



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINE PAGANUCCI DOS REIS MALERE

**Síntese e Caracterização do Polímero Condutor Polipirrol e
do Compósito Condutor de Polipirrol/Caulinita/Epóxi para
Aplicação em Material Absorvedor de Radiação
Eletromagnética**

**Synthesis and Characterization of Polypyrrole Conducting
Polymer and Polypyrrole/Kaolinite/Epoxy Conducting
Composite for Application in Eletromagnetic Radiation
Absorber Material**

Campinas – São Paulo

2022

CAROLINE PAGANUCCI DOS REIS MALERE

**Síntese e Caracterização do Polímero Condutor Polipirrol e
do Compósito Condutor de Polipirrol/Caulinita/Epóxi para
Aplicação em Material Absorvedor de Radiação
Eletromagnética**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química
da Universidade Estadual de Campinas como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Liliane Maria Ferrareso Lona
Coorientadora: Valdirene Aparecida da Silva

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
CAROLINE PAGANUCCI DOS REIS MALERE E
ORIENTADA PELA PROFESSORA LILIANE MARIA
FERRARESO LONA.

Campinas
2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

M293s Malere, Caroline Paganucci dos Reis, 1979-
Síntese e caracterização do polímero condutor polipirrol e do compósito condutor de polipirrol/caulinita/epóxi para aplicação em material absorvedor de radiação eletromagnética / Caroline Paganucci dos Reis Malere. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Coorientador: Valdirene Aparecida da Silva.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Caulinito. 2. Minerais de argila. 3. Argilominerais. 4. Materiais compostos. 5. Absorvedores. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Silva, Valdirene Aparecida da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Synthesis and characterization of polypyrrole conductive polymer and polypyrrole/kaolinite/epoxy conductive composite for application in electromagnetic radiation absorbing material

Palavras-chave em inglês:

Conducting polymer

Kaolinite

Clay minerals

Composite materials

Absorbing material

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Ana Rita Morales

Fábio Roberto Passador

José Costa Neto Macêdo

Mirabel Cerqueira Rezende

Data de defesa: 23-09-2022

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9611-068X>
Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8146326118575023>

Folha de aprovação da defesa de tese de doutorado defendida por **CAROLINE PAGANUCCI DOS REIS MALERE** aprovada em 23 de setembro de 2022 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona - Presidente e Orientadora
FEQ/ UNICAMP

Prof. Dr. Fabio Roberto Passador
UNIFESP - São José dos Campos
Videoconferência

Prof. Dr. José Costa de Macêdo Neto
Universidade do Estado do Amazonas - Escola Superior de Tecnologia
Videoconferência

Profa. Dra. Ana Rita Morales
FEQ/ UNICAMP

Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende
UNIFESP - São José dos Campos
Videoconferência

A ATA da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade

DEDICATÓRIA

A Deus que tanto me sustenta.
Aos meus amores Pedro e João Pedro.
Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente as minhas orientadoras Liliane Lona e Valdirene Silva, por toda paciência, acolhimento, todo incentivo e toda contribuição que deram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos colegas de laboratório que tive a felicidade de compartilhar experiências durante esse período, estão todos guardados no meu coração.

Aos laboratórios, professores e colaboradores da Central Analítica da Univap, Unifesp e Laboratório de Guerra Eletrônica do ITA, onde parte das análises foram realizadas.

À minha querida amiga Rita, não tem como pensar ou falar em Unicamp sem se lembrar da nossa história.

Ao meu marido e filho pelo apoio, amor e incentivo, sem vocês nada teria sentido.

Aos meus pais amados.

A DEUS, por sua Graça e Misericórdia, que ilumina e sustenta os meus dias.

Renda-se, como eu me rendi.
Mergulhe no que você não conhece como eu mergulhei.
Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer
entendimento.
Clarice Lispector

RESUMO

Polímeros intrinsecamente condutores (PIC) são materiais promissores para a aplicação em materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), uma vez que são materiais leves, com boas características mecânicas e elétricas, elevadas condutividades elétricas, resistência à oxidação e rota sintética simples. Podem alcançar condutividades elétricas muito próximas às dos semicondutores inorgânicos, são de fácil obtenção com custos baixos de produção, mas são materiais de difícil processamento na matriz de MARE, devido à sua baixa solubilidade e fusibilidade. Neste contexto, este trabalho apresenta o estudo do polímero condutor polipirrol (Ppi) e do compósito orgânico-inorgânico de PPI com argilomineral natural caulinita (Ppi/Cau) obtidos usando diferentes variáveis de síntese, a fim de melhorar as características de processabilidade do polímero na matriz de resina epóxi e atingir bons valores de atenuação da onda incidente no material final, na banda X (8,2 a 12,4 GHz), com uma quantidade de carga muito baixa incorporada.

O PPI foi obtido por síntese química utilizando agentes dopantes: ácido clorídrico (HCl), ácido láurico (AL) e dodecil sulfato de sódio (SDS) com razão dopante/monômero 1:2. Os compósitos PPI/Cau foram produzidos via polimerização *in situ*, onde as mesmas condições experimentais da síntese de PPI puro foram aplicadas, adicionando às reações dois teores (1 e 3% em massa) de caulinita. Foram polimerizados PPI puro e PPI/Cau e preparados compósitos de matriz epóxi com os materiais sintetizados. Os compósitos de MARE foram obtidos pela mistura mecânica da matriz epóxi com os materiais sintetizados na proporção de 1,0% m/m (PPI/Epóxi ou PPI/Cau/Epóxi). A caracterização dos materiais sintetizados foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-R), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), análises de condutividade elétrica e medidas eletromagnéticas na banda X. Os resultados mostraram que os MARE obtidos apresentaram um bom desempenho como absorvedor de ondas eletromagnéticas, com estabilidade térmica acima de 120 °C e atenuação da onda incidente variando de -10 a -30 dB na banda X.

Palavras-chave: polipirrol, argilomineral caulinita, compósito, material absorvedor de radiação eletromagnética.

ABSTRACT

Intrinsically conductive polymers (ICP) are promising materials for application in electromagnetic radiation absorbing materials (RAM) since they are light materials with good mechanical and electrical characteristics, high electrical conductivities, oxidation resistance, and simple synthetic route. They can reach conductivities very close to inorganic semiconductors and are easy to obtain with low production costs; however, they are materials that are difficult to process in the RAM matrix due to their low solubility and fusibility. In this context, different synthesis variables were used to synthesize the material in this work in order to improve the processability characteristics of the polymer in the epoxy resin matrix and achieve good values of incident wave attenuation of the final material in the X band (8.2 to 12.4 GHz). In this context, this work presents a study of the conductive polymer polypyrrole (PPy) and organic-inorganic composite of PPy with natural clay mineral kaolinite (PPy/Kao), where different synthesis variables were used in order to improve the processability characteristics of the polymer in the epoxy resin matrix and achieve good values of incident wave attenuation of the final material in the X band (8.2 to 12.4 GHz)

PPy was obtained by chemical synthesis using doping agents: hydrochloric acid (HCl), lauric acid (LA), and sodium dodecyl sulfate (SDS) with a dopant/monomer ratio of 1:2. The PPy/Kao nanocomposites were produced via in situ polymerization, where the same experimental conditions of the pure PPy synthesis were applied, adding to the reactions kaolinite ratios at concentrations of 1 and 3% by mass. Neat PPy and PPy/Kao were polymerized, and epoxy matrix composites were prepared with the synthesized polymers. The RAM composites were obtained by mechanically mixing the epoxy matrix with the synthesized materials in the proportion of 1.0% m/m (polymer/epoxy). The characterization was performed by fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), electrical conductivity analysis, and electromagnetic measurements in the band X. The results showed that the obtained RAM presented a good performance as an electromagnetic wave absorber, with thermal stability above 120 °C and incident wave attenuation ranging from -10 to -30 dB in the X band.

Keywords: polypyrrole, clay mineral kaolinite, nanocomposite, electromagnetic radiation absorbing materials.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Faixa condutividade elétrica dos materiais. (Fonte: baseado em MEDEIROS et al., 2012).....	26
Fig. 2: Esquema representativo de bandas de energia em materiais: (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores. (fonte: autor baseado em MEDEIROS <i>et al.</i> , 2012)	27
Fig. 3: Mecanismo de eletropolimerização do Polipirrol. (fonte: ATEH <i>et al.</i> , 2006) ..	29
Fig. 4: Exemplos poliacetileno reticulado e poliacetileno ordenado (fonte: ALDASSI, 1992).....	31
Fig. 5: Estrutura molecular monômero (fonte: autor baseado em ZOPI et al., 1993 e MALHOTRA et al., 2015).	34
Fig. 6: Mecanismo de polimerização química do PPI (fonte: autor baseado em ZOPI et al., 1993 e MALHOTRA et al., 2015).....	34
Fig. 7: Unidades estruturais dos argilominerais (a): células unitárias tetraedro de sílica e octaedro de hidróxido e (b): folha tetraédrica e folha octaédrica. (fonte: autor adaptado de COELHO et al., 2007).....	39
Fig. 8: Camadas ou lamelas constituídas da ordenação de folhas tetraédrica e octaédrica. (fonte: autor adaptado de COELHO et al., 2007).....	39
Fig. 9: Diferentes fases em nanocompósito: (a) fase separada ou microcompósito, (b) fase intercalada e (c) fase esfoliada. (fonte: adaptado de BARROS, 2015).	40
Fig. 10: Espectro Eletromagnético. (fonte: Spring (inpe.br)).....	42
Fig. 11: Sistemas terrestres de defesa aérea e mísseis guiados. (fonte: BARBOSA, 2017)	44
Fig. 12: Aeronaves furtivas: avião caça Lockheed F-117 Nighthaw. (fonte: Barbosa, 2017).....	44
Fig. 13: Esquema representativo da interação da onda com o material (fonte: o autor)	45
Fig. 14: Parâmetros S para reflexão e transmissão em analisador de rede vetorial (VNA) de 2 portas. (fonte: adaptado de SILVA, 2015; CASTRO,2016; TEBER, 2017).....	49
Fig. 15: Figura representativa equipamento analisador de rede vetorial – VNA (fonte: adaptado de TEBER, 2017).	51
Fig. 16: Diagrama representativo da análise de refletividade com placa. (fonte o autor baseado em CASTRO, 2016; TEBER, 2017)	52
Fig. 17: Aparato experimental utilizado na síntese química do polipirrol (a), precipitação do PPI em solução reacional (b e c) (fonte: o autor).	57

Fig. 18: Corpos de prova MARE (fonte: o autor).....	59
Fig. 19: VNA com guia de ondas retangular e detalhe do porta-amostra, posicionado entre os guias de ondas (fonte: adaptado de SILVA, 2015; PINTO E REZENDE, 2018).....	61
Fig. 20: Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) de PPi sintetizados nas reações: 1- HCl/PPi_1:2 (a), 2 - SDS/PPi (b) e 3 - AL/PPi (c).....	67
Fig. 21: Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) de PPi/Cau sintetizados nas reações: 4 - HCl/PPi/Cau (1%) (a), 5 - HCl/PPi/Cau (3%), (b), 6 - SDS/PPi/Cau (1%) (c), 7 - SDS/PPi/Cau (3%) (d), 8 - AL/PPi/Cau (1%) (e) e 9 - AL/PPi/Cau (3%) (f).	70
Fig. 22: Espectros de FT-IR (transmissão) das amostras sintetizadas: (a) sobreposição dos espectros, (b) reação 1- HCl/PPi, (c) reação 2- SDS/PPi e (d) reação 3-AL/PPi.	74
Fig. 23: Curvas TGA: a) reações 1, 4 e 5, b) reações 2, 6 e 7 e c) reações 3, 8 e 9.	78
Fig. 24: Difração de Raios X da caulinita	80
Fig. 25: Difração de Raios X da amostra de PPi puro (a) e das reações: 4- HCl/PPi/Cau (1%) (b), 5 - HCl/PPi/Cau (3%) (c), 6 - SDS/PPi/Cau (1%) (d), 7 - SDS/PPi/Cau (3%) (e), 8 -LA/PPi/Cau (1%) (f) e 9 - LA/PPi/Cau (3%) (g).....	82
Fig. 26: MEV da amostra E/HCl/PPi com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).....	85
Fig. 27: MEV da amostra E/HCl/PPi/Cau (3%) com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).....	87
Fig. 28: MEV da amostra E/SDS/PPi com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).....	89
Fig. 29: MEV da amostra E/SDS/PPi/Cau (1%) com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).....	91
Fig. 30: MEV da amostra E/AL/PPi/Cau (1%) com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).....	93
Fig. 31: Parâmetros S_{11} (a) e S_{22} (b) das amostras de MARE de 1 a 9 na banda X.	98
Fig. 32: Permissividade e Permeabilidade real e imaginária (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') para amostras com 1 mm de espessura: 1- E/HCl/PPi (a), 2 – E/SDS/PPi (b), 3 – E/LA/PPi (c).	100

Fig. 33: Permissividade e Permeabilidade real e imaginária (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') para amostras com 1 mm de espessura: 4 – E/HCl/PPi/Cau (1%) (a) , 5 - E/HCl/PPi/Cau (3%) (b) , 6 – E/SDS/PPi/Cau (1%) (c) , 7 – E/SDS/PPi/Cau (3%) (d) , 8 - E/AL/PPi/Cau (1%) (e) e 9 - E/AL/PPi/Cau (3%) (f)	101
Fig. 34: Refletividade com placa para amostras com 1 mm de espessura: 1- E/HCl/PPi, 2 – E/SDS/PPi e 3 – E/LA/PPi.	105
Fig. 35: Refletividade com placa para amostras com 1 mm de espessura: 4 – E/HCl/PPi/Cau (1%), 5 – E/HCl/PPi/Cau (3%), 6- E/SDS/PPi/Cau (1%), 7 – E/SDS/PPi/Cau (3%), 8 -E/LA/PPi/Cau (1%) e 9 – E/LA/PPi/Cau (3%).	106
Fig. 36: Refletividade com placa para amostras com 4 mm de espessura: sobreposição das curvas das amostras 1, 2, 5, 6 e 9 (a) , 1 – E/HCl/PPi (b) 2- E/SDS/PPi (c), 5 – E/HCl/PPi/Cau (3%) (d), 6- E/SDS/PPi/Cau (1%) (e) e 9 – E/LA/PPi/Cau (1%) (f). .	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de Polímeros Condutores e suas fórmulas estruturais.	25
Tabela 2: Síntese química <i>versus</i> eletroquímica (vantagens e desvantagens).....	30
Tabela 3: Publicações em principais coleções na busca por termo “polypyrrole”.	35
Tabela 4: Reações de polimerização do PPI e condições aplicadas: tipo de dopante (D), razão dopante/monômero, concentração monômero pirrol [Pi], concentração dopante [D] e razão dopante/monômero [D/Pi].....	55
Tabela 5: Reações de polimerização in situ do compósito PPI/Cau e condições aplicadas: tipo de dopante (D), razão dopante/monômero, concentração monômero pirrol [Pi], concentração dopante [D], razão dopante/monômero [D/Pi] e razão m/m caulinita/monômero [Cau/Pi].	55
Tabela 6: Condições de preparo dos compósitos para aplicação em MARE, para corpos de prova com 1 e 4 mm de espessura.	56
Tabela 7: Posições e atribuições das bandas características presentes nas amostras resultantes das reações de 1 a 3: HCl/PPI, SDS/PPI e AL/PPI.....	72
Tabela 8: Resultados de TGA das amostras sintetizadas nas reações de 1 a 9.....	75
Tabela 9: Resultados de condutividade (σ) para compósitos selecionados com espessura de 4 mm.	95
Tabela 10: Relação atenuação da radiação incidente a porcentagem da energia absorvida pelo material.	96
Tabela 11 Medidas de S_{11} e S_{21} para compósitos com 1 mm de espessura.....	98
Tabela 12: Resultados frequência de máxima atenuação ($f_{\text{máx}}$) e valor de máxima de atenuação para MARE preparados com 4 mm.	105
Tabela 13: Resultados frequência de máxima atenuação ($f_{\text{máx}}$) e valor de máxima de atenuação para MARE preparados com 4 mm.	110
Tabela 14: Comparação da RL para compósitos baseados em PPI.	112

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A: área de secção transversal

Al: elemento alumínio

AL: ácido láurico

AL/PPi/Cau: compósito polipirrol caulinita dopante ácido láurico

APS: persulfato de amônio

BC: banda de condução

BV: banda de valência

Cau: caulinita

CS: canforsulfônico

(D): tipo de dopante

dB: decibéis

DMSO: dimetil sulfóxido

DPI: departamento de processamento de imagens

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DUT: Device Under Test

ϵ : permissividade complexa

ϵ' : permissividade parte real

ϵ'' : parâmetro permissividade parte imaginária

$E_{a/d}$: energia absorvida ou dissipada

E_i : energia incidente

E_r : energia refletida

E_t : energia transmitida

E/PPi: compósito polimérico epóxi e carga polipirrol

E/PPi/Cau: compósito polimérico epóxi e carga polipirrol e argila caulinita

Fe: elemento Fe

FeCl₃: cloreto férrico

HCl: ácido clorídrico

HCL/PPi/Cau: compósito polipirrol caulinita dopante ácido clorídrico

H₃PO₄: ácido fosfórico

H₂SO₄: ácido sulfúrico

INPE: Instituto Pesquisas Espaciais

FT-IR: espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier

σ : condutividade elétrica

K : o número de onda do material

L : comprimento do corpo de prova

MARE: materiais absorvedores de radiação eletromagnética

MEV: microscopia eletrônica de varredura

Mg: elemento magnésio

NRW: algoritmo baseado no modelo de Nicolson-Ross-Weir

PIC: materiais intrinsecamente condutores

Pi: monômero pirrol

PPi: polipirrol

PPi/Cau: compósito polipirrol caulinita

PPy: *polypyrrole*

PTS: para-toluenosulfônico

RL: perda por reflexão

RAM: *Radar Absorbing Materials*

S: parâmetros de espalhamento relacionados à transmissão e reflexão da onda eletromagnética.

S_{11} : coeficiente de reflexão na entrada ou coeficiente de reflexão direta.

S_{12} : coeficiente de transmissão inversa ou ganho com tensão reversa.

S_{21} : coeficiente de transmissão direta ou ganho de tensão para a frente

S_{22} : coeficiente de reflexão na saída ou coeficiente de reflexão inversa.

SDS: dodecil sulfato de sódio

SDS/PPi/Cau: compósito polipirrol caulinita dopante dodecil sulfato de sódio

SiO_4 : tetraedros de silício

T : coeficiente de transmissão

TGA: análise termogravimétrica

$\tan \delta$: tangente de perda

$\tan \delta_e$: tangente de perda elétrica

$\tan \delta_m$: tangente de perda magnética

μ : permeabilidade complexa

μ' : permeabilidade parte real

μ'' : permeabilidade parte imaginária

VNA: *Vector Network analyzer*

Z₀: impedância no vácuo

Z: impedância do material

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivo Geral.....	23
1.1.2	Objetivos Específicos	23
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	24
2.1.1	Síntese dos Polímeros Condutores.....	27
2.1.2	Polipirrol (PPi)	33
2.2	POLÍMEROS CONDUTORES E ARGILAS	37
2.2.1	Argilas	37
2.2.2	Caulim.....	40
2.3	MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (MARE) ⁴²	
2.3.1	Interação da radiação eletromagnética com MARE	45
2.3.2	Caracterização Eletromagnética	49
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	REAGENTES	53
3.2	MÉTODOS	54
3.2.1	Síntese Química do PPi.....	56
3.2.2	Síntese Química do PPi/Cau	57
3.2.3	Produção Compósito para medidas eletromagnéticas em VNA.....	58
3.2.4	MEV	59
3.2.5	FT-IR.....	59
3.2.6	TGA.....	60
3.2.7	DRX.....	60
3.2.8	Medidas Eletromagnéticas em analisador vetorial (VNA)	60

3.2.9	Medidas de Condutividade Elétrica	61
3.3	VARIÁVEIS UTILIZADAS NA SÍNTESE QUÍMICA DO PPI e PPI/Cau e PREPARAÇÃO DO COMPÓSITOS E/PPI e E/PPI/Cau.	61
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	DISCUSSÃO E RESULTADOS PARA OS POLÍMEROS CONDUTORES E COMPÓSITOS.....	65
4.1.1	MEV das Amostras Sintetizadas	65
4.1.2	FT-IR.....	71
4.1.3	Análises TGA.....	74
4.1.4	Análises DRX.....	79
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MARE PREPARADOS	82
4.2.1	MEV	82
4.2.2	Medidas de Condutividade Elétrica	93
4.2.3	Caracterização Eletromagnética	95
4.2.4	Parâmetros S	96
4.2.5	Permissividade e Permeabilidade Real e Imaginária	99
4.2.6	Refletividade com Placa para amostra de 1 mm de espessura	103
4.2.7	Refletividade com Placa para amostra de 4 mm de espessura	106
5.	CONCLUSÃO	113
6.	TRABALHOS FUTUROS	114
7.	REFERÊNCIAS	115
8.	ANEXO	132
8.1	RESUMO EXPANDIDO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO ...	132
8.2	RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO	132
8.3	ARTIGOS PUBLICADOS	133

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) emergiram como uma nova classe de materiais dielétricos, que devido às suas características de condutividade elétrica, boas propriedades eletrônicas e fácil preparação, logo da sua descoberta foram seriamente considerados com grande potencial para serem aplicados como material absorvedor de radiação eletromagnética MARE (TRUONG *et al.*, 1998; FAEZ *et al.*, 2000; TIWARI *et al.*, 2017).

Polímeros condutores podem ser utilizados em uma vasta gama de aplicações, tais como: emissores de luz (DEV *et al.*, 2019), transistores (STELMACH *et al.*, 2019), sensores químicos e biosensores (GUO *et al.*, 2013; ATES, 2013), células fotovoltaicas (WENJING *et al.*, 2016; QI *et al.*, 2015) e materiais anticorrosivos (SOUZA *et al.*, 2014). Mais recentemente, foi reportada sua aplicação na área da medicina, como carga em biopolímeros utilizados para o encapsulamento de drogas de liberação controlada, e arcabouços para crescimento de células (*cell supporting scaffold*) (ATEH *et al.*, 2006), entre outros.

Nos últimos anos, compósitos convencionais de polímeros reforçados, aplicados como centros absorvedores em materiais absorvedores de micro-ondas, têm apresentado um grande potencial para uso na indústria aeroespacial, aplicações militares, automotivas, esportivas, de energia e medicina, sendo que vários estudos têm sido divulgados sobre o desenvolvimento de compostos de polímeros avançados com melhorias elétricas, mecânicas, propriedades de blindagem térmica e eletromagnética (HERRERA *et al.*, 2019).

Os problemas relacionados à interferência eletromagnética de certos materiais começaram a surgir nas últimas décadas, devido aos grandes avanços na tecnologia moderna, como a telefonia celular, na medicina com os marcapassos e na área militar com o uso de tecnologia furtiva *stealth*. Desde então, a radiação eletromagnética tornou-se um risco cada vez mais comum a estas áreas, interferindo no bom funcionamento de instrumentos de precisão e equipamentos (ZHANG *et al.*, 2019).

A poluição eletromagnética é uma das poluições que mais ameaçam a saúde humana, ficando atrás apenas da poluição do ar, da água e do ruído, por esse motivo é necessário o desenvolvimento de materiais que possam cada vez mais fazer um controle rígido deste tipo de radiação (DIPAK *et al.*, 2018).

O estudo de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE), do inglês *radar absorbing materials* (RAM), é de extrema importância para o desenvolvimento de materiais que possam absorver estes ruídos com total eficiência. Recentemente, tem se visto mais informações sobre MARE, mas apesar da sua importância em diversos setores da sociedade, o acesso às tecnologias de sua obtenção ainda é restrito por estarem associadas às aplicações militares, como também por estar inserida em uma área estratégica dos países que a dominam (SILVA, 2015).

Os MARE receberam muita atenção ultimamente para resolver efetivamente o problema de exposição à radiação eletromagnética, sendo que um absorvedor ideal deve ser leve, absorver fortemente as micro-ondas e possuir frequência de absorção sintonizável e de multifuncionalidade (MELVIN *et al.*, 2014).

Os MARE são materiais que absorvem a radiação eletromagnética incidente em certas bandas de frequência e a dissipam na forma de calor, uma vez que possuem propriedades magnéticas, dielétricas ou ambas (FAEZ *et al.*, 2000). Tais materiais são obtidos a partir do processamento adequado de matrizes poliméricas preenchidas com compostos (cargas), que atuam como centros absorvedores de radiação incidente. Dentre os centros absorvedores, tem-se os materiais carbonosos e os polímeros condutores, que apresentam comportamento dielétrico e interagem com o campo elétrico da onda, e as ferrocarbonilas e ferritas que possuem características magnéticas interagindo com o campo magnético da onda incidente (SILVA, 2015).

Quando aplicados em MARE, frente a outros materiais, os polímeros condutores apresentam vantagens, como aumentar a condutividade elétrica do compósito obtido, ser orgânico, de fácil síntese, de baixo custo em relação a outros dielétricos, como o nanotubo de carbono, e ser leve em relação aos materiais magnéticos inorgânicos (FAEZ *et al.*, 2000).

Polímeros condutores utilizados em MARE são adicionados por dispersão ou mistura em uma matriz polimérica, sendo desejável que este PIC permaneça estável durante a utilização do produto final. Para esse fim, torna-se grande o interesse em se obter polímeros condutores que apresentem boa estabilidade em condições ambiente, quando utilizados em blindas poliméricas (TIWARI *et al.*, 2017). Segundo PASSADOR *et al.* (2006), somente a mistura de dois polímeros não garante a formação de blanda com características desejadas. Deve-se considerar o grau de interação entre os seus componentes, que irão determinar o comportamento do novo material. No caso do presente trabalho, o PPI, como a vasta maioria dos polímeros condutores, é difícil de ser

processado, e por essa razão, é dispersado em matriz polimérica tal como a resina epóxi para melhorar essa característica.

A dispersão dos PIC na matriz epóxi também não é fácil, uma vez que essas moléculas têm tendência a se aglomerar devido à sua alta tensão superficial. O uso de dopantes orgânicos com características surfactantes tais como o SDS e o AL usados neste trabalho nas sínteses do PPI e PPI/Cau podem contribuir com a questão de solubilidade e interação dessas moléculas com a matriz polimérica.

A aplicação de polímeros condutores em MARE é muito promissora e extensa, mas pode tornar-se limitada, devido às características de difícil processamento, infusibilidade e instabilidade térmica destas moléculas. Para contornar este problema, grupos de pesquisa vêm trabalhando nas melhorias dessas propriedades, muitas vezes desenvolvendo novos métodos de síntese ou combinando-os com outros materiais, sejam esses, orgânicos (BOBER *et al.*, 2018) ou inorgânicos (RAMÔA *et al.*, 2014 e RAMESAN, 2013, MA *et al.*, 2022), de modo a agregar as propriedades desejadas ao PIC.

Neste contexto, polímeros condutores têm sido estudados com o objetivo de melhorar suas propriedades de processamento, para assim desenvolver MARE que sejam leves, possuam boas características elétricas e térmicas e possam absorver com eficiência a onda eletromagnética incidente em determinada frequência sintonizável.

Dentre os PIC, o polipirrol tem sido um dos polímeros mais utilizados para aplicação em MARE, pois dependendo de sua rota de síntese, pode alcançar altos valores de condutividade elétrica, além de ser uma molécula estável, com baixa toxicidade e fácil de sintetizar com baixo custo produção (ARANTES *et al.*, 2008). Devido às suas boas propriedades eletrônicas e ópticas de absorção e emissão de luz, pode ser utilizado em diversas aplicações tais como, sensores, células fotovoltaicas, capacitores (ARANTES *et al.*, 2008), material biocompatível para liberação controlada de fármacos, regeneração nervosa, agente microbiano (PIRES *et al.*, 2018), proteção anticorrosão em superfícies de metais e ligas (SOUZA *et al.*, 2018), entre outras.

As melhorias nas características dos polímeros condutores podem ser conseguidas por meio de variáveis utilizadas nas rotas de síntese, mas também é possível obter melhorias significativas nas características desses polímeros quando se produz compósitos baseados em PIC e materiais inorgânicos (MACÊDO *et al.*, 2014), tais como o compósito baseado em polipirrol e argila caulinita (PPI/Cau) utilizado neste trabalho.

Segundo MAIA *et al.* (2000), os nanocompósitos de polímeros e inorgânicos podem ser obtidos por meio da interação com matrizes unidimensionais (membranas porosas), bidimensionais (argilas, alumino silicatos e óxidos) e tridimensionais (vidros porosos).

Os compósitos sintetizados, na sua maioria, apresentam melhores características térmicas, ópticas, magnéticas e de processamento quando comparados com seus materiais constituintes isolados, uma vez que ocorre uma sinergia de ambas moléculas no produto final, fazendo com que estes se tornem promissores para aplicação em MARE (BORAN *et al.*, 2014; VILÍMOVÁ *et al.*, 2019; GUNAY *et al.*, 2021).

Na literatura encontramos diferentes trabalhos que estudam a aplicação do PPI em MARE. A maioria dos trabalhos está relacionada às sínteses de compósitos ou nanocompósitos de PPI com algum material com característica absorvedora magnética, como também apresenta compósitos com uma grande quantidade de carga adicionada à matriz do MARE (SUPING LI *et al.* 2019; ALI *et al.* 2019; QIANG GU *et al.* 2020)

Neste trabalho foram produzidos MARE com alta eficiência de absorção na banda X, com atenuações das ondas eletromagnética incidentes variando entre 90 a 99,9%. As variáveis utilizadas na síntese das cargas PPI e PPI/Cau, tais como tipo de dopante, quantidade de argila adicionada ao microcompósito PPI/Cau e espessura do material promoveram a produção de materiais absorvedores sem a necessidade de usar centros absorvedores magnéticos e com uma quantidade muito baixa de carga (1% m/m).

Os compósitos produzidos baseados em centro absorvedores dielétricos orgânicos com pouca carga adicionada são um diferencial, uma vez que a literatura mostra que a maioria dos trabalhos está relacionada às sínteses de compósitos ou nanocompósitos de PPI com algum material com característica absorvedora magnética, como também apresenta compósitos com uma grande quantidade de carga adicionada à matriz do MARE (SUPING LI *et al.* 2019; ALI *et al.* 2019; QIANG GU *et al.* 2020)

As cargas produzidas no presente trabalho permitiram interações físicas do material com a onda incidente por cancelamento de fases e contribuíram para a produção de um MARE muito leve e de baixo custo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar o desempenho das propriedades eletromagnéticas de compósitos obtidos por meio da adição de PPI sintetizados com os diferentes agentes dopantes ácido clorídrico (HCl), ácido láurico (AL) e dodecil sulfato de sódio (SDS), e compará-los a compósitos baseados em PPI e argilomineral caulinita (Cau) quando usados como carga em matriz de resina epóxi para a aplicação em MARE.

1.1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar o polímero polipirrol via polimerização química.

Preparar compósito de polipirrol e argila natural caulinita via polimerização química *in situ*.

Caracterizar os polímeros e compósitos obtidos pelas técnicas IR, MEV, DRX, condutividade elétrica e TGA

Produzir corpos de prova com material sintetizado e resina epóxi para avaliação dos mesmos em aplicação como MARE.

Avaliar a influência das variáveis: tipo de dopante, e % m/m (argila/monômero) presentes nas amostras sintetizadas quando utilizadas como centro absorvedor em MARE.

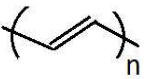
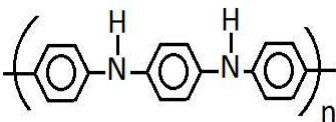
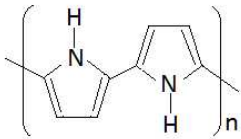
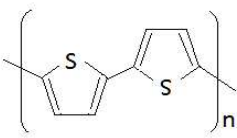
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros intrinsecamente condutores são materiais que possuem condutividades elétricas muito próximas às dos semicondutores inorgânicos. Desde sua descoberta por Shirakawa e colaboradores em 1976, têm despertado grande interesse de estudo, tanto que em 2000, Shirakawa, Heeger e McDiarmid foram laureados com o Prêmio Nobel de Química por seus estudos com polímeros condutores (SHIRAKAWA *et al.* 1977).

Ao se descobrir que o poliacetileno dopado com I_2 apresentava boas características condutoras, da ordem de 10^{-8} a 10^3 Scm^{-1} , sendo na época chamado de “metal sintético”, os autores abriram um novo campo para que outros polímeros pudessem ser também estudados. A Tabela 1 mostra alguns exemplos de polímeros condutores, com suas respectivas fórmulas estruturais.

Tabela 1: Exemplos de Polímeros Condutores e suas fórmulas estruturais.

Polímero Condutor (PIC)	Fórmula Estrutural
Poliacetileno	
Polianilina	
Polipirrol	
Politiofeno	

(Fonte: autor baseado em DALTAMIR *et al.*, 1999)

Pode-se observar, por meio das estruturas apresentadas na Tabela 1, que os polímeros condutores possuem em suas cadeias insaturações de duplas ligações, que podem sofrer oxidações ou reduções em seu sistema π conjugado, passando de materiais isolantes a condutores. Tais perturbações têm como consequência a formação de cargas deslocalizadas na molécula, que devem ser balanceadas pela inserção de contra-íons (ânions ou cátions), denominados dopantes (MEDEREIROS *et al.*, 2012).

Na Figura 1 é possível verificar a faixa de condutividade elétrica obtida para diversos materiais, sendo que nos polímeros conjugados a condutividade elétrica pode variar de 10^{-10} a 10^7 S/m, ou seja, estes materiais podem se comportar como materiais isolantes, semimetals e metais.

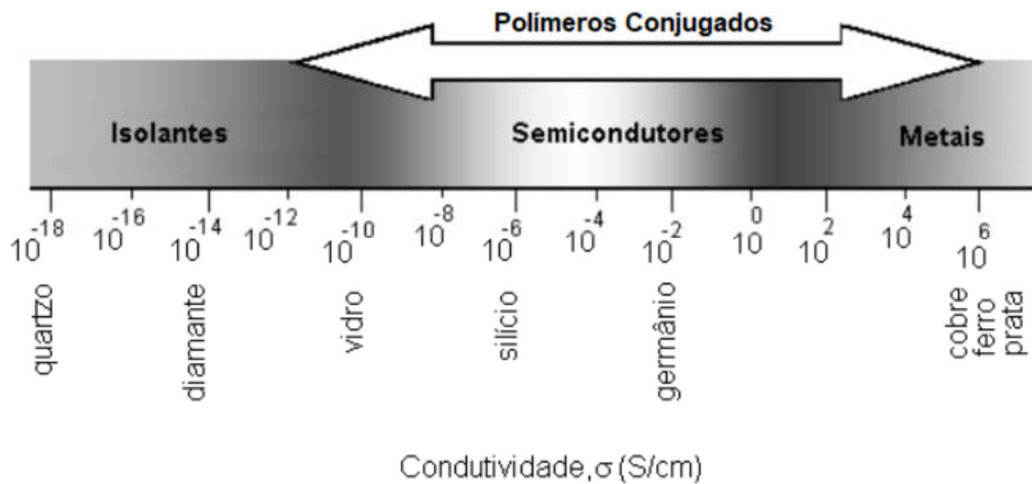


Fig. 1: Faixa condutividade elétrica dos materiais (Fonte: baseado em MEDEIROS et al., 2012).

Segundo MEDEIROS *et al.* (2012), a condução elétrica dos materiais pode ser explicada pela teoria de bandas. Orbitais que não podem ser ocupados por elétrons de spin iguais (princípio de exclusão de Pauli) acabam por se dividir em estados de energia discretos dando origem a bandas, onde ocorre a alocação dos elétrons a partir dos orbitais de menor energia para os de maior energia. Como consequência, alguns orbitais não preenchidos ou parcialmente preenchidos com elétrons de estado de menor energia originam bandas de condução (BC). Já os elétrons de valência, ocupam orbitais mais energéticos que são denominadas banda de valência (BV) (MEDEIROS *et al.*, 2012).

Entre as bandas de condução e de valência pode existir um nível de energia proibido, onde os elétrons não podem ser alocados, chamado de “gap”.

A condutividade elétrica em um material depende da estrutura de bandas que este apresenta:

- 1) Caso as bandas estejam totalmente preenchidas ou vazias, não ocorre condução.
- 2) Se o “gap” à temperatura ambiente não for grande, a excitação térmica pode dar origem à condução dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (Figura 2 (a)).
- 3) Quando o “gap” é muito grande, nem mesmo a excitação térmica promove os elétrons e o material se comporta como um isolante (Figura 2 (b)).
- 4) Nos materiais semicondutores, a separação entre a BV e a BC é moderada (Figura 2 (c)).

Em semicondutores, os elétrons ao adquirirem energia suficiente para serem promovidos para a BC geram vacância, que pode ser preenchida por um elétron de estado de energia próximo, permitindo assim, que se inicie um movimento de portadores de carga, fenômeno este associado à condutividade elétrica.

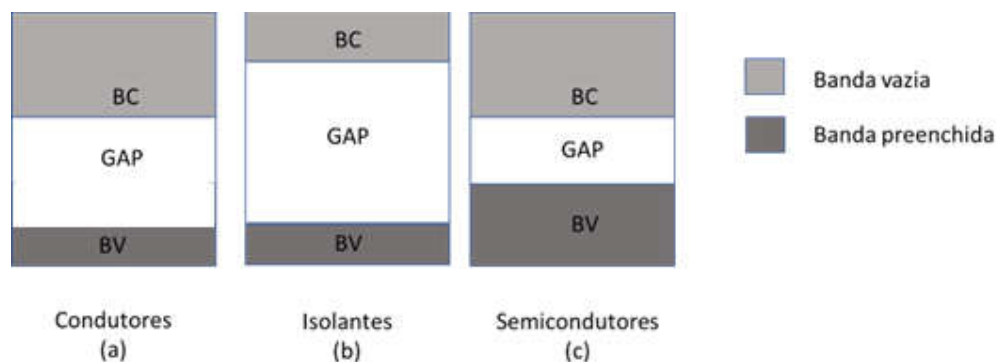


Fig. 2: Esquema representativo de bandas de energia em materiais: (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores. (fonte: autor baseado em MEDEIROS *et al.*, 2012)

2.1.1 Síntese dos Polímeros Condutores

Polímeros condutores podem ser sintetizados tanto via química quanto via eletroquímica.

Na síntese química a condutividade elétrica do polímero depende das variáveis: razão molar entre oxidante e o monômero, temperatura de polimerização, tempo de polimerização e solvente utilizado.

Deve-se levar em consideração o tipo de dopante utilizado, sendo que seu uso acarreta em uma grande mudança nas propriedades dos polímeros condutores, sendo que controlando a quantidade e o tipo de dopante é possível modelar a condutividade do material (FAEZ *et al.*, 2000).

Além dos dopantes, o uso de contra-íons nas reações pode promover a obtenção de cadeias poliméricas com dimensões e formas mais uniformes, influenciando nas características de processamento, solubilidade e resistências térmicas e mecânicas do material obtido.

Os contra-íons podem ser de origem inorgânica provenientes dos ácidos HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄ ou de ácidos orgânicos, tais como dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecilbenzenosulfônico (DBSA), canforsulfônico (CS) e o para-toluenosulfônico (APTS) (PONZIO, 2006).

RAMÔA *et al.* (2014) observaram que a condutividade elétrica do PPI sintetizado na presença de SDS foi duas ordens de grandeza maior do que a do PPI obtido sem a presença do mesmo.

A síntese química de um polímero condutor é mais utilizada quando se necessita de polímeros com elevadas massas molares e em grandes quantidades (MEDEIROS *et al.*, 2012). Neste caso, a síntese é feita com o monômero em solução na presença de um agente oxidante forte. A síntese eletroquímica é um método para obtenção de pequenas quantidades de polímero com massas molares mais baixas, sendo mais utilizada quando há necessidade de produzir o polímero na forma de filmes finos diretamente depositados sobre um eletrodo.

Segundo RAMANAVICIUS *et al.* (2006), polímeros condutores sintetizados por via química não são muito eficientes em relação à deposição sobre superfícies, uma vez que os polímeros obtidos por esta rota se apresentam insolúveis na maioria dos solventes.

Na síntese química, o uso de agentes dopantes específicos nas reações para melhorar as solubilidades dos polímeros pode gerar suspensões coloidais na presença do solvente, sendo que ao serem depositados em superfícies metálicas apresentam baixa aderência. Neste caso, a polimerização eletroquímica pode ser uma boa alternativa (MEDEIROS *et al.*, 2012).

Na síntese eletroquímica, o monômero é oxidado na presença de um potencial elétrico que gera os íons radicais por meio do método potenciométrico (potencial constante), onde o monômero é colocado juntamente com uma solução eletrolítica na presença de 3 eletrodos (trabalho, contra eletrodo e referência). Este tipo de síntese requer pequenas quantidades de reagentes, sendo um método simples, de baixo custo e fácil execução (RAMANAVICIUS *et al.*, 2006).

As características estruturais do polímero condutor obtido via síntese eletroquímica, como também na química, são bastante dependentes das condições aplicadas durante a reação (OMMASTOVÁ *et al.*, 2004). Neste caso, os potenciais aplicados, o tempo de reação, os sais presentes e a concentração do monômero na solução são responsáveis pela característica e homogeneidade do filme formado.

Segundo ATEH *et al.* (2006), na polimerização eletroquímica do polipirrol, unidades monoméricas são absorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, resultando em uma oxidação eletrônica para formar o radical catiônico do PPI, que se combina com outros radicais catiônicos presentes ou outros monômeros neutros na solução, para dar continuidade à reação, segundo esquema representativo da Figura 3, onde o A^- é um contra-íon (radical aniônico) para manter a eletroneutralidade do produto formado.

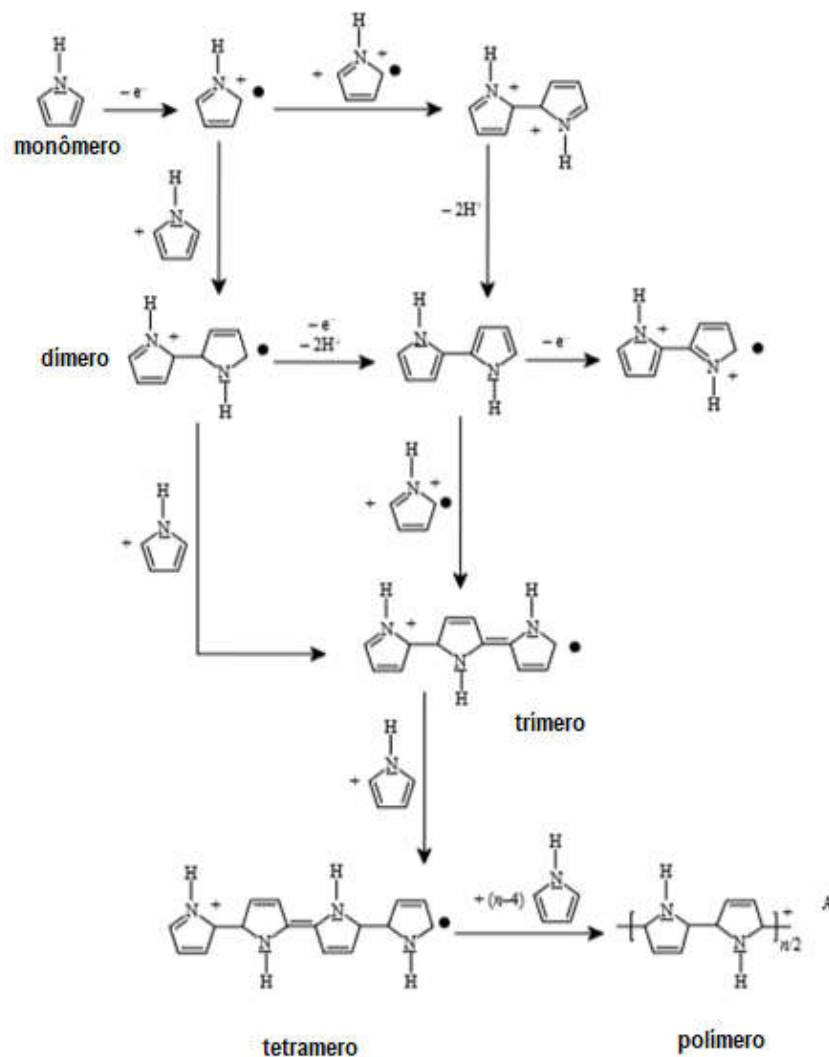


Fig. 3: Mecanismo de eletropolimerização do Polipirrol. (fonte: ATEH *et al.*, 2006)

Como se pode verificar, as condições da reação são fatores fundamentais para as características estruturais dos polímeros obtidos, sendo praticamente impossível se reproduzir um polímero sintetizado via eletroquímica por via química e vice-versa.

Na Tabela 2 verificam-se as vantagens e desvantagens dos métodos de síntese descritos.

Tabela 2: Síntese química *versus* eletroquímica (vantagens e desvantagens).

	Vantagens	Desvantagens
Síntese Química	Obtenção de grandes quantidades de polímero Massa molares maiores Polímeros podem ser funcionalizados	Custos mais altos Uso maior de reagentes Necessidade de purificar e extrair do meio reacional o polímero obtido.
Síntese Eletroquímica	Baixo Custo Pequenas quantidades de reagentes Maior controle da estrutura Formação de filmes finos sobre superfície	Obtenção de polímeros com baixas massas molares Pequenas quantidades de massa Condições experimentais devem ser bem controladas Somente utilizada em polímeros que sofrem oxidação por meio de potencial elétrico.

(fonte: autor)

Na síntese química dos PIC, impurezas podem ser utilizadas como agentes redutores ou oxidantes e são conhecidas como agentes dopantes; tal termo faz analogia aos dopantes utilizados em semicondutores. Tais impurezas não causam modificações nas cadeias poliméricas, somente retiram ou doam elétrons para as moléculas com o intuito de estabilizar suas cargas (ATEH *et al.*, 2006).

Nos semicondutores as quantidades de agentes dopantes utilizadas são da ordem de ppm, já nos polímeros condutores é possível a adição de até 50% em massa de monômero de impureza. As grandes quantidades de dopante utilizadas nos PIC geram moléculas com densidades eletrônicas muito maiores do que as dos semicondutores dopados. No entanto, nessas moléculas, os portadores de cargas não são eficientes devido aos defeitos em suas estruturas e baixas cristalinidades (MAIA *et al.*, 2000).

A maioria dos polímeros sintetizados apresenta relativa porcentagem de carbonos de hibridização sp^3 , indicativo de baixa cristalinidade e consequente baixa condutividade elétrica. Segundo DALTAMIR *et al.* (1999), polímeros mais ordenados molecularmente

contêm poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica, como carbonos com hibridização sp^3 .

A Figura 4 (a) mostra, como exemplo, o poliacetileno produzido por SHIRAKAWA *et al.* (1977), contendo aproximadamente 2% de carbono sp^3 com estrutura reticulada. Já na Figura 4 (b) tem-se poliacetileno produzido pela empresa BASF, sem a presença de defeitos e com fibras ordenadas paralelamente e sem carbonos sp^3 , com valores de condutividade elétrica maiores que 10^5 S/cm (ALDASSI, 1992).

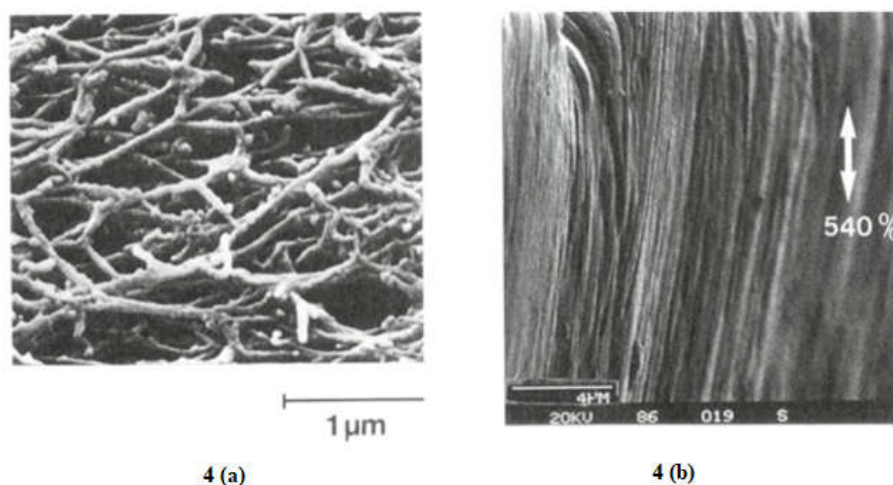


Fig. 4: Exemplos de poliacetileno reticulado e poliacetileno ordenado (fonte: ALDASSI, 1992).

Ao se tratar de polímeros condutores, a presença de defeitos na cadeia e de reticulações está diretamente ligada aos seus valores de condutividade elétrica. Quanto mais cristalina e sem defeitos for a estrutura sintetizada, maiores serão os valores de condutividade alcançados, uma vez que, como já descrito, os portadores de cargas são mais eficientes (ALDASSI, 1992).

Durante os anos em que se seguiram desde a descoberta dos PIC, grupos de pesquisas vêm trabalhando para que esses materiais orgânicos apresentem valores de condutividade da ordem de semicondutores a condutores, uma vez que podem substituir os custosos óxidos de metais e semimetais em aplicações diversas por custos muito menores (ALDASSI, 1992; MAIA *et al.*, 2000; RAMANAVICIUS *et al.*, 2006; BOBER *et al.*, 2018).

O aumento da condutividade elétrica dos polímeros condutores é realizado pela modificação de suas estruturas químicas, seja por meio do uso de diferentes dopantes ou pela preparação de compósitos ou nanocompósitos entre os PIC e outros materiais, tais como, nanotubos de carbono, óxidos inorgânicos, hidróxidos ou até mesmo um outro composto metálico. Tais modificações são passíveis de melhorar a condutividade dos polímeros, como também sua estabilidade mecânica e processabilidade (GRAEME *et al.*, 2011).

Em um artigo de revisão, MAIA *et al.* (2000) descreveram a síntese de polímeros em matrizes hospedeiras em que polímeros com condutividades elétricas elevadas podem ser obtidos por polimerização *in situ*, permitindo o crescimento das cadeias poliméricas confinadas em espaços vazios (poros, lamelas, cavidades) das estruturas hospedeiras. Segundo os autores, as sínteses dos polímeros podem ser realizadas via técnica de síntese "template", que consiste em reações onde o polímero é sintetizado em matrizes hospedeiras uni, bi ou tridimensional (DENG *et al.*, 2014).

Em nosso grupo de pesquisa, foram sintetizados nanocompósitos em matrizes hospedeiras bidimensionais, usando hidróxidos duplos lamelares por meio da polimerização *in situ*, e foram estudados seus efeitos na morfologia, propriedades mecânicas e térmicas de poliestireno e poli(metacrilato de metila) (BOTAN *et al.*, 2011 e NOGUEIRA *et al.*, 2011). Já MACÊDO *et al.* (2014) avaliaram a obtenção de nanocompósito de caulinita/poliestireno por polimerização *in situ* via emulsão, onde modificaram a matriz hospedeira caulinita com dimetil sulfoxido (DMSO) e produziram nanocompósitos com razão caulinita monômero de 1 e 3% m/m. Os autores puderam observar que os nanocompósitos com 3% m/m apresentaram-se como bons retardantes de chama frente ao polímero isolado.

Em um trabalho mais recente, BOBER *et al.* (2018) estudaram a influência de corantes à base de antroquinonas (*Acid Blue 25* e *Acid Blue 129*) na morfologia, condutividade elétrica e redução da citotoxicidade do PPi para aplicação em materiais biocompatíveis. Foi verificado que, mesmo que os corantes tenham similaridade em suas estruturas moleculares, as influências no PPi sintetizado mostraram-se substancialmente diferentes. Enquanto o *Acid Blue 25* atuou como um modelo para produzir nanofios de PPi durante a oxidação do monômero pirrol na presença de cloreto de ferro III, como oxidante, aumentando a condutividade na ordem de 60 S/cm, o *Acid Blue 129* possibilitou um aumento na condutividade, mas sem influenciar na morfologia do polímero, que continuou globular.

O controle da morfologia nos PIC tem sido investigado intensivamente, sendo que tanto o tipo de material quando os métodos de preparação utilizados podem influenciar drasticamente em suas propriedades elétricas e sua performance (OMMASTOVÁ *et al.*, 2004).

DENG *et al.* (2014), em artigo de revisão, descrevem vários estudos que apresentaram a avaliação da morfologia de nanocompósitos poliméricos preparados a partir de diferentes métodos de dispersão de partículas, que incluem fusão e mistura, *casting* e polimerização *in situ*, como também caracterizações dos polímeros preparados por meio das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman e medidas de condutividade elétrica.

2.1.2 Polipirrol (PPI)

O PPI é um polímero produzido a partir do monômero pirrol, sendo este constituído por um heterocíclico aromático de 4 carbonos e um nitrogênio (Figura 5). A obtenção do polímero condutor pode ser realizada tanto por síntese química quanto eletroquímica (RAMANAVICIUS *et al.*, 2006; OMMASTOVÁ *et al.*, 2004).

Na síntese química do PPI, foco deste trabalho, a reação de polimerização é iniciada pela adição de um agente oxidante no meio reacional responsável pela transformação do monômero pirrol em um radical catiônico, conforme o mecanismo representado na Figura 6.

Na presença de um agente oxidante, tal como cloreto férrico (FeCl_3) ou tiosulfato de amônio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$), a polimerização inicia-se, transformando o monômero pirrol em um radical aniônico, que se combina com outros radicais aniônicos presentes no meio reacional, dando origem a um dímero de pirrol. Esse processo continua sucessivamente até a formação do polipirrol, que é um polímero insolúvel em água, precipitando-se.

Neste processo, também é importante a adição de um agente dopante que fornece um contra íon necessário para a estabilização da carga da cadeia polimérica, que por sua vez é encontrado intercalado entre a estrutura planar da cadeia.

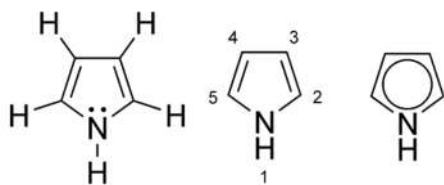


Fig. 5: Estrutura molecular monômero (fonte: autor baseado em ZOPI et al., 1993 e MALHOTRA et al., 2015).

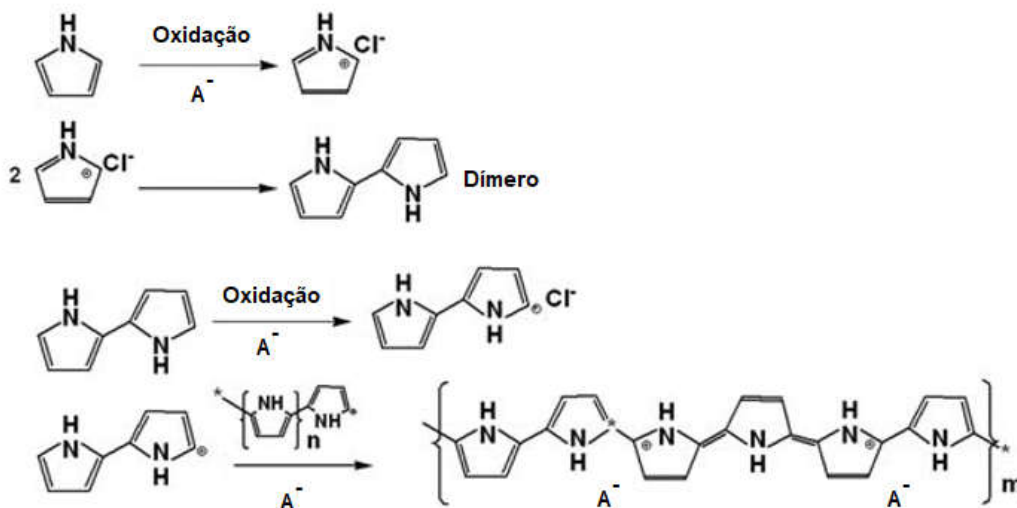


Fig. 6: Mecanismo de polimerização química do PPi (fonte: autor baseado em ZOPI et al., 1993 e MALHOTRA et al., 2015).

Na Tabela 3 estão dados da pesquisa para o termo *polypyrrole* (polipirrol no português) no banco de dados Periódicos CAPES.

A busca refinada nas principais coleções entre os anos de 1980 a 2000 e 2000 a 2021 mostra um aumento significativo no interesse por este polímero como alvo de pesquisa em aplicações mais recentes, como materiais adsorvedores (SETSHEDI *et al.*, 2013), sensores químicos (SAHYAR *et al.*, 2019), fotocatalisadores para remediação de poluente tóxicos no meio ambiente (LIN *et al.*, 2019), blindagem eletromagnética (VEHAL *et al.*, 2019; ELNAHRAWY *et al.*, 2017), regeneração de tecidos nervosos, engenharia de tecidos, nanofibras de polipirrol para recobrimento de tecidos (CETINER, 2014), controle de morfologia e citotoxicidade do polipirrol para aplicação em biomedicina (BOBER *et al.*, 2018) e proteção contra corrosão (HEFNAWY *et al.*, 2021).

Tabela 3: Publicações em principais coleções na busca por termo “polypyrrole”.

Coleção	Períodos	
	1980 - 2000	2000 - 2021
Scopus (Elsevier)	5215	30881
Science Citation Index Expanded (Web of Science)	4390	30759
Science Direct	5441	24658
Material Science & Engineering Database	624	19587
Technology Research Database	1009	18989
Advanced Technology & Aerospace Database	334	9819

(fonte autor)

Nos parágrafos a seguir é possível verificar trabalhos publicados nos últimos anos utilizando o polipirrol em diferentes aplicações de MARE.

Segundo LI *et al.* (2019), o PPI quando utilizado sozinho como carga de material absorvedor de micro-ondas apresenta um baixo desempenho de absorção. Para melhorar o desempenho de absorção da onda eletromagnética do PPI em MARE, os autores sintetizaram in situ um material compósito ternário baseado em FeCo/SiO₂/PPI. O material sintetizado apresentou alto desempenho de absorção eletromagnética na faixa de 2 a 18 GHz, com atenuação ressonante que chegou a -65 dB em 16,48 GHz e espessura de 2,1 mm. O compósito também apresentou atenuação em banda larga de -10 dB em 13.12 GHz para espessura variando de 2,1 a 5,0 mm.

CAMPOS *et al.* (2014) estudaram os efeitos das condições de preparação do polímero condutor PPI via síntese química, pelo uso de dois oxidantes, sendo eles, o sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃) e o cloreto férrico (FeCl₃) e dois surfactantes dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSNa) e ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA). Os estudos mostraram que o uso de surfactante na síntese do polímero condutor melhora a condutividade, contribuindo com a atenuação da onda eletromagnética, dentro da faixa de frequência estudada (banda X). Os resultados de refletividade obtidos demonstraram que a utilização de surfactante DBSNa na síntese do PPI teve efeito preponderante neste comportamento.

YU *et al.* (2019) prepararam arquiteturas porosas 3D consideradas semicondutores de alto desempenho baseadas em aerogéis de polipirrol compressíveis. As estruturas foram sintetizadas via técnicas de polimerização oxidativa e liofilização. O

material obtido com concentrações e espessuras diferentes foi caracterizado como MARE para aplicação na faixa de frequências de 2 a 18 GHz, apresentando resultados promissores com comportamento ressonante e valores que chegaram a -55 dB.

ALI *et al.* (2019) prepararam um nanocompósito de PPI/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e PPI/ferrita de NiZn por meio da polimerização oxidativa química *in situ*. Medidas de refletividade com placa e propriedades de atenuação da onda eletromagnética do material obtido foram avaliadas na faixa de frequências da banda X. O absorvedor monocamada utilizado nas medidas foi preparado pela mistura do nanocompósito em parafina em diferentes concentrações e espessuras. O absorvedor com carga de 7,5% em massa e espessura de 3,5 mm apresentou resultados de atenuação máxima da onda eletromagnética de -23,5 dB em 10,39 GHz e uma banda larga de 3,15 GHz com -10 dB.

Um novo absorvedor de micro-ondas híbrido foi preparado por MOTJABA *et al.* (2019). Compósitos ternários $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ /NTCPM/PPI e $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /NTCPM/PPI foram adicionados em matriz polimérica de resina poliéster. Os autores investigaram o efeito da combinação dos compósitos sintetizados na preparação de absorvedores multicomponentes com dois núcleos magnéticos diferentes de ferritas, envolvidos por um material de perda dielétrica de PPI. O compósito com espessura de 3 mm apresentou uma perda mínima de reflexão de -34,5 dB com comportamento de banda de 3,05 GHz.

GU *et al.* (2020) estudaram um material compósito híbrido composto por ferritas NiCoTi e SrCoTi e PPI em matriz polimérica poliuretana. O material foi utilizado como tinta absorvedora para a aplicação na banda X. A tinta obtida foi preparada com 20% em massa do material híbrido. Os resultados demonstraram perda por reflexão, onde a atenuação na faixa de frequências de 8,3; 10 e 11,5 GHz variava dependendo da razão ferrita/PPI (1:1, 1:2 e 1:3). Os autores observaram aumento da banda de absorção de -10 dB em 3 GHz e perda máxima por reflexão de -17 dB e -24 dB para a mesma frequência estudada. Também verificaram que, para as razões ferrita/PPI, concentrações mais baixas de condutores magnéticos no MARE melhoraram os mecanismos de perda dielétrica.

Nanoarquiteturas baseadas em óxido de grafeno/CuS/PPI tipo sanduiche foram sintetizadas por BING ZHANG *et al.* (2020). O resultado experimental demonstrou que o compósito preparado contendo 10% em massa do OGR/CuS/PPI em matriz de parafina apresentou um bom desempenho como absorvedor de ondas eletromagnéticas em banda larga com bastante intensidade. O valor mínimo de perda por reflexão (RL) do compósito estudado alcançou -49,11 dB, com uma banda efetiva que pode cobrir uma faixa de frequências de 4,88 GHz na banda C.

Wang *et al.* (2021) produziram compósitos orgânico-inorgânicos à base de C/Ni/PPi via polimerização *in situ*. Os compósitos ternários usados como carga em absorvedor com 2,0 e 2,5 mm e 30% de massa incorporada apresentaram valores de absorção de -21,6 e 42,1, respectivamente na banda X.

MA *et al.* (2022), na busca pelo desenvolvimento de MARE mais leves e eficientes, desenvolveram um compósito à base de fibras de carbono dopada com partículas de CoNi e revestidas com polímero condutor PPi. As fibras CoNi/C foram sintetizadas pela técnica de eletrofiação e o compósito CoNi/C@PPi foi sintetizado via polimerização química. A partir de um corpo de prova de 2,43 mm de espessura e carga de 15% m/m foi obtida perda por reflexão (RL) de - 68,78 dB em 12,90 GHz. Segundo os autores, os bons resultados demonstram que a incorporação de partículas de liga magnética em fibras de carbono revestidas com polímeros condutores contribui para o desenvolvimento de materiais mais leves e eficientes na absorção de ondas eletromagnéticas.

Na literatura diferentes trabalhos que estudam a aplicação do PPi em MARE são encontrados. A maioria dos trabalhos estão relacionados às sínteses de compósitos ou nanocompósitos de PPi com algum material com característica absorvedora magnética, pois o PPi aplicado isoladamente em MARE apresenta baixo desempenho de absorção.

As variáveis utilizadas na síntese do PPi e compósitos preparados nos trabalhos citados podem promover uma melhor eficiência de absorção deste polímero sem a necessidade de utilizar um centro absorvedor magnético, para assim obter um material mais leve e de custo menor.

2.2 POLÍMEROS CONDUTORES E ARGILAS

2.2.1 Argilas

As argilas são rochas de granulações finas constituídas principalmente de partículas cristalinas da ordem de micrometros e nanômetros chamados argilominerais, mas também podem conter em sua composição matéria orgânica, sílica livre e outras impurezas (COELHO *et al.*, 2007). Dependendo da composição dos seus argilominerais, as argilas podem ter diferentes propriedades plásticas, térmicas, refratárias, entre outras.

Devido à sua abundância na natureza e diferentes propriedades, as argilas possuem significativo interesse comercial com aplicações em diversos segmentos, tais como

indústrias de embalagens, têxteis, tintas, papéis, cerâmicas e refratários, cosmético, assim como aplicações em materiais tecnológicos.

As aplicações tecnológicas com argilas em áreas de pesquisa vêm crescendo desde os anos 2000, como pode ser visto em trabalhos publicados em diversas áreas, tais como: reações fotoquímicas e fotobiológicas (TETSUYA *et al.*, 2000), catálise (PENG LIU, 2007), liberação controlada de fármacos (VISERAS *et al.*, 2010), fármacos e cosmético (CARRETERO *et al.*, 2010), mais recentemente em aplicações em biomedicina (MASSARO *et al.*, 2018) e áreas ambientais na remoção de contaminantes da água (SARKAR *et al.*, 2019 e LAZARATOU *et al.*, 2020).

Trabalhos com argilominerais e polímeros também têm recebido uma atenção especial nos últimos 10 anos, com trabalhos na área de síntese de hidrogéis e compósitos (BRITO *et al.*, 2013), polimerização em emulsão de nanocompósito polimérico baseado em látex e caulinita (MACÊDO *et al.*, 2014). Recentemente, MRAH *et al.* (2021) prepararam e caracterizaram nanocompósitos de poliestireno e montmorilonita variando de 1 a 15% (m/m). O argilomineral foi modificado pela intercalação do surfactante brometo de cetilmetilamônio. Os compósitos sintetizados apresentaram significativas melhoras na estabilidade térmica e resistência ao impacto.

O uso de argilas é conhecido desde tempos antigos e, devido à sua abundância natural e características morfológicas, elas têm recebido cada vez mais atenção para aplicação tanto na indústria quanto na pesquisa, sendo que os argilominerais com uso mais representativo são montmorilonita, caulinita, sepiolita e haloisitas (MASSARO *et al.*, 2018).

Argilominerais são constituídos de silicatos de Al, Fe e Mg hidratados com estrutura cristalina em camadas. Sua estrutura cristalina é formada de folhas tetraédricas e folhas octaédricas (Figura 7). Nas folhas tetraédricas suas células unitárias são constituídas de SiO₄, já as folhas octaédricas são constituídas de hidróxidos de metais tri ou divalentes. No argilomineral as lamelas são formadas do ordenamento entre as folhas tetraédricas e octaédricas (Figura 8) (MACÊDO *et al.*, 2014).

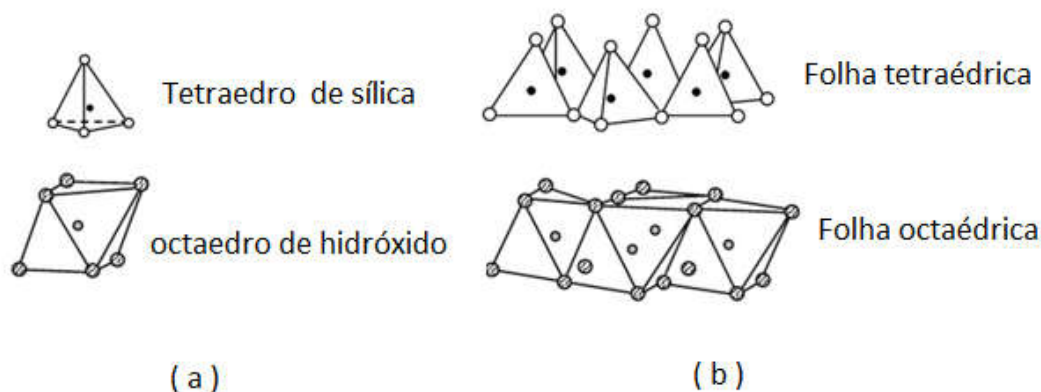


Fig. 7: Unidades estruturais dos argilominerais (a): células unitárias tetraedro de sílica e octaedro de hidróxido e (b): folha tetraédrica e folha octaédrica. (fonte: autor adaptado de COELHO *et al.*, 2007)

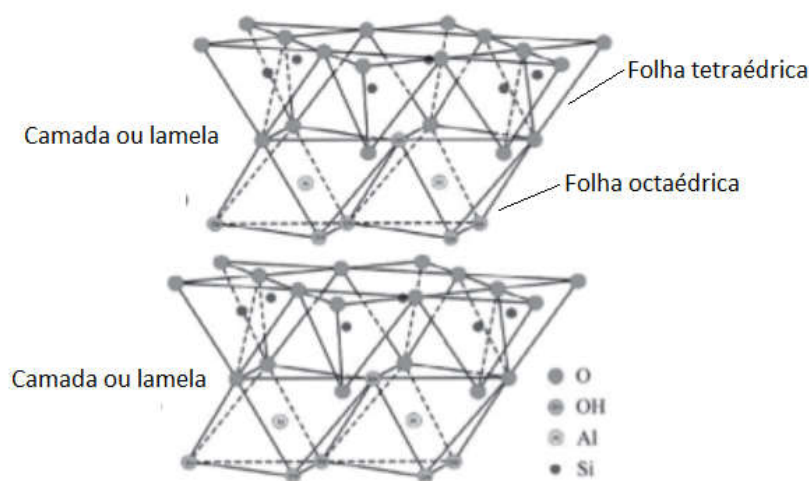


Fig. 8: Camadas ou lamelas constituídas da ordenação de folhas tetraédrica e octaédrica. (fonte: autor adaptado de COELHO *et al.*, 2007)

Nas argilas, suas lamelas podem estar ligadas por forças de van der Waals, por ligações iônicas ou até mesmo metálicas, que são mais fracas do que as ligações covalentes (MAIA *et al.*, 2000). Por esta razão, estas estruturas podem receber íons ou moléculas causando a expansão dos seus espaços lamelares, sendo que tais interações podem resultar diferentes nanocompósitos. Segundo SENGWA *et al.* (2010), o polímero e a argila na matriz polimérica podem resultar em três fases diferentes no nanocompósito obtido, sendo elas:

(a) fases separadas, também chamada de microcompósito;

- (b) fases com estrutura intercalada onde moléculas poliméricas são encontradas intercaladas nas cavidades da estrutura lamelar da argila;
- (c) fases com estrutura esfoliada, onde lamelas da argila se encontram dispersas na matriz polimérica (Figura 9).

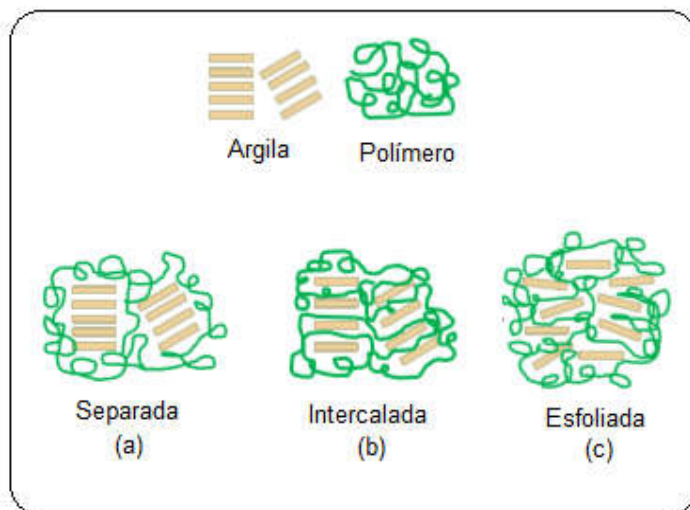


Fig. 9: Diferentes fases em nanocompósito: (a) fase separada ou microcompósito, (b) fase intercalada e (c) fase esfoliada. (fonte: adaptado de BARROS, 2015).

Segundo COELHO *et al.* (2007), compósitos de matriz polimérica possuem aplicações comerciais importantes.

Estes compósitos incluem polímeros e elastômeros carregados com partículas que variam de 1 mm até micrômetros. Entretanto, a otimização e melhoras de propriedades do material estão associadas à diminuição de uma ou mais dimensões dessas partículas e, também, à adição de elevadas concentrações da carga (comumente em torno de 40%).

Nas últimas décadas, o estudo da produção de nanocompósitos com adição de argilas em escala nanométricas (variando de 1 a 100 nm) e cargas até 5% m/m demonstraram-se eficientes, apresentando novas propriedades e características difíceis de serem conseguidas nos compósitos (NOGUEIRA *et al.*, 2011).

2.2.2 Caulim

O caulim é uma rocha que contém como principal constituinte o argilomineral caulinita. Possui granulometria fina, cor branca, é uma argila quimicamente inerte, fácil de dispersar em matrizes, apresenta baixa condutividade térmica e elétrica (isolante),

além de ser uma rocha abundante na natureza e possuir preços competitivos em relação a outras argilas. Devido às suas características, pode ser aplicada em uma variedade de produtos, sendo a indústria de papel uma das maiores consumidoras mundiais do caulim utilizado no revestimento de papel, mas também há aplicações na indústria de cerâmica branca, tinta, borracha, produção de catalisadores para craqueamento de petróleo, entre outras (BENVINDO *et al.*, 2008).

O principal produtor de caulim é os Estados Unidos da América, seguido pelo Brasil e Reino Unido. No Brasil grandes depósitos de caulim são encontrados nos estados do Amazonas, Pará e Amapá. Caulins são aluminossilicatos hidratados, com fórmula química $Al_2SiO_5(OH)_4$, e constituídos de aproximadamente 46% de SiO_2 , 40% de Al_2O_3 e 14% de H_2O . Também podem apresentar em sua composição ferro, titânio, manganês, magnésio, potássio e sódio (BRITO *et al.*, 2013).

Frente às vantagens apresentadas para a utilização do caulim, neste trabalho optou-se por usar o argilomineral caulinita na preparação dos compósitos, pois esta é uma estrutura catiônica com lamelas carregadas negativamente para atrair e ancorar a cadeia polimérica de PPI em crescimento.

Estudos de síntese tanto por via eletroquímica quanto química de compósitos ou nanocompósitos de argilominerais e PIC (intercalados e esfoliados) vêm sendo realizados desde o início dos anos 2000 (MAIA *et al.*, 2000).

Os trabalhos que relatam melhoras significativas da condutividade elétrica de compósitos, na sua maioria, utilizam os argilominerais montmorilonita, bentonita e caulinita com polímeros condutores polianilina e polipirrol (MAIA *et al.*, 2000; SENGWA *et al.*, 2010; SETSHEDI *et al.*, 2013; RAMÔA *et al.*, 2014; VILÍMOVÁ *et al.*, 2019; GUNAY *et al.*, 2021).

São encontrados trabalhos utilizando compósitos de polímero condutor e argila caulinita em diversas áreas, tais como no trabalho desenvolvido por BORAN *et al.* (2017), onde os autores sintetizaram e caracterizaram um compósito condutor baseado em poli-o-toluidina (PO) e caulinita, via polimerização química. Foi avaliado o efeito das condições de polimerização, tais como tipo de dopante, concentração de agente oxidante e temperatura de reação, na condutividade elétrica do material final. A resistividade em teores de umidade variando de 30 a 90% do compósito PO/caulinita foi comparada a do PO puro, onde o compósito com 29,4% de PO, maior concentração utilizada, apresentou os maiores valores de condutividade elétrica ($8,3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$).

2.3 MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (MARE)

MARE são compostos que absorvem a energia da radiação eletromagnética incidente em determinadas faixas de frequências. Sua principal característica é a capacidade de converter a energia eletromagnética incidente no material em energia térmica, atenuando-a na forma de calor e/ou por cancelamento de fases da onda (SILVA, 2015; VERMA *et al.*, 2015).

Existem dois tipos de materiais capazes de interagir com a onda eletromagnética e transformá-la em calor, os materiais magnéticos e os materiais dielétricos. Os materiais com comportamento dielétrico interagem com o campo elétrico, já os magnéticos interagem com o campo magnético da onda incidente (FOLGUERAS *et al.*, 2010; SILVA, 2015).

As faixas de frequências das radiações eletromagnéticas estão classificadas como ondas de rádio, micro-ondas, radiação infravermelha, luz visível, ultravioleta, raios X e radiação gama, conforme apresentado na Figura 10 (Costa, H. (2019)).

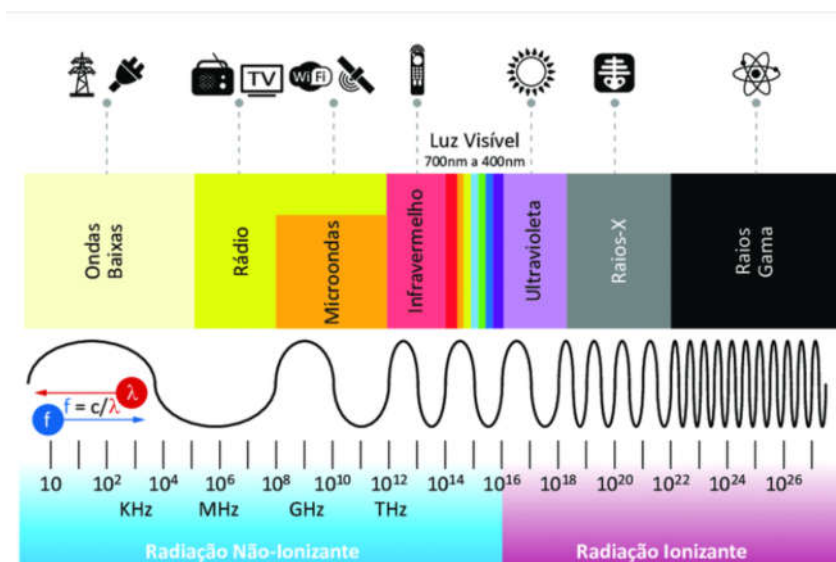


Fig. 10: Espectro Eletromagnético. (fonte:Costa, H. (2019))

O tipo e o controle dessas radiações dependem dos setores nos quais elas são aplicadas. Neste trabalho, o material desenvolvido foi avaliado para aplicação no setor aeronáutico, que opera na faixa de micro-ondas, designada por banda X, com faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz, utilizadas em monitoramento a curtas distâncias, radares com alta resolução de detecção, tecnologias furtivas (tecnologia *Stealth*) para interceptação de aeronaves, sistemas terrestres de defesa aérea, mísseis guiados, entre outros.

Desde a introdução da aviação militar, principalmente a partir da Primeira Guerra Mundial, os meios de defesa antiaérea usam sistemas de referenciação como projetores de luz e radares. Na Figura 11 é apresentado um esquema representativo de um sistema de defesa aérea terrestre formado por radar de antecipação ou busca (1) e um radar de controle de artilharia (2), sendo que o míssil só é lançado quando o radar de controle de artilharia identifica o alvo (BARBOSA, 2017).

A detecção de um objeto pelo radar acontece quando a relação S/R (sinal/ruído) no receptor atinge um limiar de detecção, onde o sinal de detecção deve sobressair em relação ao sinal de interferência para ser reconhecido. As interferências podem ser causadas por retornos provenientes do solo, mar, por desordem meteorológica, interferências e ruídos internos e aleatórios gerados dentro dos circuitos de recebimento do alvo (BARBOSA, 2017).

Neste contexto, o objetivo da tecnologia furtiva é atenuar ao máximo o retorno do sinal emitido por um radar, quando este atinge um alvo, minimizando assim a detecção de alvos, por exemplo, favorecendo a aproximação de uma aeronave até o alvo pretendido (BARBOSA, 2017).

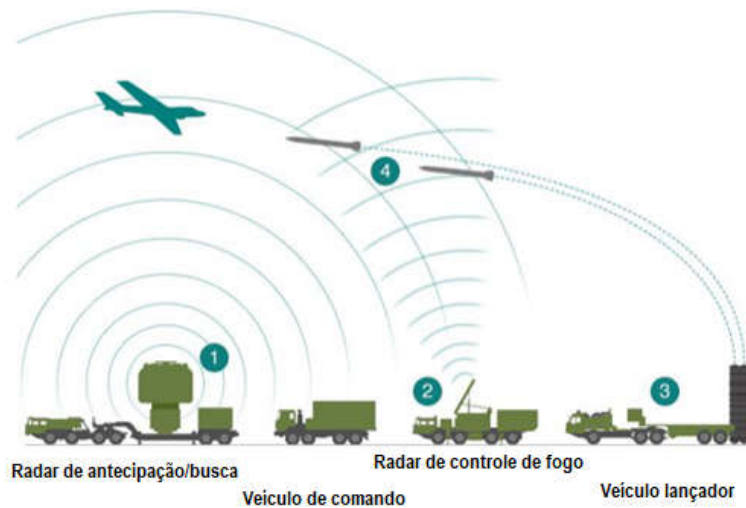


Fig. 11: Sistemas terrestres de defesa aérea e mísseis guiados. (fonte: BARBOSA, 2017)

Na tecnologia furtiva tem-se dois métodos para diminuição do sinal de retorno, sendo que o primeiro diz respeito ao formato da estrutura da plataforma, por exemplo, da aeronave, e o segundo é obtido a partir da utilização de MARE (DONATI *et al.*, 2019).

O formato da plataforma contribui muito para a redução do sinal de retorno, sendo que atualmente, com o desenvolvimento da tecnologia dos MARE, é possível reduzir o sinal de retorno em torno de 90%, além de cobrir outras faixas de frequências diferentes da banda X (SILVA, 2015).

Os estudos relacionados à tecnologia furtiva tiveram início no período entre as grandes guerras, com o uso de tanques por militares russos, mas a tecnologia foi popularizada com o caça Lockheed F-117 Nighthaw, utilizado na guerra do Golfo em 1990 (Figura 12) (NOHARA, 2003).

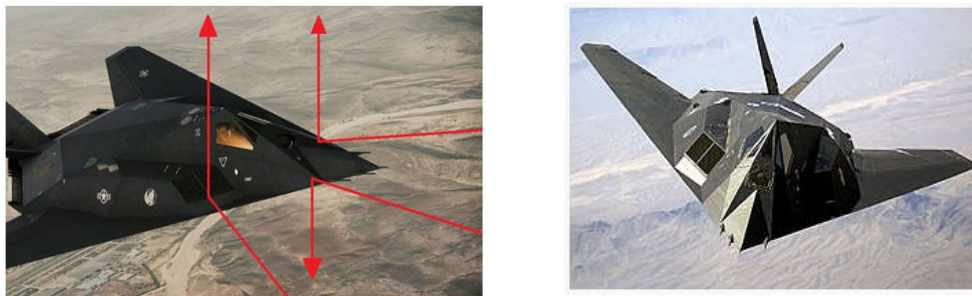


Fig. 12: Aeronaves furtivas: avião caça Lockheed F-117 Nighthaw. (fonte: BARBOSA, 2017)

2.3.1 Interação da radiação eletromagnética com MARE

Os MARE são em sua grande maioria materiais compósitos utilizados em recobrimentos, podendo ser placas elastoméricas à base de poli-isopreno e policloropreno, mantas flexíveis de borracha, tintas à base de resinas epóxis, fenólicas e poliuretânicas, tecidos impregnados, entre outros (VALENTINI *et al.*, 2015; SILLVA 2015).

A avaliação da interação da radiação eletromagnética com MARE é baseada na lei da conservação da energia, onde toda a energia incidente (E_i) no material absorvedor pode ser transmitida (E_t), refletida (E_r) ou absorvida ou dissipada ($E_{a/d}$) em forma de calor (Equação 1 e Figura 13). (SILVA, 2015; TANG *et al.*, 2019).

$$E_i = E_t + E_r + E_a \quad (\text{Eq.1})$$

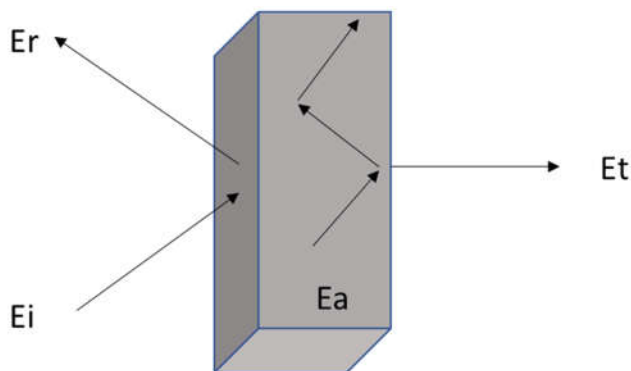


Fig. 13: Esquema representativo da interação da onda com o material (fonte: o autor)

Para um material ser considerado um bom absorvedor, ele deve promover o casamento de impedância entre o meio (espaço livre) e a superfície do material, para assim evitar a reflexão da onda eletromagnética, como também promover a transmissão

através da sua espessura e a absorção da onda eletromagnética por mecanismos de perdas dielétricas e/ou magnéticas (FOLGUERAS, *et al.*, 2010, FAEZ *et al.*, 2000 e SILVA, 2015).

A energia dissipada em forma de calor em materiais magnéticos ocorre por relaxamento induzido pelo movimento de parede dos domínios magnéticos ou por mecanismos de ressonância de rotação natural do *spin* (SILVA *et al.*, 2008).

Nos materiais dielétricos, a onda se propaga através do material onde movimentos translacionais das cargas livres são induzidos pelo campo interno gerado, promovendo orientação dos dipolos, com perdas por polarização e/ou nas interfaces entre os constituintes da amostra de MARE (SILVA *et al.*, 2018).

A capacidade de absorção da onda eletromagnética por um MARE é dada pela equação de perda por reflexão (RL), conforme Equação 2 (DONATI *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2019).

$$RL (dB) = -20 \log \left| \frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1} \right| \quad (\text{Eq. 2})$$

Na Equação (2), Z_{in} corresponde à impedância na interface entre a superfície do MARE e o meio (ar), sendo este, expresso segundo as equações 3 e 3.1 (SAVI *et al.*, 2014; NI *et al.*, 2015 e PINTO E REZENDE, 2018):

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu' - j\mu''}{\epsilon' - j\epsilon'' - j\sigma/(\omega\epsilon_0)}} \tanh \left(jd \frac{\omega \sqrt{(\mu' - j\mu'')(\epsilon' - j\epsilon'' - j\sigma/(\omega\epsilon_0))}}{c} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde:

μ' = parte real da permeabilidade magnética;

μ'' = parte imaginária da permeabilidade magnética;

ϵ' = parte real da permissividade elétrica;

ϵ'' = parte imaginária da permissividade elétrica

ϵ_0 = permissividade no vácuo, igual a $8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

σ = condutividade elétrica (S/m)

f = frequência da onda eletromagnética (GHz)

d = espessura do material (mm)

c = aceleração da luz, igual a $3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

A condição para minimizar a reflexão de uma onda eletromagnética que incide sobre um material é que Z_{in} seja igual a unidade (1). Tal condição é chamada casamento de impedâncias (SAVI *et al.*, 2014; NI *et al.*, 2015).

Uma vez que se conhece os parâmetros da Equação 3, é possível entender o comportamento da absorção em materiais absorvedores, sendo que a absorção da onda eletromagnética está diretamente relacionada com perdas dielétricas e magnéticas, como já mencionado.

No estudo de MARE, a absorção da onda eletromagnética incidente pode ser quantificada por dois parâmetros: a permissividade complexa (ϵ) e a permeabilidade complexa (μ) (SILVA, 2008; DONATI *et al.*, 2019).

Os materiais dielétricos interagem com o campo elétrico da onda incidente e essa interação está relacionada com o ϵ . Por sua vez, os materiais magnéticos interagem com o campo magnético da onda eletromagnética e essa interação está relacionada com μ (DONATI *et al.*, 2019).

A permissividade elétrica complexa (ϵ) (equação 4) de um material está relacionada aos processos de armazenamento e dissipação da energia do campo elétrico, sendo dependente de dois termos: o termo real (ϵ'), relacionado com o armazenamento, e o termo imaginário (ϵ''), relacionado com a dissipação de energia (DUNAEVSKII *et al.*, 2014).

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\text{Eq. 4})$$

A partir de valores de ϵ' e ϵ'' , é possível conhecer a tangente de perda elétrica ($\tan \delta_e$), parâmetro esse relacionado à dissipação de energia em um material dielétrico, conforme Equação 5, a seguir:

$$\tan \delta_e = \epsilon'' / \epsilon' \quad (\text{Eq. 5})$$

Segundo FAEZ *et al.* (2000), é importante conhecer a tangente de perdas de potenciais materiais para aplicação em MARE, pois diferente dos materiais ideais, que

possuem valores de constante dielétrica ϵ constante em toda a faixa de frequências, em materiais reais, tal como os polímeros condutores, suas constantes dielétricas variam com a frequência. Segundo os autores, elevados valores de ϵ para baixas frequências estão relacionados com a heterogeneidade dos materiais. Neste caso, a condutividade elétrica varia no material resultando em fenômenos de polarização (FAEZ *et al.*, 2000).

SILVA (2015) descreve exemplos de materiais polarizáveis, quando centros absorvedores baseados em materiais dielétricos podem ser usados em pequenas quantidades na preparação de compósitos nanoestruturados, dando origem a MARE com valores adequados de constantes dielétricas e tangentes de perdas.

Os materiais utilizados para esse fim podem ser polímeros condutores, negro de fumo ou nanotubos de carbono, pois tais materiais possuem características de elevada área superficial, bons valores de condutividade elétrica para aplicação em MARE, baixa massa específica, elevada resistência mecânica e tenacidade e relativa compatibilidade com matrizes poliméricas (FAEZ *et al.*, 2000).

Nos materiais absorvedores, as perdas dielétricas podem ser causadas pelo efeito de indução-relaxação, via polarização interfacial dos grãos condutores dispersos em matrizes poliméricas isolantes (MICHELI *et al.*, 2014, SILVA, 2015 e PINTO e REZENDE, 2018).

Como já descrito, as perdas magnéticas são descritas em termos da permeabilidade complexa μ . O processo de armazenamento e dissipação da energia do campo magnético é dependente de dois termos: o termo real (μ') relacionado ao armazenamento e o termo imaginário (μ'') relacionado ao processo de dissipação (DUNAEVSKII *et al.*, 2014).

Da mesma forma que em materiais dielétricos, em materiais magnéticos a partir de valores de μ' e μ'' é possível se conhecer o parâmetro de dissipação de energia pela tangente de perda magnética ($\tan \delta_m$), segundo a Equação 6, a seguir:

$$\tan \delta_m = \mu'' / \mu' \quad (\text{Eq. 6})$$

O desenvolvimento de MARE é caracterizado por englobar diferentes áreas do conhecimento, sendo elas a química, a física e as engenharias eletrônicas e de telecomunicações (FAEZ *et al.*, 2000; FOLGUERAS *et al.*, 2010; MICHELI *et al.*, 2014; DONATI *et al.*, 2019). Nesse sentido, os pesquisadores juntam esforços multidisciplinares para obtenção de materiais com características e parâmetros desejáveis para determinadas faixas de frequências de operação.

Com isso, deseja-se obter MARE com estabilidade térmica e resistência mecânica e à degradação, quando expostos ao meio ambiente (radiação ultravioleta, luz visível, infravermelho ou intemperismos), de fácil aplicação em diferentes formas e com propriedades eletromagnéticas desejáveis. Nesse caso, os valores de permissividade elétrica, permeabilidade magnética, tangente de perda e impedância são importantes parâmetros utilizados no desenvolvimento dessa classe de materiais (MICHELI *et al.*, 2014; DONATI *et al.*, 2019).

2.3.2 Caracterização Eletromagnética

2.3.2.1 Parâmetros S e Analisador Vetorial

A caracterização eletromagnética das amostras de MARE envolve medidas dos denominados parâmetros de espalhamento, ou parâmetros S, que representam as energias das ondas eletromagnéticas refletida e transmitida através do material. A partir das medidas dos parâmetros S (S_{11} (reflexão na primeira superfície do material), S_{21} (transmissão através do material da porta 1 até a porta 2), S_{12} (transmissão através do material da porta 2 até a porta 1) e S_{22} (reflexão na segunda superfície do material)) calcula-se os valores de permeabilidade magnética (μ) e permissividade elétrica (ϵ) complexas (MICHELI *et al.*, 2014).

Os parâmetros S contêm informações de propriedades de espalhamento das ondas eletromagnéticas (Figura 14), onde as energias refletidas são representadas por S_{11} e S_{22} e as energias transmitidas representadas por S_{12} e S_{21} (Agilent Technologies, 2006).

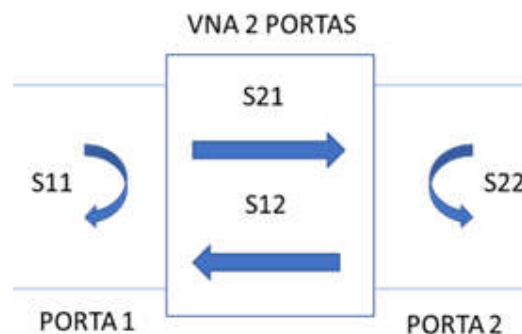


Fig. 14: Parâmetros S para reflexão e transmissão em analisador de rede vetorial (VNA) de 2 portas. (fonte: adaptado de SILVA, 2015; CASTRO, 2016; TEBER, 2017).

Materiais com elevada condutividade elétrica apresentam baixas energias transmitidas, relacionadas aos parâmetros S_{12} e S_{21} e elevadas energias refletidas associadas aos parâmetros S_{11} e S_{22} . Por sua vez, materiais com potencial para aplicação como absorvedores de micro-ondas apresentam baixa transmissão e reduzida reflexão, uma vez que parte da onda eletromagnética incidente é atenuada no material por absorção (VALENTINI *et al.*, 2015).

Uma vez obtidos os parâmetros S, é possível calcular os valores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética complexas. Tais parâmetros são obtidos por meio da análise da onda eletromagnética por equipamentos denominados analisadores de rede vetorial com 2 portas, do inglês *Vetorial Network Analyzer* – VNA (Figura 15), sendo que os métodos de medidas mais utilizados usam as linhas de transmissão em guia de ondas retangular ou cabo coaxial (SILVA, 2015; PINTO e REZENDE, 2018).

As linhas de transmissão são responsáveis pela propagação da onda eletromagnética em ambiente confinado, sendo o meio condutor entre duas portas de um VNA (AMARAL JUNIOR, 2018). Em um dispositivo VNA, a onda incidente propaga da fonte do analisador de redes em direção ao dispositivo sob teste (do inglês, *Device Under Test* - DUT) e a refletida retorna do DUT em direção à fonte emissora do analisador (TEBER, 2017).

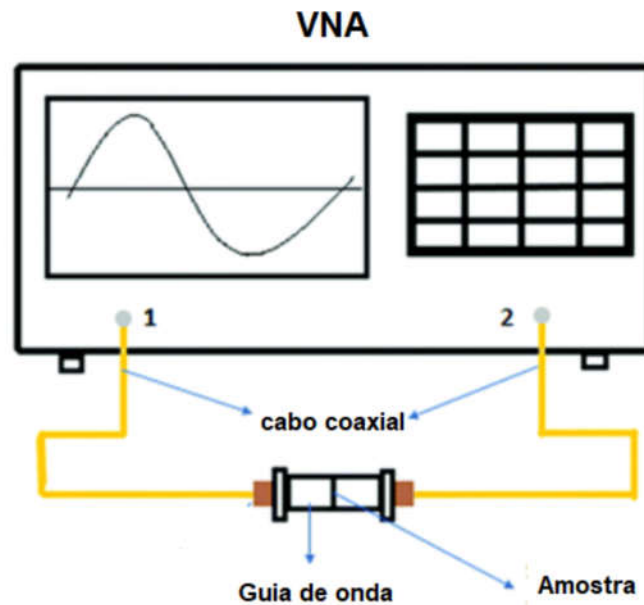


Fig. 15: Figura representativa equipamento analisador de rede vetorial – VNA (fonte: adaptado de KRUZELAK *et al.*, 2021).

2.3.2.2 Medidas de Refletividade com Placa

Nas análises de refletividade com placa é possível avaliar o comportamento de amostras de MARE posicionando-as sobre uma placa de alumínio (material 100% refletor). Por meio desta análise, é possível prever o comportamento eletromagnético do material sobre uma superfície metálica, a denominada medida de refletividade com placa ou somente refletividade.

A configuração experimental do sistema de medidas utilizado na avaliação da refletividade com placa metálica é apresentada no esquema da Figura 16. Trata-se de um sistema fechado, em que a amostra a ser caracterizada fica posicionada dentro de um porta-amostra com espessura de 9,77 mm, que, por sua vez, fica alocado entre um adaptador sobre uma placa metálica de alumínio. O posicionamento da amostra é feito com uma das superfícies junto à placa metálica (AGILENT TECHNOLOGIES 2006; SILVA, 2008; SILVA, 2009; SILVA *et al.*, 2013).

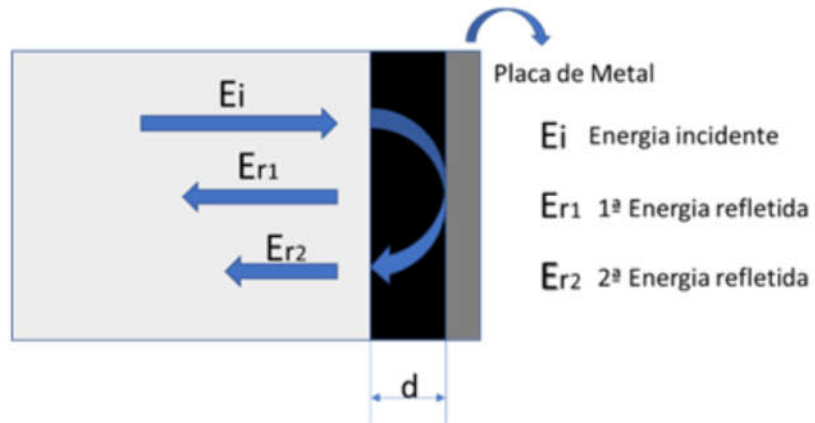


Fig. 16: Diagrama representativo da análise de refletividade com placa. (fonte o autor baseado em CASTRO, 2016; TEBER, 2017)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Na síntese química do PPI e síntese do compósito PPI/Cau foram utilizados os seguintes reagentes:

1. monômero Pirrol (Pi) (Sigma lote STBD1787V)
2. agentes dopantes:
 - ✓ ácido clorídrico - HCL (Synth, teor 34,5 – 36,4%, lote 195288);
 - ✓ dodecil sulfato de sódio - SDS (Synth);
 - ✓ ácido láurico – AL (Synth);
3. iniciador persulfato de amônio - APS ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), (Synth P101401 AH);
4. argila natural caulinita (Cau) (0,044 mm Armil União Nordeste).

Na produção dos corpos de prova para análise de MARE foram utilizados:

1. endurecedor (E-composites A26 HIGH Tg);
2. resina epóxi (E-composites AMPREG 26);
2. dimetil sulfoxido - DMSO (Sigma teor 99,5%, lote 105K0043).

Equipamentos:

1. agitador magnético (IKA® C-MAG HS 7);
2. balança analítica (GEHAKA, modelo BK 400, classe II, ano 2013);
3. balança (MARCONI, modelo AL 500, 500g x 0,001g);
4. estufa (FANEM, modelo 315 SE).

3.2 MÉTODOS

Nesta tese os procedimentos experimentais foram realizados em 4 etapas descritas a seguir:

1. Síntese química do PPI: nesta etapa foram realizadas reações utilizando-se diferentes agentes dopantes, ácido clorídrico (HCl), dodecil sulfato de sódio (SDS) e ácido láurico (AL) e razão dopante/monômero 1:2.
2. Síntese química *in situ* do compósito PPI/Cau: foram realizadas reações utilizando-se as seguintes variáveis: (a) HCl, SDS e ácido láurico AL, (b) razão dopante/monômero 1:2 e (c) razões m/m caulinita e monômero pirrol 1 e 3% (Cau/Pi).
3. Preparação de corpo de prova para análise do compósito como material absorvedor de radiação eletromagnética baseado em resina epóxi e 1% de material sintetizado neste trabalho.
4. Caracterizações quali e quantitativas dos polímeros e compósitos sintetizados e MARE preparado.

Nas Tabelas 4 e 5, a seguir, são apresentadas as reações e condições aplicadas na polimerização do PPI e compósito PPI/Cau. Já a Tabela 6 apresenta as condições de preparação do MARE.

Tabela 4: Reações de polimerização do PPI e condições aplicadas: tipo de dopante (D), razão dopante/monômero, concentração monômero pirrol [Pi], concentração dopante [D] e razão dopante/monômero [D/Pi].

Reação	Nome Experimento	(D)	[Pi] (mol/L)	[D] (mol/L)	[D/Pi]
1	HCl/PPI	HCl	0,1	0,2	1/2
2	SDS/PPI	SDS	0,1	0,2	1/2
3	AL/PPI	AL	0,1	0,2	1/2

(fonte autor)

Tabela 5: Reações de polimerização *in situ* do compósito PPI/Cau e condições aplicadas: tipo de dopante (D), razão dopante/monômero, concentração monômero pirrol [Pi], concentração dopante [D], razão dopante/monômero [D/Pi] e razão m/m caulinita/monômero [Cau/Pi].

Reação	Nome Experimento	(D)	[Pi] (mol/L)	[D] (mol/L)	D/Pi	[Cau/Pi] (%)
4	HCl/PPI/Cau (1%)	HCl	0,1	0,2	1/2	1
5	HCl/PPI/Cau (3%)	HCl	0,1	0,2	1/2	3
6	SDS/PPI/Cau (1%)	SDS	0,1	0,2	1/2	1
7	SDS/PPI/Cau (3%)	SDS	0,1	0,2	1/2	3
8	AL/PPI/Cau (1%)	AL	0,1	0,2	1/2	1
9	AL/PI/Cau (3%)	AL	0,1	0,2	1/2	3

(fonte autor)

Tabela 6: Condições de preparo dos compósitos para aplicação em MARE, para corpos de prova com 1 e 4 mm de espessura.

Compósito	Nome Experimento	Resina	Carga	% m/m (carga/resina epóxi)
1	E/HCl/PPi	Epóxi	HCl/PPi	1
2	E/SDS/PPi	Epóxi	SDS/PPi	1
3	E/AL/PPi	Epóxi	AL/PPi	1
4	E/HCl/PPi/Cau (1%)	Epóxi	HCl/PPi/Cau (1%)	1
5	E/HCl/PPi/Cau (3%)	Epóxi	HCl/PPi/Cau (3%)	1
6	E/SDS/PPi/Cau (1%)	Epóxi	SDS/PPi/Cau (1%)	1
7	E/SDS/PPi/Cau (3%)	Epóxi	SDS/PPi/Cau (3%)	1
8	E/AL/PPi/Cau (1%)	Epóxi	AL/PPi/Cau (1%)	1
9	E/AL/PPi/Cau (3%)	Epóxi	AL/PPi/Cau (3%)	1

(fonte autor)

3.2.1 Síntese Química do PPi

Preparou-se 25 mL de solução aquosa contendo o monômero (Pi) e o agente dopante (D) na razão dopante/monômero [D/Pi] indicadas na Tabela 4, e usou-se 25 mL de solução aquosa de agente iniciador persulfato de amônio (APS) 0,2 M.

Em seguida, a solução contendo o dopante e monômero foi lentamente adicionada por meio de uma bureta (gotejamento) à solução de iniciador que se encontrava sob agitação e banho de gelo mantido a aproximadamente 0 – 1 °C (Figura 17).

Durante o processo de reação, foi verificada uma mudança de coloração da solução, que passou de incolor a castanho até atingir coloração preta. Nesta etapa pode-se verificar a precipitação do polímero que é insolúvel em água.

A reação foi realizada por um período de 12 horas para garantir máximo rendimento.

Após a reação, o polímero precipitado foi filtrado a vácuo e o filtrado foi lavado com solução do dopante utilizado na reação.

Uma vez lavadas e filtradas, as amostras foram levadas para secar em estufa a 50°C por 24h.

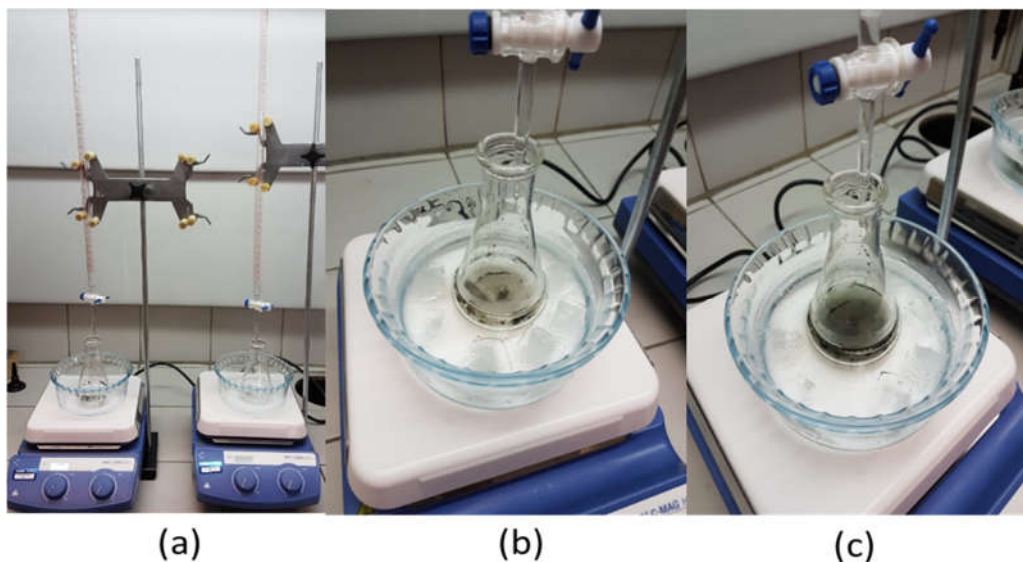


Fig. 17: Aparato experimental utilizado na síntese química do polipirrol (a), precipitação do PPI em solução reacional (b e c) (fonte: o autor).

3.2.2 Síntese Química do PPI/Cau

O procedimento experimental realizado nas reações de obtenção do PPI/Cau foi semelhante ao descrito anteriormente na síntese do PPI.

Na síntese do composto foi adicionada caulinita à solução aquosa de iniciador APS nas concentrações de 1 e 3% em m/m caulinita/monômero [Cau/Pi], conforme descrito na Tabela 5.

Para isso, preparou-se solução aquosa do iniciador e caulinita, que para uma maior dispersão da argila, foi mantida sob agitação magnética durante aproximadamente 12 horas.

Após esse período gotejou-se lentamente solução aquosa contendo o agente dopante e monômero na solução de agente iniciador e caulinita, que se encontrava sob agitação e banho de gelo (0 – 1 °C).

Após 12 h de reação, o compósito obtido foi filtrado a vácuo, lavado com solução de dopante 0,1 M e colocado para secar em estufa a 50 °C por 24 h.

3.2.3 Produção Compósito para medidas eletromagnéticas em VNA

Foram preparados corpos de prova nas dimensões 22,65 mm x 10,26 mm, com 1 ou 4 mm de espessura, conforme descrito na Tabela 6. Cada um dos aditivos sintetizados (PPi ou PPi/Cau) foi dispersado em matriz de resina de epóxi na razão m/m carga/resina 1,0% junto a aproximadamente 0,25 mL de DMSO.

Na matriz foi utilizada razão 1/3 (m/m) de agente de cura/resina conforme indicação do fabricante. Para isso, pesou-se 0,01 g de aditivo e adicionou-se em 0,742 g de resina e 0,248 g de agente de cura.

Os polímeros foram dispersados manualmente na resina com a ajuda de uma bagueta, lentamente para evitar a formação de bolhas.

A mistura foi deixada sob agitação eventual por um período de 2 h até que se tornasse viscosa suficiente para ser despejada no molde.

Depois de adicionada ao molde, o tempo de cura foi de 24 horas à temperatura ambiente.

Após esse período, as amostras foram retiradas do molde e lixadas para obtenção de um corpo de prova com superfície mais homogênea possível, conforme apresentado na Figura 18.



Fig. 18: Corpos de prova MARE (fonte: o autor).

3.2.4 MEV

As análises por MEV foram realizadas no laboratório da Central Analítica do IP&D – Univap em um equipamento modelo DSM 950 Zeiss com plataforma de escândio e imagem digital para os 4 diferentes tipos de amostras preparadas neste trabalho: PPI, PPI/Cau e E/PPI e E/PPI/Cau

Nas medidas eletromagnéticas em guia de onda, os corpos de prova foram fraturados manualmente ao meio no sentido de sua largura.

Antes da análise, as amostras foram fixadas ao porta amostras com fita dupla face de carbono e metalizadas por deposição de partículas de ouro por meio de plasma de argônio.

3.2.5 FT-IR

As análises de FT-IR foram realizadas na Central Analítica IP&D – Univap em equipamento Spectrum Spotlight 400 FT-IR Perkin Elmer. Os espectros foram obtidos por varredura na faixa de 2000 a 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e temperatura de 20° C. As amostras sintetizadas foram avaliadas pelo método de reflectância total atenuada

(FTIR – ATR), onde uma ponta de espátula de amostra foi adicionada à superfície de leitura do ATR antes das medidas.

3.2.6 TGA

As análises térmicas das amostras sintetizadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Propriedades Térmicas – NAPCEM (Unifesp-SJC) por meio da técnica TGA.

Nas análises de TGA foi utilizado equipamento NETZSCH TG 209F1 Iris, onde 5 mg de amostra foram analisadas em cadinho de alumina, na faixa de temperatura de 20 a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (inerte).

3.2.7 DRX

As análises por difração de raios-X das amostras sintetizadas foram realizadas em Laboratório da Central Analítica – NAPCEM (Unifesp SJC). Por meio da técnica, é possível obter as distâncias interplanares entre os planos cristalográficos de uma estrutura cristalina.

Nas análises foi utilizada radiação CuK α de 1,5406 Å, difratômetro de raios-X modelo Rigaku Ultima IV, com tensão de 50 kV e corrente elétrica de 40 mA. As medidas foram realizadas na região angular de 2 θ variando entre 1,4 e 70°.

A distância interplanar foi obtida pela lei de Bragg (Eq.7), onde λ é o comprimento de radiação incidente, d o espaçamento interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 7})$$

3.2.8 Medidas Eletromagnéticas em analisador vetorial (VNA)

As medidas eletromagnéticas foram realizadas no Laboratório de Guerra Eletrônica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Os parâmetros S e a refletividade com placa metálica foram medidos na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz em guia de ondas retangular, acoplado a um analisador de rede vetorial PNA -I, 20 GHz, modelo N 5230C Agilent. Na calibração do equipamento, utilizou-se um *kit* de calibração WR-90 P11644 A – Agilent. Nas medidas de perda por reflexão com placa, o corpo de

prova foi colocado no porta-amostra sobre uma placa metálica de alumínio, utilizada como material de referência 100% refletor (Figura 19).

Nas medidas foram utilizados corpos de prova preparados com 1 e 4 mm de espessura, sendo que as medidas com o corpo de prova de 4 mm só foram realizadas para as amostras que apresentaram resultados mais promissores para as amostras de 1 mm de espessura.

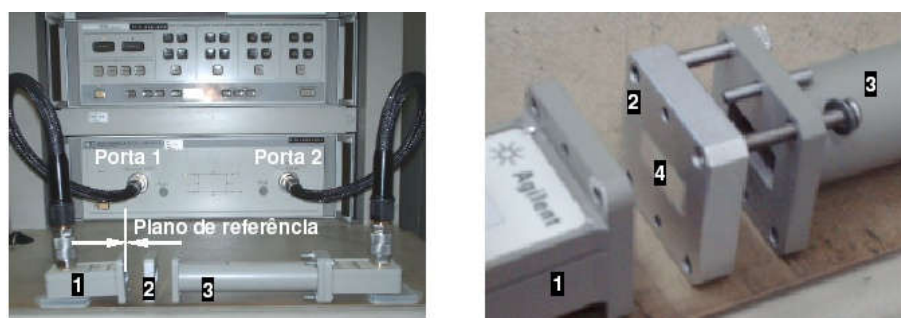


Fig. 19: VNA com guia de ondas retangular e detalhe do porta-amostra, posicionado entre os guias de ondas (fonte: adaptado de SILVA, 2015; PINTO E REZENDE, 2018).

3.2.9 Medidas de Condutividade Elétrica

As condutividades elétricas das amostras foram realizadas no Laboratório de Guerra Eletrônica - ITA em um eletrômetro de alta resistência, modelo B2985A, acoplado a uma célula resistiva modelo N1424, fabricados pela Keysight. As medidas foram realizadas na direção Z, com tensão de 10 V e 500 repetições para cada amostra.

3.3 VARIÁVEIS UTILIZADAS NA SÍNTESE QUÍMICA DO PPi e PPi/Cau e PREPARAÇÃO DO COMPÓSITOS E/PPi e E/PPi/Cau.

Como já descrito acima, neste trabalho foram realizadas síntese química do PPi e síntese química via polimerização *in situ* do composto PPi/Cau. As sínteses do PPi puro foram realizadas a baixas temperaturas (0 a 1 °C), utilizando-se iniciador $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, agentes dopantes HCl, AL e SDS com razão dopante/monômero 1/2.

Na síntese dos compósitos PPi/Cau foram aplicadas as mesmas condições experimentais da síntese de PPi, com adição de caulinita natural nas concentrações 1 e 3 % em massa de polímero.

Os compósitos foram obtidos por mistura mecânica da resina epóxi, DMSO e a carga (materiais condutores sintetizados) na proporção de 1,0% m/m (polímero/epóxi). COELHO *et al.* (2017) relatam em artigo que antes eram necessários cerca de 10 vol% de adição de cargas em matrizes isolantes para se atingir limites de percolação, o que gerava o aumento da viscosidade do polímero e perdas nas propriedades mecânicas dos mesmos, mas com o avanço nas técnicas de dispersão, é possível adicionar quantidade próxima ao valor da unidade em % m (1% m).

Desde a descoberta dos polímeros condutores nos anos 70, estudos aplicando diferentes variáveis em suas rotas sintéticas foram realizados na obtenção de polímeros com alta condutividade elétrica, mas também focando a estabilidade térmica e melhoras nas características de processamento, uma vez que os PIC são moléculas de difícil dissolução em diversos solventes (SHIRAKAWA *et al.*, 1976; FAEZ *et al.*, 2000; PONZIO, 2006 e YUSSUF *et al.*, 2018).

As variáveis para a síntese dos materiais produzidos neste trabalho foram selecionadas partindo-se da necessidade de se ter um material a ser aplicado como carga na preparação de potenciais amostras de MARE. Para isso, esperava-se obter materiais com características dielétricas desejáveis para interagir e absorver energia em faixas de frequências na banda X, boas estabilidades térmica e mecânica, resistência à degradação, boas características de processamento e fácil aplicação.

Nas sínteses, a seleção das variáveis não priorizou somente a obtenção de altos valores de condutividade elétrica do polímero condutor, mas também uma boa relação entre condutividade e boas características de estabilidade térmica e capacidade de processamento.

A seleção das variáveis utilizadas na síntese do PPi e condições de preparo do MARE neste trabalho foram selecionadas baseadas em artigos da literatura mais antigos desenvolvidos por SHIRAKAWA e colaboradores em 1976; FAEZ *et al.*, 2000; OMMASTOVÁ *et al.*, 2004; ATEH *et al.*, 2006; PONZIO, 2006; RAMANAVICIUS *et al.*, 2006; quanto trabalhos mais recentes desenvolvidos por TIWARI *et al.*, 2017; ELNAHRAWY *et al.*, 2017; VELHAL *et al.*, 2018; YUSSUF *et al.*, 2018, entre outros.

Optou-se pela rota de síntese química, uma vez que é um processo simples e realizado em meio aquoso e, apesar de produzir polímeros com valores de condutividade elétrica um pouco menores do que a síntese eletroquímica, produz moléculas com massas molares maiores, maior estabilidade térmica e larga quantidade de polímero na forma de pó.

As reações foram realizadas a baixas temperaturas (próximas de 0 °C), pois esta condição durante a síntese promove a formação de estruturas com menos defeitos nas cadeias, contribuindo para uma melhor condutividade do polímero formado.

Os dopantes utilizados já foram descritos em uma gama de trabalhos, tais como, MAIA *et al.*, 2000; OMMASTOVÁ *et al.*, 2004; PONZIO 2006; HUA DENG *et al.*, 2014 e ELNAHRAWY *et al.*, 2017. Estes podem ser classificados em duas categorias, de acordo com seus tamanhos e estruturas moleculares.

Ácidos inorgânicos (dopantes pequenos), tais como HCl, H₃PO₄ e H₂SO₄, produzem polímeros mais condutores, mas com menores índices de solubilidade, tornando o polímero difícil de processar na matriz. Devido à alta tensão superficial e forte interação molecular entre os grupos aromáticos do anel, as moléculas do PPI têm características de infusibilidade e baixa termoplasticidade. Este polímero tem a tendência a formar aglomerados de pouca interação com a matriz polimérica utilizada no MARE, comprometendo o processamento do compósito final.

Já ácidos orgânicos dão origem a polímeros mais fáceis de processar, uma vez que eles têm características surfactante. A presença dessas moléculas com grandes cadeias que irão promover um maior afastamento das moléculas, estabilizar as cargas do PIC, como também promover a melhor interação destes com a matriz poliméricas, uma vez que, tais dopantes podem aumentar a estabilidade, volume, porosidade e mobilidade da cadeia (BALINT *et al.*, 2014).

Neste trabalho optou-se por avaliar 2 ácidos orgânicos: um com cadeia maior e outro menor, LA e SDS e um ácido inorgânico HCl.

Existe uma relação de proporção entre a quantidade de dopante utilizado em uma reação e a condutividade do polímero sintetizado (BALINT *et al.*, 2014). Para o dopante, a razão utilizada neste trabalho foi de dopante/monômero 1:2, sendo que esta razão é descrita por muitos trabalhos na literatura como uma razão ideal (MAIA *et al.*, 2000; FAEZ *et al.*, 2000; OMMASTOVÁ *et al.*, 2004; PONZIO, 2006).

Os agentes oxidantes são responsáveis pelo tipo de morfologia encontrado nos polímeros condutores e estes podem interagir diferentemente com a cadeia polimérica em formação durante a síntese química. Assim, dependendo do tipo de agente oxidante utilizado, é possível obter diferentes morfologias.

YUSSUF *et al.* (2018) observaram que a síntese do PPI na presença do agente oxidante cloreto férrico (FeCl₃) resulta em estruturas fibrilares e, com APS, estruturas esféricas. Também foi observado por OMMASTOVÁ *et al.* (2004) que as diferentes

morfologias afetavam as características de processamento e condutividade dos polímeros sintetizados.

Baseado em estudos como estes apresentados acima, optou-se por trabalhar com o agente oxidante APS, de modo a promover maior estabilidade à molécula sintetizada, mesmo que com perda em termos de valores de condutividade elétrica.

O uso da argila caulinita nos compósitos, como já mencionado anteriormente, foi devido às suas características estruturais, pois esta pode atrair e ancorar a cadeia polimérica de PPi em crescimento, além de ser uma argila natural e abundante na natureza. A concentração de argila caulinita no compósito foi determinada para que ela promovesse o ancoramento do polímero, sendo que o crescimento direcionado da cadeia polimérica promove a diminuição de defeitos estruturais nas moléculas, para assim melhorar o transporte de carga e condutividade elétrica do polímero, mas não contribuir com suas características isolantes de cerâmica (MAIA *et al.*, 2000).

A preparação dos compósitos de resina Epóxi/PPi e Epóxi/PPi/Cau para caracterização eletromagnética foi realizada conforme metodologia desenvolvida e validada em nosso grupo de pesquisa por Silva (2015), onde utiliza-se resina epóxi como matriz.

A resina epóxi é um material isolante e não magnético, sendo assim, transparente às micro-ondas. Quando avaliado em VNA e também por ser uma resina que quando curada pode tomar forma e dimensões ideais do porta amostra. A utilização de DMSO na mistura da carga à matriz tem como finalidade promover uma menor aglomeração, menor formação de bolhas e boa solubilização na matriz (SILVA E REZENDE, 2018).

A quantidade de carga de polímero na proporção de 1% (m/m) carga/resina epóxi baseou-se em quantidades utilizadas em trabalhos anteriores realizados em nosso grupo (SILVA, 2015; SILVA E REZENDE, 2018; DONATI *et al.*, 2019) para obtenção de um material final com menor quantidade de carga possível, boas características de atenuação da energia eletromagnética incidente (E_i) e leveza para poder ser aplicado em superfícies de veículos e aeronaves furtivas.

KONG *et al.* (2013) verificaram que para certas frequências, o baixo volume de carga (tal como 1%) está relacionado a altos valores de permissividades e permeabilidades reais e imaginárias, o que faz com que a amostra preparada seja uma boa candidata para absorvedores de onda eletromagnética ou materiais de blindagem eficientes e leves.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas duas partes descritas a seguir:

1. Apresentação e discussão dos resultados referentes às análises MEV, FT-IR, DRX e TGA realizadas para os polímeros condutores e compósitos dos polímeros condutores sintetizados.

2. Apresentação e discussão dos resultados obtidos da caracterização morfológica por MEV, medidas de condutividade elétrica e caracterização do comportamento eletromagnético por meio das medidas de permissividade e permeabilidade, refletividade e parâmetros S.

4.1 DISCUSSÃO E RESULTADOS PARA OS POLÍMEROS CONDUTORES E COMPÓSITOS

4.1.1 MEV das Amostras Sintetizadas

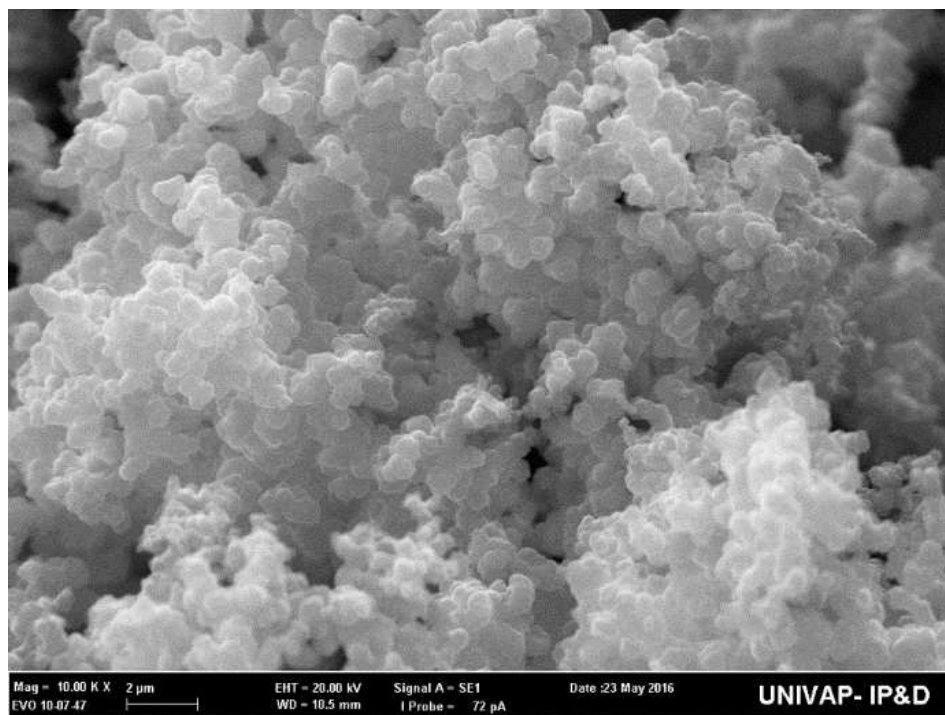
As morfologias e estruturas dos polímeros e compósitos sintetizados foram primeiramente caracterizadas por MEV, conforme apresentado nas Figuras 20 e 21.

Dependendo do tipo de dopante utilizado, é possível obter diferentes formas morfológicas para o PPI, como já bem descrito em literatura (LIN *et al.*, 2019; BOBER *et al.*, 2018; VELHAL *et al.*, 2018; CETINER, 2014; entre outros).

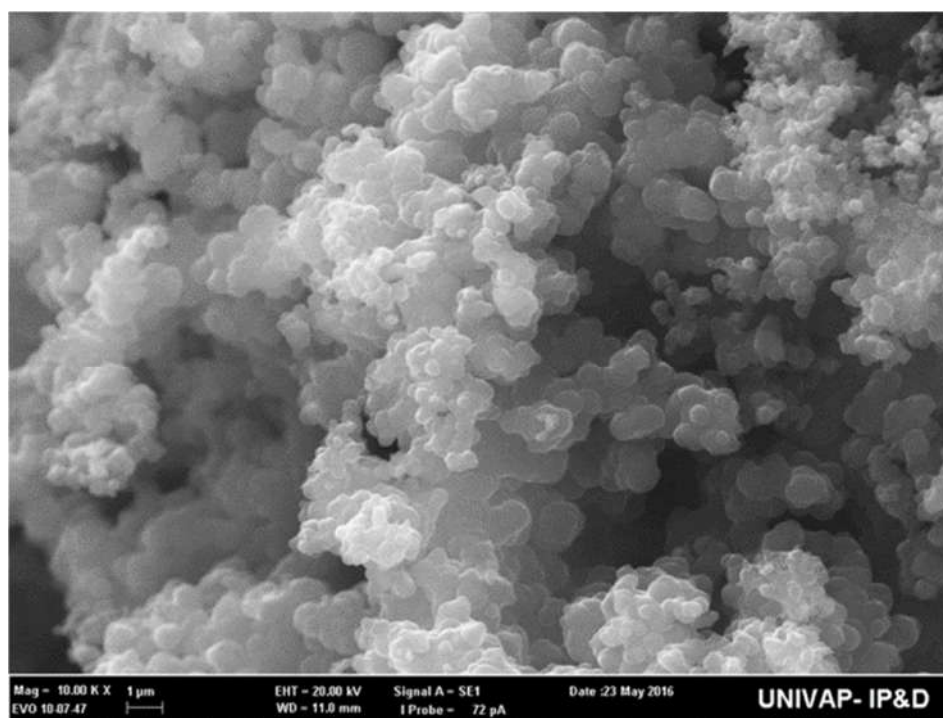
A Figura 20 (a), (b) e (c) apresenta as imagens obtidas por MEV para todas amostras de PPI sintetizadas, já na Figura 21 (a) a (f) são apresentadas as imagens obtidas para as amostras de PPI/Cau.

A partir destes resultados observa-se que, independentemente do tipo de dopante (HCl, SDS e AL) ou das concentrações de 1 e 3 % m/m (caulinita/monômero) [Cau/Pi] nos compósitos, as polimerizações apresentaram morfologia de crescimento de partículas interconectadas na forma quase esférica e na sua maioria globulares na forma de couve-flor, com homogeneidade de tamanhos e estrutura empacotadas. As moléculas têm na sua maioria tamanho de 2 μm , com exceção da amostra 2, que apresenta tamanho de 1 μm e da amostra 9, com tamanho de 3 μm .

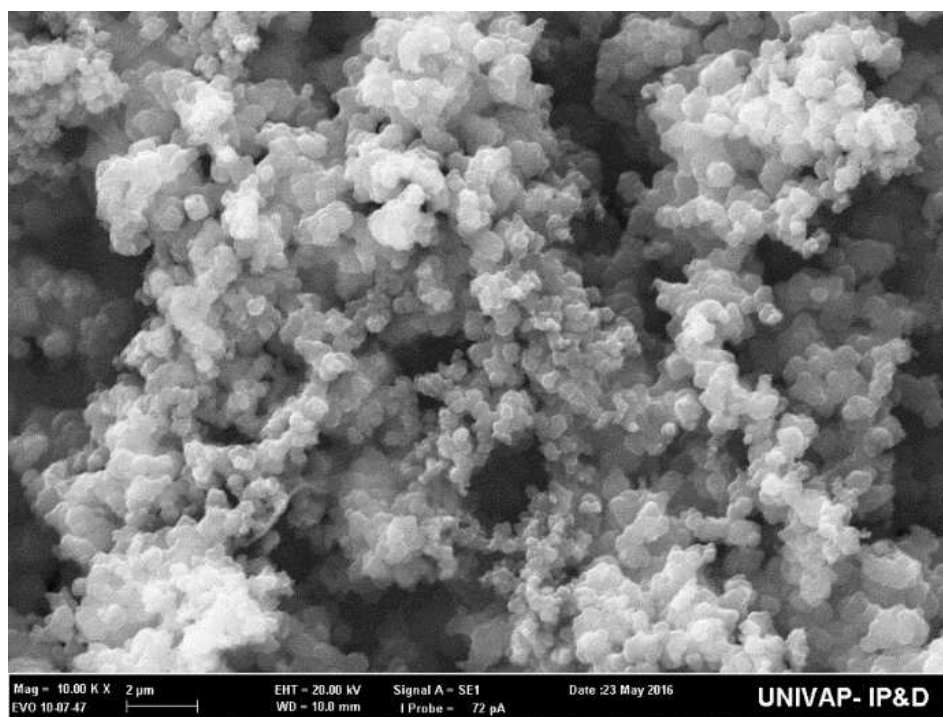
Também é observado que as partículas sintetizadas na presença de dopante AL são menores e mais aglomeradas do que as preparadas a partir dos dopantes HCl e SDS, sendo que as reações com dopante SDS apresentam menor aglomeração. As amostras não possuem forma esférica perfeita e, segunda SILVA (2016), essa característica é indicativo de baixa cristalinidade da molécula.



(a)

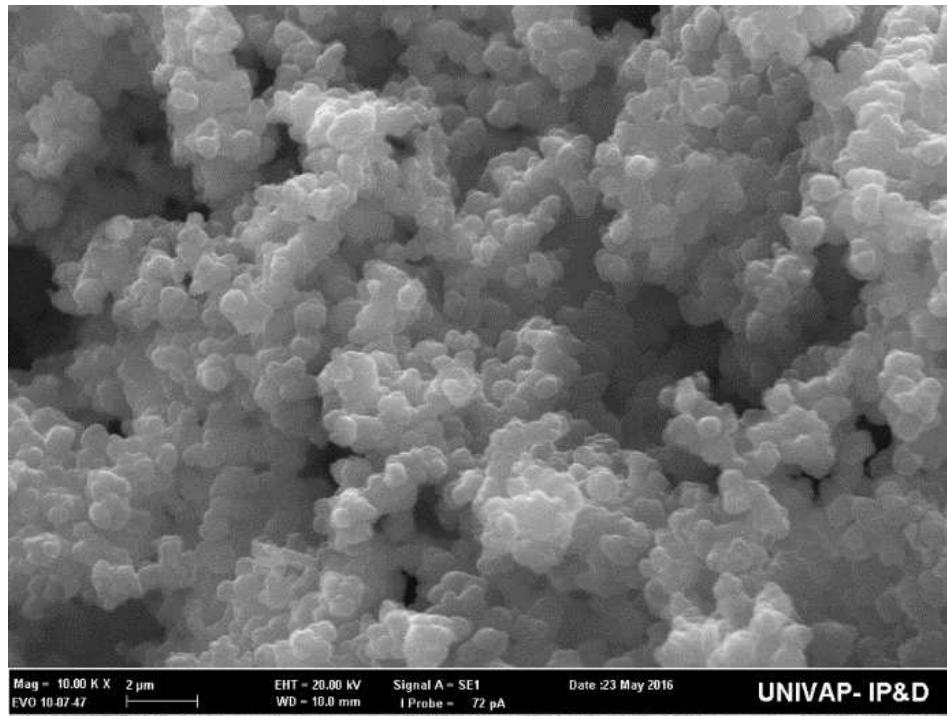


(b)

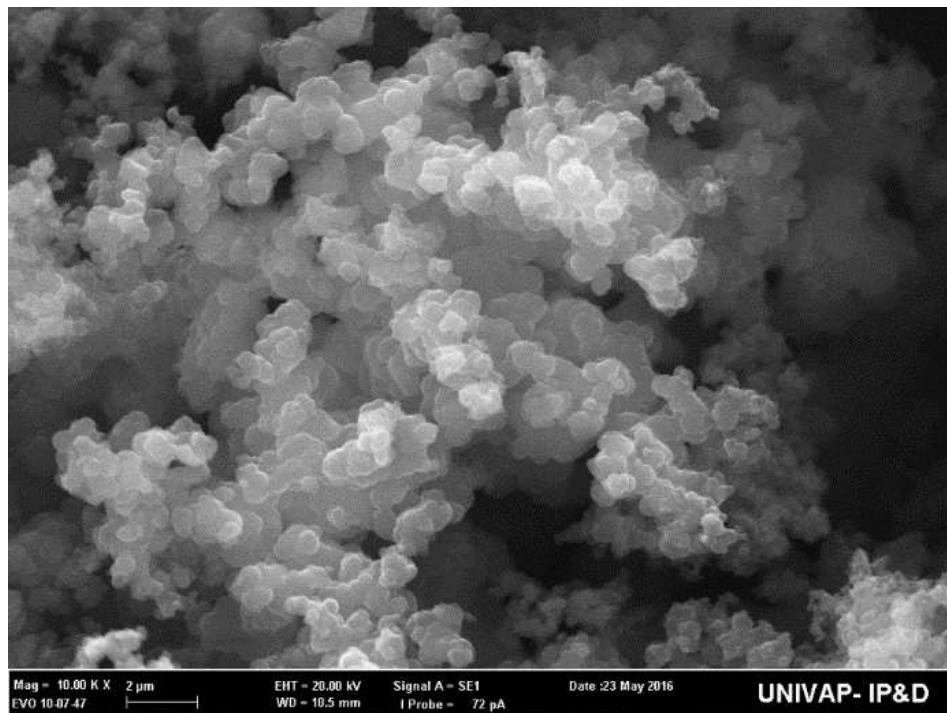


(c)

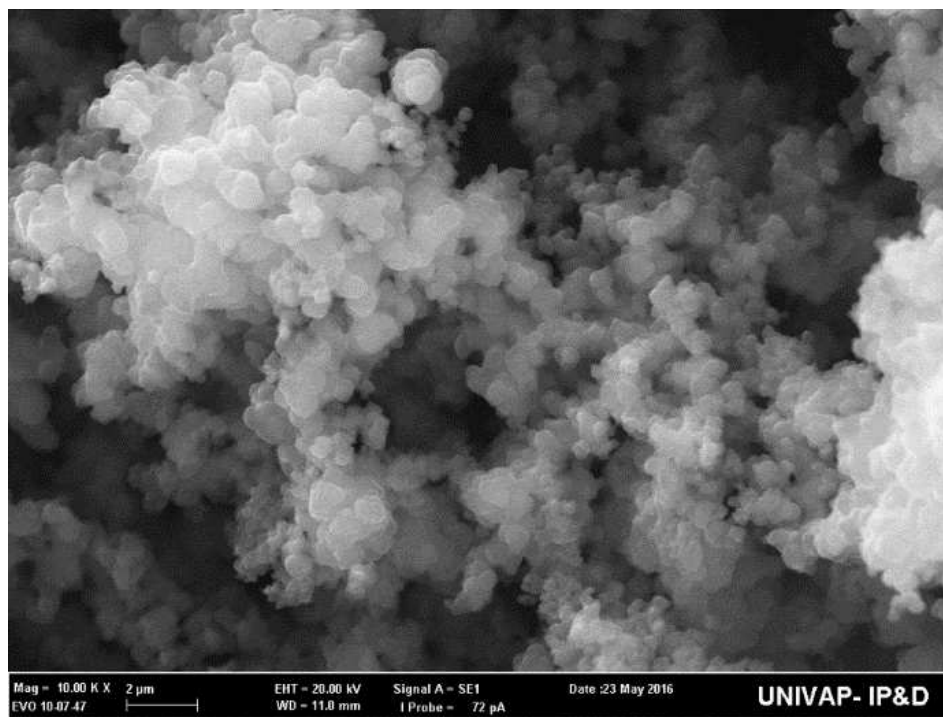
Fig. 20: MEV de PPI sintetizados nas reações: 1-HCl/PPi_1:2 (a), 2 - SDS/PPi (b) e 3 - AL/PPi (c).



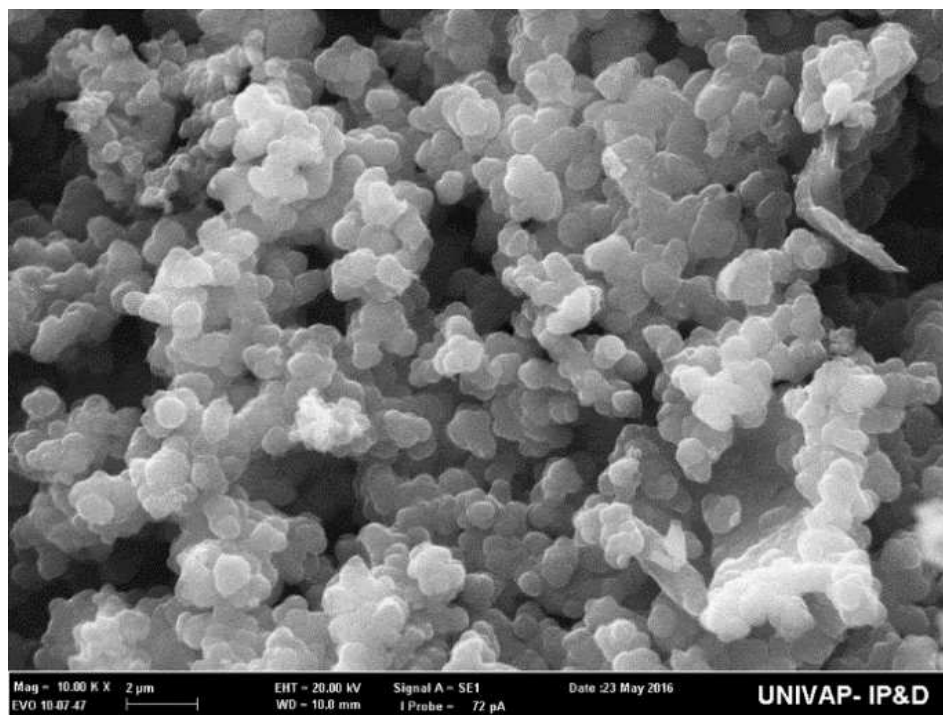
(a)



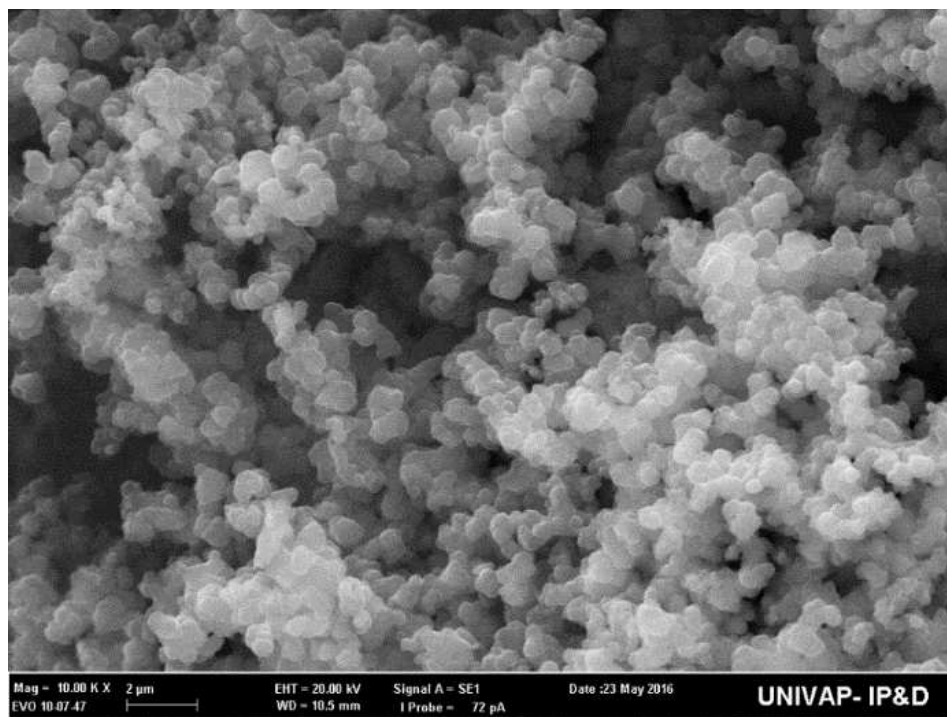
(b)



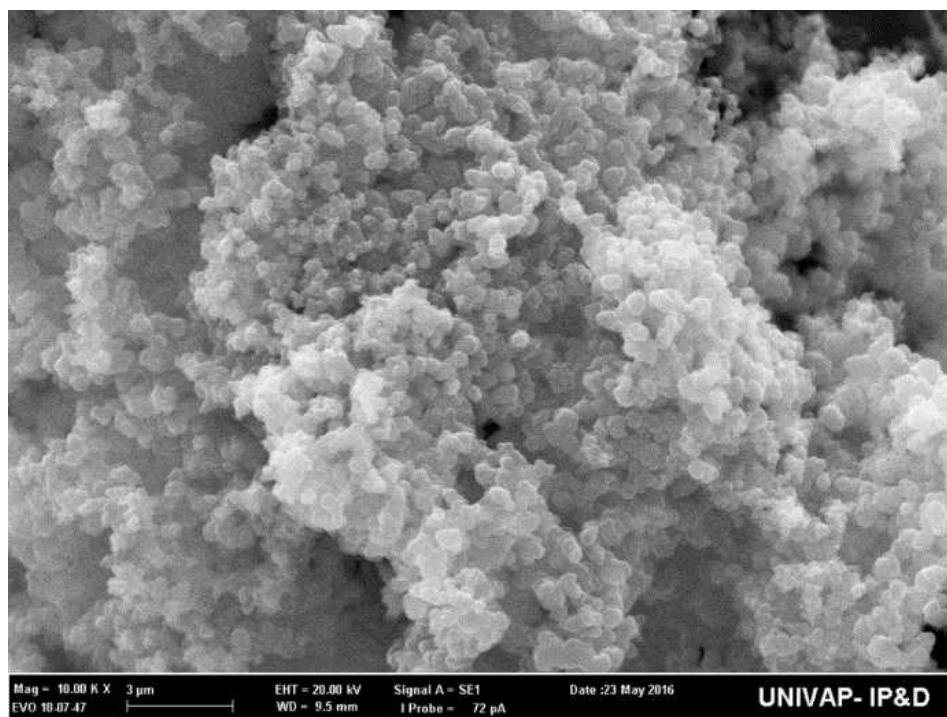
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 21: MEV de PPi/Cau sintetizados nas reações: 4 - HCl/PPi/Cau (1%) (a), 5 - HCl/PPi/Cau (3%), (b), 6 - SDS/PPi/Cau (1%) (c), 7 - SDS/PPi/Cau (3%) (d), 8 - AL/PPi/Cau (1%) (e) e 9 - AL/PPi/Cau (3%) (f).

4.1.2 FT-IR

A Figura 22 (a) apresenta a sobreposição dos espectros de FT-IR para as amostras oriundas das reações de 1 a 3 (HCl/PPi, SDS/PPi e AL/PPi), já Figura 22 do item (b) a (d) são apresentados espectros individuais das amostras, onde as posições e atribuições das bandas referentes a grupos funcionais específicos dos materiais observadas são descritas na Tabela 7.

Pode-se observar pelos espectros e dados da Tabela 6 que ambas amostras apresentam atribuições já descritas em literatura para o PPi, com principais atribuições na região entre 600 a 2000 cm^{-1} (OMMASTOVÁ *et al.*, 2004; RAMÔA *et al.*, 2014; GAIROLA *et al.*, 2019).

Para as reações foram encontradas vibrações características do anel pirrólico, sendo elas as vibrações C=C, C-C e C-N, como também deformações no plano das ligações C-H, C-N e N-H e fora do plano das ligações C-C, C-H e N-H. As amostras sintetizadas apresentaram as mesmas atribuições características, confirmando a formação de PPi nas reações.

A análise dos resultados para as atribuições referentes às vibrações do anel pirrólico mostra que a amostra da reação 1 (HCl/PPi) possui menor valor de absorção (1544 cm^{-1}), frente a 1565 cm^{-1} e 1548 cm^{-1} , apresentados para as reações 2 e 3 (SDS/PPi e AL/PPi), respectivamente.

Segundo RAMÔA *et al.*, 2014, variações nos modos de vibração da cadeia do PPi, associadas à deslocalização dos elétrons π (~1541 cm^{-1}), são afetadas pela dopagem do polímero e, quanto menores tais valores, mais condutoras são as moléculas.

Valores menores nas atribuições dos deslocamentos no plano de ligações para N-H (1068 cm^{-1}) confirmam que o PPi formado se encontra estabilizado pela interação de uma espécie negativa, podendo ser um contra-íon do agente dopante ou a interação com grupos negativos de uma estrutura hospedeira (GAIROLA *et al.*, 2019).

Os valores obtidos para tais atribuições nos polímeros sintetizados confirmam maior grau de dopagem para as reações com dopante HCl e AL em relação às que utilizaram dopante SDS.

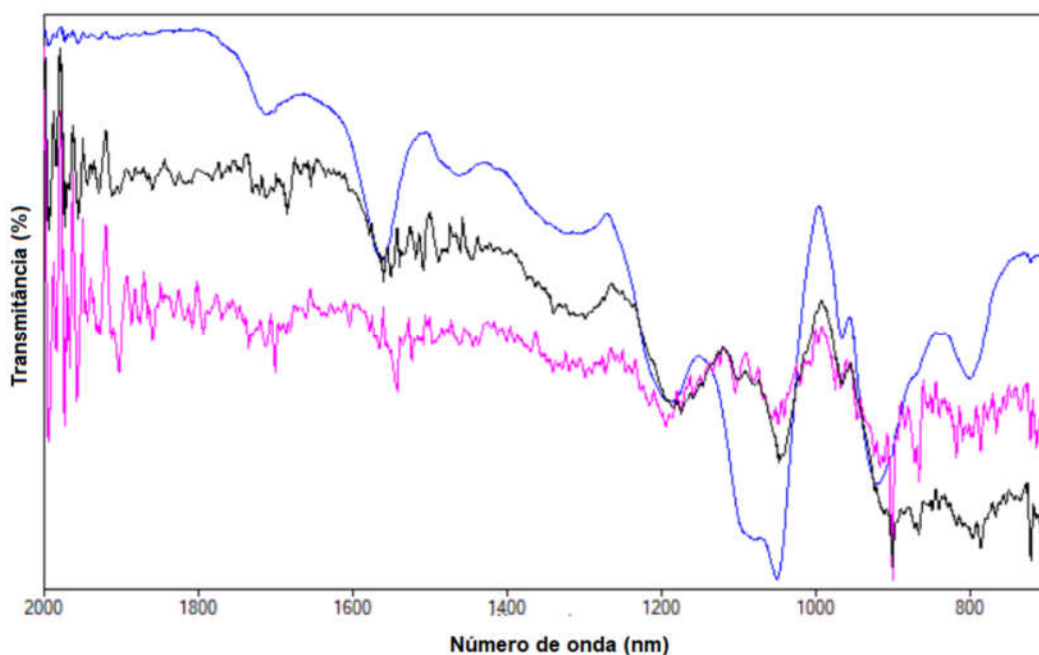
A baixa intensidade da banda referente à vibração do anel pirrólico, referente às ligações C-N na reação 3, pode ser resultado da interação deste grupo funcional com os grupamentos C=O e C-O presentes nos agentes dopantes AL, uma vez que este cátion

radical apresenta cadeia longa, que pode gerar impedimentos estéricos no polímero sintetizado mudando o comportamento vibracional do anel.

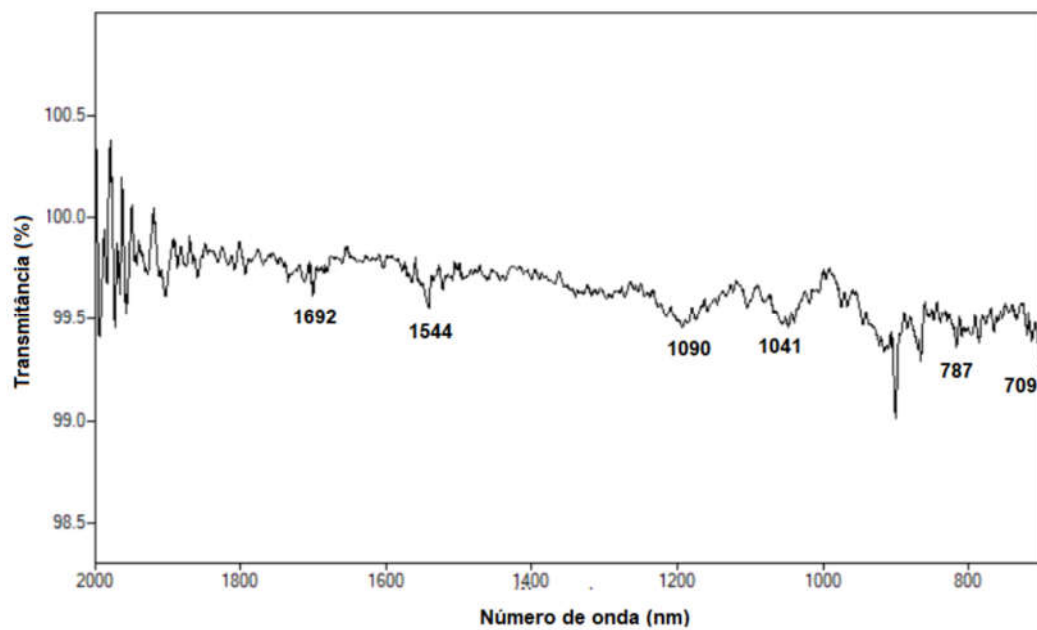
Tabela 7: Posições e atribuições das bandas características presentes nas amostras resultantes das reações de 1 a 3: HCl/PPi, SDS/PPi e AL/PPi.

Posição (número de onda – cm^{-1})			Atribuição	Grupo Funcional
HCl/PPi	SDS/PPi	AL/PPi		
1544	1565	1548	ν (C=C) e ν (C-C)	Anel pirrólico
1449	1456	-	ν (C-N)	Anel pirrólico
1307	1320	1310	δ (C-H) ou δ (C-N)	Grupo aromático
1190	1193	1177	δ (C-H)	Grupo aromático
1041	1068	1050	δ (N-H)	Grupo aromático
890	914	886	γ (C-H)	Grupo aromático
787	799	794	γ (C-C)	Grupo aromático
709	690	721	γ (N-H)	Grupo aromático

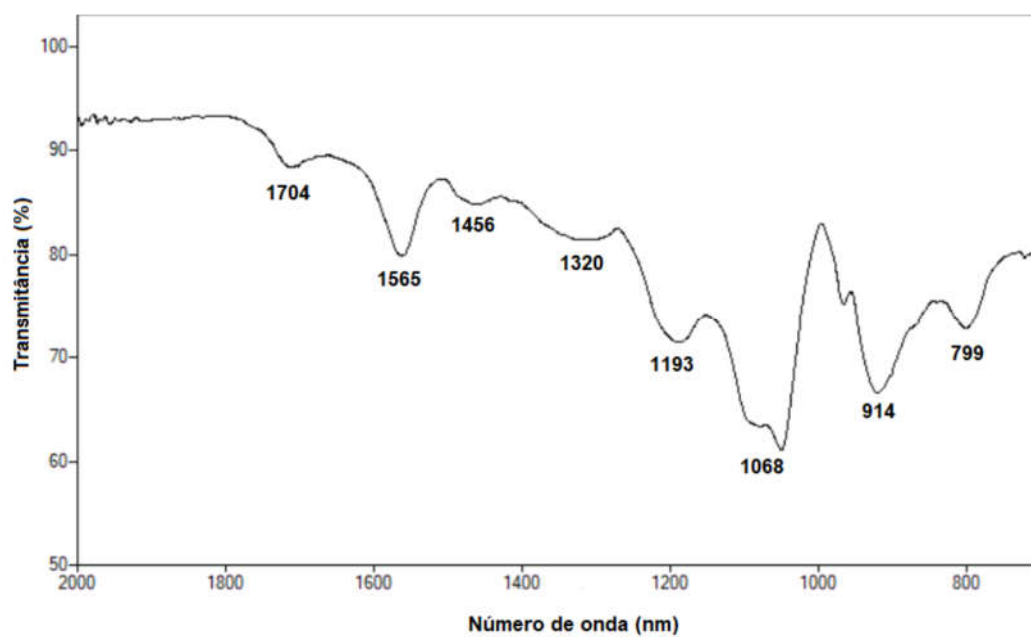
Legenda para modos vibracionais: ν - estiramento ou deformação axial, δ e γ - deformações angulares fora do plano. (fonte: o autor baseado em Ommastová et al. 2004, Ramôa et al. 2014 e Gairola et al. 2019).



(a)



(b)



(c)

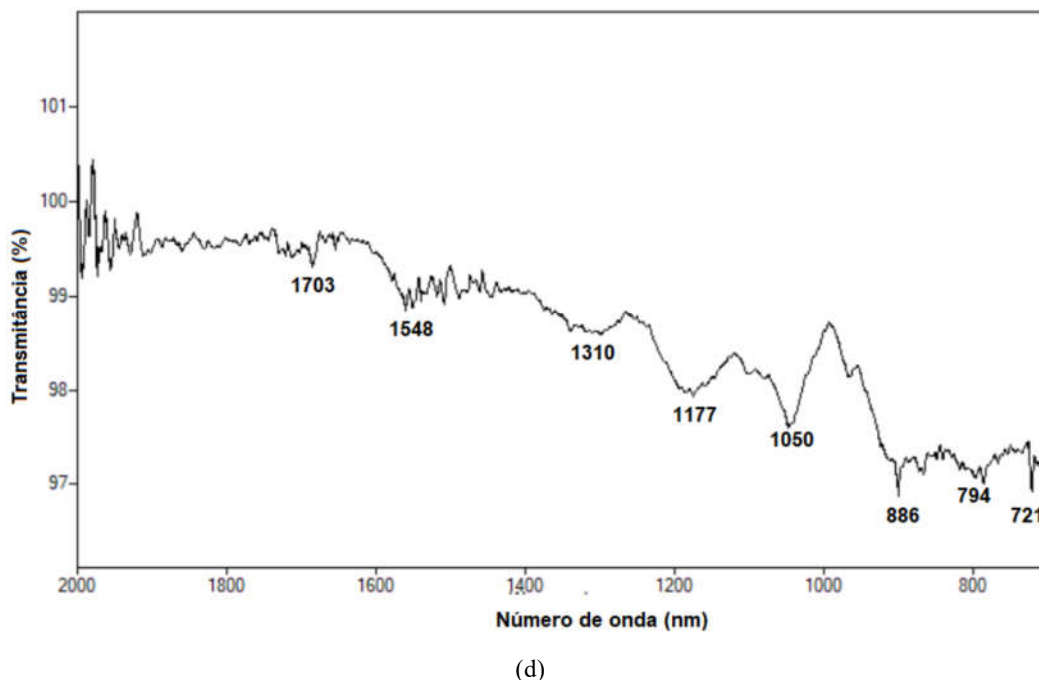


Fig. 22: Espectros de FT-IR (transmissão) das amostras sintetizadas: (a) sobreposição dos espectros, (b) reação 1- HCl/PPi, (c) reação 2- SDS/PPi e (d) reação 3-AL/PPi.

4.1.3 Análises TGA

A avaliação da estabilidade térmica dos materiais sintetizados neste trabalho foi realizada por meio da técnica TGA (Figura 23) e os resultados são apresentados na Tabela 8. As análises de TGA mostraram dois estágios de perda de massa: o primeiro estágio a 100 °C referente à perda de aproximadamente 10% em massa de água e um segundo estágio com degradação do PPi entre as temperaturas iniciais entre 152 e 178° C.

As amostras sintetizadas com os dopantes SDS e LA mostraram temperatura inicial de degradação menor do que aquelas sintetizadas com o dopante HCl. Segundo RAMÔA *et al.* (2014), tais dopantes diminuem a estabilidade do polímero, uma vez que são ácidos orgânicos de massas molares altas, mas menores do que a do PPi e degradam a temperaturas mais baixas. Também foi observado que a adição da caulinita nos compósitos sintetizados aumentou ligeiramente a estabilidade térmica dos polímeros, como já observado em estudos da literatura (MAIA *et al.*, 2000; BOTAN *et al.*, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2011), pois as características isolantes, responsáveis pela estabilidade térmica das argilas, são agregadas ao compósito preparado. A diminuição da taxa de

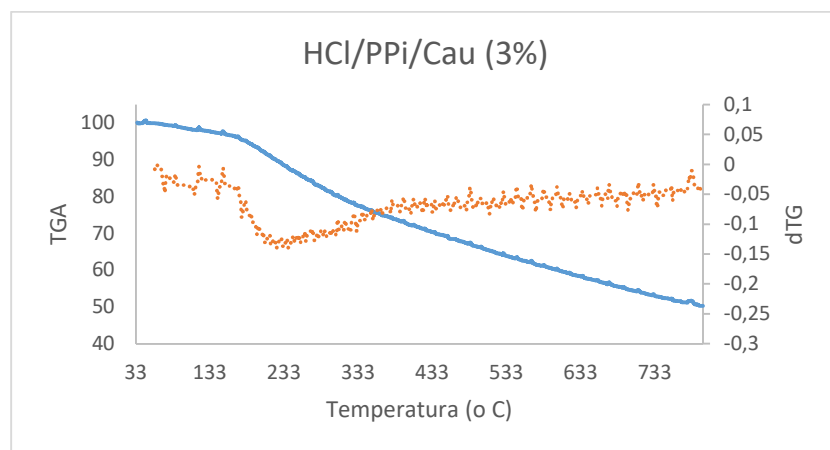
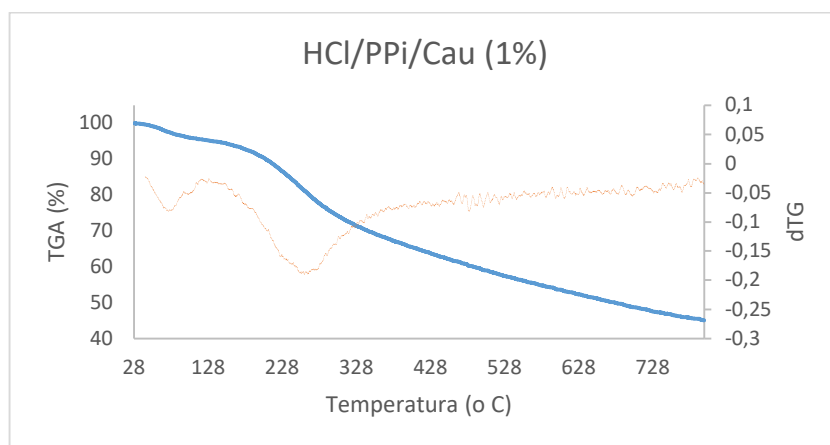
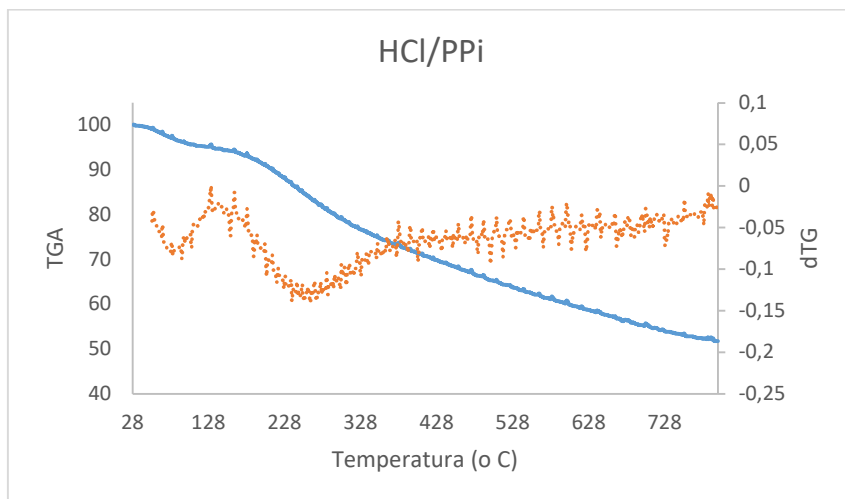
degradação do polímero quando sintetizado na presença de uma estrutura hospedeira está relacionada à sua organização estrutural e ao intercalamento ou ancoramento das moléculas nas estruturas lamelares da argila.

As amostras apresentam comportamento térmico muito próximos, verifica-se que a perda de massa nas amostras de PPI e compósitos não é brusca após o início da degradação e também é observado que as amostras apresentam um maior resíduo no final da análise, com perdas de massa que variam entre 45 e 50% em temperatura final de aproximadamente 800° C. O alto valor do resíduo é relacionado às interações entre as ligações da cadeia principal.

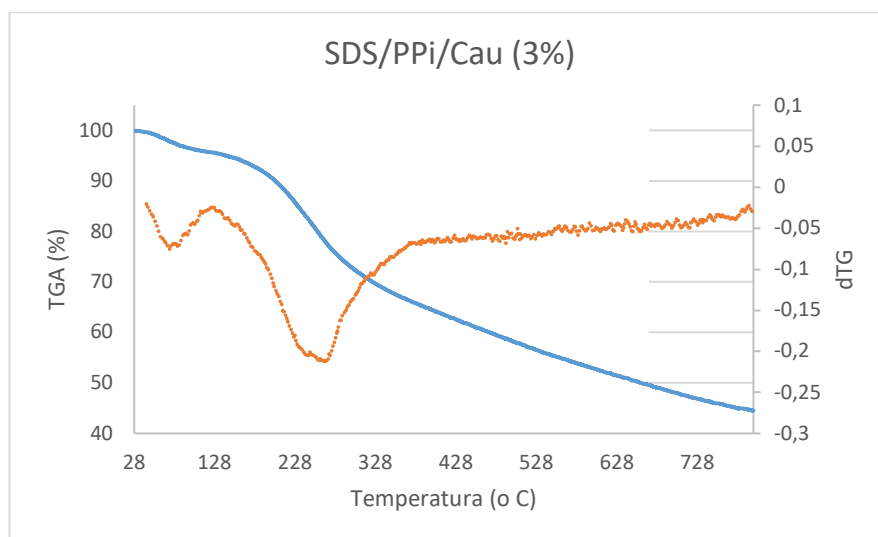
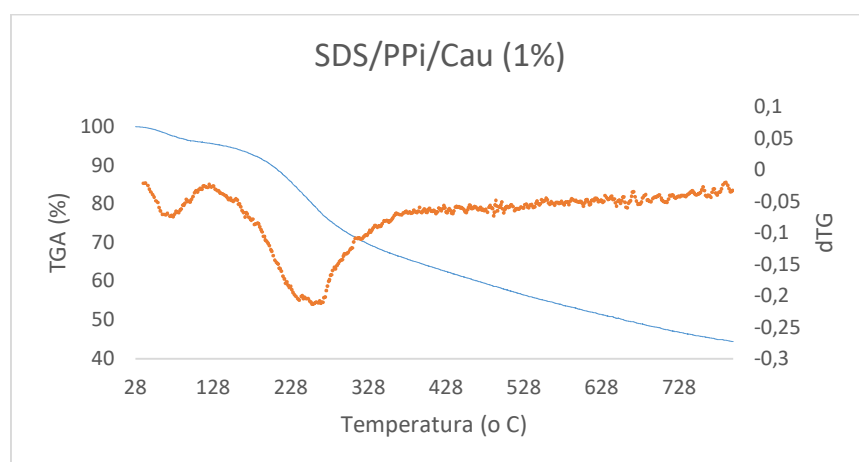
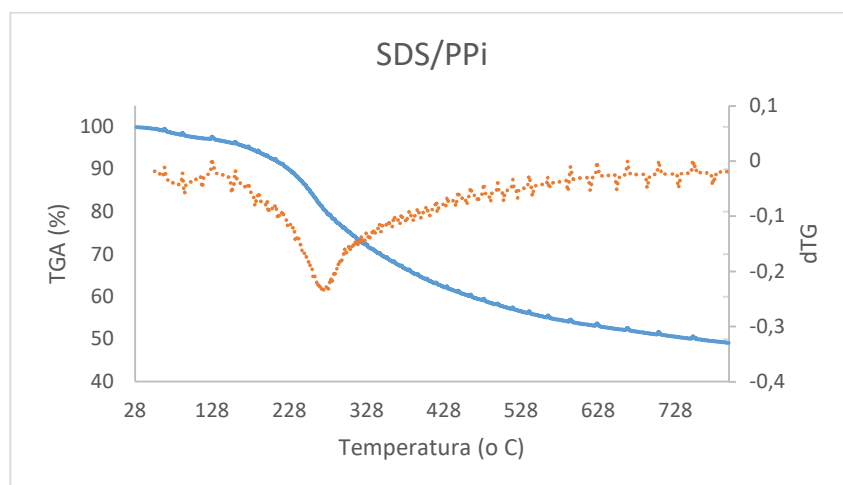
As temperaturas de degradação observadas para os materiais sintetizados neste trabalho fazem dele um material com características térmicas adequadas para aplicação como carga em MARE, uma vez que para estes materiais é esperado estabilidade térmica até 120 ° C, como já citado por RAMÔA *et al.*, 2014 e SILVA *et al.*, 2018.

Tabela 8: Resultados de TGA das amostras sintetizadas nas reações de 1 a 9.

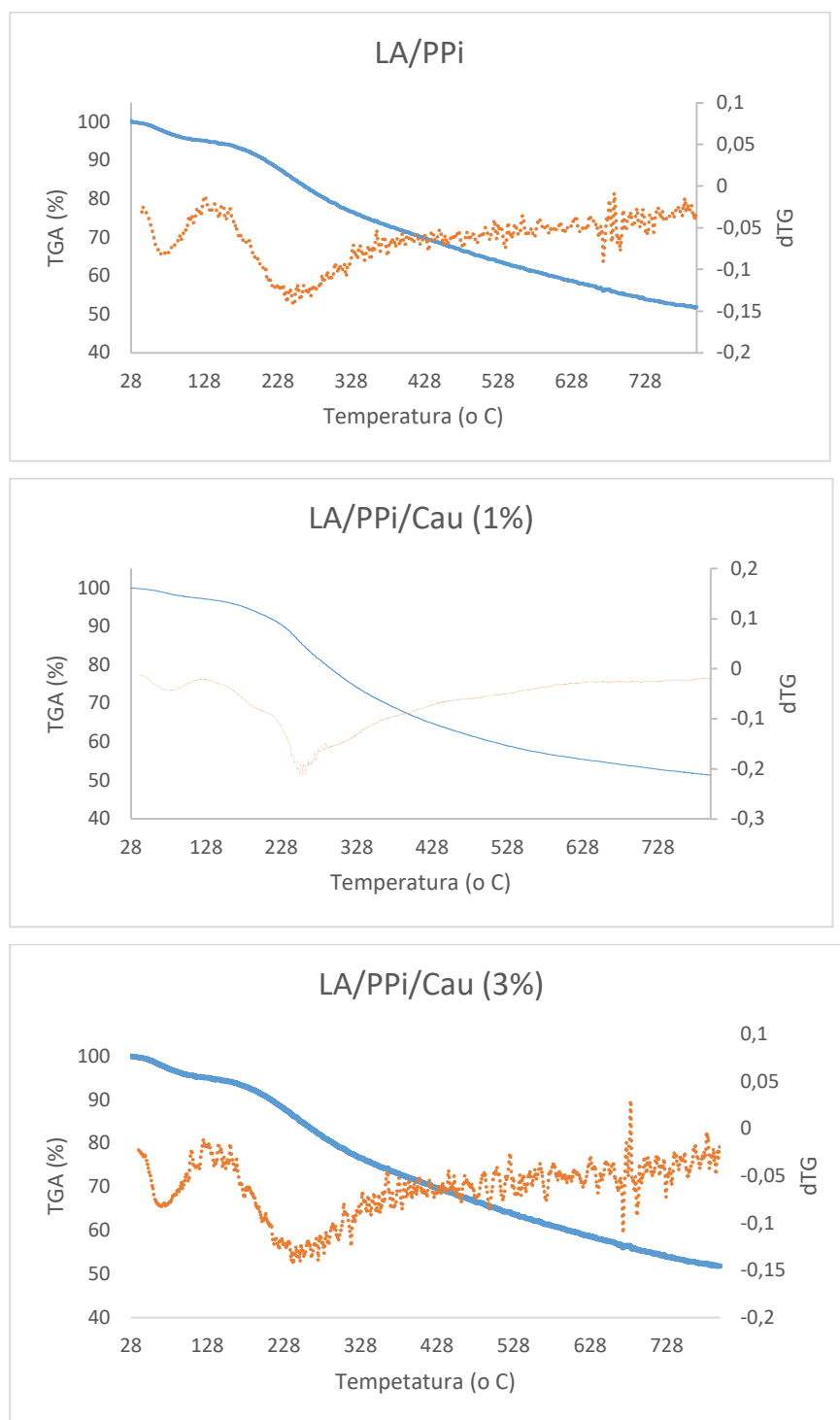
	Reação	Ti (°C)	Tonset (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%) T= 800 °C
1	HCl/PPI	152	276	380	52
4	HCl/PPI/Cau (1%)	150	271	350	45
5	HCl/PPI/Cau (3%)	151	273	364	50
2	SDS/PPI	163	282	374	49
6	SDS/PPI/Cau (1%)	165	257	380	45
7	SDS/PPI/Cau (3%)	160	262	376	51
3	AL/PPI	162	245	370	45
8	AL/PPI/Cau (1%)	174	256	373	46
9	AL/PPI/Cau (3%)	178	257	373	42



(a)



(b)



(c)

Fig. 23: Curvas TGA: a) reações 1, 4 e 5, b) reações 2, 6 e 7 e c) reações 3, 8 e 9

4.1.4 Análises DRX

As Figuras 25 e 26 apresentam as curvas de difração de raio X para a caulinita e para os compósitos de PPI sintetizados. Observa-se pela Figura 25 que a amostra analisada apresenta dois picos com alta intensidade de sinal com valores de 2θ iguais a $12,48^\circ$ e $24,98^\circ$ ($d_{(001)} = 3,57 \text{ \AA}$ e $d_{(002)} = 1,82 \text{ \AA}$), referente à presença de caulinita (BOTAN *et al.*, 2018). Segundo PANDA *et al.* (2010), a argila apresenta valores bem definidos de 2θ iguais a 12 e 25° para a caulinita, correspondendo a distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) para os planos cristalográficos (0 0 1) e (0 0 2), respectivamente.

Na Figura 26 (a) observa-se um típico difratograma de DRX do PPI puro, com pico largo e 2θ igual a $25,34^\circ$. Dados de literatura mostram que o PPI em forma de pó possui natureza amorfa, apresentando no DRX um pico largo com 2θ variando entre 15 e 30° , amplamente discutido, tal como em CHITTE *et al.* (2011); CHOUGULE *et al.* (2011); BOTAN *et al.* (2011) e RÂMOA *et al.* (2014).

Os difratogramas para os compósitos (Figura 26 (b) a (g)) mostram que as amostras apresentam curvas muito próximas às do PPI puro, mas com presença de picos referentes aos planos cristalográficos (0 0 1) e (0 0 2), indicando a presença de caulinita e formação de um microcompósito. Segundo COELHO (2008), o aumento do espaçamento interlamelar e o consequente intercalamento da amostra provoca um deslocamento dos picos característicos para valores menores. Caso haja uma diminuição drástica ou impossibilidade de visualização deste pico, há indicação de uma estrutura esfoliada. Em um nanocompósito é difícil a obtenção de um único tipo de fase, e comumente estão presentes no material sintetizado os três tipos de fases: separada, intercalada e esfoliada.

Na Figura 26 (b e c) são apresentados os difratogramas das amostras HCl/PPI/Cau (1%) e HCl/PPI/Cau (3%) provenientes das reações 4 e 5, respectivamente. Na amostra resultante da reação 4 nota-se a presença de picos com 2θ iguais a $12,40^\circ$ e $24,86^\circ$ da caulinita. Pode-se observar a presença da argila e distâncias interlamelares, $d_{(001)} = 3,58 \text{ \AA}$ e $d_{(002)} = 1,83 \text{ \AA}$, muito próximas às distâncias obtidas para os planos da caulinita pura. Já a amostra oriunda da reação 5 apresenta curva semelhante a do PPI amorfo puro, com a presença de picos característicos para a caulinita com baixa intensidade e com 2θ iguais a $12,28^\circ$ e $24,82^\circ$ ($d_{(001)} = 3,58 \text{ \AA}$ e $d_{(002)} = 1,83 \text{ \AA}$).

As amostras provenientes das reações 6 e 7 (SDS/PPI/Cau (1%) e (3%)) têm difratogramas apresentados nas Figuras 26 (d e e). Na amostra oriunda da reação 6 são

encontrados valores para 2θ iguais a $12,28^\circ$ e $20,54^\circ$, com distâncias interplanares $d_{(001)}$ iguais a $3,62 \text{ \AA}$ e $d_{(002)}$ igual a $2,20 \text{ \AA}$. Já a amostra proveniente da reação 7 apresentou, para o plano (0 0 1), 2θ igual a $12,28^\circ$ e $d_{(001)}$ igual a $3,62 \text{ \AA}$, e para o plano (0 0 2), 2θ igual a $20,60^\circ$ e $d_{(002)}$ igual a $2,19 \text{ \AA}$.

A Figura 26 (f e g) apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas nas reações 8 e 9 (LA/PPi/Cau (1%) e (3%)). É observado que as curvas se assemelham às curvas do PPi puro, onde os sinais característicos para os planos (0 0 1) e (0 0 2) são de baixa intensidade para o plano (0 0 1) e imperceptíveis para o plano (0 0 2).

Por meio das análises de DRX foi observado que as amostras analisadas apresentam picos referentes à presença da caulinita, onde os picos que representam as distâncias interplanares $d_{(001)}$ e a $d_{(002)}$ se encontram ligeiramente deslocados para valores menores do que os da caulinita pura, sugerindo formação de fase intercalada e microcompósito.

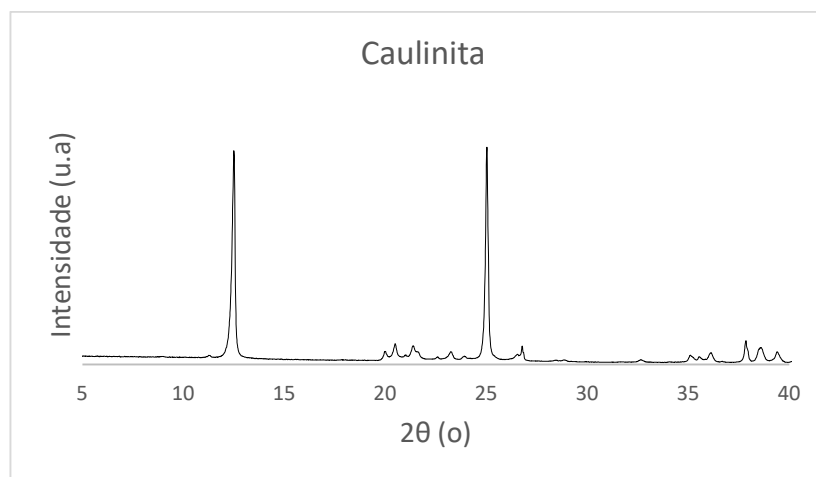
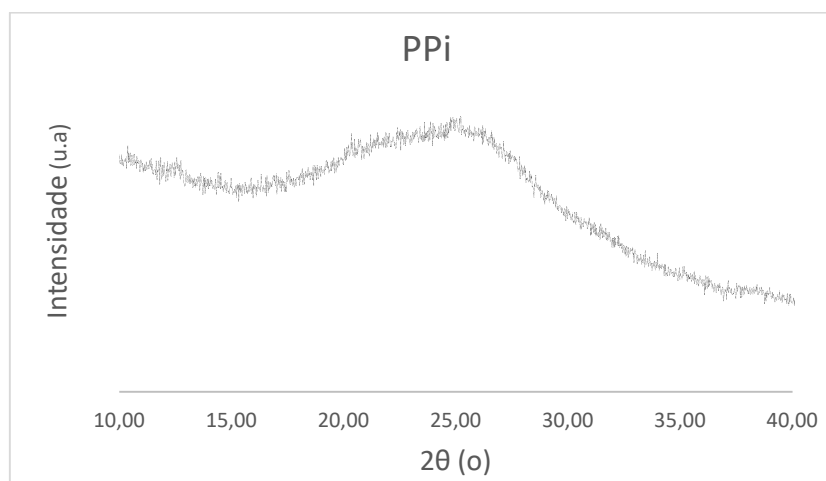
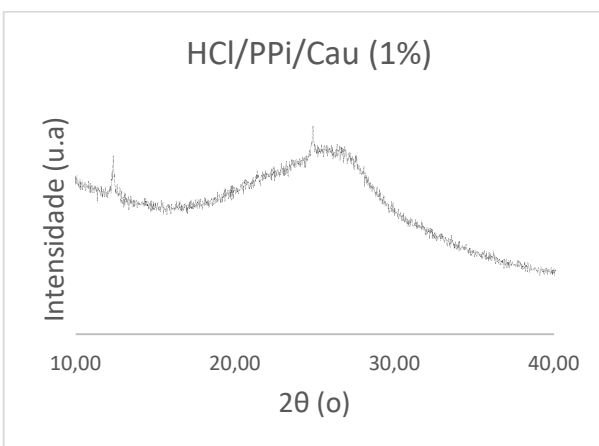


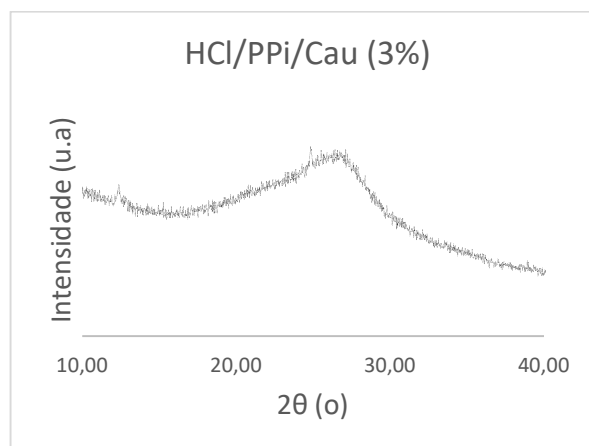
Fig. 24: Difração de Raios X da caulinita .



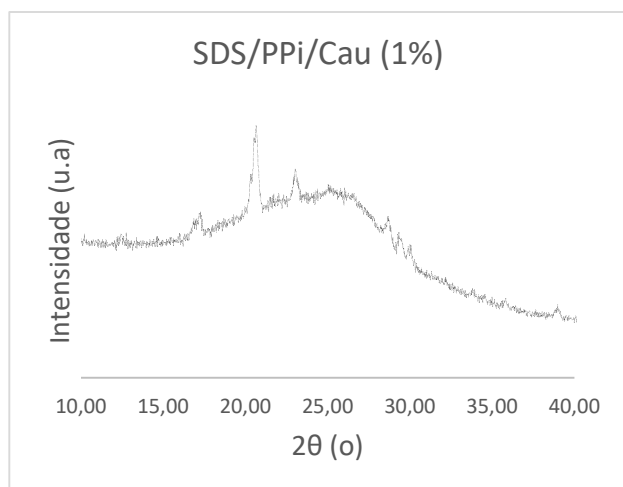
(a)



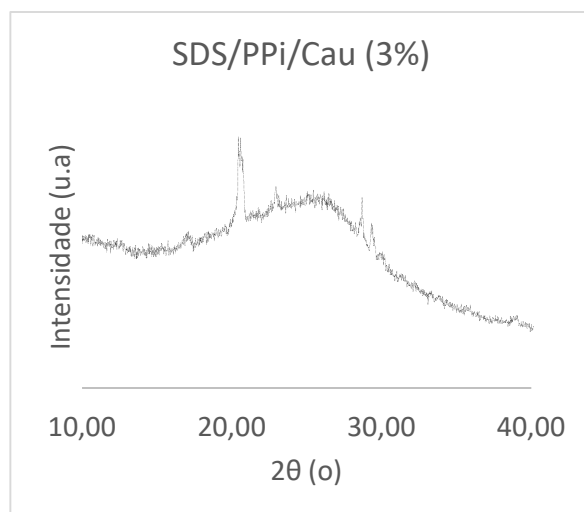
(b)



(c)



(d)



(e)

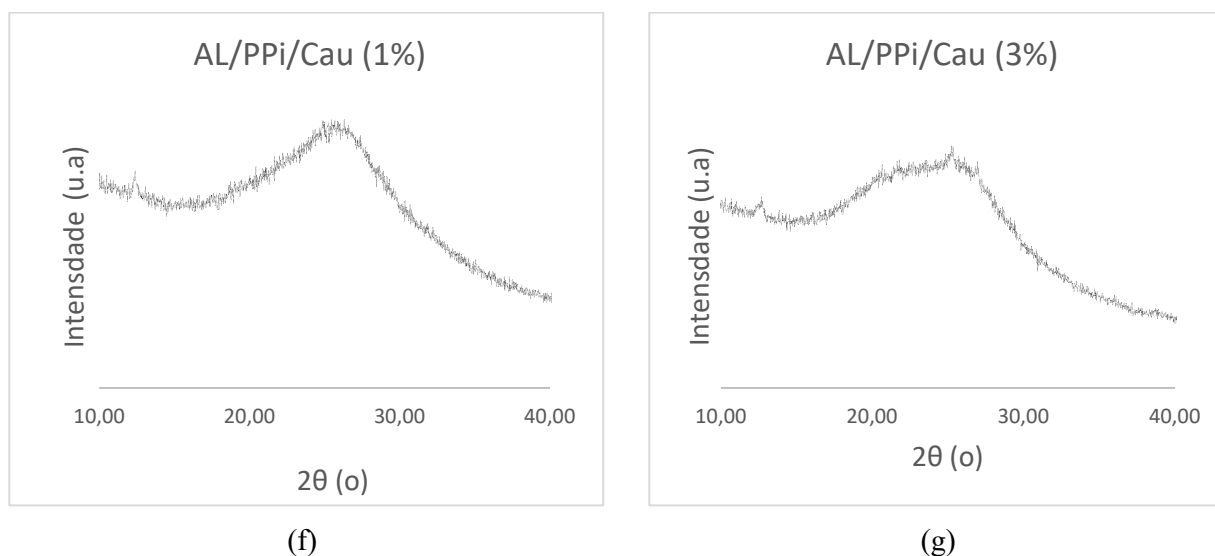


Fig. 25: Difração de Raios X da amostra de PPi puro (a) e das reações: **4**- HCl/PPi/Cau (1%) (b), **5** - HCl/PPi/Cau (3%) (c), **6** - SDS/PPi/Cau (1%) (d), **7** - SDS/PPi/Cau (3%) (e), **8** -LA/PPi/Cau (1%) (f) e **9** - LA/PPi/Cau (3%) (g).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MARE PREPARADOS

4.2.1 MEV

As Figuras 27 a 31 apresentam as imagens de MEV obtidas para as amostras dos compósitos para aplicação em MARE com espessura de 4 mm, de modo a avaliar como as amostras do PPi e PPi/Cau sintetizadas encontravam-se dispersas na matriz de resina epóxi.

Pode-se observar que todas as amostras apresentam regiões com aglomerados das cargas utilizadas. Este tipo de comportamento já era esperado, uma vez que as partículas de PIC, em geral, tendem a aglomerar, devido à presença de interações das moléculas por forças de van der Waals.

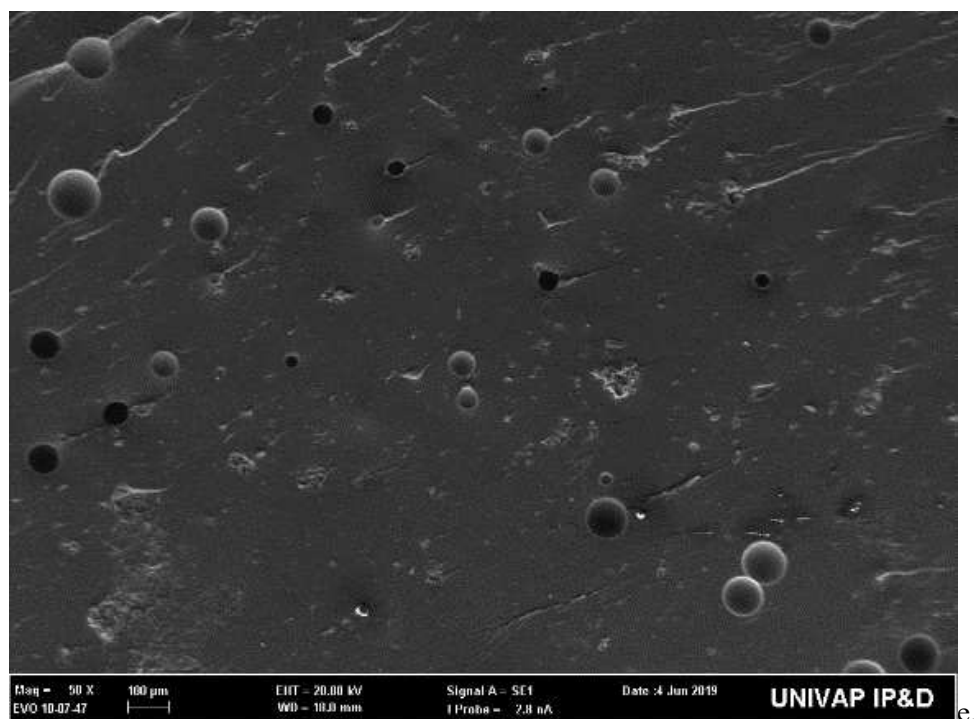
Verifica-se para as amostras, sem exceção, a presença de ilhas formadas pelas cargas aglomeradas na matriz e regiões ricas em resina. Os tamanhos observados para os aglomerados nas amostras são da ordem de 10 μm .

Nas amostras produzidas com as cargas dos compósitos, E/HCl/PPi (3%), E/SDS/PPi/Cau (1%) e E/AL/PPi/Cau (1%) é observada a presença de plaquetas junto ao PPi, formando camadas com morfologia esfoliada e partículas maiores do que 2 μm . Este é um indicativo da presença de caulinita, uma vez que as imagens das amostras mostram

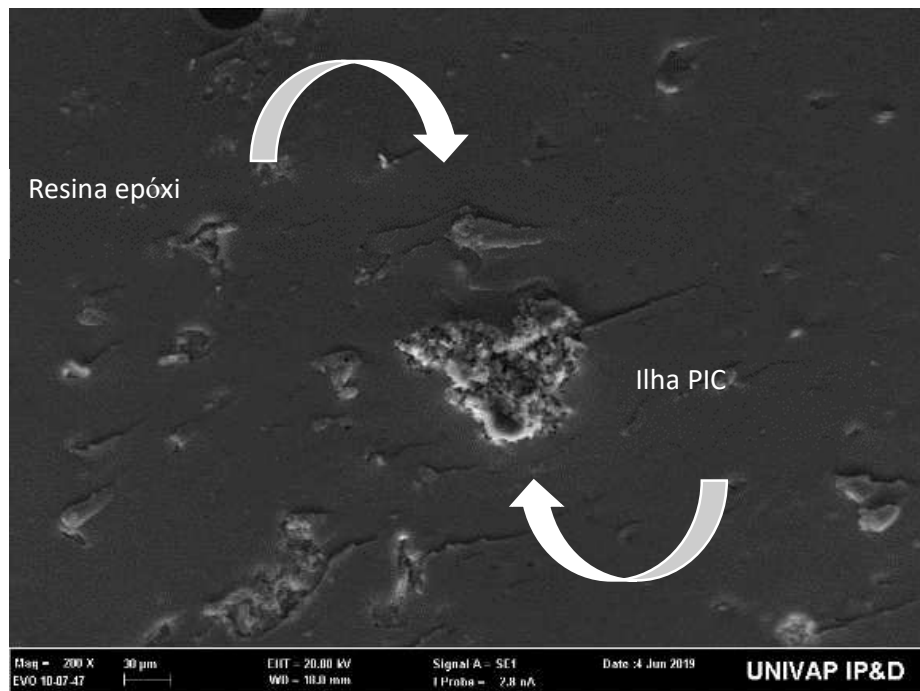
que são estruturas com tamanho e morfologia muito próximas às apresentadas em trabalho de estudo geológico da caulinita por PERCÍLIO *et al.* (2014).

O tipo de material produzido se mostrou interessante, uma vez que regiões ricas em resina favorecem a propagação da onda eletromagnética e os aglomerados se apresentam como regiões de condução e dissipação de energia eletromagnética, como já relatado em literatura por MICHELI *et al.* (2014) e SILVA *et al.*, (2018).

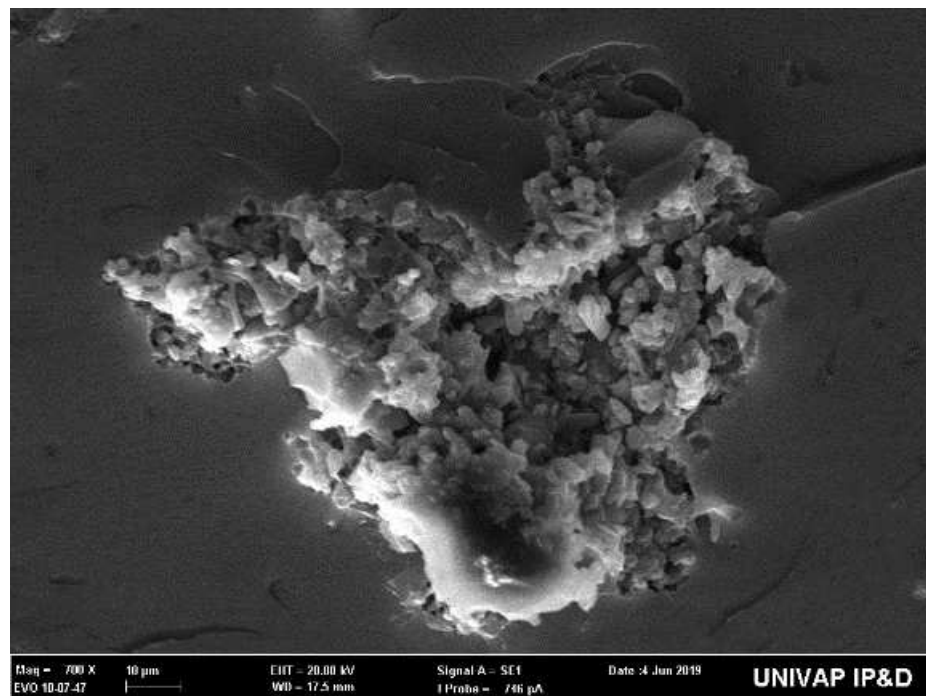
Segundo SILVA (2018), MARE eficientes permitem que a onda eletromagnética se propague facilmente dentro do material e atenua a energia absorvida. No caso de polímeros e compósitos condutores, como neste trabalho, as perdas dielétricas podem ser causadas por efeitos de indução-relaxação via polarização interfacial nos grãos condutores dispersos na matriz, sendo que a relaxação está relacionada com a geometria do grão e com sua condutividade.



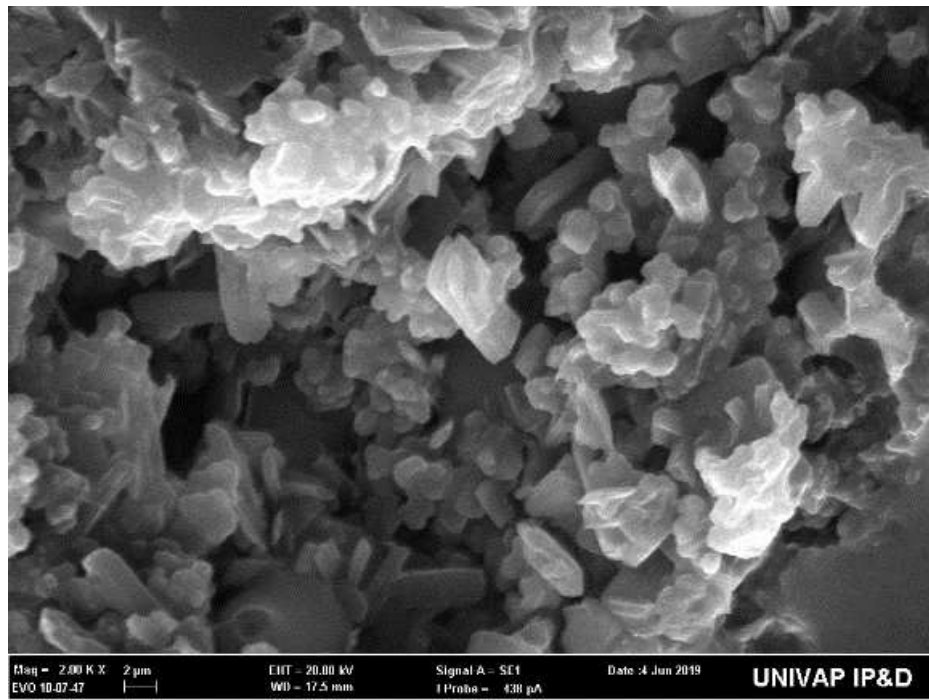
(a)



(b)

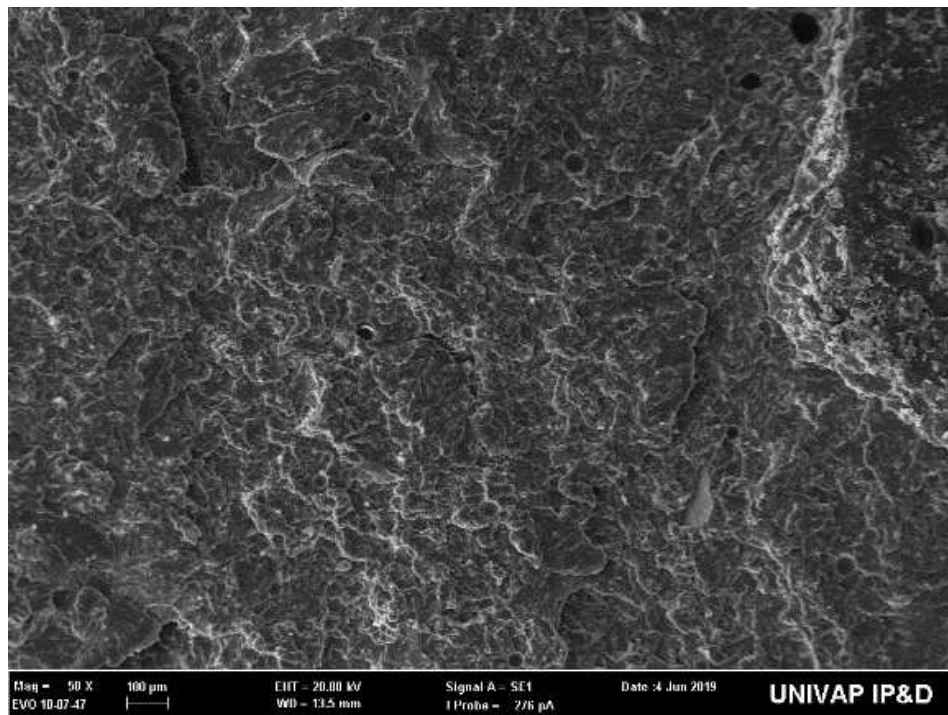


(c)

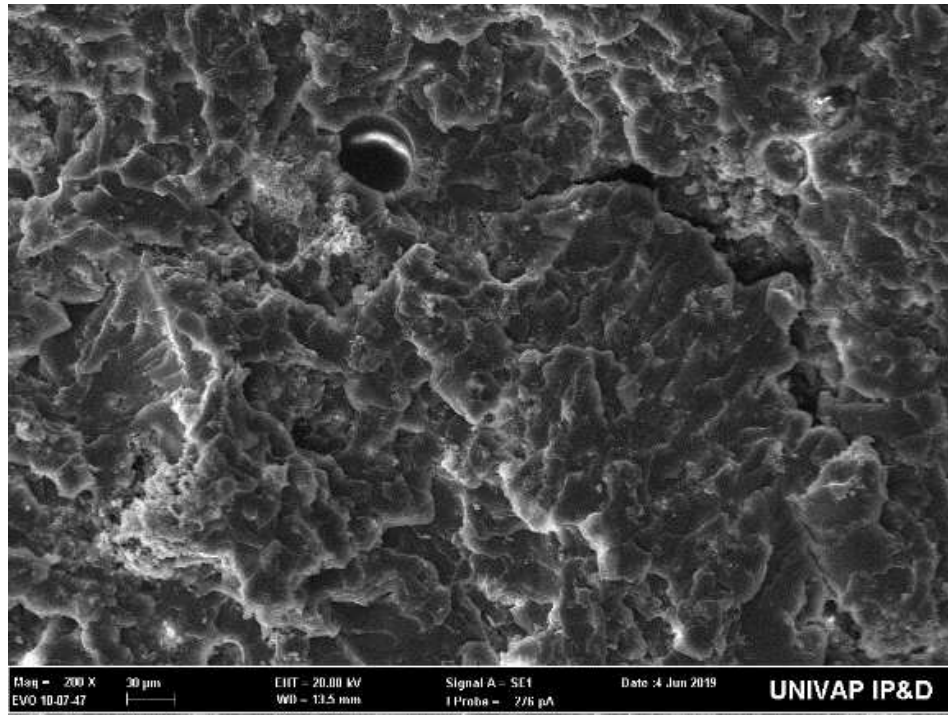


(d)

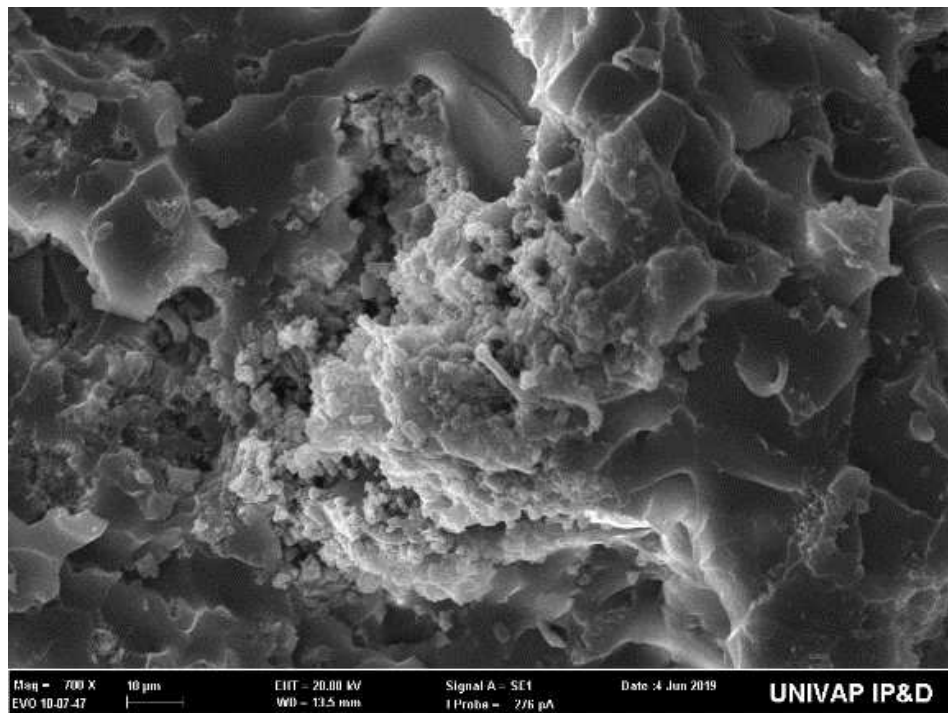
Fig. 26: MEV da amostra E/HCl/PPi com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).



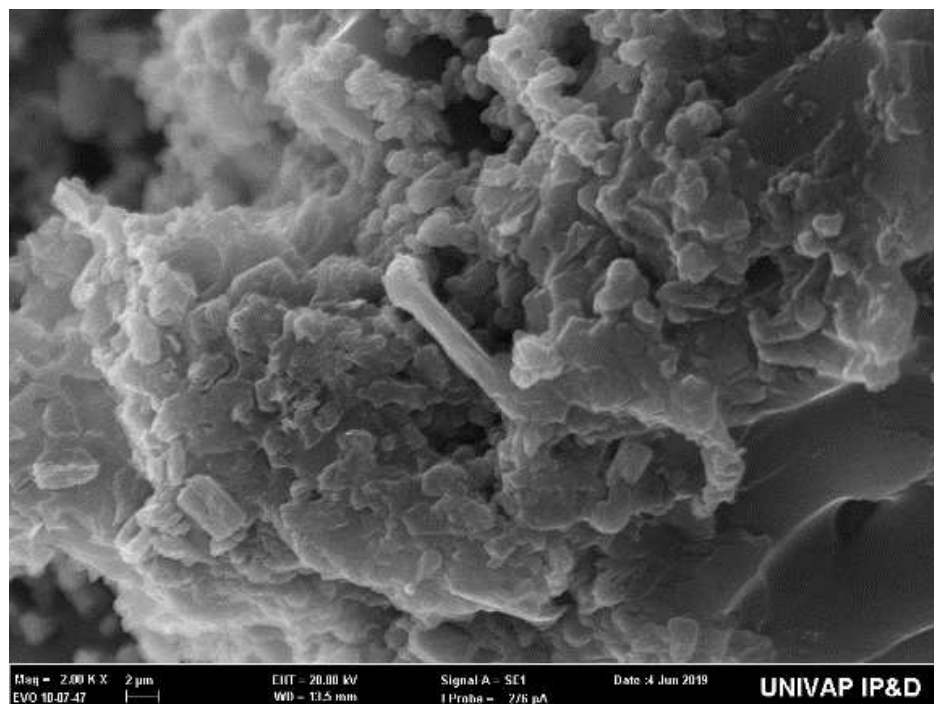
(a)



(b)

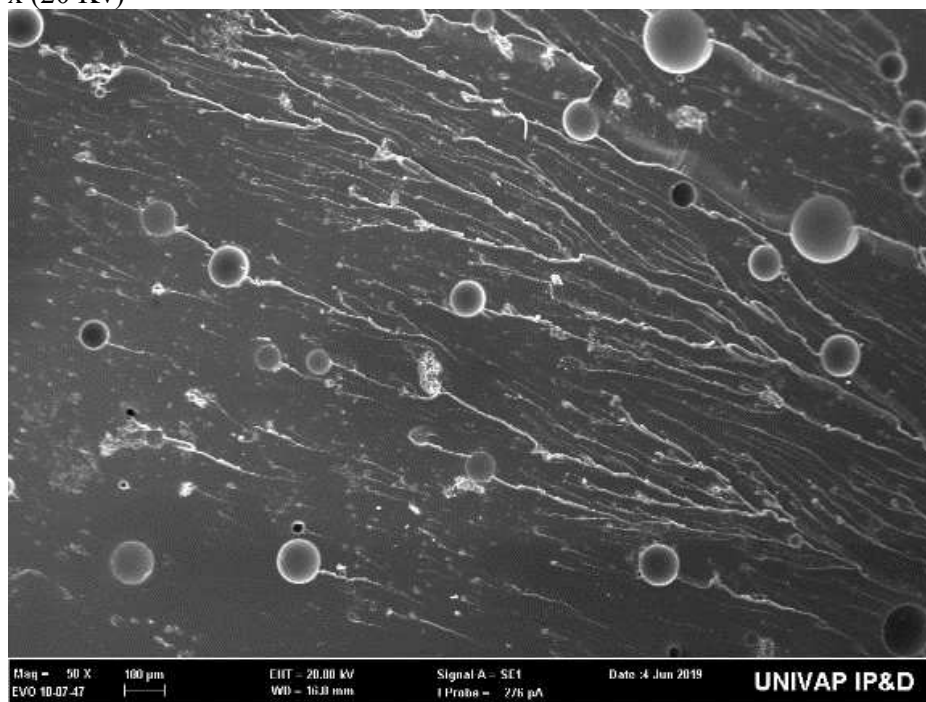


(c)

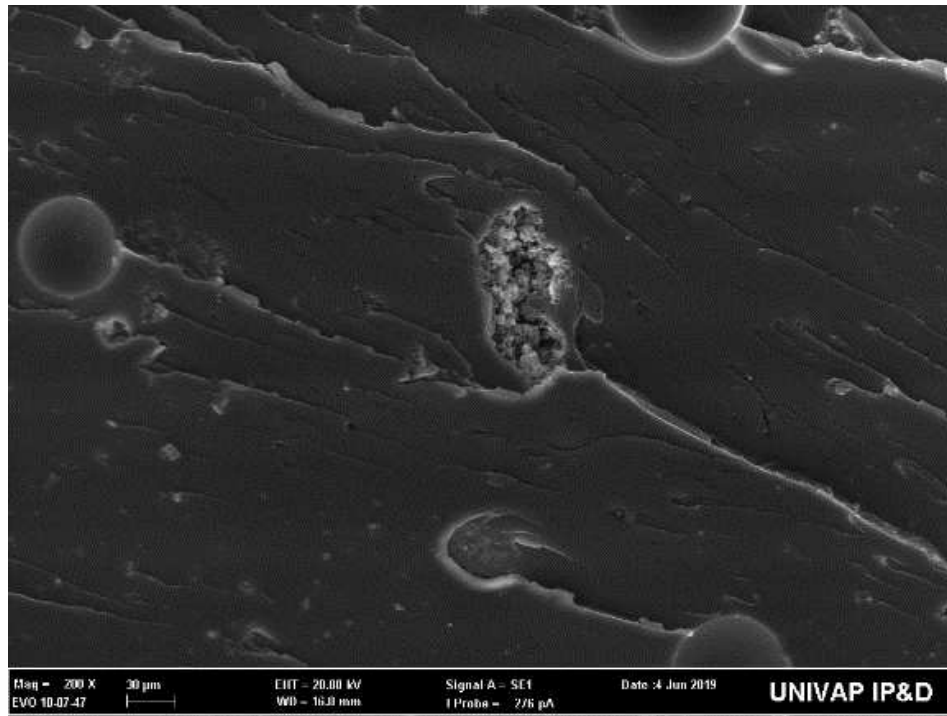


(d)

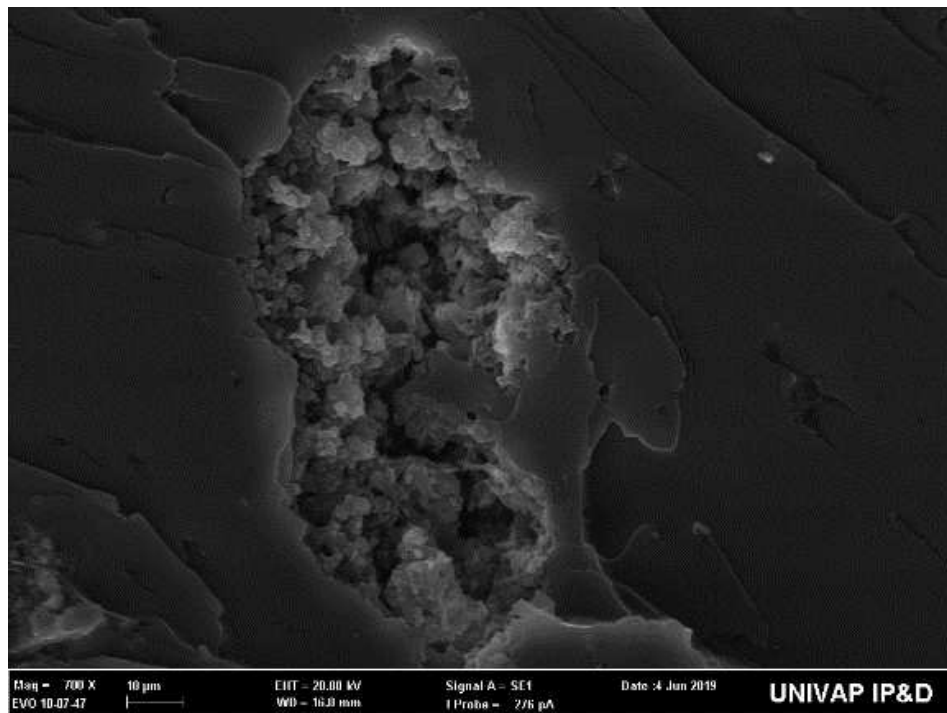
Fig. 27: MEV da amostra E/HCl/PPi/Cau (3%) com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv)



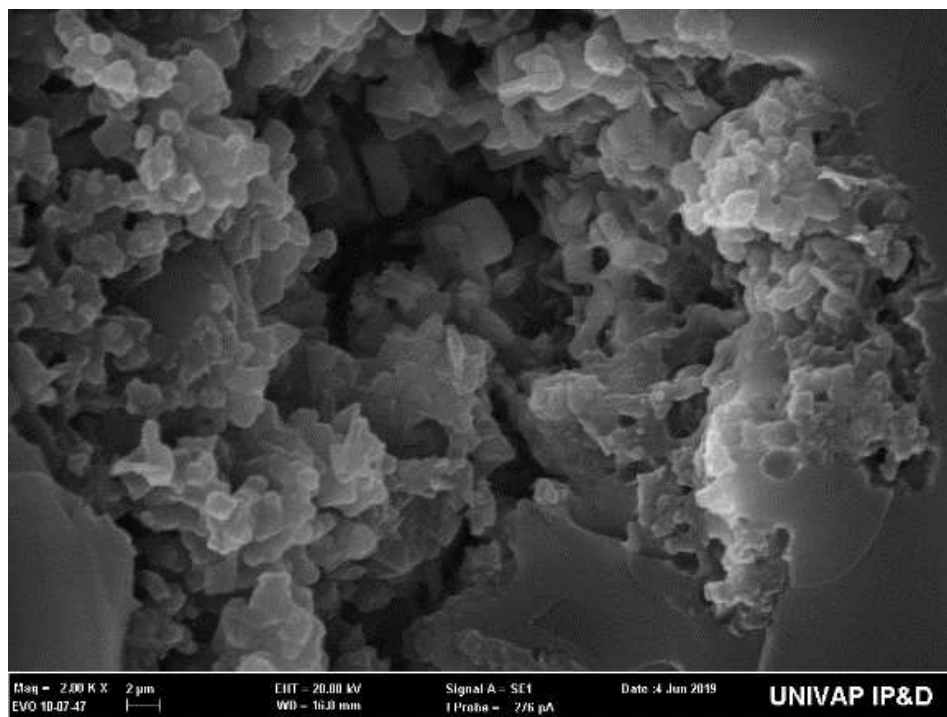
(a)



(b)

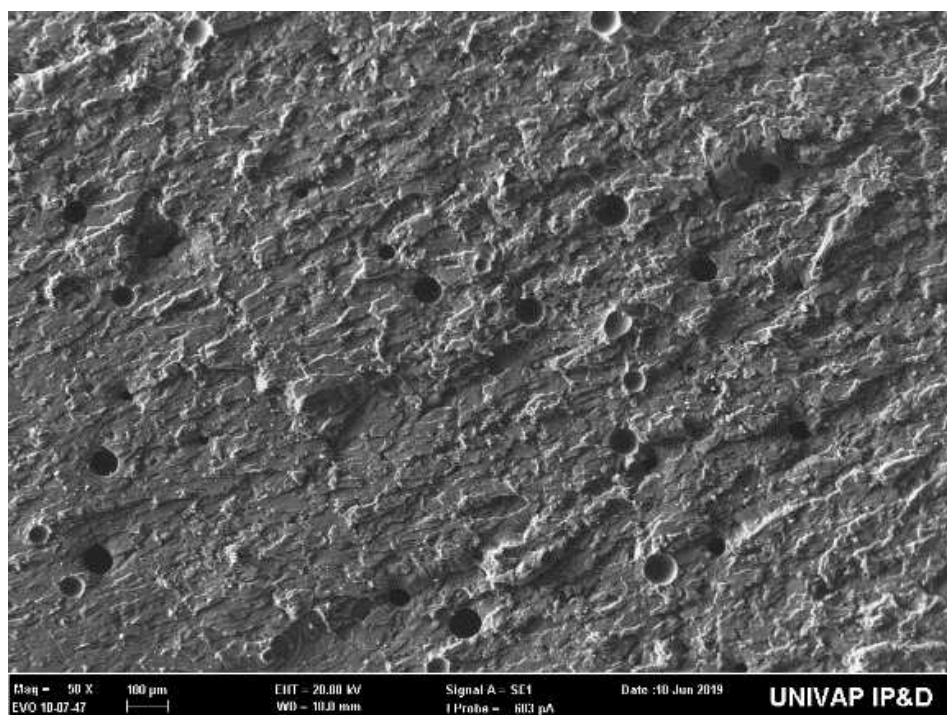


(c)

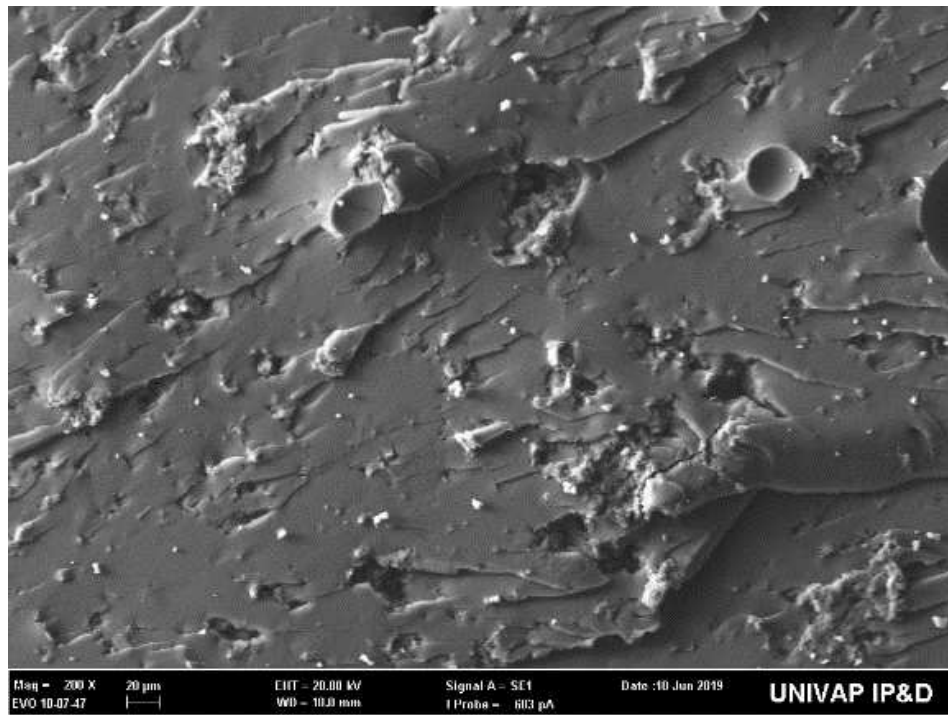


(d)

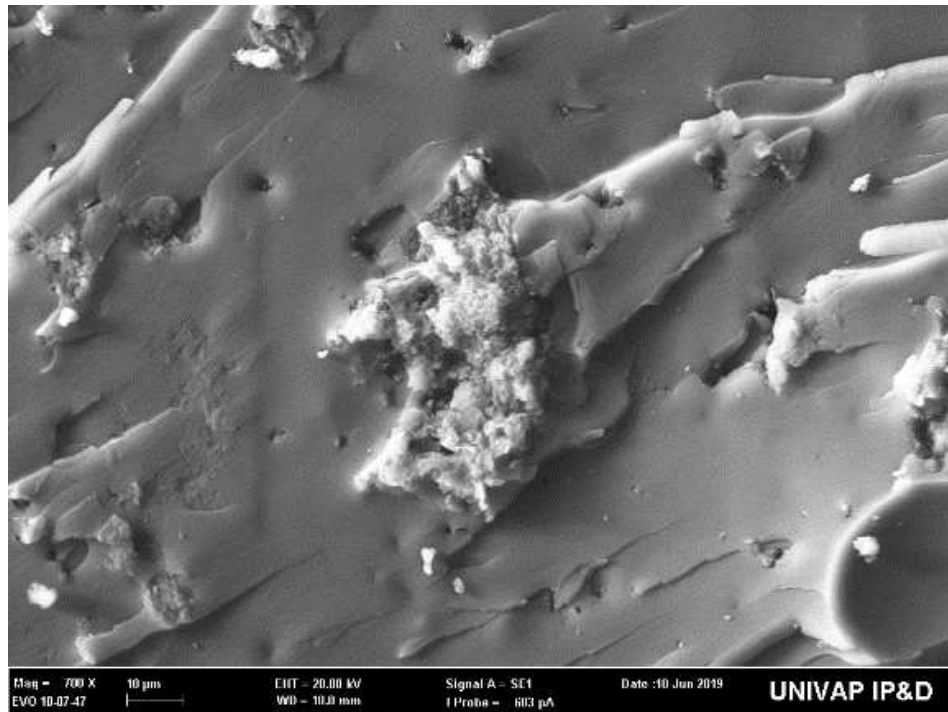
Fig. 28: MEV da amostra E/SDS/PPi com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).



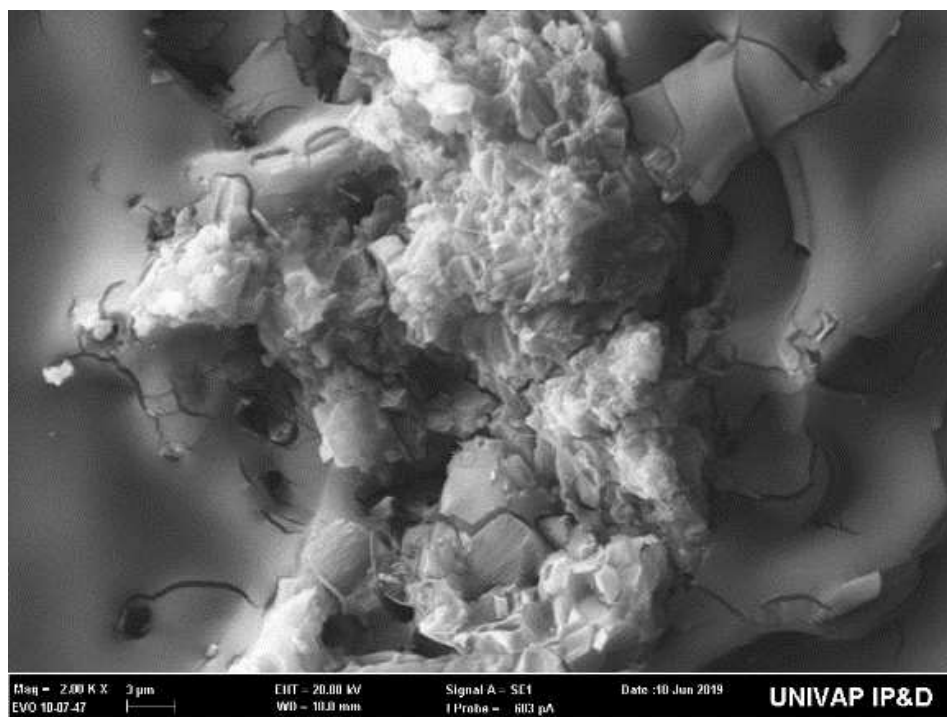
(a)



(b)

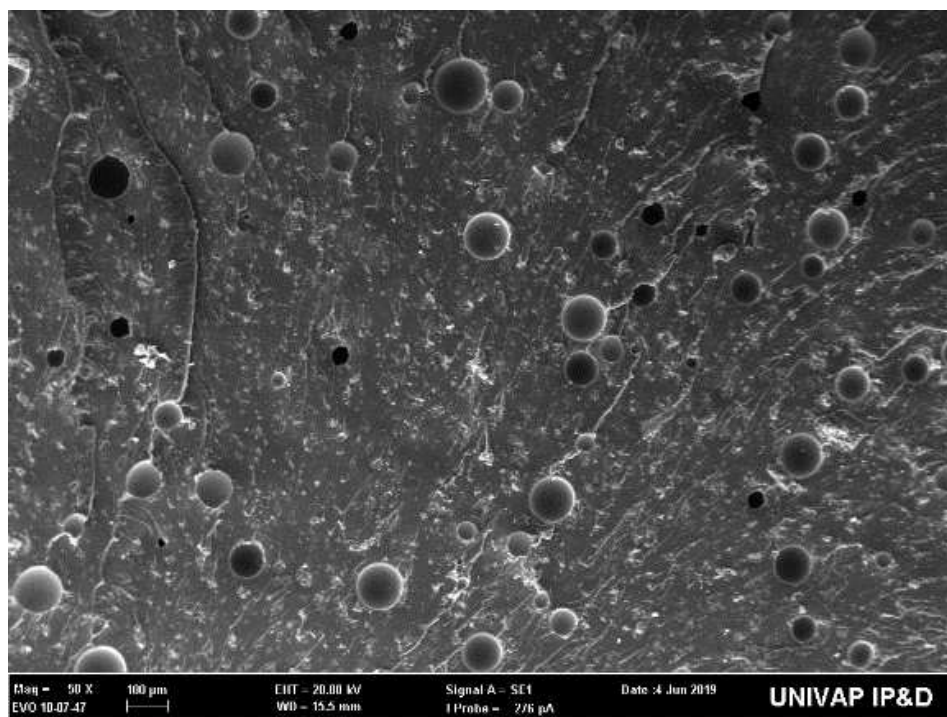


(c)

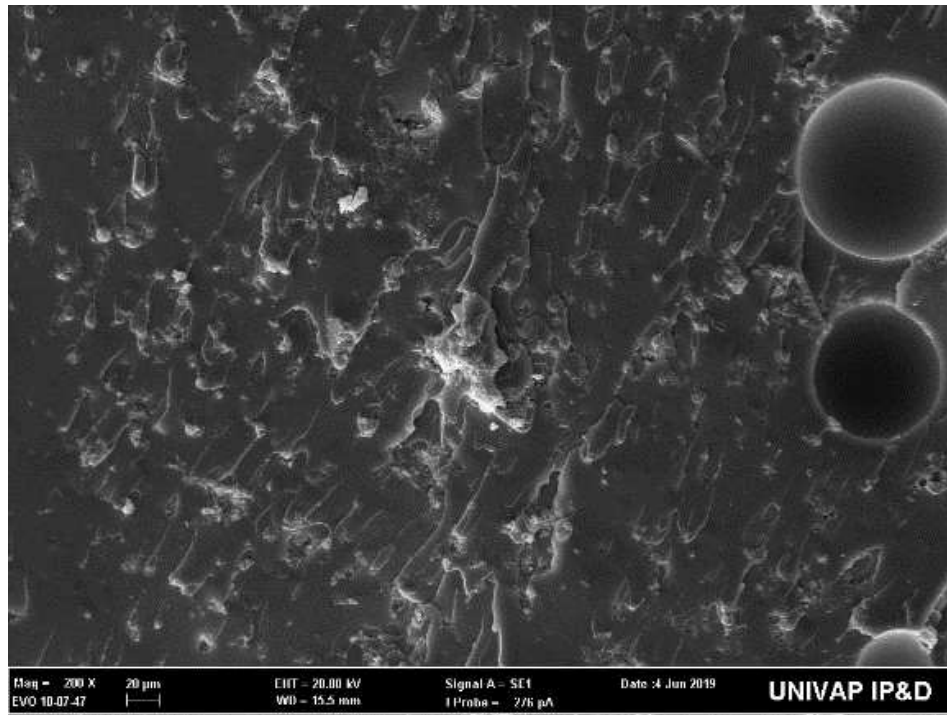


(d)

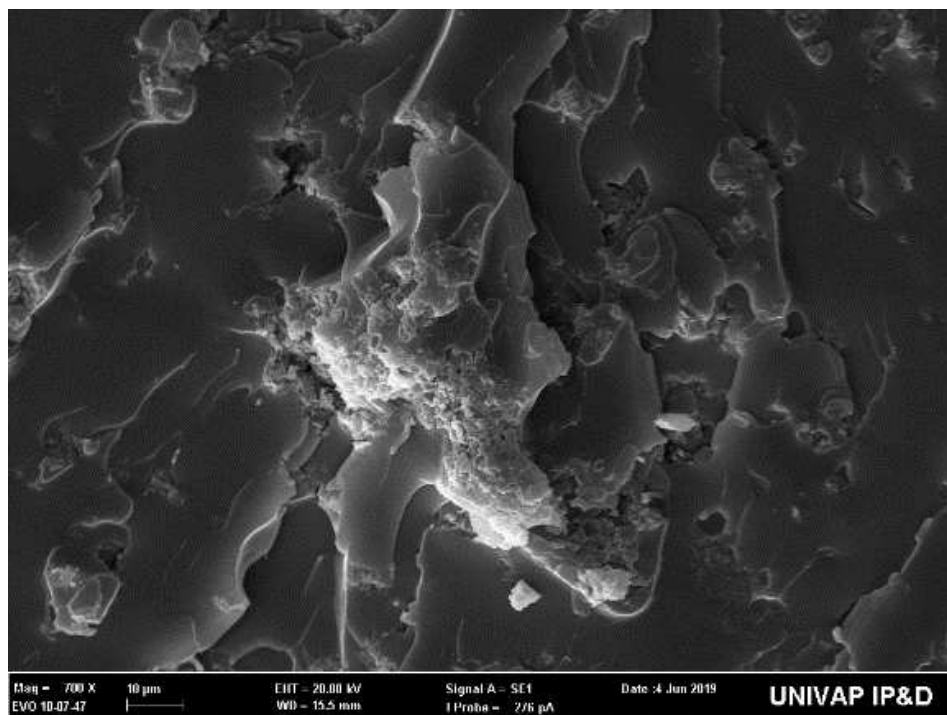
Fig. 29: MEV da amostra E/SDS/PPi/Cau (1%) com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).



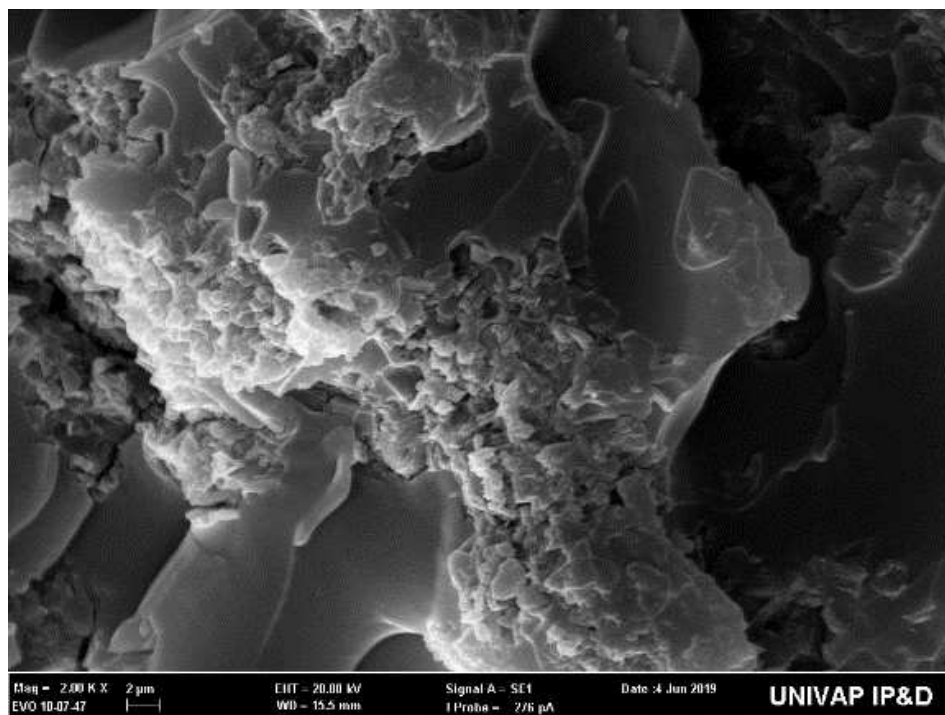
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 30: MEV da amostra E/AL/PPi/Cau (1%) com espessura de 4 mm: (a) magnitude 50x (20 Kv), (b) magnitude 20 x (20 Kv), (c) magnitude 700 x (20 Kv) e (d) magnitude 2000 x (20 Kv).

4.2.2 Medidas de Condutividade Elétrica

A Tabela 9 apresenta os valores das condutividades elétricas (σ) equivalentes para as amostras de compósitos com 4 mm de espessura.

Como já discutido, PIC incluindo o PPI é uma classe de polímeros que possui boa condutividade elétrica, mas não apresentam boas características de solubilidade e processamento. Neste caso, é importante no preparo de um MARE misturá-los a uma matriz para obter-se um compósito com comportamento de materiais absorvedores, tais como os discutidos por FAEZ *et al.*, nos anos 2000. Nesta área busca-se a obtenção de materiais com condutividade elétrica moderada para não se tornarem materiais de blindagem, com a possibilidade de processamento e boas propriedades mecânicas.

Neste trabalho, optou-se por trabalhar com a matriz termorrígida de resina epóxi, que apresenta características desejadas em relação às variáveis processamento e propriedades mecânicas, mas é um material isolante com valores de condutividade da ordem de $10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$, segundo fabricante E-composites (AMPREG 26).

Pode-se observar por meio dos resultados obtidos que as condutividades das amostras variaram da ordem de 10^{-8} e 10^{-7} S.cm⁻¹, sendo que as amostras preparadas com cargas sintetizadas com dopante HCl (amostras de MARE 1 e 5) apresentaram os valores de condutividades mais baixos ($5,47 \times 10^{-8}$ e $0,79 \times 10^{-8}$ S.cm⁻¹), comparados às amostras 6, 2 e 8, preparadas com as cargas sintetizadas com os dopantes SDS ($2,83 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹) e AL ($3,07 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹).

RÂMOA *et al.* (2014) observaram o aumento da condutividade elétrica de 4,44 S/cm para 9,50 S/cm quando amostras de PPI foram sintetizadas com SDS na razão 1:5 monômero/dopante frente à polimerização do PPI sem dopante.

O SDS funciona como agente surfactante para emulsificar o meio reacional, permitindo um maior controle no crescimento da cadeia, melhorando, assim, a condutividade elétrica do polímero final.

Outro fator a ser levado em consideração é o fornecimento de cátions grandes para neutralizar as cargas nas moléculas sintetizadas, o que também podem ajudar na diminuição de defeitos em sua cadeia, sendo essa uma vantagem apresentada pelas moléculas sintetizadas com os dopantes SDS e LA frente ao HCl, refletindo nos valores de condutividade do produto final.

A adição de 1% m/m das amostras sintetizadas neste trabalho na resina epóxi resultou em aumento da condutividade de 4 a 5 ordens de grandeza dos compósitos em relação à resina epóxi pura (Tabela 9).

Segundo COELHO *et al.* (2017), em compósitos poliméricos a adição de cargas à matriz faz com que partículas se aproximem, permitindo a condução elétrica no material, o que pode mudar em várias ordens de grandeza a condutividade elétrica do material. Para baixas quantidades de carga adicionadas, a condutividade elétrica do compósito será igual à da matriz isolante, mas acima do limite de percolação, ocorre uma mudança abrupta da condutividade elétrica do material em função da massa da carga.

O valor de condutividade elétrica alcançado está relacionado com os parâmetros aplicados durante o preparo do compósito tais como, método de preparação, dispersão das cargas na matriz, tamanho e morfologia da amostra.

Em estudo teóricos de compósitos em que são adicionadas cargas inorgânicas, o limite de percolação é alcançado quando se usa 16% (v/v) de carga. Para compósitos de polímeros condutores são encontrados valores da ordem de 13 vezes menor. Em compósitos de resina e polímeros condutores há formação de redes interpenetrantes entre os componentes da mistura, fazendo com que pequenas quantidades de polímero condutor

sejam necessárias para se alcançar valores de condutividade suficientes para aplicação do compósito produzido em MARE ou blindagem. As pequenas quantidades de carga adicionadas também não modificam as propriedades mecânicas e a densidade da matriz (FAEZ, 2000).

Tabela 9: Resultados de condutividade (σ) para compósitos selecionados com espessura de 4 mm.

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
E/HCl/PPi	5,47 x 10 ⁻⁸
E/SDS/PPi	2,83 x 10 ⁻⁷
E/HCl/PPi/Cau (3%)	9,79 x 10 ⁻⁸
E/SDS/PPi/Cau (1%)	2,83 x 10 ⁻⁷
E/AL/PPi/Cau (1%)	3,07 x 10 ⁻⁷

Valor referência para condutividade da resina epóxi: 10⁻¹⁴ S.cm⁻¹

(fonte autor)

4.2.3 Caracterização Eletromagnética

Nas análises de caracterização do comportamento eletromagnético, são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros S e os parâmetros complexos da permissividade elétrica e permeabilidade magnética (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') para os corpos de prova com 1 mm de espessura. Também são apresentados os resultados obtidos para as medidas de refletividade com placa para as amostras com 1 e 4 mm de espessura, sendo que para 4 mm só foram preparados corpos de prova das amostras que apresentaram resultados promissores nas análises das amostras com 1 mm de espessura. Dentre os fatores desejados para a seleção, foram considerados os perfis de atenuação e o comportamento banda larga ou estreita na faixa de frequências em análise.

A Tabela 10 da literatura (LEE, 1991) mostra a correlação entre atenuação da radiação incidente em decibéis (dB) e a porcentagem de absorção da onda no material, sendo que porcentagens de atenuação superiores a 90% (SILVA, 2015; YU LUJUN *et al.*, 2019; BING ZHANG *et al.*, 2020) são desejáveis para aplicação como MARE.

Tabela 10: Relação atenuação da radiação incidente a porcentagem da energia absorvida pelo material.

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

(fonte: baseado em LEE, 1991)

4.2.4 Parâmetros S

Quando uma onda eletromagnética incidente atinge um material, duas ondas resultantes podem ser criadas, sendo uma porção transmitida através do material e outra refletida. A onda transmitida percorre o material em direção à sua segunda face, podendo ser absorvida nesse percurso, e a onda refletida no material retorna em direção contrária à incidência (REIS *et al.*, 2021). Para que uma onda incidente se propague no material, deve existir o casamento de impedâncias entre o espaço livre e o material. Neste caso, a impedância da superfície do material deve ser a mais próxima possível da do espaço livre (SILVA, 2015). Quando a onda atinge a superfície oposta, parte pode ser transmitida para o espaço livre e parte refletida dentro do próprio material. Os parâmetros S são medidos pelos coeficientes de reflexão (S_{11} , S_{22}) e pelos coeficientes de transmissão (S_{21} , S_{12}) (REIS *et al.*, 2021).

Uma vez que a onda atravessa o material, ocorre a interação da radiação eletromagnética com a matéria aos níveis molecular e eletrônico, podendo esta ser convertida em calor (SAVI *et al.*, 2014). O coeficiente de reflexão representa a quantidade de energia refletida a partir do material, sendo que quanto mais próximo o valor medido estiver de 0 dB, maior seu caráter refletor. Neste caso, praticamente nenhuma energia foi transmitida ou atenuada pelo material, ou seja, quanto mais distante o valor medido estiver de 0 dB, menor é a energia que retorna à origem (emissor da onda), indicando que a onda incidente foi transmitida ou atenuada. Por sua vez, o coeficiente de transmissão

representa a energia transmitida, sendo que quanto mais próxima de 0 dB (referência material 100% transmissor – ar), maior a energia transmitida através do material (SILVA e REZENDE 2018).

A Tabela 11 e Figura 32(a) mostra as medidas do coeficiente de reflexão S_{11} na faixa de frequências da banda X para os compósitos de 1 a 9, com 1 mm de espessura. Pode-se observar que as medidas apresentam valores que variam entre -3 e -15 dB. As amostras apresentam comportamentos diferentes, sendo que algumas delas apresentam valores de atenuações significativos e outras um comportamento refletor. As amostras que apresentam os melhores valores de atenuação são a 4 (E/HCl/PPi/Cau (1%)) e a 5 (E/HCl/PPi/Cau (3%)), com valores de -15 e -10 dB (90 a 96,9%) respectivamente. As amostras 1, 2, 3, 6, 7 e 9 apresentam valores entre -4 e -8 dB, com atenuações entre 50 e 70% da radiação incidente.

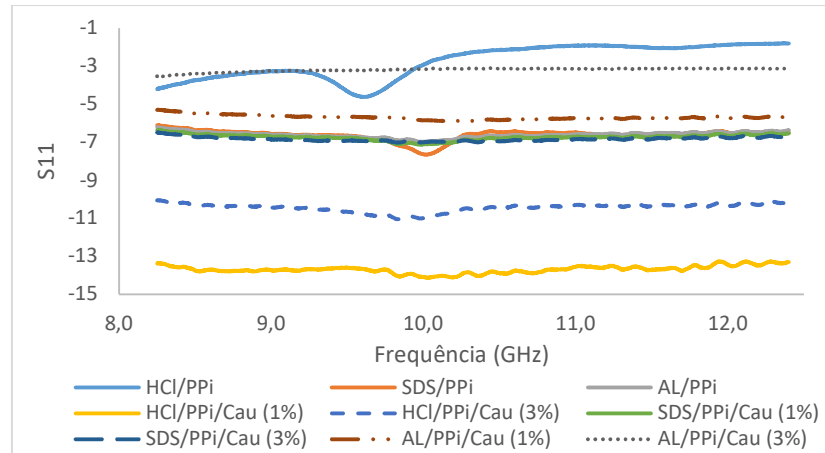
Na Figura 32(b) são mostrados os resultados das medidas do coeficiente de transmissão S_{21} para as amostras com 1 mm de espessura. Os valores se correlacionam com aqueles encontrados para o S_{11} (Fig. 32(a)), uma vez que as amostras que apresentam bons valores de atenuação possuem características pouco refletoras, com valores que se afastam de 0 dB para S_{21} .

Os valores obtidos indicam que os compósitos apresentam potencial de serem aplicados como MARE. Para um bom desempenho, o material absorvedor depende da frequência da onda incidente e da espessura do material processado. Os comportamentos lineares observados para as amostras são relacionados à espessura da amostra (1 mm), que não favorece o fenômeno de cancelamento de fases de onda ($\lambda/4$) (SILVA e REZENDE 2020). Neste caso, tem-se materiais com comportamento do tipo banda larga.

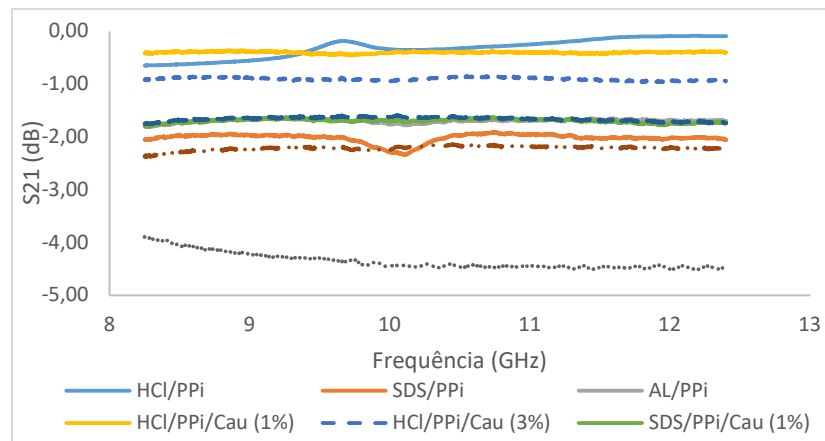
Tabela 11 Medidas de S_{11} e S_{21} para compósitos com 1 mm de espessura.

Compósito	S_{11} (dB)	S_{21} (dB)
E/HCl/PPi	-5,0	-0,5
E/SDS/PPi	-8,0	-2,19
E/AL/PPi	-7,0	-4,0
E/HCl/PPi/Cau (1%)	-14,0	-0,39
E/HCl/PPi/Cau (3%)	-11,0	-0,93
E/SDS/PPi/Cau (1%)	-7,0	-2,0
E/SDS/PPi/Cau (3%)	-11,0	-2,0
E/AL/PPi/Cau (1%)	-6,0	-2,22
E/AL/PPi/Cau (3%)	-3,0	-4,45

(fonte: o autor)



(a)



(b)

Fig. 31: Parâmetros S_{11} (a) e S_{22} (b) dos compósitos de 1 a 9 na banda X.

4.2.5 Permissividade e Permeabilidade Real e Imaginária

Os valores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética ajudam a estudar e entender os mecanismos de perda da onda eletromagnética no material, bem como prever comportamentos mais eficientes e eficazes de absorvedores de radiação eletromagnética na banda de frequência selecionada. (SAVI *et al.*, 2014; NI *et al.*, 2015).

Quando os resultados são expressos em termos de permissividade, é possível separar a contribuição dos mecanismos de condução e polarização, onde ϵ' é relacionado com a capacidade do material em armazenar energia e ϵ'' está relacionado com a capacidade do material perder energia como calor (FAEZ *et al.*, 2000).

Os resultados de permissividade e permeabilidade real e imaginária (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' , respectivamente), para as amostras com espessura de 1 mm, são apresentados nas Figuras 33 e 34. Observa-se que todas as amostras preparadas com 1 mm de espessura apresentaram o mesmo perfil linear em função do aumento da frequência na banda X. Também é possível observar diferenças sutis nos perfis das curvas, pois essas diferenças estão relacionadas aos diferentes comportamentos de interação com a onda incidente com as amostras que foram preparadas com o PPI e PPI/Cau sintetizados com dopantes diferentes.

OLMEDO *et al.* (2017) verificaram que o tamanho do dopante tem influência nas propriedades dielétricas do polímero condutor sintetizado. Quando o tamanho do contra-íons aumenta, ocorre a diminuição nos valores da permissividade real (ϵ'), pois ocorre o aumento da distância intramolecular, o que dificulta o "salto eletrônico" entre as cadeias.

As curvas de permissividade elétrica real (ϵ') apresentam uma ligeira redução com o aumento da frequência e são apresentadas com valores que variam entre 4 e 3, com o aumento da frequência para a maioria das amostras (1, 2, 3, 4, 6, 7 e 9), com exceção da amostra 5, que apresenta valores variando de 2,5 a 3, e da amostra 8, com valores variando entre 4,8 e 5.

O comportamento linear para o valor de permeabilidade magnética obtido para as amostras era esperado para materiais dielétricos, conforme já descrito na literatura por PINTO e REZENDE (2018); SAVI *et al.* (2014); NI *et al.* (2015); TANG *et al.* (2019), com valores de permeabilidade magnética reais e imaginários (μ' , μ'') sendo 1,0 e próximo

de 0, respectivamente, uma vez que materiais dielétricos vão responder fracamente ao estímulo de campo magnético.

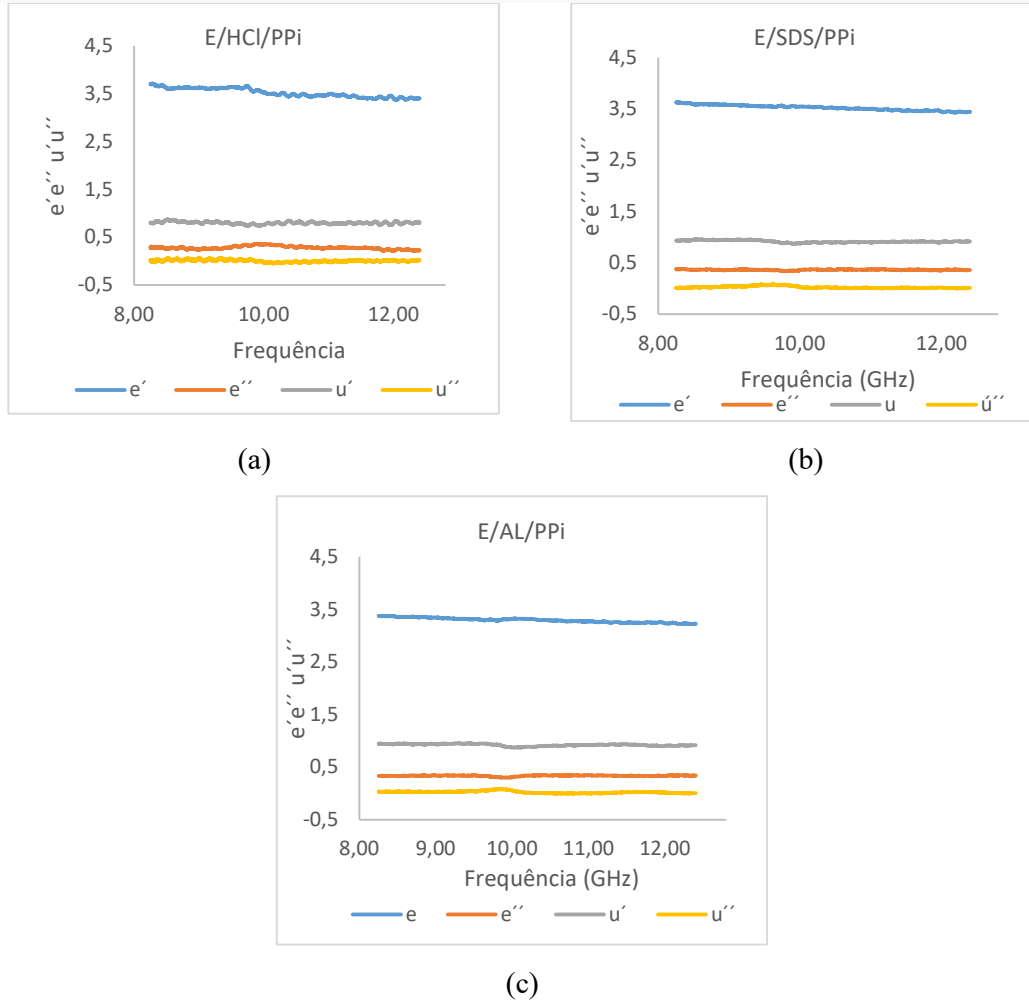


Fig. 32: Permissividade e Permeabilidade real e imaginária (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') para amostras com 1 mm de espessura: 1- E/HCl/PPi (a), 2 – E/SDS/PPi (b), 3 – E/LA/PPi (c).

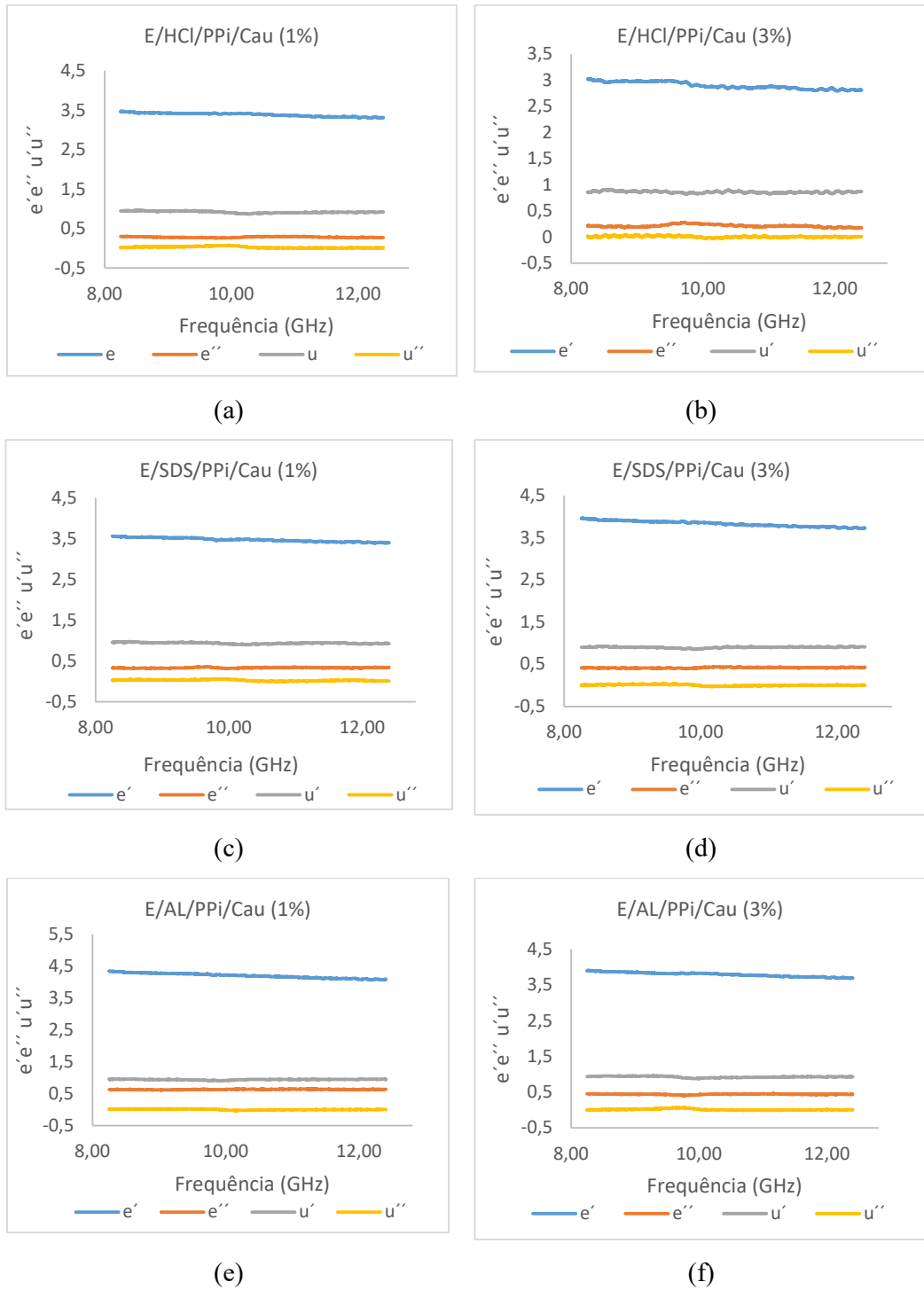


Fig. 33: Permissividade e Permeabilidade real e imaginária (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') para amostras com 1 mm de espessura: 4 – E/HCl/PPi/Cau (1%) (a), 5 – E/HCl/PPi/Cau (3%) (b), 6 – E/SDS/PPi/Cau (1%) (c), 7 – E/SDS/PPi/Cau (3%) (d), 8 – E/AL/PPi/Cau (1%) (e) e 9 – E/AL/PPi/Cau (3%) (f).

A literatura apresenta discussões sobre os mecanismos de absorção de energia em materiais dielétricos. SUPING LI *et al.* (2018) realizaram a síntese de compósitos baseados em PPI, FeCo e SiO₂ para aplicação como MARE. Os mecanismos de armazenamento e dissipação de energia da onda eletromagnética incidente apresentaram para o compósito FeCo/SiO₂/PPy produzido com 2,1 mm de espessura valor de absorção de -65.17 dB em 16.48 GHz. Uma polarização na interface gerou as constantes dielétricas, que são resultado da presença de moléculas do PPI, que atuaram como centro polarizador para a absorção da onda eletromagnética. Já o uso de centro absorvedores magnéticos auxiliaram no armazenamento e dissipação da energia eletromagnética.

PROKOPCHUK *et al.* (2021) apresentaram um estudo sobre modelo de permissividade dielétrica para materiais compósitos com cargas condutoras dielétricas de altas perdas, onde a absorção do material produzido aumentou com o aumento da frequência, em uma frequência máxima. É conhecido que a capacidade de absorção de cargas tanto dielétricas quanto magnéticas comuns decrescem com o aumento da frequência. Em baixas frequências, na maioria dos dielétricos, os mecanismos de absorção de energia baseiam-se em perdas produzidas por condutividade elétrica ou por polarização elétrica; já em altas frequências (acima de 100 GHz), as perdas dielétricas se dão pelos mecanismos de vibração da rede de polarização.

Na faixa do micro-ondas, dielétricos com alta permissividade apresentam perdas quando o dielétrico apresenta uma fase polar interna. Materiais dielétricos comuns apresentam baixas perdas dielétricas e seu uso como absorvedores de micro-ondas não é tão viável; já a combinação de absorvedores dielétricos em compósito pode levar a perdas significativas. A desarmonia nos mecanismos de polarização pode ser uma das explicações dessas perdas, e a principal razão dessa desarmonia em dielétricos cristalinos é a assimetria na distribuição da densidade eletrônica, que é causada pela diferença de eletronegatividade dos átomos.

As amostras produzidas neste estudo foram processadas tanto com PPI puro como com compósitos PPI/Cau com fase microcompósito. Estas moléculas apresentam fases cristalinas, como podem ser observadas na Figura 26, de DRX.

Embora os valores obtidos de permissividade, ϵ' e ϵ'' , sejam baixos (entre 2,5 e 4,8), as perdas de energia observadas nas medidas de refletividade com placa (Figura 35) foram bastantes promissoras, sugerindo que seu desempenho está relacionado com perdas por cancelamento de fase, provenientes de interações físicas entre a carga e a matriz.

Os valores obtidos para a permissividade se correlacionam com os valores obtidos para a análise do parâmetro S21, uma vez que esses valores se encontram próximos a 0 dB, indicando que a energia que não foi refletida foi transmitida dentro do material.

As amostras foram capazes de armazenar a energia transmitida, mas por meio dos resultados obtidos para a permissividade, pode-se verificar que não foi possível perdê-la por mecanismos de polarização. Desta forma, é observado que os compósitos com 1 mm de espessura produzidos com as cargas sintetizadas neste trabalho possuem caráter capacitivo.

A partir dos resultados obtidos para a permissividade e o parâmetro S21, se conclui que a energia eletromagnética armazenada no material interage muito pouco com a matéria aos níveis molecular e eletrônico. Neste caso o efeito da espessura de 1 mm contribuiu para que este comportamento fosse avaliado, uma vez que as perdas por cancelamento de fase são mais difíceis de acontecer.

CARVALHO FILHO (2008) estudou a blindagem eletromagnética de blenda baseada em Poli(álcoolvinílico)/Polianilina. Foi verificada que para cargas de 14 a 50% (m/m), o aumento da espessura das películas depositadas em placa tinha grande influência no aumento da atenuação por absorção das amostras.

O comportamento observado para as amostras PPI e PPI/Cau produzidas neste trabalho pode ser a razão da baixa quantidade de transportadores de cargas efetivos em suas cadeias, também pela desarmonia nos mecanismos de polarização ou a quantidade muito baixa de carga presente no compósito.

4.2.6 Refletividade com Placa para amostra de 1 mm de espessura

A determinação da refletividade (R) com placa ou perda por refletividade (RL) (DONATI *et al.*, 2018) em função da frequência em gigahertz (GHz) é feita colocando-se uma placa metálica (100% refletora) atrás do material sob teste, como descrito no item 3.2.8. A refletividade pode ser avaliada como a redução da intensidade dos campos elétrico e/ou magnético pela interação da onda eletromagnética com o material absorvedor (SILVA, 2008).

A classificação do comportamento de materiais absorvedores pode ser feita como banda estreita ou ressonante do tipo N (*Narrow*) ou banda larga do tipo W (*Wide*), de acordo com a faixa de frequências atenuada. Absorvedores do tipo N apresentam atenuação em faixas mais estreitas, e esse comportamento se dá devido aos processos de

interferência entre as ondas incidentes e refletidas, com o cancelamento de fases da onda; já os absorvedores do tipo W apresentam atenuação em uma banda larga de frequências (REZENDE *et al.*, 2000).

Na Tabela 13 e Figuras 35 e 36 são apresentadas as medidas de refletividade com placa em função da frequência para as amostras preparadas com espessura de 1 mm. Pode-se notar pela figura um comportamento de atenuação ressonante nas amostras preparadas.

Por meio dos resultados apresentados, é possível observar que as amostras com 1 mm de espessura, na sua maioria, apresentam valores de atenuação da onda eletromagnética baixos, inferior a 50%, variando entre -0,7 e -3,5 dB.

Para as amostras com espessura de 1 mm foram observadas bandas estreitas com máximos de atenuação em torno de -3,5 dB para a amostra 1 (E/HCl/PPi), -2,5 dB para a amostra 2 (E/SDS/PPi) e -0,8 dB para a amostra 3 (E/AL/PPi). As amostras com caulinita apresentam variações mais significativas de atenuação, de -0,8 dB para amostra 4 (E/HCl/PPi/Cau (1%)), e -1,6 dB para a amostra 5 (E/HCl/PPi/Cau (3%)). A amostra 6 (E/SDS/PPi/Cau (1%)) apresenta um comportamento um pouco diferente, com uma ressonância no final da faixa de frequência de -0,6 dB e, quando é aumentada a quantidade de caulinita na amostra 7 (E/SDS/PPi/Cau (3%)), a atenuação tem um pequeno aumento para -1,6 dB. A amostra 8 (E/AL/PPi/Cau (1%)) apresenta uma atenuação em torno de -1,8 dB, já a amostra 9 (E/AL/PPi/Cau (3%)) uma atenuação com um máximo de -0,5 dB no final da faixa da frequência estudada. Os picos de ressonância de atuação estão na faixa das frequências entre 9,5 e 10 GHz.

Dentre os fatores importantes para produção de compósitos absorvedores de microondas eficientes têm-se a condutividade elétrica e a concentração do centro absorvedor, como também a dispersão e interação deste com a matriz (SILVA e REZENDE, 2020).

Embora muitos estudos ainda sejam necessários para entender a eficiência de um MARE, um fator importante que deve ser levado em consideração é a espessura da amostra. Neste contexto, novas medidas eletromagnéticas foram efetuadas para a compósitos com 4 mm baseados nos PPi e PPi/Cau selecionados a partir das características de absorção para as amostras de 1 mm de espessura.

Tabela 12: Resultados frequência de máxima atenuação ($f_{\text{máx}}$) e valor de máxima de atenuação para MARE preparados com 4 mm.

Compósito	Carga (1%-m/m na resina epóxi)	Máximo de atenuação (dB/%)
1	E/HCl/PPi	-3,5
2	E/SDS/PPi	-2,5
3	E/AL/PPi	-0,8
4	E/HCl/PPi/Cau (1%)	-0,8
5	E/HCl/PPi/Cau (3%)	-1,6
6	E/SDS/PPi/Cau (1%)	-0,6
7	E/SDS/PPi/Cau (3%)	-1,6
8	E/AL/PPi/Cau (1%)	-1,8
9	E/AL/PPi/Cau (3%)	-0,5

(fonte autor)

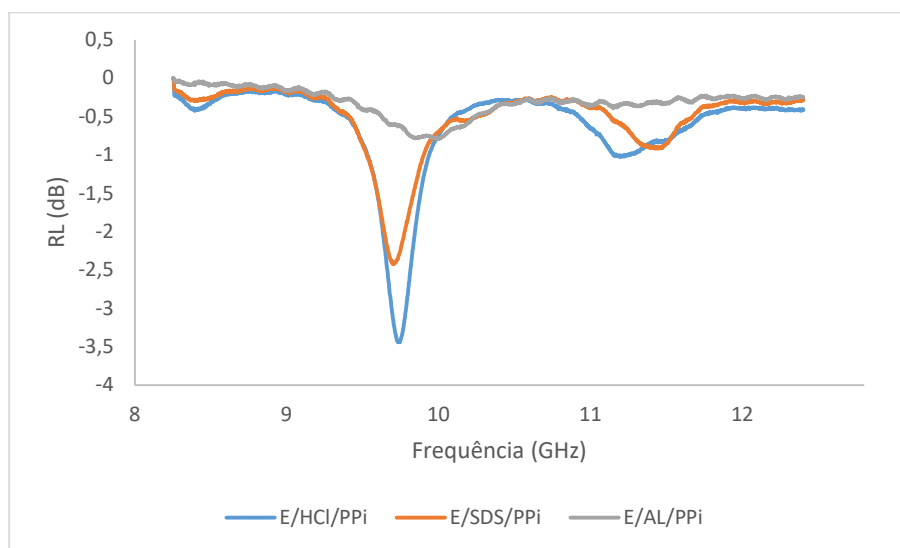


Fig. 34: Refletividade com placa para amostras com 1 mm de espessura: **1**- E/HCl/PPi, **2** – E/SDS/PPi e **3** – E/LA/PPi.

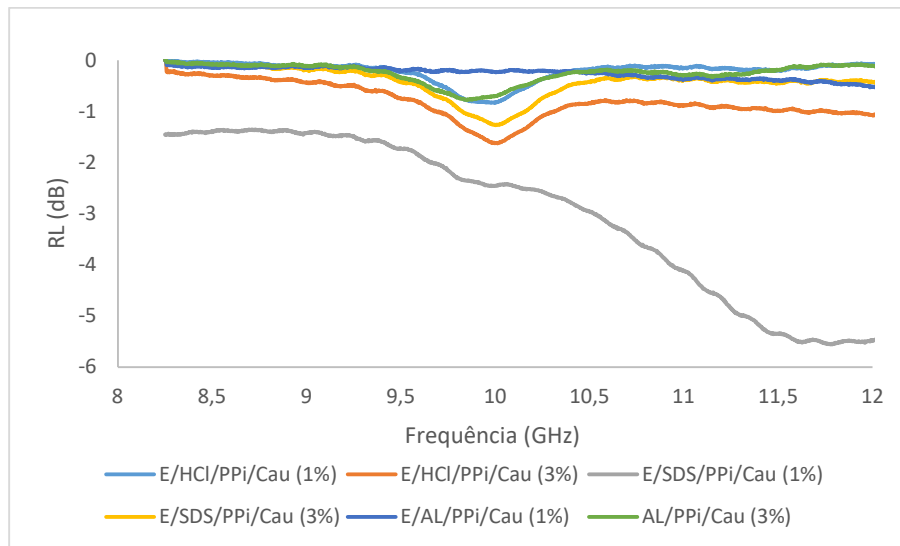


Fig. 35: Refletividade com placa para amostras com 1 mm de espessura: **4** – E/HCl/PPi/Cau (1%), **5** – E/HCl/PPi/Cau (3%), **6**– E/SDS/PPi/Cau (1%), **7** – E/SDS/PPi/Cau (3%), **8** -E/LA/PPi/Cau (1%) e **9** – E/LA/PPi/Cau (3%).

4.2.7 Refletividade com Placa para amostra de 4 mm de espessura

A partir dos melhores resultados obtidos nas medidas de refletividade das amostras com 1 mm de espessura, novos corpos de prova foram preparados com 4 mm de espessura para medidas de refletividade com placa. Para isso, levou-se em conta os valores e os comportamentos obtidos na atenuação da onda incidente para as amostras de 1mm. A seguir, são apresentados os resultados obtidos nas medidas de refletividades com placa para as amostras com 4 mm de espessura.

A Figura 37(a) apresenta a sobreposição das curvas de refletividade versus frequências para todas as amostras com 4 mm de espessura. A medida realizada com a amostra 1 (E/HCl/PPi) é apresentada na Figura 37(b), onde pode-se observar que a curva de atenuação apresenta um comportamento ressonante, com atenuação máxima de -9,4 dB (~90%) em 9,5 GHz e outra banda com atenuação na ordem de -3,5 dB (~ 52%), cobrindo toda a faixa de frequência. O aumento da espessura da amostra para 4 mm, em relação à amostra inicialmente analisada com espessura 1 mm, resultou em uma curva

com comportamento de atenuação semelhante em relação à frequência, mas com valores de atenuação superiores.

Os resultados mostram que a espessura do MARE tem influência significativa na refletividade, como já citado na literatura (SILVA e REZENDE, 2018; 2020). As Equações 2 e 3 comprovam essa observação e evidenciam a complexidade envolvida no processamento dessa classe de materiais, enfatizando que diferentes parâmetros, como concentração do centro absorvedor e sua espessura, devem ser considerados.

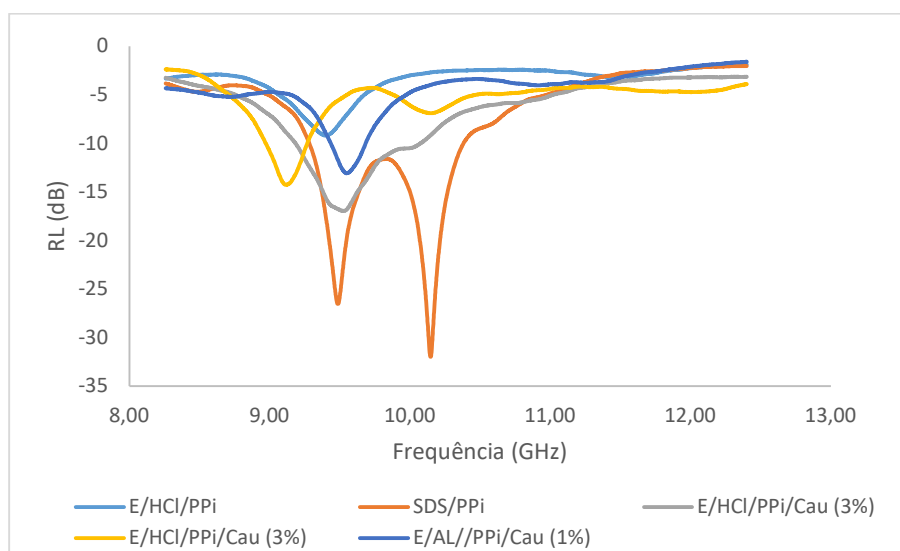
Na Figura 37(c) é apresentado o perfil de refletividade em função da frequência para a amostra 2 (E/SDS/PPI). A amostra apresenta dois picos ressonantes típicos de cancelamento de fases da onda, nas frequências de 9,5 e 10,1 GHz, com valores máximos de -27,5 e -33 dB (~99,9%), respectivamente, nas frequências de 9,5 e 10,2 GHz, cobrindo uma faixa de frequências com atenuação em torno de -10 dB (~90%). O comportamento observado para a atenuação da amostra 2 (E/PPI/SDS) pode estar relacionado com o tipo de dopante utilizado na síntese do polímero. Análises por MEV desta amostra mostram uma morfologia com a presença de glóbulos grandes e pouco empacotados, somado ao fato do SDS favorecer um maior controle no crescimento da cadeia do PPI durante a polimerização, melhorando, com isso, o transporte de cargas nas moléculas e as propriedades dielétricas do material. Com isso, o polímero se encontra aglomerado na matriz, formando ilhas, que funcionam como regiões de polarização de cargas.

Como já discutido na literatura (FAEZ *et al.*, 2000; MAIA *et al.*, 2000 e COELHO *et al.*, 2017), os polímeros condutores são materiais difíceis de solubilizar e de se dispersar em diferentes matrizes poliméricas, sendo que as características de atenuação do MARE final são influenciadas com o tipo de interação da carga utilizada na matriz. Nesse escopo, tem-se ainda que as propriedades eletromagnéticas dos PIC são governadas pela mobilidade dos portadores de carga em suas estruturas, que podem ocorrer intercadeias e interpartículas, onde os agentes dopantes têm grande influência nessa questão. Assim, a correlação de todos esses aspectos torna bastante complexa a preparação de MARE a partir de PIC, somado ao fato do seu desempenho ser também bastante afetado.

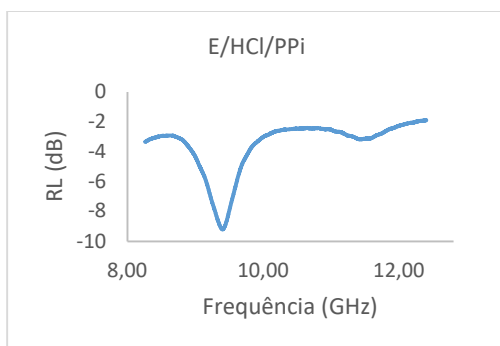
Na Figura 37(d) é apresentado o comportamento de atenuação da amostra E/HCl/PPI/Cau (3%), que evidencia uma banda ressonante, com atenuação de -17 dB (~98,5%), em 9,5 GHz. O comportamento desse material para a espessura de 4 mm, em relação à amostra de 1 mm, mostra um deslocamento da ressonância de 10 para 9,5 GHz, permanecendo dentro do esperado.

A amostra E/SDS/PPi/Cau (1%) tem seus valores de atenuação da onda eletromagnética apresentados na Figura 38(e). O aumento da espessura da amostra promoveu o aumento da atenuação para um valor de -15 dB (~96,9%), em 9,2 GHz, com o deslocamento de 11,5 para 9,2 GHz, em relação à amostra de 1 mm.

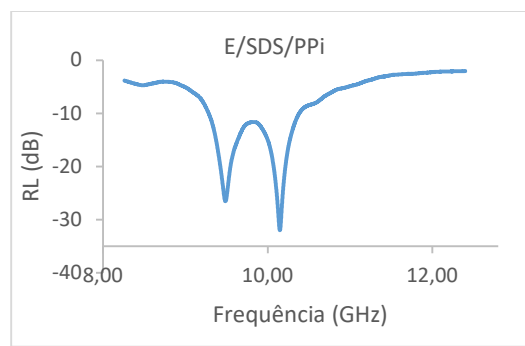
A Figura 37 (f) apresenta os valores de atenuação da amostra E/AL/PPi/Cau (1%) com perfil de atenuação similar aos anteriores. O gráfico da medida de refletividade apresenta um valor máximo de atenuação da onda eletromagnética de -13 dB (~95%) em 9,5 GHz, sendo que esse possui um perfil de atenuação similar ao apresentado para a amostra de 1 mm.



(a)



(b)



(c)

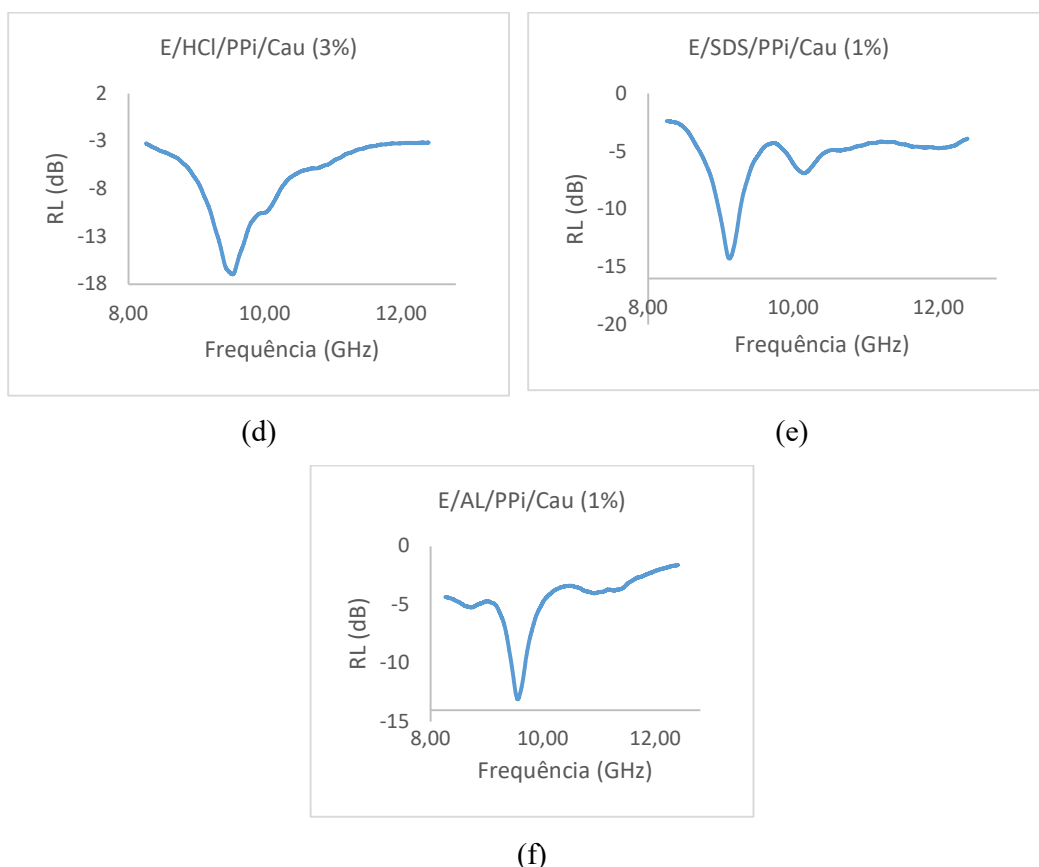


Fig. 36: Refletividade com placa para amostras com 4 mm de espessura: sobreposição das curvas das amostras 1, 2, 5, 6 e 9 (a), 1 – E/HCl/PPi (b) 2- E/SDS/PPi (c), 5 – E/HCl/PPi/Cau (3%) (d), 6- E/SDS/PPi/Cau (1%) (e) e 9 – E/LA/PPi/Cau (1%) (f).

Na Tabela 14 são apresentados os valores máximos de atenuação e as frequências de máxima atenuação das amostras com 4 mm de espessura. Pode-se observar que para os polímeros puros, a amostra sintetizada com o dopante SDS resulta em melhores comportamentos na atenuação, em relação às amostras sintetizadas com HCl e AL. Verifica-se que a adição de caulinita aos compósitos sintetizados com dopantes HCl e AL promoveram um melhor desempenho das características absorvedoras em relação aos que usaram PPi puros obtidos com esses mesmos dopantes. O mesmo comportamento não é observado para o compósito preparado com SDS. O compósito preparado com esta amostra apresenta valor de máxima atenuação de -15 dB (96,9%), sendo inferior ao valor determinado para o compósito preparado com PPi/SDS puro (-33 dB). O SDS é um dopante que contribui para a melhor dispersão e interação do polímero com a matriz por ser um agente surfactante anfifílico. Esta característica refletiu nos valores encontrados

para a atenuação da onda incidente para a amostra E/SDS/PPi. A diminuição da absorção para a amostra E/SDS/PPi/Cau (1%) se deve ao fato da presença de caulinita, que além de seu caráter isolante, interage com as moléculas de SDS na cadeia do polímero.

Tabela 13: Resultados frequência de máxima atenuação ($f_{\text{máx}}$) e valor de máxima de atenuação para MARE preparados com 4 mm.

Amostra de MARE	Carga (1%-m/m na resina epóxi)	Máximo de atenuação (dB/%)	$f_{\text{máx}}$ de atenuação (GHz)
1	E/HCl/PPi	-9,4 (~90)	9,5
2	E/SDS/PPi	-33 (~99,9)	10,2
3	E/HCl/PPi/Cau (3%)	-17 (~98,5)	9,5
4	E/SDS/PPi/Cau (1%)	-15 (~96,9)	9,2
5	E/AL/PPi/Cau (1%)	-13 (~96)	9,5

(fonte autor)

Segundo PINTO e REZENDE (2018), um MARE ideal deve satisfazer dois pré-requisitos: ter impedâncias equivalentes entre o espaço livre e o material para evitar a reflexão da onda, e apresentar mecanismos de perdas elétricas e magnéticas da onda eletromagnética incidente. Essas características no material podem contribuir para o desenvolvimento de materiais capazes de gerar atenuações da onda eletromagnética superiores a 90% (≤ -10 dB) da radiação incidente.

O aumento da radiação eletromagnética impulsionou o rápido desenvolvimento dos MARE à base de polímeros condutores, mas ainda continua sendo um grande desafio a produção de materiais mais leves e eficientes (MA *et al.*, 2020). No presente trabalho foram obtidos MARE com excelentes propriedades de absorção de ondas eletromagnéticas com uma incorporação muito baixa de carga (1% m/m carga/resina) e espessura de 4 mm baseada em polímero condutor PPi e compósitos de polímero condutor PPi/Cau.

Pelos resultados obtidos é possível observar que os materiais preparados são muito promissores para aplicação em MARE, uma vez que são materiais muito leves, com uma quantidade mínima de carga incorporada na matriz epóxi. Por serem baseados em um polímero condutor amplamente utilizado (PPi) e argilomineral caulinita, tem baixo custo de produção e, também fácil síntese, sendo esses materiais capazes de gerar atenuações da radiação eletromagnética na banda X variando de 90 a 99,9%.

Segundo LI *et al.* (2019), polímeros condutores utilizados sozinhos como carga em MARE não são muito eficientes, e para melhorar seus desempenhos de absorção, estudos de síntese de material compósito com essas moléculas tem se mostrado promissores. Na literatura é encontrada uma vasta gama de trabalhos com compósitos de polímeros condutores e compósitos com materiais inorgânico, centro absorvedores magnéticos, onde as cargas depois de produzidas são incorporadas na matriz com valores superiores a 10% em massa.

GAI *et al.* (2019) produziram compósitos baseados em parafina e SBA-15/PPi com 3,5 mm de espessura e 15% de massa de carga incorporada na matriz MARE. O compósito atingiu valores de absorção de -44,7 dB em 8,9 GHz, apresentando capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas superiores em comparação com a amostra SBA-15 pura, devido às propriedades dielétricas aprimoradas pela obtenção do nanocompósito.

No trabalho desenvolvido por MA *et al.* (2020), os autores obtiveram um material compósito baseado em fibras de carbono dopadas com CoNi e revestidas de PPi. Os MARE obtidos tinham espessura de 2,43 mm e 15% de carga incorporada à matriz com valor de absorção de -68,78 GHz em 12,9 GHz.

WANG *et al.* (2022) comparam valores de absorção para diversos compósitos baseados em PPi. Na Tabela 12 são encontrados resultados recentes apresentados pelos autores. A partir dos resultados observados, verifica-se que os valores encontrados para a espessura e RL são comparáveis aos resultados obtidos neste trabalho, mas uma diferença se encontra na quantidade de carga incorporada na matriz.

O MARE produzido no presente trabalho possui incorporação muito baixa de carga, 1% (m/m) e apresenta valores de absorção da onda eletromagnética da ordem de trabalhos que incorporaram carga com valores variando de 30 a 50% (m/m), com exceção do trabalho apresentado por ZHANG *et al.* (2018), que produziu material absorvedor com incorporação de 4,08 % (m/m). A partir desta análise, pode-se concluir que neste trabalho foi produzido MARE mais leves e com alta eficiência.

Tabela 14: Comparação da RL para compósitos baseados em PPI.

Absorvedor	Razão carga/resina (% m/m)	Espessura (mm)	RL (dB)	Faixa de Frequência (GHz)	Autores
				3,1- 6,0	
FeCo/RGO/PPi	30	2,5	-40,7	12,8 -15,6	WANG <i>et al.</i> (2021)
RGO/PPi/Fe ₃ O ₄	4,08	3,0	-49,2	9,8 - 15,9	ZHANG <i>et al.</i> (2018)
PPi/Carbonmicrosphere	40	3,0	-38,1	11,2 – 12,3	LUI <i>et al.</i> (2017)
PPi/Cotton fabrics/PDMS	-	4,0	-25,0	8,2 – 12,4	SHI <i>et al.</i> (2020)
MoS ₂ /PPy/Fe ₃ O ₄	-	2,0	-32	13,7 – 18,0	ZHANG <i>et al.</i> (2018)
Carbonyl Iron/SiO ₂ /PPi	50	2,1	-25,1	11,2 – 18,0	CHENG <i>et al.</i> (2020)
CoZn/MoS/PPi	30	1,5	-49,2	13,4 – 18,0	BI <i>et al.</i> (2021)
Fe ₃ O ₄ /PPi/Graphene	-	2,5	-40,5	5,0 – 7,2	LI <i>et al.</i> (2020)
C/Ni-0,2/PPi	30	2,0	-42,1	10,4 – 15,6	WANG <i>et al.</i> (2022)
C/Ni-0,6/PPi	30	2,5	-21,6	13,2 – 18,0	WANG <i>et al.</i> (2022)
(Fonte WANG <i>et al.</i> ; 2022 modificado pelo autor)					

5. CONCLUSÃO

Por meio deste trabalho, foi possível preparar o polímero polipirrol por rota química com diferentes dopantes (HCl, LA e SDS), como também compósito do polímero condutor e argila caulinita nas porcentagens 1 e 3% (m/m) e aplicá-los em MARE.

A análise geral das medidas para os compósitos preparados demonstrou que as propriedades dos materiais utilizados, tais como quantidade e tipos de cargas e espessura do compósito produzido, têm grande influência nos comportamentos de atenuação, e mecanismos de perdas. As características de atenuação foram influenciadas principalmente pelo tipo de dopante utilizado e, tratando-se do compósito, pela quantidade de argila adicionada, pois estas variáveis são responsáveis pelas características morfológicas, térmicas, elétricas, grau de solubilidade, interação e processabilidade do polímero na matriz.

Foi possível observar que as características de interações das cargas com a matriz contribuíram para os bons resultados de atenuação obtidos. O MARE preparado com o polímero puro sintetizado com dopante orgânico SDS apresentou melhor atenuação frente àqueles sintetizados com HCl e AL. Foi visto que o uso de SDS na síntese do polipirrol pode ser vantajoso em relação às características morfológicas, de interação com a matriz, além de conferir a este material maiores valores de condutividade elétrica.

As amostras sintetizadas com dopantes SDS, tanto polímero puro quanto compósitos, apresentaram, além de boas características morfológicas e térmicas, valores de 96,9 a 99,9% de atenuação da onda eletromagnética incidente, comportamento esperados para amostras de nanotubos de carbonos e ferrocarbonila.

A produção de compósitos, com adição de argila aos polímeros, trouxe vantagens, uma vez que foram obtidos bons valores de atenuação, acima de 96%, para as amostras HCl/PPi/Cau (3%), SDS/PPi/Cau (1%) e LA/PPi/Cau (1%).

Os valores obtidos para as permissividades ϵ' e ϵ'' e parâmetros S das amostras com 1 mm de espessura mostraram que o PPi e PPi/Cau sintetizados neste trabalho possuem caráter capacitivo, onde a onda incidente foi absorvida e armazenada devido à baixa interação da carga com o campo eletromagnético da onda. Uma vez aumentada a espessura do compósito, a atenuação da onda eletromagnética aumentou para altos valores devido a perdas relacionadas ao cancelamento de fase proveniente de interação física entre a carga e a matriz epóxi.

Conclui-se que a baixa porcentagem de carga e uma espessura ideal foram efetivas para a produção de MARE leves, de baixo custo e com boa capacidade de absorção. Neste sentido torna-se possível verificar que a utilização do PPI como carga em MARE é viável e que diferentes variáveis aplicadas a sua síntese podem contribuir para a obtenção de um material absorvedor desejado.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, espera-se estudar os polímeros e compósitos sintetizados neste trabalho como materiais híbridos multicamadas com absorvedores magnéticos ferrita e ferrocarbonila. Também se espera avaliar a propriedade capacitiva das amostras que foram demonstradas nas análises eletromagnéticas, verificando sua capacidade de aplicação na área de blindagem, utilizando as amostras sintetizadas como cargas em concentrações maiores em diferentes matrizes, tais com PVA (Poli(álcoolvinílico)), tecidos entre outros.

7. REFERÊNCIAS

AGILENT TECHNOLOGIES. Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials. Application Note - USA, 2006.

ALDASSI, M. Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology. NATO Advanced Research Workshop on Applications of Intrinsically Conducting Polymers, 1992.

ALI, N. N.; ATASSI, Y.; SALLOUM, A.; MALKI, A.; JAFARIAN, M.; RAMA, K.B.A. Lightweight broadband microwave absorbers of core-shell (polypyrrole/NiZn ferrite) nanocomposites in the X-band: insights on interfacial polarization. J Mater Sci: Mater Electron, [S. l.], v. 30, p. 6876–6887, 2019.

AMARAL JUNIOR, M. A. Obtenção e caracterização de compósitos à base de fibras de carbono e fibras de carbono ativadas aplicados a materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequência em micro-Ondas de 8,2-12,4GHz. Tese (DOUTORADO) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE. São José dos Campos, 2018.

ARANTES, C.; ROCCO, M. L.; CRUZ, A. G. B.; ROCCO, A. M. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. Quím. Nova, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 61-65, 2008.

ATES, M. A review study of (bio)sensor system based on conducting polymers. Materials Science and Engineering: C, v. 33, p. 1853 – 1859, 2013.

ATEH, D. D.; NAVSARIA, H.A.; VADGAMA, P. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. Journal of the Royal Society Interface, v. 3, p 741- 762, 2006.

BARBOSA, R. N. Tecnologia Stealth. Parte I (Conceitos básicos). Revista eletrônica Tecnomilitar, dezembro, 2017, <https://tecnomilitar.wordpress.com> (acesso setembro 2019).

BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. et al. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering v.10, p. 2341-2353, 2014.

BARROS, A. Filmes de Nanocompósitos de Polímeros Condutor, Nanopartículas de Argilas e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores Ambientais. Tese (DOUTORADO) - Faculdade de Ciências - Unesp, 2015.

BENVINDO DA LUZ, A.; FREITAS, F. A. Rochas e Minerais Industriais. CETEM, v.2, p. 255-280, 2008.

BI, Y.; MA, M.; LIU, Y.; TONG, Z.; WANG, R.; CHUNG, K.; MA, A.; WU, G.; HE, C.; LIU, P.; HU, L. Microwave absorption enhancement of 2-dimensional CoZn/C@MoS₂@PPy composites derived from metal-organic framework. Journal of Colloid Interface Science, v. 600, p. 209 -221, 2021.

BOBER, P. YU, L.; UDIT, A.; YADURAM, P.; PFLEGER, J.; HUMPOLICEK P.; MIROSLAVA T.; JAROSLAV, S. Acid Blue dyes in polypyrrole of high conductivity and the reduction of cytotoxicity. Synthetic Metals, v. 237 p. 40 – 49, 2018.

BORAN, F. Synthesis and Characterization of Poly(o-Toluidine)/Kaolinite Conductive Composite for Humidity and Temperature Sensing. Pamukkale University Journal of Engineer Science, v.24, p. 1278 -1283, 2018

BOTAN, R.; NOGUEIRA, T. R.; LONA, L. M. F.; WYPYCH, F.. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização *In Situ*. Revista Polímeros, v. 21, p. 34-38, 2011.

BRITO, C.; RODRIGUES, F. H. A.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D.; RICARDO, N.; P. S.; FEITOSA, J. P. A.; MUNIZ, E. C. Síntese e Caracterização de Hidrogéis Compósitos a Partir de Copolímeros Acrilamida-Acrilato e Caulim: Efeito da Constituição de Diferentes Caulins do Nordeste Brasileiro. Química Nova, v. 36, n.1, p. 40-45, 2013.

CAMPOS, M. R.A.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Síntese do Polipirrol com Surfactantes Aniônicos Visando Aplicações como Absorvedores de Micro-Ondas. *Revista Polímeros*, v. 24, n 3, p. 351-359, 2014.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciências dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Editora Artliber, 2002, p. 149-174.

CARRETERO. M. I. Clay and Non-clay Minerals in the Pharmaceutical and Cosmetic Industries. Part II Active Ingredients. *Applied Clay Science* v. 47, p. 171-181, 2010.

CARVALHO FILHO. P.R. Utilização de Filme a base de Blenda de Polianilina e Poli(álcoolvinílico) com a finalidade de Blindagem Eletromagnética. Tese (DOUTORADO) – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG – Belo Horizonte, 2008.

CASTRO, P. J.; BARROSO, J. J.; LEITE, J. P. N.; AMARAL, M. T. JR.; BALDAN, M. R. Avaliação da Permissividade e da Permeabilidade de Materiais Homogêneos em Altas Frequências a Partir de Parâmetros de Espalhamento. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2016.

CASTRO, P. J.; BARROSO, J.; LEITE, J. P. N.; TOMAZ, A.; UGUR, H.C. Experimental Study of Transmission and Reflection Characteristics of a Gradient Array of Metamaterial Split-Ring Resonators. *Journal Microwave Optoelectronics Electromagnetic Applied*, v.15, n 4 São Caetano do Sul, 2016.

CASTRO, P. J.; BARROSO, J. J.; LEITE, J. P. N.; AMARAL, M. T. JR.; BALDAN, M. R. Medida da permissividade e da permeabilidade da alumina em microondas a partir de parâmetros de espalhamento. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 61, Gramado, 2017.

CETINER, S. Dielectric and morphological studies of nanostructured polypyrrole-coated cotton fabrics. *Textile Research Journal*. v. 84, p.1463-1475, 2014.

COELHO, P.H. S. L.; MORALES, A.R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. *Polímeros* v.27, p.1-13, 2017

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: Uma revisão. Química Nova, v.30, n 5, p. 1282-1294, 2007.

COELHO, C. P. D. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmeclíticas. Dissertação (MESTRADO) Universidade Estadual de São Paulo - USP. São Paulo, 2008.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA. O plástico que conduz eletricidade. https://www.crq4.org.br/informativomat_714 acesso 04/2020.

COSTA, H. Ensaios Mecânicos. Rio de Janeiro: Editora Sses, 2019, p. 73.

CHITTE, H. K.; SHINDE, G. N.; BHAT, N. V.; WALUNJ, V. E. Synthesis of Polypyrrole Using Ferric Chloride (FeCl_3) as Oxidant Together with Some Dopants for use in Gas Sensor. Journal of Sensor Technology, v.1, p. 47-56, 2011.

CHEN, X. Design of molybdenum disulfide@polypyrrole composite decorated with Fe_3O_4 and superior electromagnetic wave absorption performance, J. Colloid Interface Sci. 572 (2020) 227–235

CHOUGULE, M. AL.; PAWAR, S.G.; GODSE, P. R.; MULIK, R. N.; SEN, S.; PATIL, V. B.; Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. Soft Nanoscience Letters, v.1 p. 6-10, 2011.

DANTAS, C. C. Aplicativos em Java RFE e RFEInv. Divisão de Materiais (MR/IAE/CTA) 2009.

DEY, S.; KAR, A. K. Enhanced Photoluminescence through Foster resonance energy transfer in Polypyrrole-PMMA blends for application in optoelectronic devices. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 103, p. 644, 2019.

DIPAK, P.; TIWARI, D. C.; DWIVEDI, S. K.; SHAMI, T. C.; DWIVEDI, S. K. Synthesis and characterization polymer nanocomposite of PANI/ $\text{TiO}_2(\text{np})$ - Fe^{+3} for

microwave application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29 (8), p. 6439-6445, 2018.

DONATI, B.; MALERE, C. P. R.; FONSECA, N. E.; SILVA, V. A. Estudo de Absorvedores de Micro-ondas com Dupla Camada Aplicados na Banda X. XXI SIGE (Simpósio de Aplicações Operacionais em Áreas de Defesa), 2019.

DONATI, B. F.; MALERE, C. P. R.; GARCIA, L. C. C.; FONSECA, N. E.; SOUZA, G. F.; GOMES, N. A.; SILVA, V. A. The effect of the nanocomposite NTC / epoxy resin behavior on the absorption of microwaves with functionalized CNT. In: XVIII Brazil MRS Meeting – SBPMat 2019, 2019, Balneário Camboriú. XVIII Brazil MRS Meeting – SBPMat 2019, 2019.

DUNAEVSKII, G.; SUSLVAEY, I.; ZHURAVLEV, V.; BADIN, A.; DOROZHNIKIN, K.; MIKHAIL, K.; SEDELMKOVA, O. BULUSHEVA, L.; OKOTRUB, A. Electromagnetic response of anisotropic polystyrene composite materials containing oriented multiwall carbon nanotubes. *International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, IRMMW-THz*. 1-2. 10.1109/IRMMW-THz.2014.6956106, 2014.

ELNAHHRAWY, A. M.; HAROUN, A. A.; HAMADNEH, I.; ALDUJAILI, A. H.; KAMEL, S. Conducting Cellulose/TiO₂ composites by in Situ Polymerization of Pyrrole. *Carbohydrate Polymers* v. 168, p. 182–190, 2017.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n 3, p. 130-137, 2000.

FOLGUERAS, L. C.; ALVES, M. A.; REZENDE, M. C. Microwave Absorbing Paints and Sheets Based on Carbonyl Iron and Polyaniline: Measurement and Simulation of Their Properties. *Journal of Aerospace Technology and Management, Scielo*, v. 2, p. 63 – 70, 2010.

GAIA, L.; GUO, L.; AN, Q.; XIA, Z.; ZHAI, S.; LI, Z. Facile fabrication of SBA-15/polypyrrole composites with long-rod shape for enhanced electromagnetic wave absorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 288, 2019.

GAIROLA, P.; PUROHIT, L. P.; GAIROLAS, S. P.; BHARDWAJ, P.; KAUSHIL, S. Enhanced electromagnetic absorption in ferrite and tantalum pentoxide based polypyrrole nanocomposite. *Progress in Natural Science: Materials International* v. 29 p. 170–176, 2019.

GRAEME, A.S.; PON, K.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 1-12, 2011.

GUNAY, M.; ERDOGAN, M. K.; KARAKILA, M, Hydrophobic Modification of Kaolinite by coating with the Conductive Polythiophene and Investigation of the Usability as Environmental – Based Sensors. *Chemical Papers*, v. 75, p. 123 – 137, 2021.

GUO, B.; GLAVAS, L.; ALBERTSSON, A. C. Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, p. 1263 – 1286, 2013.

HEFNAWY, A.; MOSTAFA, D.; EBRAHIM, S.; SOLIMAN, M. Micro Composite Multi Structural Formable Steel: Optimization of Electrodeposition Parameters and Anti-corrosion Properties of Polypyrrole Coatings. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 11, p. 13402-13411.

HIEBEL, M. Fundamentals of vector network analysis. [S.l.]: Rohde & Schwarz, 2007.

HUA DENG , L.; MIZHI, L. L.; SHUANGMEI, J.; MINGBO, Z.; FU, Y.; FU, Y. Q. *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 627 – 655, 2014.

INPE – Radiação Eletromagnética:

www.dpi.inpe.br/spring/teoria/sensore/sensore.htm, acesso junho, 2019.

KONG, L. B.; LI, Z. W.; LIU, L.; HUANG, R.; ABSHINOVA, M.; YANG, Z. H.; TANG, C. B.; TAN, P. K.; DENG, C. R.; MATITSINE, S. Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. *International Materials Reviews*, v. 58, p. 203- 259, 2013.

KRUZELAK, J.; KVASNICKÁ, A.; HLOZEKOVÁ, K.; HUDEC, I. Progress in polymers and polymer composites used as efficient materials for EMI shielding, v. 3, p. 123-172, 2021.

LAZARATOU, C. V.; VAYENAS, D. V.; PAPOULIS, D. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for Nitrate removal from water system: A Review. *Applied Clay Science* v. 185, p. 2020.

LEE, S.; M. International Encyclopedia of Composites, vol. 6, VHC Publishers, New York, 1991.

LI, S.; HUANG, Y.; ZHANG, N.; ZONG, M.; LIU, P. Synthesis of polypyrrole decorated FeCo@SiO₂ as a high-performance electromagnetic absorption material. *Journal of Alloys and Compounds* 774 (2019) 532e539

LI, J.; JI, H.; XU, Y.; ZHANG, J.; YAN, Y. Three-dimensional graphene supported Fe₃O₄ coated by polypyrrole toward enhanced stability and microwave absorbing properties, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 762–772.

LIN Y.; WU, X.; HAN, Y.; YANG, C.; MA, Y.; DU, C.; TENG, Q.; LIU, H.; ZHONG, Y. Spatial separation of photogenerated carriers and enhanced photocatalytic performance on Ag₃PO₄ catalysts via coupling with PPy and MWCNTs. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 258, 2019.

LIU, J.; WANG, Z.; REHMAN, S. U.; BI, H. Uniform core-shell PPy@carbon microsphere composites with a tunable shell thickness: the synthesis and their excellent microwave absorption performances in the X-band, *RSC Adv*, v. 7, p. 53104–53110,

MA, M.; LIAO, Z.; SU, X.; ZHENG, Q.; LIU, Y.; WANG, Y.; MA, Y.; WAN, F. Magnetic CoNi alloy particles embedded N-doped carbon fibers with polypyrrole for excellent electromagnetic wave absorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 608, p. 2203-2212, 2022.

MACÊDO, J. C. Produção e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Obtidos por Polimerização em Emulsão Utilizando Caulinita Amazônica. Tese (DOUTORADO) Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas, 2011.

MACÊDO, J. C.; BOTAN, R.; LONA, L. M.F.; NETO, J. E.; PIPPO, W. A. Polymer Bulletin, v. 72, p. 387 – 404, 2014.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. Química Nova, p. 204 – 215, 2000.

MALHOTRA U.; MAITY, S.; CHATTERJEE, A. Polypyrrole-Silk Electro – Conductive Composite Fabric by In Situ Chemical Polymerization. Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/APP. 41336, 2015.

MASSARO, M.; COLLETI, C. G.; LAZZARA, G.; RIELA, S. The use of some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications. Journal of Functional Biomaterials, v. 9, p. 58, 2018.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 7.2, p. 62 – 77 ISSN 1809-8797, 2012.

MELVIN, G. J. H.; NI, Q. Q.; SUZUKI, Y.; NATSUKI, T. Microwave-absorbing properties of silver nanoparticle/carbon nanotube hybrid nanocomposites. Journal of Materials Science 49 (14), p.5199-5207, 2014.

MICHELI, D.; PASTORE, R.; VRICELLA, A.; MORLES, R. B.; MARCHETTI, M.; DEFINI, A.; MOGLIE, F.; PRIMIANI, V. M. Electromagnetic characterization and shielding effectiveness of concrete composite reinforced with carbon nanotubes in the mobilephones frequency band. Materials Science and Engineering B. v. 188, p. 119–129, 2014.

MOJATABA, J.; SEYYED, S.; SEYYED, A.; ATASSI, Y.; SALEHI, M. Insights on the Design of a Novel Multicomponent Microwave Absorber Based on $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}/\text{polypyrrole}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* v. 471, p. 30-38, 2019.

MRAH, L. e MEGHABAR, R. In Situ Polymerization of Styrene - Clay Nanocomposites and their Properties. *Polymer Bulletin*, v. 78, p. 3509 – 3526, 2021.

NASSIM, N.N.; ATASSI, Y.; SALLOUM, A.; MALKI, A.; JAFARIAN, M.; RAMA, K. B. A. Lightweight broadband microwave absorbers of core-shell (polypyrrole/ NiZn ferrite) nanocomposites in the X-band: insights on interfacial polarization. *J Mater Sci: Mater Electron* v. 30, p. 6876–6887, 2019.

NI, Q. Q.; MELVIN, G. J. H.; NATSUKI, T. NI, Q. Q. et al. Double-layer electromagnetic wave absorber based on barium titanate/carbon nanotube nanocomposites. *Ceramics International*. v. 41, n. 8, p. 9885–9892, 2015.

NICOLSON, A.M.; ROSS, G.F. Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, v.19, 377–382, 1970.

NOGUEIRA, T.; BOTAN, R.; WYPYCH, F.; LONA, L. Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, p. 1025-1030, 2011.

OLMEDO, L.; HOUQUERBIE, P.; JOUSSE, F. in “Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers”, ed. H.S. Nalwa, John Wiley, V. 3, 1997.

OMASTOVÁ, M.; RYCHLÝ, J.; TRCHOVÁ, M.; KOWÁROVÁ. Properties and thermal decomposition of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, *Designed Monomers and Polymers*, v.7:6, p. 633-646, 2004.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. J.; Estado de Mistura e Dispersão da fase borrachosa em Blendas PVC/NBR. *Polímeros*, v. 16 (3) <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000300005>

PERCÍLIO, R. R.; BERGAMASCHI, S.; BERTOLINO, L. C. Caracterização Faciológica e Palioambiental de Depósitos Sedimentares da Bacia do Macacu na Região do Itamb´I, Itaboraí. Cadernos de Geociências, v. 11, n. 1-2, p.7-20 2014.

PEREIRA, J. J. Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X. Dissertação (MESTRADO) - Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté - UNITAU, Taubaté, 2007.

PINTO S.S.; REZENDE M.C. Electromagnetic, Morphological, and Electrical Characterization of POMA/Carbon Nanotubes-Based Composites. Journal of Nanomaterials, 2017.

PINTO S.S.; REZENDE M.C. Performance Prediction of Microwave Absorbers Based on POMA/Carbon Black Composites in the Frequency Range of 8.2 to 20 GHz. J Aerosp Technol Manag. v.10, p. 764, 2018

PIRES, I. C.; FREIRE, N. B.; FERNANDES, A. W.C.; SOUZA, R. F. S.; SILVA-JR, F. A. G.; OLIVEIRA, H. P.; COSTA, M. M. Influência do polipirrol e dos níveis de salinidade na formação de biofilme em Aeromonas spp. Brazilian Journal of Veterinary Research., v. 38, p. 1528- 1536, 2018.

PONZIO, E. A. Nanocompósitos de Blendas Poliméricas Condutoras e Óxidos de Metais de Transição. Tese (DOUTORADO) - USP, São Paulo, 2006.

PROKOPCHUK, A.; ZOZULIA, I.; DIDENKO, Y.; TARTACHUK, D.; HEUER, H.; POPLAYKO, Y. Dielectric Permittivity Model for Polymer–Filler Composite Materials by the Example of Ni- and Graphite-Filled Composites for High-Frequency Absorbing Coatings, v. 11 p. 172, 2021.

PREETI, G.; PURIHIT, L. P.; GAIOLE, S. P.; PREETAM B.; SHIVANI, K. Enhanced electromagnetic absorption in ferrite and tantalum pentoxi based polypyrrole nanocomposite. Progress in Natural Science: Materials International, v. 29, p. 170-176, 2019.

QI, X.; MEIXIA, L.; PENG, Y.; CHENGZHUO, W.; LINGLING, F.; WEI, W.; HAIFENG, B.; JIE, X.; WEILIN, X. Polypyrrole-coated cotton fabrics prepared by electrochemical polymerization as textile counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Organics Electronics*, v. 29, p. 107-113, 2015.

QIANG, G.; JAFARIAN, M.; SALMAN, S.; AFGHAHI, S.; ATASSI, Y.; AL-QASSAR, R. Tuning the impedance matching characteristics of microwave absorbing paint in X-band using copper particles and polypyrrole coating, v.125, 2020.

SENGWA, R. J.; SHOBHNA C.; SANKHLA, S. Dielectric properties of montmorillonite clay filled poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) blend nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 1621-1627, 2010.

RAMANAVICIUS, A.; RAMANAVICIENE, A.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer – polypyrrole. *Electrochimica Acta*, v. 51 p 6025 – 6037, 2006.

RAMESAN, M.T. Synthesis Characterization, and Conductivity Studies of Polypyrrole/Copper Sulfide Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 1540 – 1546, 2013.

RAMÍREZ-HERRERA, C. A. et al. Electrical Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Interlayered Systems Composed by Carbon Nanotube Filled Carbon Nanofiber Mats and Polymer Composites. *Nanomaterials* v9, p.238, 2019.

RAMÔA, S. D. A. S.; MERLINI, C.; BARRA G. M. O.; SOARES, B. G. Obtenção de Nanocompósito Condutores de Montmorilonita/polipirrol: Efeito da Incorporação do Surfactante na Estrutura e Propriedades. *Revista Polímeros*, 2014.

REIS, F. C., REZENDE, M. C. e RIBEIRO, B., The influence of the transparent layer thickness on the absorption capacity of epoxy/carbon nanotube buckypaper at X-band. *J Appl Polym Sci*. 2021; e51407

REZENDE, M. C., SILVA, F.S., MARTIN, I.M., Materiais absorvedores de radiação eletromagnética, Spectrum, v. 2, pp. 17-20, 2000.

ROTHWELL, E. J.; FRASCH, J. L.; ELLISON, S.M.; CHAHAL, P.; OUEDRAOGO, R. O. Analysis of the Nicolson-Ross-Weir Method for Characterizing the Electromagnetic Properties of Engineered Materials. Progress In Electromagnetics Research, v. 157, p. 31–47, 2016

SAVI, P.; MISCUGLIO, M.; GIORCELLI, M.; TAGLIAFERRO, A. Analysis of Microwave Absorbing Properties of Epoxy MWCNT Composites. Progress In Electromagnetics Research Letters, v. 44, p. 63-69, 2014.

SAHYAR, B. Y.; KAPLAN, M.; OZSOZ, M.; CELIK, E.; OTLES, S. Eletrochemical xanthine detection by enzymatic method based on Ag doped ZnO nanoparticles by using polypyrrole. Bioelectrochemistry, v. 130, 2019.

SARKAR, B.; LANGELA, A.; MERCURIO, M. Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials. Environmental and Pharmaceutical Applications Micro and Nano Technologies, p. 113-127, 2019.

SETSHEDI, K. Z.; BHAUMIK, M.; SONGWANE, S.; ONYANGO, M. S. Exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for CR(VI) removal. Chemical Engineering Journal, v. 222 p. 186-197, 2013.

SHI, U.; YU, L.; LI, K.; LI, S.; DONG, Y.; ZHU, Y.; FU, Y.; MENG, G. Well-matched impedance of polypyrrole-loaded cotton non-woven fabric/polydimethylsiloxane composite for extraordinary microwave absorption, Compos. Sci. Technol. 197 (2020) 108246.

SHIRAKAWA, H.; EDWIN, L. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, v. 16, p. 578, 1977.

HIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MAC DIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, J.A. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal Chem. Soc.; Chem. Commun.*, p. 578, 1977.

SILVA, A. S. Estudo Estrutural e Morfológico de Nanocompósitos formados por Polipirrol e Óxidos Metálicos. Dissertação (MESTRADO) - Universidade Federal do Amazonas – UFAM - Manaus, 2016.

SILVA, V. A. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Baseados em Nanotubos de Carbono. Tese (DOUTORADO) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2015.

SILVA, V. A.; MALERE, C. P. R.; DONATI, B. F.; ERAS, N.F.; GOMES, N. A.; LYU, Y. C. Avaliação Eletromagnética da Blenda Polímero Condutor Epóxi/PPi e Blenda de Nanocompósito de Polímero Condutor e Argila Caulinita Epóxi/PPi/Caulinita Aplicados como Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE). Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2018.

SILVA V. A.; REZENDE, M. C. Effect of the Morphology and Structure on the Microwave Absorbing Properties of Multiwalled Carbon Nanotube Filled Epoxy Resin Nanocomposites. *Materials Research*, v. 21, 2018.

SILVA, V. A.; REZENDE, M. C., S-parameters, electrical permittivity, and absorbing energy measurements of carbon nanotubes-based composites in X-band. *J Appl Polym Sci*. 2020; e 49843.

SOUZA, A. F.; LIU, A. S.; LIU, Y. C., LODOVINO, J. R.; FERREIRA, B. R. SOUZA, A. F. et al. Proteção contra corrosão da liga de alumínio 2024 – T3 por filme de polipirrol eletrodepositado em ácido p – tolueno sulfônico. *Brazilian Journal of Vacuum Applications*, v. 31 n 1, p. 34 - 38, 2014.

STELMACH, E.; JAWORSKA, E.; BHATT, V.D.; BECHERER, M.; LUGLI, P.; MICHALSKA, A.; MAKSYMIUK, K. Electrolyte gated transistors modified by polypurrole nanoarticles. *Electrochimica Acta*, v. 309 p.65-73, 2019.

SUN, X.; XULIANG, L.; LI, X.; YUAN, X.; LI, L.; GU, G. Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles wrapped with polypyrrole (PPy) aerogel: A highly performance material as excellent electromagnetic absorber. *Materials Letters*, v. 221, p.93-96, 2018.

SUPING L.; HUANG, Y.; ZHANG, N.; ZONG, M.; LIU, P. Synthesis of polypyrrole decorated FeCo@SiO₂ as a high-performance electromagnetic absorption material. *Journal of Alloys and Compounds*, v.774, 2018.

SUPING L.; HUANG, Y.; LING, D.; ZHANG, N.; ZONG, M.; QIN, X.; LIU, P. Enhanced microwave-absorption with carbon-encapsulated Fe-Co particles on reduced graphene oxide nanosheets with nanoscale-holes in the basal plane, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 544, p. 188-197, 2019.

TANG, J.; BI, S.; WANG, X.; HOU, G-S.; SU, X.; LIU, C.; LIN, Y.; LI, H. Excellent microwave absorption of carbon black/reduced graphene oxide composite with low loading. *Journal of Materials Science*, v. 54, p.13990–14001, 2019.

TEBER, A. Development of Radar Absorbing Materials (RAMs) based on Nano-Structured Magnetic Materials and Applications. Tese (DOUTORADO) - University of Connecticut, 2017.

TETSUYA, S. e TAKAGI, K. Clay Minerals as Photo Chemical Reaction Fields. *Journal of Photo Chemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* v. 1, p. 113-130, 2000.

TIWARI, D. C.; DIPAK, P.; DWIVEDI, S. K.; SHAMI, T. C.; DWIVEDI, P. PPy/TiO₂(np)/CNT polymer nanocomposite material for microwave absorption. *J Mater Sci: Mater Electron*, v. 29(2), 2018.

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

VALENTINI, M.; PIANA, F.; PIONTECK, J.; LAMASTRA, F. R.; NANNI, F. Electromagnetic properties and performance of exfoliated graphite (EG) – Thermoplastic

polyurethane (TPU) nanocomposites at microwaves. *Composites Science and Technology* v. 114, p. 26–33, 2015.

VELHAL, N.; KULKARNI, G.; PATIL, N.D.; PURI, V. Structural electrical and microwave properties of conducting polypyrrole thin films: effect of oxidant. *Mater.Res.Express* v. 5, 2018.

VERMA, P.; PARVEEN, S.; MALIK, R. S.; VEENA, C. Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbonnanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder. *Carbon*. v. 89, p. 308–317, 2015.

VILÍMOVÁ, P.; KULHÁNKOVÁ, L.; PEILERTOVÁ, P.; MAMULOVÁ, K. M.; VALLOVÁ, S.; KONICKOVÁ, H.; PLACEK, T.; TOKARSKÝ, C. Effect of montmorillonite/polypyrrole ratio and oxidizing agent on structure and electrical conductivity of intercalated nanocomposites. *Applied Clay Science* v. 168, p. 459–468, 2019.

VISERAS, C.; CEREZO, P.; SANCHEZ, R.; SALCEDO, I.; AGUZZI, C. Current Challenges in Clay Minerals for Drug Delivery. *Applied Clay Science* v 48, p. 291-295, 2010.

Y. WANG, X.; WU, X.; ZHANG, W.; LUO, C.; LI, J. Synthesis of ferromagnetic sandwich FeCo@graphene@PPy and enhanced electromagnetic wave absorption properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 443 (2017) 358–365, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.06>

YU L.; YU, L.; DONG, Y.; ZHU, Y.; FU, Y.; NI, Q. Compressible polypyrrole aerogel as a lightweight and wideband electromagnetic microwave absorber. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019.

YUSSUF, A.; AL-SALEH, M.; AL-ENEZI, S.; GILS ABRAHAM, G. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer

on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties. *International Journal of Polymer Science*, 2018.

WANG, Q.; WU, X.; HUANG, J.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; DONG, C.; CHEN, G.; WANG, L.; GUAN, H. Enhanced microwave absorption of biomass carbon/nickel/polypyrrole (C/Ni/PPy) ternary composites through the synergistic effects. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 890, 2022.

WEI Z.; ZHENG, Q.; WANG, D.; YU, X.; HAN, B. Electromagnetic properties and mechanisms of multiwalled carbon nanotubes modified cementitious composites. *Construction and Building Materials*, v. 208, p. 427–443, 2019.

WEIR, B. Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies”, *Proceedings of the IEEE*, v.62, p.33-36, 1974

WENJING, H.; YAOMING, X.; GAOVI, H.; HAIHAN, Z. WENJING, H. et al. Electro-polymerization of polypyrrole/multiwall carbon nanotube counter electrodes for use in platinum-free dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* v. 160, p.720 -728, 2016.

ZHANG, B.; LIN, S.; ZHANG, J.; LI, X.; SUN, X. Facile Synthesis of Sandwich-Like rGO/CuS/Polypyrrole Nanoarchitectures for Efficient Electromagnetic Absorption. *Materials* v. 13, p. 446, 2020.

ZHANG, C.; CHEN, Y.; LI, H.; TIAN, R.; LIU, H. Facile fabrication of three-dimensional lightweight RGO/PPy nanotube/Fe₃O₄ aerogel with excellent electromagnetic wave absorption properties, *ACS Omega* 3 (2018) 5735–574.

ZHANG, N.; WANG, Y.; CHEN, P.; CHEN, W. A rational route towards dual wave-transparent type of carbonyl iron@SiO₂@heterogeneous state polypyrrole@par-affin composites for electromagnetic wave absorption application, *J. Colloid Interface Sci.* 581 (2021) 84–95

ZOPPI, A. R.; De PAOLI, M. A. Aplicação Tecnológicas de Polímeros Intrinsicamente Condutores: Perspectivas Atuais. *Revista Química Nova* 16 (6), p. 560 – 569, 1993.

8. ANEXO

8.1 RESUMO EXPANDIDO PUBLICADO EM ANAIS DE CONGRESSO

DONATI, B. F.; MALERE, C. P. R.; GARCIA, L. C. C.; FONSECA, N. E.; SOUZA, G. F.; GOMES, N. A.; SILVA, V. A. The effect of the nanocomposite NTC / epoxy resin behavior on the absorption of microwaves with functionalized CNT. In: XVIII Brazil MRS Meeting – SBPMat 2019, 2019, Balneário Camboriú. XVIII Brazil MRS Meeting – SBPMat 2019, 2019.

FONSECA, N. E.; DONATI, B. F.; CORSATO, C. M.; MELO, E. L. S.; SOUZA, G. F.; MALERE, C. P. R.; OLIVEIRA, R. B.; SILVA, V. A. Nanotubos de Carbono Funcionalizados com Ácidos Inorgânicos Aplicados como Absorvedores de Micro-Ondas na Band X. In: XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, 2019, São José dos Campos. XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, 2019

8.2 RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

FONSECA, N. E.; MALERE, C. P. R.; GARCIA, L. C. C.; DONATI, B. F.; SOUZA, G. F.; GOMES, N. A.; SILVA, V. A. Absorption Measurements of Microwave Carbonyl Iron/ Epoxy Resin Composite and Microwave Optimization Processing Algorithm. In: XVIII Brazil MRS Meeting – SBPMat 2019, 2019, Balneário Camboriú. XVIII Brazil MRS Meeting – SBPMat 2019, 2019

SILVA, V. A.; MALERE, C. P. R.; DONATI, B. F.; ERAS, N. F. Nanocompósito Polimérico de Nanotubo de Carbono Aplicados como Material Absorvedor de Ondas Eletromagnéticas, Medidos na Faixa de Frequência da Banda X e Banda K. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - Materiais Compósitos, 2018.

SILVA, V. A.; MALERE, C. P. R.; DONATI, B. F.; ERAS, N. F.; GOMES, N. A.; CHO, L. Y. Avaliação Eletromagnética da Blenda Polímero Condutor Epóxi/PPi e Blenda de Nanocompósito de Polímero Condutor e Argila Caulinita Epóxi/PPi/Caulinita aplicados

como absorvedores de radiação Eletromagnética (MARE). In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - Materiais Compósitos, 2018.

2. 16º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol

Autores: MALERE, C. P. R.; DONATI, B.; ERAS, N.; SILVA, V. A.; LONA, L. M. F.

Título: Polypyrrole and Kaolinite Nanocomposite as a Potential Absorber in X band.

8.3 ARTIGOS PUBLICADOS

1. Revista Journal Applied Polymer Science – JAPS

Autores: MALERE, C. P. R.; DONATI, B.; ERAS, N.; SILVA, V. A.; LONA, L. F.

Título: Eletromagnetic Evalation of Radar Absorbing Materials Based on Conducting Polyesterene and Organic-Inorganic Nanocomposite of Polystyrene/Kaolinite. Journal Applied Polymer Science, 2021.

2. Revista Univap on-line

Autores: DONATI, B. F.; CORSATO, C. M.; ERAS, N. F.; MALERE, C. P. R.; PASSOS, R. R.; RADEMAKS, B. O.; SILVA, V. A.

Título: Radar Absorbing Materials: The Studying of Functionalized Carbon Nanotubes Behavior on the Attenuation of Electromagnetic Waves in X band. Revista Univap, 2021.

