

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Departamento de Física e Química  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**LEYLA KHIRKHAH GAVARI**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE  
BORRACHA NATURAL E POLIANILINA COM FERRITA DE BÁRIO**

Ilha Solteira

2012

**LEYLA KHIRKHAH GAVARI**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA  
NATURAL E POLIANILINA COM FERRITA DE BÁRIO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

**Prof. Dr. José Antonio Malmonge**

Orientador

Ilha Solteira

2012

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

G279o Gavari, Leyla Khirkhah.  
Obtenção e caracterização de compósitos de borracha natural e polianilina com ferrita de bário / Leyla Khirkhah Gavari. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2012.  
75 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2012

Orientador: José Antônio Malmonge  
Inclui bibliografia

1. Borracha natural. 2. Borracha. 3. Polianilina. 4. Ferrita de bário. 5. Ferrita. 6. Bário. 7. Refletividade eletromagnética.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

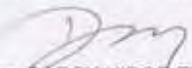
**TÍTULO:** Obtenção e caracterização de compósitos de borracha natural e polianilina com ferrita de bário

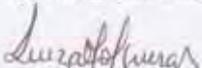
**AUTORA:** LEYLA KHEIRKHAHGAVARI

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,  
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Profa. Dra. DARCY HIROE FUJII KANDA  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Profa. Dra. LUIZA DE CASTRO FOLGUERAS  
Departamento de Divisão de Materiais (Amr) / Instituto de Aeronáutica e Espaço

Data da realização: 21 de agosto de 2012.

## **DEDICO**

O meu esposo **Mohsen Rahmani** pelo amor, compreensão e incentivo que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu pai **Mohammad Ali** e minha mãe **Soghra**, que me educaram e me possibilitaram mais essa conquista, exemplos de vida fundamentais para a minha vida pessoal e profissional pela educação e por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, eu gostaria de agradecer a Deus pela força espiritual para realização desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pela oportunidade de realizar esse trabalho, pela paciência, amizade, pelas valiosas discussões.

Aos professores do DFQ, por contribuírem na minha formação acadêmica. Em especial aos professores Fernando Rogério de Paula e Darcy H. F. Kanda, pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao meu marido, Mohsen Rahmani, por estar sempre ao meu lado e me acolher com muito carinho e amor.

Aos meus pais, Mohamadali Kheirkhah Gavri e Soghra Mohamadi, pelo amor incondicional, apoio, compreensão e dedicação durante todos os anos da minha vida.

Aos meus irmãos, Akram, Gholamreza, Zahra, Alireza e Afsaneh por me ensinar que a alegria de viver são elementos fundamentais na nossa vida e que são importantes para melhorar e motivar a vida de outras pessoas.

Ao Michael Jones da Silva, pelos conselhos, conversas e conhecimento da língua portuguesa.

A Fernanda Pereira Silva pelas dicas de português.

Aos meus amigos Michael Jones da Silva, Cícero Rafael Cena da Silva, Lilian Soares Cardoso, Alex Otávio Sanches, Ricardo Hidalgo Santim, João Carlos do Amaral Júnior, pelo carinho, amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho. Ao Técnico de laboratório Mário Junior Pinto pela assessoria quanto à metalização das amostras.

As secretárias do DFQ Rosamary Galana Gerlin (Mary) e Solange Araújo do Nascimento.

A professora Luiza de Castro Folgueras pela realização das medidas de refletividade

A todos que contribuíram direta e indiretamente com meu trabalho: funcionários da biblioteca, da sessão de pós-graduação, da UNESP e colegas em geral.

Por fim agradeço CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Compósito de Borracha Natural e polianilina dopada com o ácido dodecilbenzenosulfônico foram obtidos por meio da polimerização *in situ* da anilina no látex de borracha natural, utilizando o persulfato de amônio como oxidante. Compósitos foram obtidos a partir de diferentes razões em massa de Borracha Natural/Anilina (BN/AN variando de 4 a 19) e caracterizados pelo método de duas e quatro pontas, espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis-NIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A condutividade do compósito aumentou com a diminuição da razão BN/AN alcançando a ordem de  $10^{-2}$  S/cm (BN/AN = 4), na qual é cerca de 10 ordens de grandeza maior do que a condutividade elétrica da borracha natural. Os espectros na região UV-Vis-NIR, demonstraram que a polianilina se encontra no estado de oxidação sal esmeraldina. Os difratogramas de raios-X mostraram que a polianilina sintetizada no meio látex apresenta planos cristalinos semelhantes às amostras sintetizadas em meio aquoso. Nas micrografias de MEV observou-se que a PANi-DBSA apresenta morfologia globular com boa dispersão na matriz BN, sendo a maioria com tamanho menores que 200 nm. A transição vítrea da borracha não foi alterada com o conteúdo de PANi observado nas análises de DSC. Os compósitos ternários de borracha natural com polianilina-DBSA e ferrita de bário foram também obtidos via da polimerização *in situ* da anilina, em meio látex de borracha natural contendo as partículas de ferrita de bário. Um expressivo aumento na absorção de energia eletromagnética no intervalo de 8 à 12 GHz, foi observada com a medida que a quantidade de ferrita foi aumentada na matriz. Para o compósito com a razão BN/AN = 12, a medida de refletividade máxima foi de -8 dB o que corresponde a 84% de energia absorvida da onda eletromagnética. Com a adição de 20% em massa de ferrita de bário em relação a borracha, para o mesmo compósito, a refletividade máximo aumentou para -18,5 dB, correspondendo a 98% de energia atenuada.

**Palavras-chaves:** Borracha natural. Polianilina. Ferrita de bário. Refletividade eletromagnética.

## ABSTRACT

Composites of Natural Rubber with Polyaniline doped with dodecylbenzenesulphonic acid, were obtained by *in situ* polymerization of aniline in natural rubber latex medium using ammonium peroxydisulfate -  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  - as oxidant. The composites were obtained for different mass ratio of Natural Rubber/Aniline (NR/AN) in the range of NR/AN = 4 to 19 and characterized by four and two probe electrical conductivity, ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy (UV-Vis-NIR), differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The electrical conductivity increase as NR/AN ratio decrease, reaching around  $10^{-2}$  S/cm (NR/AN = 4) which is  $10^{12}$  of magnitude higher than pure natural rubber. UV-Vis-NIR spectrum showed that polyaniline synthesized in latex medium is in its emeraldine salt form. The X-ray pattern showed that the polyaniline synthesized in latex medium has the same crystal planes of the synthesized in an aqueous medium. The scanning electron microscopy micrograph showed globular morphology of PANi-DBSA phase, uniformly distributed in the NR matrix with size mostly smaller than 200nm. The glass transition temperature was unaffected by the PANi amount in the NR matrix according to differential scanning calorimetry thermograms. Ternary composites of NR with PANi-DBSA and Barium Ferrite were also obtained by *in situ* polymerization of aniline in latex medium containing Barium Ferrite particle. Considerable increase in the reflection loss, in the range of 8 to 12 GHz, was observed increasing the amount of Barium Ferrite in the rubber matrix. For the composite NR/AN=12 the maximum reflection loss was -8 dB which correspond to 84 % of absorbed energy. Adding 20wt% of Barium Ferrite, related to NR weight, the reflection loss rose to -18.5 dB, corresponding to 98% of attenuated energy.

**Keywords:** Natural rubber. Polyaniline. Barium ferrite. Reflection loss.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Condutividade elétrica de diversos materiais, tais como: metais, semicondutores e isolantes. ....	17
Figura 2 - Algumas aplicações dos polímeros condutores. ....	18
Figura 3 - Esquema ilustrativo das contribuições da condutividade elétrica total do polímero condutor. ....	20
Figura 4 - Estados de oxidação da PANi. ....	21
Figura 5 - Mecanismo de dopagem da PANi utilizando HCl. ....	22
Figura 6 - Condutividade da PANi em função do pH da solução aquosa de HCl. ....	23
Figura 7 - Estrutura química do (a) do ácido canforsulfônico (CSA) e (b) dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). ....	24
Figura 8 - Representação da polianilina dopada com ácido DBSA. ....	24
Figura 9 - Estrutura de monômero do isopreno. ....	25
Figura 10 - Estrutura molecular da Borracha natural. ....	25
Figura 11 - Processo de extração de látex de seringueira pelo método <i>tapping</i> . ....	27
Figura 12 - Estrutura da ferrita de bário. ....	29
Figura 13 - Coleta do látex pelo método “ <i>tapping</i> ” ....	31
Figura 14 - Solução aquosa de DBSA/Anilina após agitação. ....	32
Figura 15 - BN/AN-DBSA após a adição da solução de persulfato de amônio. ....	33
Figura 16 - Compósito após 24 horas a polimerização. ....	33
Figura 17 - O processo de lavagem e filtragem do compósito BN/PAni: a) compósito com acetona, b) segunda lavagem e c) compósito filtrado. ....	34
Figura 18 - Compósito BN/PAni após secagem. ....	34
Figura 19 - Sistema mecânico utilizado para obtenção dos compósitos na forma o filme. ....	35
Figura 20 - Fluxograma do método de obtenção do compósito BN/Pani. ....	36
Figura 21 - Dispersão das partículas de FB na solução aquosa de DBSA/Anilina. ....	37
Figura 22 - Procedimento de mistura da solução H <sub>2</sub> O/DBSA/AN/FB no látex do BN. ....	38
Figura 23 - Equipamento de DSC o modelo MDSC292 da TA instruments. ....	39
Figura 24 - Equipamento de Espectroscopia de UV-Vis. ....	40

Figura 25 - Esquema ilustrativo do método de quatro pontas utilizado nas medidas de condutividade (dc).....	41
Figura 26 - Esquema ilustrativo do método de duas pontas para medidas de condutividade. ....	42
Figura 27 - A amostra com eletrodos de ouro. ....	42
Figura 28 - Esquema simples de análise de absorção/reflexão de ondas eletromagnética por um material. ....	43
Figura 29 - Equipamento de guia de ondas usado para avaliação da absorção/reflexão eletromagnética. (a) equipamento para as medidas de refletividade, (b) dispositivo de guia de ondas, (c) prolongador de acoplador direcional ligado ao porta-amostra e (d) o porta-amostra..	44
Figura 30 - Equipamento de MEV da ZEISS modelo EVO LS 15. ....	45
Figura 31 - Termograma de DSC da (a) BN pura e (b) do compósito BN/PAni na razão BN/AN =6. ....	46
Figura 32 - DSC para BN/AN=6, 12, 19e para BN/AN= 12com 10% deferrita de bário. ....	47
Figura 33 - Micrografia de MEV da superfície fraturada da BorrachaNatural. ....	48
Figura 34 - Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da Ferrita do Bário (FB). ....	49
Figura 35 - Micrografia de MEV do compósito BN/PAni na razões (a)BN/AN=6 e (b) BN/AN= 12. ....	50
Figura 36 - Micrografia de MEV do compósito BN/PAni/FB utilizando a razão BN/AN=12 com (a) 10% e (b) 20% em massa de Ferrita de Bário. ....	51
Figura 37 - Micrografia de MEV do compósito BN/PAni/FB utilizando a razão BN/AN=12 com 10% em massa de FB. ....	52
Figura 38 - Espectro de absorbância da PAni pura e a sua estrutura com o contra íon de DBSA. ....	53
Figura 39-Espectro de absorbância das amostras do compósito BN/PAni (a) BN/AN=6 e (b) BN/AN =12. ....	53
Figura 40 - Análise comparativa do espectro de absorbância das amostras do compósito BN/PAni em diferentes nas razões BN/AN.....	54
Figura 41- Espectro de absorbância das amostras do compósito BN/PAni e BN/PAni/FB com 10% em massa de FB na razão BN/AN= 6. ....	55
Figura 42 - Padrão de difração de raios-X da FB. ....	56
Figura 43 - Difração de raios-X da PAni-DBSA.....	57

Figura 44 - Difração de raios-X da PANi dopada com DBSA. ....	57
Figura 45 - Comparação BN/PAni/FB(10%), BN/PAni e FB pura.....	58
Figura 46 - Condutividade elétrica dos compósitos em função da razão BN/AN.....	59
Figura 47 - Curvas de refletividade em função da frequência da borracha natural pura.....	62
Figura 48 - Curvas de refletividade em função da frequência da amostra BN/PAni sem ferrita de bário utilizando a razão BN/AN igual a 12. ....	62
Figura 49 - Curvas de refletividade em função da frequência da amostra BN/PAni/FB com 10 m% de ferrita de bário utilizando a razão BN/AN igual a 12.....	63
Figura 50 - Curvas de refletividade em função da frequência da amostra BN/PAni/FB com 20 w% de ferrita de bário utilizando a razão BN/AN igual a 12.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Condutividade, estabilidade e processabilidade de alguns PCIs dopados.	19
Tabela 2	Composição média do látex recém-coletado, tratado com amônia e centrifugado	27
Tabela 3	Temperatura de transição vítrea da BN pura e das amostras do compósito BN/PAni e BN/PAni/FB	47
Tabela 4	Informações da análise de DRX da amostra de FB.	61
Tabela 5	Valores da condutividade elétrica dos compósitos BN/Pani-DBSA em função da razão mássica de BN/AN para os compósitos BN/Pani-DBSA.	64
Tabela 6	Valores da condutividade elétrica dos compósitos BN/Pani-DBSA/FB para diferentes quantidade em massa (em relação a massa da borracha) de FB.	61
Tabela 7	Relação entre atenuação do sinal refletido e porcentagem de energia absorvida.	64

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1	POLIMEROS CONJUGADOS E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	17
2.2	POLIANILINA .....	20
2.3	BORRACHA NATURAL.....	25
2.3.1	<i>Estrutura e Composição.....</i>	<i>25</i>
2.3.2	<i>Látex de borracha natural.....</i>	<i>26</i>
2.4	FERRITAS E FERRITA DE BÁRIO .....	28
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS .....	30
3.2	EXPERIMENTAL .....	31
3.2.1	<i>Determinação do conteúdo da borracha seca no látex (DRC).....</i>	<i>31</i>
3.2.2	<i>Preparação do Compósito BN/PAni .....</i>	<i>32</i>
3.2.3	<i>Preparação dos compósitos BN/PAni com partículas de Ferrita de Bário (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>).....</i>	<i>37</i>
3.2.4	<i>Síntese de polianilina .....</i>	<i>38</i>
3.2.5	<i>Caracterização das amostras.....</i>	<i>39</i>
3.2.6	<i>análise por Calorimetria Exploratória Diferencial .....</i>	<i>39</i>
3.2.7	<i>Difração de Raios-X (DRX) .....</i>	<i>40</i>
3.2.8	<i>Espectros de absorção UV-Vis-NIR.....</i>	<i>40</i>
3.2.9	<i>Medidas de condutividade elétrica .....</i>	<i>41</i>
3.2.10	<i>Medidas de refletividade de radiação eletromagnética.....</i>	<i>43</i>
3.2.11	<i>Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....</i>	<i>45</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
4.1	ANÁLISE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	46
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	48
4.3	ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS-NIR.....	52
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	55
4.5	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	58
4.6	MEDIDAS ELETROMAGNÉTICAS .....	61
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACOES

m%	massa de ferrita de bário
Sólido %	A quantidade de sólidos no látex
$\sigma$	condutividade
$\lambda$	comprimento de onda
$\mu\text{m}$	micro metro
Å	angström
AMPS	poliestireno sulfônico
AN	anilina
BN	borracha natural
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	acetona
CSA	ácido canforsulfônico
$d$	espessura da amostra
DBSA	dodecilbenzeno sulfônico
$dc$	condutividade elétrica
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DRX	difração de raios X
DSC	calorimetria diferencial varredura
EB	base esmeraldina
EMI	interferência eletromagnética
ER	energia refletida
$E_i$	energia incidente
FB ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )	ferrita de bário
FT-IR	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
h	horas
HCl	ácido clorídrico
$\text{HClO}_4$	perclórico
HF	fluorídrico
$\text{H}_2\text{SO}_4$	ácidos sulfônico

I	corrente
IAE	Instituto da Aeronáutica e Espaço
$m_f$	massa final do sólido
m/v	peso por volume
mA	mili ampère
Mesa	metano sulfônico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
mL	mililitro
MP	mega pascal
NH-B-NH	amina
NH <sub>4</sub> OH	hidróxido de amônio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	persulfato de amônia
nm	nanômetro
N = Q = N	imina
NR	Natural Rubber
PAni	Polianilina
PAni-LEB	base leucoemeraldina
PAni PNB	base pernigranilina
PCI	Polímeros condutores intrínsecos
PTSA	p-tolueno-sulfônico
T	temperatura
t	tempo
Tg	temperatura de transição vítrea
UV-Vis	visível-ultravioleta
V	tensão

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais absorvedores de micro-ondas é uma tecnologia importante e vem sendo utilizada desde Segunda Guerra Mundial. Esse tipo de material é muito utilizado no setor militar, devido a sua capacidade de absorver ondas eletromagnéticas que seriam utilizadas para detecção de um alvo (GHASEMI *et al.*, 2008). No entanto, materiais absorvedores de radiação eletromagnética podem ser aplicados em diferentes áreas, como por exemplo, no revestimento de antenas de rádio transmissão em telecomunicações; em equipamentos eletrônicos e elétricos, visando à redução de interferência eletromagnética (EMI); na medicina como revestimento de marcapassos. Os materiais absorvedores de radiação eletromagnéticos podem ser classificados em: materiais magnéticos, dielétricos e híbridos (TING *et al.*, 2012).

Um dos primeiros materiais utilizados para atenuação de radiação eletromagnética foram as ferritas magnéticas com estrutura espinélio, esses materiais tiveram excelentes resultados e aplicações para faixa de frequência em MHz (GHASEMI *et al.*, 2008). Uma das primeiras investigações das propriedades de absorção desse tipo de material foi realizada por Snoek (1948), que estudou matérias com propriedades na faixa de frequência em MHz. Contudo, com o desenvolvimento e a evolução de tecnologias, na área da comunicação, tem sido necessário o desenvolvimento de materiais que absorvam na faixa de frequência de GHz (micro-ondas) (GHASEMI *et al.*, 2008).

As ferritas com estrutura hexagonal, também conhecida como estrutura tipo M, têm chamado a atenção na área de materiais absorvedores, decorrentes das suas excelentes propriedades magnéticas e dielétricas na faixa de frequência de micro-ondas. A ferrita de bário (FB) ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), uma das ferritas mais estudada, tem atualmente atraído grande interesse da comunidade científica, devido seu grande potencial em aplicações tecnológicas, podendo ser aplicada como materiais magnéticos permanentes, meios de gravação magnética e absorvedores de micro-ondas. A ferrita de bário apresenta elevada estabilidade, excelente resposta a alta frequência, temperatura alta de Curie, boa anisotropia magneto cristalino, magnetização elevada e excelente estabilidade química (JIANG *et al.*, 2009; TING; WU, 2010).

Ghasemi *et al.* (2006) investigando o comportamento de absorção micro-ondas de ferritas de bário, observou que este material possui excelente propriedade de absorção acima de 15 GHz com refletividade superior a -25 dB.

Outros materiais que também têm chamado a atenção na área de absorvedores de radiação eletromagnética são os materiais a base de carbono (por exemplo, nanotubo de carbono) e de polímeros condutores, devido sua leveza, baixo custo de produção, excelentes propriedades elétrica etc. (DING *et al.*, 2003; SUDHA *et al.*, 2010). Dentre os polímeros condutores, a PANi tem sido a mais estudada nas últimas décadas, por apresentar boas propriedades elétricas, ópticas, síntese barata e de fácil obtenção, além de aplicações em diferentes áreas como de sensores, capacitores, absorção de micro-ondas, baterias, etc. (TING; WU, 2010). Porém a aplicação de polímeros condutores, principalmente da PANi, apresenta limitações na absorção de micro-ondas, pois esse tipo de material exibe apenas perda dielétrica (TING *et al.*, 2012).

A solução para esse problema é a obtenção de compósito híbrido, que combina as propriedades magnéticas das partículas magnéticas e propriedade condutoras dos polímeros condutores. Essa metodologia já vem sendo usada há algum tempo e resultados satisfatórios têm sido obtidos (LI *et al.*, 2008; TING; WU, 2010; YANG *et al.*, 2011). Ting e Wu (2010) estudando as propriedades de absorção de compósito de polianilina/ferrita de bário observou que esse material possui grande potencial de aplicação como absorvedores de micro-ondas. Os autores obtiveram valor de refletividade superior a -12 dB para uma ampla faixa de frequência de micro-ondas. A combinação da fase condutora advindas dos polímeros condutores, juntamente com a fase magnética proveniente das ferritas possibilita uma melhora significativa nas propriedades de absorção eletromagnéticas desses materiais híbridos, isto é, esses compósitos são melhores absorvedores, pois possuem tanto perda dielétrica, quanto perda magnética que são fatores importantes quando a radiação eletromagnética interage com meio (OHLAN *et al.*, 2008).

Ainda nessa mesma linha de pesquisa, tem sido comum a dispersão de ferritas e polímeros condutores em matrizes poliméricas isolantes, decorrente das pobres propriedades mecânicas desses materiais (SUDHA *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2011). A confecção de compósitos absorvedores por meio da adição de ferrita e polianilina visa obter novos materiais com propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas superiores aos materiais convencionais. Ademais, a incorporação dos componentes magnéticos e condutores em polímeros isolantes apresentam novas possibilidades de uso.

Na literatura alguns trabalhos têm demonstrado o potencial de absorção eletromagnética de compósitos ferrita magnética/polianilina disperso em matrizes poliméricas (AKŞIT *et al.*, 2009; TING; WU, 2010; YANG *et al.*, 2011). Também foram encontrados trabalhos que utilizam matrizes a base de borracha (borracha natural e silicone e outros materiais) com partículas magnéticas dispersas no meio (ZOU *et al.*, 2011). Entretanto, nenhum trabalho tem sido encontrado de compósito baseado em matrizes de borracha natural (BN) misturado com partículas magnéticas e polianilina.

### **1.1- OBJETIVO DO TRABALHO**

O presente trabalho tem como objetivo:

Obter compósitos poliméricos de borracha natural com polianilina (BN/PAni) e de borracha natural com polianilina e ferrita de bário (BN/PAni/FB) via polimerização “*in situ*” da anilina (AN) na presença do látex de borracha natural e do látex de BN com FB dispersa.

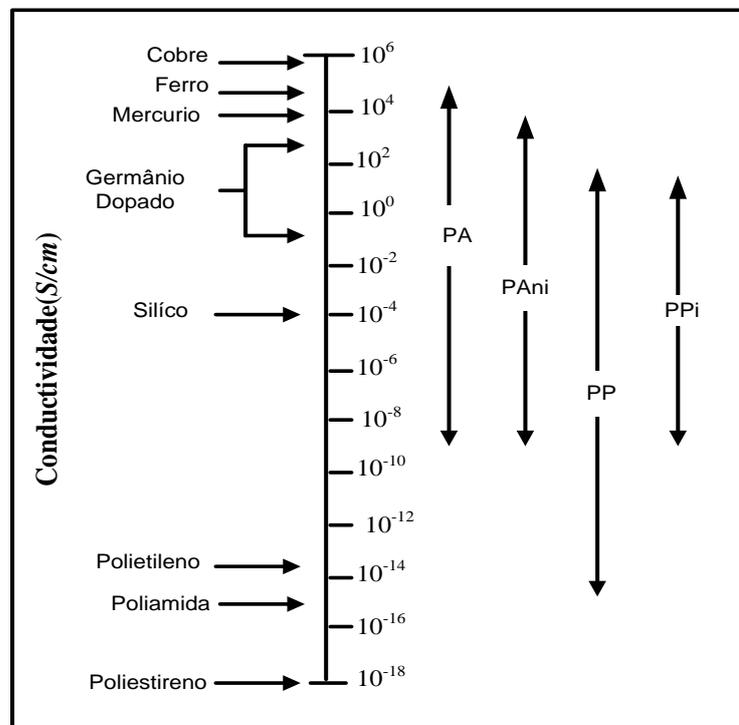
Avaliar suas propriedades elétricas, morfológicas e de absorção de radiação eletromagnéticas na faixa de micro-ondas (8 GHz a 12 GHz).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os materiais podem ser classificados em termos de sua resistividade elétrica em três classes, sendo elas: isolante, semicondutor e metal. Os isolantes são materiais com resistividade elevada e, geralmente, com ordem de grandeza superior a  $10^{10} \Omega\text{cm}$ , enquanto que no outro extremo estão os metais cuja resistividade elétrica é relativamente pequena ( $10^{-5} \Omega\text{cm}$ ). A classe de materiais com resistividade elétrica intermediária aos materiais condutores e isolantes é conhecida como semicondutores. Esses materiais possuem resistividade com ordem de grandeza entre  $10^5$ - $10^{-1} \Omega\text{cm}$  (ROTH, 1995). A Figura 1 ilustra uma tabela adaptada do trabalho de Daltamir *et al.* (2000) que mostra a condutividade elétrica de vários materiais.

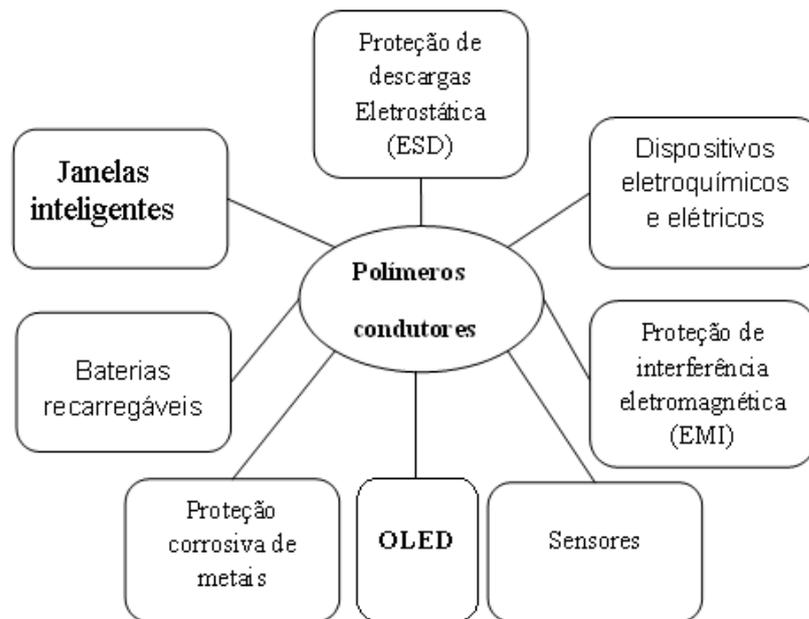
**Figura 1-** Condutividade elétrica de diversos materiais, tais como: metais, semicondutores e isolantes.



Fonte: Daltamir *et al.* (2000).

Na classe materiais semicondutores, uma grande variedade de materiais pode ser destacada, entre eles os mais conhecidos são o silício e o germânio. No entanto, os polímeros condutores de eletricidade intrínseca (PCIs) também têm se destacados. Esses PCIs são denominados de polímeros conjugados e tem condutividade elétrica muito baixa em seu estado “não dopado”, comportando-se como um isolante. No entanto, devido às suas moléculas orgânicas, há diferentes maneiras para introduzir cargas nesse material e alterar completamente suas propriedades elétricas. A dopagem refere-se às reações químicas de oxidação e redução, conferindo ao polímero a formação de um novo estado eletrônico alterando principalmente a sua propriedade elétrica, óptica e de processamento. Na Tabela 1 estão listados alguns dos polímeros condutores segundo a sua a estabilidade, condutividade e capacidade de processamento (BHADRA *et al.*, 2009). A Figura 2 ilustra algumas aplicações dos polímeros condutores.

**Figura 2** - Algumas aplicações dos polímeros condutores.



Fonte: Aksit *et al.* (2009) e Singh *et al.* (2010).

Polímeros condutores apresentam boas propriedades elétricas, entretanto no que se dizem respeito as suas propriedade mecânica eles são muito pobres. Porém, soluções simples, como por exemplo, a mistura de polímeros condutores com polímeros isolantes com o intuito de formar uma blenda tem sido uma excelente opção.

**Tabela 1** - Condutividade, estabilidade e processabilidade de alguns PCIs dopados.

Polímero	Condutividade (S/cm)	Estabilidade	Processabilidade
Poliacetileno	$10^3-10^5$	Pobre	Limitada
Polifenileno	1000	Pobre	Limitada
Poli (fenileno vinileno)	1000	Pobre	Limitada
Poli(sulfeto fenileno)	100	Pobre	Excelente
Polipirrol	100	Boa	Boa
Politiofeno	100	Boa	Excelente
Polianilina	10	Boa	Boa

Fonte: Bhadra *et al.* (2009).

Nos materiais semicondutores convencionais, o processo de condução é bastante conhecido, contudo no que se diz a respeito dos polímeros condutores o processo de condução é complexo, devido esses materiais possuírem estrutura bastante desordenada.

Nos PCIs a condutividade elétrica ocorre em três formas principais, sendo elas: intra-cadeia ( $\sigma_B$ ), inter-cadeias ( $\sigma_H$ ) e inter-domínio ( $\sigma_T$ ), onde a condutividade total ( $\sigma_{dc}$ ) é a soma de todas as contribuições, dado pela equação (1):

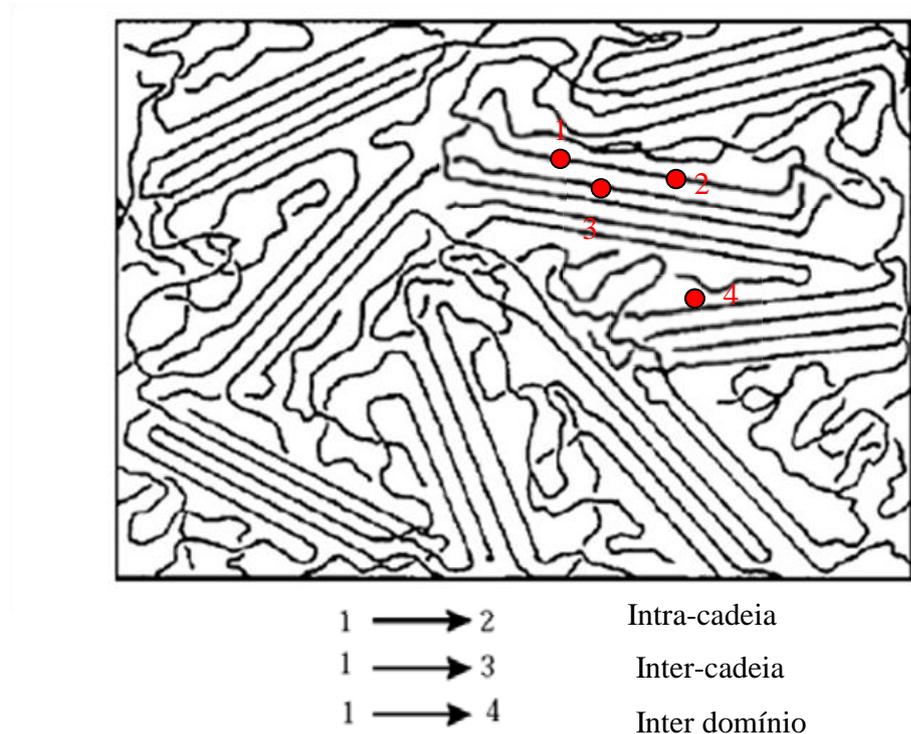
$$\sigma_{dc} = \sigma_B + \sigma_H + \sigma_T \quad (1)$$

Os três principais processos de condução pode ser mais bem compreendido a partir Figura 3. No processo de condução inter-cadeia, os portadores de carga deslocam via saltos (*hopping*) entre estados localizados de moléculas diferentes. Esse processo de condução é muito dependente da temperatura e pode ser expressa pelo modelo de condução de banda. O processo intra-cadeia ocorre por meio de saltos de portadores de carga entre estados localizado na mesma molécula do polímero, esse processo é menos influenciado pela a temperatura uma vez que os estados localizados (níveis de energia) estão mais próximos, sendo necessária pouca energia para o portador de carga saltar. O processo de condução inter-domínio (altamente dopado), pode ocorrer por meio da condução dos portadores de cargas de dois modos; via tunelamento e saltos (*hopping*). No entanto, para que ocorra o processo de condução via tunelamento a largura da barreira de potencial deve ser  $\geq 20$  nm (ANNIS *et al.*, 1992).

Fatores como a distância entre as cadeias alinhamento e cristalinidade pode influenciar a condutividade elétrica. Quanto menor for à distância entre cadeias e maior for a cristalinidade e alinhamento maior será a condutividade (YILMAZ, 2007). A condutividade elétrica também

depende de fatores como a densidade dos portadores de cargas, da velocidade do portador de carga e da temperatura que a amostra é submetida (BELEÑO, 2007).

**Figura 3** - Esquema ilustrativo das contribuições da condutividade elétrica total do polímero condutor.



Fonte: Bhadra *et al.*, (2009).

## 2.2 POLIANILINA

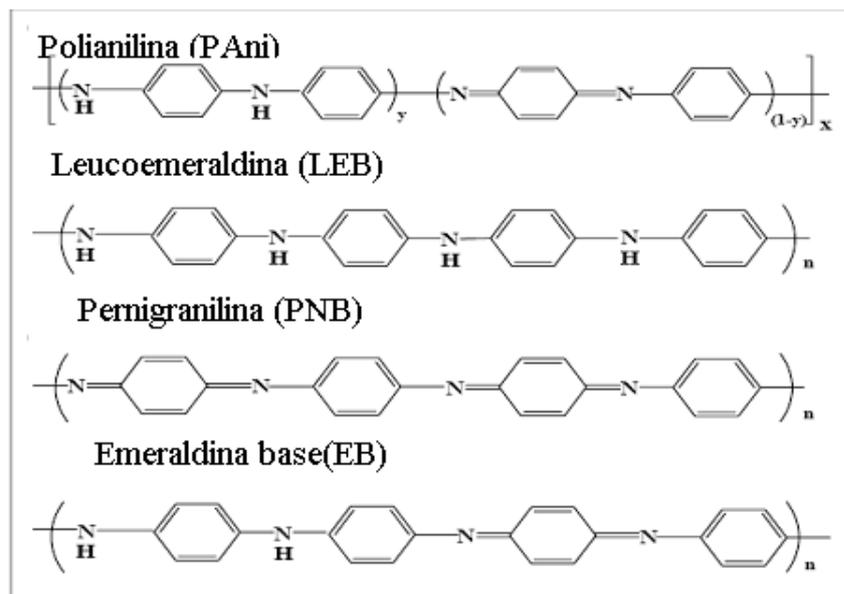
A polianilina (PAni) é um polímero condutor que tem recebido muita atenção devido as suas propriedades elétricas, ópticas, térmicas e químicas. Além disso, a PAni apresenta boa estabilidade química em condições ambientes, fácil de ser sintetizada e baixo custo de síntese (HEEGER, 2001; HAN *et al.*, 2002; AKŞIT *et al.*, 2009).

A polianilina é um típico fenileno com grupo -NH- quimicamente flexível na cadeia do polímero, ligadas a anéis fenilo em ambos os lados. Polianilina representa uma classe de

macromoléculas cuja condutividade elétrica pode ser mudada de um isolante para um condutor através da protonação do nitrogênio amina. A principal diferença entre a PANi e outros polímeros condutores é a presença de um átomo de nitrogênio amina entre os anéis fenólicos. A presença desse átomo na cadeia polimérica confere um processo de oxidação diferentes dos outros polímeros (MARTIN, 2008).

A PANi pode apresentar diferentes estados de oxidação sendo as principais: a leucoemeraldina, esmeraldina e a pernigranilina. A letra  $y$  e a fórmula  $(1-y)$ , observada na Figura 4, corresponde à fração das unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente, no qual o valor de  $y$  varia entre 0 e 1. Quando o valor de  $y$  for igual a 1, a PANi está no estado completamente reduzido e é denominada base leucoemeraldina (LEB) (todos os átomos de nitrogênio são amina [-NH-B-NH-], onde B representa a unidade benzenóide). Para  $y = 0$ , a PANi está no estado base pernigranilina (PNB) que é totalmente oxidada (todos os átomos de nitrogênio são imina [-N = Q = N-], onde Q representa o anel quinoide). A base esmeraldina (EB), a mais estável de todas as estruturas químicas da PANi, somente surge quando  $1-y = 0,5$ , ou seja, a forma mais estável é 50% oxidado e 50% reduzido, sendo compostas de uma sequência alternada de duas unidades benzênicas e uma unidade quinoide, como apresentado na Figura 4.

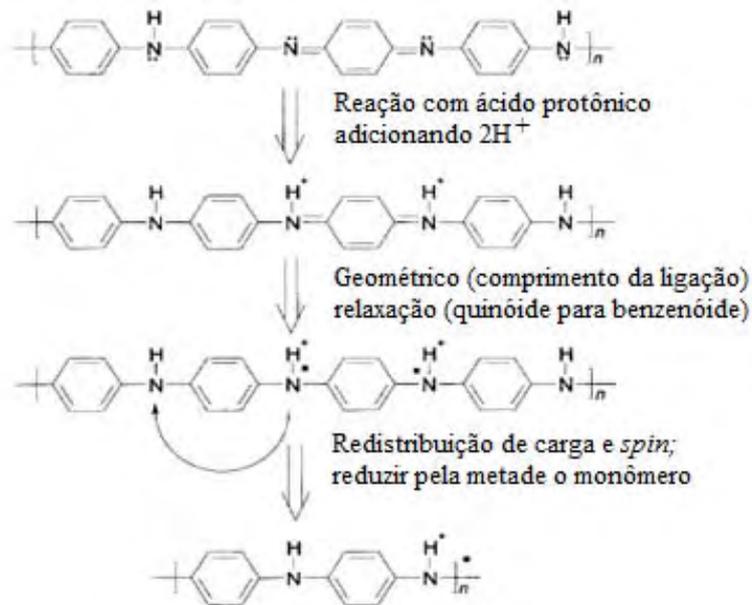
**Figura 4** - Estados de oxidação da PANi.



Fonte: Nee (2005a).

No estado EB a PANi possui uma cor azul escura e seu espectro de absorção na região UV-visível tem duas bandas de absorção bem característica, uma em 320 nm (3,87 eV) atribuída à transição  $\pi$ - $\pi^*$  de anéis benzênicos e o segundo em torno de 620 nm (2,0 eV) devido a transição de excitação molecular que está relacionada com a transferência de carga a partir dos anéis benzênicos para os anéis quinóides (MACDIARMID, 2001). O processo de dopagem protônica ocorre quando a PANi entra em contato com um ácido, como ilustrado na Figura 5.

**Figura 5** - Mecanismo de dopagem da PANi utilizando HCl.



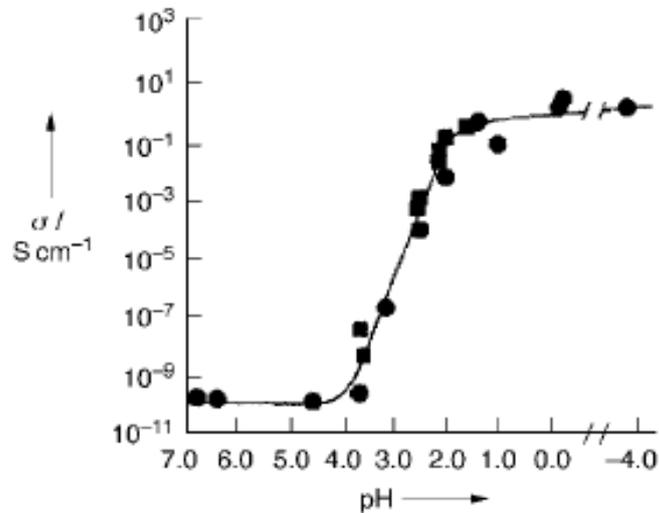
Fonte: Nee (2005a).

Na dopagem via ácido protônico, como por exemplo, utilizado solução de HCl, a PANi na forma base esmeraldina é convertida sal esmeraldina pela protonação dos átomos de nitrogênio imina gerado os polarons. Como apresentado na Figura 6, a condutividade elétrica da PANi depende do pH da solução aquosa na qual é dispersa, podendo sua condutividade ter um aumento entre 9 a 10 ordem de grandeza maior que a PANi(EB) (HOSSEINI *et al.* 2011).

Na preparação da PANi dopada, utiliza normalmente o ácido clorídrico (HCl). Contudo, outros ácidos também têm sido utilizados, entre eles o ácido sulfônico ( $H_2SO_4$ ), fluorídrico (HF), perclórico ( $HClO_4$ ), fórmico, acético, acrílico etc. Outra classe de ácidos bastante utilizando são os ácidos orgânicos como o dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido

canforsulfônico (CSA), metano sulfônico (Mesa), p-tolueno-sulfônico (PTSA), poliestireno sulfônico (AMPS).

**Figura 6** - Condutividade da PANi em função do pH da solução aquosa de HCl.

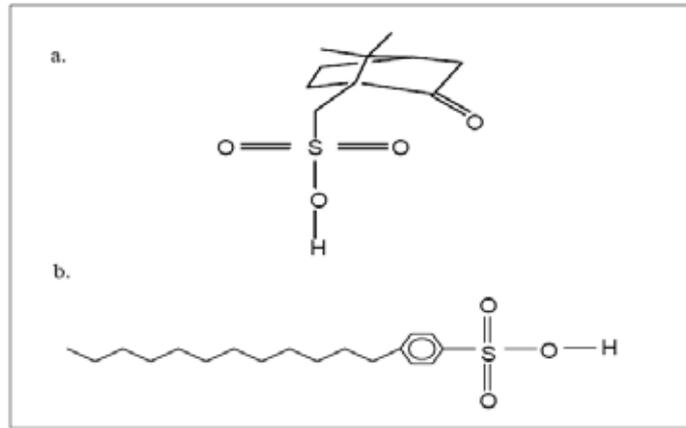


Fonte: Macdiarmid (2001).

Os ácidos orgânicos sulfônicos, como por exemplo, o DBSA e CSA (Figura 7), têm longas cadeias, o que aumenta a separação entre as cadeias do polímero condutor e desta forma facilita a penetração de moléculas de solvente, melhorando sua solubilidade (GANDHI, 2009; HAN *et al.*, 2005). Além disso, esses ácidos orgânicos sulfônicos agem como plastificantes melhorando a compatibilidade da polianilina com outros polímeros isolantes na formação de blends.

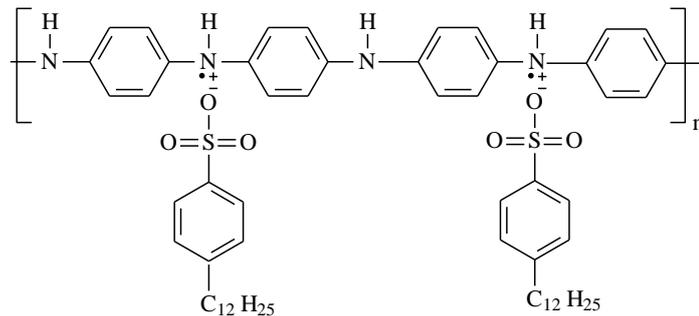
A dopagem da polianilina é um processo reversível. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) resulta na formação de defeitos na cadeia (polarons). O espectro da polianilina dopada apresenta bandas de absorção em 325 nm atribuídas à transição  $\pi$ - $\pi^*$  dos anéis benzenóides e, em 439 nm e acima de 780 nm correspondentes às bandas de excitação eletrônica das bandas de polarônicas formados pela protonação (MACDIARMID *et al.*, 1987; WAN, 1992). No estado dopado a polianilina apresenta a cor verde escuro e sua estrutura química pode ser representada como mostrado na Figura 8 quando dopada com DBSA.

**Figura 7** - Estrutura química do (a) do ácido canforsulfônico (CSA) e (b) dodecilbenzeno sulfônico (DBSA).



Fonte: Nee (2005b).

**Figura 8** - Representação da polianilina dopada com ácido DBSA.



Fonte : Galiani *et al.* (2007).

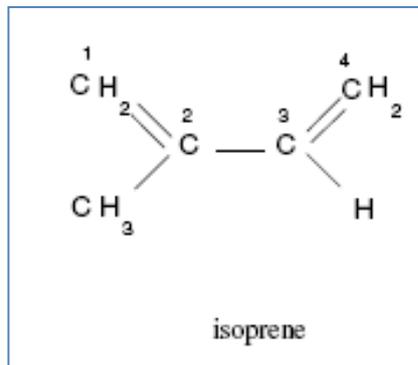
O filme autossustentável da polianilina é muito frágil principalmente no estado dopado, limitando assim a sua utilização em algumas aplicações tecnológicas. Um caminho para minimizar esta deficiência é a preparação de misturas envolvendo polímeros com boa propriedade mecânicas e a polianilina, obtendo assim uma blenda. A polimerização *in situ* da anilina na presença da matriz isolante é um método interessante porque ele contorna o problema da baixa solubilidade da polianilina obtendo filmes com condutividade elétrica que pode variar desde  $10^{-10}$  S/cm até a  $10^1$  S/cm com boa propriedade mecânica.

## 2.3 BORRACHA NATURAL

### 2.3.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

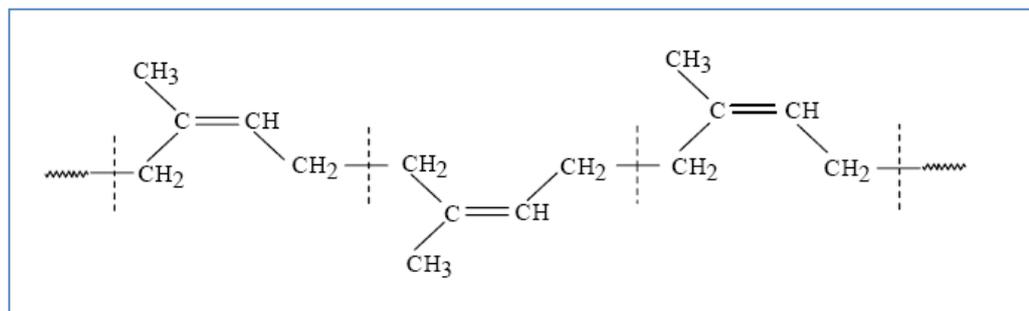
A borracha natural (BN) extraída do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) é um polímero de alto peso molecular formada por cadeias lineares longas com unidades repetitivas tipo isoprênica, conhecido como poli-isopreno (WOLF, 2009). O poli-isopreno natural pode existir em duas formas, sendo elas, a cis-1,4-poli-isopreno e a trans-1,4-poli-isopreno. Contudo, a estrutura química da borracha natural encontrada no látex da seringueira possui estrutura cis-1,4-poli-isopreno. Na Figura 9 e na Figura 10 é apresentada a estrutura da BN que corresponde a unidades monoméricas dispostas na combinação de cabeça-cauda (RIPPEL; GALEMBECK, 2009).

**Figura 9** - Estrutura de monômero do isopreno.



Fonte: Wolf (2009).

**Figura 10** - Estrutura molecular da Borracha natural.



Fonte: Rippel (2006).

A propriedade mecânica da borracha é bastante melhorada quando ela é vulcanizada. O agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre, podendo também ser utilizado o Selênio, Telúrio, Monocloreto de enxofre, Dissulfeto de Tiurama e alguns Alquifenolsulfetos. É comum também utilizarem no processo alguns ingredientes como os aceleradores e ativadores, os quais consistem em reduzir o tempo e a temperatura necessários para obter uma borracha com as propriedades físicas desejadas (AKIBA; HASHIM, 1997). A indústria de borracha também utiliza cargas (materiais orgânico e/ou inorgânico) como a sílica, negro de fumo, carbonato de cálcio, argila entre outros. Algumas dessas cargas são utilizadas como reforço para melhorar algumas características como a resistência á tração, ao rasgo e á abrasão, aumentar o módulo de elasticidade, enquanto outras são utilizadas apenas para preenchimento baixando o custo de produção.

### 2.3.2 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

O látex da borracha natural extraído da seringueira é um líquido branco de aspecto leitoso. O processo de extração do látex é realizando via circuncisão da árvore de seringueira e comumente conhecido como "*tapping*" (Figura 11). O látex é coletado dentro de potes plásticos e tratado quimicamente, utilizando normalmente amônia para evitar a ação bacteriana e a coagulação.

O látex é um sistema coloidal formado por partículas de borracha que se encontram dispersas em um meio aquoso. Nesse sistema é encontrado cerca de 3-5% m/v de substâncias “não borracha” tais como: aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucléicos, lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos (Tabela 2).

A maioria destas substâncias é extraída por centrifugação a alta velocidade (ENG; TANAKA, 1993; PERRELLA; GASPARI, 2002), permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero. O teor de borracha seca na seringueira está entre 30 e 45% que depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo, etc. (RAO *et al.*, 1998).

**Figura 11** - Processo de extração de látex de seringueira pelo método *tapping*.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As partículas de borracha são envolvidas por uma casca interna de fosfolípidios e outra externa de proteínas, que confere carga negativa a partícula. O diâmetro destas partículas varia de 5,0 a 3.000 nm, sendo que a maioria delas está na faixa de 100 nm (RIPPEL, 2005). Para evitar a coagulação do látex, geralmente utiliza-se como estabilizador a amônia que em alta concentração no látex ( $\text{pH} > 8$  da solução) que atua também como um bactericida.

**Tabela 2-** Composição média do látex recém-coletado, tratado com amônia e centrifugado.

Constituinte	Látex de BN	Amônia e centrifugado
	Proporção (% em massa)	Proporção (% em massa no látex)
Borracha	25-45	59,7
Carboidratos	1-2	0,2
Lipídeos	0,4-1,1 neutros 0,5-0,6 polares	2,0
Proteínas	1-1,8	1,0
Aminoácidos, amins etc.	0,4	0,4
Inorgânicos	0,4-0,6	0,4
Água	49-71	36,0
Amônia	-	0,7

Fonte: Rippel (2005).

## 2.4 FERRITAS E FERRITA DE BÁRIO

As Ferritas são materiais ferromagnéticos contendo essencialmente óxidos de ferro, juntamente com outros óxidos como: o óxido de bário, estrôncio, manganês, níquel, zinco, lítio e cádmio. Esses materiais são excelentes por serem utilizados para criação de dispositivo, núcleos de indutores, dispositivos de memória e também para a aplicação de proteção contra interferência eletromagnética na faixa de micro-ondas.

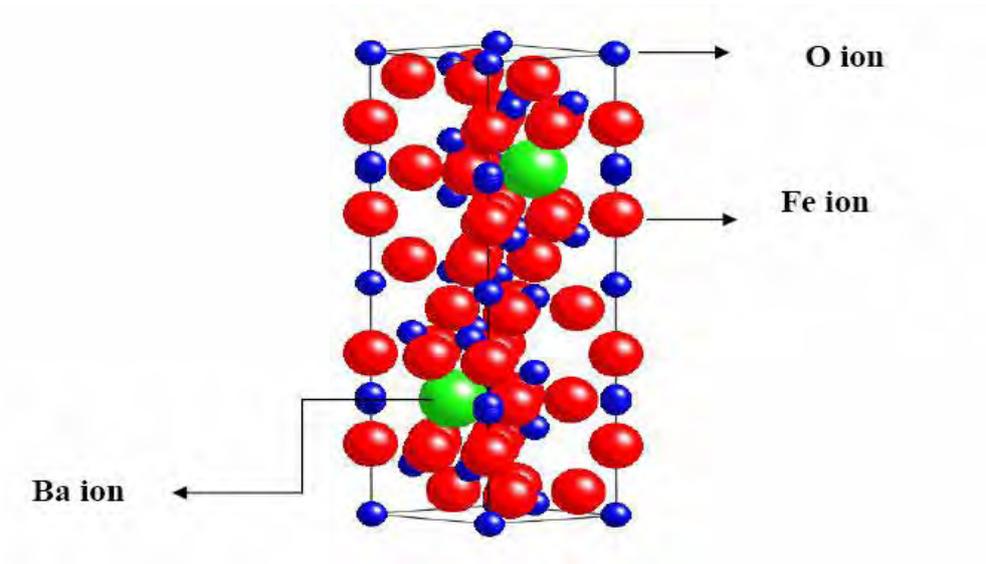
Embora a magnetização de saturação das ferritas seja menor do que das ligas ferromagnéticas, elas têm vantagem de aplicabilidade em frequências mais elevadas, preço mais baixo e uma maior resistência elétrica. As ferritas correspondem aos materiais magnéticos mais úteis já descobertos, porque elas não são caras, são estáveis e possuem ampla gama de aplicações tecnológicas. Portanto, elas ainda são amplamente usadas sempre que o custo de produção é uma consideração importante sobre o desempenho magnético, embora tenham menos força magnética que os ímãs de terra rara (PULLAR, 2012) .

As Ferritas são classificadas em dois grupos de acordo com seu comportamento magnético, sendo eles: moles (soft) e duros (hard). As ferritas são normalmente preparadas por meio da técnica de obtenção de materiais cerâmicos, além disso, dependendo da simetria dos cristais, elas podem possuir estrutura cúbica, hexagonal ou ortorrômbica (KANTIYONG, 2009).

As ferritas duras tem uma estrutura hexagonal e podem ser classificadas como ferritas do tipo M, W, Y e Z (PULLAR, 2012). A ferrita de bário é da família tipo M cuja sua fórmula química é  $BaFe_{12}O_{19}$  e sua propriedade magnética esta intrinsecamente vinculada à sua estrutura cristalina (Figura 12).

A Ferrita de Bário possui anisotropia magneto cristalina, isto é, a magnetização induzida tem orientação preferencial dentro da estrutura do cristal, possuindo as seguintes características: maior densidade específica ( $5,28 \text{ g/cm}^3$ ), massa molar de 1112 g, condutividade da ordem de  $10^{-8} \text{ S/cm}$ , magnetização uniaxial em temperatura ambiente, temperatura de fusão e de Curie próximo de  $1338 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $452 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente (PULLAR, 2012). A ferrita de bário possui também excelente estabilidade química, resistência à corrosão, boa resposta na faixa de microondas e é um produto barato quando comparado às demais ferritas (JIANG *et al.*, 2009; TING; WU, 2010).

**Figura 12** - Estrutura da ferrita de bário.



Fonte: Kantiyong (2009).

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo, serão apresentados os materiais usados para as obtenções das amostras e os procedimentos experimentais utilizados para obtenção dos compósitos de BN/PAni, BN/PAni/FB e síntese de PAni pura. Também será apresentada uma descrição das diferentes técnicas utilizadas para a caracterização das amostras dos compósitos estudada no presente trabalho.

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados para obtenção dos compósitos os seguintes produtos:

Monômero de anilina adquirido da *Sigma-Aldrich*. O monômero foi utilizado após destilação sob vácuo dinâmico.

Os reagentes, perodissulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (oxidante) e a acetona  $((\text{CH}_3)_2\text{CO})$  adquiridos da *Marck*.

Dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na concentração de 70% em peso em 2-propanol adquirido da *Sigma-Aldrich*.

Ferrita de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) comercial na forma de pó, com o tamanho da partícula de aproximadamente  $40\mu\text{m}$ , adquirida da *Sigma-Aldrich*.

Látex de BN estabilizado em amônia. O látex utilizado neste estudo foi coletado de diferentes árvores de seringueira (*Hevea brasiliensis*), do clone RIM-600, localizada na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia (UNESP), via do processo de "tapping" (Figura 13). Após a coleta, o látex foi filtrado para remover possíveis impurezas e estabilizado em amônia usando 4,7 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para cada 100 mL de látex. Armazenou-se o látex na geladeira para uso posterior.

**Figura 13** - Coleta do látex pelo método “tapping”.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 3.2 EXPERIMENTAL

### 3.2.1 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DA BORRACHA SECA NO LÁTEX (DRC)

A quantidade de sólidos no látex em massa por volume (m/v) foi determinada por pesagem em triplicata. O procedimento adotado foi o seguinte: em três placas de pétri previamente pesadas foram derramado 2 mL de látex, e novamente pesadas. Os recipientes com látex foram levados a estufa e mantidos em temperatura de 60 °C e pesadas em diferentes tempos até obter uma massa final constante. O teor de sólidos foi determinado pela seguinte equação:

$$\text{solido\%} = \frac{100.mf}{2} \quad (2)$$

onde  $m_f$  é a massa final do sólido, isto é, é diferença entre a massa da placa de petri com a borracha ( após a secagem) e a massa da placa de petri vazia.

### 3.2.2 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO BN/PANI

Os compósitos BN/PAni foram obtidos via polimerização “*in situ*” da anilina no látex de BN na presença do DBSA que além de dopante, atua como surfactante. Em uma síntese típica, 7,6 mL de DBSA foi dissolvido em 42,64 mL de água deionizada sob agitação constante (870 rpm) por 5 minutos. Em seguida adicionou-se 2 mL de anilina na solução aquosa de DBSA, em temperatura ambiente e deixada em agitação durante 1 hora. Decorrido esse tempo, a solução aquosa de DBSA/Anilina apresentou uma aparência leitosa, como ilustrado na Figura 14.

**Figura 14** - Solução aquosa de DBSA/Anilina após agitação.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Antes de adicionar a solução aquosa de DBSA/Anilina na BN, o pH do látex foi medido e corrigido para um valor adequado. O valor do pH é um fator determinante na obtenção dos compósitos, uma vez que, após vários testes, constatou-se que a polimerização da anilina “*in situ*” no látex ocorre somente no intervalo de pH entre 9,5 e 10,0, dependendo da relação BN/anilina. Observou-se que acima do pH 10,3 a anilina não polimeriza por completo, devido ao pH final da solução ser relativamente básico. Realizando a polimerização em pH inferior a 9,5 o látex coagulou no momento em que o oxidante foi colocado, devido o pH final da solução ser muito ácido.

Com o pH do látex ajustado misturou-se a solução aquosa de DBSA/Anilina em 21,5mL de látex ( ~38% e pH ~ 10.1). Após 20 minutos o oxidante persulfato de amônia foi adicionado ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (7,01g dissolvida em 15mL de água deionizada) para dar início ao processo de polimerização. Depois da adição do oxidante, a solução apresentou uma massa viscosa homogênea de cor amarela clara, como ilustrado na Figura 15. Em seguida, o compósito foi levado ao refrigerador e mantido por 24 horas para que ocorresse a polimerização completa da anilina.

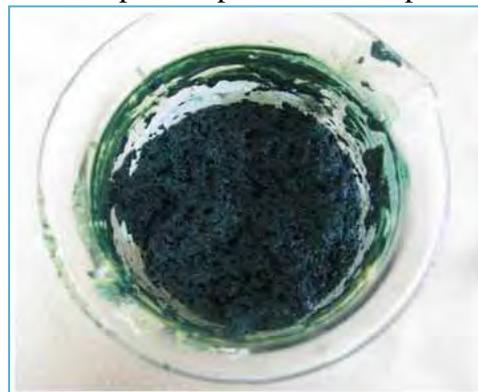
**Figura 15** - BN/AN-DBSA após a adição da solução de persulfato de amônio.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Compósito após 24 horas a polimerização no refrigerador em temperatura de aproximadamente 5°C, a amostra apresentou coloração verde, como apresentado na Figura 16.

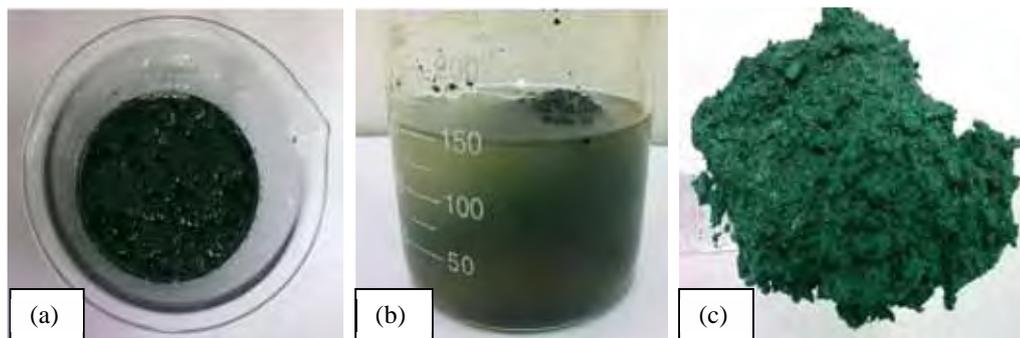
**Figura 16** - Compósito após 24 horas a polimerização.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Completada a polimerização, o compósito foi desestabilizado e lavado com acetona para remover o excesso de DBSA, de monômeros e oligômeros de anilina e persulfato de amônio remanescente. No processo de lavagem, as amostras foram adicionadas por uma hora em acetona e em seguida filtrada utilizando filtros de papel. Reproduziu esse procedimento mais 2 vezes e o resultado final está ilustrado na Figura 17.

**Figura 17** - O processo de lavagem e filtração do compósito BN/PAni: a) compósito com acetona, b) segunda lavagem e c) compósito filtrado.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Após a lavagem as amostras foram levadas á estufa para secagem a temperatura de 60 °C durante 12 horas (Figura 18).

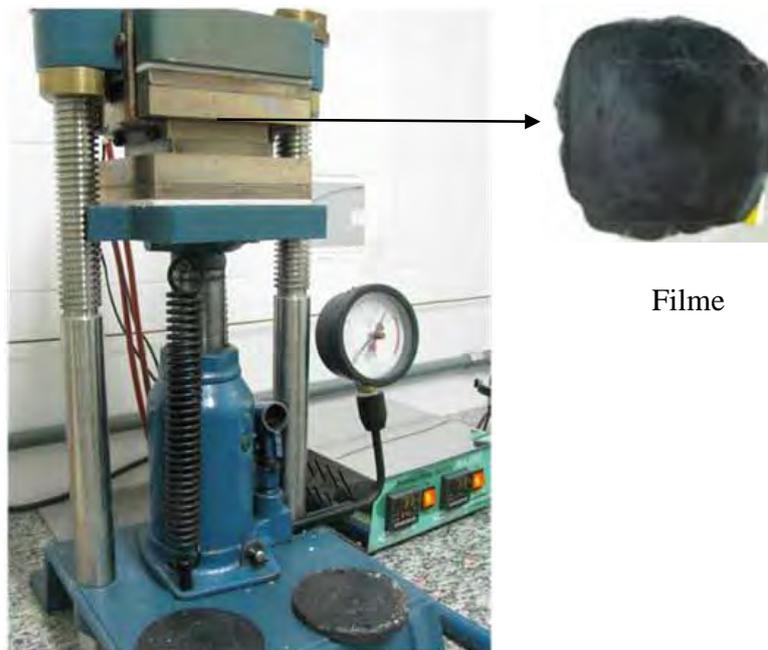
**Figura 18** - Compósito BN/PAni após secagem.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Finalizado o processo de lavagem e secagem, o compósito foi prensado mecanicamente, para obter amostras na forma de filme. Nesse procedimento, colocaram-se as amostras na prensa hidráulica, sob a pressão de 1,5 MP e temperatura de 100 °C por 15 minutos. Em seguida, as amostras foram resfriadas naturalmente até temperatura ambiente, sob mesma pressão e os filmes após a prensagem apresentaram-se como destacado na Figura 19.

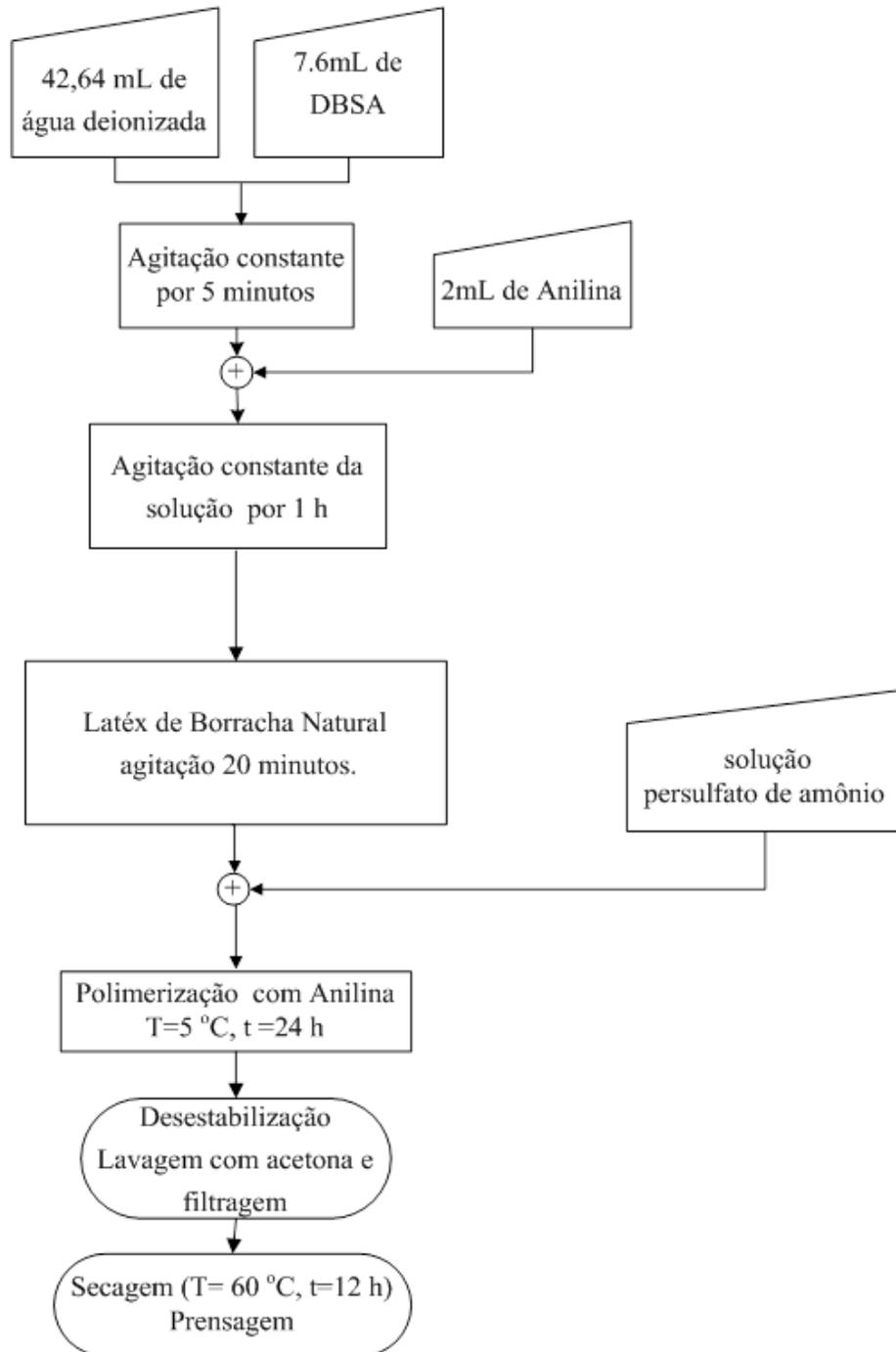
**Figura 19** - Sistema mecânico utilizado para obtenção dos compósitos na forma o filme.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O fluxograma de obtenção da síntese do compósito BN/PAni é apresentado na Figura 20. Os compósitos BN/PAni foram obtidos variando a razão molar Borracha Natural/Anilina (BN/AN), onde se manteve fixo a quantidade de anilina, oxidante, DBSA e variou-se a quantidade de BN. Logo, as razões utilizadas para a obtenção dos compósitos BN/PAni foram variadas de 4 a 19.

**Figura 20** - Fluxograma do método de obtenção do compósito BN/PAni.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 3.2.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS BN/PANI COM PARTÍCULAS DE FERRITA DE BÁRIO ( $BAFe_{12}O_{19}$ )

Os compósitos BN/PAni/FB foram obtidos utilizando as razões BN/AN=6 e BN/AN=12. As quantidades em massa de ferrita de bário utilizadas para obtenção do compósito BN/PAni/FB foram de 10, 15 e 20%. O procedimento experimental para a obtenção do compósito BN/PAni/FB foi o mesmo realizado para a obtenção do compósito BN/PAni. A diferença foi que a ferrita de bário foi dispersa na solução aquosa de DBSA/Anilina antes de a solução ser misturada no látex da BN.

A dispersão aquosa AN/DBSA/FB, com coloração cinza (Figura 21) foi adicionada no látex de BN com o pH previamente ajustado entre 9,5 a 10,3. A dispersão final de BN/DBSA/Anilina/FB é apresentada na Figura 22.

**Figura 21** - Dispersão das partículas de FB na solução aquosa de DBSA/Anilina.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O processo de polimerização foi iniciado adicionando na dispersão (BN-DBSA/Anilina/FB) 7,01 gramas persulfato de amônia dissolvido em 15 mL de água deionizada. Após o início da polimerização, o compósito foi levado ao refrigerador e mantido por 24 h em temperatura de aproximadamente 5 °C. O procedimento de lavagem, secagem e preparação dos filmes foram os mesmos adotados na obtenção do compósito BN/PAni.

**Figura 22** - Procedimento de mistura da solução H<sub>2</sub>O/DBSA/AN/FB no látex do BN.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 3.2.4 SÍNTESE DE POLIANILINA

Para obtenção da PANi, 7,6 mL de DBSA foi adicionado em um Becker com 42,64 mL de água deionizada sob agitação constante durante cerca de 5 minutos. Decorrido esse tempo, adicionou-se 2 mL de anilina na solução aquosa de DBSA sob agitação constante durante 1 h a temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado 7,01 gramas de persulfato de amônia, dissolvido a 15 mL de água deionizada, na dispersão aquosa de DBSA/anilina para iniciar a polimerização.

Após a adição de oxidante, levou-se a solução para o refrigerador mantendo-a por 24 horas sob temperatura de aproximadamente 5 °C. Decorrido esse tempo, a amostra foi desestabilizada e lavada com acetona e filtrada em papel de filtro. Esse procedimento foi realizado duas vezes. A PANi foi então colocada numa estufa a temperatura de 60 °C e deixada por 12 horas. Após a secagem, o polímero obtido na forma de grânulos foi armazenado em um vidro para posterior análise.

### 3.2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Este capítulo apresentará as técnicas utilizadas para caracterização das amostras e também a metodologia utilizada em cada técnica. As técnicas utilizadas foram: a calorimetria diferencial varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise de UV-Vis-NIR, medidas de condutividade elétrica *dc* e medidas de absorção eletromagnética.

### 3.2.6 ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que visa analisar o comportamento térmico de materiais quando submetidos a uma variação de temperatura.

Os termogramas de DSC foram obtidos utilizando um equipamento DSC modelo MDSC 292 da *TA instruments* (Figura 23). Para análises, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio hermeticamente fechada com massa aproximada de 14 mg. As medidas foram realizadas entre a faixa de temperatura -100 até 100 °C aplicando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

**Figura 23** - Equipamento de DSC o modelo MDSC292 da TA instruments.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 3.2.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Difratogramas de raios-X da polianilina e ferrita foram obtidos com as amostras na forma de pastilha. Para os compósitos as amostras se encontravam na forma de filmes. O equipamento utilizado foi da marca *Shimadzu* modelo XRD 6000, com alvo CuK $\alpha$  e radiação com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 1,54056 Å. As medidas foram realizadas utilizando voltagem de 40 kV e corrente 30 mA, no intervalo de  $2\theta$  variando 5 a 70° a passos de 0,02°.

### 3.2.8 ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS-NIR

A técnica de UV-Vis-NIR foi utilizada para investigar o estado de oxidação e de protonação da PANi pura e da PANi nos compósitos. O equipamento de absorção na região visível do espectro eletromagnético esta ilustrada na Figura 24.

**Figura 24** - Equipamento de Espectroscopia de UV-Vis.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As análises foram efetuadas no intervalo de comprimento de ondas de 300 nm a 1100 nm, utilizando o equipamento UV-Vis-NIR modelo *Varian Cary 50* (Figura 24). A amostra da PANi-DBSA pura foi dispersa em água deionizada para a realização das medidas. Os compósitos BN/PAni/FB e BN/PAni, antes da secagem, foram dissolvidos em tolueno durante 24 horas sob agitação constante e em seguida espalhado em lâmina de vidro e, então levado á estufa para

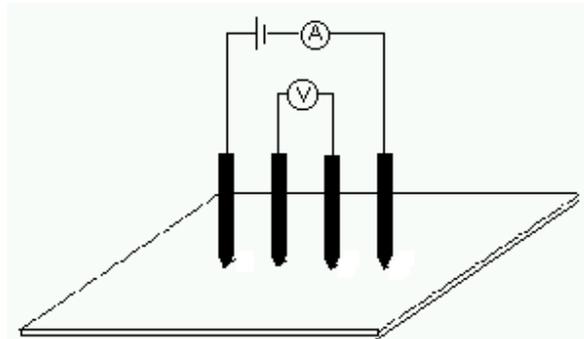
secagem por 1 hora a 60 °C. As medidas foram então realizadas no filme sobre o substrato de vidro.

### 3.2.9 Medidas de condutividade elétrica

As medições de condutividade elétrica *dc* das amostras dos compósitos BN/PAni e BN/PAni/FB foram obtidas usando os métodos de duas e quatro pontas.

A medida de quatro pontas consiste na aplicação de uma corrente nas pontas externas e como resposta é medida uma tensão nas pontas internas. A representação desse sistema está apresentada na Figura 25.

**Figura 25** - Esquema ilustrativo do método de quatro pontas utilizado nas medidas de condutividade (dc).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A condutividade elétrica *dc* utilizando o método de quatro pontas foi calculada usando a equação 3:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{0,22}{d} \quad (3)$$

onde *d* representa a espessura da amostra, o número 0,22 é uma constante que está relacionado com a largura, espessura, comprimento da amostra e a distância entre as pontas.

O método com duas pontas, também foi utilizada para a realização das medidas de condutividade elétrica. O sistema consiste em uma fonte de tensão da *Keithley* (model 236 - Source measure unit) no modo tensão-corrente, conectado numa porta-amostra fabricado pela

*Toyo Seiki*. O circuito elétrico que representa o sistema de medida de duas pontas esta ilustrada na Figura 26.

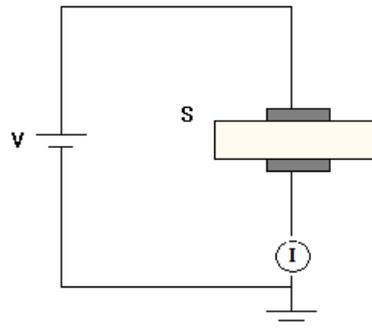
Para realização das medidas pelo método de duas pontas, as amostras foram metalizadas em ambas as faces com ouro, via evaporação sob vácuo dinâmico em aproximadamente  $10^{-6}$  Torr, utilizando uma evaporadora fabricada pela *Edwards*, modelo *AUTO 306*. A amostra com os eletrodos obtidos pelo processo de evaporação é apresentada na Figura 27.

Com os dados coletados da medida de duas pontas a condutibilidade elétrica *dc* dos compósitos foi calculada por meio da equação 4:

$$\sigma = \frac{l I}{V A} \quad (4)$$

no qual *l* é a espessura, *A* é a área metalizada na amostra, *V* a tensão aplicada e *I* a corrente medida.

**Figura 26** - Esquema ilustrativo do método de duas pontas para medidas de condutividade.



Fonte: Campoli (2001) e Martin (2008).

**Figura 27** - A amostra com eletrodos de ouro.



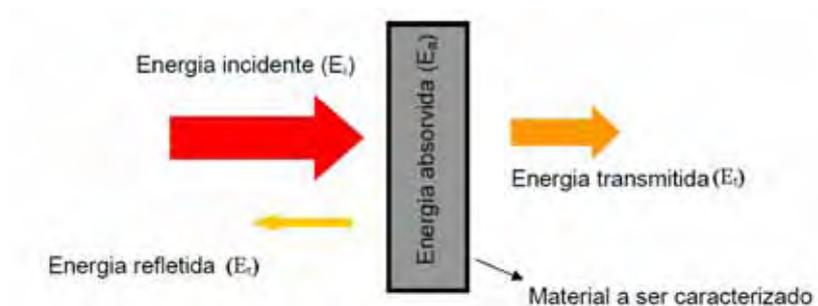
Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 3.2.10 MEDIDAS DE REFLETIVIDADE DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Ao incidir a radiação eletromagnética em um material, pode ocorrer a transmissão, a reflexão e absorção dessa radiação (Figura 28). Esses fenômenos estão relacionados com a interação da onda eletromagnética incidente com a matéria que o atravessa, e como resultado, a energia eletromagnética é convertida em energia térmica (NOHARA, 2003).

Os mecanismos são distintos quando materiais dielétricos e magnéticos são avaliados, mas o resultado final de conversão de energia é o mesmo para ambos os casos.

**Figura 28** - Esquema simples de análise de absorção/reflexão de ondas eletromagnética por um material.



Fonte: Pereira (2007).

Dentre as análises das propriedades eletromagnética, pode ser avaliado a refletividade (energia refletido) expressa em decibel, e apresentada na equação 5:

$$\text{Refletividade (dB)} = 10 \log \frac{E_R}{E_i} = 10 \log \left( \frac{W_{inc}}{W_{ref}} \right) \quad (5)$$

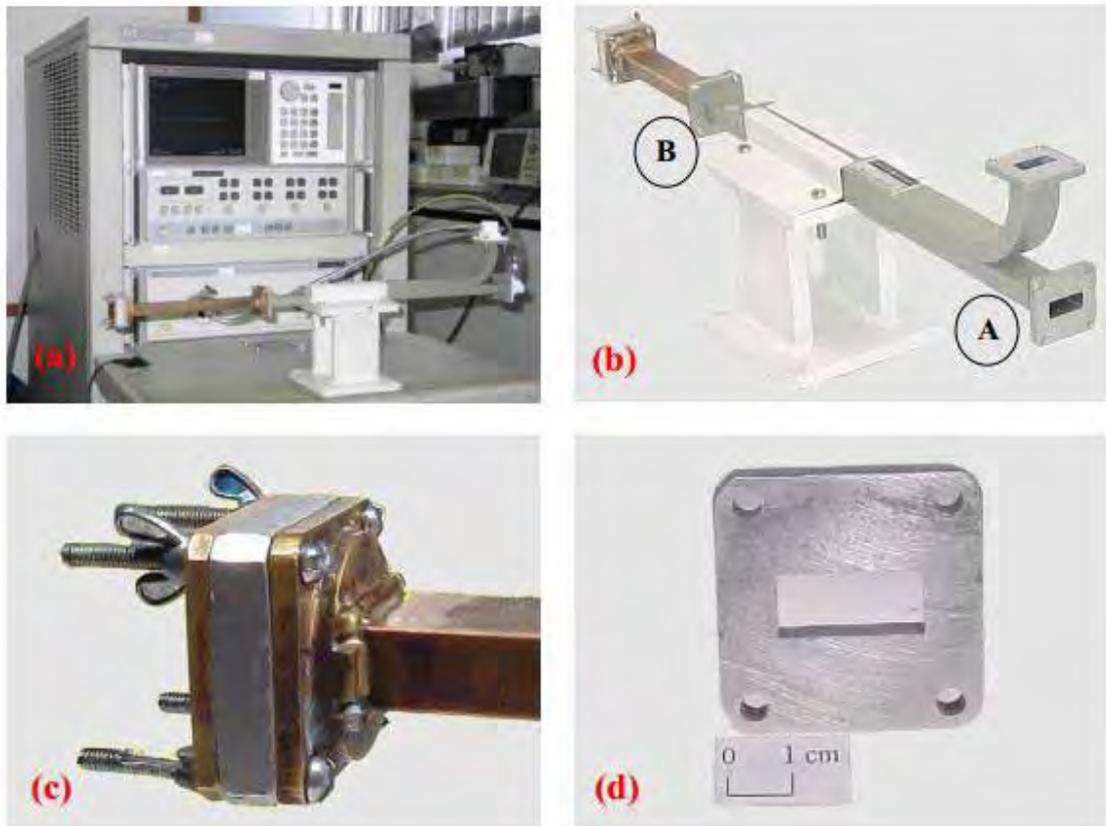
onde  $E_R$  = energia refletida,  $E_i$  = energia incidente.

A caracterização eletromagnética dos materiais processados foi realizada por medidas de refletividade/absorção da radiação incidente no material, utilizando a técnica com guia de ondas na faixa do espectro eletromagnético de 8 a 12 GHz. O guia de ondas retangular foi acoplado a um analisador de rede vetorial *agilent tecnologias* (modelo 8510 C) e um gerador de frequências sintetizado (45 MHz- 26 GHz). Os compósitos para as análises foram preparadas com dimensões de 23 mm x 12 mm para ser encaixada em suporte de medidas. O compósito foi acoplado a uma

placa de alumínio (referência) que é 100% refletor ou 0% absorvedor de modo a avaliar eficiência dos materiais (FOLGUERAS, 2005). Uma representação do aparato experimental é ilustrada na Figura 29.

As análises foram realizadas na Divisão de Materiais do Instituto da Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), em São José dos Campos-SP.

**Figura 29** - Equipamento de guia de ondas usado para avaliação da absorção/reflexão eletromagnética. (a) equipamento para as medidas de refletividade, (b) dispositivo de guia de ondas, (c) prolongador de acoplador direcional ligado ao porta-amostra e (d) o porta-amostra.



Fonte: Folgueras (2005).

### 3.2.11 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

Medidas de MEV foram realizadas para analisar a morfologia dos materiais processados nesse trabalho.

As amostras na forma de filmes (compósitos BN/PAni e BN/PAni/FB) foram clivadas com ajuda de nitrogênio líquido, para análise da seção transversal. No entanto, antes de realizar as medidas, as amostras foram deixada imersas por 24 horas em tolueno para inchar a borracha natural e facilitar a observação das partículas de Ferrita e PAni. Decorrido esse tempo, as amostras foram colocadas na estufa por 12 horas a 60 °C para secagem.

Para a realização das medidas na superfície fraturada dos compósitos foi realizada a deposição de ouro (espessura da camada de aproximadamente 15 nm) pelo método "*sputter coater*". O procedimento de deposição de ouro, também foi realizado para as ferritas. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi fabricado pela ZEISS, modelo EVO-LS 15 (Figura 30), multiusuário, da Faculdade de Engenharia (FEIS-UNESP), Ilha Solteira.

**Figura 30** - Equipamento de MEV da ZEISS modelo EVO LS 15.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

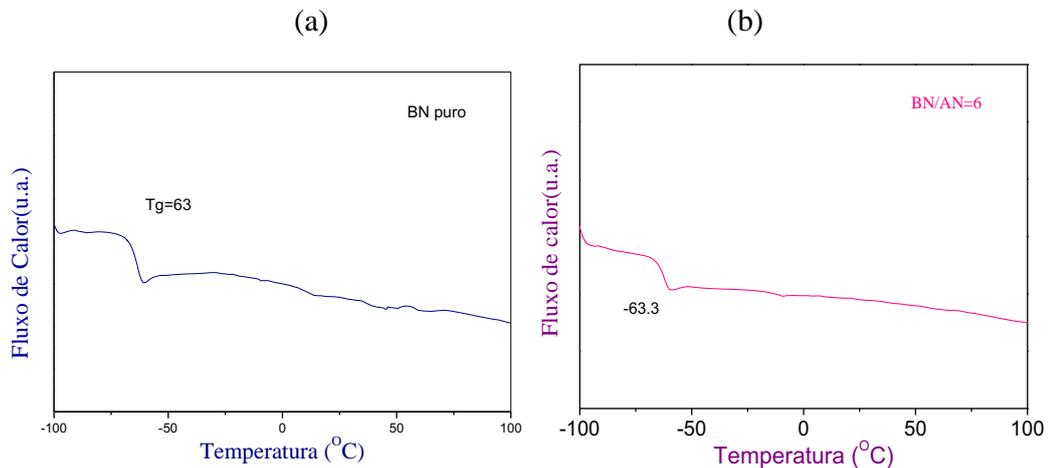
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos por meio das diferentes técnicas experimentais utilizadas para estudar as propriedades das amostras dos compósitos BN/PAni, BN/PAni/FB e amostras pura de PAni e BN, bem como as discussões dos dados analisados no presente trabalho.

### 4.1 ANÁLISE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As Figura 31 e 32 apresentam os resultados das análises térmicas dos compósitos. Na Figura 31(a) está ilustrada o termograma da BN pura, no qual é observado um pico endotérmico em aproximadamente  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ , correspondente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) desse material (ORTIZ-SERNA *et al.*, 2010).

**Figura 31** - Termograma de DSC da (a) BN pura e (b) do compósito BN/PAni na razão BN/AN =6.



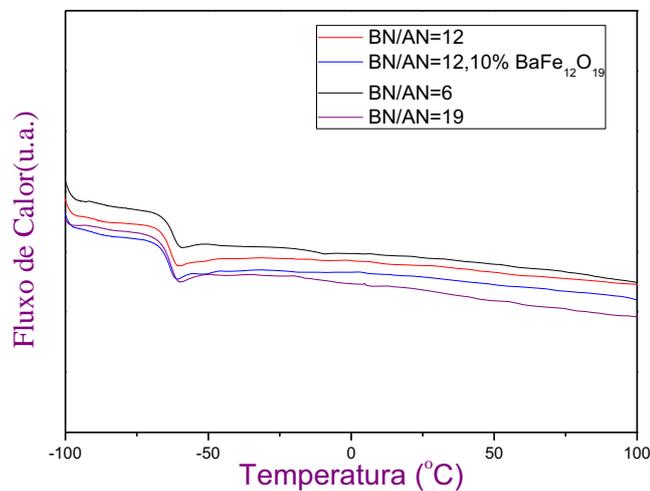
Fonte: Elaboração do próprio autor.

De modo semelhante, medidas de DSC foram realizada para o compósito BN/PAni na razão BN/AN = 6 e está apresentada na Figura 31(b). Pela análise do gráfico (Figura 31 (b)),

pode-se verificar que a polimerização da anilina “*in situ*” na presença BN não alterou a temperatura  $T_g$  da BN. Este resultado indica que a PANi forma uma fase discreta na borracha.

Estudo semelhante foi realizado para outras amostras do compósito BN/PAni nas razões BN/AN igual 12 e 19 e também para amostras do compósito BN/PAni/FB utilizando razão BN/AN = 12 na proporção em massa de 10% de FB. Essas análises são apresentadas na Figura 32, e como pode ser observado não houve alteração na  $T_g$  da BN com a introdução de PANi e 10% de FB.

**Figura 32** - DSC para BN/AN=6, 12, 19e para BN/AN= 12com 10% de ferrita de bário.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na Tabela 3, estão dispostos todos os valores da  $T_g$  das amostras dos compósitos obtidos por meio da técnica de DSC. Pode-se constatar pelos valores que não houve alterações significativa na  $T_g$  da BN com a presença de PANi e a dispersão de FB na matriz.

**Tabela 3**- Temperatura de transição vítrea da BN pura e das amostras do compósito BN/PAni e BN/PAni/FB.

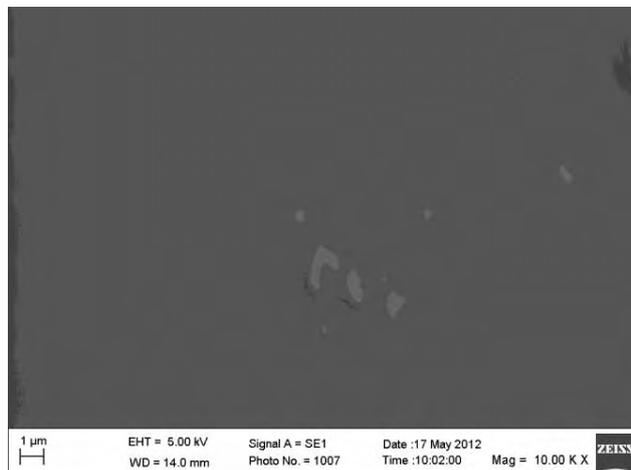
Amostra	$T_g$ (°C)
BN puro	-63
BN /AN=6	-63,8
BN /AN=12	-63,3
BN /AN=12, 10% BF	-63,8
BN /AN=19	-63,8

Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da matriz BN, das partículas de FB e dos compósitos foi estudada via técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A presença das fases, a dispersão e o tamanho das partículas de FB e da PANi na matriz BN, pôde ser analisada por meio dessas imagens. A micrografia da superfície transversal fraturada do filme de BN é exibida na Figura 33. A análise da morfologia da superfície da BN apresenta aparência bastante lisa. É possível observar ainda aglomerados que pode ser decorrente de material não borracha contido no látex.

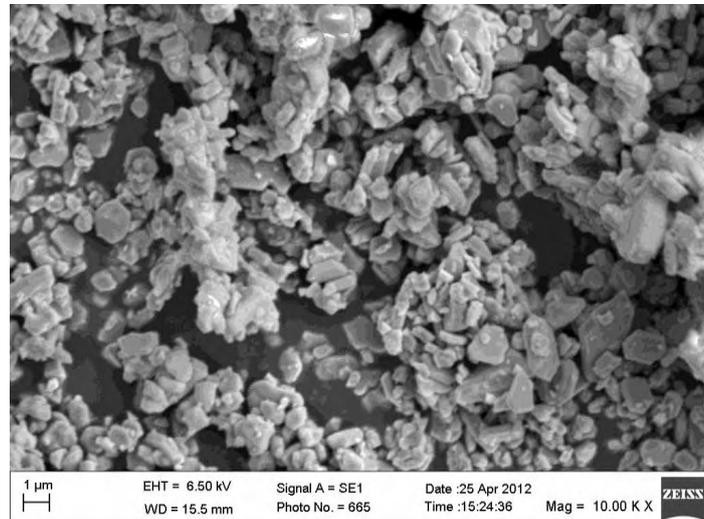
**Figura 33** - Micrografia de MEV da superfície fraturada da Borracha Natural.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A micrografia das partículas de FB é apresentada na Figura 34. As estruturas das partículas de FB possuem formas tipo placas com grãos aleatórios e dimensões menores que 1µm. É descrito na literatura (FAEZ, 1999; TANG; YANG, 2008) que a formação de aglomerados das partículas de FB ocorre devido à alta temperatura de recozimento durante a preparação das amostras e/ou decorrente da atração magnética entre as partículas.

**Figura 34** - Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da Ferrita do Bário (FB).

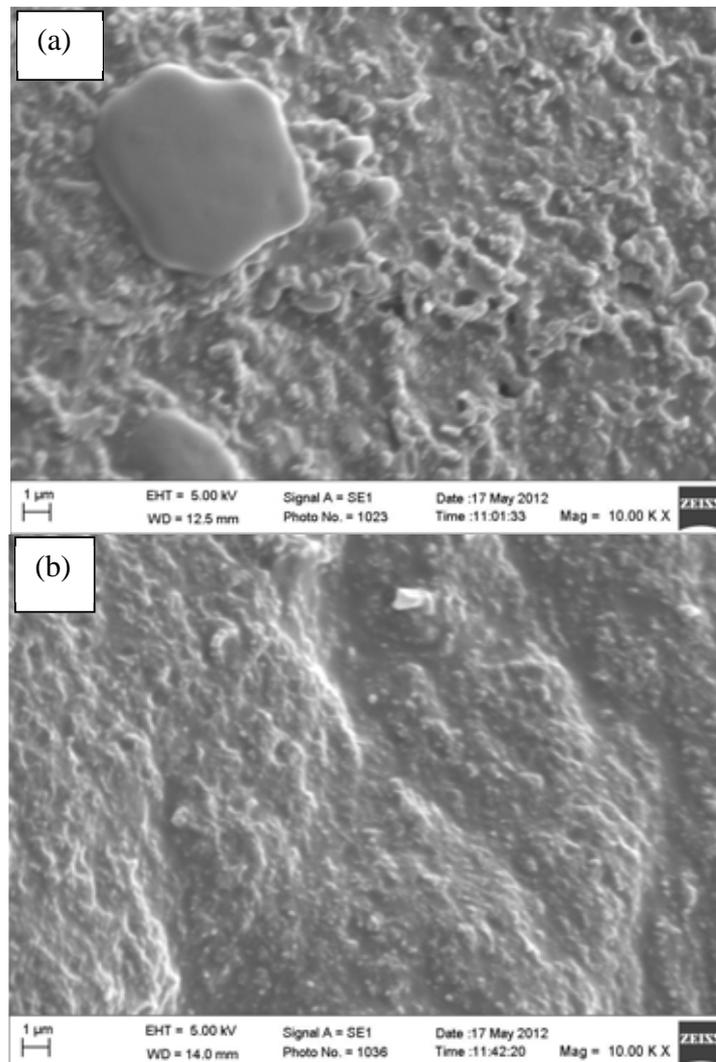


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Ting e Wu (2010) no estudo das propriedades de micro-ondas de compósitos PANi/FB observaram, por meio da técnica de MEV, que as partículas de FB consistem de grãos separadas na forma poliedros com tamanho médio menor a  $2\mu\text{m}$  semelhante às partículas utilizadas nesse trabalho.

As Figura 35(a) e (b) apresentam as micrografias das amostras dos compósitos nas razões BN/AN 6 e 12, respectivamente. Observam-se duas fases, sendo a fase PANi-DBSA uniformemente dispersa na matriz borracha com um formato predominantemente globular sendo a maioria com tamanho menores que  $200\text{ nm}$ . Essa morfologia é oriunda da estrutura de micela que é formada quando o DBSA /anilina é dispersa em água (HAN *et al.*, 2001).

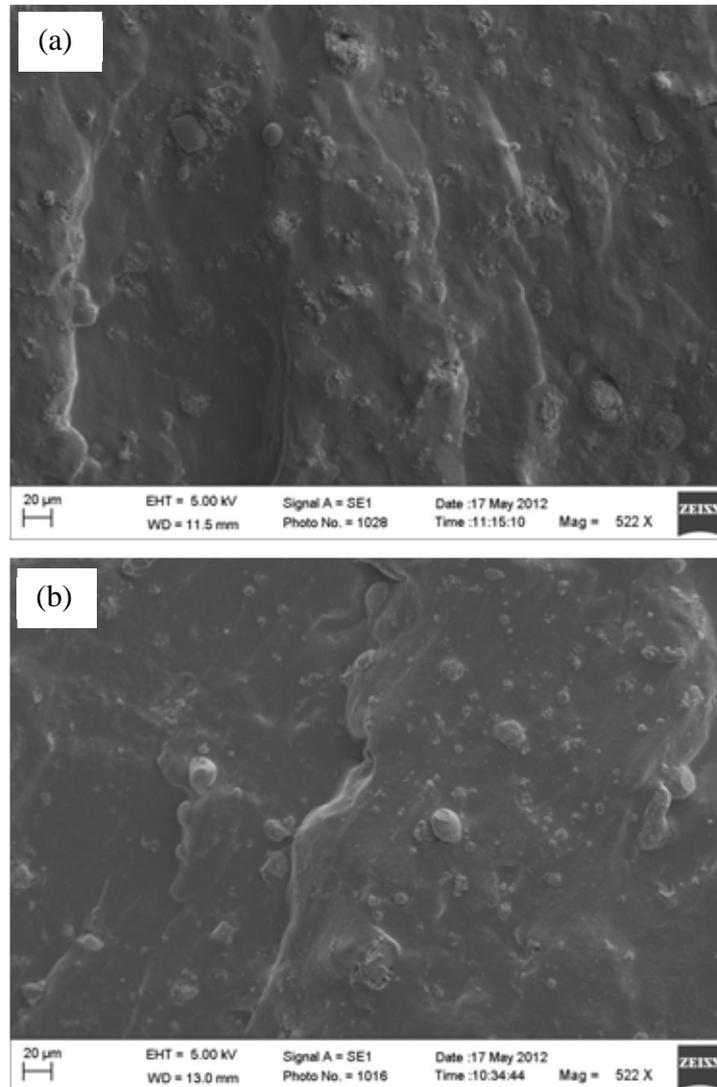
**Figura 35** - Micrografia de MEV do compósito BN/PAni na razões (a)BN/AN=6 e (b) BN/AN= 12.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As imagem de MEV das amostras do compósito BN/PAni-DBSA/FB utilizando a razão BN/AN = 12 com 10 e 20% em massa de FB são apresentadas nas Figura 36 (a) e (b), respectivamente. Observam-se pequenos aglomerados de ferrita na matriz BN que podem ter sido formados decorrentes da interação magnética entre as partículas. A fase PAni-DBSA continuou com boa dispersão mesmo com a introdução da fase ferrita como ilustrado na Figura 36.

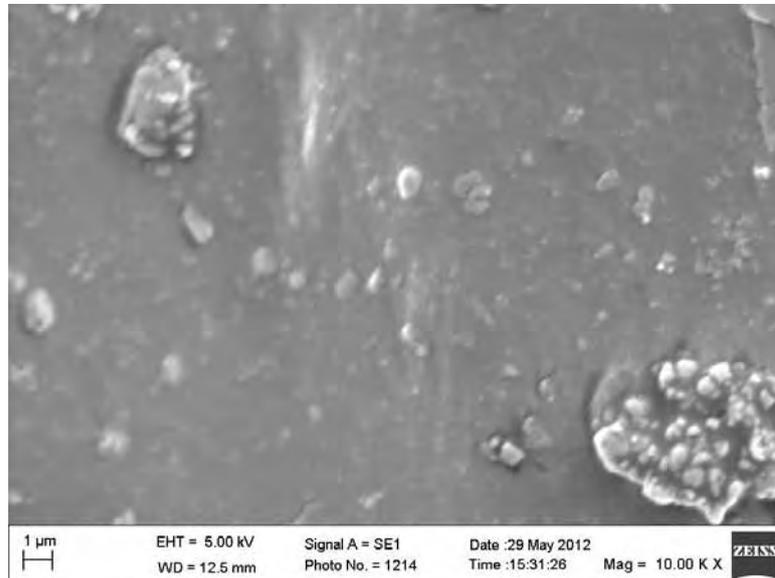
**Figura 36** - Micrografia de MEV do compósito BN/PAni/FB utilizando a razão BN/AN=12 com (a) 10% e (b) 20% em massa de Ferrita de Bário.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Para melhor análise das partículas de FB uma maior aproximação (Figura 37) foi realizado no compósito PAni/BN/FB (BN/AN = 12 com 10% em massa de FB), onde se observa aglomerado das partículas de FB .

**Figura 37** - Micrografia de MEV do compósito BN/PAni/FB utilizando a razão BN/AN=12 com 10% em massa de FB.



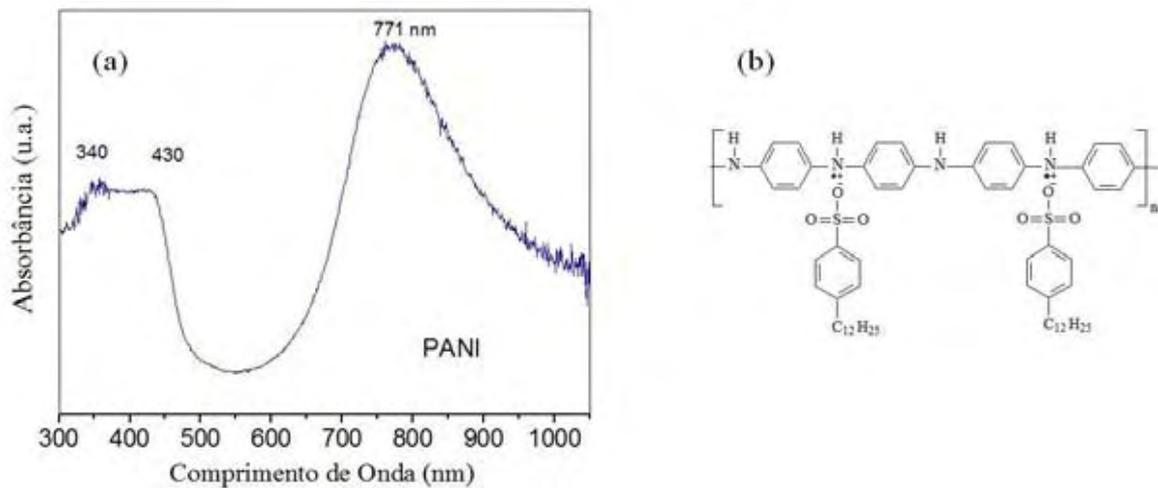
Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS-NIR

A espectroscopia na região visível-ultravioleta tem sido amplamente utilizada para a determinação do estado de oxidação da polianilina. Essa técnica consiste na absorção de energia pelo material na região visível-ultravioleta envolvendo a excitação do elétron de um estado de baixa energia para um de maior energia.

Os picos de absorção da polianilina pura e no compósito, dopada com ácidos DBSA são apresentados na Figura 38 (a). O espectro da polianilina dopada (sal esmeraldina) tem bandas de absorção bastante característica. O pico em 348 nm é atribuído à transição  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzênicos (HAN *et al.*, 2001), já as duas bandas em 430 nm e 771 nm correspondem as bandas polarônicas decorrentes da protonação da PAni (SUDHA *et al.*, 2010). A PAni dopada exibe coloração verde escura e sua estrutura química é representada na (b).

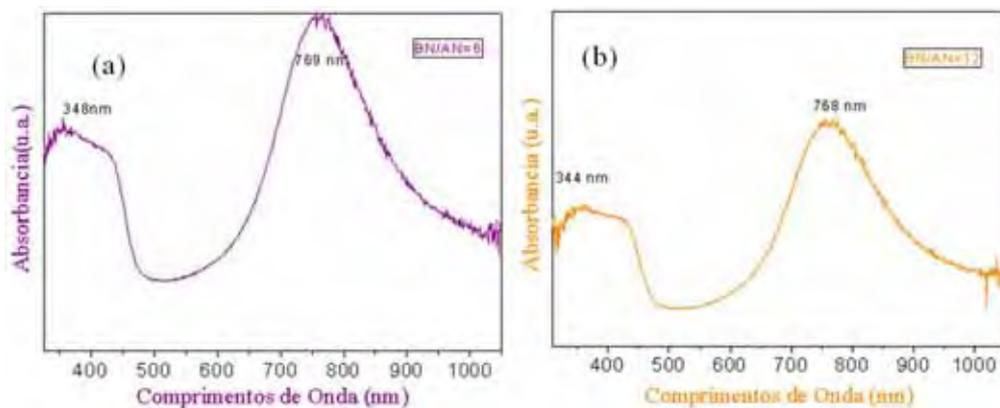
**Figura 38** - Espectro de absorvância da PANi pura e a sua estrutura com o contra íon de DBSA.



Fonte: Adaptado de Galiani *et al.* (2007).

Os picos característicos da PANi, no estado sal esmeraldina, também foram observados para as amostras do compósito BN/PAni nas razões BN/NA igual 6 e 12 como ilustrado na Figura 39. Os espectro de absorvância de ambas as amostras demonstram que a PANi se encontra no estado de oxidação sal esmeraldina.

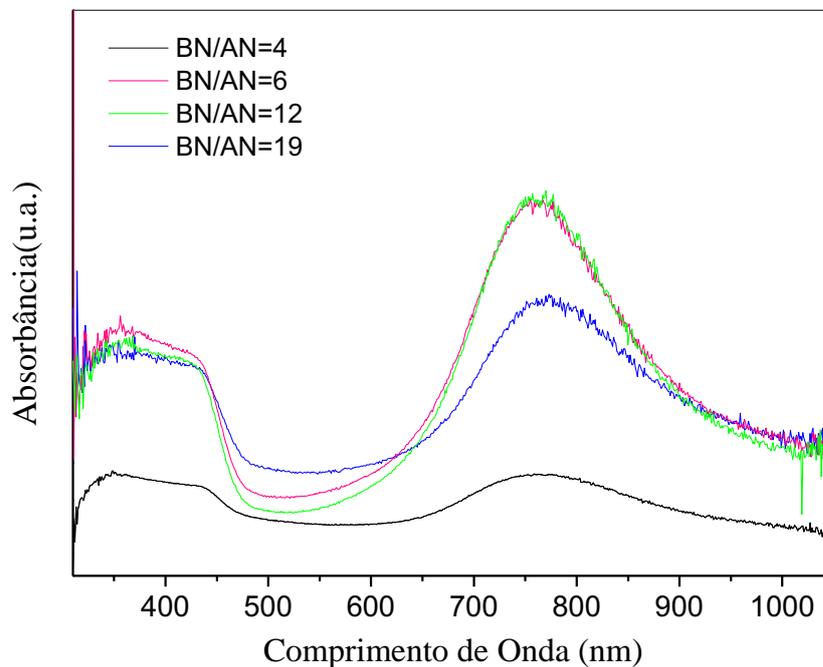
**Figura 39**-Espectro de absorvância das amostras do compósito BN/PAni (a) BN/AN=6 e (b) BN/AN =12.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Uma análise comparativa entre amostras BN/PAni com diferentes razão BN/AN foram realizadas e estão apresentadas na Figura 40. Todas as amostras exibiram os picos de absorbância característicos da PAni (348 nm, 430 nm e 771 nm) no estado dopado, mostrando que a polimerização ocorreu para as diferentes razões BN/AN e que a PAni encontra-se na forma sal de esmeraldina.

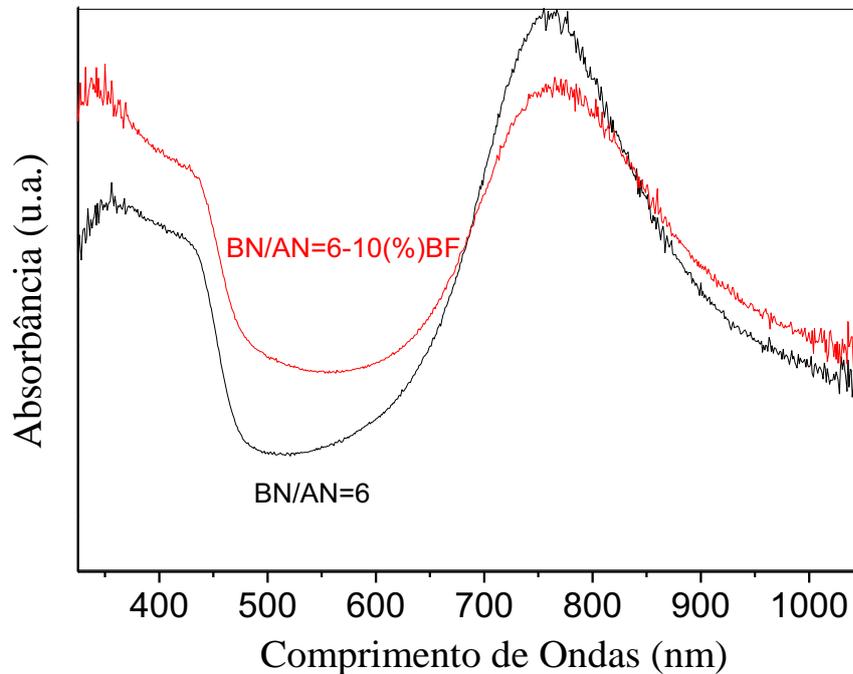
**Figura 40** - Análise comparativa do espectro de absorbância das amostras do compósito BN/PAni em diferentes nas razões BN/AN.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 41 apresenta o gráfico de absorbância no UV-Vis das amostras do compósito BN/PAni e BN/PAni/FB com 10% em massa de FB, ambas na razão BN/AN igual 6. Comparando as amostras do compósito de BN/PAni sem e com 10% de FB, pode-se observar que a polimerização da anilina na presença das partículas magnéticas também resultou no estado de oxidação sal de esmeraldina.

**Figura 41-** Espectro de absorbância das amostras do compósito BN/PAni e BN/PAni/FB com 10% em massa de FB na razão BN/AN= 6.

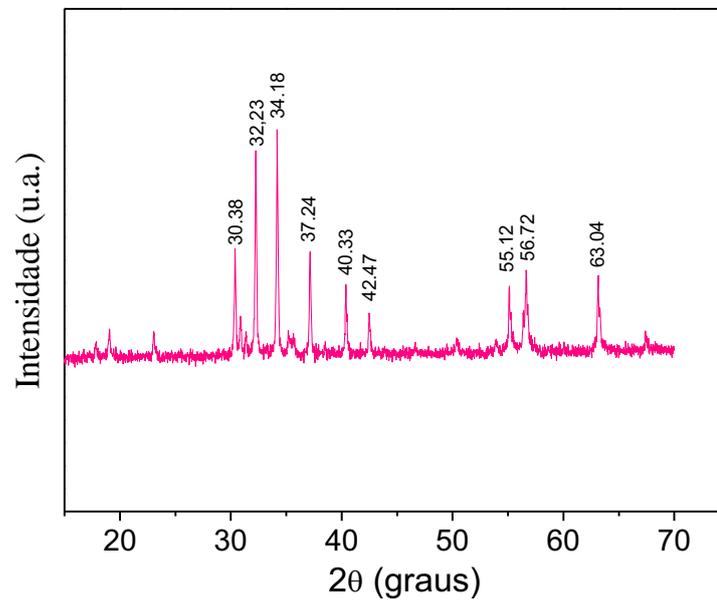


Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 42 exibe o difratograma de DRX das partículas de FB e os principais planos de difração são apresentados na Tabela 4. Dos dados obtidos na literatura (LI *et al.*, 2008; JIANG *et al.*, 2009), e com o auxílio de fichas JCPDS, observa-se que a ferrita utilizada neste trabalho apresenta estrutura tipo M.

Análise de DRX também foi realizada para PAni-DBSA e é apresentada na Figura 43. Picos de difração são observados no difratograma da PAni-DBSA, os quais são atribuídos a cristalinidade da PAni-DBSA ( $2\theta^\circ = 21,1^\circ$  e  $24,9^\circ$ ) (SOARES *et al.*, 2006) e provavelmente da cristalinidade do DBSA. Comportamento semelhante foi observado por (HAN *et al.*, 2005) em amostra de PAni obtida via polimerização em meio ácido utilizando DBSA. Segundo os Autores a maioria dos picos é atribuída ao DBSA, que possuem alto grau de cristalinidade (HAN *et al.*, 2005).

**Figura 42** - Padrão de difração de raios-X da FB.

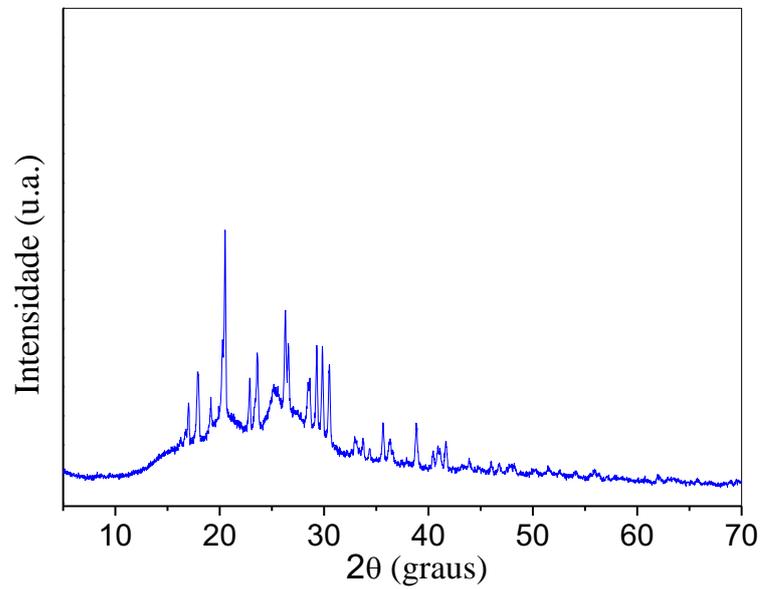
Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Tabela 4** - Informações da análise de DRX da amostra de FB.

Posição dos Picos ( $2\theta$ )	Planos correspondentes	Distância Planar (nm)
30,38	(110)	2,93
32,23	(107)	2,77
34,18	(114)	2,62
37,24	(203)	2,41
40,33	(205)	2,23
42,47	(206)	2,12
55,12	(217)	1,63
56,72	(2011)	1,62
63,04	(220)	1,47

Fonte: Jiang *et al.*, (2009) e Yang *et al.* (2011), ficha JCPDS.

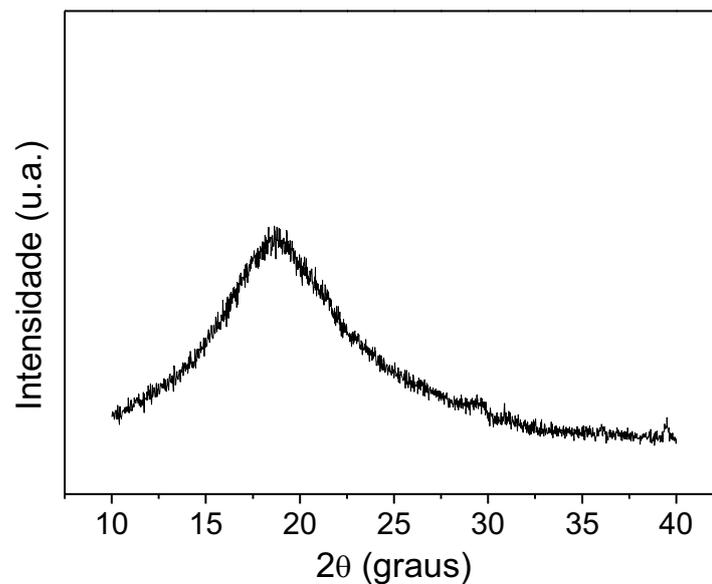
**Figura 43** - Difração de raios-X da PANi-DBSA.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A borracha possui um padrão de difração característico de um polímero amorfo com pico máximo de difração em aproximadamente  $2\theta = 18^\circ$ , como mostra a Figura 44.

**Figura 44** - Difração de raios-X da PANi dopada com DBSA.

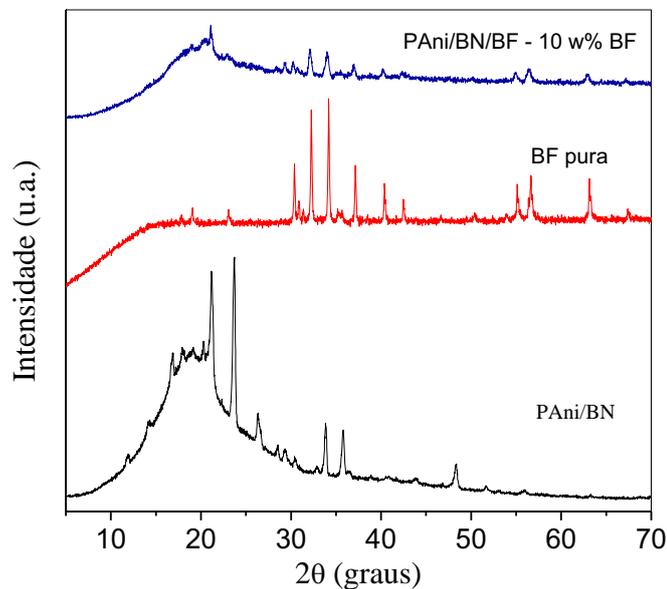


Fonte: Elaboração do próprio autor.

As análises de DRX dos compósitos BN/PAni e BN/PAni/ferrita bário com 10 m% de FB, todos na razão BN/AN = 12, são apresentados na Figura 45. A presença dos picos de difração da PAni/DBSA em  $2\theta = 21,1^\circ$  mostra que a mesma estrutura cristalina da PAni-DBSA é formada nos compósitos.

De modo semelhante picos de difração característico da ferrita são observados nos compósitos BN/PAni/FB confirmando as fases das partículas magnéticas e da polianilina, como esperado.

**Figura 45** - Comparação BN/PAni/FB(10%), BN/PAni e FB pura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

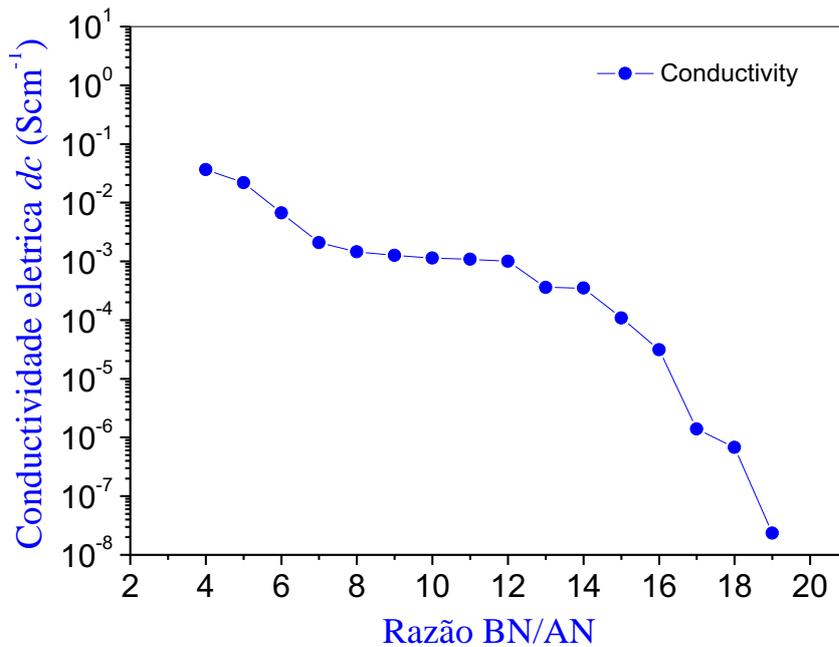
#### 4.5 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica  $dc$  dos compósitos BN/PAni e BN/PAni-DBSA/FB foram obtido pelo método de duas e quatro pontas em temperatura ambiente. Na Figura 46 está ilustrando comportamento da condutividade dos compósitos BN/PAni-DBSA em função da razão BN/AN, onde os dados estão listados na Tabela 5.

Observa-se que a condutividade do compósito aumenta à medida que a razão BN/AN diminui, atingindo um valor da ordem de  $10^{-2}$  S/cm que é cerca de 10 ordens de grandeza superior

a borracha pura. Este aumento de condutividade é atribuído a fase PANi, confirmando que ela encontra-se dopada, como observado nas análises de UV-Vis-NIR.

**Figura 46** - Condutividade elétrica dos compósitos em função da razão BN/AN.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Esse aumento da condutividade com o aumento da relação BN/AN está relacionada com o decréscimo da distância entre as ilhas condutoras a medida que a quantidade de PANi/DBSA aumenta no interior da matriz. Com a diminuição da distância entre as regiões condutoras, os portadores de carga podem se locomover por meio de saltos entre estados localizados mais facilmente. No entanto, com o decréscimo da razão BN/AN, a quantidade de BN entre as regiões condutoras é maior, formando barreiras de potencial grande, tornando mais difícil os saltos dos portadores de carga entre estados localizados, ou seja, mais energia será necessária para que um portador de carga salte entre as regiões condutoras da PANi, refletindo assim numa menor condutividade.

**Tabela 5-** Valores da condutividade elétrica dos compósitos BN/PAni-DBSA em função da razão mássica de BN/AN para os compósitos BN/PAni-DBSA.

<i>BN/AN</i>	<i>Condutividade(S/cm)</i>
<b>BN/AN=4</b>	3,2E-1
<b>BN /AN=5</b>	2E-2
<b>BN /AN=6</b>	6,7E-3
<b>BN /AN=7</b>	2,0E-3
<b>BN /AN=8</b>	1,4E-3
<b>BN /AN=9</b>	1,2E-3
<b>BN /AN=10</b>	1,1E-3
<b>BN /AN=11</b>	1,1E-3
<b>BN /AN=12</b>	1,0E-3
<b>BN /AN=13</b>	3,6E-4
<b>BN /AN=14</b>	3,5E-4
<b>BN /AN=15</b>	1,1E-4
<b>BN /AN=16</b>	3.1E-5
<b>BN /AN=17</b>	1,3E-6
<b>BN /AN=18</b>	6,8E-7
<b>BN /AN=19</b>	2,3E-8

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na Tabela 6 são apresentados os valores da condutividade elétrica *dc* dos compósitos BN/PAni-DBSA/FB nas proporções em massa 10 e 20% de FB utilizando as razões BN/AN 6 e 12. Verificou-se que à medida que quantidade de ferrita de bário aumenta no compósito BN/PAni a condutividade elétrica diminui.

A diminuição na condutividade elétrica dos compósitos pode ser atribuída ao comportamento isolante das partículas de FB, que atuam como uma barreira isolante dificultando a condução elétrica dos portadores de carga. Logo, quanto maior a quantidade de partículas de FB dispersa no compósito, maior será a distância entre as regiões condutoras da PAni que por sua vez dificultará ainda mais o processo de condução dos portadores de cargas pelo material.

**Tabela 6-** Valores da condutividade elétrica dos compósitos BN/PAni-DBSA/FB para diferentes quantidade em massa (em relação a massa da borracha) de FB.

<i>BN/AN (massa/massa)</i>	<i>Ferrita de Bário %</i>	<i>Condutividade S/cm</i>
<b>BN/AN=6</b>	0	6,7E-3
<b>BN/AN=6</b>	10	2,8E-4
<b>BN/AN=6</b>	20	6E-5
<b>BN/AN=12</b>	0	1,0E-3
<b>BN/AN=12</b>	10	2,3E-4
<b>BN/AN=12</b>	15	1,7E-5
<b>BN/AN=12</b>	20	1,1E-7
<b>FB</b>		1,2E-7

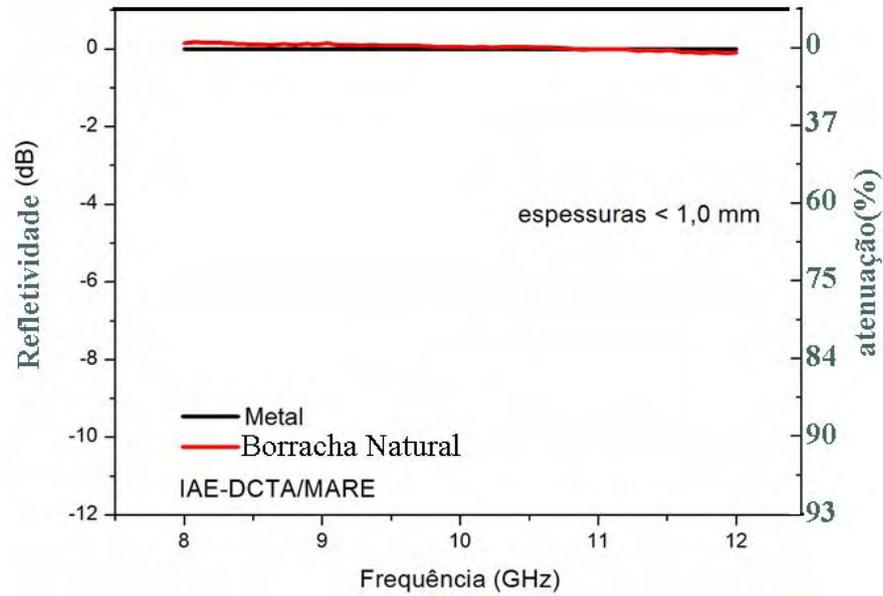
Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.6 MEDIDAS ELETROMAGNÉTICAS

As análises de refletividade/absorção eletromagnético na faixa de frequência de 8 a 12 GHz, utilizando técnica com guia de onda, foi realizada nos compósitos BN/PAni (BN/AN = 12) e nos compósitos contendo ferrita de bário nas proporções em massa de 10% e 20%. As curvas de refletividade e atenuação em função da frequência da radiação eletromagnética incidente estão apresentadas nas Figura 47, 48, 49 e 50. A borracha natural como esperado não exibiu nenhuma absorção da radiação eletromagnética, por apresentar comportamento isolante e ser um material transparente a radiação eletromagnética (Figura 47).

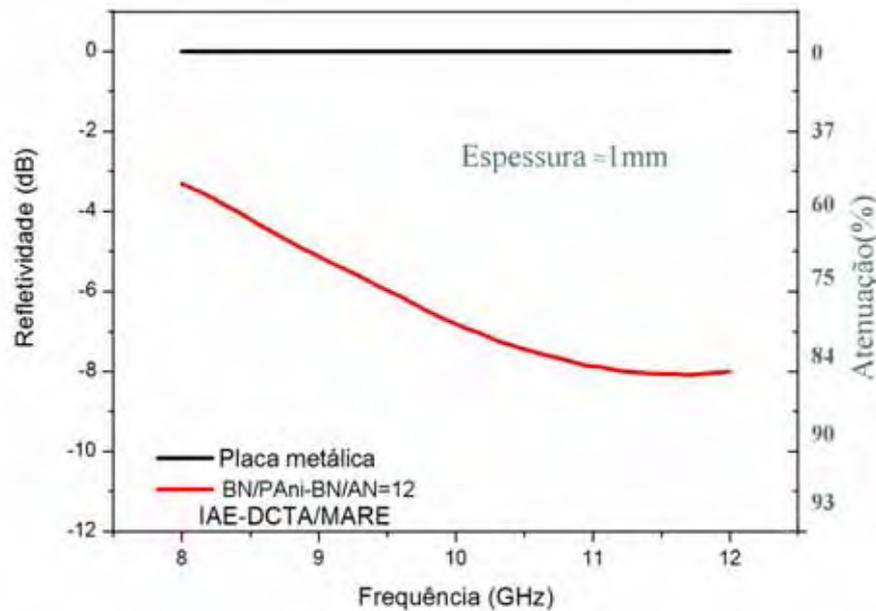
A Figura 48 apresenta curva de refletividade de radiação eletromagnética do compósito BN/PAni-DBSA obtido na razão BN/AN = 12. Observa-se que o comportamento é ressonante (absorve a radiação em uma faixa de frequências estreita), com refletividade máxima de -8 dB e atenuação da radiação incidente de aproximadamente 84%.

**Figura 47** - Curvas de refletividade em função da frequência da borracha natural pura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 48** - Curvas de refletividade em função da frequência da amostra BN/PAni sem ferrita de bário utilizando a razão BN/AN igual a 12.

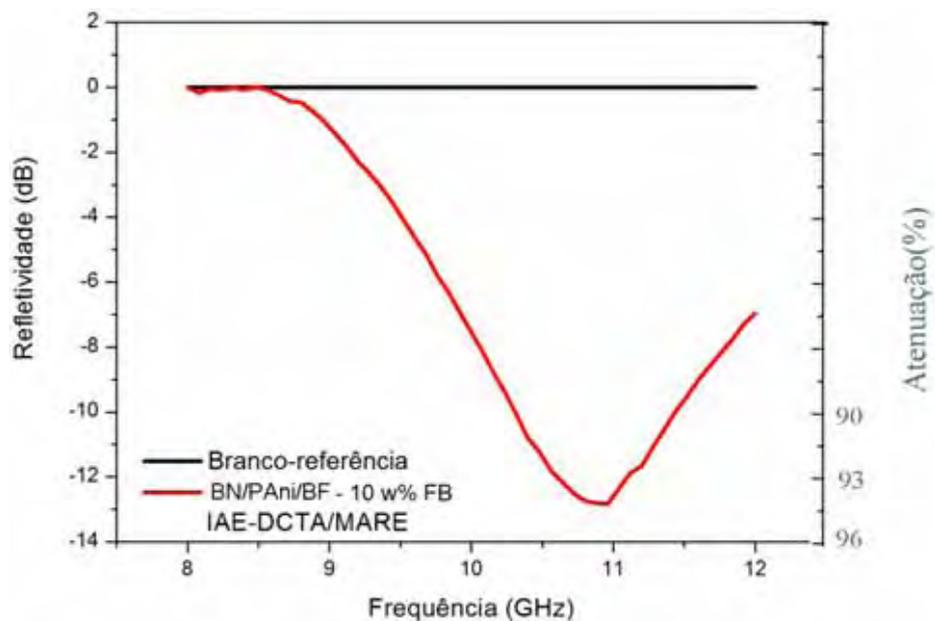


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Também foram avaliadas a refletividade/atenuação da radiação incidente nas amostras do compósito BN/PAni-DBSA com 10 m% de FB como ilustrado na Figura 49. O compósito apresenta comportamento ressonante com refletividade máxima de -13 dB na frequência de 10,9 GHz e atenuação de aproximadamente 94% do radiação incidente. Comparando esta análise, com material sem Ferrita de Bário, observa-se um aumento significativo na atenuação de radiação (Tabela 7).

A combinação da fase condutora com a fase magnética tem sido um ponto importante para melhorar as propriedades de absorção do compósito PB/PAni/FB, uma vez que o polímero condutor (PAni-DBSA) é eficiente na absorção da componente elétrica e a ferrita na absorção da componente magnética.

**Figura 49** - Curvas de refletividade em função da frequência da amostra BN/PAni/FB com 10 m% de ferrita de bário utilizando a razão BN/AN igual a 12.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

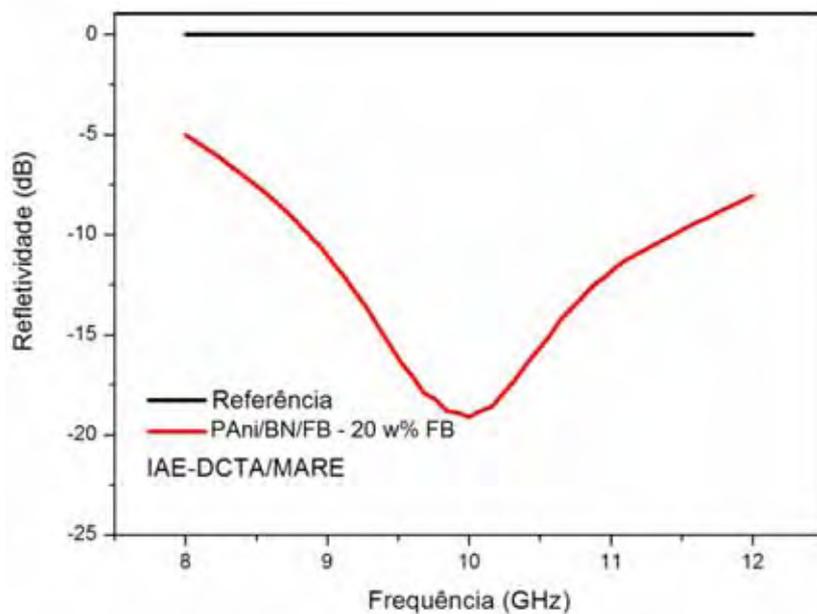
**Tabela 7-** Relação entre atenuação do sinal refletido e porcentagem de energia absorvida.

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

Fonte: Miquelim *et al.* (2007)

A Figura 50 apresenta os resultados obtidos nos compósitos processando com 20% de Ferrita de Bário. Observa-se refletividade máxima de aproximadamente -18,5% que ocorre em aproximadamente 10 GHz, o que confere uma atenuação de 98% da radiação incidente. Com o aumento do conteúdo de FB maior foi a atenuação da radiação apresentada pelo compósito.

**Figura 50 -** Curvas de refletividade em função da frequência da amostra BN/PAni/FB com 20 w% de ferrita de bário utilizando a razão BN/AN igual a 12.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Com os dados obtidos das análises de absorção/reflexão eletromagnética foi possível constatar a importância da combinação de materiais com boas propriedades elétricas e magnéticas, para obter um compósito híbrido que tenha um bom desempenho de absorção na série de frequência entre 8 a 12 GHz.

Na literatura, resultados semelhantes têm sido encontrados para compósitos utilizando PANi e partículas de Ferritas dispersas em matriz polimérica. Ting *et al.* (2010) estudaram as propriedades de absorção na região do micro-ondas do compósito resina epóxi com partículas de PANi/Ferrita de bário (FB), onde obtiveram uma refletividade máxima de -12 dB (na frequência de 7,6 GHz) utilizando 50% em massa de PANi/FB na matriz. Em outro estudo Ting *et al.* (2012), processaram compósitos com resina epóxi reforçados com polianilina/nanotubos de carbono. Neste caso o material apresentou refletividade de -14 dB (PANi/nanotubos). Hosseini *et al.* (2011) encontraram valores de -15,3 dB de refletividade da onda incidente para ferrita de magnésio ( $MnFe_2O_4$ ), recoberta (core-shell) com PANi-DBSA. Chen *et al.* (2012) sintetizaram compósitos ternários com PANi-DBSA/grafite expandido/Ferrita ( $CoFe_2O_4$ ) e encontraram refletividade de -17dB da onda eletromagnética. Wang *et al.* (2012) sintetizaram ferrita de Níquel-Zinco (NiZn) sobre a superfície de nanofibras de polianilina e obtiveram -13dB de refletividade do onda incidente no compósito. Yang *et al.* (2011) obtiveram compósitos de resina epóxi e polietileno preenchidos com ferrita de bário-titanato de bário-PANi e obtiveram refletividade máxima de -10,2 dB. Zhu *et al.* (2012) conseguiram nanoesferas de polianilina-pirrol- $Fe_3O_4$  e verificaram uma queda acentuada da refletividade máxima de frequência de 9 GHz para -3 dB.

Neste trabalho os compósitos avaliados apresentaram o valor da máxima da refletividade de -18,5 dB para a banda X (8 – 12GHz) que está acima dos valores encontrados na literatura para o mesmo intervalo de frequência. Além disso, o compósito aqui obtido é bastante flexível e fácil de ser manuseado. Como já é conhecida, a absorção de energia depende da espessura das amostras, maior absorção poderá ser obtida para os compósitos desenvolvidos neste trabalho simplesmente alterando sua espessura (CHEN *et al.*, 2012; DU *et al.*, 2010; HOSSEINI *et al.*, 2011; WANG *et al.*; ZHU *et al.*, 2012).

## 5 CONCLUSÃO

Compósitos de borracha natural (BN) com polianilina (PAni) dopada com o ácido dodedilbenzenosulfônico (DBSA) foram obtidos a partir da polimerização *in situ* da anilina em látex de borracha natural.

Compósitos de BN/PAni com diferentes valores de condutividade elétrica foram obtidos, alterando a razão em massa de BN/anilina (AN). O maior valor encontrado foi de aproximadamente 0,32 S/cm para a razão BN/AN = 4, valor este cerca de  $10^{12}$  ordem de grandeza maior do que a condutividade elétrica da borracha pura.

A polianilina no compósito encontra-se na forma de sal de esmeraldina (PAni-DBSA) apresentando um formato predominantemente globular na matriz borracha. Essa morfologia é oriunda da estrutura de micela que é formada quando o DBSA e a anilina são dispersos em água.

A temperatura de transição vítrea da borracha não foi afetada pela incorporação da polianilina na matriz de acordo com os termogramas de DSC obtidos.

Compósitos ternário de borracha natural com polianilina-DBSA-ferrita de bário (FB) também foram obtidos por meio da polimerização *in situ* da anilina no meio látex contendo os grãos de ferrita de bário.

Por meio das micrografias obtidas com MEV, observaram-se pequenos aglomerados de ferrita dispersos na matriz de borracha, formados decorrentes da interação magnética entre as partículas.

A condutividade dos compósitos ternários diminui com aumento da adição de FB. Para o compósito na razão BN/AN = 12 contendo 20 m% de FB, houve decréscimo da condutividade elétrica, passando de  $10^{-3}$  S/cm (compósito sem ferrita) para  $10^{-7}$  S/cm com adição de ferrita no compósito. Este decréscimo deve estar relacionado principalmente ao comportamento “isolante” das partículas de FB ( $10^{-7}$  S/cm), que atuam como uma barreira isolante dificultando a condução elétrica dos portadores de carga.

As medidas de refletividade, na faixa frequência de 8 a 12GHz, apresentaram maior eficiência na atenuação de radiação para os compósito BN/PAni-DBSA/FB. O compósito processado com a razão BN/AN = 12 apresenta refletividade de -8 dB (84% atenuação de onda). No entanto, com a adição de 20% em massa de ferrita de bário, para a mesma razão (BN/AN =

12), houve um acréscimo na atenuação da radiação incidente, onde o compósito BN/PAni-DBSA/FB apresentou valor de refletividade igual a -18,5 dB, correspondendo a 98%.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que os compósitos processados têm potencial para uso como absorvedores de radiação na região micro-ondas. Além disso, o compósito obtido é bastante flexível e fácil de ser manuseado, onde é possível obter maior absorção da radiação eletromagnética simplesmente alterando sua espessura do compósito.

## 6 REFERÊNCIAS

AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, London, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670096000159>>. Acesso em: 15 fev. 2012.

AKŞIT, A. C.; ONAR, N.; EBEOGLUGIL, M. F.; BIRLIK, I.; CELIK, E.; OZDEMIR, I. Electromagnetic and electrical properties of coated cotton fabric with barium ferrite doped polyaniline film. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 113, n. 11, p. 8, 2009.

ANNIS, B. K.; LIN, J. S.; SCHERR, E. M.; MACDIARMID, A. G. Evidence for the development of a one-dimensional array of crystallites in stretched polyaniline and the effect of chloride ion doping. **Macromolecules**, Washington, DC, v. 25, n. 1, p. 429-433, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ma00027a066>>. Acesso em: fev. 2012.

BAI, W. **New application of crystalline cellulose in rubber composites**. 2009. Thesis (PhD Wood Science and Chemical Engineering) - Oregon State University 2009.

RENTERIA BELEÑO, B. **Preparation and characterization of polyaniline-based magnetic nanocomposites for EMI shielding applications**. 2007. Thesis (M.S.) - University of Puerto Rico, Puerto Rico, 2007.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, London, v. 34, n. 8, p. 783-810, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000355>>. Acesso em: 15 fev. 2012.

CAMILLO, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; TERUYA, M. Y.; ALVES, N.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E. Dependence of the electrical conductivity and elastomeric properties on sample preparation of blends of polyaniline and natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 97, n. 4, p. 1498-1503, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.21899>>. Acesso em: 15 fev. 2012.

CAMPOLI, C. S. **Preparação e caracterização de blendas de polianilina com poliuretano**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2001.

CHEN, K.; XIANG, C.; LI, L.; QIAN, H.; XIAO, Q.; XU, F. A novel ternary composite: fabrication, performance and application of expanded graphite/polyaniline/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite.

**Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 13, p. 6449-6455, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2JM15096D>>. Acesso em: 15 fev. 2012.

CHIANG, C. K.; DRUY, M. A.; GAU, S. C.; HEEGER, A. J.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; PARK, Y. W.; SHIRAKAWA, H. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 100, n. 3, p. 1013-1015, 1978. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja00471a081>>. Acesso em: 13 jun. 2012.

DALTAMIR, J. M.; PAOLI, M.-A. D.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.

DING, J.; LIU, L.; SPINKS, G. M.; ZHOU, D.; WALLACE, G. G.; GILLESPIE, J. High performance conducting polymer actuators utilising a tubular geometry and helical wire interconnects. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 138, n. 3, p. 391-398, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677902004538>>. Acesso em: 13 jun. 2012.

DU, L.; DU, Y.; LI, Y.; WANG, J.; WANG, C.; WANG, X.; XU, P.; HAN, X. Surfactant-assisted solvothermal synthesis of Ba(CoTi)<sub>x</sub>Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> nanoparticles and enhancement in microwave absorption properties of polyaniline. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 114, n. 46, p. 19600-19606, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp1067268>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

ENG, A. H.; TANAKA, Y. Structure of natural rubber. **Trends in Polymer Science**, Kidlington, v. 3, p. 493-513, 1993.

FAEZ, R. **Blendas de EPDM e polianilina preparadas por mistura mecânica: obtenção de um elastômero condutor**. 1999. 133 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

FOLGUERAS, L. D. C. **Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com Polianilina**. 2005. 254 f. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, José dos Campos, 2005.

GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; SANTOS, D. P. D.; MALMONGE, L. F. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros**, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282007000200007&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282007000200007&nrm=iso)>. Acesso em: 5 ago. 2012.

GANDHI, N. **Incorporation of nano particles of cobalt ferrite into conjugated polymer matrix for EMI shielding applications**. 2009. 72 f. Thesis (Master of Technology in Material Science and Engineering) - School of Physics and Material Science, Thapar University, Patiala, 2009.

GHASEMI, A.; HOSSIENPOUR, A.; MORISAKO, A.; LIU, X.; ASHRAFIZADEH, A. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrite. **Materials and Design**, London, v. 29, n. 1, p. 112-117, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306906003876>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

HAN, D.; CHU, Y.; YANG, L.; LIU, Y.; LV, Z. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 259, n. 1-3, p. 179-187, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777570500141X>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

HAN, M. G.; CHO, S. K.; OH, S. G.; IM, S. S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.

HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 40, p. 21, 2001.

HOSSEINI, S. H.; MOHSENI, S. H.; ASADNIA, A.; KERDARI, H. Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 509, n. 14, p. 4682-4687, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810029658>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

JIANG, J.; LUN-HONG AI; DA-BIN QIN; HUI LIU; LI, L.-C. Preparation and characterization of electromagnetic functionalized polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 159, n. 7-8, p. 695-699, 2009.

KANTIYONG, L. **Magnetic and mechanical properties of barium ferrite-natural rubber composites**. 2009. 118 f. Thesis (Master of Science Chemistry) - Graduate School, Kasetsart University, Tailândia, 2009.

LI, Y.; ZHANG, H.; LIU, Y.; WEN, Q.; LI, J. Rod-shaped polyaniline-barium ferrite nanocomposite: preparation, characterization and properties. **Nanotechnology**, Bristol, v. 19, n. 10, p. 105605, 2008.

MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2)>. Acesso em: 5 ago. 2012.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 18, n. 1-3, p. 285-290, 1987. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379677987908939>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

MARTIN, E. S. **Síntese e caracterização de blendas de polianilina com látex de borracha natural**. 2008. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, 2008.

MIQUELIM, T. F.; GAMA, A. M.; RESENDE, M. C. Estudo da influência dos parâmetros concentração de ferro carbonila e espessura em medidas de refletividade de MARE. In: SIMPÓSIO DE GUERRA ELETRÔNICA, 9., 2007, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: ITA, 2007.

NEE, C. Y. **Preparation and Characterization of Conducting Polyaniline and Polyaniline-Titanium (IV) Oxide Composite Blended with Poly(vinylAlcohol)**. 2005. Thesis (Master) - Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, 2005a.

NEE, C. Y. **Preparation and characterization of conducting polyaniline and polyaniline-titanium(iv) oxide composite blended with poly(vinyl alcohol)**. 2005. Thesis (PhD) - Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, 2005b.

NOHARA, E. L. **Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos**. 2003. 198 f. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José do campos, 2003.

OHLAN, A.; SINGH, K.; CHANDRA, A.; DHAWAN, S. K. Microwave absorption properties of conducting polymer composite with barium ferrite nanoparticles **Applied Physics Letters**, College Park, v. 93, n. 5, p. 3, 2008.

ORTIZ-SERNA, P.; DÍAZ-CALLEJA, R.; SANCHIS, M. J.; RIANDE, E.; NUNES, R.; MARTINS, A.; VISCONTE, L. Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 2, p. 598-604, 2010.

PEREIRA, J. J. **Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X**. 2007. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade De Taubaté, Taubaté, 2007.

PERRELLA, F. W.; GASPARI, A. A. Natural rubber latex protein reduction with an emphasis on enzyme treatment. **Methods**, Mariland Heights, v. 27, n. 1, p. 77-86, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1046202302000555>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, Kidlington, v. 57, n. 7, p. 1191-1334, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642512000369>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

RAO, P. S.; SARASWATHYAMMA, C. K.; SETHURAJ, M. R. Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (*Hevea brasiliensis*). **Agricultural and Forest Meteorology**, Amsterdam, v. 90, n. 3, p. 235-245, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168192398000513>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 319 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 20, n. 6, p. 1024-1030, 2009.

ROTH, S. **One-dimensional metals: physics and materials science**. Weinheim: VCH, 1995.

SINGH, K.; OHLAN, A.; BAKHSHI, A. K.; DHAWAN, S. K. Synthesis of conducting ferromagnetic nanocomposite with improved microwave absorption properties. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 119, n. 1-2, p. 201-207, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058409005318>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

SNOEK, J. L. Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s. **Physica**, Amsterdam, v. 14, n. 4, p. 207-217, 1948. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003189144890038X>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

SOARES, B. G.; LEYVA, M. E.; BARRA, G. M. O.; KHASTGIR, D. Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques. **European Polymer Journal**,

- Kidlington, v. 42, n. 3, p. 676-686, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430570500337X>>. Acesso em: 5 ago. 2012.
- SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. **Physical Review Letters**, College Park, v. 42, n. 25, p. 1698-1701, 1979. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.42.1698>>. Acesso em: 5 ago. 2012.
- SUDHA, J. D.; SIVAKALA, S.; PATEL, K.; RADHAKRISHNAN NAIR, P. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polystyrene polyaniline-clay nanocomposite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 41, n. 11, p. 1647-1652, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10002137>>. Acesso em: 5 ago. 2012.
- TANG, X.; YANG, Y. Surface modification of M-Ba-ferrite powders by polyaniline: Towards improving microwave electromagnetic response. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, n. 23, p. 9381-9385, 2008.
- TING, T.-H.; WU, K.-H. Synthesis, characterization of polyaniline/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> composites with microwave-absorbing properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 322, n. 15, p. 2160-2166, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310000685>>. Acesso em: 5 ago. 2012.
- TING, T. H.; JAU, Y. N.; YU, R. P. Microwave absorbing properties of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with various polyaniline contents. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 258, n. 7, p. 3184-3190, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211018125>>. Acesso em: 5 ago. 2012.
- WAN, M. Absorption spectra of thin film of polyaniline. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 30, n. 4, p. 543-549, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pola.1992.080300404>>. Acesso em: 5 ago. 2012.
- WANG, C.; SHEN, Y.; WANG, X.; ZHANG, H.; XIE, A. Synthesis of novel NiZn-ferrite/Polyaniline nanocomposites and their microwave absorption properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Kidlington, v. 16, n. 1, p. 77-82, Feb. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800112001576>>.
- WOLF, H. W. **Rubber: a story of glory and greed**. New York: Pmithers, 2009.
- YANG, C. C.; GUNG, Y. J.; SHIH, C. C.; HUNG, W. C.; WU, K. H. Synthesis, infrared and microwave absorbing properties of (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>+BaTiO<sub>3</sub>)/polyaniline composite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 323, n. 7, p. 933-938, 2011. Disponível

em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310008565>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

YILMAZ, F. **Polyaniline**: synthesis, characterization, solution properties and composites. 2007. 148 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Polymer Science and Technology) - Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Turquia, 2007.

ZHU, Y.-F.; ZHANG, L.; NATSUKI, T.; FU, Y.-Q.; NI, Q.-Q. Synthesis of hollow poly(aniline-co-pyrrole)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanospheres and their microwave absorption behavior. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 162, n. 3-4, p. 337-343, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677911005261>>. Acesso em: 5 ago. 2012.

ZOU, H.; LI, S.; ZHANG, L.; YAN, S.; WU, H.; ZHANG, S.; TIAN, M. Determining factors for high performance silicone rubber microwave absorbing materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 323, n. 12, p. 1643-1651, 2011.