

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de doutorado

“Utilização de filme a base de blenda de polianilina e poli(álcool vinílico)
com a finalidade de blindagem eletromagnética”

Autor: Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Julho de 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho

UTILIZAÇÃO DE FILME A BASE DE BLENDAS DE POLIANILINA E POLI(ÁLCOOL
VINÍLICO) COM A FINALIDADE DE BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2008

A Cláudia, Henrique,
Laura e Gustavo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho e, em particular a:

José Guilherme da Silva, pelo apoio e compreensão da importância da multidisciplinaridade e do desenvolvimento das competências pessoais na formação de um time de alto desempenho na Fiat Automóveis S.A.

Leonardo Alvarenga, pela ajuda no entendimento técnico da ciência do eletromagnetismo e pelo apoio no planejamento, execução e interpretação dos ensaios de blindagem eletromagnética. Sem esse apoio, este trabalho tomaria outro rumo.

Todos os amigos da Engenharia de Materiais da Fiat Automóveis S.A., particularmente a Alexander da Assenção, Berenice Teles, Daniel Rezende, Edimar Silva, Juliana Hoehne, Leonardo Dutra, Mílvia Reis, Roberto Marques, Rodrigo Campos, Ronaldo Ávila e Sara Nascimento, pela contribuição nas diversas etapas dos ensaios de caracterização dos materiais.

Bruna Andrade pela dedicação na síntese e caracterização dos materiais na UFMG.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE NOTAÇÕES	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Blindagem Eletromagnética	5
3.1.1 Radiação Eletromagnética	5
Campo Elétrico	5
Campo Magnético	5
Eletromagnetismo	6
3.1.2 Características Eletromagnéticas dos Materiais	9
Resistividade e Condutividade Elétrica	10
Permissividade Elétrica	13
Permeabilidade Magnética	14
Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética	16
Interação da Radiação com a Matéria	18
3.1.3 Compatibilidade Eletromagnética	20
Blindagem Eletromagnética	23
Desempenho dos Materiais como Barreira	27
Métodos de Caracterização de Blindagem Eletromagnética	30
Câmara Anecóica	32
3.2. Polímeros Condutores	33
3.2.1 Classificação dos Materiais Plásticos	33
Poli(vinil álcool) (PVA)	34
Glutaraldeído (GA)	36
3.2.2 Condução elétrica em polímeros	38
Polianilina	43
3.2.3 Blendas de Polímeros Condutores	46

3.3.4 Polímeros Condutores Usados na Blindagem Eletromagnética	49
3.4. Recobrimentos Poliméricos na Indústria Automobilística	52
4. METODOLOGIA	56
4.1. Preparação dos Filmes	56
4.1.1 Síntese da Polianilina	56
4.1.2 Síntese da Blenda PVA/PAni	57
4.1.3 Formação dos Filmes	57
4.2. Caracterização do Filme	60
4.2.1 Análise da Condutividade Elétrica	60
4.2.2 Ensaio de Tração	60
4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	62
4.2.4 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial(DSC)	62
4.2.5 Espectroscopia por Irradiação Infravermelho (FTIR)	63
4.2.6 Espectroscopia por Irradiação Ultravioleta/Visível (UV-Vis)	63
4.2.7 Espalhamento de Raios X de Baixo Ângulo (SAXS)	64
4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	65
4.3. Avaliação da Interface Filme/Substrato	65
4.4. Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1. Preparação dos Filmes	70
5.1.1 Síntese da Blenda PVA.GA/PAni.DBSA.APS	70
5.1.2 Formação dos Filmes	70
5.2. Caracterização do Filme	72
5.2.1 Condutividade Elétrica	72
5.2.2 Propriedades Mecânicas	76
5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	79
5.2.4 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial(DSC)	82
5.2.5 Espectroscopia por Irradiação Infravermelho (FTIR)	85
5.2.6 Espectroscopia por Irradiação Ultravioleta/Visível (UV-Vis)	88
5.2.7 Espalhamento de Raios X de Baixo Ângulo (SAXS)	90
5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	92
5.4 Propriedades de Interface Filme/Substrato	94
5.5 Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética	98

6. CONCLUSÕES	106
6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros	108
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXO 1	119
ANEXO 2	120
ANEXO 3	121
ANEXO 4	122
ANEXO 5	123
ANEXO 6	124
ANEXO 7	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - O espectro eletromagnético	08
Figura 3.2 - Condutividade elétrica em $(\Omega.m)^{-1}$ para diversos materiais	10
Figura 3.3 - Formação de bandas de energia eletrônica em função da distância interatômica para um agregado de 12 átomos	12
Figura 3.4 - Representação da estrutura de bandas de energia eletrônica para um agregado sólido de N elétrons	12
Figura 3.5 - Fenômenos associados à blindagem eletromagnética	24
Figura 3.6 - Esquema de montagem para método MIL-STD-285 para medidas de atenuação de campos	30
Figura 3.7 - Esquema de montagem para método Suporte Coaxial para medidas de atenuação de campos	31
Figura 3.8 - Esquema de montagem para método Célula Dupla TEM para medidas de atenuação de campos	32
Figura 3.9 - Reação de síntese do poli(álcool vinílico)	35
Figura 3.10 - Tautomerismo ceto-enólico do PVA	35
Figura 3.11 - Formação de grupos acetálicos	36
Figura 3.12 - Formula estrutural do glutaraldeído	37
Figura 3.13 - Reação de formação de ligações cruzadas no poli(álcool vinílico) usando glutaraldeído como agente de reticulação	37

Figura 3.14 - Estrutura dos principais polímeros condutores	40
Figura 3.15 - Classificação dos materiais segundo a diferença de energia entre BV e BC (Band Gap)	42
Figura 3.16 - Estrutura da polianilina na forma não dopada	44
Figura 3.17 - Formação de cátion radical na poliamida dopada	46
Figura 4.1 - Reação de oxidação da anilina por meio de persulfato de amônio (APS) produzindo polianilina dopada	56
Figura 4.2 - Dimensões (mm) dos corpos-de-prova para ensaios de tração	61
Figura 4.3 – Diagrama de controle do Laboratório de Compatibilidade Eletromagnética da Fiat Automóveis	66
Figura 4.4 - Fotografia da antena ETS3106	68
Figura 4.5 - Dimensões da câmara semi-aneóica do Laboratório de Compatibilidade Eletromagnética da Fiat Automóveis	69
Figura 5.1 - Estruturas moleculares da poliamida 6 e do polipropileno, mostrando o caráter mais hidrofílico das ligações amídicas da policaprolactama em relação ao polipropileno	71
Figura 5.2 - Condutividade elétrica dos filmes de PVA em função da concentração do polímero condutor	73
Figura 5.3 - Curva de engenharia tensão x deformação para amostras de PVA não reticulado e PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído	77
Figura 5.4 - Curva de engenharia tensão x deformação para amostras de PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído e blenda PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído e PAni.DBSA.APS	78

Figura 5.5 - Curva termogravimétrica para PVA puro	80
Figura 5.6 - Curva termogravimétrica para PVA reticulado com 0,5% em massa de glutaraldeído	81
Figura 5.7 - Curva termogravimétrica para blenda PAni.DBSA.APS/PVA.GA na proporção de 22,5%	82
Figura 5.8 - Curva DSC para PVA puro	83
Figura 5.9 - Curva DSC para PVA reticulado com 0,5% em massa de glutaraldeído	84
Figura 5.10 - Curva termogravimétrica para blenda PAni.DBSA.APS/PVA.GA na proporção de 22,5%	85
Figura 5.11 - Espectro de absorvância de FTIR para PVA não reticulado e PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído	86
Figura 5.12 - Ampliação do espectro de absorvância de FTIR para PVA não reticulado e PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído	87
Figura 5.13 - Espectro de absorvância de FTIR para a blenda de PVA.GA/PAni.DBSA.APS	88
Figura 5.14 - Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível para soluções aquosas PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído, PAni.DBSA.APS e blenda de PVA.GA/ PAni.DBSA.APS	89
Figura 5.15 - Espectros de SAXS para amostras de PVA puro, blenda PVA/PAni.DBSA.APS na razão de 19%, blenda PVA.GA/PAni.DBSA.APS na razão de 24% e blenda PVA/PAni.DBSA.APS na razão de 48%	91
Figura 5.16 - Micrografia SEM da superfície do filme produzido com PVA puro	93

Figura 5.17 - Micrografia SEM da superfície do filme produzido com a blenda de PVA/PAni	94
Figura 5.18 - Micrografia SEM da região criofaturada do filme produzido com PVA puro	95
Figura 5.19 - Micrografia SEM da região criofaturada do filme produzido com PVA puro	96
Figura 5.20 - Padrão de destaque entre filme da blenda PVA.GA/PAni.DBSA.APS sobre substrato de poliamida 6, mostrando baixa adesão	97
Figura 5.21 - Fórmula estrutural do ácido dodecilbenzeno sulfônico mostrando regiões hidrofílicas (sulfonato) e hidrofóbicas (seqüência alquílica e 12 carbonos)	98
Figura 5.22 - Fotografia da montagem do ensaio de eficiência de blindagem eletromagnética	99
Figura 5.23 - Medida do campo eletromagnético para chapa de poliamida 6 e sistema sem anteparo	100
Figura 5.24 - Medida do campo eletromagnético com polarização horizontal e vertical, para filme 50µm de PVA.GA/PAni.DBSA.APS depositado em chapa de poliamida 6	101
Figura 5.25 - Medida do campo eletromagnético com polarização horizontal e vertical, para filme 200µm de PVA.GA/PAni.DBSA.APS depositado em chapa de poliamida 6	102
Figura 5.26 - Blindagem: eficiência de blindagem eletromagnética para filme de PVA.GA/PAni.DBSA.APS com espessuras de 200µm e 50µm	103

- Figura 5.27 - Fator de atenuação (blindagem) teórico em função da frequência para filme de 200 μ m de espessura, permeabilidade magnética relativa ao cobre 1,0 e condutividade elétrica 0,5S.cm. Atenuação total, atenuação por reflexão e atenuação por absorção 104
- Figura 5.28 - Fator de atenuação (blindagem) teórico em função da espessura, a 1GHz de frequência para filme de permeabilidade magnética relativa ao cobre 1,0 e condutividade elétrica 0,5S.cm. Atenuação total, atenuação por reflexão atenuação por absorção 105

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Permeabilidade magnética à temperatura ambiente	16
Tabela III.2 - Condutividade elétrica e permeabilidade magnética relativas ao cobre de alguns metais e ligas	29
Tabela III.3 - Classificação geral dos principais termoplásticos de interesse comercial	34
Tabela III.4 - Composição das tintas automotivas	54
Tabela III.5 - Classificação dos polímeros formadores de filme segundo a massa molar	55
Tabela IV.1 - Valores de atenuação para a câmara semi-aneecóica do Laboratório de Compatibilidade Eletromagnética da Fiat Automóveis	69
Tabela V.1 - Relação entre a condutividade elétrica dos filmes de PVA e a concentração do polímero condutor	73
Tabela V.2 - Análise da condutividade elétrica de blendas de PVA/PAni.DBSA.APS em função da massa molar do polímero isolante (PVA)	76
Tabela V.3 - Parâmetros de resistência mecânica entre os filme de PVA, PVA.GA e PVA.GA/PAni.DBSA.APS	78

LISTA DE NOTAÇÕES

ϵ - Permissividade elétrica

μ - Permeabilidade magnética

σ - Condutividade elétrica

ρ - Resistividade elétrica

φ_B - Indução magnética

χ - Suscetibilidade magnética

\vec{E} - Vetor campo elétrico

\vec{H} - Vetor campo magnético

\vec{M} - Vetor magnetização

\vec{F} - Vetor força

q_0 - Carga de prova

ABS - acrilonitrila-butadieno-estireno

Ani - Anilina

APS - Persulfato de amônio

CTC - Complexo de transferência de cargas

DBSA - Ácido dodecilbenzenossulfônico

DMPA - Dimetilol propiônico

DSC - Calorimetria diferencial exploratória

E_f - Energia de Fermi

EMC - Compatibilidade eletromagnética

EMI - Interferência eletromagnética

EMS - Blindagem eletromagnética

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GA - Glutaraldeído

i - Corrente elétrica

ICP - Polímeros intrinsecamente condutores

M_w - Massa molar média

PA - Poliacetileno

PAni - Polianilina

PEG - poli(etileno glicol)

PET - Polietileno tereftalato

PMMA – poli(metilmetacrilato)
PP – polipropileno
PPy – Polipirrol
PS – poliestireno
PTf - Politiofeno
PU – poliuretano
PVA - Poli(álcool vinílico)
PVAc - Poli(acetato de vinila)
PVB – Poli(vinil butiral)
S – Potência de campos eletromagnéticos
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_M – Temperatura de fusão cristalina
SE – Eficiência de blindagem
SEM – Microscopia eletrônica de varredura
Z – Impedância

RESUMO

O aumento simultâneo do nível das emissões eletromagnéticas em ambientes urbanos e da eletrônica embarcada gera uma necessidade de maior proteção às centrais processadoras de sinais que gerenciam as mais variadas funções nos automóveis modernos. A descoberta de novos materiais, de modo especial os polímeros intrinsecamente condutores (ICP), oferece a possibilidade de aplicação destes como blindagem eletromagnética em substituição aos materiais metálicos, objetivando redução de custos e peso. Este trabalho visa propor um estudo das características mecânicas e eletromagnéticas de blendas de polianilina e poli(álcool vinílico) como filmes de recobrimento de superfície de materiais poliméricos.

Os resultados deste estudo mostraram que a introdução de PANi no PVA permitiu a produção de novos materiais com processabilidade elevada (foi possível a produção de filmes auto-sustentáveis e recobrimentos com diferentes espessuras originados de sistemas aquosos, ou seja, ambientalmente corretos), condutividade elétrica elevada, propriedades mecânicas adequadas e microestrutura composta por um sistema de duas fases, onde notou-se interação entre os componentes e uma parcial miscibilidade. A blenda ainda se mostrou bem sucedida em atuar na blindagem eletromagnética, particularmente de regiões de frequência ente 700 e 1.000MHz .

ABSTRACT

The simultaneous increase of electromagnetic emissions in urban environments and of the embarked electronics leads to a necessity of higher protection to the signals processing central that controls the functions in the modern automobiles. The discovery of new materials, in special way the intrinsically conducting polymer (ICP), offers possibilities of application as electromagnetic shield in substitution to metallic materials, objectifying cost and weight reduction. This work aims to present a study of mechanical and electromagnetic characteristics of polyaniline – poly(vinyl alcohol) blends as covering films on polymeric materials surfaces.

The results of this study had shown that the introduction of PANi in the PVA allowed the production of new materials with high processability (it was possible the production of auto-sustainable films and coverings with different thicknesses from water systems, that is, ambiently correct), high electric conductivity, suitable mechanical properties and composed from a two phases microstructure system, showing interaction between the components with partial miscibilidade. The blend came out successful in acting as electromagnetic shield, particularly in regions of frequency above 700MHz.

1. INTRODUÇÃO

A indústria automobilística é um dos maiores setores econômicos dos países industrializados e de terceiro mundo. A montagem de veículos de passageiros, juntamente com caminhões, ônibus e veículos especiais, se constitui um mercado importante para alguns dos materiais de maior consumo tais como, metais, vidros e polímeros.

Desde 1960, o uso de polímeros nos automóveis americanos aumentou de aproximadamente 12kg para 100kg por veículo. Este crescimento é mais significativo se considerarmos a diminuição de peso e tamanho dos veículos que ocorreu no período, em resposta à necessidade de maior eficiência no uso dos combustíveis.

Durante os últimos quinze anos, a indústria automobilística brasileira viveu um período de grandes transformações particularmente a partir da abertura do mercado aos produtos importados.

Dentro desta nova situação, as montadoras se viram diante de um cenário no qual foram necessários elevados investimentos em pesquisa e desenvolvimento de soluções que tornassem seus produtos competitivos.

A utilização de termoplásticos nos novos desenvolvimentos proporcionou aos projetistas um horizonte de alternativas para soluções que apresentassem redução de custos, peso, proteções contra corrosão e possibilidade de reciclagem dos polímeros. Com a adoção destes materiais, novas idéias de “design” foram colocadas em prática diante da maior liberdade de forma que pode ser alcançada principalmente com o processo de injeção.

Este período foi também caracterizado pelo aumento das exigências do mercado, como por exemplo, a redução de peso, maior resistência ao impacto, maior vida útil dos componentes e, principalmente, restrições cada vez maiores dos limites de emissões de vapores dos veículos. A busca pela qualidade e a redução de custos de garantia do produto também têm sido uma constante na ótica da preservação da

imagem da marca. Tais preocupações são primordiais para o aumento da rentabilidade e sobrevivência das montadoras.

Paralelamente a estes eventos, é notável uma evolução do conteúdo de funções eletrônicas que os automóveis disponibilizaram para o consumidor. Atualmente, o funcionamento de sistemas mecânicos como, por exemplo, motores, transmissão, suspensão e freios podem ser controlados por meio de centrais eletrônicas computadorizadas.

Outras funções foram sistematicamente adicionadas à gama de itens ofertados ao cliente. Podemos citar o sistema de segurança por bolsas infláveis, os sistemas de entretenimento por som e imagem, os sistemas de navegação e comunicação por satélite, etc.

Este desenvolvimento foi acompanhado pelo aumento de emissores de radiação eletromagnética. Tais emissores podem ser redes de transmissão de energia, torres de alta tensão, antenas de televisão, de rádio e de telefonia celular, computadores, televisores, microondas e aparelhos celulares. O excesso destes campos pode alterar o funcionamento de equipamentos eletrônicos quando muito próximos uns dos outros. A este fenômeno dá-se o nome de interferência eletromagnética (EMI). Os equipamentos eletrônicos dos automóveis podem ao mesmo tempo gerar e sofrer danos causados por EMI.

A indústria automotiva vem se preocupando em desenvolver tecnologia capaz de blindar os sistemas eletrônicos, principalmente aqueles associados à segurança e à qualidade percebida pelo consumidor.

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP) têm formado uma importante classe de materiais devido ao seu potencial na aplicação de sistema de estocagem de energia, blindagem eletromagnética e dissipação de cargas estáticas⁽¹⁾. Os trabalhos de Shirakawa et al.⁽²⁾ com o poliacetileno no fim da década de 70 marcaram o início do desenvolvimento dos estudos contemporâneos dos ICP. O uso destes materiais em produtos comerciais esteve restrito em função da baixa estabilidade aos agentes ambientais. Em 1985, MacDiarmid et al.⁽³⁾ investigam a Polianilina (PAni) como ICP,

renovando o interesse pela pesquisa com esta nova classe de materiais, devido à sua alta condutividade, facilidade de síntese, baixo custo e estabilidade térmica⁽⁴⁾.

Vários trabalhos de pesquisa têm sido realizados para minimizar a baixa estabilidade dos ICP, sendo que vários deles apontam para utilização destes materiais como integrantes em blendas com matrizes de polímeros comerciais^(5, 6).

Atualmente, alguns compósitos poliméricos são comercialmente utilizados pela indústria automotiva com a finalidade de reduzir carga eletrostática, principalmente em aplicações nos circuitos de combustível. Porém o uso destes elementos modificadores, como por exemplo, negro de fumo e fibras de aço, aumenta significativamente o custo e peso dos componentes.

Uma alternativa para contornar este problema, e que será alvo deste estudo, é a utilização de filmes a base de blendas de polímeros comerciais e polímeros intrinsecamente condutores como filme de recobrimento de substratos de baixo custo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo primário, estudar a viabilidade técnica de se aplicar blendas de polianilina (PAni) e poli(álcool vinílico) (PVA) na forma de recobrimentos para superfícies poliméricas com a finalidade de garantir com eficácia a blindagem eletromagnética de sistemas automotivos.

Objetivos específicos:

- a) Síntese da blenda PVA-PAni baseada na combinação de uma solução aquosa de PVA com PAni;
- b) Caracterização das soluções aquosas e materiais produzidos pelas técnicas de análise térmica, microscopia e espectroscopias;
- c) Deposição dos recobrimentos em substrato plástico através de procedimentos tradicionais usados na indústria automotiva, com a deposição por *spray*;
- d) Investigação sobre a formação da interface recobrimento-substrato através da execução de testes padronizados de adesão usados na indústria automotiva e através da caracterização estrutural desta região por métodos espectroscópicos entre outros;
- e) Estudo do comportamento mecânico e estabilidade dos materiais e recobrimentos produzidos através de testes padronizados, tais como resistência às intempéries, resistência térmica, ensaios de tração, etc.;
- f) Determinação de propriedades elétricas dos materiais e filmes produzidos;
- g) Avaliação do grau de sucesso dos recobrimentos obtidos na blindagem eletromagnética por meio da medida da atenuação de campos eletromagnéticos com frequências típicas daquelas estudadas pela indústria automotiva (entre 200 MHz e 1GHz).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Blindagem Eletromagnética

3.1.1 Radiação Eletromagnética

Campo Elétrico

O Campo Elétrico é definido como sendo um conjunto de pontos no espaço onde uma carga elétrica exerce uma força \mathbf{F} de origem elétrica sobre uma carga de prova q_0 . Tal campo pode ser representado, em cada ponto do espaço, por um vetor usualmente simbolizado por \mathbf{E} e que se denomina Vetor Campo Elétrico. A direção e o sentido do vetor \mathbf{E} são dados pela direção e sentido da força que atua em uma carga de prova positiva colocada no ponto. O módulo do Vetor Campo Elétrico, também chamado de Intensidade do Campo Elétrico, é dado pela expressão:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q_0} \quad 3.1$$

Campo Magnético

O Campo Magnético é definido como sendo um conjunto de pontos no espaço onde uma carga em movimento exerce uma força \mathbf{F} de origem magnética, sobre outra carga de prova q_0 . Tal campo pode ser representado, em cada ponto do espaço, por um vetor usualmente simbolizado por \mathbf{H} e que se denomina Vetor Campo Magnético. A direção e o sentido do vetor \mathbf{H} são dados pelo posicionamento de uma agulha magnética dentro do Campo Magnético. O módulo do Vetor Campo Magnético, também chamado de Intensidade do Campo Magnético, é dado pela expressão:

$$\vec{H} = \frac{\vec{F}}{q_0 \cdot \vec{v} \cdot \sin\theta} \quad 3.2$$

Onde, \mathbf{v} é velocidade da partícula de prova e θ o ângulo formado pelo Vetor Campo Magnético e direção da partícula.

Eletrromagnetismo

A teoria eletromagnética foi, durante o século XIX, sendo cunhada por alguns cientistas e culminou finalmente no trabalho de James Clerk Maxwell o qual unificou as pesquisas anteriores em uma única teoria onde descobriu a natureza eletromagnética da luz. No eletromagnetismo clássico, o campo eletromagnético obedece a uma série de equações conhecidas como Equações de Maxwell, e a força eletromagnética pela lei de Lorentz.

As Equações de Maxwell são o grupo de quatro equações que descrevem o comportamento dos campos elétrico e magnético, bem como suas interações com a matéria. São compostas de quatro equações que expressam, respectivamente:

1) Como cargas elétricas produzem campos elétricos (Lei de Gauss),

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q}{\epsilon_0} \quad 3.3$$

Estabelece a relação entre o fluxo elétrico que passa através de uma superfície fechada e a quantidade de carga elétrica que existe dentro desta superfície.

2) A ausência experimental de cargas magnéticas,

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0 \quad 3.4$$

3) Como variações de campo magnético produzem campos elétricos (Lei da indução de Faraday),

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \frac{d\Phi_B}{dt} \quad 3.5$$

Quantifica a indução eletromagnética, que é o efeito da produção de corrente elétrica em um circuito colocado sob efeito de um campo magnético variável ou por um circuito em movimento em um campo magnético constante.

4) Como corrente elétrica produz campo magnético (Lei de Ampère).

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 i \quad 3.6$$

Relaciona o campo magnético sobre um laço com a corrente elétrica que passa através do laço. É o equivalente magnético da lei de Gauss.

Maxwell ordenou estas quatro equações propondo ainda uma correção na lei de Ampère: alterações no campo elétrico atuam como correntes elétricas, produzindo campos magnéticos. Além disso, ele mostrou que estas equações predizem ondas de campos magnéticos e elétricos oscilantes que viajam através do espaço vazio na velocidade que poderia ser deduzida de simples experiências elétricas. Henrich Hertz produziu, de forma experimental, ondas eletromagnéticas por meio de circuitos oscilantes e, depois, detectou-os por meio de outros circuitos sintonizados na mesma frequência.

As ondas eletromagnéticas são, portanto, formadas pelas oscilações dos campos elétrico e magnético que propagam na mesma direção e possuem planos de oscilação perpendiculares entre si. Estas ondas, também chamadas de radiação eletromagnética, não necessitam de um meio para se propagarem, de forma oposta às ondas mecânicas. A velocidade de propagação depende das características elétricas e magnéticas do meio pela relação deduzida das Equações de Maxwell:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \quad 3.7$$

Onde μ é permeabilidade magnética e ϵ é permissividade elétrica do meio.

A palavra espectro foi usada pela primeira vez por Isaac Newton para descrever a faixa de cores durante a decomposição da luz branca através de um prisma. Atualmente denomina-se espectro eletromagnético a faixa de frequências e respectivos comprimentos de ondas que caracterizam os diversos tipos de ondas eletromagnéticas, como mostrado na figura 3.1.

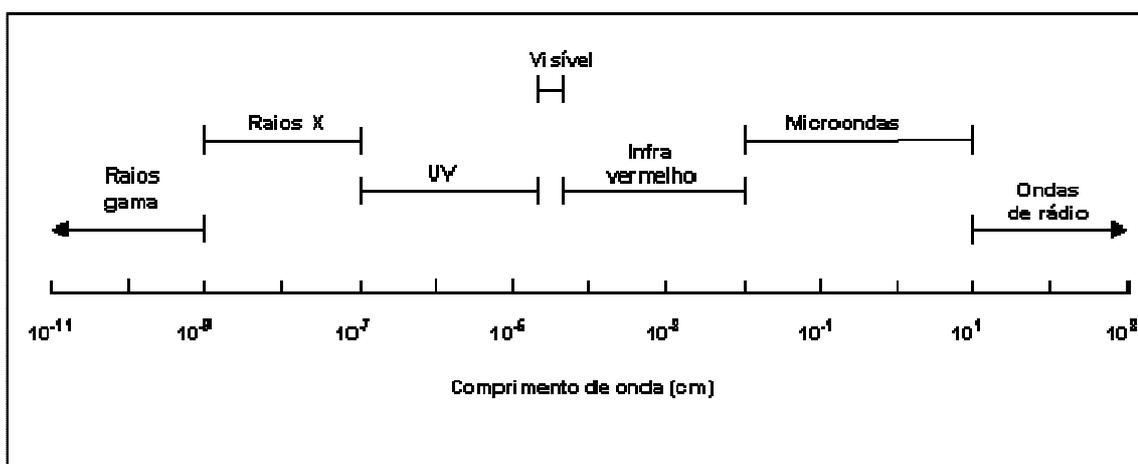


Figura 3.1 – O espectro eletromagnético

A seguir estão listadas as principais características das ondas de rádio em função das suas frequências:

- *Ondas de rádio*. É a denominação dada às ondas de baixas frequências, até 10^{12} Hz, São geradas por osciladores eletrônicos para atingir uma maior região. Logo o nome “ondas de rádio” inclui as microondas, as ondas de TV, as ondas curtas, as ondas longas e as próprias bandas de AM e FM.
- *Ondas de rádio propriamente ditas*. São ondas que estão entre as frequências de 10^4 e 10^7 Hz e têm, portanto comprimentos de ondas que permitem que sejam refletidas pelas camadas ionizadas da atmosfera superior (ionosfera). Além disso, estas ondas têm a capacidade de contornar obstáculos como árvores, edifícios, de modo que é facilmente captável por um aparelho rádio receptor.
- *Ondas de TV*. Estas emissões são produzidas a partir de 5×10^7 Hz (50 MHz). As ondas de TV não são refletidas pela ionosfera, de modo que, para serem captadas a distâncias superiores a 75 km, é necessário o uso de estações repetidoras. Classificam-se as ondas de TV em função das bandas de frequência:

- VHF: very high frequency (de 54MHz a 216MHz)
 - UHF: ultra high frequency (de 470 a 890 MHz)
 - SHF: super high frequency
 - EHF: extremely high frequency
 - VHF1: very high frequency indeed
- *Microondas*. Correspondem à faixa mais alta em frequência produzida por osciladores eletrônicos. Radiação com frequências acima destas são produzidas apenas por oscilações moleculares e atômicas. São úteis em funcionamento de radares.
- *Infravermelho*. Radiação relacionada à emissão de calor (energia térmica) pela matéria.
- *Luz visível*. Corresponde a faixa de frequência sensível ao olho humano e perceptível em forma de cores dependendo da frequência.
- *Ultravioleta*. Radiação de comprimentos de onda superiores à luz visível. Têm a capacidade interagir (entrar em ressonância) com diversas ligações de substâncias orgânicas.
- *Raios X*. Radiação de alta energia (altas frequências) e, portanto capazes de atravessar várias substâncias. São produzidos pela incidência de um feixe de elétrons sobre um obstáculo. A energia cinética do feixe incidente é parcialmente transformada em energia eletromagnética, dando origem aos raios X.
- *Raios gama*. São produzidos pela desintegração natural ou artificial de elementos radioativos.

3.1.2 Características Eletromagnéticas dos Materiais

O comportamento dos materiais, em resposta à aplicação de campos elétricos e/ou magnéticos, define as propriedades eletromagnéticas dos materiais. Tais propriedades dependem de diversas características dos materiais, dentre as quais menciona-se a configuração eletrônica, o tipo de ligação química e os tipos de estrutura e microestrutura.

Resistividade e Condutividade Elétrica

Para um corpo cilíndrico de comprimento L e seção transversal de área A , define-se a resistividade elétrica (ρ) do material do qual o corpo é constituído por:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad 3.8$$

A condutividade elétrica de um material é uma medida da facilidade com que ele é capaz de conduzir uma corrente elétrica. Define-se a condutividade elétrica com sendo o inverso da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 3.9$$

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a magnitude de sua condutividade elétrica em três grupos principais: condutores, semicondutores e isolantes. A figura 3.2 exemplifica a variação da condutividade para diversas tipologias de materiais.

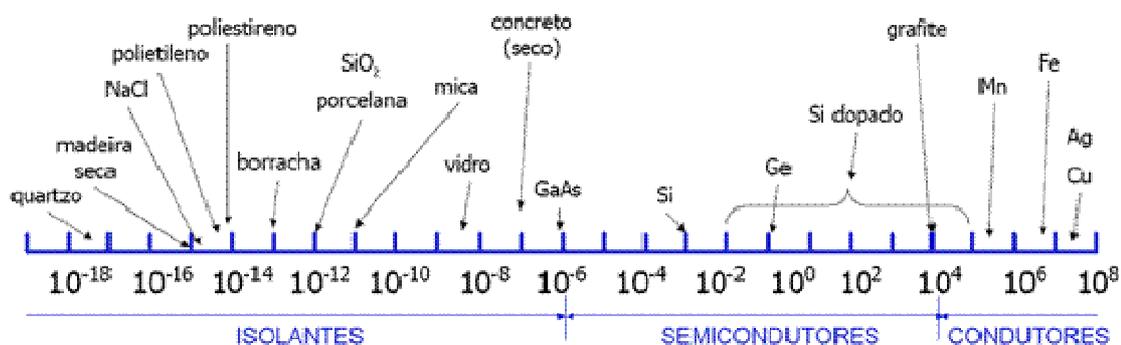


Figura 3.2 – Condutividade elétrica em $(\Omega.m)^{-1}$ para diversos materiais

O *Modelo de Elétrons Livres* dos metais supõe que o material é composto por um gás de elétrons que se move num retículo cristalino formado por íons pesados. Esse modelo prevê corretamente a forma funcional da lei de Ohm. No entanto, ele prevê incorretamente os valores observados experimentalmente para a condutividade elétrica. Por exemplo, para o cobre temos: $\sigma(\text{calculado}) = 5,3 \times 10^6 (\Omega.m)^{-1}$ e $\sigma(\text{experimental}) = 5,9 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$.

O *Modelo de Bandas de Energia Eletrônica* considera a perturbação que cada átomo sofre a medida que se aproxima de outros. Essa influência é tal que cada estado atômico distinto pode se dividir em uma série de estados eletrônicos proximamente espaçados para formar o que é conhecido por Banda de Energia Eletrônica. A extensão da divisão depende da separação interatômica e começa com as camadas eletrônicas mais externas, uma vez que elas são as primeiras a serem perturbadas quando os átomos coalescem. Dentro de cada banda, os estados de energia são discretos, embora a diferença entre os estados adjacentes seja excessivamente pequena. A figura 3.3 mostra, de forma esquemática os níveis de energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos. Com a aproximação, cada um dos estados atômicos 1s e 2s se divide para formar um banda de energia eletrônica que consiste em 12 estados. Cada estado de energia é capaz de acomodar dois elétrons de spins opostos. A figura 3.4 mostra a formação das bandas de energia para um sólido com N elétrons.

Para o caso de alguns metais como, por exemplo, o cobre, existem bandas de energia incompletas (4s) e, portanto estados vazios disponíveis para a movimentação de elétrons e conseqüente condução elétrica. Outros metais possuem bandas totalmente preenchidas, como o caso do magnésio ($3s^2$), porém observa-se superposição destas bandas com outras de energia mais alta e, portanto possibilidade de movimentação eletrônica.

De forma inversa, os materiais isolantes possuem Banda de Valência, totalmente preenchida separada de Banda de Condução, não preenchida, por uma barreira de energia não disponível chamada de *Band Gap*. Os materiais ditos Semicondutores possuem tal estrutura, porém o *Band Gap* mostra-se mais estreito (abaixo de 2eV).

É chamada de *Energia de Fermi* (E_f) a energia máxima das bandas ocupadas. Para os materiais isolantes e semicondutores, esta energia tem um valor situado na faixa de energias do poço potencial. No caso dos metais, somente elétrons com energia maior que E_f podem ser acelerados na presença de um campo elétrico. Esses elétrons são os que participam do processo de condução e são chamados *Elétrons Livres*. Nos isolantes e semicondutores, os Buracos Eletrônicos têm energia menor que E_f e também participam da condução elétrica. Portanto o processo de condução elétrica se origina na mobilidade dos *Portadores de Carga*.

Os *Semicondutores Intrínsecos* são aqueles cujo comportamento elétrico depende basicamente da estrutura eletrônica do material puro. Sua condutividade elétrica geralmente é pequena e varia muita com a temperatura. No caso dos *Semicondutores Extrínsecos*, as características elétricas dependem do tipo e da concentração dos átomos de impurezas. A adição de impurezas para a moldagem do comportamento elétrico dos semicondutores é chamada *Dopagem*.

Permissividade Elétrica

A permissividade elétrica 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.

O valor da permissividade elétrica pode ser alcançado pela análise lei de Gauss, equação 3.3, ou pela lei de Coulomb:

$$\epsilon_0 = \frac{|Q||q|}{4\pi|\vec{F}|d^2} \quad 3.10$$

Onde Q e q são valores das cargas separadas de uma distância d e \vec{F} é a força de atração entre elas.

Permeabilidade Magnética

Quando se preenche um solenóide com um núcleo de material à base de ferro, por exemplo, a intensidade do campo magnético por ele gerado aumenta consideravelmente.

Este aumento de intensidade caracteriza-se por um novo vetor, definido como Vetor Magnetização \vec{M} . Esse vetor é definido de maneira a expressar a contribuição do núcleo no aumento da intensidade do vetor campo magnético sem núcleo. Assim, sendo \vec{B}_0 o vetor campo magnético num ponto no interior do solenóide sem núcleo, e \vec{B} o vetor campo magnético nesse mesmo ponto com o núcleo, o vetor magnetização é:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \mu_0 \vec{M} \quad 3.11$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Pode-se supor que o núcleo contribui para a intensidade do campo criando uma infinidade de pequenas espirais no seu interior, que têm como efeito resultante uma espécie de solenóide auxiliar, que reforça o campo do solenóide onde o núcleo está inserido.

Quanto mais espirais de corrente por unidade de comprimento aparecer no material, maior será a razão Ampère/metro deste material e maior será o vetor magnetização. Mas a magnetização não é a grandeza que possibilita entender como determinado material pode influenciar uma região onde existe um campo magnético. Têm-se, portanto, duas grandezas que caracterizam estes: a Suscetibilidade Magnética χ e a Permeabilidade Magnética μ e que se relacionam da seguinte forma:

$$\vec{M} = \mu_0 (1 + \chi) \quad 3.12$$

O conhecimento da influência que um material exerce no meio onde existe um campo magnético tem grande importância tecnológica. Por isso, foram definidas algumas grandezas para a obtenção de constantes que tornassem mais fácil e identificável essa influência. Assim, além do vetor magnetização \vec{M} , define-se também o vetor

intensidade magnética \mathbf{H} , que relaciona a permeabilidade magnética com o vetor campo magnético na forma:

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad 3.13$$

E com o vetor magnetização na forma:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad 3.14$$

Portanto, pode-se chegar por substituição que:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad 3.15$$

Por definição, a permeabilidade e a susceptibilidade magnética se correlacionam da seguinte forma⁽⁷⁾:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad 3.16$$

Existem pelo menos cinco diferentes tipos de materiais magnéticos. Materiais diamagnéticos sofrem repulsão quando imerso em um campo magnético, enquanto que materiais para-, ferro-, antiferro- e ferrimagnético são atraídos em diferentes intensidades.

Para o espaço vazio e outras aplicações práticas, inclusive o ar, o valor da susceptibilidade magnética é zero e, portanto a permeabilidade magnética é igual a 1. Para materiais diamagnéticos este valor é ligeiramente menor que 1 enquanto que para os materiais para- e antiferromagnéticos μ é também baixo, porém positivo. Finalmente, para materiais ferro- e ferrimagnéticos, a permeabilidade é alta e positiva⁽⁷⁾.

Materiais diamagnéticos apresentam a permeabilidade menor que 1 enquanto que materiais paraferromagnéticos e antiferromagnéticos apresentam valores ligeiramente maiores que 1. Finalmente, μ é alto e positivo para os materiais ferro- e

ferrimagnéticos. A tabela III.1 mostra valores característicos de permeabilidade magnética para diferentes materiais.

Tabela III.1 – Permeabilidade magnética à temperatura ambiente⁽⁷⁾

Material	μ_r	Tipo de magnetismo
Bi	0,99983	Diamagnético
Be	0,99998	
Ag	0,99997	
Au	0,99996	
Ge	0,99999	
Cu	0,99999	
Sn β	1	Paramagnético
W	1,00008	
Al	1,00002	
Pt	1,00026	
Mn	1,00083	
Aço baixo carbono	5×10^3	Ferromagnético
Fe - 3% Si (grão orientado)	4×10^4	
Ni - Fe - Mo	10×10^6	

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética

O mecanismo de absorção de radiação eletromagnética em materiais absorvedores está ligada ao fenômeno da ressonância, relacionada com o mecanismo da interação onda-matéria⁽⁸⁾. O termo ressonância é comumente utilizado para denominar a faixa de frequência do espectro eletromagnético que o material apresenta absorção da onda eletromagnética⁽⁹⁾.

Quando uma onda eletromagnética incide no material absorvedor, dielétrico ou magnético, as estruturas química e física do material possuem mecanismos internos que convertem a energia da onda eletromagnética em calor, apesar dos distintos mecanismos⁽⁸⁾.

Os materiais dielétricos apresentam cargas dominantes em seus átomos e moléculas, positivas e negativas, e são mantidas em posição fixa por forças atômicas e moleculares, impedindo assim que as cargas fiquem livres. Porém, quando um campo elétrico é aplicado, surgem vários dipolos elétricos, que se alinham conforme a orientação do campo elétrico aplicado⁽¹⁰⁾. Assim, a interação dos dipolos resultantes da polarização com o campo elétrico é responsável pelo armazenamento de energia potencial elétrica, que pode ser transformada em calor por efeito Joule.

A polarização elétrica em dielétricos pode ser produzida pelo seguinte modo⁽¹⁰⁾:

- 1- Dipolo ou polarização orientada: ocorre quando, na ausência de campo, os dipolos permanentes ficam distribuídos aleatoriamente, porém sob a aplicação de um campo elétrico, os dipolos se orientam com a direção do campo aplicado.
- 2- Iônica ou polarização molecular: ocorre em materiais que apresentam íons positivos e negativos, como por exemplo, cloreto de sódio (NaCl).
- 3- Polarização eletrônica: ocorre na maioria dos materiais e atua no sentido de deslocar o núcleo do átomo em relação ao centro atômico em virtude de campo elétrico aplicado.

O processo de absorção da energia devido à componente elétrica da onda eletromagnética é quantificado por dois parâmetros, sendo um relacionado com o armazenamento e o outro com as perdas. O parâmetro relacionado com as perdas dielétricas é a permissividade, caracterizado pelos termos complexos normalizados pelo valor da permissividade no vácuo ϵ_0 :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad 3.17$$

O termo da expressão da permissividade relacionado como armazenamento é definido como ϵ_r' (componente real) e o parâmetro relacionado com as perdas como ϵ_r'' (componente complexa). Os parâmetros complexos da permissividade relativa também podem ser comparados a um circuito elétrico equivalente, onde o termo ϵ_r' está relacionado a um capacitor (armazenamento de carga) e o termo ϵ_r'' relacionado com um resistor (dissipação de energia)⁽¹¹⁾.

Para a formulação de absorvedores de radiação eletromagnética dielétricos, o negro-de-fumo é um dos mais utilizados comercialmente por suas características físicas, como alta área superficial e condutividade elétrica⁽⁹⁾. Essas características permitem a atenuação da radiação eletromagnética incidente transformando-a em calor.

Nos materiais absorvedores de radiação baseados em aditivos magnéticos, por exemplo, as ferritas, o mecanismo de absorção das ondas é mais complexo em relação aos dielétricos. As ferritas apresentam perdas magnéticas e dielétricas, ou seja, valores de permeabilidade e permissividade⁽⁸⁾. As perdas magnéticas estão relacionadas com o alinhamento e a rotação do spin de magnetização dentro dos domínios das ferritas.

$$\mu_r = \mu_r' - j\mu_r'' \quad 3.18$$

Em função dos eventos simultâneos que ocorrem na estrutura da ferrita durante a interação com a radiação eletromagnética (armazenamento e perdas dielétricas e magnéticas), não é possível isolar cada um em uma análise dos parâmetros complexos em função da frequência, devido à sobreposição dos fenômenos.

Por definição, os valores reais de permissividade relativa (ϵ_r') e permeabilidade relativa (μ_r') sempre são maiores que 1. Um material que possui zero de perda dielétrica apresenta valores dos parâmetros complexos de permissividade $\epsilon_r'=1$ e $\epsilon_r''=0$, ou seja, não armazena energia ($\epsilon_r'=1$) e, conseqüentemente, não apresenta perdas ($\epsilon_r''=0$). O mesmo é válido para a permeabilidade, um material com zero de perdas magnéticas: $\mu_r'=1$ e $\mu_r''=0$.

Interação da radiação eletromagnética com a matéria

O efeito fotoelétrico acontece quando um fóton incide num átomo transferindo sua energia a um único elétron orbital, fazendo com que ele seja ejetado. A energia E_e do elétron ejetado é a diferença entre a energia E_f do fóton incidente e a energia E_B de ligação do elétron orbital:

$$E_e = E_f - E_B \quad 3.19$$

O efeito fotoelétrico é predominante para baixas energias e para elementos de elevado número atômico Z , sendo proporcional a Z^5 .

Devido à alta probabilidade de interação fotoelétrica com elementos de número atômico elevado, utilizam-se elementos como o chumbo como blindagem para raios-X e para radiação gama de baixas energias.

O efeito Compton ocorre quando um fóton incide sobre um elétron periférico dos átomos da matéria. O fóton e o elétron são espalhados. O elétron recebe apenas parte da energia da radiação incidente e o fóton terá energia menor que a inicial, bem como outra direção de propagação.

O efeito Compton é predominante para radiações de energias intermediárias, de modo que o elétron de valência pareça "livre" devido à sua baixa energia de ligação com o átomo frente à energia da radiação incidente. Este efeito depende também da densidade do elemento, e decresce com a energia dos fótons incidentes. O efeito Compton é inversamente proporcional à energia do fóton e proporcional ao número atômico do átomo absorvedor.

A energia dos fótons espalhados após a colisão é dada por:

$$hu' = \frac{hu}{1 + \left[\frac{hu}{m_0c^2} (1 - \cos\theta) \right]} \quad 3.20$$

Onde hu é a energia do fóton incidente, hu' a energia do fóton espalhado e m_0c^2 a energia de repouso do elétron.

A produção de pares ocorre quando fótons com energia maior ou igual a 1,02 MeV passam próximos a núcleos de número atômico elevado. A radiação incidente interage com o núcleo transformando-se em duas partículas, o par elétron-pósitron:

$$\gamma = e^- + e^+ \quad 3.21$$

O pósitron, após ser criado, perde sua energia no meio e finalmente interagindo com algum elétron, ocorre a aniquilação de ambos, originando radiação gama.

A criação de pares ocorre para altas energias e para elementos de grande número atômico. É proporcional à Z^2 .

Diferentes tipos de radiação interagem de diferentes modos com a matéria, tornando alguns tipos de radiação mais penetrantes do que outros. Radiações eletromagnéticas são as mais penetrantes e quanto maior a sua energia, maior é o seu alcance na matéria. Partículas carregadas, devido à sua massa e carga, interagem muito intensamente com a matéria, tornando o seu alcance pequeno quando comparado ao da radiação eletromagnética. Entretanto, para partículas idênticas, quanto maior a energia maior o seu alcance.

A intensidade da interação com a matéria não cresce com a sua energia. Radiação com energias altíssimas podem passar praticamente despercebidas pela matéria, enquanto radiações com energias mais baixas (da ordem das diferenças de energias dos níveis atômicos) são altamente absorvidas pela matéria.

3.1.3 Compatibilidade Eletromagnética

Compatibilidade eletromagnética (EMC) é a capacidade de um produto (equipamento ou dispositivo) funcionar em um ambiente eletromagnético satisfatoriamente, sem perturbar e interferir nos equipamentos adjacentes e sem ser perturbado por outros equipamentos. A EMC está associada a alguns efeitos que fazem parte do nosso dia a dia, e que são do conhecimento geral, decorrentes do fato de qualquer aparelho elétrico gerar perturbações radioelétricas.

Alguns exemplos de problemas de Compatibilidade Eletromagnética:

- A televisão apresenta chuviscos quando se utiliza o aspirador de pó.
- O computador fica inoperante quando o chuveiro elétrico é ligado.
- O telefone é queimado pela indução de uma descarga atmosférica na linha telefônica.

- O limpador de pára-brisa do automóvel é acionado quando este passa pela Avenida Paulista (SP)
- O aparelho de eletrocardiograma de um hospital capta um canal de TV em sua tela.
- Um helicóptero perde o controle quando voa muito perto de uma torre de rádio.

Além destes, existem outros efeitos imprevisíveis causados por fontes dificilmente identificáveis. Nas últimas décadas assistiu-se a uma preocupação crescente relativa a este tema, comprovada pela edição de publicações e normas técnicas e mais recentemente através dos requisitos das Diretivas Comunitárias Europeias relacionadas à EMC. Atualmente o tema EMC relaciona-se com a medição e a definição de limites para as várias perturbações geradas pelo aparelho 'perturbador', por um lado, e com a influência dessas perturbações sobre o aparelho 'perturbado', por outro.

Em particular, a indústria automotiva vem demonstrando interesse no tema devido a vários casos relatados de funcionamento irregular de dispositivos eletrônicos presentes nos veículos.

Atualmente, muitos países já exigem certificados de conformidade com as normas estabelecidas como, por exemplo, o mercado europeu que adotou a Diretiva CEM 89/336/EEC e a marca CE ou os Estados Unidos que exigem conformidade dos produtos importados com as normas da FCC (*Federal Communication Commission*).

A Blindagem Eletromagnética (EMS) está relacionada à imunidade, ou seja, à característica de um dispositivo, equipamento ou sistema operar sem degradação na presença de um distúrbio eletromagnético.

A avaliação da eficiência da blindagem eletromagnética de um dado sistema é realizada num ambiente eletromagnético controlado. Para tal propósito, são utilizadas normalmente as câmaras anecóicas, cujo interior é construído de modo não permitir o ingresso e fuga de campos magnéticos, dentro da frequência de prova. Além disso, as paredes internas da câmara possuem uma configuração que reduzem a reflexão do campo gerado, simulando assim, o teste realizado em campo aberto.

No caso específico da indústria automobilística, os componentes a serem analisados são introduzidos no interior das câmaras anecóicas ou mesmo das semi-anecóicas. Uma fonte de emissão de radio-freqüência é posicionada a uma distância do objeto de prova, cuja faixa de freqüência está entre 200MHz e 18GHz. Os componentes são então avaliados observando eventuais disfunções.

Como visto, as ondas eletromagnéticas são constituídas de oscilações de campos elétricos e magnéticos, separados por ângulos retos entre si propagando na mesma direção também perpendicular aos campos.

A relação ente as magnitudes dos campos elétrico (E) e magnético (H) é chamada impedância de onda, Z e possui unidade de resistência elétrica (Ω). Para regiões perto da fonte, as propriedades da radiação são determinadas pelas características da fonte. Longe da fonte, as propriedades da radiação dependem principalmente do meio através do qual a onda está propagando. Desta forma, divide-se o espaço circundante de uma fonte de radiação em campo próximo e campo afastado. O limite entre as regiões é dado por $\lambda/2\pi$.

No caso de campos afastados a impedância de onda para o espaço livre (Z_0) é constante e igual a 377Ω .

Para campos próximos, a impedância é determinada pelas características da onda e pela distância em relação à fonte. Se a fonte possui uma predominância de corrente em relação à tensão, a relação E/H é menor que 377Ω . Da mesma forma, se a tensão é elevada e a corrente é baixa, a impedância é alta, maior que 377Ω , ou seja, o campo é predominantemente elétrico.

No caso de radiação de impedância alta, à medida que se afasta da fonte, o campo elétrico reduz a intensidade de maneira mais significativa em relação ao campo magnético. Dentro do campo próximo a atenuação do campo elétrico é proporcional a $1/r^3$, enquanto que o campo magnético reduz a uma taxa relativa a $1/r^2$. Assim a impedância de uma radiação eletromagnética decresce com o aumento da distância em relação à fonte de forma assintótica, aproximando-se de Z_0 .

No caso de radiação de impedância baixa, ou seja, predominantemente magnética, as diferenças nas taxas de atenuação ocorrem de maneira inversa àquela mostrada no caso de radiação de impedância alta. Porém, da mesma forma, o valor da razão E/H tende a Z_0 para distâncias acima de $\lambda/2\pi$.

Na região de campo afastado tanto o campo elétrico quanto o campo magnético atenuam-se a uma taxa relativa a $1/r$.

Blindagem Eletromagnética

A blindagem eletromagnética significa o posicionamento de uma barreira entre a fonte de campo e o componente ou sistema que se interessa proteger.

A eficiência de blindagem (SE) é definida pela redução dos campos elétricos e magnéticos e é influenciada de maneira independente pela característica tanto da radiação aplicada quanto do material de barreira⁽¹²⁾. No caso de radiação de baixas frequências, a intensidade da impedância torna-se de fundamental importância.

A eficiência de blindagem pode ser expressa em percentual ou em dB (decibéis) em termos de campo elétrico como:

$$SE = 20 \log \left(\frac{E_0}{E_1} \right) \quad 3.22$$

E em relação a campo magnético:

$$SE = 20 \log \left(\frac{H_0}{H_1} \right) \quad 3.23$$

Os índices 0 e 1 referem-se aos campos incidentes e transmitidos, respectivamente e SE, neste caso, é expressa em dB.

O desempenho da blindagem pode ser expresso pelo somatório de três elementos: reflexão R, absorção (A) e reflexões secundárias ou múltiplas ou internas (B). Ou seja,

$$SE = A + R + B \quad 3.24$$

De forma prática, as reflexões secundárias apenas possuem magnitudes significativas para absorções com valores abaixo de 10dB. No caso de ondas planas, ou seja, para regiões de campo afastado, pode-se utilizar como referência apenas o campo elétrico ou o campo magnético, visto que a relação entre eles é constante.

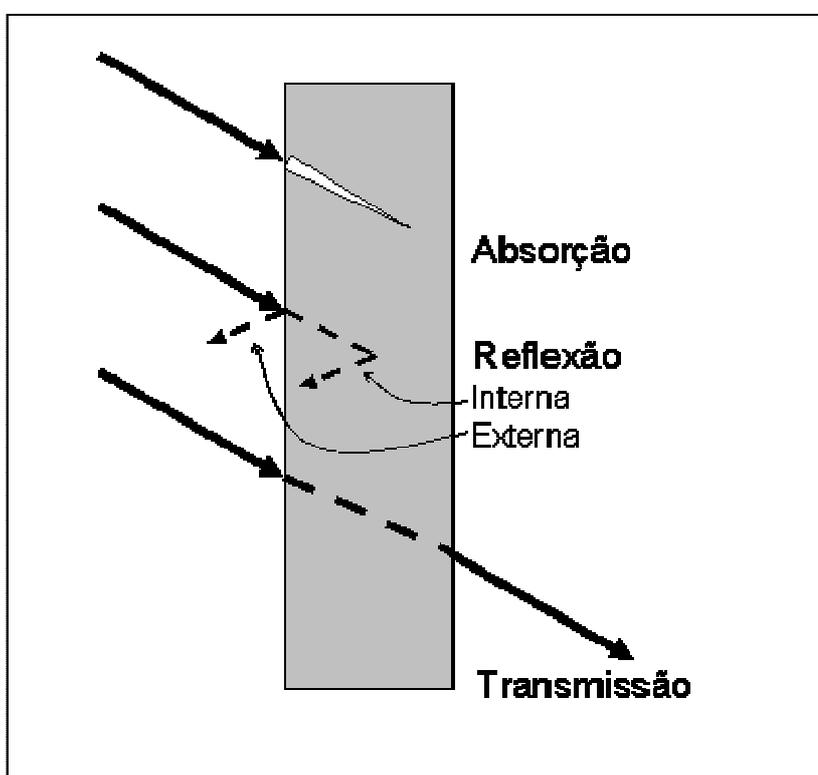


Figura 3.5 – Fenômenos associados à blindagem eletromagnética

Absorção

A absorção consiste na conversão das ondas eletromagnéticas em calor como, por exemplo, os alimentos dentro de um forno de micro-ondas. Alguns materiais podem ser projetados para absorver a energia da onda eletromagnética em faixas específicas de frequência. Isto permite que certos materiais sejam usados como filtros passivos pelo uso de pacotes de aditivos apropriados.

Exceto pelo vácuo perfeito, existirão sempre perdas de sinal quando ondas eletromagnéticas são transportadas através de um meio. Esta perda é devida à combinação de reflexão e absorção do sinal.

A absorção é uma função das propriedades dielétricas e/ou magnéticas do material. Uma alta constante dielétrica e/ou fator de dissipação resultará numa maior absorção de campos magnéticos. O produto combinado destes dois componentes é conhecido como fator de perda. O fator de perda é um indicador da quantidade de energia do sinal que é absorvida e convertida em calor.

A absorção não está relacionada com a natureza do campo nem tampouco com a região do campo em estudo. O decaimento exponencial da amplitude de uma onda eletromagnética que atravessa um meio pode ser atribuído às correntes induzidas no material que produzem perdas ôhmicas. A atenuação do campo pode ser expressa por^(13, 14):

$$A = \frac{1}{e^{\frac{-t}{\delta}}} \quad 3.25$$

Onde t é a espessura do material de blindagem e δ é a profundidade de penetração e é definido por:

$$\delta = \frac{0,06609}{\sqrt{f\mu_r\sigma_r}} \quad 3.26$$

Onde f representa a frequência da radiação, μ_r é a permeabilidade magnética do material relativa ao vácuo e σ_r a condutividade elétrica do material relativa ao cobre.

Assim, nota-se que quanto maior os valores da permeabilidade magnética e da condutividade elétrica, maior será a capacidade de absorver a radiação eletromagnética.

Reflexão

Uma radiação eletromagnética sofrerá reflexão sempre que mudar de meio de propagação, ou seja, quando for alterado os valores de impedância dos meios. A perda por reflexão na interface dos dois meios está relacionada com a diferença das impedâncias características e pode ser escrito de forma geral como^(13, 14):

$$R = \frac{(Z_{A,B} + Z_m)^2}{4Z_{A,B}Z_m} \quad 3.27$$

Onde os índices A e B referem-se às impedâncias de onda no espaço livre para campos de alta e baixa impedância, respectivamente, e Z_m simboliza a impedância do material de blindagem. Desta forma a reflexão é influenciada pela característica do campo incidente e pela região (campo próximo ou distante).

A impedância de materiais condutores pode se expressa por:

$$Z_m = \frac{\sqrt{2}}{\sigma\delta} \quad .28$$

Onde σ é a condutividade elétrica expressa em S/m e δ a profundidade de penetração definida na equação 3.26.

A impedância da onda incidente é expressa da seguinte forma, em função de sua característica:

$$Z_A = \frac{1}{2\pi\epsilon fD} \quad 3.29$$

$$Z_B = 2\pi\mu fD \quad 3.30$$

Onde ϵ e μ são a permissividade elétrica em F/m e a permeabilidade magnética em H/m, respectivamente.

Para região de campo próximo, as perdas por reflexão aumentam com o aumento da permeabilidade magnética no caso de fontes de baixa impedância e de modo inverso no caso de fontes de alta impedância.

Para região de campo distante, o tipo de fonte não influenciará na reflexão que será maior quanto menor for a permeabilidade magnética.

Para ambas as regiões, as perdas por reflexão serão maiores quanto maior for a condutividade elétrica.

Reflexões Múltiplas

As reflexões múltiplas podem ser significativas em materiais de pequena espessura e matematicamente pode ser expresso por^(13, 14):

$$B = \left| 1 - e^{-\frac{2t}{\delta}(1+j)} \right| \quad 3.31$$

Desempenho dos Metais como Barreira

As equações mostradas anteriormente para a predição da blindagem eletromagnética aplicam-se com restrições para materiais não homogêneos como, por exemplo, tintas condutivas e outros revestimentos. Exceto para baixas frequências, as equações não se aplicam para componentes com pequenas aberturas como telas, malhas e tecidos metalizados.

A tabela III.2 lista os valores de condutividade elétrica e permeabilidade magnética relativa ao cobre para vários metais homogêneos. A quarta coluna mostra a raiz quadrada do produto destas duas características a qual está associada ao fator de absorção na blindagem. Os materiais magnéticos, que possuem valores de permeabilidade (μ_r) maior que 1, apresentam boa capacidade de absorção de campos eletromagnéticos em baixas frequências (em torno de 10kHz). Porém, como a permeabilidade magnética decresce com o aumento da frequência, esta situação não prevalece para altos valores de frequência (acima de 100kHz), ou seja, para

altos valores de frequência, os materiais não magnéticos (μ_r menor que 2) possuem melhor desempenho na absorção⁽¹⁵⁾.

Para materiais com baixa espessura, ou seja, materiais que apresentam a razão entre a espessura (t) e profundidade de penetração (δ , equação 3.26) menor que 1, a fator de perda por absorção pode ser desprezado em comparação aos outros fatores.

A quinta coluna da Tabela III.2 mostra a raiz quadrada da razão entre a condutividade elétrica e a permeabilidade magnética, sendo que este valor está associado à perda por reflexão. Assim, no caso de filmes de baixa espessura, o fator de perda por reflexão torna-se primordial na análise global da blindagem e, portanto, materiais não magnéticos que possuem elevados valores de condutividade elétrica possuem melhor desempenho.

No caso de revestimentos condutivos usados como blindagem eletromagnética em substratos dielétricos, como por exemplo, polímeros, onde a espessura é medida em escala nanométrica, materiais com característica similares ao ouro podem desempenhar um importante papel⁽¹⁵⁾.

Tabela III.2 – Condutividade elétrica e permeabilidade magnética relativas ao cobre de alguns metais e ligas⁽⁷⁾

Metal	Condutividade Relativa (σ_r)	Permeabilidade Relativa (μ_r)	$\sqrt{\sigma_r \mu_r}$	$\sqrt{\frac{\sigma_r}{\mu_r}}$
Prata	1,064	1	1,03	1,032
Cobre	1	1	1,00	1,000
Ouro	0,7	1	0,84	0,837
Cromo	0,664	1	0,81	0,815
Alumínio	0,63	1	0,79	0,794
Alumínio temperado	0,4	1	0,63	0,632
Bronze (91% Cu)	0,47	1	0,69	0,686
Bronze (66% Cu)	0,35	1	0,59	0,592
Magnésio	0,38	1	0,62	0,616
Zinco	0,305	1	0,55	0,552
Tungstênio	0,314	1	0,56	0,560
Berílio	0,33	1	0,57	0,574
Cádmio	0,232	1	0,48	0,482
Platina	0,17	1	0,41	0,412
Chumbo	0,079	1	0,28	0,281
Manganês	0,039	1	0,20	0,197
Titânio	0,036	1	0,19	0,190
Mercúrio	0,018	1	0,13	0,134
Supermalloy	0,023	100.000	47,96	0,000
78 Permalloy	0,108	8.000	29,39	0,004
Ferro puro	0,17	5.000	29,15	0,006
Mumetal	0,0289	20.000	24,04	0,001
Aço silício laminado a quente	0,0384	1.500	7,59	0,005
Hiperco	0,69	650	21,18	0,033
Monimax	0,0216	2.000	6,57	0,003
Liga ferro-níquel 50%	0,0384	1.000	6,20	0,006
Ferro comercial (99,8%)	0,17	200	5,83	0,029
Aço laminado a frio	0,17	180	5,53	0,031
Nickel	0,23	200	6,78	0,034
Aço inox	0,02	200	2,00	0,010

Métodos de Caracterização da Blindagem Eletromagnética

Vários métodos para caracterizar o desempenho de materiais na blindagem eletromagnética têm sido desenvolvidos e pode-se citar⁽¹⁵⁾: (1) MIL-STD-285, (2) Suporte Coaxial, (3) Câmara Dupla e (4) Célula Dupla TEM.

1- MIL-STD-285

Este método utiliza duas antenas seja magnética ou elétrica como mostrado na figura 3.6. Duas medidas são realizadas, uma com e outra sem a barreira em teste. A blindagem é definida o aumento em dB da atenuação na antena receptora em relação à medida sem a barreira e com as antenas nas mesmas posições.

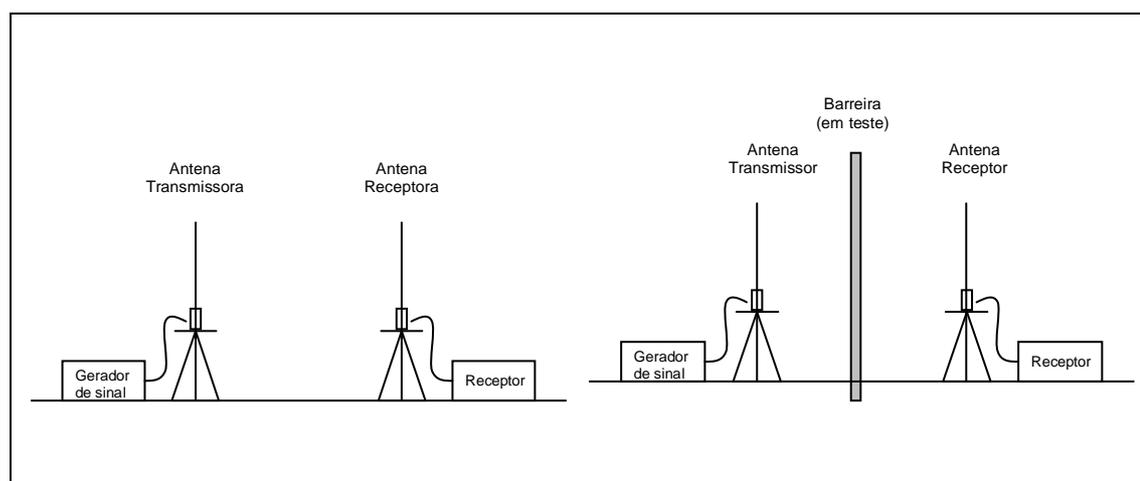


Figura 3.6 – Esquema de montagem para método MIL-STD-285 para medidas de atenuação de campos⁽¹⁵⁾

2- Suporte Coaxial

Este método é recomendado pela norma E7-83 da ASTM e tem como objetivo testar recobrimentos condutivos, materiais compósitos plásticos reforçados com materiais condutivos. Uma vez estabilizada a impedância numa linha coaxial, o método cria uma situação de onda plana.

O método é basicamente uma medida da perda por substituição. Uma medida é realizada com o suporte vazio e outra com a amostra de formato padronizado

inserida na seção da flange do suporte como mostrado na figura 3.7. Desta forma, a amostra introduz uma alteração na impedância do sistema que será usada no cálculo da blindagem efetuada pelo material⁽¹⁵⁾.

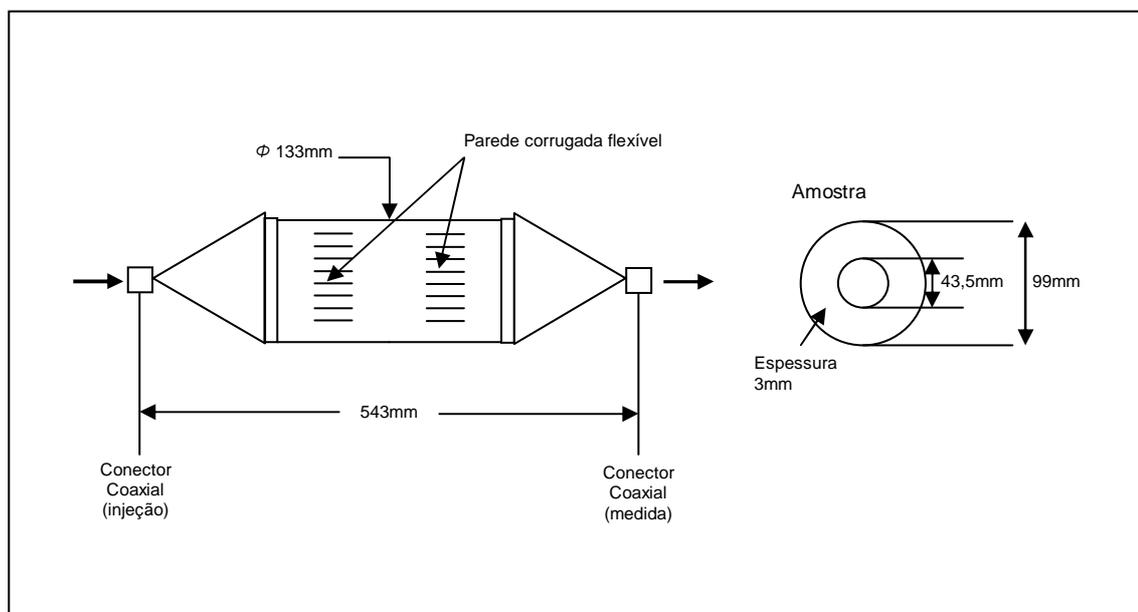


Figura 3.7 – Esquema de montagem para método Suporte Coaxial para medidas de atenuação de campos⁽¹⁵⁾

3- Câmara Dupla

Este método permite uma avaliação rápida da blindagem para campos próximos e é descrito pela norma ASTM E7-38. Uma vez que o resultado depende do tamanho da câmara, esta é então padronizada em suas dimensões a fim de garantir a reprodutibilidade dos ensaios. Da mesma forma que o Método do Suporte Coaxial, este método leva em consideração as medidas do sinal do gerador e de um analisador de espectro.

4- Célula Dupla TEM.

A célula TEM é uma câmara retangular desenvolvida para avaliar a performance de compatibilidade eletromagnética de equipamentos. Esta célula converte uma diferença de potencial em campo de onda plana e vice-versa. Uma vez que a câmara é um transdutor de duas vias, assume-se que as duas células, quando acopladas por uma abertura comum, podem ser usadas para mensurar que valor de campo escapa

para a segunda célula, através da abertura. Se um material ou componente é colocado na abertura, o campo recebido é atenuado. A figura 3.8 mostra o ensaio de forma esquemática.

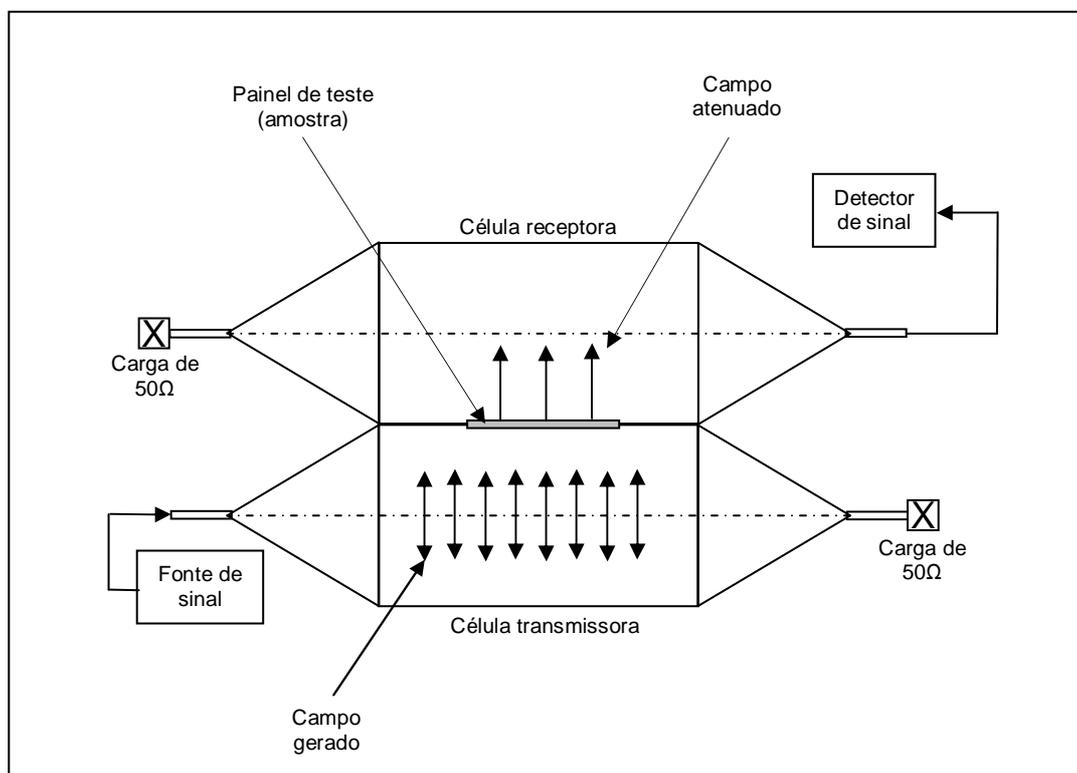


Figura 3.8- Esquema de montagem para método Célula Dupla TEM para medidas de atenuação de campos⁽¹⁵⁾

Câmara Anecóica

As medidas das propriedades de barreira eletromagnética dos materiais devem ser realizadas na ausência de interferências externas, de modo que forneça resultados confiáveis da propriedade medida. O ambiente desenvolvido para esta finalidade é a câmara anecóica⁽⁹⁾.

Estas estruturas são construídas de tal forma que os campos eletromagnéticos gerados no seu interior não sejam influenciados pelos campos gerados fora dela. A suas paredes devem ser perfeitamente absorventes e são geralmente construídas por três camadas:

- A camada mais interna é construída com material de alta absorção, normalmente a base de polímeros e em forma de cone. Os absorvedores são posicionados nas paredes, teto e chão (se necessário), e convertem a energia eletromagnética em calor, reduzindo, assim, as reflexões indesejáveis (ecos) no interior da câmara.
- A segunda camada por um material de alta condutividade elétrica, usualmente metálico, com a finalidade de blindar os campos elétricos.
- A terceira e última camada é constituída de um filme fino de material ferromagnético a fim de produzir uma boa barreira aos campos magnéticos.

3.2 Polímeros Condutores

3.2.1- Classificação dos Materiais Plásticos

Polímeros sintéticos são compostos orgânicos de alta massa molecular, resultantes de reações químicas de polimerização. São macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores denominadas de monômeros. O número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula é chamado grau de polimerização. A reação de polimerização caracteriza-se pela formação de ligações covalentes entre as moléculas menores (meros) para formar cadeias longas, mais ou menos ramificadas com a mesma composição centesimal. Tais moléculas podem formar-se por reação em cadeia ou por meio de reações de poliadição ou policondensação. A polimerização pode ser reversível ou não e pode ser espontânea ou provocada por calor ou reagentes.

Os plásticos (polímeros para aplicações em engenharia) podem ser classificados, segundo suas características de processamento em termoplásticos e termofixos. Os primeiros, sob a ação de calor, podem ser moldados por amolecimento e recompõem as propriedades originais quando resfriados. De forma contrária, os termofixos não se fundem e, uma vez moldados, não oferecem condições para a reciclagem.

De forma geral, as resinas termoplásticas podem ser classificadas em três principais áreas de aplicações denominadas como de uso geral, de engenharia e de uso especial. A Tabela III.3 apresenta a classificação geral dos principais termoplásticos de interesse comercial.

Os “plásticos de uso geral” ou “plásticos de primeira necessidade” são consumidos em larga escala e caracterizados pelo baixo custo da resina, facilidade no processamento e empregado em aplicações que não requerem, em geral, excelentes propriedades mecânicas e químicas.

Tabela III.3 - Classificação geral dos principais termoplásticos de interesse comercial

TERMOPLÁSTICOS		
Uso Geral	Uso de Engenharia	Uso Especial
Poliétileno de Baixa Densidade (LDPE)	Nailons (PA 6, PA66)	Polieter-eter-cetona (PEEK)
Poliétileno de Alta Densidade (HDPE)	Policarbonato (PC)	Polieterimida (PEI)
Polipropileno (PP)	Polioxifenileno (PPO)	Poliamidaimida (PAI)
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	Poliacetal (POM)	Cristais Líquidos (LCP)
Poli(metacrilato de metila) (PMMA)	Poliétileno Tereftalato (PET)	Politetrafluoroetileno (PTFE)
Poliestireno (PS)	Polibutileno Tereftalato (PBT)	Polissulfonas (PSF)
Poliestireno de alto impacto (HIPS)		

Os termoplásticos de engenharia são classificados como sendo plásticos de alto desempenho e caracterizados por um adequado balanço das principais propriedades físicas, mecânicas e químicas de interesse para aplicações de engenharia. Os “plásticos de uso especial” foram desenvolvidos especialmente para atender requisitos específicos de serviço, normalmente a manutenção de propriedades mecânicas a temperaturas elevadas de serviço acima de 150°C.

Poli(álcool vinílico) PVA

A fórmula química do poli(álcool vinílico) (ou álcool polivinílico) é comumente representada por $-\text{CH}_2\text{CHOH}(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$ onde n indica grau de polimerização da molécula ⁽¹⁶⁾.

Poli(álcool vinílico) é sintetizado pela hidrólise de poli(vinil acetato) (PVAc) por meio da reação de uma solução alcoólica de ácido ou álcali aquoso (figura 3.9). Etanol ou metanol podem ser usados neste processo de alcoólise⁽¹⁷⁾. O PVA não é sintetizado por polimerização por adição, uma vez que o monômero é sujeito a tautomerismo ceto-enólico, conforme mostra figura 3.10.

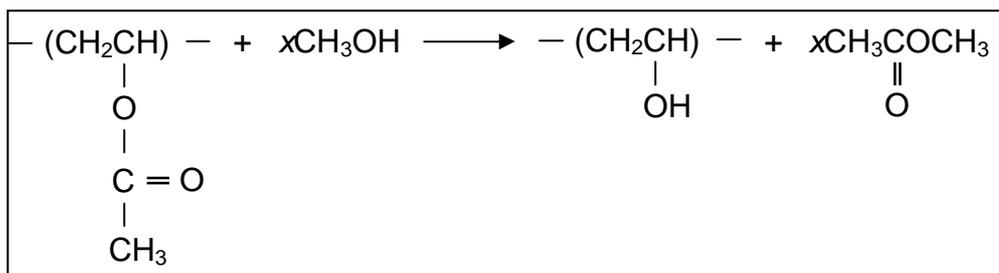


Figura 3.9 – Reação de síntese do poli(álcool vinílico)

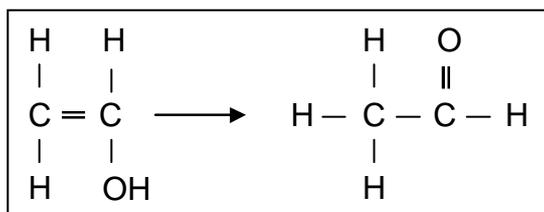


Figura 3.10 – Tautomerismo ceto-enólico do ácido vinílico

O PVA é apresentado comercialmente na forma de um pó branco apresentando densidade entre 1,25 e 1,35 g/ml e massa molar entre 4.000 e 13.000g/mol. O polímero é amorfo e não se funde como os termoplásticos, mas se decompõe por meio da perda de moléculas de água a partir de duas hidroxilas adjacentes a temperaturas acima de 150°C. Conseqüentemente, são formadas ligações duplas na cadeia⁽¹⁷⁾.

A principal característica do polímero é a solubilidade em água e insolubilidade em solventes comuns como, por exemplo, benzeno, tolueno, acetato de etila, acetato de butila, éter etílico e outros. Partindo de soluções aquosas de PVA e sucessiva evaporação, obtém uma película elástica, transparente, tenaz, estável á luz, ao calor e ao frio, além de elevada impermeabilidade a vários gases⁽¹⁶⁾. O PVA, dada a sua solubilidade em água e seu alto poder adesivo, encontra aplicações em numerosos setores industriais, principalmente industriais.

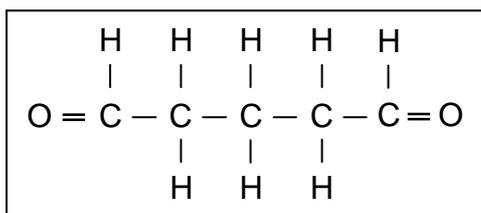


Figura 3.12 – Fórmula estrutural do glutaraldeído

Estudos mostram a eficiência do uso do glutaraldeído como agente de formação de ligações cruzadas em polímeros como o PVA e o poli(etileno glicol) (PEG)⁽¹⁸⁾. Análises de espectroscopia de infra-vermelho (FTIR) são importantes ferramentas para caracterizar a reticulação do PVA em blendas com outros polímeros, como por exemplo, a polianilina⁽¹⁹⁾.

A figura 3.13 mostra a reação de formação de ligações cruzadas no poli(álcool vinílico) quando se usa o glutaraldeído como agente de reticulação.

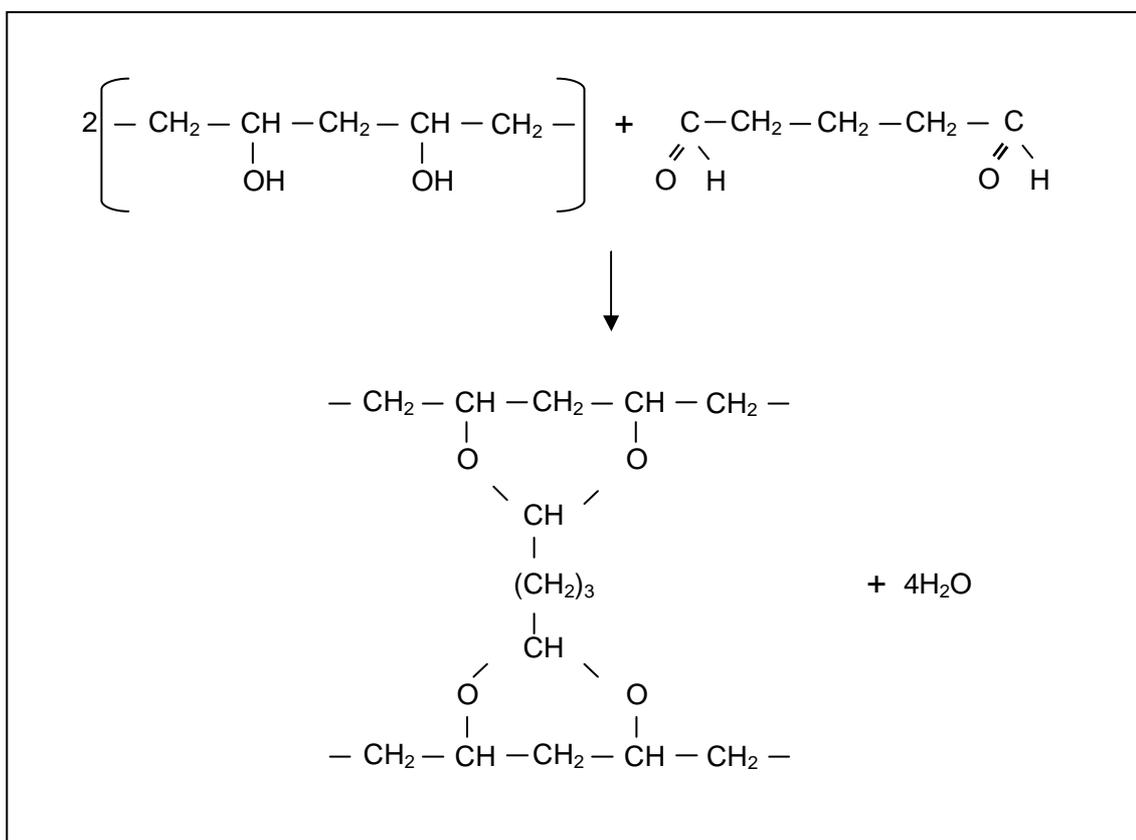


Figura 3.13 – Reação de formação de ligações cruzadas no poli(álcool vinílico) usando glutaraldeído como agente de reticulação.

3.2.2 - Condução Elétrica em Polímeros

Vários polímeros condutores de eletricidade são atualmente empregados como agentes de dissipação de cargas elétricas estáticas, barreiras e absorvedores de radiação eletromagnética, além de sensores⁽²⁰⁾. Estes materiais são preparados a partir de inclusão de substâncias condutoras inorgânicas, como por exemplos, negro-de-fumo, fibras de carbono, fibras de níquel, fibras de aço inox, poliacrilonitrila, pós metálicos, dentre outros. Neste caso, estes materiais são denominados polímeros condutores extrínsecos. Porém, a desvantagem em utilizá-los está ligada à alta massa específica e a redução de algumas características mecânicas dos polímeros isolantes de base.

Uma das principais vantagens tecnológicas na especificação de polímeros em detrimento de outros materiais sintéticos é, sem dúvida, a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos. Porém, na década de 70, o físico Alan J. Heeger e os químicos Alan G. Mac Diarmid e Hideki Shirakawa trabalharam na descoberta e desenvolvimento das propriedades condutoras de certos polímeros, levando-os a receberem o Prêmio Nobel de Química em 2000. Durante os primeiros estudos, notou-se que a condutividade elétrica do poliacetileno poderia ser aumentada em 10 ordens de grandeza por meio de sua oxidação com halogênios.

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP) têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores desde a sua descoberta, tanto pela importância científica no entendimento desse novo fenômeno, como pelo seu potencial em diversas aplicações tecnológicas. Estes materiais podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e/ou mecânico semelhantes ao de semicondutores inorgânicos ou mesmo ao de metais. Esta nova classe de materiais é também classificada por muitos autores como “metais sintéticos” ou “metais orgânicos”.

O início dos estudos a respeito desta nova classe de materiais data dos anos 1960 quando Pohl, Katon e colaboradores sintetizaram e caracterizaram pela primeira vez polímeros semicondutores e conjugados⁽²¹⁾. Estudos realizados por Shirakawa e colaboradores⁽²²⁾ em 1974 foram os primeiros relatos de polímeros altamente

condutores. Tratava-se da produção de filmes de poliacetileno expostos a vapor de iodo que elevou a condutividade elétrica em 3 ordens de grandeza.

Vários polímeros condutores foram estudados antes das descobertas de Shirakawa, seja no seu estado isolante ou semicondutor, porém não despertavam interesse científico ou comercial. As primeiras pesquisas com esta nova classe de materiais se concentravam principalmente sobre o poliacetileno, entretanto, devido às suas características de instabilidade térmica e química, os estudos atuais estão voltados à polianilina (PAni), ao polipirrol (PPY) e ao politiofeno (PT)⁽²³⁾. A figura 3.14 mostra a estrutura de alguns dos polímeros condutores mais estudados.

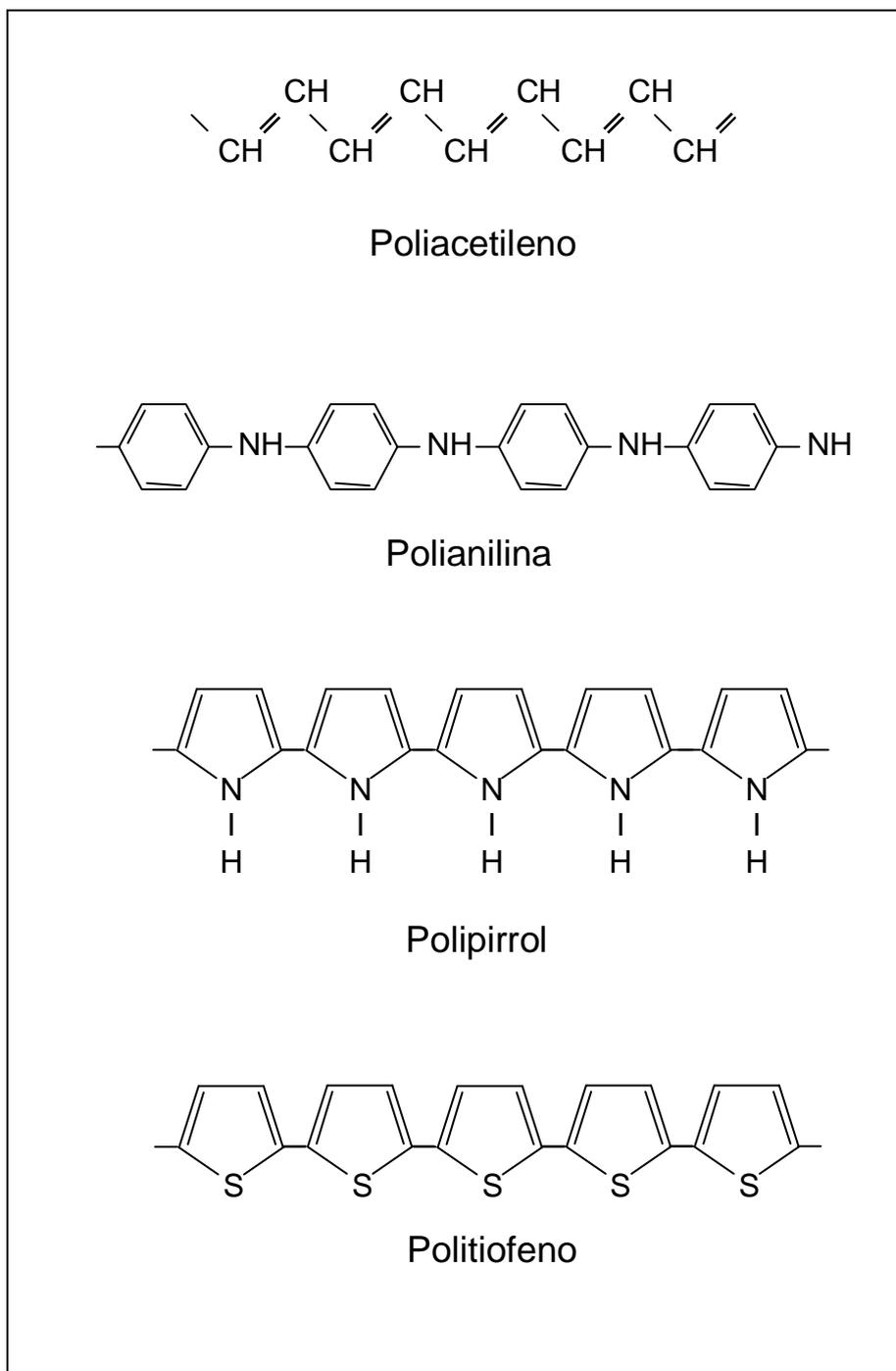


Figura 3.14 - Estrutura dos principais polímeros condutores

A estrutura essencial característica dos polímeros condutores é seu sistema de ligações duplas alternadas que se estende ao longo de um grande número de unidades repetitivas (meros). Polímeros que possuem ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia principal, apresentam elétrons π que se deslocam ao

longo da mesma, sendo conhecidos como polímeros conjugados. Os elétrons π podem ser removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem que ocorra a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Estes materiais podem ser oxidados ou reduzidos através do emprego de agentes de transferência de cargas (dopantes), resultando na obtenção de polímeros condutores. Este processo, por analogia aos semicondutores inorgânicos, é denominado dopagem. Em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material, porém no caso dos polímeros as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas vizinhanças⁽²⁴⁾. Desta forma, um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido.

Os dopantes promovem a oxidação por meio de agentes aceptores de elétrons ou a redução pelo emprego de doadores de elétrons e, desta forma, convertem um polímero isolante em condutor. A oxidação ou redução da cadeia resulta na formação de um complexo de transferência de carga (CTC), que orienta os contra-íons (Cl^- , NO_3^- , etc.) ao longo da cadeia polimérica. Dentre os vários métodos para se criar estados excitados, a dopagem química tem sido amplamente utilizada para os polímeros conjugados.

A condução da corrente elétrica, isto é, o transporte de elétrons ao longo do esqueleto polimérico decorrente da excitação eletrônica do sistema π conjugado, confere uma maior rigidez à cadeia, baixa solubilidade e elevadas temperaturas de fusão.

Um fator importante do ponto de vista químico considera que um aumento da condutividade eletrônica é obtido com um aumento do ordenamento molecular do polímero. Este ordenamento pode ser alcançado por estiramento ou cristalização das cadeias do material. Polímeros mais ordenados contêm poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica.

Como mostrado nas figuras 3.3 e 3.4, o modelo de bandas de energia é constituído de bandas de valência (BV) e bandas de condução. A largura da banda proibida, denominada Band Gap entre BV e BC, determina as propriedades intrínsecas do material. A figura 3.15 representa as diferenças relativas do Band Gap para materiais

isolantes que possuem *gap* de energia superior a 3eV, semicondutores com valores próximos a 1eV e condutores onde a banda de energia não se encontra completamente preenchida.

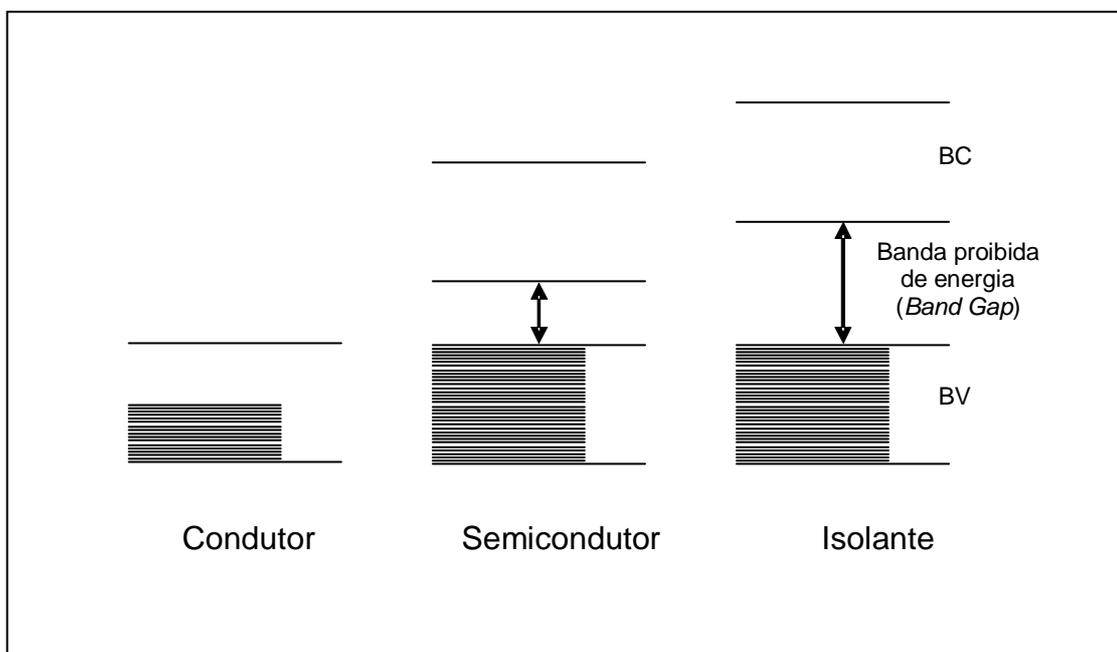


Figura 3.15 – Classificação dos materiais segundo a diferença de energia entre BV e BC (*Band Gap*)

A instalação de alguns ânions na cadeia polimérica acarreta na deformação da rede e, conseqüentemente, na mudança da característica do polímero de isolante a semicondutor. Esse ânion interage com as estruturas químicas provocando um novo equilíbrio eletrônico devido a essas distorções, refletindo assim na alteração do *gap* entre BV e BC. Ou seja, uma distorção localizada promove uma distorção no nível de energia produzindo um estado de energia localizado na região do *Band Gap*. O pólaron é uma dessas interações⁽²³⁾.

Os pólarons são interações entre elétrons introduzidos na rede com fônons, que por sua vez, constituem um quantum de vibrações dos elementos dessa rede. Quando um elétron é espalhado, na mudança da sua trajetória, ele pode tanto absorver quanto emitir um fônon. Uma vez que esse fônon pode fazer um par virtual com o

elétron, tem-se então um sistema elétron-fônon de forma semelhante ao sistema elétron-lacuna nos semicondutores, sendo esse denominado pólaron.

Da mesma maneira que na presença de um elétron, a ausência desse leva à distorções e conseqüente mudanças no *Band Gap*. A remoção de dois elétrons dá origem a um bipólaron, deformando ainda mais a cadeia polimérica e alterando também as bandas de energia. Tanto pólarons como bipólarons se propagam ao longo das cadeias funcionando como portadores de cargas. Quando um pólaron se separa dando origem a dois portadores diferentes que migram para pontos distintos, domínios autônomos são formados. Tais domínios são denominados sólitons⁽²³⁾.

Pesquisas têm sido realizadas buscando maior facilidade nas rotas de síntese e processamento dos polímeros condutores. Um dos alvos destas rotas é sintetizar novas estruturas, acrescentando a elas uma maior ordem na morfologia do polímero para que a sua condutividade seja aumentada. Além disso, outros parâmetros como processabilidade, síntese mais fácil e econômica, estabilidade e estrutura tridimensional mais previsível são também objetivos bem desejados nas tentativas de melhorar o desempenho dos polímeros condutores.

Estes materiais podem apresentar condutividade elétrica, quando devidamente tratados, semelhante àquela de alguns metais como, por exemplo, o cobre, ou seja, da ordem de 10^6S.cm^{-1} .

Polianilina

Neste trabalho, a polianilina (PAni) foi estudada como o polímero condutor na blenda com o PVA. A polianilina, apesar de ter sido sintetizada desde 1862 por H. Letherby, é um dos polímeros condutores mais pesquisados atualmente, principalmente devido à estabilidade química, térmica e facilidade e baixo custo da polimerização e da dopagem⁽²¹⁾.

A síntese da polianilina dá-se por meio da oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. A síntese química tem por vantagem a simplicidade e o baixo custo, enquanto que a síntese eletroquímica apresenta-se como um processo mais versátil no que diz respeito às alterações nas propriedades elétricas. A sua estrutura

química na forma não dopada pode ser representada por repetições das unidades oxidadas e reduzidas conforme a figura 3.16, onde que y representa proporção da forma reduzida e, por conseqüência, $y-1$ aquela da forma oxidada.

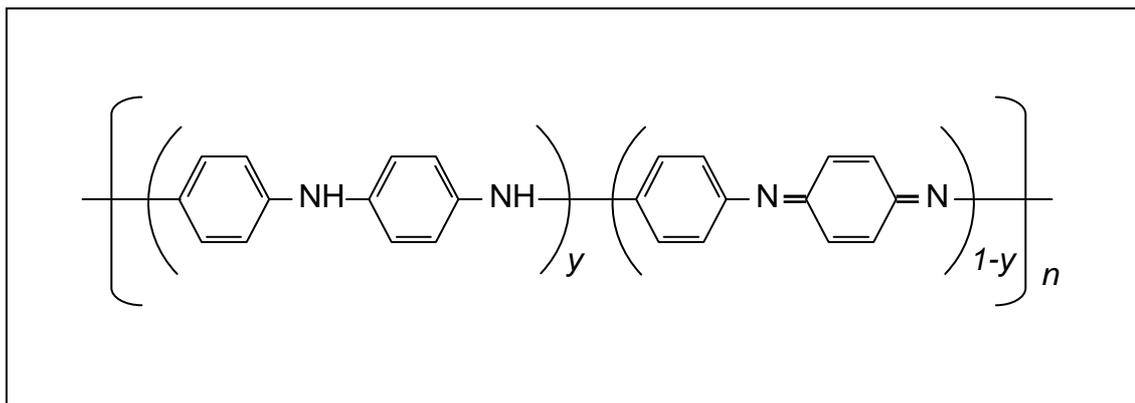


Figura 3.16 - Estrutura da polianilina na forma não dopada

A polianilina apresenta-se usualmente sob três estados bem definidos de oxidação:

- Leucoemeraldina – É a forma totalmente reduzida e por isso não é condutora. Neste caso y assume o valor 1.
- Emeraldina. – É a forma parcialmente condutora da polianilina. Resulta da oxidação da Leucoemeraldina e, em função do grau de oxidação, pode apresentar maior ou menor condutividade. Neste caso y assume o valor menor que 1, porém diferente de 0.
- Pernigranilina – É a forma da polianilina totalmente oxidada, e também não é condutora. O valor de y é 0.

Outras formas em que se apresenta a polianilina são a Protoesmeraldina ($y=0,75$) e a Nigranilina ($y=0,25$).

A Polianilina condutora é usualmente obtida por protonação da forma base Emeraldina. A reação de protonação não muda o número de elétrons na cadeia polimérica. Entretanto, partindo da forma leucoemeraldina da polianilina, pode-se obter a forma sal emeraldina (condutivo) da polianilina por reação de oxidação.

A polimerização da anilina em meio ácido resulta na formação da forma protonada e parcialmente oxidada da polianilina. Durante a polimerização, a propagação da cadeia da polianilina termina com a síntese da sua forma mais condutiva, o estado de oxidação emeraldina, que pode ser convertida em base emeraldina por tratamento com uma solução alcalina, ou por enxágüe com excesso de água.

Heeger e colaboradores estudaram a dopagem da polianilina base emeraldina com ácidos alcançando também maior solubilidade em solventes orgânicos comuns e aumentando a compatibilidade em blendas com polímeros convencionais⁽²⁵⁾. Atualmente usa-se, para protonação da PANi, o ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) ou o ácido canfor sulfônico (CSA).

Estudos de ressonância para magnética eletrônica mostraram que a polianilina com o máximo nível de dopagem é fortemente paramagnética e que a susceptibilidade magnética aumenta linearmente com o grau de protonação⁽²⁶⁾. A figura 3.17 mostra a formação de cátions radicais na poliamida dopada. Os demais polímeros condutores possuem, em geral, íons de carbono, porém o sal emeraldina difere desses apresentando-se como um polímero no qual a carga positiva reside no hidrogênio.

Estudos sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados originando ilhas metálicas envoltas por regiões não protonadas isolantes⁽²⁶⁾.

A aplicação da PANi como filme de recobrimento em aço foi estudada, mostrando uma redução na taxa de corrosão de até 15 vezes quando comparada com o substrato desprotegido. O valor de condutividade elétrica verificado estava entre 0,20 e 0,40S/cm⁽²⁷⁾.

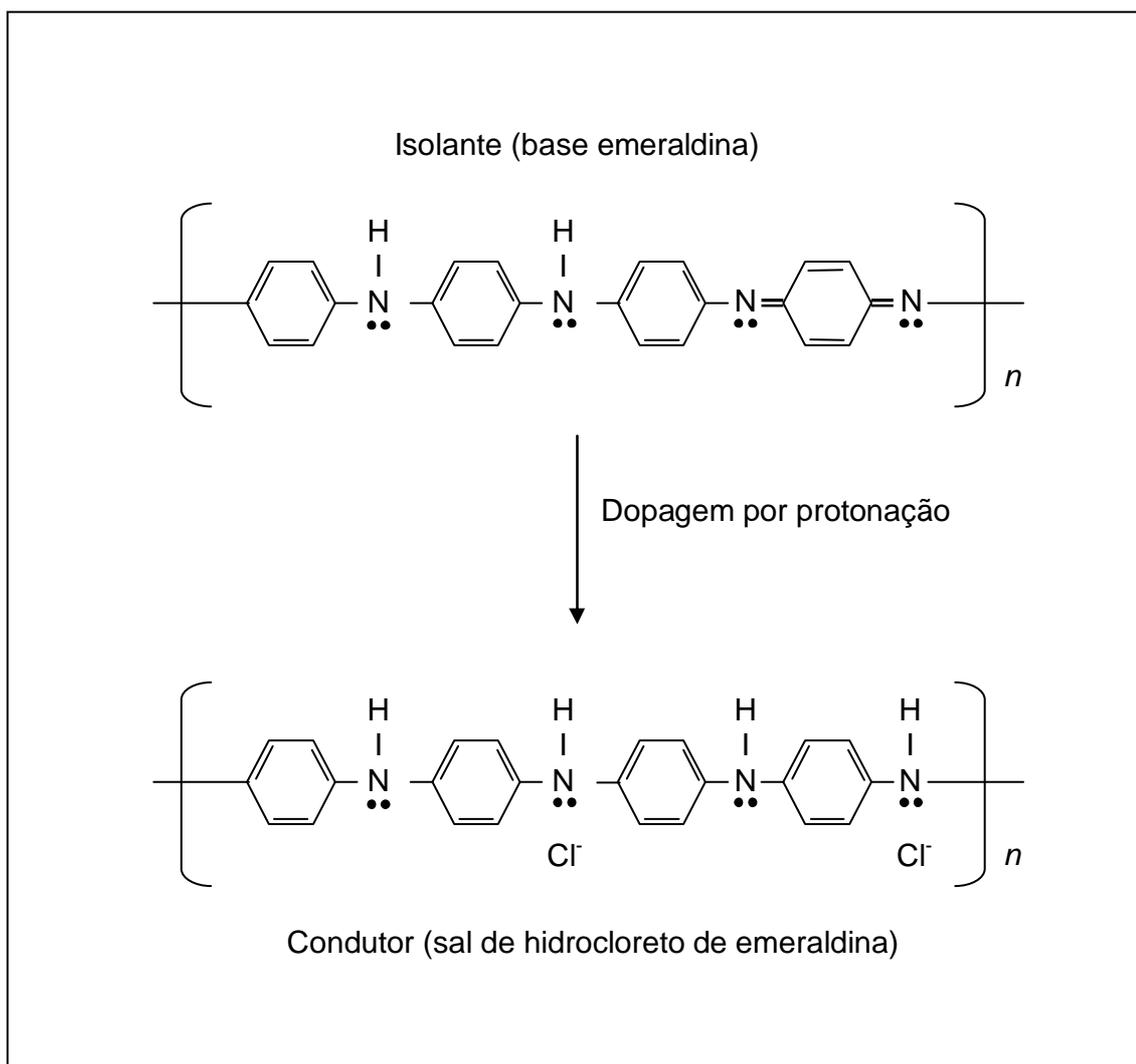


Figura 3.17 – Formação de cátion radical na poliamida dopada.

3.2.3 - Blendas de Polímeros Condutores

Alguns polímeros condutores como, por exemplo, o poliacetileno podem apresentar altos valores de condutividade, igualando-se àqueles do cobre. Porém, a dificuldade do uso em larga escala destes materiais está associada à sua instabilidade térmica e ambiental, além da baixa processabilidade causada pela sua insolubilidade e infusibilidade.

Dentre os polímeros condutores, a polianilina é o material mais explorado devido à sua estabilidade ambiental, facilidade de preparação e possibilidade de controle da condutividade elétrica através do processo de dopagem (protonação). Entretanto, a

rigidez de sua cadeia principal confere uma dificuldade de processamento, pois o polímero na sua forma dopada é insolúvel na maioria dos solventes comuns e suas propriedades mecânicas não são boas para o uso tecnológico.

Estas limitações podem ser contornadas com a utilização de blendas e compósitos de polímeros condutores os quais possuem as características mecânicas da matriz associadas à condutividade de tais materiais. Quando a matriz é um polímero, o sistema formado é denominado de blenda, enquanto que no caso de uma matriz inorgânica (óxidos metálicos, sílica, etc.), o termo é compósito.

A blenda de polianilina com outros polímeros vem sendo alvo de vários estudos nos últimos anos. A baixa miscibilidade das cadeias conjugadas com as matrizes poliméricas, levando a uma grande variedade de morfologias, é, como de se esperar, de grande importância no comportamento físico destes materiais.

Os métodos de produção de blendas de Polianilina se reduzem a dois grupos distintos: a) método sintético baseado na polimerização da anilina na presença de uma matriz polimérica e b) método de mistura (*blending*), mesclando a polianilina previamente preparada com uma matriz polimérica⁽⁶⁾.

Dentre os métodos sintéticos, pode-se citar algumas vias de obtenção de blendas e compósitos de polianilina:

- A polimerização por dispersão da anilina na presença de uma matriz polimérica na fase contínua ou dispersa.
- A polimerização química *in situ* da anilina numa matriz numa solução com uma matriz polimérica.
- A polimerização eletroquímica da anilina numa matriz de cobertura de um anodo.
- A copolimerização da anilina com outros monômeros, resultando na formação de copolímeros solúveis de anilina, os quais se podem considerar como sendo compósitos poliméricos.

No caso dos métodos de mistura (*blending*), destacam-se:

- As soluções de matrizes poliméricas e polianilina substituída.
- As soluções de matrizes poliméricas e polianilina dopada.

- As soluções de polianilina não dopada com polímeros solúveis em solventes ácidos ou amílicos.
- Mistura seca seguida de processamento por fusão, ou seja, uma mistura mecânica de polianilina dopada com polímeros termoplásticos, e posterior moldagem por termoformagem ou extrusão.

Cada um destes métodos tem suas vantagens e limitações. O método sintético é mais recomendado quando é necessário produzir blendas de baixo custo devido ao menor valor comercial da anilina em comparação com a polianilina, ou mesmo quando existe uma necessidade de se formar compostos com condutividade em uma fina camada superficial. Tais compostos são caracterizados por uma alta homogeneidade e uma baixa percolação. Por outro lado, o método de mistura (“blending”) mostra-se mais adequado do ponto de vista tecnológico, uma vez que as blendas possuem mais alta produtividade se comparadas com o método anterior.

Outros autores classificam a síntese de blendas e compósitos de polianilina em síntese química e eletroquímica⁽⁶⁾.

Neste caso, existem várias rotas de síntese de blendas de polianilina pelo método químico, e elas podem ser agrupadas da seguinte forma:

- Polimerização química “in situ”.
- Polimerização por indução.
- Polimerização por dispersão.
- Mistura em solução.
- Mistura seca.
- Processamento por fusão.

Por outro lado, a rota eletroquímica apresenta as seguintes variantes:

- Polimerização potencioestática.
- Polimerização galvanostática.
- Voltametria cíclica.

No mesmo sentido, alguns trabalhos descrevem a elaboração de copolímeros de polímeros condutores com os polímeros ditos convencionais. A inserção de grupos laterais nos anéis aromáticos e no nitrogênio resulta em materiais mais solúveis,

porém com significativa redução na condutividade. Como exemplos de copolimerização da anilina, podemos citar a grafitação da cadeia principal com polietileno glicol ou do poli(ácido acrílico). Além destes, estudos mostram um bom compromisso entre as propriedades elétricas e mecânicas quando são usados segmentos de cadeias de poliuretano como ligações cruzadas interconectando as cadeias principais de polianilina.

Blendas de polianilina dopada com DBSA e poliuretano (PU) foram preparadas onde se alcançou alto valor para constante dielétrica ($\epsilon_r \sim 1120$). Tal propriedade é atribuída ao efeito de polarização gerado pela PANi dentro da matriz de PU⁽²⁸⁾. Essas blendas alcançaram valores de condutividade elétrica superiores a 10^{-2} S/cm, mantendo as características mecânicas originais do poliuretano⁽²⁹⁾.

Reforços de fibra de carbono foram adicionados a blendas de polidimetilsiloxano (PDMS) e polipirrol (PPy) sintetizados por via eletroquímica. Encontraram-se valores de condutividade elétrica entre 2,2 e 4S/cm. Neste caso além da contribuição para o aumento da condutividade, as fibras desempenharam um papel importante na melhoria da resistência mecânica da blenda PDMS/PPy⁽³⁰⁾.

O PPy foi adicionado na forma de cobertura sobre partículas de polipropileno (PP), sendo a blenda produzida posteriormente moldada. A condutividade elétrica, que se mostrou dependente da relação em massa entre o PPy e o PP, alcançou valores máximos de 10^{-3} S/cm. Este valores superam em até sete ordens de grandeza aqueles mensurados em amostras de PP e PPy misturados mecanicamente⁽³¹⁾.

3.3.4 - Polímeros Condutores Usados na Blindagem Eletromagnética

Devido ao fato de possuírem baixa estabilidade térmica e química, os polímeros intrinsecamente condutores (ICP) não são largamente usados na indústria. Por isso, é comum o uso de compósitos de matrizes termoplásticas não condutoras com reforços de negro de fumo, fibra de carbono, fibra de aço inox e fibra de carbono recoberta com níquel. Tais materiais apresentam uma resistividade superficial da ordem de 10^{-2} a 10^1 ohm/m²⁽³²⁾.

Os compostos termoplásticos usados na blindagem eletromagnética oferecem vantagens econômicas, redução de massa, maior resistência à corrosão, maior relação resistência mecânica por massa e flexibilidade de formas se comparados com metais.

A pesar disso, uma série de estudos vem sendo realizada no sentido de proporcionar maior conhecimento a respeito do uso dos ICPs como blindagem eletromagnética bem como viabilizar sua utilização comercial.

Os metais e os materiais recobertos com metais geralmente apresentam uma alta eficiência de blindagem de interferências eletromagnéticas (SE). Entretanto, eles não podem ser usados como absorvedores porque sua reduzida profundidade de penetração (δ) os torna materiais de blindagem principalmente por reflexão superficial. Por outro lado, os polímeros intrinsecamente condutores são capazes tanto de absorver como de refletir tais campos, exibindo significativa vantagem sobre os materiais metálicos.

Devido à sua alta relação entre condutividade elétrica e massa, os ICPs têm despertado interesse em potenciais aplicações de blindagem como recobrimentos de condutores e como absorvedores de micro-ondas de radio-transmissão em aplicações militar e aeroespacial incluindo espionagem. Para tais propósitos a polianilina vem sendo investigada com bons resultados preliminares como blindagem de ondas compreendendo as freqüência X e Ku de radares militares (de 8 a 10GHz)⁽³³⁾.

Algumas pesquisas foram feitas para proporcionar condutividade elétrica às fibras sintéticas, incluindo recobrimentos com materiais condutivos e ICPs com o objetivo de proteção ao corpo humano de eventuais danos causados por irradiação eletromagnética de freqüências específicas. Blendas de polipirrol (PPy) e poli (tereftalato de etileno) (PET) apresentaram alta condutividade elétrica com resistividade volumétrica específica de $0,3\Omega\cdot\text{cm}$ e aproximadamente 35dB de SE para freqüências acima de 1,5GHz^(34,35).

A polianilina, usada em recobrimentos de componentes de vidro e sílica, mostrou uma eficiência de blindagem de 30 a 40dB para freqüências de rádio entre 100MHz e

1GHz. Na região da banda W, ou seja, para frequências na região de 101GHz a atenuação é de 35dB. Na região de micro-ondas, entre 8 e 12GHz estes recobrimentos apresentaram eficiência de blindagem de 3 a 11dB. Estudos de refletância de componentes recobertos por polianilina mostraram que 98% da energia é absorvida na região do UV-visível-NIR e 2% é refletida. No caso de peças recobertas por polipirrol 96% da energia é absorvida enquanto 4% é refletida^(36,37).

A eficiência da blindagem de campos pertos e distantes (onda planas) foi também estudada em filmes de polipirrol com condutividade entre 10^{-2} e 45S/cm usando técnicas aqui descritas no item 3.1.3 como, por exemplo, linha de transmissão coaxial e célula TEM. Tais filmes apresentaram SE acima de 40dB para frequências entre 300MHz e 2GHz. Porém essa eficiência é fortemente influenciada pelo envelhecimento natural do filme durante um período de 2 anos. A temperatura de teste foi um fator de grande influência do SE, ou seja, quando a temperatura aumenta, a condutividade também aumenta e conseqüentemente a eficiência de blindagem eletromagnética cresce⁽³⁸⁾.

Outros estudos mostram, através da manutenção das propriedades elétricas e do desempenho de blindagem de campos eletromagnéticos por longos períodos, que recobrimentos produzidos com polianilina possuem boa estabilidade ambiental. Filmes de PAni dopados com ácido p-tolueno sulfônico e 4-cloro 3-metil fenol tiveram apenas 2% de redução na eficiência de blindagem após um período de três anos de exposição ambiental⁽³⁹⁾.

A flexibilidade química da polianilina, ou seja, a facilidade de formação de blendas com outros polímeros, é também alvo de uma série de trabalhos sobre a capacidade de blindagem da PAni. A adição de 2% de polianilina em compósitos com poliestireno (PS) mostra uma eficiência de blindagem de 58dB para campos magnéticos na faixa de frequência de 101 GHz. Os mesmos resultados, porém com diferentes proporções de polianilina são obtidos para compósitos de PAni em matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA)⁽⁴⁰⁾ e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)⁽⁴¹⁾.

Da mesma forma, a polianilina é capaz de produzir tintas a partir de mistura com poliuretano (PU), formando assim filmes auto-sustentáveis. Neste caso o processo de dopagem da PAni pode afetar de maneira significativa as propriedades reológicas da

resina final, devido às alterações nos valores de viscosidade. Essas tintas absorvem aproximadamente 48% da radiação incidente na faixa de 8 a 21GHz⁽⁴²⁾.

Filmes finos de polianilina dopada com ácido canforsulfônico de espessura entre 1 e 30µm apresentam condutividade elétrica de até 100S/cm. Desta forma, tais filmes são capazes de blindar campos eletromagnéticos de frequência entre 0,1 e 1000MHz com uma eficiência superior a 40dB⁽⁴³⁾.

No caso onde os filmes de PAni são reforçados com metais, fibras de carbono e negro-de-fumo, os filmes obtidos com espessura de 70µm mostraram eficiência de blindagem de até 50dB pra radiações eletromagnéticas com frequências entre 10MHz e 1GHz⁽⁴⁴⁾.

Os materiais poliméricos convencionais, ou seja, não condutores são também alvos de estudos desta natureza. O polipropileno (PP) reforçado com fibras de carbono e negro-de-fumo obtiveram bom desempenho na eficiência de blindagem com redução acima 40dB para concentrações de 35% em peso dos reforços⁽⁴⁵⁾.

3.4. Recobrimentos poliméricos usados da indústria automobilística

Os termos “pintura” e “recobrimento” são freqüentemente usados de modo intercambiável. Recobrimento é uma descrição mais geral de qualquer material que pode ser aplicado como uma camada fina e contínua sobre uma superfície. O termo pintura tem sido tradicionalmente usado para descrever materiais pigmentados distinguindo do termo verniz usado em filmes transparentes. Porém, os processos modernos de pintura incluem sistemas complexos de vários filmes, pigmentados ou não. O objetivo do uso das pinturas ou dos recobrimentos é solucionar problemas estéticos ou protetivos, ou ambos⁽⁴⁶⁾.

Em relação à natureza das tintas, pode-se afirmar que a relação entre o recobrimento e o substrato é extremamente importante, ou seja, as especificações e metodologia para se aplicar uma tinta sobre a madeira são diferentes daquelas sobre um metal. Nota-se que as especificações dos sistemas de recobrimento não são facilmente

alcançáveis utilizando-se de apenas um único material de recobrimento. Tais especificações incluem cor, brilho, opacidade, textura, adesão ao substrato, propriedades mecânica, propriedades físicas, resistência química, proteção à corrosão e durabilidade. As propriedades de cada uma das camadas do sistema freqüentemente são diferentes.

A composição de uma tinta usada na indústria automotiva pode ser indicada na Tabela III.4 onde são indicadas as funções de cada um dos seus principais componentes. Nem todos os sistemas possuem todos os “ingredientes”. As maiores diferenças ocorrem entre os polímeros ou resinas que são usados em tintas formuladas com diferentes propósitos. Isto se deve às diferenças ente os métodos de aplicação e cura, a natureza do substrato e as condições de uso.

Várias naturezas de polímeros são usadas como formadores de filmes dependendo da área de aplicação e podem ser classificados de acordo com a massa molar. Assim uma classe é formada por polímeros de baixa massa molar e que não formam filmes sólidos sem uma posterior reação química⁽⁴⁷⁾. De modo contrário, a segunda classe é formada pelos filmes de alta massa molar que não necessitam de reação química adicional após secagem, como mostrado na tabela III.5.

O PVA, como mostrado anteriormente, não é manufaturado diretamente de seu monômero, uma vez que o álcool vinílico, devido à sua instabilidade, é facilmente convertido em acetaldeído. O poli(álcool vinílico) é obtido por meio da saponificação do acetado de vinila. O PVA é usado como agente de espessamento e como reagente iniciador de filmes de poli(acetado de vinila) pela reação com aldeídos e cetonas.

O poli(vinil formal) é produzido pela reação do formaldeído com o PVA, enquanto que o poli(vinil butiral), que possui maior importância tecnológica, é um subproduto do butiraldeído. Uma vez que o PVA é obtido do poli(vinil acetato), existem grupos éster residuais não saponificados e também grupos hidroxilas. Além do peso molecular, um fator importante na definição das propriedades relacionadas à solubilidade e compatibilidade é a quantidade desses grupos em relação aos grupos acetais formados⁽⁴⁸⁾.

Tabela III.4 – Composição das tintas automotivas

Componentes		Funções típicas	
Tinta	Veículo (fase contínua)	Polímero ou Resina	Responsável pela base do filme, selando e protegendo a superfície onde a tinta é aplicada. Varia em composição química de acordo com o uso final.
		Solvente ou Diluente	O modo pelo qual a tinta deve ser aplicada. Disponível em um grande número de composições.
	Pigmento (fase descontínua)	Aditivos	Funções variadas como, por exemplo, catalisadores, secantes, agentes de fluxo, etc.
		Pigmentos primários (partículas finas orgânicas e inorgânicas)	Responsáveis pela opacidade, cor e outras propriedades óticas e efeitos visuais.
		Pigmentos secundários (grandes partículas inorgânicas)	Usadas para vários propósitos incluindo opacidade e aumento da rugosidade superficial.

Tabela III.5 – Classificação dos polímeros formadores de filme segundo a massa molar

Baixa massa molar	Alta massa molar
Ligantes óleo-resinosos	Nitrocelulose
Alquídicos	Soluções vinílicas
Poliuretanos	Soluções acrílicas
Óleos uretânicos	Polímeros em dispersões não aquosas
Resinas amínicas	PVA
Resinas fenólicas	Acrílico
Resinas epoxídicas	Estireno / Butadieno
Poliésteres insaturados	
Borracha clorada	

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação dos Filmes

4.1.1. Síntese da Polianilina

A polianilina foi sintetizada segundo o protocolo de Mc Diarmid et al. Este método consiste na obtenção da polianilina, utilizando-se um excesso de anilina, onde a razão molar entre o agente oxidante, persulfato de amônio (APS) e a anilina (Ani) foi de 0,85 em massa. A anilina utilizada foi previamente destilada sob vácuo. A reação de síntese é mostrada na figura 4.1. Foi utilizado o ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) com a finalidade de estabilizar o sistema, uma vez que este possui a função de surfactante. O DBSA tem também a função de dopante do polímero condutor. A razão PAni/DBSA utilizada foi de 0,33 em massa.

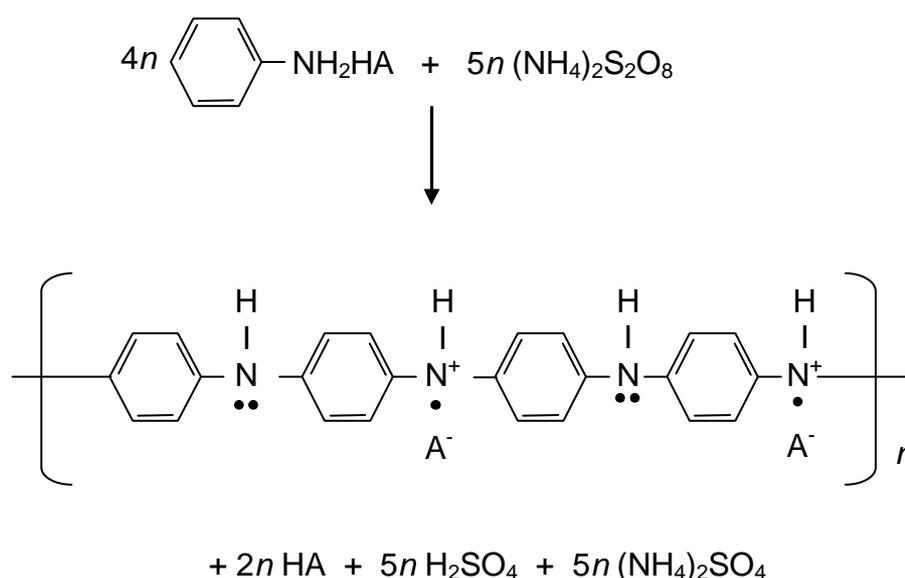


Figura 4.1 – Reação de oxidação da anilina por meio de persulfato de amônio (APS) produzindo polianilina dopada⁽⁴⁹⁾.

Para a preparação das soluções neste trabalho, foram utilizados a anilina 95% A.C.S. da Sigma Aldrich, o persulfato de amônio PA A.C.S. Synth e o ácido

dodecilbenzenossulfônico grau técnico da Pró Química do Brasil. O protocolo de obtenção da PAni com DBSA está descrito no anexo 1.

4.1.2. Síntese da blenda PAni-PVA

Foi criada uma solução aquosa de PVA 5% m/v, sendo que esta apresentou boa estabilidade em função da alta solubilidade do polímero em meio aquoso.

Foi utilizado o poli(álcool vinílico) 98% hidrolisado da Sigma-Aldrich com massa molar média típica que variou entre 9.000 e 130.000g/mol. O protocolo de preparação da solução de PVA está descrito no anexo 2.

Glutaraldeído

Foram preparadas soluções de PVA em glutaraldeído com o objetivo de formar ligações cruzadas no polímero, elevando assim a sua estabilidade. Foram produzidas soluções com concentrações de 25%, 5% e 1% em massa de glutaraldeído em PVA. Apenas a concentração de 0,5% apresentou um filme estável e por isso foi escolhida para a confecção dos filmes utilizados nos ensaios subseqüentes.

Foi utilizado o glutaraldeído P.S. (solução 25% em água) da Vetec.

4.1.3. Formação dos filmes

Filmes para ensaios de condutividade elétrica

Filmes das blendas PAni/PVA foram produzidas por *casting* usando água deionizada como solvente e posteriormente vazadas em moldes de polipropileno. Estes primeiros filmes foram preparados para serem submetidos aos ensaios de condutividade elétrica.

Com a finalidade de estudar os efeitos da massa molar média (M_w) do polímero base, foram utilizadas duas soluções de PVA contendo distintos valores de M_w , 9.000g/mol a 130.000g/mol.

O glutaraldeído (GA) foi adicionado na proporção de 0,5% em massa (em relação ao PVA) após a mistura dos polímeros e mantidos sob agitação magnética por 15 minutos.

Assim, foram obtidas as seguintes amostras em função da relação em massa entre o polímero condutor e o polímero convencional:

- a) Filme 19% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 9.000g/mol)
- b) Filme 48% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 9.000g/mol)
- c) Filme 51% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 9.000g/mol)
- d) Filme 66% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 9.000g/mol)
- e) Filme 14% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 130.000g/mol)
- f) Filme 24% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 130.000g/mol)
- g) Filme 50% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 130.000g/mol)
- h) Filme 24% PAni.DBSA.APS em PVA (M_w 130.000g/mol) com 0,5% de GA
- i) Filme 100% PAni.DBSA.APS
- j) Filme 100% PVA (M_w 130.000g/mol)

Os filmes foram curados (secos) em estufa a 40°C por aproximadamente 3 dias.

Filmes para ensaios mecânicos e físico-químicos

Da mesma forma que no caso anterior, foram produzidos filmes para ensaios de resistência à tração, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia de ultravioleta e visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Foram produzidos os seguintes filmes:

- a) Filme de PVA puro
- b) Filme de PVA com glutaraldeído
- c) Filme PVA/PAni.DBSA.APS com glutaraldeído

A concentração do polímero condutor no filme (c) foi obtido a partir da análise dos resultados de condutividade elétrica, de modo a obter um elevado valor de condutividade com concentração reduzida.

Com a finalidade de estabilizar o conteúdo de água ligada no interior dos materiais, os filmes produzidos foram condicionados a uma temperatura de aproximadamente 23°C e umidade relativa entre 40% e 60% por 48 horas.

Deposição dos filmes sobre substrato

Para os ensaios de adesão do filme ao substrato e eficiência de blindagem eletromagnética, foi depositada sobre substrato plástico a solução da blenda escolhida na análise dos resultados de condutividade, conforme item anterior.

Foram confeccionadas placas de poliamida 6 (nylon 6) também denominada poli(caprolactama). A escolha deste polímero deve-se à sua elevada higroscopia, fator importante na formação de uma interface coesa com filmes de base aquosa como o caso da blenda produzida nesse trabalho.

A deposição foi realizada espalhando-se a solução escolhida sobre a superfície da placa previamente tratada com lixa 400 e desengraxado com álcool isopropílico. Este pré-tratamento teve a função de aumentar a área de contato e eliminar impurezas, maximizando, portanto a adesão filme-substrato. O filme depositado foi seco por 48 horas à temperatura de 22°C e umidade relativa ente 40% e 60%.

A medida de espessura dos filmes produzidos foi realizada por meio de equipamento Elcometer 355 usando sonda magnética. Os filmes retirados dos moldes são posicionados sobre chapa padrão de aço inox e posteriormente comprimidos com a sonda do equipamento. Tais sondas consistem de um ímã permanente e uma mola calibrada. A força de atração entre o ímã e o aço empurra a mola em direção à placa. A magnitude dessa força atrativa está correlacionada com a distância de separação, ou seja, com a espessura do filme posicionado entre eles.

4.2. Caracterização dos materiais obtidos

4.2.1 Análise da Condutividade Elétrica

A análise da condutividade foi realizada através do sistema de quatro pontas pelo eletrômetro Kiethley 2400 conjugado com o sistema de quatro pontas Sigmnatone GMX45. As medidas de condutividade foram feitas da seguinte forma: após o posicionamento das agulhas, esperou-se 5 minutos para a estabilização elétrica do conjunto, usando o sistema de correção de temperatura do aparelho. Após os 5 minutos, foram realizadas 10 medidas da condutividade e então calculada a média dos valores apresentados. Para o cálculo de condutividade usou-se a seguinte relação⁽⁵⁰⁾:

$$\sigma = \frac{0,221}{eR} \quad 4.1$$

Nesse caso, σ representa a condutividade em S/cm, e corresponde à espessura da amostra em cm e R a resistência elétrica da amostra em Ω .

4.2.2 Ensaio de Tração

A caracterização mecânica foi realizada pela análise da curva de engenharia tensão X deformação em corpos-de-prova dos filmes obtidos segundo norma ASTM D683. Tais ensaios foram executados na Máquina Universal de Ensaio Instron 5800R com célula de carga de 100N de capacidade máxima. Foi também usado extensômetro de contato com alongamento máximo de 2.500%, usando trato útil inicial de 10mm.

As dimensões dos corpos-de-prova usados na caracterização mecânica são mostradas na figura 4.2.

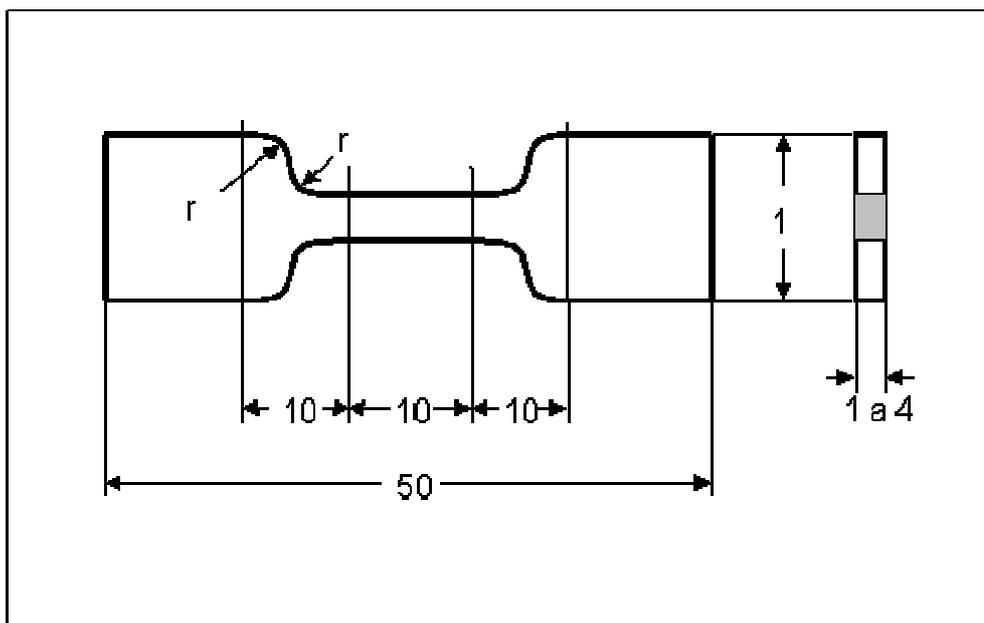


Figura 4.2 - Dimensões (mm) dos corpos-de-prova para ensaios de tração

Foram ensaiados os filmes a), b) e c) citados no item 4.1.3 tópico **Filmes para ensaios mecânicos e físico-químicos** com a finalidade de verificar a eficiência do uso do glutaraldeído nas propriedades mecânicas dos filmes de PVA. Foram utilizados sete corpos-de-prova de cada e extraída a média do valor de cada parâmetro, como por exemplo, a tensão de escoamento, a tensão de ruptura, a deformação na ruptura.

Com a finalidade de comparação entre as amostras ensaiadas e, portanto avaliar eventuais alterações nas características mecânicas, foram identificados os pontos de ruptura e escoamento a partir das curvas tensão x deformação.

Uma vez que não se observa para estes materiais uma transição clara entre a região elástica e região plástica, o escoamento foi definido como o ponto onde a inclinação da curva é nula, ou seja:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = 0$$

4.2

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

O TGA refere-se à medida da massa de uma amostra em função da temperatura. Esta técnica provê informações a respeito de diversas transições dos materiais, como pro exemplo, fusão, cristalização, decomposição, além da quantidade de substâncias de baixa massa molar adsorvidas.

O equipamento usado no experimento de termogravimetria foi o sistema Hi Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyser da TA Instruments.

Foi feito um segundo experimento com razão de aquecimento de 10°C/min entre a temperatura ambiente e 700°C, utilizando somente atmosfera inerte de nitrogênio e mantendo iguais as demais condições. A massa da amostra foi de aproximadamente 10mg e o porta amostra, de platina.

As curvas apresentadas são o registro da massa em função da temperatura (TG) e a derivada primeira da variação da massa em relação à temperatura (DTG). Foram relacionadas às principais perdas de massa observadas.

4.2.4 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica consiste na avaliação da diferença de energia necessária para manter na mesma temperatura a amostra e o material de referência. As transformações ocorridas na amostra aparecem como desvios da linha de referência na forma de picos negativos ou positivos dependendo do fluxo de energia (endotérmico ou exotérmico).

A caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial foi realizada no calorímetro 2920 Modulated DSC, da TA Instrument, com o acessório LNCA (Liquid Nitrogen Cooling Accessory), em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50mL/min com o seguinte programa de aquecimento:

- resfriamento a uma taxa de 10°C/min da temperatura ambiente até -10°C
- aquecimento até 300°C à mesma taxa de aquecimento.

Utilizou-se massa de amostra de aproximadamente 5mg e cápsula de alumínio. O resultado é apresentado na forma de fluxo de calor versus temperatura.

4.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho engloba as radiações com comprimentos de onda entre 0,78 μm e 1000 μm e pode ser aplicada tanto em análises qualitativas quanto quantitativas. A técnica está limitada a substâncias moleculares, uma vez que apresentam pequenas diferenças de energia entre estados vibracionais e rotacionais.

O material foi analisado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no aparelho Termo Nicolet Nexus 470 FT-IR da Thermo Electron Corporation operando no modo de transmissão entre 4000 e 400 cm^{-1} , acumulando 32 espectros. Foram coletados 1868 pontos, com uma distância entre eles de aproximadamente 2 cm^{-1} . As amostras dos materiais foram submetidas à análise direta (ATR) e os resultados foram mostrados sob a forma de espectro de absorbância.

4.2.6 Espectroscopia por Irradiação Ultravioleta/Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis está relacionada à absorção da radiação compreendida entre os comprimentos de onda de 190 a 800 nm. A incidência desta radiação ocasiona transições eletrônicas nos orbitais moleculares mais externos, ou seja, nas bandas de valência e condução. Estas transições dependem da energia necessária para levar o elétron do estado fundamental para o estado excitado, correspondente à energia absorvida de um fóton de radiação UV-Vis incidente.

Foram analisadas amostras de PVA puro, polianilina protonada (PAni.DBSA.APS) e a blenda de PVA/PAni.DBSA.APS na razão mássica de 22,5%. Para a análise espectrofotométrica na região do UV-visível, foi empregado um equipamento duplo-feixe Analytik Jena AG, modelo SPERCORD 205 PC, utilizando cubetas de quartzo Hellma® Optik 100-Q com 10 mm de caminho ótico.

As amostras foram diluídas com água deionizada, por meio de agitação vigorosa e aquecimento em chapa elétrica até a temperatura de 100°C, de forma a possibilitar a

análise no espectrofotômetro. Foi realizada uma leitura de varredura abrangendo a faixa de 190 a 1100nm com mudança das lâmpadas no comprimento 450nm, devido ao interesse na região de absorção correspondente a 350nm (comprimento em que a troca normalmente é realizada). Foi empregado um intervalo de leitura correspondente a 1nm.

4.2.7 Espalhamento de Raios X de Baixo Ângulo (SAXS)

A radiação síncrotron consiste de um fluxo de fótons de alta energia concentrados em um feixe muito estreito. A frequência desses fótons é bastante ampla, podendo ir desde o infravermelho até a faixa dos raios X. O equipamento é formado por um tubo no formato de anel, cujo interior é mantido em um ultra-vácuo. Um feixe de elétrons acelerados circula este anel por meio da ação de magnetos que mantêm a trajetória circular.

O Espalhamento de Raios X é uma técnica na qual um feixe de raios X é dirigido através da amostra e um padrão de espalhamento é observado. Este padrão contém informações sobre a estrutura espacial das partículas na amostra. Como o comprimento de onda dos raios X no síncrotron é próximo a 1 angstroms é possível se detectar a configuração espacial de átomos e moléculas. No caso específico do SAXS, a medida é feita em baixos ângulos de espalhamento.

As curvas de espalhamento SAXS foram coletadas usando a linha SAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Brasil). O feixe de fótons usado na linha SAXS do LNLS vem de um dos doze magnetos que altera o caminho do feixe eletrônico no anel. O feixe branco é extraído do anel através de um caminho de alto vácuo. Depois de passar por uma fina janela de berílio, o feixe é monocromatizado ($\lambda=1,608 \text{ \AA}$) e horizontalmente focalizado por um cristal curvo de silício monocristalino. O foco é localizado no plano de detecção. O plano de reflexão é o (111), o ângulo assimétrico, a faixa de energia e a resolução ($E/\Delta E$) usadas foram respectivamente iguais a 10° , 6-12 keV (1-2 \AA) e 1000 para uma típica distância detector-amostra. Um detector sensível a raios-X (PSD) e um analisador multicanal foram usados para determinar a intensidade SAXS.

A intensidade de espalhamento, $I(q)$, foi experimentalmente determinada como função do vetor “ q ” cujo módulo é dado por:

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \text{sen}(\theta) \quad 4.3$$

Onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X e θ é a metade do ângulo de espalhamento. Condições de análise: comprimento de onda = 1,608 Å, tempo de coleta = 600 s; distância detector-amostra = 540,6 mm. Os espectros foram corrigidos quanto ao background (espectro parasita) e a não homogeneidade do detector

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons sobre uma amostra provocando uma série de emissões de sinais, permitindo a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional. Outros sinais permitem, por meio da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), a análise elementar do material estudado.

Para a caracterização da morfologia dos materiais obtidos, foram analisadas a superfície e a região criofaturada em ambiente de nitrogênio líquido. Desta forma, foram obtidas micrografias os filmes do PVA puro e da sua blenda com a polianilina. Para tanto, foi utilizado o equipamento Philips XL-30 possuindo capacidade máxima de ampliação de imagem de 800.000 vezes. Ao microscópio, é acoplado um espectroscópio EDS do tipo EDAX com monitor DX-4. As amostras dos filmes produzidos foram previamente recobertas com camada de ouro por meio de equipamento metalizador Sputter Coat S150B Edwards.

4.3. Avaliação da Interface Filme/Substrato

As blendas obtidas foram depositadas na forma de filmes contínuos sobre placas com dimensões aproximadas de 150 X 200 X 6mm, produzidas por injeção de nylon 6 sem reforço. Os filmes a), b) e c) citados no item 4.1.3 tópico **Filmes para ensaios mecânicos e físico-químicos** foram então ensaiados com a finalidade de caracterizar sua adesão sobre o substrato.

O método é baseado no controle de eventual destaque (por ação de fita adesiva) do revestimento submetido à incisão mediante lápis dermográfico ou “quadriculador”⁽⁵¹⁾. A avaliação é realizada mediante o cálculo da área do recobrimento removida pela fita, além de uma análise da integridade da borda da incisão segundo padrões visuais apresentados no anexo 3.

4.4. Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética

A metodologia proposta tem o objetivo de verificar a eficiência de blindagem na banda de frequência de 200MHz a 1.000MHz, com passo de 5MHz, para maior resolução do espectro proposto. Os filmes depositados sobre as placas de poliamida de dimensões 50cm x 50cm x 6mm foram submetidos a ensaio de eficiência das propriedades de blindagem de campos eletromagnéticos. Tais características foram comparadas àquelas da placa de poliamida (placa nua) sem qualquer recobrimento, com a finalidade de se produzir um sinal de referência. Estas propriedades foram também comparadas com a de alguns metais atualmente usados como blindagem em aplicações automotivas, por exemplo, aço.

O ensaio foi realizado nas instalações do Laboratório de Compatibilidade Eletromagnética (LACE) da Fiat Automóveis. O sistema de geração, controle e monitoramento é constituído capaz de gerar campos eletromagnéticos no intervalo de frequência entre 200MHz e 1GHz. A figura 4.3 mostra as características de controle do sistema.

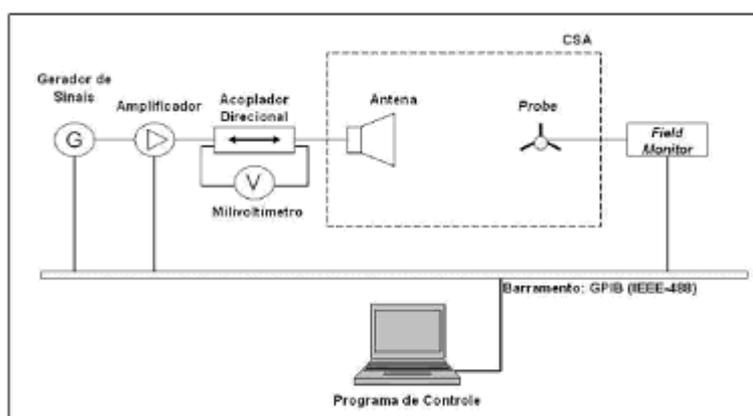


Figura 4.3 – Diagrama de controle do Laboratório de Compatibilidade Eletromagnética da Fiat Automóveis.

Gerador de sinais

Equipamento capaz de gerar ondas senoidais e complexas (AM, FM, FASE e RDS) na frequência entre 9kHz e 3,3GHz.

Amplificador de sinais modelo 500W1000A (AR)

O modelo 500W1000A é um amplificador independente, ar refrigerado, operando numa ampla banda de radio frequência com a finalidade em aplicações em banda larga e um ganho elevado, típicos em teste de susceptibilidade RF, antenas e testes em componentes. Seus circuitos internos operam sobre alta energia com o propósito de diminuir distorção do sinal e melhorar a estabilidade. Este amplificador, quando utilizado realizando varredura em RF, proporciona no mínimo 500W de energia, medido sob uma carga de 50Ω, na faixa de 80 a 1000MHz.

Milivoltímetro URV5 (R&S)

O milivoltímetro URV% é um medidor de banda larga sensível a tensão elétrica e capaz de medir potência. Caracterizado por alta exatidão, possui dois canais de medição independentes, onde realiza variados tipos de medições com sinais de RF modulados ou não. Este aparelho possui interface IEC-bus sendo possível realizar o controle remoto do mesmo.

Acoplador bi-direcional DC-6180 (AR)

O modelo DC6180 é um acoplador direcional dual que opera na faixa de frequência de 80 a 1000MHz. O acoplador direcional, quando inserido numa linha de transmissão, permite uma monitoração do fluxo de energia RF, ou seja, energia incidente e refletida nesta linha, proporcionando o mínimo de perturbação no sinal da linha principal no processo de amostragem.

Antena ETS 3106

Para converter a potência disponível em campos eletromagnéticos, foi utilizado uma antena modelo 3106 Double Ridged Waveguide Horn do fabricante ETS Lingren.

Esta antena apresenta ganho elevado, bem como ampla faixa de frequência, entre 200MHz e 2GHz. Tal performance foi atingida pelo emprego de uma base estrutural tipo corneta e também pela aplicação de guias de onda no seu interior. A figura 4.4 mostra uma fotografia desta antena.

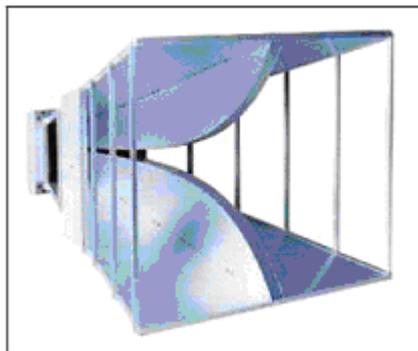


Figura 4.4 – Fotografia da antena ETS3106

Monitor e sensor de campos isotrópicos (AR)

O monitor do tipo Field Monitor 5004 é um sistema de monitoração de campo elétrico e magnético que realiza controle de dados e exibe todas as medidas. A ponta de prova do tipo FP-5000 é um dispositivo para medição de campo elétrico isotrópico (1 a 300V/mm) operando numa faixa de frequência compreendida entre 10kHz e 1GHz, utilizando em operações de testes em sistemas de interferência em rádio frequência (RFI) e compatibilidade eletromagnética (EMC). Esta ponta utiliza isolamento ótica a fim de minimizar perturbações de campos durante o ensaio e é capaz de medir campos nos três eixos cartesianos. Realiza cálculos adicionais com os valores lidos e envia os resultados para o receptor via cabo de fibra ótica. Os dados de cada eixo podem ser visualizados de forma individual ou podem ser combinados.

Características da câmara semi-aneecóica

Os ensaios foram efetuados no interior da câmara semi-aneecóica blindada com dimensões 6,0m x 5,0 m x 3,1m. O volume útil no interior da câmara, deduzindo os absorvedores, é reduzido para 4980mm x 2490mm x 3890mm. A figura 4.5 mostra um esquema da câmara e suas duas portas. Suas características de blindagem encontram-se na tabela IV.1.

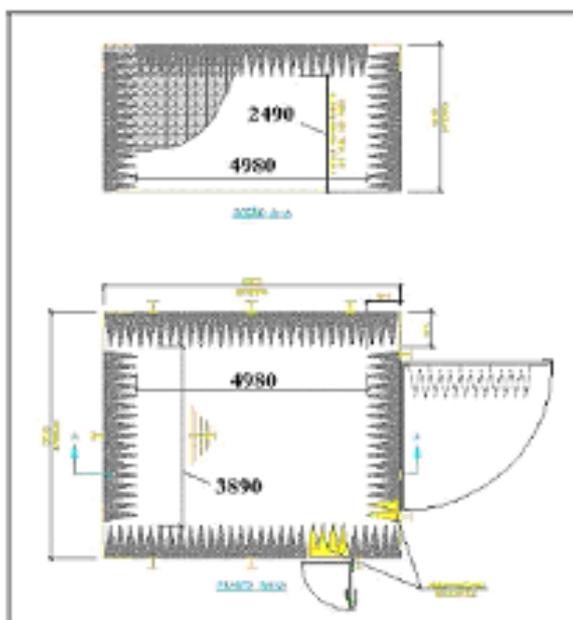


Figura 4.5 – Dimensões da câmara semi-aneecóica do Laboratório de Compatibilidade Eletromagnética da Fiat Automóveis.

Tabela IV.1 – Valores de atenuação para a câmara semi-aneecóica do Laboratório de Compatibilidade Eletromagnética da Fiat Automóveis

Frequência (Hz)	Natureza do campo	Atenuação (dB)
10k	Magnético	56
200k	Magnético	100
200k	Elétrico	100
1M	Elétrico	100
18M	Elétrico	100
100M	Elétrico	100
100M	Plano	100
1G	Plano	100

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho bem como as discussões correspondentes seguem a ordem apresentada na metodologia descrita no capítulo anterior.

5.1. Preparação dos Filmes

5.1.1 Síntese da blenda PVA X PAni.DBSA.APS

Algumas tentativas foram realizadas no intuito de se desenvolver uma blenda de PAni com um polímero convencional, porém os primeiros experimentos não obtiveram sucesso quanto à estabilidade da mistura. Foram utilizados o poliuretano e poli (ácido acrílico) como polímero de base. O êxito neste sentido se deu quando da utilização do poli(álcool vinílico) (PVA).

5.1.2 Formação dos filmes

A escolha do sistema de deposição do filme da blenda PVA X PAni.DBSA.APS foi baseada na observação de algumas tentativas. A deposição do filme por meio de aspersão (*spray*) não se mostrou adequada uma vez que, devido ao caráter surfactante do DBSA, a solução depositou-se sobre a superfície de forma expandida devido à grande quantidade de bolhas de ar no interior. Portanto, essa tecnologia foi descartada e foi escolhida a deposição por *casting*, cuja característica obrigou a produção de soluções mais concentradas e conseqüentemente com maior viscosidade.

A deposição do material sobre substrato de polipropileno (PP) não apresentou nenhuma adesão. Isso pode ser explicado pelo caráter hidrofóbico e apolar do polímero e conseqüentemente pela alta tensão superficial. Outra abordagem que justificaria tal fenômeno refere-se à grande diferença entre os valores teóricos⁽⁵²⁾ do parâmetro de solubilidade entre o PVA [$\delta_1=12,6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$] e o PP [$\delta_2=9,3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]. A figura 5.1 apresenta a estrutura molecular do polipropileno e da poliamida 6 justificando a diferença entre elas sob a ótica da hidrofobicidade.

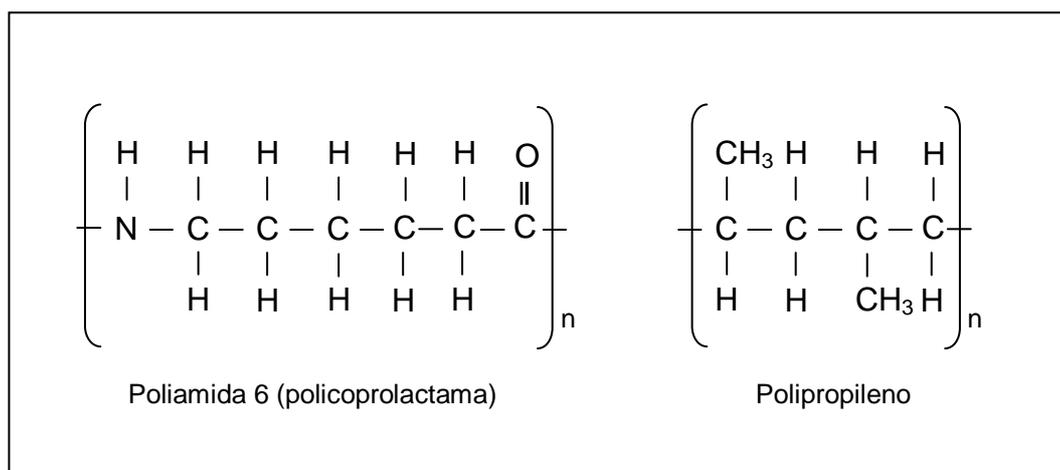


Figura 5.1 – Estruturas moleculares da poliamida 6 e do polipropileno, mostrando o caráter mais hidrofílico das ligações amídicas da policaprolactama em relação ao polipropileno.

Para que ocorra solubilidade das cadeias do polímero em um solvente, no caso, outro polímero, a energia livre da mistura deve ser menor que a dos componentes separados⁽⁵³⁾, ou seja, $\Delta G_m < 0$. A energia livre de Gibbs é dada pela equação 5.1. Assim para que isso ocorra $\Delta G_m < T\Delta S_m$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 5.1$$

Onde ΔG é a variação da energia livre de Gibbs, ΔH é a variação da entalpia do sistema e ΔS é a variação da entropia do sistema.

No caso de soluções poliméricas, a contribuição de ΔS_m para a diminuição da energia livre da mistura é muito pequena. Assim, a variação da entalpia de mistura predominará na obtenção do valor negativo da energia livre de Gibbs. O calor da mistura por unidade volumétrica é dado pela equação 5.2

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad 5.2$$

Onde v é a fração volumétrica, 1 e 2 referem-se ao solvente e ao polímero respectivamente e δ é o parâmetro de solubilidade.

Desta forma, para reduzir a diferença $\delta_1 - \delta_2$ e conseqüentemente favorecer a interação entre os materiais, foi escolhido a poliamida 6 como polímero para confecção do substrato, cujo valor teórico do parâmetro de solubilidade é $13,6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

5.2. Caracterização dos Filmes

5.2.1 Condutividade Elétrica

Por meio da metodologia de avaliação da condutividade elétrica descrita no capítulo anterior, os filmes produzidos foram analisados e os valores encontrados estão reportados na tabela V.1 em função da relação entre o PVA e a PAni.DBSA.PVA. Da mesma forma, a figura 5.2 mostra o gráfico dos valores do logaritmo da condutividade como uma função também da relação polímero convencional e polímero condutor.

Como era esperado os valores de condutividade elétrica do PVA mostraram-se baixos, ressaltando a sua característica dielétrica⁽⁷⁾. A inclusão da polianilina aumentou significativamente esses valores de modo a alcançar a mesma ordem de grandeza do polímero condutor com a adição de aproximadamente 40% do sistema PAni.DBSA.APS. O aumento da condutividade não segue um comportamento linear em função da concentração. Esse comportamento e os valores de condutividade da polianilina pura estão em concordância aqueles relatados em literatura^(23,54).

O processo de condução elétrica do sistema em questão pode ser avaliado por meio do cálculo do limiar de percolação. Assim, com o aumento da concentração da fase condutora (PAni.DB.S.APS) e o conseqüente aumento das interações desses sítios, ocorre a formação de uma rede condutora na matriz (PVA.GA). O Limite de Percolação é definido como a quantidade de carga necessária para se chegar ao limiar do aumento de condutividade⁽⁵⁵⁾. Nessas condições o material passa de isolante a condutor em um curto intervalo de concentrações, identificado por um aumento brusco na condutividade. A concentração crítica na qual ocorre a percolação depende do tamanho e geometria dos sítios condutores e da interação entre as cadeias poliméricas. Uma vez formada a rede condutora, a condutividade apenas aumenta de forma discreta com o aumento da concentração da PAni.DB.S.APS.

Tabela V.1 - Relação entre a condutividade elétrica dos filmes de PVA e a concentração do polímero condutor.

Relação PAni.DBSA.APS X PVA (% m/m)	Condutividade elétrica (S/cm)
0	$(2,00 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
14	$0,119 \pm 0,002$
24	$0,51 \pm 0,01$
50	$1,69 \pm 0,03$
100	$1,26 \pm 0,02$

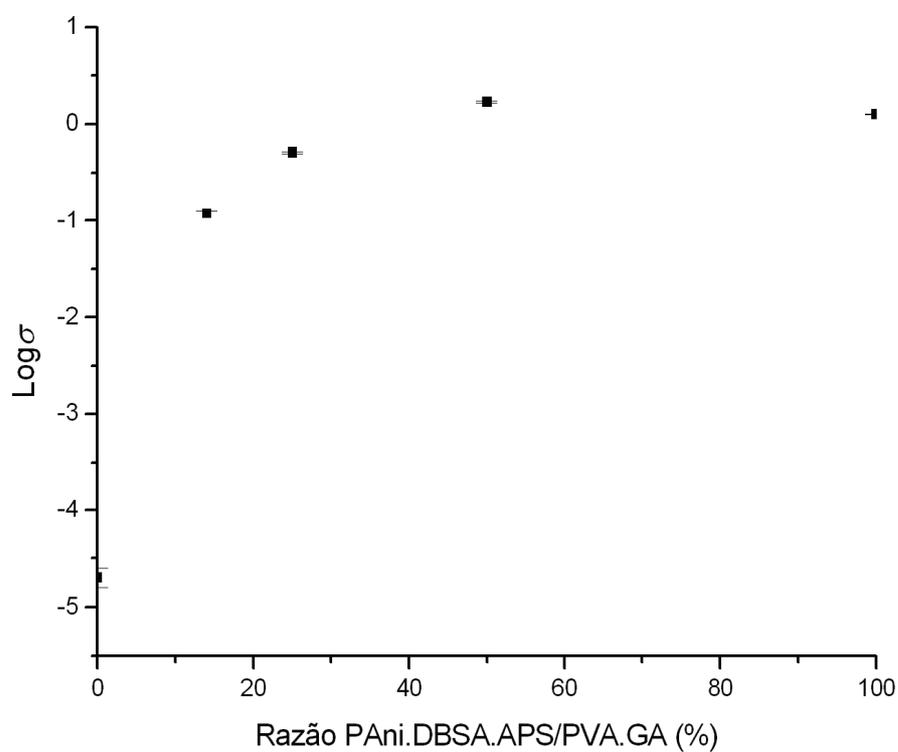


Figura 5.2 – Condutividade elétrica dos filmes de PVA em função da concentração do polímero condutor.

Portanto, a condutividade elétrica de um material é uma propriedade sensível à sua microestrutura⁽⁵⁶⁾.

O Limite de Percolação foi calculado a partir da equação⁽⁵⁷⁾:

$$\sigma = c(f - f_p)^t \quad 5.3$$

Ou na forma linear:

$$\log \sigma = \log c + t \log(f - f_p) \quad 5.4$$

Onde σ é a condutividade elétrica em função da fração do PAni.DBSA.APS, c é uma constante, t é o expoente crítico, f é a fração do polímero condutor e f_p é a fração no Limite de Percolação.

Num gráfico $\log(\sigma) \times \log(f - f_p)$ foram arbitrados valores de f_p de modo a produzir uma reta com o melhor coeficiente de correlação possível (R^2 mais próximo de 1). Deste tratamento matemático chegou-se aos seguintes parâmetros da equação 5.3:

$$c = 0,2341$$

$$t = 0,4295$$

$$f_p = 13,5\%$$

Portanto o Limite de Percolação para o sistema estudado é de 13,5% de PAni.DBSA.APS em matriz de PVA.GA, ou seja a partir deste valor observa-se uma alteração mais brusca no valor da condutividade elétrica associado à interconexão dos domínios condutores dentro da matriz isolante. O valor do coeficiente t indica a velocidade com que a condutividade aumenta com o aumento do conteúdo de PAni.DBSA.APS e sugere que a forma de percolação deste sistema não segue os modelos teóricos onde são postuladas duas fases distintas, uma condutora e outra isolante. Assim, pode-se inferir que a polianilina está também presente, obviamente em menor quantidade, na fase contínua rica em PVA. Esta característica da blenda

foi também revelada em análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva no item 5.2.8.

Pela análise do gráfico da figura 5.2 e da equação 5.3, nota-se que, com a adição de 22,5% do polímero condutor, já são alcançados aproximadamente 90% da condutividade máxima possível. Esse fato justifica a escolha dessa relação para a confecção dos filmes e caracterizações posteriores, inclusive para a avaliação da eficiência da blindagem eletromagnética.

Com a finalidade de se avaliar a influência da reticulação do polímero base (PVA) na condutividade elétrica da blenda, foi realizada uma análise comparativa entre dois filmes contendo a mesma quantidade de polímero condutor (24%), porém uma das amostras foi reticulada com adição de 0,5% de glutaraldeído. Os resultados obtidos foram:

PVA reticulado: $0,51 \pm 0,01\text{S/cm}$

PVA não reticulado: $0,204 \pm 0,004\text{S/cm}$

Como visto a adição do glutaraldeído como agente reticulante não afeta de maneira significativa a propriedade de condutividade elétrica da mistura. Este fato pode ser esclarecido posteriormente com as análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Desta análise, pode-se inferir que a reticulação ocorre de maneira preferencial no PVA, visto vez que a ocorrência do reticulação na PAni poderia acarretar uma diminuição do valor da condutividade. Este efeito é explicado pela utilização da ligação *N-H* na formação das ligações cruzadas e que desta forma reduziria a orientação das moléculas de PAni, afetando assim o fenômeno de ressonância e conseqüente condução elétrica.

Outro parâmetro avaliado à luz da condutividade elétrica tratou da massa molar do polímero isolante (PVA). De acordo com a tabela V.2, o tamanho da cadeia de PVA não influi de maneira significativa na condutividade elétrica da sua blenda com a PAni, já que os valores de condutividade ficaram todos dentro de uma mesma ordem de grandeza. Este experimento mostra que, como a condutividade elétrica em polímeros é fortemente influenciada pela conformação e tamanho das cadeias

poliméricas, o transporte eletrônico do sistema em questão ocorre exclusivamente através das moléculas da polianilina.

Tabela V.2 – Análise da condutividade elétrica de blendas de PVA/PAni.DBSA.APS em função da massa molar do polímero isolante (PVA)

Concentração de PAni.DBSA.APS	Condutividade elétrica para PVA Mw= 9.000 g/mol	Condutividade elétrica para PVA Mw= 130.000 g/mol
14	-	0,119 ± 0,002
19	0,91 ± 0,02	-
24	-	0,51 ± 0,01
48	4,76 ± 0,09	-
50	-	1,69 ± 0,03
51	8,5 ± 0,2	-
66	8,6 ± 0,2	-

5.2.2 Propriedades mecânicas

Com a finalidade de avaliar a influência da reticulação (formação de ligações cruzadas) nas propriedades mecânicas dos filmes de PVA, foram realizados ensaios de tração sobre corpos-de-prova retirados de filmes produzidos com PVA puro e com adição de 0,5% em massa de GA. Os gráficos de engenharia tensão x deformação são mostrados na figura 5.3 onde estão destacadas as curvas medianas dos corpos-de-prova ensaiados. Nota-se que os resultados encontrados apresentam ligeira diferença entre os materiais, sendo, porém, ainda possível afirmar que a reticulação do poli(álcool vinílico) resultou em um aumento da resistência mecânica do filme. Tal fato é corroborado pelos parâmetros extraídos dessas curvas e apresentados na tabela V.3.

A elevada variação encontrada nos valores da tensão máxima e deformação na ruptura não invalidam a constatação do processo de reticulação empregada no presente trabalho, mesmo que ainda com valores pouco significativo.

Desta análise, pode-se evidenciar que o poli(álcool vinílico) possui características de material extremamente dúctil. Porém, apesar da elevada deformação na ruptura, o PVA também se mostrou rígido, com baixa deformação antes do escoamento. Nota-se também que ambas as amostras possuem o mesmo comportamento à tração, ou seja, um início de escoamento indefinido e um aumento da inclinação da curva após o patamar deste escoamento. Tal fenômeno pode ser atribuído ao ordenamento das cadeias poliméricas do PVA e conseqüente formação de microestruturas cristalinas.

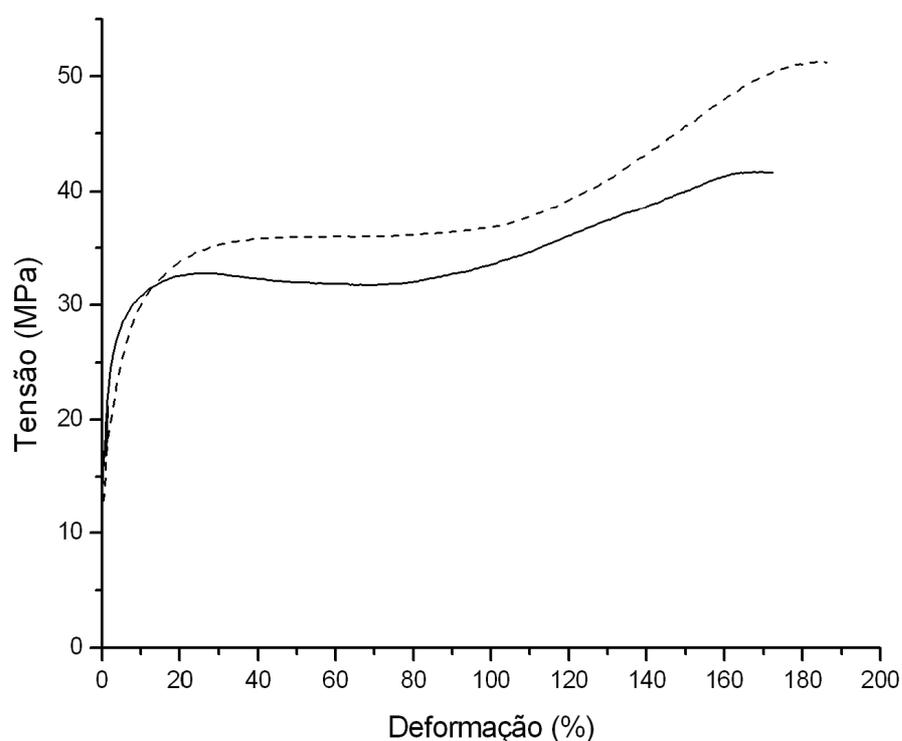


Figura 5.3 – Curva de engenharia tensão x deformação para amostras de a) — PVA não reticulado e b) ----- PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído

A figura 5.4 mostra as curvas de engenharia tensão x deformação para as amostras de PVA e da blenda deste com o polímero condutor na razão mássica de 22,5%. Ambas as amostras foram reticuladas com glutaraldeído (0,5% em relação ao PVA). As diferenças encontradas entre os dois materiais são marcantes. Com a adição da PANi, a blenda passa a apresentar comportamento frágil, ou seja, com sensível redução da deformação na ruptura, como mostrado na tabela V.3. A resistência

mecânica do filme também foi reduzida de aproximadamente 65%, levando-se em consideração os valores de tensão máxima. Além disso, com a adição de PAni ao PVA o filme reduz a quantidade de deformação suportada (ductilidade) em aproximadamente 87%. Conseqüentemente, a redução da energia absorvida (tenacidade) pelos materiais foi de 95%. Esta última análise é baseada na integração das curvas tensão deformação de cada amostra levada em consideração na figura 5.3. A queda nas propriedades mecânicas do PVA com a adição da PAni está em concordância com a literatura⁽⁵⁸⁾.

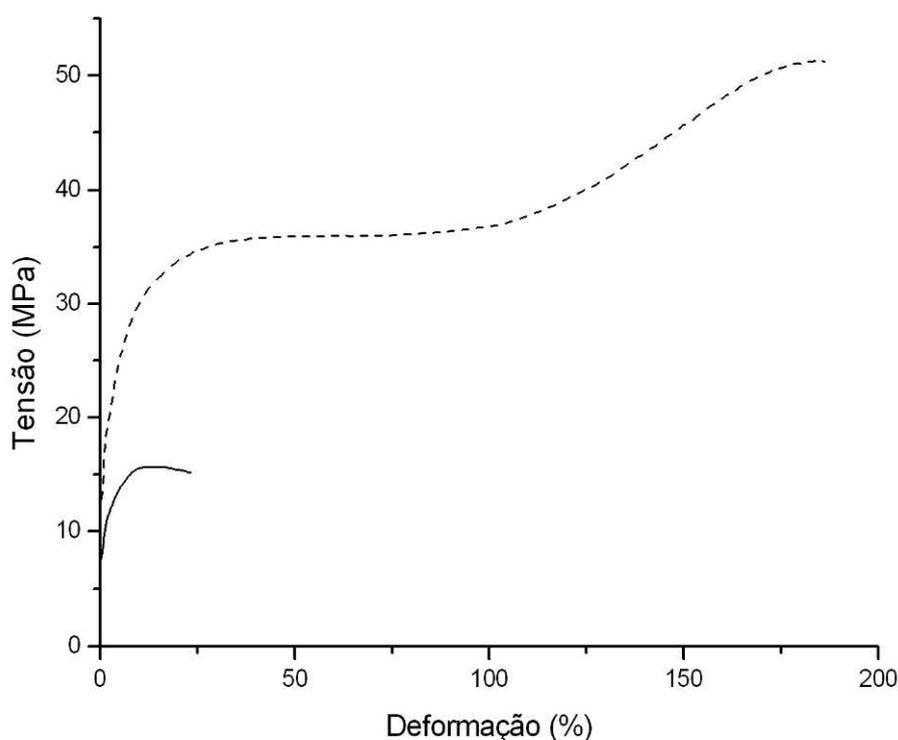


Figura 5.4 – Curva de engenharia tensão x deformação para amostras de a) ----- PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído e b) ——— blenda PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído e PAni.DBSA.APS.

Tabela V.3 – Parâmetros de resistência mecânica entre os filme de PVA, PVA.GA e PVA.GA/PAni.DBSA.APS

Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)

PVA (puro)	42,3 ± 8,9	160 ± 22
PVA.GA (reticulado)	44,8 ± 12	178 ± 11
PVA.GA/PAni.DBSA.APS	15,0 ± 2,5	22,8 ± 6,5

Uma vez que a resistência mecânica fornece informações a respeito das ligações interatômicas, o aumento do valor deste parâmetro relativamente entre as amostras de PVA puro e PVA reticulado com glutaraldeído sugere que as ligações cruzadas foram então formadas. A confirmação desta reticulação foi então buscada através das análises térmicas (TGA e DSC) e espectrometria no infravermelho.

Tal reticulação se constitui numa alternativa eficaz para minimizar os efeitos negativos da baixa resistência mecânica que a blenda PVA/PAni adquire na medida que se adiciona o polímero condutor e da instabilidade do PVA frente a ambientes úmidos. Porém, com a adição do polímero condutor as reduções são elevadas mesmo quando o polímero convencional apresenta-se reticulado da forma exposta neste trabalho.

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos filmes de PVA, PVA reticulado e blenda deste com o polímero condutor foi realizada com a finalidade de comparar as diferenças no arranjo das cadeias poliméricas.

A figura 5.5 apresenta a curva de TGA para o polímero base, PVA evidenciando um estágio em torno de 100°C que é atribuído à liberação de compostos voláteis, principalmente água presente no material hidrofílico. Outro estágio, a 300°C, está associado à eliminação de ácido acético e formação de polienos. Um último estágio, em torno de 470°C, corresponde à cisão da cadeia principal⁽⁵⁹⁾. O resíduo final foi de 4,6%.

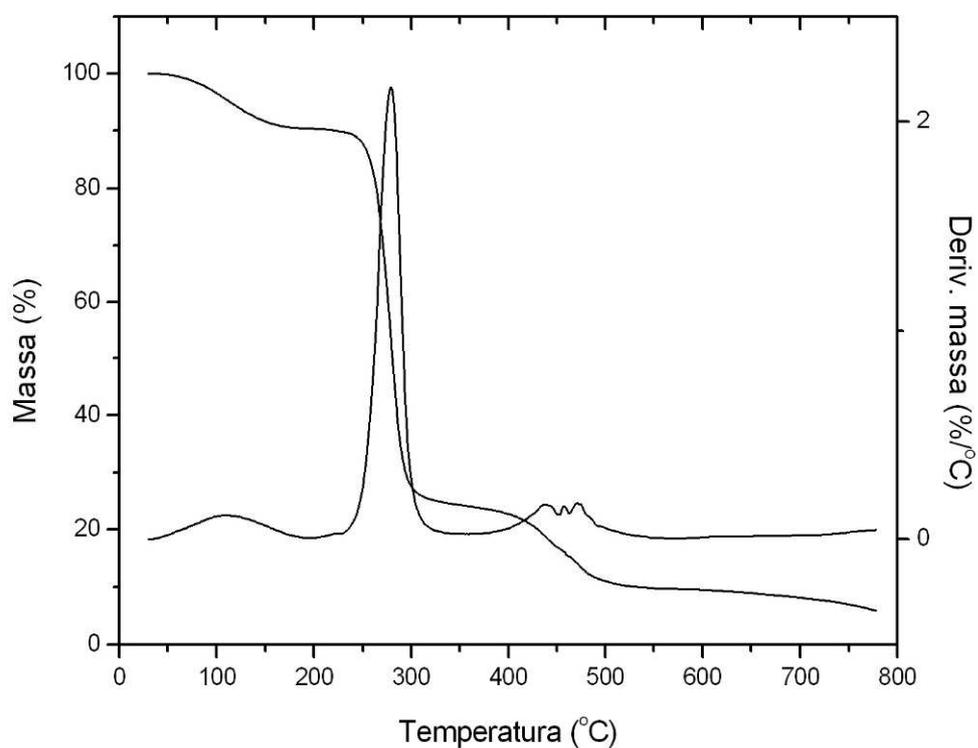


Figura 5.5 – Curva termogravimétrica para PVA puro

A curva termogravimétrica da amostra de PVA reticulada com 0,5% em massa de GA mostrada na figura 5.6 possui a mesma configuração daquela referente ao polímero puro. Desta forma, a reticulação não pode ser confirmada, uma vez que segundo literatura^(19,58), era de se esperar um aumento significativo nos valores das temperaturas das duas perdas de massa que são observadas no PVA não reticulado. O processo de produção de ligação cruzadas, neste caso, não pode ser taxativamente comprovado.

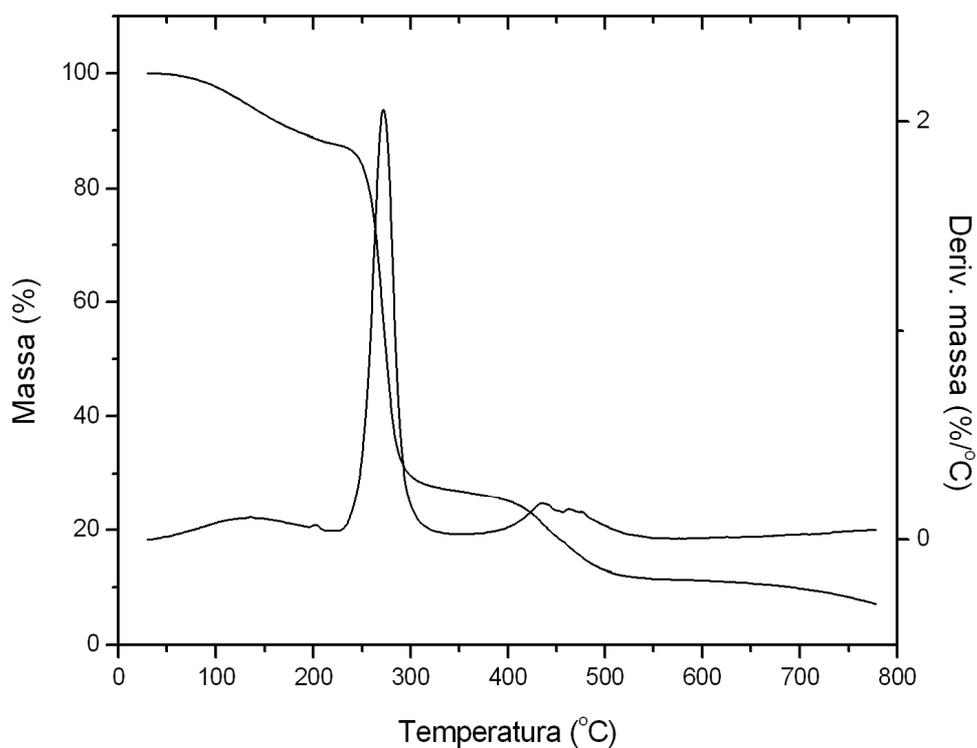


Figura 5.6 – Curva termogravimétrica para PVA reticulado com 0,5% em massa de glutaraldeído

A adição de polianilina dopada ao PVA reticulado produziu a curva termogravimétrica apresentada na figura 5.7 cuja característica está associada ao comportamento médio dos dois componentes. Assim, a primeira perda de massa refere-se à liberação de resíduos da polimerização da anilina, como o persulfato de amônio (APS) (entre 30°C e 80°C), e água ligada (entre 150 °C e 180°C). A etapa seguinte pertence à degradação do PVA, enquanto que a última etapa está associada à degradação da polianilina e representa 34,1% em massa em relação ao composto total. O resíduo final corresponde a 16,6% da massa da blenda.

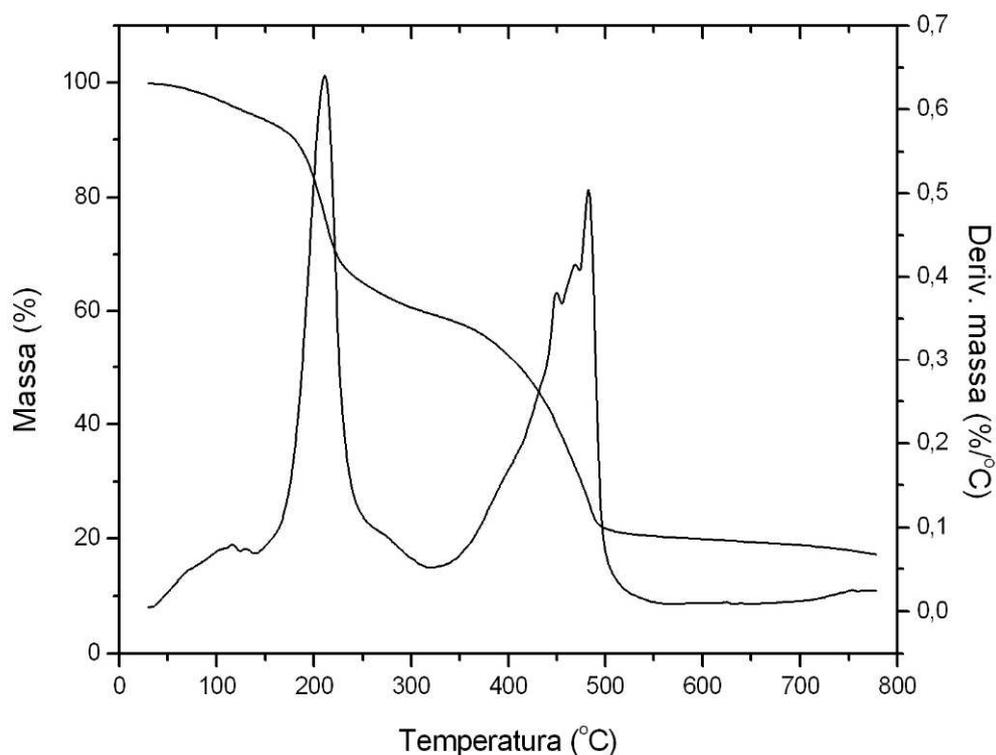


Figura 5.7 – Curva termogravimétrica para blenda PAni.DBSA.APS/PVA.GA na proporção de 22,5%.

5.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise das curvas DSC para as amostras em estudo serve como informação complementar àquela obtida no estudo de termogravimetria (TGA). A Figura 5.8 apresenta as curvas de DSC para a amostra de PVA sem a submissão ao processo de reticulação pela adição do glutaraldeído. A transição vítrea (T_g) do PVA, segundo literatura⁽⁶³⁾ está em torno de 70°C a 80°C que, no presente trabalho, se sobrepõe à liberação também endotérmica da umidade ligada, produzindo assim uma banda larga centrada em aproximadamente 120°C. Outro importante evento evidenciado pela técnica sugere a fusão cristalina (T_M) do polímero a aproximadamente 222°C seguida da desidratação, reticulação e decomposição em carbono e hidrocarbonetos em temperaturas superiores a 300°C. O calor associado à fusão é de 72,4J/g. Estes achados estão em conformidade com os ensaios de TGA.

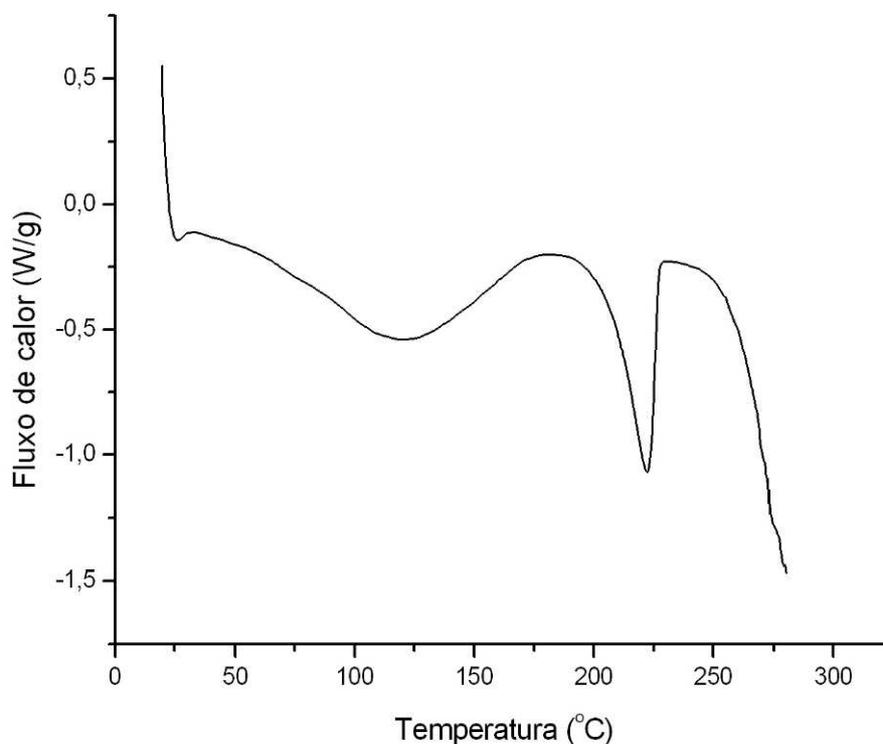


Figura 5.8 – Curva DSC para PVA puro

Por outro lado, as mesmas investigações realizadas desta vez sobre as amostras do poli(álcool vinílico) reticulado com a adição de 0,5% em massa de glutaraldeído, mostram que não houve uma variação da temperatura de fusão cristalina de forma significativa. A figura 5.9 mostra T_M a 218°C para esta amostra. Porém, o valor da entalpia associado a esse evento foi reduzido para 59,4J/g evidenciando uma redução no teor da cristalinidade do polímero. Esta observação está em conformidade com o comportamento esperado, visto que a formação de ligações cruzadas pela reticulação do PVA por meio do GA acarreta no afastamento das cadeias poliméricas e reduz sua mobilidade segmental, impedindo o polímero de se organizar na unidade característica cristalina⁽⁶¹⁾. A temperatura de transição vítrea do PVA também é influenciada pela reticulação, sendo geralmente observada em temperaturas mais elevadas. As alterações notadas entre as duas curvas são de magnitude reduzida de tal forma a sugerir que a quantidade de ligações cruzadas produzidas é também baixa.

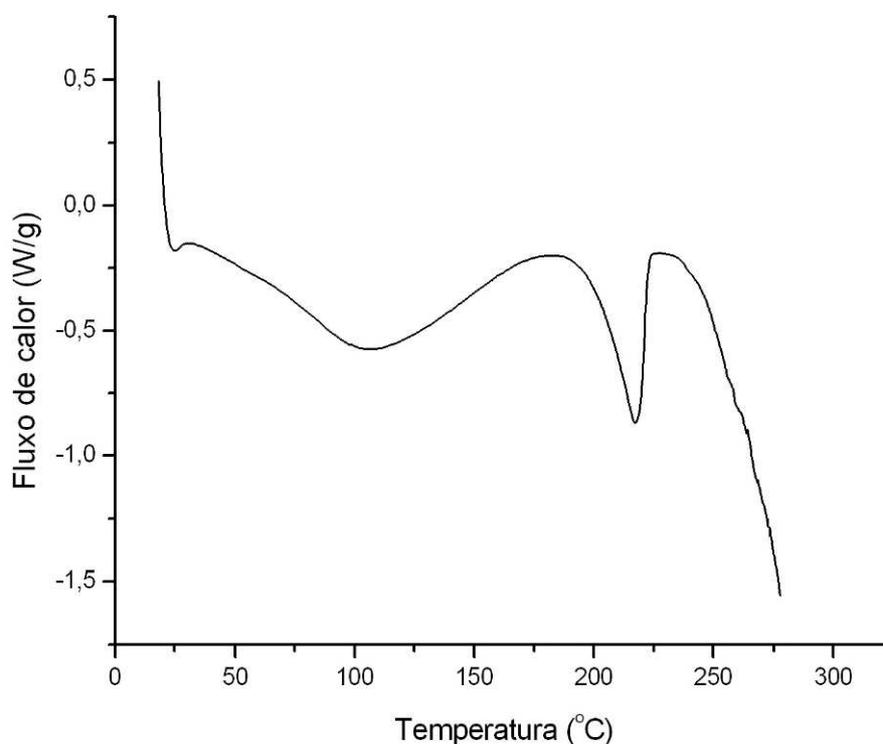


Figura 5.9 – Curva DSC para PVA reticulado com 0,5% em massa de glutaraldeído

A figura 5.10 mostra a curva DSC para a amostra da mistura do poli(álcool vinílico) com a polianilina. A formação da blenda de PVA e PAni.DBSA.APS altera de maneira significativa o perfil da curva do polímero isolante. A transição vítrea do PVA e a perda da umidade ligada são preservadas e sobrepostas à perda de resíduos da polimerização da anilina, como o perssulfato de amônio. A fusão cristalina do polímero isolante também aparece na sua posição original. Uma nova região endotérmica a 180°C pode estar associada à fusão de cristais da PAni.

As curvas DSC apresentam evidências da presença dos componentes da blenda com suas características individuais preservadas.

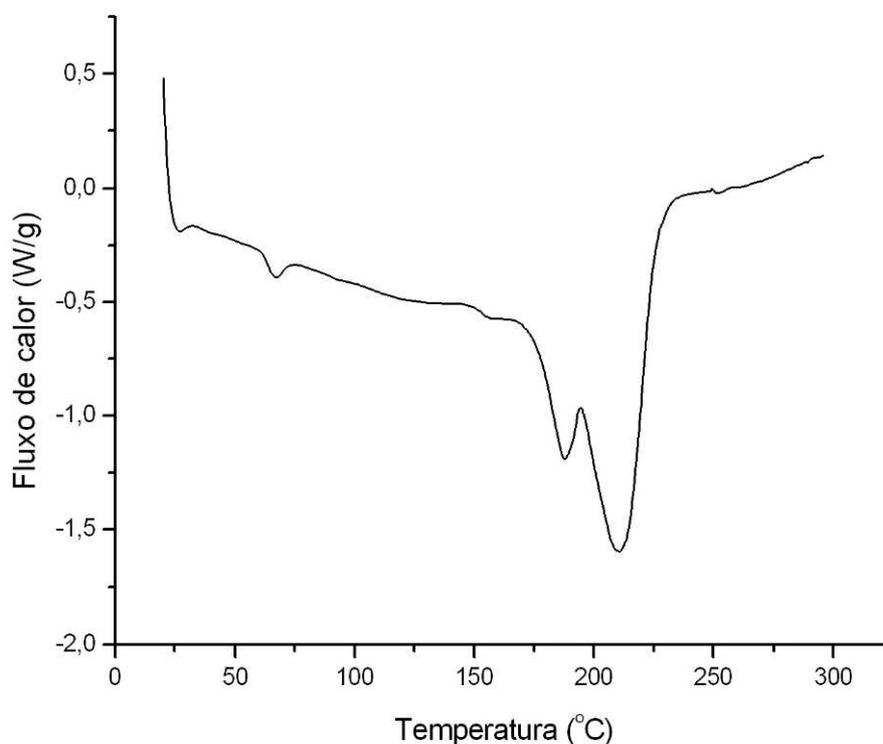


Figura 5.10 – Curva termogravimétrica para blenda PAni.DBSA.APS/PVA.GA na proporção de 22,5%.

5.2.5 Espectroscopia por Irradiação Infravermelha (FTIR)

As amostras dos três filmes obtidos foram analisadas por meio de espectroscopia de infravermelho com a finalidade de investigar as mudanças químicas ocorridas na reticulação do PVA e na formação da blenda com a PAni.

No espectro de FTIR do PVA puro, mostrado na figura 5.11, nota-se a presença dos picos característicos do polímero e está em consonância com a literatura^(19,57,59). A banda larga na região de 3319cm^{-1} corresponde ao estiramento e deformação do grupo hidroxila. As regiões 2934cm^{-1} e 2855cm^{-1} mostram os estiramentos assimétricos e simétricos das ligações $-\text{CH}$. O pico revelado em torno de 1400cm^{-1} está associado às vibrações das ligações $-\text{CH}_2$, enquanto que o pico a 1089cm^{-1} corresponde à banda de estiramento do grupo carboxila e está atribuída à característica semicristalina do polímero⁽¹⁸⁾.

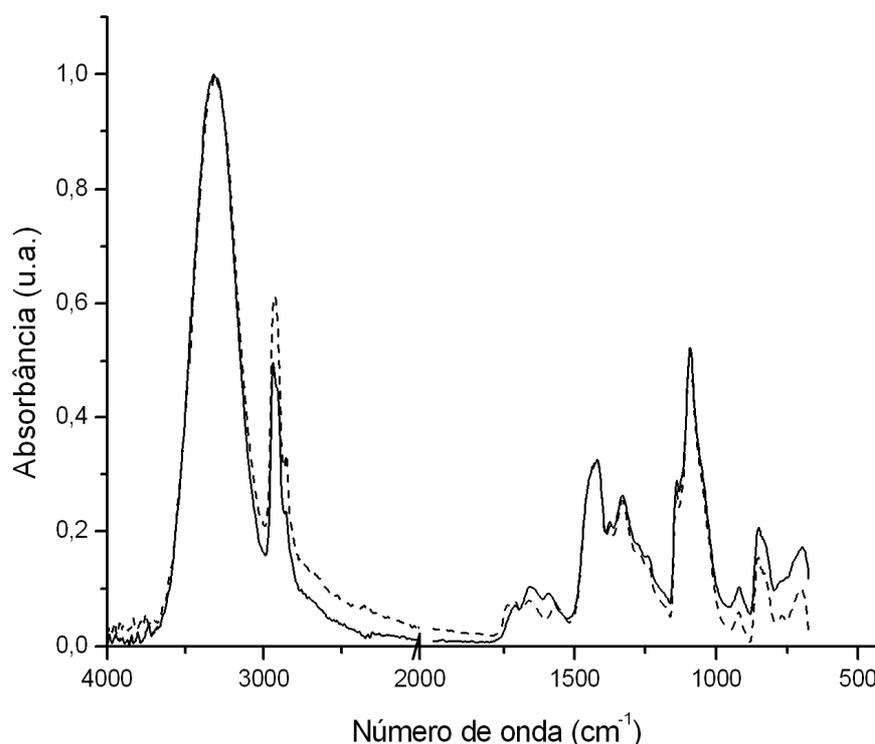


Figura 5.11 – Espectro de absorbância de FTIR para a) — PVA não reticulado e b) ---- PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído

O mesmo material, porém reticulado como GA, exibe espectro com o perfil semelhante e conseqüentemente as mesmas absorções características, como mostrado também na figura 5.11. A banda característica das deformações axiais assimétricas das ligações acetálicas ($-O-$), entre 1150 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} , não é evidenciada nesta amostra e pode, portanto sugerir que o rendimento do processo de reticulação do PVA foi baixo. Esta banda está relacionada à formação da ligação entre o grupo hidroxila do PVA com o grupo aldeído do glutaraldeído. Uma vez que, de modo teórico^(19,58), tal região situa-se muito próximo àquela relacionada ao estiramento das carboxilas, a técnica de FTIR não se mostrou suficientemente adequada para determinar baixas concentrações de ligações cruzadas. A figura 5.12 exibe uma ampliação da região, onde fica evidente a escassa sensibilidade da técnica na identificação destes grupamentos de forma isolada. Vale lembrar que foi usada uma baixa concentração de GA (0,5%) e que a sensibilidade do FTIR é usualmente associada a teores acima de 3%.

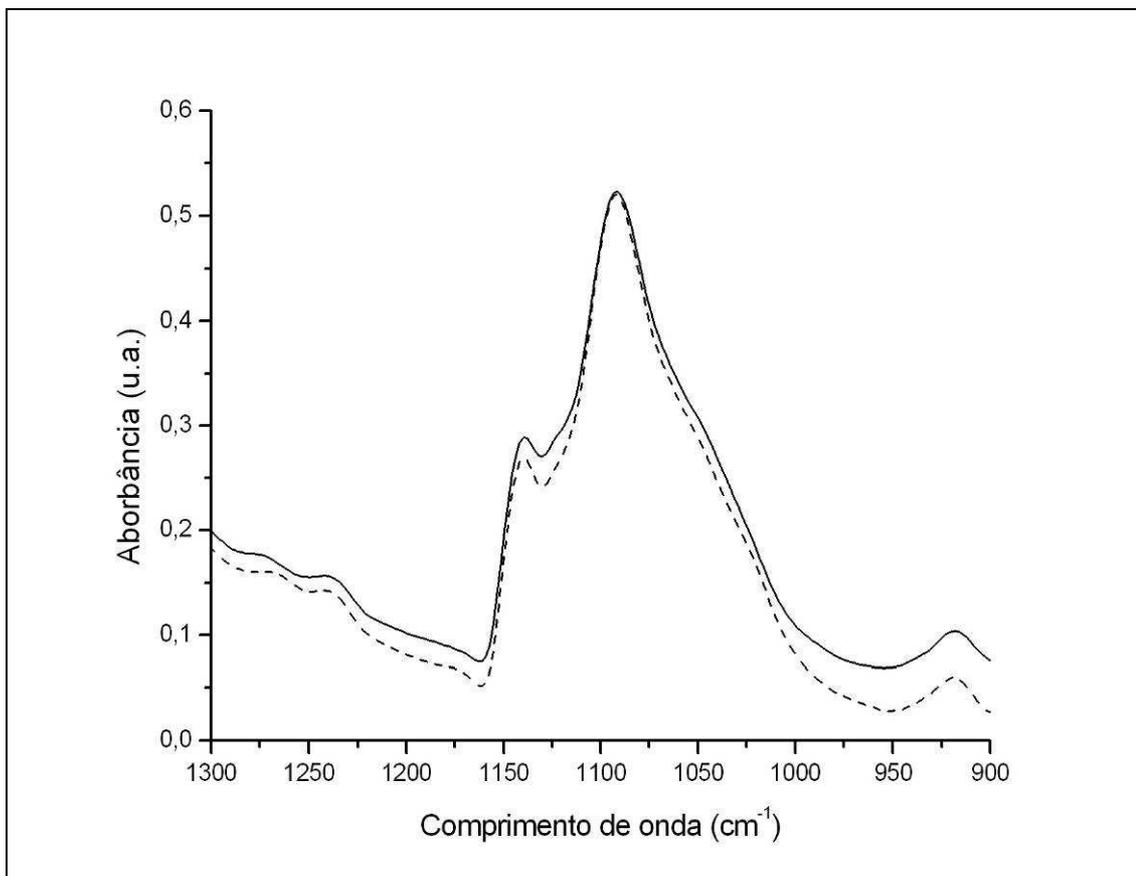


Figura 5.12 – Ampliação do espectro de absorbância de FTIR para a) — PVA não reticulado e b) ---- PVA reticulado com 0,5% m/m de glutaraldeído

No espectro das blendas, é evidente a presença das bandas características do PVA, uma vez que este está presente em maior quantidade na mistura. A banda larga em aproximadamente 1200cm^{-1} , característica do grupo SO_3 presente no contra-íon do agente oxidante (DBSA), pode de alguma forma ocultar bandas importantes na caracterização da blenda. Dentre estas, pode-se destacar a banda 1160cm^{-1} pertencente à vibração da ligação $\text{N}=\text{C}$ do anel quinóide e à própria ligação acetálica já citada, característica da reticulação do PVA. Por outro lado, as bandas referentes aos grupos benzóide e quinóide são visíveis a 1498cm^{-1} e 1570cm^{-1} , respectivamente, evidenciando o caráter de mesomeria próprio da polianilina condutora. O espectro deste material pode ser encontrado na figura 5.13.

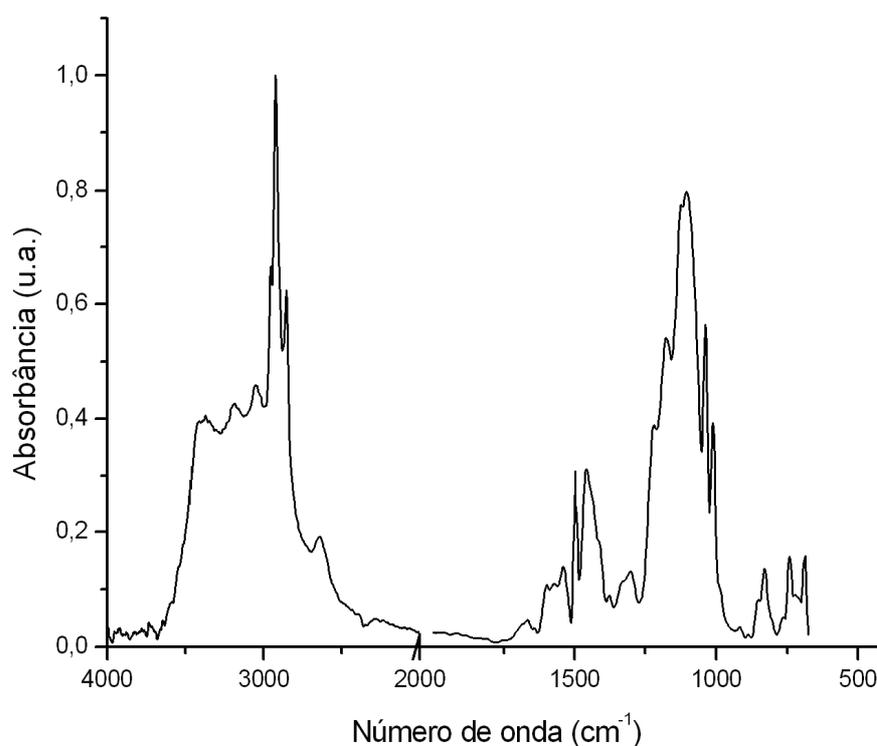


Figura 5.13 – Espectro de absorvância de FTIR para a blenda de PVA.GA/PAni.DBSA.APS

5.2.6 Espectroscopia por Irradiação Ultravioleta/Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis apresenta-se como uma ferramenta extremamente sensível nos estudos da protonação da polianilina e mais especificamente para a elucidação das interações entre a cadeia polimérica e o agente dopante e o solvente⁽⁶²⁾.

Os estudos espectroscópicos de absorção UV-Vis da polianilina são mostrados na figura 5.14. Para a amostra de PVA.GA, não são observadas absorções específicas na região característica da técnica, entre 250 e 900nm, ou seja, as propriedades óticas do composto são reveladas apenas com a presença da polianilina.

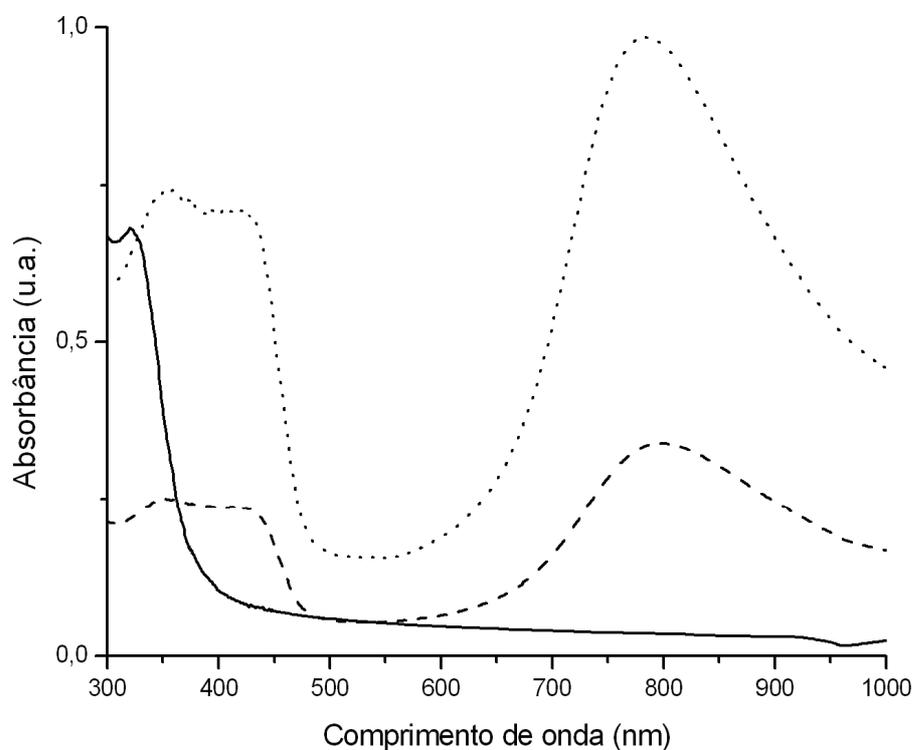


Figura 5.14 – Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível para soluções aquosas de a) — PVA com 0,5% m/m de glutaraldeído, b) PANi.DBSA.APS e c) ----- blenda de PVA.GA/ PANi.DBSA.APS

O espectro da polianilina pura dopada (PANi.DBSA.APS) mostra uma banda de absorção em torno de 350-450nm que esta associada à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ dos grupos benzóides. Observa-se também um pico em aproximadamente 800nm referente à presença de bipolarons.

No caso do composto PVA.GA/PANi.DBSA.APS, esse pico que aparece na análise do polímero condutor puro é levemente deslocado na sentido do azul (*blue shift*). Tal deslocamento também está em conformidade com trabalhos precedentes⁽⁶³⁾ e é atribuído ao resultado da interação entre o poli(álcool vinílico) e a polianilina por meio de ligações de hidrogênio. No sistema em questão, esta interação mostra-se de maneira extremamente fraca.

A redução observada no valor da absorvância relativo ente as amostras do polímero condutor e de sua blenda como o polímero isolante refere-se à diluição da PANi na matriz de PVA.

Os picos registrados nas regiões de comprimento de onda em torno de 800nm também se referem a transições polarônicas da polianilina^(24,64).

5.2.7 Espalhamento de Raios X de Baixo Ângulo (SAXS)

A análise SAXS de fonte de radiação síncrotron foi empregada com a finalidade de avaliar as estruturas dos filmes de PVA reticulado e não reticulado e sua blenda com a PANi em escala nanométrica. Os resultados são apresentados na figura 5.15 na forma de gráfico do valor da intensidade $I(q)$ de espalhamento em função do módulo do vetor de espalhamento.

No gráfico da figura 5.15 são mostradas as curvas de espalhamento de raios-X de baixo ângulo para filmes de PVA puro e blends deste com polianilina (PANi.DBSA.APS) em diferentes razões em massa: 19%, 24% e 48%. Com o objetivo de avaliar as conseqüências o uso do glutaraldeído (GA) como agente formador de ligações cruzadas, o filme contendo 24% do polímero condutor foi reticulado com 0,5% de GA.

A curva relacionada com o PVA puro apresenta um pico de absorção em aproximadamente $0,7\text{nm}^{-1}$. Esta região refere-se á presença de cristais na microestrutura do PVA. Levando-se em consideração o modelo de domínios isolados dispersos em uma matriz contínua, a distância média destes domínios pode ser calculada por⁽¹⁸⁾:

$$d = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad 5.4$$

Onde d é a distância entre os domínios e q_{\max} o módulo do vetor espalhamento na intensidade máxima do pico no gráfico SAXS. Assim, para o caso do filme produzido

com PVA puro, as distâncias entre tais cristais são de aproximadamente $d = 9,0\text{nm}$ ($q_{max} = 0,7\text{nm}^{-1}$).

Essa característica presente no poli(álcool vinílico) ainda é observada quando da adição de baixas quantidades do polímero condutor. Desta forma, a curva associada à blenda na razão de 19% evidencia uma banda nesta região, porém com deslocamento do vetor espalhamento para aproximadamente $0,4\text{nm}^{-1}$. Ou seja, a adição da polianilina proporciona a separação das estruturas cristalinas tridimensionais nanométricas do PVA, revelada pelo aumento da distância ente cristais ($d = 16\text{nm}$)⁽¹⁸⁾. Esse fenômeno permanece com o aumento da concentração da PANi, e tal sorte que não se encontram estes picos para os filmes com maiores quantidades de polianilina analisados.

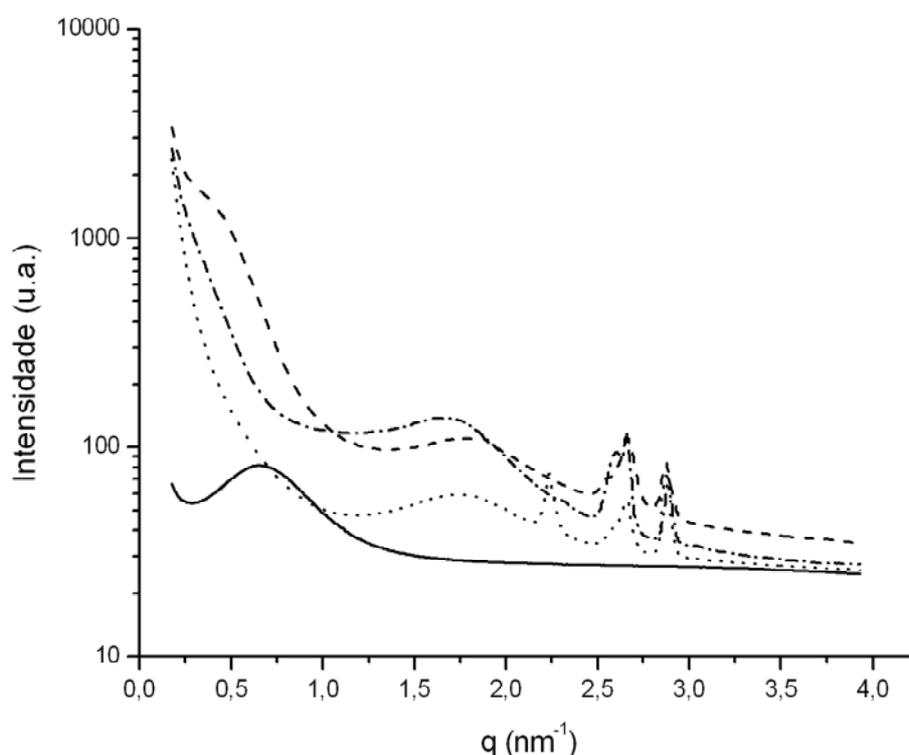


Figura 5.15 – Espectros de SAXS para amostras de a) — PVA puro, b) ----- blenda PVA/PAni.DBSA.APS na razão de 19%, c) blenda PVA.GA/PAni.DBSA.APS na razão de 24% e d) ——— blenda PVA/PAni.DBSA.APS na razão de 48%

As curvas de SAXS referentes às blendas mostram claramente picos de espalhamento nas regiões correspondentes ao módulo do vetor espalhamento em $1,8 \text{ nm}^{-1}$, $2,7 \text{ nm}^{-1}$ e $2,9 \text{ nm}^{-1}$. Desta forma, é possível associar esta informação à presença de nanoestruturas nos domínios do polímero condutor com dimensões distintas de aproximadamente 3,5nm, 2,3nm e 2,1nm respectivamente.

Com a reticulação do poli(álcool vinílico) com glutaraldeído, nota-se o aparecimento de um pico a aproximadamente $2,4 \text{ nm}^{-1}$. Este fenômeno pode ser explicado pela formação de microreticulados no material a partir das ligações cruzadas que estabelecem a formação de domínios estruturalmente diferentes ao longo do sistema.

5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Análises microestruturais dos filmes de PVA puro e blenda PVA/PAni.DBSA.APS (22,5%) foram realizadas com o intuito de verificar a interação do polímero condutor com sua matriz isolante. Para uma melhor comparação com a literatura, foram produzidas imagens a partir da superfície dos filmes e de regiões criofraturadas.

As figuras 5.16 e 5.17 mostram a superfície do filme de PVA puro e da blenda de PVA/PAni respectivamente. No caso do filme do polímero convencional, nota-se a homogeneidade do material além de pequena rugosidade superficial oriunda do seu processamento. Para a blenda, a micrografia revela duas fases distintas, sendo uma contínua pertencente ao PVA e outra de forma esférica referente à polianilina. Estes achados estão em congruência com a literatura específica^(60,63).

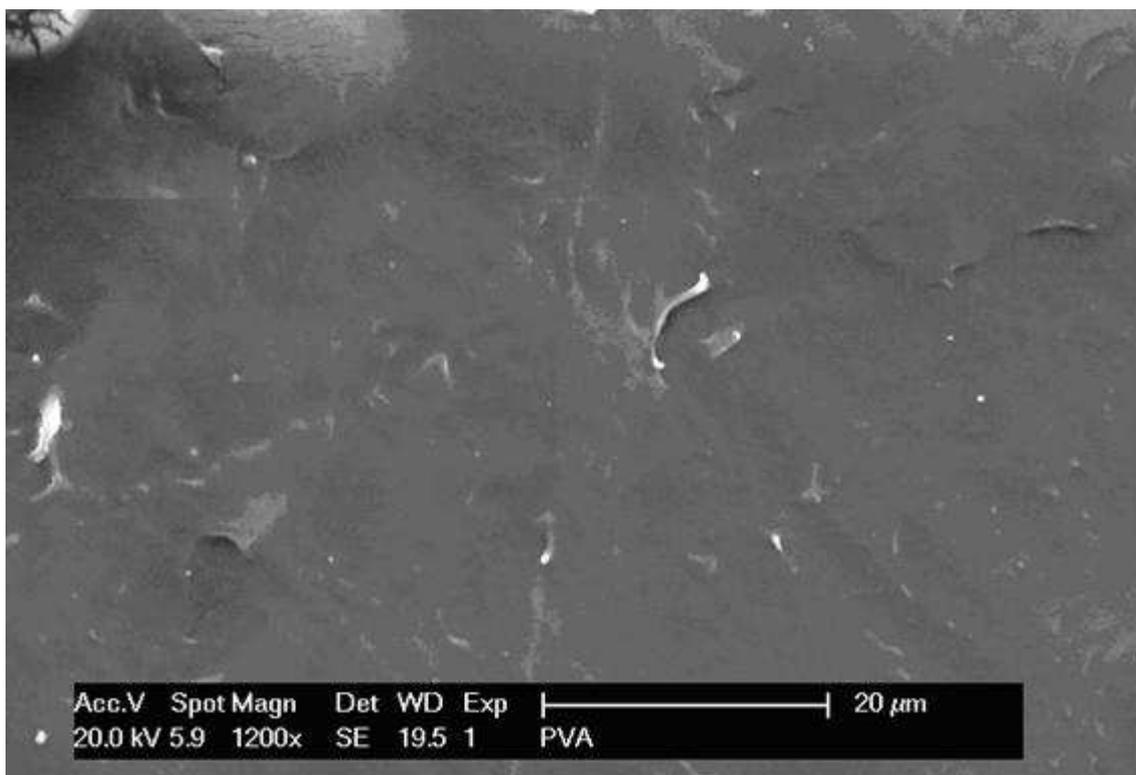


Figura 5.16 – Micrografia SEM da superfície do filme produzido com PVA puro.

As figuras 5.18 e 5.19 apresentam as micrografias das regiões crio-fraturadas dos mesmos filmes. Da mesma forma que na superfície, é possível notar a homogeneidade do filme produzido com o PVA puro. A fratura do filme confeccionado com a blenda revela uma estrutura lamelar do polímero condutor envolto na matriz do polímero isolante.

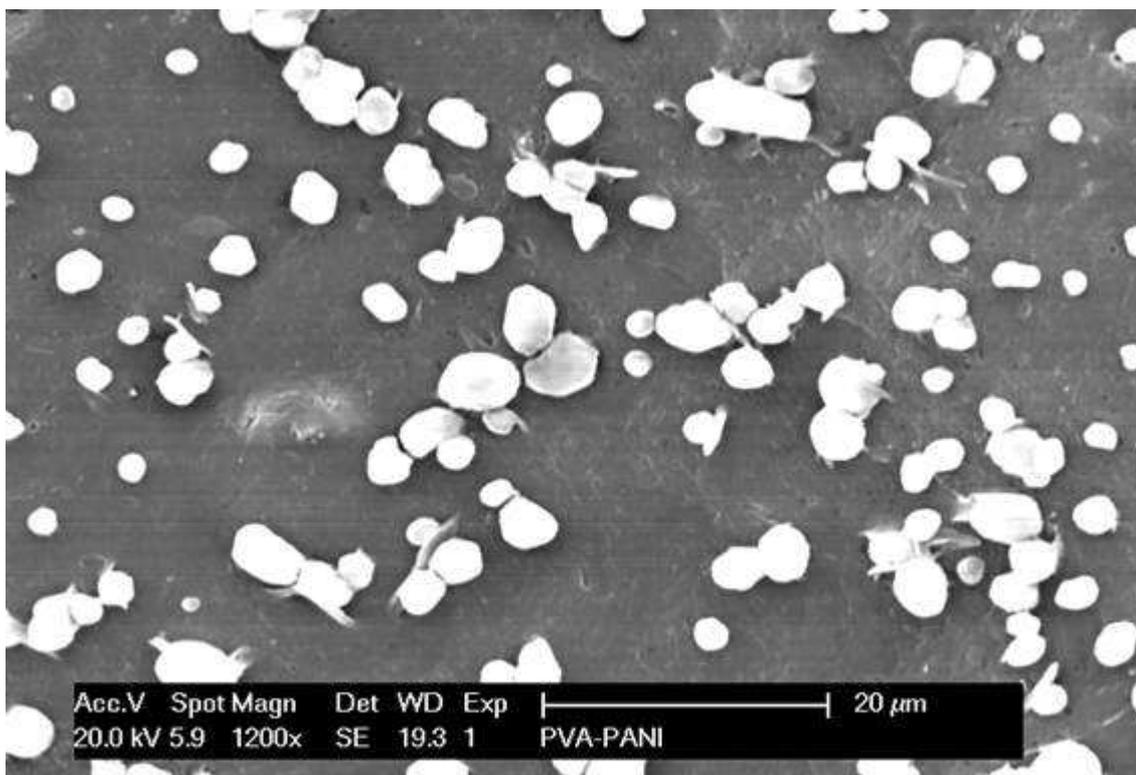


Figura 5.17 – Micrografia SEM da superfície do filme produzido com a blenda de PVA/PAni

Como uma tentativa de caracterizar estes domínios, foi realizada uma análise química elementar comparativa das duas regiões por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os espectros são mostrados no Anexo 7. A quantificação em massa dos elementos carbono (C) e nitrogênio (N) e a razão entre si puderam indicar uma tendência maior de se encontrar a polianilina na região dispersa. Para região contínua, a relação N/C foi de 0,18 enquanto que a região dispersa lamelar apresentou razão de 0,25. Uma vez que esta técnica detectou a presença de nitrogênio na região contínua, pode-se inferir que não existem domínios completamente separados para polímero condutivo e isolante, ou seja, supõem-se uma associação forte entre os materiais.

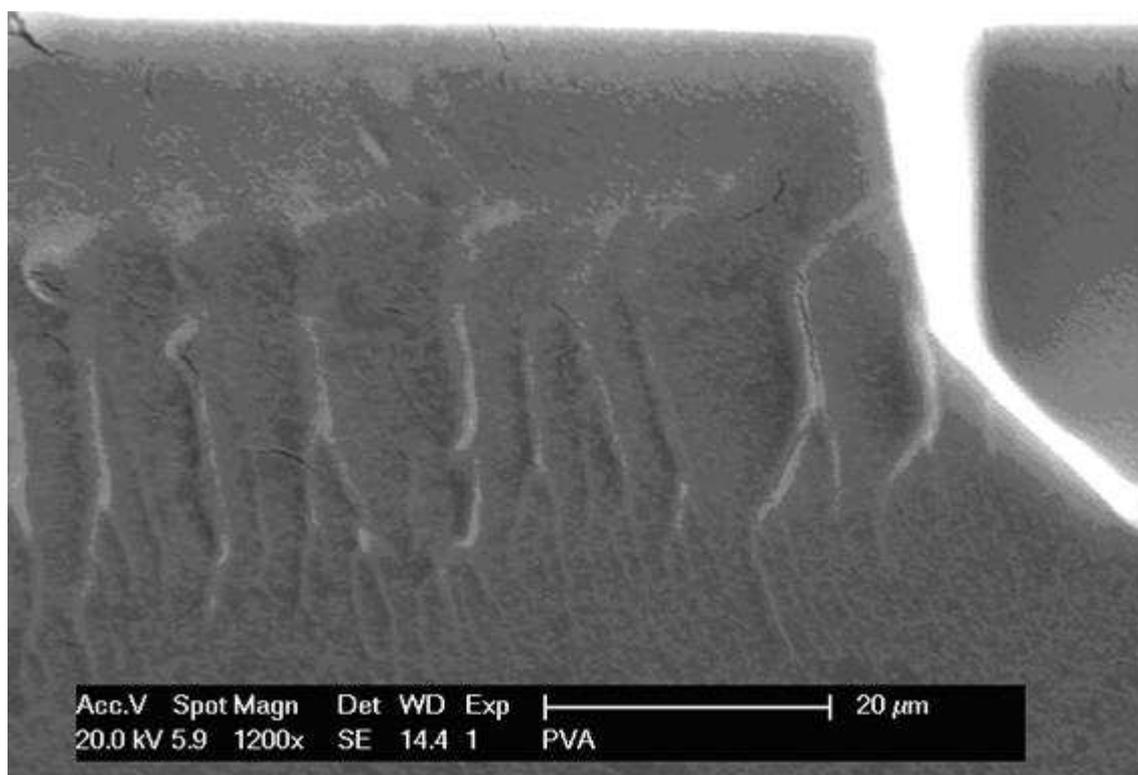


Figura 5.18 – Micrografia SEM da região criofraturada do filme produzido com PVA puro

A maneira como a polianilina está presente nas duas fases, como sugerido pelas análises de EDS, corroboram os resultados de percolação o qual não indica a presença de um modelo baseado em duas fases completamente distintas no que diz respeito às características de condutividade elétrica.

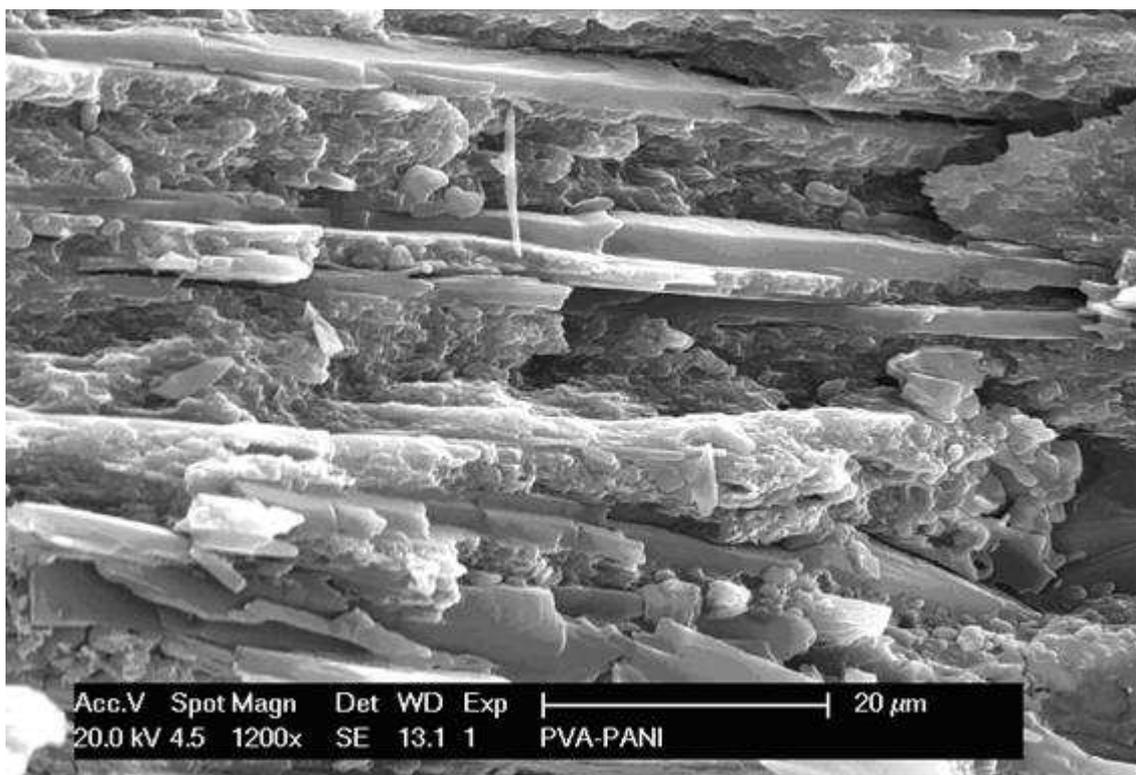


Figura 5.19 – Micrografia SEM da região crio-fraturada do filme produzido com a blenda de PVA/PAni

5.4 Propriedades de Interface Filme/Substrato

O ensaio de adesão foi realizado com a finalidade de avaliar a interação superficial entre a blenda de PVA.GA/PAni.DBSA.APS e o substrato de poliamida 6.

A metodologia de prova, descrita no capítulo 4, prevê a utilização de uma fita adesiva de características normalizadas para efetuar a extração do filme na região entalhada pelo quadriculador. Uma dificuldade adicional foi observada, visto que a adesão entre a superfície do filme e a fita adesiva mostrou-se baixa. Porém, uma vez que o resultado encontrado e mostrado na figura 5.20 indicou extração total dos retículos de substrato, pode afirmar que a adesão entre filme e substrato é baixa com avaliação do tipo *Ad5*, conforme parâmetros mostrados no Anexo 3.

Apesar da afinidade entre o poli(álcool vinílico) e a poliamida 6, relatada na seção 5.2.1, a falta de uma interface estável entre os materiais pode ser justificada pela utilização do ácido dodecilbenzeno sulfônico como agente dopante da polianilina. A

função surfactante (tensoativo aniônico) do DBSA pode explicar a baixa interação da blenda com o substrato, uma vez que a sua estrutura química revela regiões hidrofóbicas como mostrado na figura 5.21.

Desta forma, não foram realizados ensaios normalizados de envelhecimento acelerado sob exposição à umidade, calor e irradiação solar que tinham por finalidade avaliar a solidez da adesão frente a ambientes agressivos. De modo análogo, não foram efetuados ensaios adicionais com o intuito de verificar o efeito da reticulação do PVA na eficácia de adesão da blenda sobre a superfície da placa de poliamida 6.

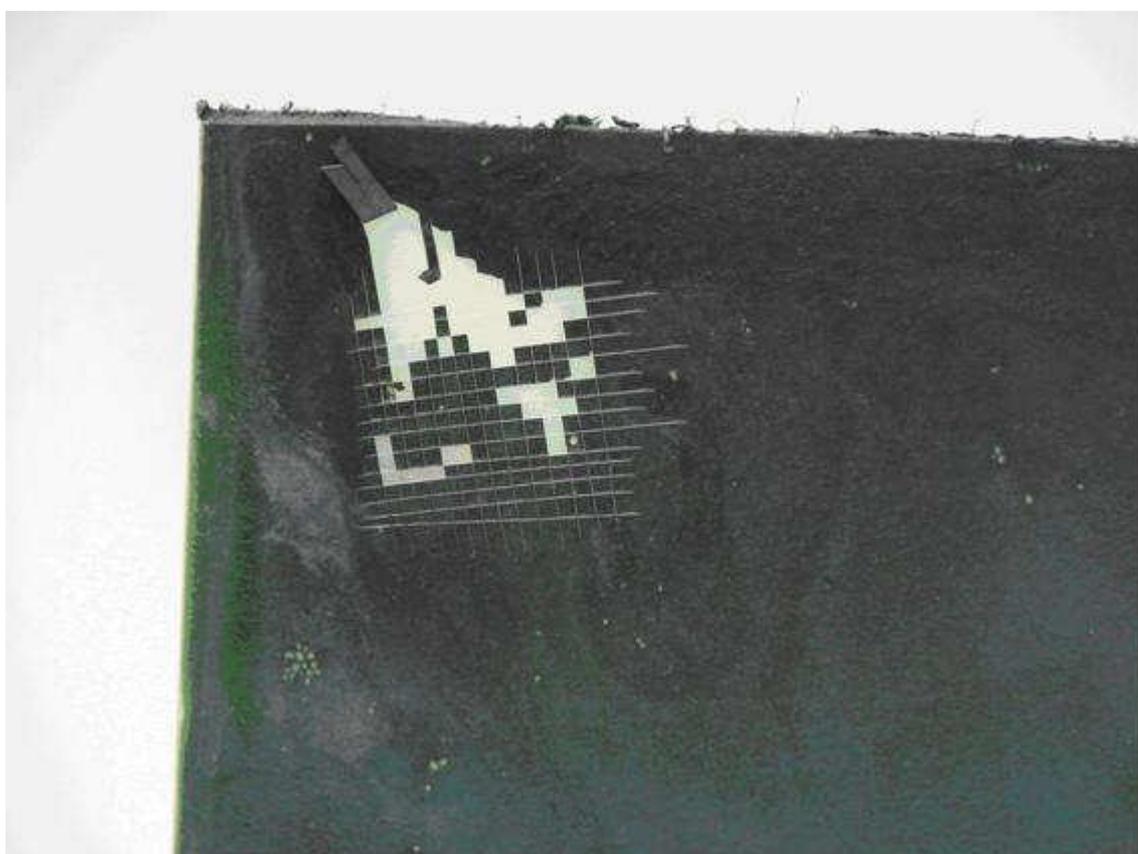


Figura 5.20 – Padrão de destaque entre filme da blenda PVA.GA/PAni.DBSA.APS sobre substrato de poliamida 6, mostrando baixa adesão.

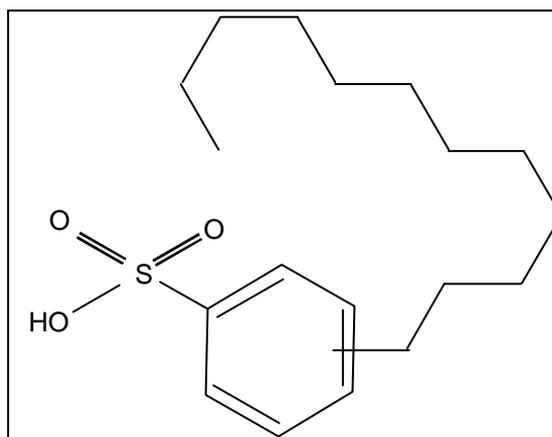


Figura 5.21 – Fórmula estrutural do ácido dodecilbenzeno sulfônico mostrando regiões hidrofílicas (sulfonato) e hidrofóbicas (seqüência alquílica e 12 carbonos).

5.5 Avaliação da Eficiência de Blindagem Eletromagnética (EMS)

O ensaio de blindagem eletromagnética consistiu na colocação de uma antena que emite campos eletromagnéticos na faixa descrita no capítulo anterior. O nível de campo foi na ordem de 100V/m para maximizar a relação sinal/ruído. Foram adicionados ao piso da câmara semi-aneecóica absorvedores eletromagnéticos que atuaram no sentido de reduzir as componentes refletidas de campo de maneira que o campo lido pelo medidor de campos indicasse o campo emitido pela antena de forma direta. Em todos os ensaios realizados o nível de potência de alimentação da antena foi monitorado e mantido constante o que resulta na certeza de uma mesma excitação para todas as medidas. Foram realizadas 10 medições com a antena e o medidor de campos para verificação da reprodutibilidade de resultados e ajuste do sistema.

Com a finalidade de se determinar as distâncias entre a antena e o material em análise, bem como este e o sensor de medição, foram analisados os espectros de intensidade de campo em função da frequência emitida para um sistema constituído de placa de aço. A figura 5.22 mostra uma fotografia da montagem.

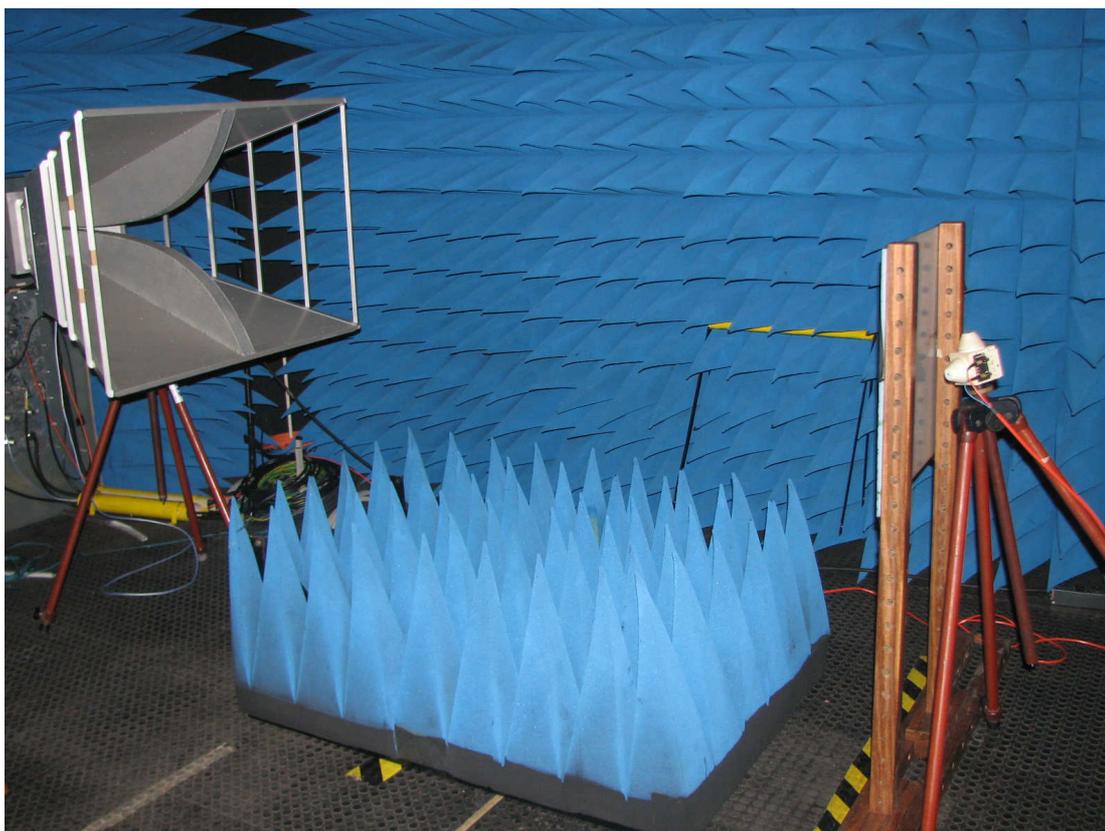


Figura 5.22 – Fotografia da montagem do ensaio de eficiência de blindagem eletromagnética.

As placas de poliamida medindo, 50cm x 50cm x 8mm, foram recobertas pelo filme da blenda de poli(álcool vinílico) e polianilina por meio de deposição por gravidade (*casting*). A proporção escolhida entre os dois polímeros foi de 22,5% conforme justificado pela análise de condutividade elétrica (item 5.2.1). Foram produzidos dois sistemas divergentes apenas pela espessura do filme depositado: amostras com 200 μ m e 50 μ m. Estas amostras passaram pelo ensaio de verificação da eficiência da blindagem eletromagnética conforme metodologia descrita no capítulo anterior.

As primeiras análises realizadas tiveram a finalidade de se produzir um padrão de calibração do método escolhido. Desta forma, foram produzidos gráficos de campo elétrico medido em função da frequência irradiada para situação onde não se posicionaram barreiras entre a antena emissora e antena receptora como mostrado na figura 5.23.

A mesma operação foi realizada desta vez com uma placa de poliamida posicionada entre as antenas com a finalidade de avaliar a contribuição do substrato na

blindagem do sistema. A figura 5.23 evidencia que contribuição da placa nua na blindagem total é mínima como esperado devido à característica dielétrica da poliamida 6.

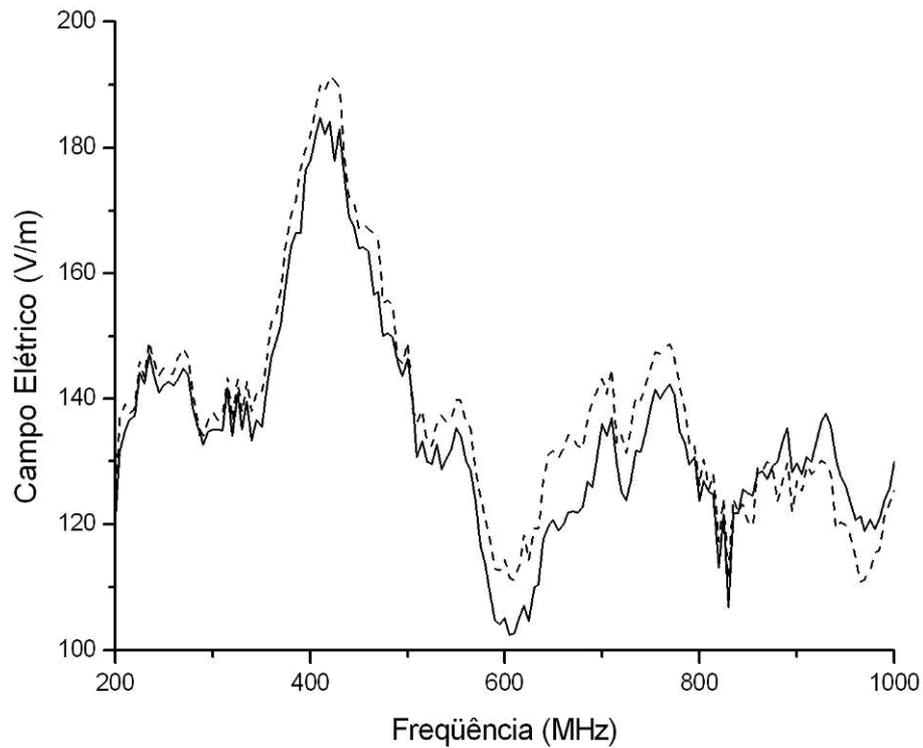


Figura 5.23 – Medida do campo eletromagnético para a) — chapa de poliamida 6 e b) ----- sistema sem anteparo.

As medições de blindagem para as placas contendo a blenda de polianilina e poli(álcool vinílico) foram efetuadas em duas posições distintas de forma que a radiação emitida fosse incidida sobre as chapas nas polarizações vertical e horizontal. As figuras 5.24 e 5.25 apresentam os resultados de campo transmitido para espessuras de filme de 50 μ m e 200 μ m, respectivamente, nas duas condições de polarização.

Nota-se que a diferença entre os valores dos campos medidos relativamente às polarizações vertical e horizontal são pequenas para ambas as espessuras dos filmes

depositados. Desta forma, pode-se considerar que as blendas sintetizadas possuem alto grau de isotropia quando depositadas por casting.

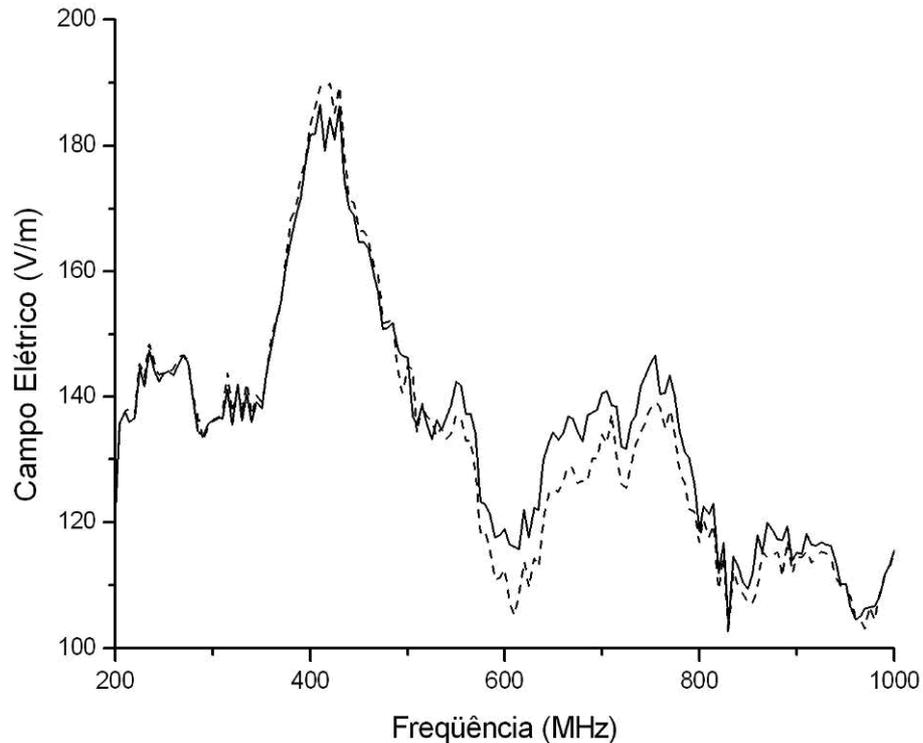


Figura 5.24 – Medida do campo eletromagnético com polarização a) — horizontal e b) ----- vertical, para filme **50µm** de PVA.GA/PAni.DBSA.APS depositado em chapa de poliamida 6

A partir dos campos elétricos transmitidos medidos para ambas as amostras, os valores de atenuação da radiação podem ser calculados por meio da comparação com o campo medido no ensaio sobre a placa sem recobrimento. Estes valores são mostrados, em função da frequência, pela figura 5.26. Nota-se uma expressiva atenuação para frequências superiores a 700MHz relacionada à espessura de 200µm do filme de recobrimento. No caso do filme de menor espessura, a atenuação é crescente a partir de 850 MHz. Como esperado, a blindagem eletromagnética associada à maior espessura é sensivelmente superior àquela observada na menor espessura. Desta forma, deduz-se que existe uma componente considerável da

atenuação por absorção em relação à reflexão uma vez que apenas a absorção é função da espessura da amostra conforme equações 3.25 e 3.27.

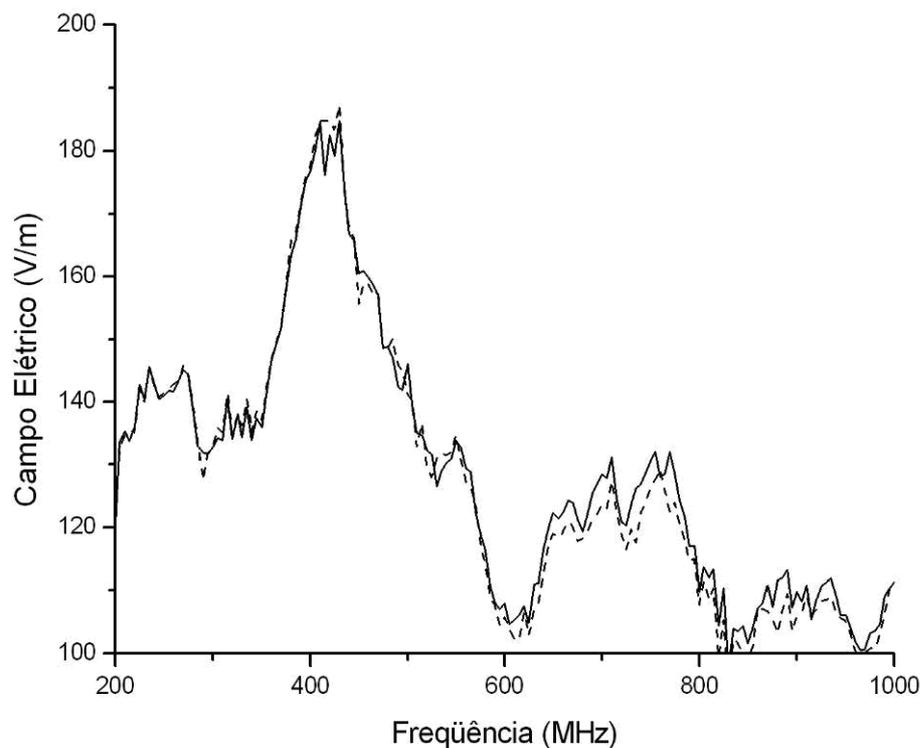


Figura 5.25 – Medida do campo eletromagnético com polarização a) — horizontal e b) ----- vertical, para filme **200 μ m** de PVA.GA/PAni.DBSA.APS depositado em chapa de poliamida 6

As análises das equações teóricas de atenuação por absorção e reflexão mostradas nas equações 3.25 e 3.27 respectivamente indicam que a blindagem total aumenta a partir de uma determinada frequência. No caso de uma simulação que leva em consideração a espessura de 200 μ m, permeabilidade magnética relativa ao cobre 1,0 e condutividade elétrica 0,5S.cm, esta revela que este aumento ocorre em aproximadamente 100GHz, diferentemente dos valores obtidos experimentalmente (700MHz). Esta avaliação está mostrada na figura 5.27.

Outra comparação entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles calculados de maneira teórica é a eficiência da atenuação em função da espessura do filme. A figura 5.28 retrata de forma gráfica esta relação e revela que atenuação por reflexão

independe da espessura. Por outro lado, a atenuação devido à absorção possui uma relação linear com a espessura. Deste fato pode-se concluir que um aumento da quantidade de material depositado seria uma alternativa eficaz para a elevação da eficiência total da blindagem eletromagnética. Para tal simulação, foi fixada de forma arbitrária a frequência de 1GHz para um filme de permeabilidade magnética relativa ao cobre 1,0 e condutividade elétrica 0,5S.cm.

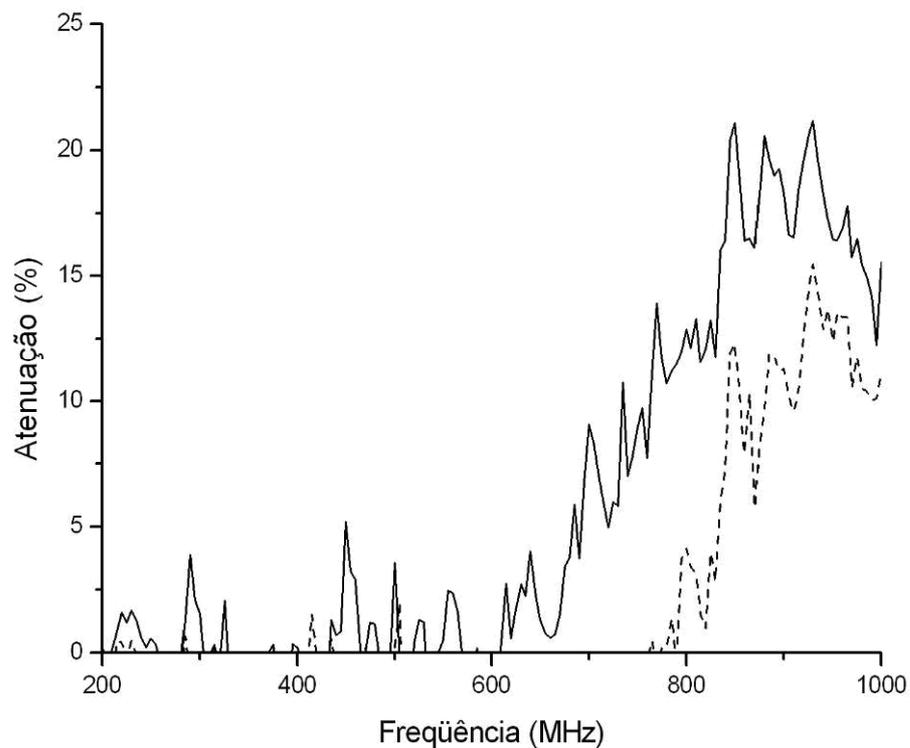


Figura 5.26 – Blindagem: eficiência de blindagem eletromagnética para filme de PVA.GA/PAni.DBSA.APS com espessuras de a) — **200µm** e b) ----- **50µm**

Devido à diferença da natureza da propagação das ondas eletromagnéticas para diferentes frequências, o erro associado os ensaios está mais concentrado nas frequências mais baixas. Ou seja, quanto maior a frequência, menor o lóbulo de propagação e conseqüentemente mais direcionada é a onda. Assim, a probabilidade de se poluir a medição com radiação proveniente da reflexão com o chão é maior para frequências menores, mesmo considerando que no ensaio foram utilizados absorvedores para minimizar tais erros.

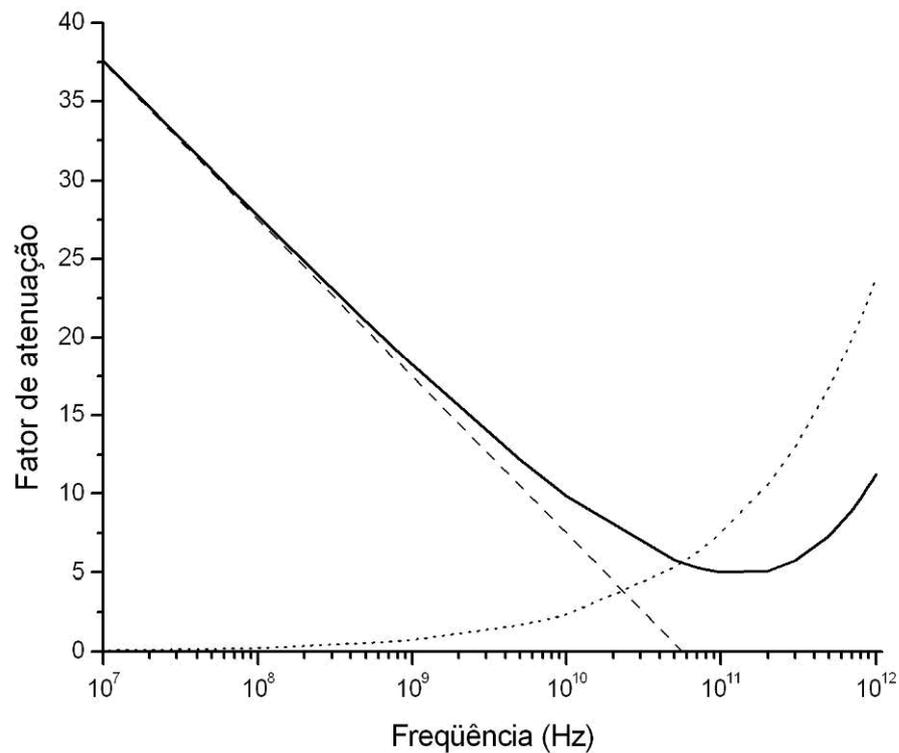


Figura 5.27 – Fator de atenuação (blindagem) teórico em função da freqüência para filme de 200µm de espessura, permeabilidade magnética relativa ao cobre 1,0 e condutividade elétrica 0,5S.cm. a) — atenuação total, b) ----- atenuação por reflexão c) atenuação por absorção.

A diferença entre a os valores teóricos e aqueles encontrados nos ensaios efetuados podem estar relacionados à falta de homogeneidade na espessura do filme depositado sobre as placa de nylon. Regiões de espessura reduzidas são mais suscetíveis à transmissão da radiação eletromagnética. Tais regiões agiriam como novas fontes de radiação, isto é, novas antenas que teriam a capacidade de potenciar de modo local a transmissão das ondas eletromagnéticas.

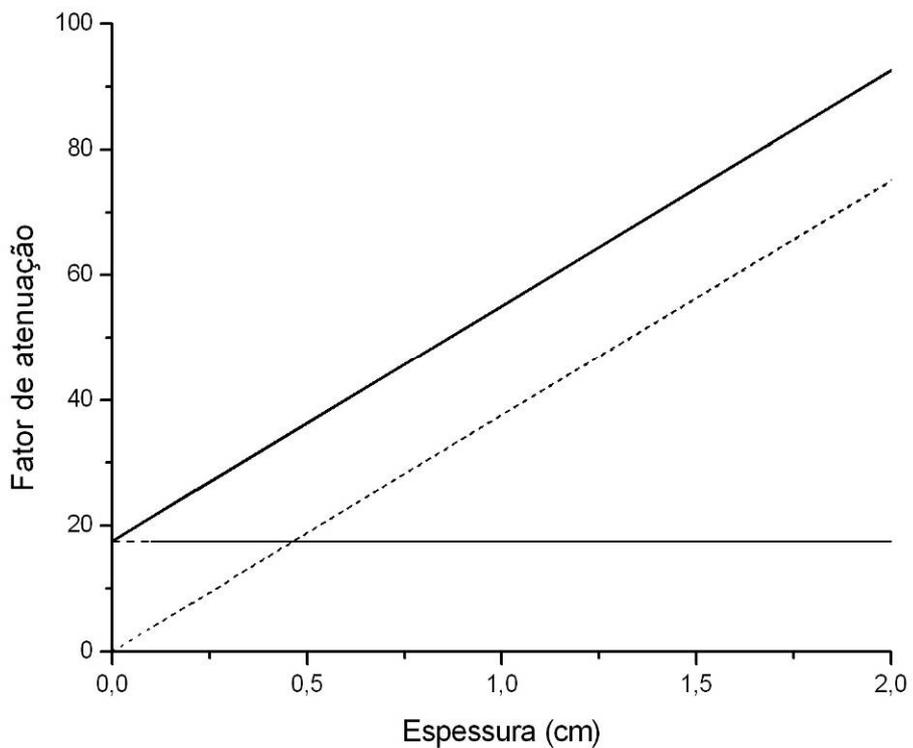


Figura 5.28 – Fator de atenuação (blindagem) teórico em função da espessura, a 1GHz de frequência para filme de permeabilidade magnética relativa ao cobre 1,0 e condutividade elétrica 0,5S.cm. a) — atenuação total, b) - - - - - atenuação por reflexão c) ······ atenuação por absorção.

6. CONCLUSÕES

A polimerização da anilina e sua posterior dopagem via rota aquosa, objetivando o aumento da condução elétrica, foram realizadas de modo satisfatório como comprovado nos ensaios de FTIR e UV-Vis.

A formação da blenda do polímero condutor com a matriz de polímero convencional para produção de um composto tecnologicamente mais estável foi alcançada com êxito conforme mostrado nos resultados de microscopia e análise do modelo de percolação. A microestrutura formada pelo composto PAni.DBSA.APS/PVA.GA possui constituintes, sejam oriundos dos cristais intrínsecos ao PVA sejam aqueles originados pela nova composição, de dimensões nanométricas como revelada pela técnica de radiação síncrotron SAXS. Estas informações são de fato úteis na compreensão do modo de condução elétrica através das cadeias poliméricas da polianilina quando imersas em uma matriz de polímero dielétrico.

Como relatado exaustivamente na literatura, o aumento da razão de PAni na matriz polimérica convencional, no presente caso, PVA, levou ao aumento do valor da condutividade do sistema ainda que com baixas quantidades do polímero condutor. De modo análogo, pequenas quantidades de polianilina adicionadas ao poli(álcool vinílico) proporcionaram aumento substancial da condutividade elétrica da blenda. Portanto, uma forma eficaz de reduzir os efeitos da diminuição da resistência mecânica da blenda está na possibilidade de se alcançar um compromisso aceitável entre esta característica e a condutividade elétrica. Os resultados encontrados mostram que a resistência mecânica é fortemente influenciada pela adição do polímero condutor, ou seja, para aplicações onde o componente recoberto é passível de sucessiva conformação, o valor da quantidade de polianilina adicionada deve ser um fator a ser considerado.

A adição da PAni ao poli(álcool vinílico) levou a uma redução de várias propriedades mecânicas (como resistência mecânica e deformação na fratura) quando comparadas às propriedades do PVA puro. Por outro lado, os valores das propriedades mecânicas da blenda entre PAni e PVA se mostraram elevados o suficientes para uma série de aplicações associadas à engenharia. Por exemplo: os valores de resistência

mecânica obtidos para a blenda (15 MPa) se aproximam daqueles exibidos por vários polímeros como o polietileno de baixa densidade. A reticulação do poli(álcool vinílico) por meio da adição de 0,5% em massa de glutaraldeído não foi detectada na espectroscopia no infravermelho e na análise termogravimétrica. Por outro lado, é possível notar que alguma ligação cruzada foi formada por sugestão dos resultados de calorimetria diferencial exploratória.

A deposição dos filmes da blenda de PVA/PAni sobre componentes confeccionados em material polimérico é viável do ponto de vista tecnológico, porém deve-se respeitar a tipologia deste substrato. Para polímeros que possuem parâmetro de solubilidade baixo, ou seja, até aproximadamente $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, é necessário um tratamento superficial adicional. Dentre as opções de tratamento estão:

- 1) a utilização de filme que promova a adesão entre as partes (primer) e
- 2) a ação de calor sobre a superfície do substrato de forma a produzir radicais livres e o consequente aumento da interação entre as partes.

Além das características químicas e estruturais do filme e do substrato, outro fator que se mostrou importante no desempenho da adesão refere-se à utilização do ácido dodecilbenzeno sulfônico com agente dopante da polianilina. Devido ao seu caráter surfactante, a presença desse elemento pode reduzir a criação de uma interface filme-substrato por meio do aumento da disponibilidade de regiões hidrofóbicas na blenda. Apesar das análises da adesão sugerirem a menor classificação no critério de avaliação adotado, nota-se que o filme ainda possui características de auto-sustentação, indicando que o sistema PAni-PVA é promissor para aplicações tecnológicas.

A eficiência de blindagem apresentada pelos recobrimentos da polianilina e poli(álcool vinílico) possui valores expressivos somente para frequências superiores a 700MHz, no caso das espessuras analisadas. Uma vez que houve diferenças significativas no valor final da atenuação entre as amostras com espessuras diferentes, conclui-se que a contribuição da parcela da absorção é considerável. Assim, é razoável inferir que para alcançar melhores resultados de blindagem deve-se aumentar a espessura do filme ou ainda confeccionar o componente inteiramente com uma blenda de polímero convencional e poliamida. Obviamente, esta última opção está condicionada a uma análise mais aprofundada a respeito da viabilidade

técnica deste novo sistema, bem como o seu desempenho em função do ambiente de utilização. A eficiência citada refere-se tanto ao aumento dos valores de blindagem para todas as frequências quanto à atenuação global nas frequências abaixo de 700MHz.

Em relação a outras publicações que envolvem o tema da blindagem eletromagnética proporcionada por polímeros condutores elétricos, o presente trabalho traz uma abordagem inovadora pelo fato de elucidar o desempenho destes materiais em ambientes de baixa frequência, bem como quando confeccionados na forma de filmes finos.

De forma geral, é possível concluir que o sistema PAni.DBSA.APS/PVA.GA tem grande potencial para substituir componentes metálicos como agente de blindagem de campos eletromagnéticos para casos específicos como por exemplo a possibilidade de contribuição para imunização de componentes eletrônicos contra interferências de telefonia móvel (de 700MHz a 2,5GHz). Ou seja, os resultados encontrados neste estudo estão em consonância com os interesses da indústria automotiva cuja preocupação maior neste campo está em proteger seus sistemas contra as interferências destas radiações.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Durante a evolução do presente trabalho algumas questões surgidas são alvos de possíveis estudos subseqüentes, a citar:

- a) Estudo comparativo entre técnicas de reticulação do PVA encontradas na literatura;
- b) Estudo de técnicas de deposição dos filmes de blendas de PAni/PVA com finalidade de se controlar a espessura;
- c) Estudo da influência dos diferentes agentes dopantes da polianilina na tensão superficial dos filmes formados e conseqüentemente na adesão de blendas de PAni com substratos diversos;
- d) Estudo da influência da quantidade de glutaraldeído nas propriedades mecânicas da blenda PAni/PVA;

- e) Influência de outros agentes de reticulação do PVA sobre as características mecânicas da blenda PANi/PVA;
- f) Avaliação direta dos valores de permissividade elétrica (ϵ) e permeabilidade magnética (μ) das blendas PANi/PVA para diferentes concentrações do polímero condutor;
- g) Otimização da absorção da radiação eletromagnética em função da concentração da PANi em blendas de PANi/PVA, avaliando as propriedades elétricas permissividade elétrica (ϵ), permeabilidade magnética (μ) e condutividade elétrica (σ);
- h) Otimização da reflexão da radiação eletromagnética em função da concentração da PANi em blendas de PANi/PVA, avaliando as propriedades elétricas permissividade elétrica (ϵ), permeabilidade magnética (μ) e condutividade elétrica (σ);

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- DHAWAN, S. K., SINGH, VENKATACHALAN, S. Shielding effectiveness of conducting polyaniline coated fabrics at 101 GHz, *Synthetic Materials*, v.125, p.389-393, 2002.
- 2- SHIRAKAWA H., LOUIS E.J., MACDIARMID A.G., GIANG C. K., HEEGER A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of poly(acetylene). *J Chem Soc*, v.16, p.578-579, 1977.
- 3- MACDIARMID A.G, GIANG J.C., HALPERN, M., HUANG, W. S., MU, S. L., SOMASIRI N. L. D., Wu, W. YANIGER, S. I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 12, 173
- 4- ANAND, J., PALANIAPPAN, S., SATHYANARAYANA, D. N. Conducting polyaniline blends and composites, *Prog. Polymer Sci.*, v.23, p.993-1018, 1998.
- 5- FAEZ, R., MARTIN, I. M., REZENDE, M., C., DEPAOLI, M. A. Acompanhamento do Processamento de elastômeros condutores por microscopia eletrônica de varredura, *Polímeros*, v.11, São Carlos, 2001.
- 6- PUD, A., OGURTSOV, N., KORZHENKO, A., SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers, *Prog. Polymer Sci.*, v.28, p.1701-1753, 2003.
- 7- HUMMEL, R. *Electronic Properties of Materials*; 2.ed. Ann Arbor: Edwards Brothers, 1992. 403p.
- 8- MIKHAILOVSKI, L., et al. INTERNATIONAL CONFERENCE ON CURRENTLESS SPIN-ELECTRONICS, 6, 1997, Fisanovka. Haexaferrites for radoabsorbing materials. Rússia: Moscow Power Institute, 1997. 3p.

- 9- NOHARA, L. N. *Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos*. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2003. 220p. (Tese, Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica).
- 10- BALANIS, C. A. *Advanced engineering electromagnetics*. New York: John Wiley Sons, 1997.
- 11- BISCARO, R. S. *Obtenção de tintas condutoras utilizando blendas de poliuretano e polianilina dopada*. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2002 (Dissertação, Mestrado em Ciências).
- 12- SOUZA JR., M. *Estudo de Materiais e técnicas para a blindagem de campos magnéticos de frequência industriais*. Belo Horizonte: UFMG, 2004. 182p (Tese, Doutorado em Engenharia Elétrica).
- 13- PAUL, C. R., *Introduction to electromagnetic compatibility*, Department of Electrical Engineering – University of Kentucky, Lexington. A Willey- Interscience Publication, 1992.
- 14- OTT, H. W., *Noise reduction techniques in electronic systems*, Editora John Willey & Sons, 2ª Edição, 1998.
- 15- WHITE, D. R. J. *Eletromagnetic shielding*. 1.ed. Gainesville: Interference Control Technologies, 1988. Vol.3.
- 16- ROCCO, A. Alcole Polivinilico. In: ROCCO, A. *Enciclopedia delle Materie Plastiche*. 1.ed. Firenze: Officine Grafiche Vallecchi, 1964. p 175-176.

- 17- BILLMEYER, F. W. *Textbook of Polymer Science*. 3.ed. New York: Willey-Interscience Publication, 1984. 578p.
- 18- MANSUR, H. S., ORÉFICE, R. L., MANSUR, A. A. P. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer*, Belo Horizonte, v.45, p. 7193-7202, jun. 2004.
- 19- ANDRADE, B. T. N. C., SILVA, L. B. J., PATRÍCIO, P. S. O., ORÉFICE, R. L. Síntese e caracterização de blendas condutoras de PANI-PVA. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 2007, Belo Horizonte. *Anais...* Associação Brasileira de Polímeros.
- 20- FAEZ, R., MARTIN, I. M., REZENDE, M. Acompanhamento do processo de elastômeros condutores por microscopia eletrônica de varredura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol.11, n.3, p. 121-125, 2001.
- 21- SMITH, J. D. S. Intrinsically electrical conducting polymers. Synthesis, characterization and their application. *Progress in Polymer Science*. Vol.23, p. 57-79, 1998
- 22- SHIRAKAWA, H. The discovery of polyacetylene film. The dawn of an era of conducting polymers. *Synthetic Materials*, vol. 125, p.3-10, 2002
- 23- SILVA, L. B. J. *Novo hidrogel eletro, pH e termoresponsivo para aplicação em músculos artificiais e atuadores*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 132p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Minas e Metalurgia)

- 24- MAIA, J. M., DE PAOLI, M. A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G., NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, *Química Nova*, v.23, p.204-215, 2000.
- 25- CAO Y., SMITH P.,HEGER A. J. Counter-ion induced processability of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synthetic Materials*, v.48, p. 91-97, 1992.
- 26- MATTOSO, L. H. C. Polianilina: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*. V 19. p. 388-399, 1996.
- 27- ROUT, K., JHA, G., SINGH, A., K., BANDYOPADHYAY, N., MOHANTY, O., N. Development of conducting polyaniline coating; a novel approach to superior corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. Jamshedpur (Índia), v. 167, p. 16-24, abr. 2003.
- 28- CWNAG, C. P., LIU, C. D., HUANG, S. W., CHAO, D., Y., LEE, S. N. Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends. *Synthetic Metal*. Taipei (Taiwan), v. 142, p. 275-281, abr. 2004.
- 29- SAPURINA I., STEJSKAL, J., SPÍRKOVÁ, M., KOTEK, J., PROKES, J. Polyurethane latex modified with polyaniline. *Synthetic Metals*. Praga (República Checa), v. 151, p. 93-99, 2005.
- 30- ÇAKMAK, G., KÜÇÜKYAVUZ, Z., KÜÇÜKYAVUZ, S., ÇAKMAK, H. Mechanical, electrical and thermal properties of carbon fiber reinforced poly(dimethylsiloxane)/polypyrrole composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Ankara (Turquia), v. 35, p. 417-421, abr. 2004.

- 31- OMASTOVÁ, M., POINTECK, J., KOSINA, S. Preparation and characterization of electrically conductive polypropilene/polypyrrole composites. *European Polymer Journal*. Dresden (Alemanha), v. 32, p. 681-689, jun. 1996.
- 32- RTP CO. Smart Plastics for Bluetooth™, *publicação interna*, p.1-6, 2001.
- 33- CHANDRASEKHAR,P., NAISHADHAM,K. Broadband microwave absorption and shielding properties of poly(aniline), *Synthetic Materials*, Lakewood (EUA), v.105, p.115-120, 1999.
- 34- KIM, H. K., KIM, S. M., SONG, K., PARK, Y. H., KIM, S. H., JOO, J. LEE, J. Y., EMI shielding intrinsically conducting polymer/PET textile composites, *Synthetic Materials*, Suwon (Coréia) v.135-136, p.105-106, 2003.
- 35- KIM, M, S., KIM, H., K., BYUN, S. W., JEONG, S., H., HONG, Y., K., JOO, J., S., KIM, J. K., LEE, C., J. LEE, J., Y. PET fabric/poypirrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding. *Synthetic Metlas*, Suwon (Coréia), v. 126, p. 2-3, fev. 2002.
- 36- DHAWAN, S. K., SINGH, VENKATACHALAN, S. Shielding effectiveness of conducting polyaniline coated fabrics at 101 GHz, *Synthetic Materials*, v.125, p.389-393, 2002.
- 37- DHAWAN, S. K., SINGH, VENKATACHALAN, S. Shielding behavior of conducting polymer coated fabrics in X-band, W-band and radio frequency range, *Synthetic Materials*, Nova Déli (Índia), v.129, p.261-267, 2002.
- 38- KAYNAK, A. Electromagnetic shielding effectiveness of galvanostatically synthesized conducting polypirrole films in the 300-2000 MHz frequency range. *Materials Research Bulletin*, Ankara (Turquia). V. 31, p. 845-860, jul. 1996.

- 39- KUMAR, K. K. S, GEETHA, S., TRIVEDI, D. C. Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations, *Current Applied Physics*, Tamilnadu, 2003.
- 40- DHAWAN, S. K., SINGH, N., RODRIGUES, D. Electromagnetic shielding behavior of conducting polyaniline composites, *Science and Technology of Advanced Materials*, Nova Déli (Índia), v.4, p.105-113, 2003.
- 41- KOUL, S., CHANDRA, R., DHAWAN, S. K., Conducting polyaniline composite for EDS and EMI at 101GHz, *Polymer*, Nova Déli (Índia), v.41, p.9305-9310, 2000.
- 42- BISCARO, R., S., BOTELHO, E., C., TAKAHASHI, M., F., K., FAEZ, R., REZENDE, M., C. Estudo reológico de tintas de poliuretano contendo PANi-DBSA aplicadas como materiais absorvedores de microondas (8-21 GHz). *Polímeros*. São Carlos, v.12, no.4, dez. 2002.
- 43- JUSSILA, S., ISOTALO, H., PIENIMAA, S., TAKA, T., MÄKELÄ, T. Thin polyaniline films in EMS shielding. *Synthetic Metals*, Espoo (Finlândia), v.85, p. 1335-1336, mar. 1997.
- 44- LEE, C., Y., SONG, H., G., JANG, K., S., OH, E., J., EPSTEIN, A., J., JOO, J. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixtures and multilayer films. *Synthetic Metals*, Seul (Coréia), v.102, p. 1346-1349, jun. 1999.
- 45- KAYNAK, A., ANDAN, P., YILMAZER, U., Some microwaves and mechanical properties of carbon fiber polypropylene and carbon black polypropylene composites. *Materials Research Bulletin*, Ankara (Turquia), v. 31, p. 1195-1206, out. 1996.
- 46- LAMBOURNE, R. *Paint and surface coatings*, Ellis Horwood, 1987. 696p.

- 47- FAZANO, C. A. T. V. *Tintas – Métodos de controle de pinturas e superfícies*, 5.ed. São Paulo: Hemus Editora, 1998. 345p.
- 48- GOLSCHIMIDT, A., STREITBERGER, H. J., *Basf handbook on basics of coating technology*. 2.ed. Hannover: Primedia, 2003. 791p.
- 49- SOUSA, R. A., ARAÚJO O. A., FREITAS P. S., DE PAOLI M. A. Tratamento de resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto. *Química Nova*, Campinas, v. 26, n. 6, p. 938-942, 2003.
- 50- BYTHE, T, BLOOR, D. *Electrical properties of polymers*. 2. ed. Cambridge University Press, 2005, 480p.
- 51- FIAT AUTO NORMAZIONE, Turim. 50461; Prova di adesione dei rivestimenti inorganici e organici mediante quadrettatura, Turim, 2005, 5 p.
- 52- COLINS, E. A., BARES, J., BILLMEYER, F. W. *Experiments in polymer science*. Nova Iorque. Wiley-Interscience, 1973
- 53- COELHO FILHO, P. R. C. *Comportamento dos plásticos POM e PBT em contato com combustíveis*. Belo Horizonte: PUC Minas, 2002. 90 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica)
- 54- LEYVA, M. E., BARRA, G. O, SOARES, B. G., KHASTGIR, D. Mistura PANi.DBSA/SBS obtida por polimerização “in situ”: propriedades elétrica, dielétrica e dinâmico-mecânica. *Polímeros, ciência e tecnologia*. Rio de Janeiro. vol. 12, n. 3, p. 197-205, 2002.

- 55- FAEZ, R., REZENDE, M. C., MARTIN, I. N., DE PAOLI, M. A., Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, São José dos Campos, v. 10, n. 3, p. 130-137, 2000.
- 56- KNITE, M., TETERIS, V., AUTIKA, I., KABELKA, H., FUITH, A. Alternating-current properties of elastomer-carbon nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, Riga, v. 6, n. 9, 2004.
- 57- BANERJEE, P., MANDALL, B., M. Conduction polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation threshold. *Macromolecules*, Calcutá, v. 28, p.3940-3943, 1995.
- 58- FIGUEIREDO, K., C., S. *Desenvolvimento de membrana com mioglobina para a permeação seletiva de oxigênio*; Rio de Janeiro. COOPE/UFRJ, 2008. 204p. (Tese, Doutorado em Engenharia Química).
- 59- AMARAL, T. P., BARRA, G. M. O., BARCIA, F. L., SOARES, B. G. Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v.11, n.3, p. 149-157, 2001.
- 60- CHEN, S. A., FANG, G. W. Electrically conductive polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite films: physical properties an morphological structures. *Macromolecules*, Taiwan, v. 24, p. 1242-1248, 1990.
- 61- PARK, J.S., PARK, J.W., RUCKENSTEIN, E. On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol), *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, n. 7, p. 1816-1823, 2001.
- 62- OLINGA, T. E., FRAYSSE, J., TRAVERS, J. P., DUFRESNE, A., PRON, A. Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a

new sulfonic acid containing functional groups. *Macromolecules*, Grenoble, França, v. 33, p. 2107-2113, 2000.

63- GANGOPADHYAY, R., DE, A., GHOSH, G. Polyaniline-poly(vinyl-alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential. *Sinthetic Metals*, Calcutá, v. 123, p. 21-31, 2001.

64- PATERNO, G. L., MATTOSO, L. H. C., OLIVEIRA JR, O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova*, São Carlos, v.24, n. 2, p. 228-235, 2001.

ANEXO 1

Protocolo de polimerização da anilina

Solução 1 – Preparação do sal anilina.DBSA

Colocar em um béquer, 600g de água destilada

Adicionar 5,88g de ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) em banho de gel, sob agitação leve para evitar formação de espuma

Após a solução tornar-se homogênea, adicionar 1,92g de anilina

Agitar por 2 horas

Solução 2 – Preparação da solução de APS

Diluir 2,28g de persulfato de amônio (APS) em 200ml de água destilada

Misturar por 1 hora

Solução 3 – Polimerização da polianilina

Derramar a solução 2 na solução 1 por meio de gotejamento.

Agitar por 19 horas

ANEXO 2

Protocolo preparação da solução de poli (vinil álcool)

Colocar em um béquer, 100ml de água fria e adicionar lentamente 5 g de PVA

Aquecer até 85°C até a dissolução completa dos cristais de PVA

Misturar até a dissolução completa

O tempo de dissolução e o volume de água adicionada podem variar de acordo com a concentração de PVA desejada.

Reticulação do PVA por meio de glutaraldeído:

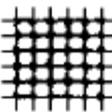
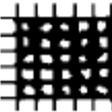
Manter a solução de PVA sob agitação.

Adicionar a quantidade desejada de glutaraldeído. Neste trabalho usou-se a razão de 0,5% de GA em relação ao PVA.

Manter a agitação por mais 15 minutos.

ANEXO 3

Parâmetros de avaliação para a prova de adesão do filme ao substrato.

Escala de Avaliação	Descrição	Padrão visual
Ad 0	As bordas das incisões são perfeitamente lisas; não se percebe destaque de nenhum fragmento do revestimento.	-
Ad 1	Nos pontos de interseção do retículo são destacadas pequenas lascas; Superfície destacada de ~5% dos fragmentos.	
Ad 2	O revestimento é destacado ao longo das bordas das incisões e/ou nos pontos de interseção do retículo.	
Ad 3	O revestimento é parcialmente destacado ao longo das bordas das incisões e/ou o revestimento é destacado parcialmente ou totalmente de cada fragmento.	
Ad 4	O revestimento é destacado totalmente ou parcialmente ao longo das bordas das incisões ou de cada fragmento; superfície destacada de ~65% dos fragmentos.	
Ad 5	Superfície destacada superior a 65% dos fragmentos.	-

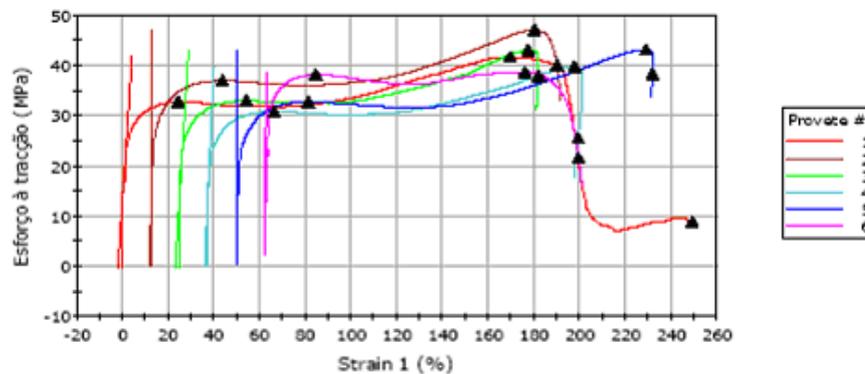
ANEXO 4

relatório de ensaio

FIAT AUTOMOVEIS
 Engenharia de Materiais
 Divisão de Polimeros
 ISO 527 - Plasticos - extensometro 50mm

Documento	Paulo Roberto
Fornecedor	
Material	PVA
Tabela	
Temperatura	
Unidade	

Gráfico de Tração



	Espessura (mm)	Largura (mm)	Carga na ruptura (N)
1	0,18	4,31	6,84
2	0,18	4,33	30,86
3	0,20	4,30	32,85
4	0,18	4,31	20,32
5	0,20	4,32	33,64
6	0,17	4,33	15,53
Mínimo	0,17	4,30	6,84
Máximo	0,20	4,33	33,64
Média	0,19	4,32	23,34
Desvio Padrão	0,01	0,01	10,91
Coefficiente de Variação	7,74	0,28	46,76

	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Esforço a tração (Declive Zero) (MPa)	Maximo Esforço a tração (MPa)
1	8,86	124,96	32,78	41,72
2	40,04	102,02	37,00	47,13
3	38,00	94,35	33,00	43,11
4	25,62	96,19	30,87	39,84
5	38,36	103,53	32,75	43,18
6	21,60	86,18	38,19	38,70
Mínimo	8,86	86,18	30,87	38,70
Máximo	40,04	124,96	38,19	47,13
Média	28,75	101,21	34,10	42,28
Desvio Padrão	12,34	13,18	2,84	2,97
Coefficiente de Variação	42,94	13,03	8,33	7,02

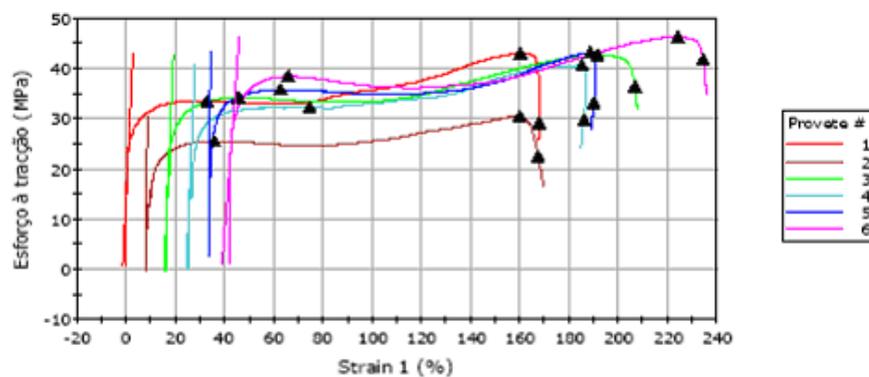
ANEXO 5

relatório de ensaio

FIAT AUTOMOVEIS
 Engenharia de Materiais
 Divisão de Polimeros
 ISO 527 - Plasticos - extensometro 50mm

Documento	Paulo Roberto
Fornecedor	
Material	PVA . GA
Tabela	
Temperatura	
Unidade	

Gráfico de Tração



	Espessura (mm)	Largura (mm)	Carga na ruptura (N)
1	0,13	4,31	16,25
2	0,21	4,31	20,84
3	0,16	4,32	25,79
4	0,13	4,30	16,49
5	0,16	4,30	22,55
6	0,24	4,33	43,27
Mínimo	0,13	4,30	16,25
Máximo	0,24	4,33	43,27
Média	0,17	4,31	24,20
Desvio Padrão	0,04519	0,01169	10,02888
Coefficiente de Variação	26,25	0,27	41,44

	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Esforço a tração (Declive Zero) (MPa)	Maximo Esforço a tração (MPa)
1	29,22	98,48	33,56	43,03
2	22,60	95,09	25,60	30,49
3	36,40	106,35	34,28	42,64
4	29,73	95,77	32,30	40,67
5	33,20	94,08	35,82	43,20
6	41,81	107,22	38,47	46,28
Mínimo	22,60	94,08	25,60	30,49
Máximo	41,81	107,22	38,47	46,28
Média	32,16	99,50	33,34	41,05
Desvio Padrão	6,60651	5,83600	4,34608	5,47651
Coefficiente de Variação	20,54	5,87	13,04	13,34

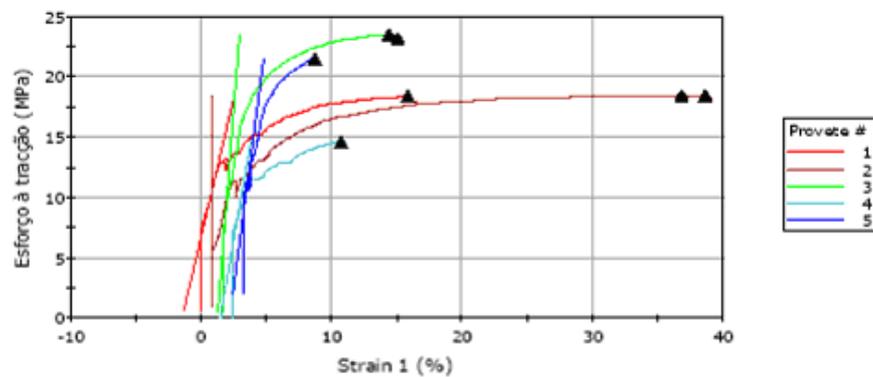
ANEXO 6

relatório de ensaio

FIAT AUTOMOVEIS
 Engenharia de Materiais
 Divisão de Polímeros
 ISO 527 - Plásticos - extensômetro 50mm

Documento	Paulo Roberto
Fornecedor	
Material	PVA. GA - Pani. DBSA.APS
Tabela	
Temperatura	
Umidade	

Gráfico de Tração



	Espessura (mm)	Largura (mm)	Carga na ruptura (N)
1	0,12	4,30	9,49
2	0,14	4,32	10,91
3	0,13	4,29	13,34
4	0,13	4,29	8,40
5	0,12	4,32	11,32
Mínimo	0,12	4,29	8,40
Máximo	0,14	4,32	13,34
Média	0,13	4,30	10,69
Desvio Padrão	0,01	0,02	1,88
Coefficiente de Variação	6,03	0,35	17,57

	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Esforço à tração (Declive Zero) (MPa)	Máximo Esforço à tração (MPa)
1	18,40	14,67	-----	18,40
2	18,43	32,00	-----	18,48
3	23,20	12,57	-----	23,51
4	14,62	7,89	-----	14,62
5	21,49	5,26	-----	21,49
Mínimo	14,62	5,26	-----	14,62
Máximo	23,20	32,00	-----	23,51
Média	19,23	14,48	-----	19,30
Desvio Padrão	3,30	10,48	-----	3,39
Coefficiente de Variação	17,14	72,34	-----	17,55

ANEXO 7

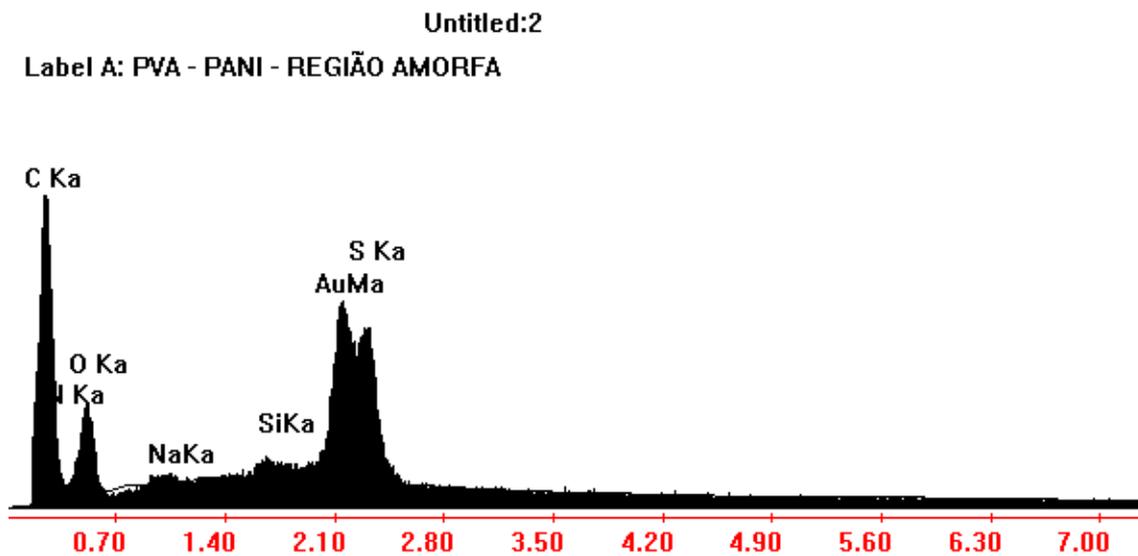


Figura - Análise química elementar por EDS do domínio **contínuo** evidenciado pela micrografia da região criofraturada do filme produzido pela blenda de PVAPANI.DBSA.APS

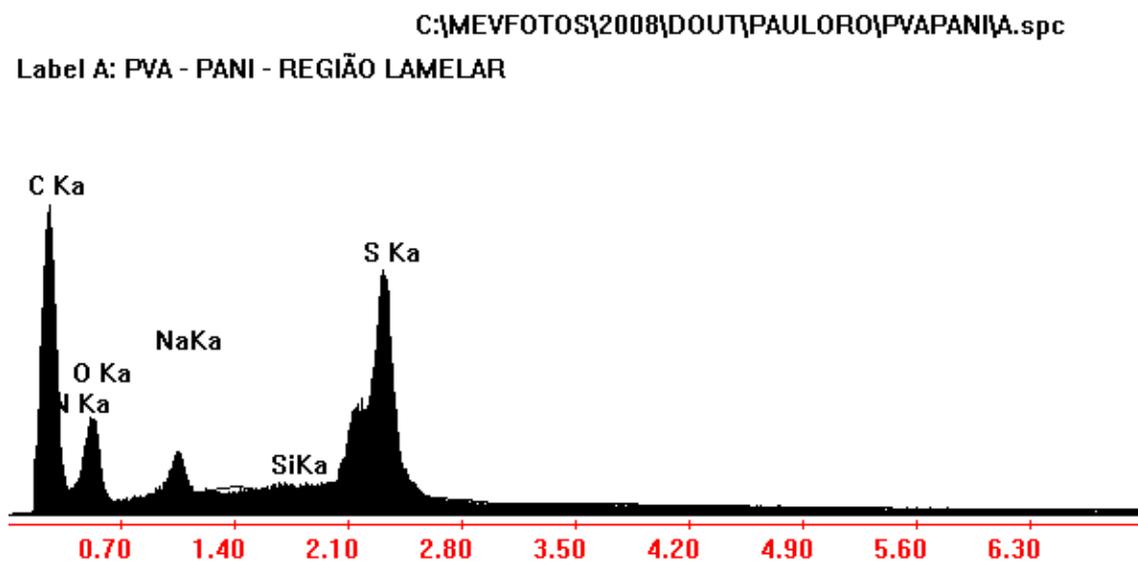


Figura - Análise química elementar por EDS do domínio **lamelar** evidenciado pela micrografia da região criofraturada do filme produzido pela blenda de PVAPANI.DBSA.APS