIO M. M., MARCELO A. M. “Medidas de Refletividade de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Usando as Técnicas RCS e NRL”. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol. 16, no. 1, Março, 2003.

MORENO, I. A. E.; DIAZ, A. D.; DUARTE, M. E. M.; GÓMEZ, R.I. Strain effect on the electrical conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS composites. *Macromol. Symp.*, p. 361-368, 2009.

PALANIAPPAN, S., JOHN, A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Progress in Polymer Science*. v. 33, p. 732-758, 2008.

PANTEA, D.; DARMSTADT, H.; KALIAGUINE, S. SÜMMCHEN, L.; ROY, C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. *Carbon*, v. 39, p. 1147-1158, 2001.

Paula, Adriano Luiz de. P282m . "Método para determinação da permissividade elétrica e permeabilidade magnética de materiais isotrópicos com suporte computacional". Adriano Luiz de Paula. – São José dos Campos : INPE, 2010.

Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho. "Utilização de filme a base de blenda de polianilina e poli (álcool vinílico) com a finalidade de blindagem eletromagnética" – UFMG, 2008.

PAVLOVSKY, S.; SIEGMANN, A. Chemical sensing materials. I. Electrically conductive SEBS copolymer systems. *Journal of applied polymer science*, v.113, p. 3322-3329, 2009.

PINHO, M.S."Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de micro-ondas por guia de ondas através dos fatores de dissipação dielétrica e magnética", Pesquisa naval nº 15. p. 149-158. 2002.

Processo de obtenção da resina epóxi.-
<http://resinaepoxi.blogspot.com.br/2016/03/resina-epoxi-conhecimento-basico.html> –
Acesso em: 03 mar 2017

RAMÔA, S. D. A. S. Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol: obtenção, caracterização e avaliação da viabilidade na utilização como aditivo condutor para ser incorporado em matriz de poliuretano termoplástico. Qualificação de Doutorado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 91 p., 2013.

RAMÔA, 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)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; SILVA, F.S. "Materiais absorvedores de radiação eletromagnética", Spectrum, v.2. Rev. ciênc. exatas, Taubaté. 2000.

ROSA, Bruna. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE MISTURAS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM ADITIVOS CONDUTORES. 2014. 94 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J.; MACÍAS-GARCIA, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; GÓMEZ-SERRANO, V. Electrical conductivity of carbon blacks under compression. Carbon, v. 43, p. 741-747, 2005.

SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Electrical and Mechanical Properties of Conducting Carbon Black Filled Composites Based on Rubber and Rubber Blends. Journal of Applied Polymer Science, v. 71, p. 887-895, 1999.

SCHETTINI, A. R. A. "Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética". Instituto de Macromoléculas Prof^a. Eloisa Mano. RJ, p. 214. 2011.

Shiraishi, T.; Motobe, H.; Ochi, M.; Nakanishi, Y.; Konoshi, I. (1992): "Effect of network structure on thermal and mechanical properties of cured epoxide resins". Polymer 33, 2975-2980.

Silva, Aldo de Oliveira. "Materiais Nano estruturados Baseados em Polímeros Condutores: Estudo Teórico/Experimental da Obtenção do Material Polipirrol Com o 4,5-Bis (Carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona, PPy/[(CH₂COO)₂DMIT]₂". Itajubá, MG, 2010.

SILVA, M. J. Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo. 2009. 101 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2009.

SILVA, V.A.; PEREIRA, J.J.; NOHARA, E.L.; REZENDE, M.C. "Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La". Journal of Aerospace Technology and Management V. 1, n. 2, Jul. - Dec. 2009.

Soares, Bluma G. ; Gonzalez, Viviane ; Galimberti, Rurik ; Sirqueira, A. S. ; Barcia, Fabio L. ; Simão, Renata A. . Toughening of an epoxy resin with an isocyanate-terminated polyether. Journal of Applied Polymer Science, v. 108, p. 159-166, 2008.

STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting Polymer Composites. Journal of Electroceramics. v. 3, n.4, p. 329-346, 1999.

THONGRUANG, W.; SPOTANK, R. J.; BALIK, C. M. Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. Polymer. v. 43, p. 2279-2286, 2002.

THIAGO P, AMARAL, GUILHERME M. O. BARRA, FÁBIO L. BARCIA, BLUMA G. SOARES. "Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica". Polímeros, vol. 11 nº3 São Carlos July/sete. 2001.

Tratamento de superfície e pintura" / Celso Gnecco, Roberto Mariano, Fernando Fernandes. -- Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003.

WANG, L.; LI, X. G.; YANG, Y. L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. Reactive & Functional Polymers, v. 47, p. 125-139, 2001.

WU, Y.; ALICI, G.; MADDEN, J. D. W., SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. Soft Mechanical Sensors Through Reverse Actuation. Advanced Functional Materials. v. 17, p. 3216-3222, 2007.

ZOPPI, R. A. ; PAOLI, M. A. "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais". Polímeros: ciência e tecnologia, p. 19-31, Jul/Set 1995.

ZOPPI, Rita Aparecida; PAOLI, Marco A. de. "Revisão: Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais". - Química Nova, 16(6), p.560-569, 1993.