

RESSALVA

Atendendo solicitação da
autora, o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 12/04/2021.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIANILINA/NANOLÂMINAS DE GRAFITE E DE BORRACHA
NATURAL/POLIANILINA/NANOLÂMINAS DE GRAFITE**

ELIZA SBROGIO MARTIN



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Síntese e caracterização de nanocompósitos de Polianilina/Nanolâminas de Grafite e de Borracha Natural/Polianilina/Nanolâminas de grafite”

ELIZA SBROGIO MARTIN

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Química dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
Abril/2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M379s Martin, Eliza Sbrogio.
Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanolâminas de grafite e de borracha natural/polianilina/nanolâminas de grafite / Eliza Sbrogio Martin. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
172 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2019

Orientador: José Antônio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Polianilina. 2. Nanolâminas de grafite. 3. Borracha natural. 4. Nanocompósito.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção

Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
C320/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

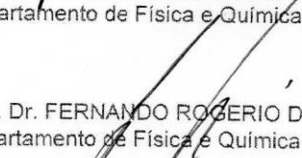
TÍTULO DA TESE: Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanolâminas de grafite e de borracha natural/polianilina/nanolâminas de grafite

AUTORA: ELIZA SBROGIO MARTIN

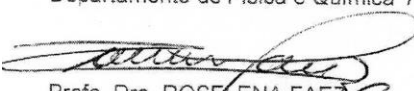
ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. ROSELENA FAEZ
Departamento de Ciências Naturais, Matemática e Educação / Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Agrárias da UFSCAR


Prof. Dr. EVERALDO CARLOS VENANCIO
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC

Ilha Solteira, 12 de abril de 2019

Dedico esse trabalho a Deus e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sua companhia, proteção, força, calma e todas as graças e bênçãos a mim concedidas.

Agradeço aos meus pais Veraci Sbrogio Martin e Jair Martin que fizeram tantos sacrifícios por mim, pela minha vida e pela minha educação. Para eles que sempre me incentivaram nessa caminhada de estudos, eu dedico esse dia.

Ao meu amigo e companheiro Fabiano da Silva Cardozo por ter compreendido meus anseios e ter sempre me apoiado.

A minha querida irmã Juliani Sbrogio Martin e sobrinha Isabella Martin Silveira que conseguiram entender e dividir comigo momentos tumultuosos.

Ao professor José Antonio Malmonge por essa oportunidade, por sua ajuda, por sua confiança, por seus conselhos e sua amizade.

A professora Nara Regina de Souza Basso pela ajuda no trabalho e pela sua amizade.

A minha grande amiga Aline Feboli que esteve comigo, me ouviu e me apoio sempre com muito carinho.

Ao meu grande amigo Alex Otávio Sanches, o qual qualquer palavra seria pouca para expressar minha eterna gratidão pela sua amizade, tempo e dedicação.

Aos professores: Luiz F. Malmonge, Walter Sakamoto, Márcia R. de Moura Aouada, Fauze A. Aouada e Rosangela da Silva de Laurentiz que contribuíram para esse trabalho.

Aos amigos do GPol: Josiane Alexandrino, Tiago Gimenes, Maykon Montanhera, Guilherme Padovani, Danilo Freitas e José Vilches que sempre me ajudaram, proporcionaram momentos agradáveis de descontração, de discussões e amadurecimento científico.

Aos técnicos: Élton, Gilberto e Mário.

Ao secretário Tiago e demais funcionários do departamento.

A todos os meus colegas do departamento de física e química.

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

Em fim, a todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

O uso de nanocargas de carbono tais como nanotubos de carbono e nanolâminas de grafite (NLG), e/ou polímeros condutores em uma matriz polimérica, tem atraído à atenção de inúmeros pesquisadores que buscam sintetizar elastômeros eletricamente condutivos com amplo potencial aplicacional como dissipadores eletrostáticos, blindagem eletromagnética, sensores piezorresistivos, etc. Nesse trabalho, foram obtidos: (1) nanocompósitos de polianilina (PAni)/NLG com razão mássica anilina (An)/NLG entre 0 e 250%, utilizando ácido clorídrico como dopante (nanocompósitos PHN), e com razão mássica anilina An/NLG entre 0 e 950%, utilizando ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) como dopante (nanocompósitos PDN); (2) Blendas de borracha natural (BN)/PAni com diferentes razões BN/An, utilizando BN *in natura* (blendas BNP) e borracha pré-vulcanizada (BV), blendas BVP; e (3) Nanocompósitos de BN/PAni-NLG (BNP/NLG) e BV/PAni-NLG (BVP/NLG) com diferentes razões BN/An e 15% de NLG em relação a An (relação m/m). Em todas as sínteses a polimerização da anilina foi realizada *in situ*. Nos nanocompósitos de PAni/NLG a polimerização da PAni ocorreu sobre a superfície lisa das NLG sendo sua morfologia e grau de intercalação nas NLG influenciados pelo tipo de dopante utilizado. A condutividade elétrica máxima obtida para os nanocompósitos foi de 627 S.cm^{-1} e 582 S.cm^{-1} para nanocompósitos PHN contendo 200% de NLG e para nanocompósitos PDN contendo 600% de NLG, respectivamente. O aumento na estabilidade térmica da PAni nos nanocompósitos PAni/NLG foi atribuído a intercalação da PAni entre as NLG e propriedades de barreira apresentadas pelas NLG. Nos nanocompósitos de BNP/NLG e BVP/NLG foi observado que a polimerização da An ocorreu tanto na matriz de borracha quanto sobre a superfície das NLG presentes. Independente da BN ser vulcanizada ou não, os nanocompósitos apresentaram um aumento na estabilidade térmica, na condutividade elétrica e na resistência mecânica em relação a BN. Tais melhorias foram atribuídas a presença de PAni sendo intensificadas pelas NLG. A condutividade elétrica máxima obtida foi de $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para o nanocompósito obtido da razão mássica BN/An igual a 4 e contendo 15% de NLG. Essa condutividade é cerca de 14 ordens de grandeza maior do que a BN.

Palavras-chave: polianilina, nanolâminas de grafite, borracha natural, nanocompósito.

ABSTRACT

The use of carbon nanofiller such as carbon nanotube and graphite nanosheet (GNS), and/or conductive polymers as filler to a polymer matrix, has attracted the attention of numerous researchers who seek to synthesize electrically conductive elastomers with broad application potential such as electrostatic dissipator, piezoresistive sensor and electromagnetic interference shielding. In this work were synthesized: (1) nanocomposites of polyaniline (PAni)/NLG with aniline (An)/NLG mass ratio between 0 and 250%, using hydrochloric acid as a dopant (PHN nanocomposites) and aniline An/NLG between 0 and 950%, using dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) as a dopant (PDN nanocomposites); (2) Natural rubber blends (BN)/PAni with different BN/An mass ratio, using BN in nature (BNP blends) and pre-vulcanized rubber BV, BVP blends; and (3) BN/PAni-NLG (BNP/NLG) and BV/PAni-NLG (BVP/NLG) nanocomposites with different BN/An mass ratios and 15% NLG with respect to An (m/m ratio). In all syntheses the polymerization of aniline was performed *in situ*. In the nanocomposites PAni/GNS the polymerization of PAni occurred on the GNS surface and their morphology and degree of intercalation in NLGs were influenced by the type of dopant. The higher electrical conductivity obtained for PHN and PDN composites were 627 S.cm^{-1} and 582 S.cm^{-1} , respectively. The increase in the thermal stability of PAni in PAni/NLG nanocomposites was attributed to the intercalation of PAni among GNS and barrier properties presented by NLG. In the BNP/NLG and BVP/NLG nanocomposites it was observed that the polymerization of An occurred in both the rubber matrix and the surface of the NLG present. Regardless of whether BN is vulcanized or not, the nanocomposites showed an increase in thermal stability, in the electrical conductivity and mechanical resistance in relation to BN. Such improvements were attributed to the presence of PAni being intensified by NLG. The higher electrical conductivity obtained was $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ for the nanocomposite obtained from the BN / An mass ratio of 4 and containing 15% of GNS. This conductivity is about 14 orders of magnitude higher than BN.

Keywords: polyaniline, graphite nanosheet, natural rubber, nanocomposite,

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Extração do látex pelo processo de sangria – Fazenda Experimental Unesp Campus Ilha Solteira/SP.	27
Figura 2: (a) Fórmula estrutural da BN e (b) estrutura proposta para a rede de BN.	28
Figura 3: Estrutura química dos fosfolipídios mais encontrados no látex de borracha natural, (A) α -fosfatidilcolina e (B) fosfatidiletanolamina, onde R e R' são longas cadeias alquilas. ...	29
Figura 4: (a) modelo simples proposto para a partícula de BN e (b) modelo proposto considerando a ligação entre os grupos terminais com as proteínas e fosfolipídios.	30
Figura 5: Representação das cadeias de BN não vulcanizadas e após vulcanização.	31
Figura 6: (a) Ilustração da estrutura em camadas de grafite e (b) carbono hibridizado em sp^2 e estrutura da grafite em matrizes hexagonais de átomos de carbono paralelos a (0001).	33
Figura 7: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafite; (d) fulereno-C 60 ; (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno.	34
Figura 8: Etapas do processo de esfoliação química da grafite.	36
Figura 9: Estrutura química e faixa de condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$) dos principais PIC comparados a alguns materiais.	39
Figura 10: Esquema simplificado da alternância das ligações duplas e simples em polímeros conjugados.	41
Figura 11: Estrutura de bandas da cadeia de um polímero que contem: (a) dois polarons e (b) um bipolaron.	42
Figura 12: Fórmula geral da PAni.	43
Figura 13: Estados de oxidação da PAni.	44
Figura 14: Reações de oxidação/redução e dopagem/desdopagem da PAni.	45

Figura 15: Formação do cátion radical de anilina pelo agente oxidante.	46
Figura 16: Mecanismo geral de polimerização da anilina.	47
Figura 17: Esquema de dopagem da PANi: (a) PANi-EB, (b) dopagem dos nitrogênios imina em meio ácido, (c) formação de bipolarons e (d) separação dos polarons.	48
Figura 18: Mecanismo de condução polarônica da PANi.	48
Figura 19: (a) plantação de seringueira Clones RRIM 600 da (<i>Hevea brasiliensis</i>) da Fazenda experimental da Unesp e (b) coleta de látex pelo processo de sangria.	51
Figura 20: Fluxograma de síntese da PANi-DBSA.	55
Figura 21: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos PDN.	58
Figura 22: Fluxograma de síntese dos nanocompósitos PHN.	60
Figura 23: Fluxograma de obtenção das blendas BNP e BVP utilizando látex <i>in natura</i> e pré-vulcanizado, respectivamente.	62
Figura 24: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG.	64
Figura 25: Mudança de cores durante a polimerização da anilina nos nanocompósitos.	64
Figura 26: Amostras secas obtidas da coagulação de (a) BN, (b) BN/NLG15 e (c) BNP/NLG15.	65
Figura 27: (a) Componentes do pastilhador, (b) prensa hidráulica MA-098 e (c) pastilhas obtidas referentes aos processos de síntese da PANi e nanocompósitos de PANi-NLG.	66
Figura 28: Filme representativo obtido da prensagem da blenda BNP12.	67
Figura 29: Sistema utilizado para envelhecimento térmico das amostras.	67
Figura 30: Arranjo para medidas elétricas pelo método de quatro pontas.	70
Figura 31: Circuito com um resistor R composto por um fio de comprimento L e área de seção transversal de área A.	71

Figura 32: Imagem representativa dos corpos de prova das blendas BNP.....	73
Figura 33: Imagens de MEV obtidas para: NLG, PAni-HCl e PAni-DBSA.	75
Figura 34: Imagens de MEV dos nanocompósitos PHN60, PHN100, PHN140, PHN200 e (f) PHN255.	76
Figura 35: Imagens de MEV: (a)NLG, (b) PDN60, (c) PDN100, (d) PDN200, (e) PDN600 e (f) PDN950.	77
Figura 36: Espectro no UV-Vis-NIR da (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.....	79
Figura 37: Espectro no UV-Vis-NIR para os nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.	80
Figura 38: Espectros de FTIR (a) NLG, (b) PAni-HCl e (c) PAni-DBSA.....	81
Figura 39: Espectros de FTIR para (a) PAni-HCl e nanocompósitos e ampliações para (b) PHN100, (c) PHN200 e (d) PHN250.	82
Figura 40: Espectros de FTIR (a) PAni-DBSA e nanocompósitos e ampliações para (b) PDN60, (c) PDN200, (d) PDN400 e (e) PHN750.	85
Figura 41: Representação esquemática das interações eletrostáticas entre as NLG e a PAni-DBSA nos nanocompósitos PDN.	89
Figura 42: Difratoograma de raios X para (a) PAni-DBSA e (b) PAni-HCl.	90
Figura 43: Difratoogramas de raios X para NLG e nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN, em função da concentração de grafite.	90
Figura 44: Espaçamento interplanar da grafite (002) cristal plano conforme determinado pela equação de Bragg ⁹³	91
Figura 45: Comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de NLG nos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.	93
Figura 46: Termograma TG/DTG da PAni-HCl e PAni-DBSA.	98
Figura 47: Termograma TG/DTG para PAni-HCl e nanocompósitos de PHN.....	99

Figura 48: Termograma TG/DTG para PAni-DBSA e nanocompósitos de PDN.....	100
Figura 49: Micrografias obtidas na região de fratura para amostras de PAni-HCl e PHN60 antes e após envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h.	103
Figura 50: Micrografias obtidas na região de fratura para amostras de PAni-DBSA e PDN60 antes e após envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h.	104
Figura 51: Curvas TG relativas ao envelhecimento térmico a 160°C por 47 h para (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.	105
Figura 52: Curvas TG relativas ao processo de envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h dos nanocompósitos PHN.	107
Figura 53: Curvas TG relativas ao processo de envelhecimento térmico a 160°C por 47 h dos nanocompósitos PDN.	107
Figura 54: Espectros de FTIR da PAni-HCl, PAni-HCl desdopada em NH ₄ OH e PAni-HCl envelhecida termicamente a 160°C por 47 h.	108
Figura 55: Espectros de FTIR ampliados dos nanocompósitos PHN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h comparados a suas amostras não envelhecidas.	110
Figura 56: Espectros de FTIR da PAni-DBSA, PAni-DBSA desdopada em NH ₄ OH e PAni-DBSA envelhecida termicamente a 160°C.....	112
Figura 57: Espectros de FTIR ampliados dos nanocompósitos PDN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h comparados a suas amostras não envelhecidas.	113
Figura 58: Difrátogramas de raios X antes e após o tratamento térmico a 160 °C por 47 h para (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.	116
Figura 59: Difrátogramas de raios X para nanocompósitos envelhecidos a 160 °C por 47 h (a) nanocompósitos PHN e (b) nanocompósitos PDN.....	117
Figura 60: Espaçamento interplanar da grafite (002) nos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN, não envelhecidos e envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h, conforme determinado pela equação de Bragg ⁹³	117

Figura 61: Condutividade elétrica em função da temperatura de envelhecimento térmico para (a) PANi-HCl e (b) PANi-DBSA.	119
Figura 62: Variação da condutividade elétrica em resposta ao tratamento térmico a 160 °C para os nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.	120
Figura 63: Condutividade elétrica dos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN em função do conteúdo de NLG nos nanocompósitos submetidos a tratamento de 160°C após 47 h.	123
Figura 64: Imagens de MEV obtidas para (a) BN, (b) BNP12, (c) BNP8, (d) BNP6 e (e) BNP4.	124
Figura 65: Espectro de UV-Vis-NIR das blendas BNP.	126
Figura 66: Espectros de FTIR da PANi-DBSA, BN e blendas BNP.	128
Figura 67: Ampliações dos espectros de FTIR das blendas BNP.	128
Figura 68: Difratoograma de raios X para BN, PANi-DBSA e blendas BNP.	131
Figura 69: Condutividade elétrica em função da razão BN/An nas blendas BNP.	132
Figura 70: Termograma TG/DTG para BN, PANi-DBSA e blendas BNP12 e BNP4.	134
Figura 71: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN e das blendas BNP.	134
Figura 72: Proposta de reação entre a BN e PANi-DBSA durante o processo de polimerização <i>in situ</i> e prensagem a quente.	136
Figura 73: Imagens de MEV obtidas para as blendas BNP.	137
Figura 74: Imagem de MEV obtida para BNP4/NLG15.	139
Figura 75: Espectro de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BNP/NLG.	140
Figura 76: Difratoograma de raios X para BN, PANi-DBSA, NLG e blendas BNP/NLG.	141
Figura 77: Termograma TG/DTG para BN, PANi-DBSA, BN/NLG e nanocompósitos BNP12/NLG15 e BNP4/NLG15.	142

Figura 78: Comportamento comparativo da condutividade elétrica das blendas BNP aos nanocompósitos BNP/NLG em função da razão BN/An.	143
Figura 79: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN e das blendas BNP/NLG.....	144
Figura 80: Esquema ilustrativo da formação de ligações cruzadas entre a PAni-DBSA com a BN.....	145
Figura 81: Imagens de MEV obtidas para (a) BN (b), BV, (c) BVP12, (d) BVP8, (e) BVP6 e (f) BVP4.	146
Figura 82: Espectro de UV-Vis-NIR das blendas BVP.....	147
Figura 83: Difratoograma de raios X para BV, PAni-DBSA e blendas BVP.	148
Figura 84: Termogramas TG/DTG para BV, PAni-DBSA e blendas BVP12 e BVP4.....	149
Figura 85: Comportamento da condutividade elétrica das blendas BVP em função da razão BN/An.....	150
Figura 86: Estudo comparativo da condutividade elétrica das blendas BNP e BVP.	151
Figura 87: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN, BV e das blendas BVP.....	152
Figura 88: Imagens de MEV obtidas para os nanocompósitos BVP/NLG.	153
Figura 89: Imagens de MEV de amostras não prensadas dos nanocompósitos BVP12/NLG15 e BVP4/NLG15.	154
Figura 90: Espectro de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BVP/NLG.	155
Figura 91: Difratoograma de raios X para BV, PAni-DBSA, e blendas BVP.	156
Figura 92: Termogramas TG/DTG para BV, PAni-DBSA e nanocompósitos BVP12/NLG15 e BVP4/NLG15.	157
Figura 93: Comportamento da condutividade elétrica em função da razão BN/An nas blendas BVP/NLG.	158

Figura 94: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BV e dos nanocompósitos BVP/NLG.	
.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas.	52
Tabela 2: Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas.	53
Tabela 3: Dispersão de ZDC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas.	53
Tabela 4: Formulações utilizadas para vulcanização do látex de BN.	53
Tabela 5: Composição e nomenclatura dos nanocompósitos obtidos por meio da polimerização <i>in situ</i> da anilina na presença de NLG.	57
!Fim imprevisto da fórmula	
Tabela 7: Composição e nomenclatura das blendas BNP.	61
Tabela 8: Composição e nomenclatura das blendas BVP.	61
Tabela 9: Composição e nomenclatura dos nanocompósitos de BNP/NLG e BVP/NLG sintetizados.	63
Tabela 10: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-HCl e dos nanocompósitos PHN.	84
Tabela 11: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-DBSA e dos nanocompósitos PDN.	88
Tabela 12: Condutividade elétrica dos nanocompósitos de PHN e PDN em função da concentração de NLG.	92
Tabela 13: Estimativa para a porcentagem de PAni nos naocompósitos PHN.	99
Tabela 14: Estimativa para a porcentagem de PAni nos naocompósitos PDN.	101
Tabela 15: Absorções de FTIR referentes a PAni-HCl e nanocompósitos PHN envelhecidos a 160°C por 47 h.	111

Tabela 16: Absorções de FTIR referentes a PAni-DBSA e nanocompósitos PDN envelhecidos a 160°C por 47 h.....	114
Tabela 17: Razão entre os anéis quinóides (Q) e benzenóides nas amostras e deslocamento das bandas de absorção.	115
Tabela 18: Tempo de tratamento térmico decorrido até o início do patamar da condutividade elétrica para nanocompósitos de PHN e PDN envelhecidos termicamente a 160°C.	122
Tabela 19: Absorções no UV-Vis-NIR da PAni-DBSA e blendas de BNP.	126
Tabela 20: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-DBSA, BN e blendas BNP.	130
Tabela 21: Valores de condutividade elétrica das blendas BNP.	132
Tabela 22: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300 e 500% de deformação para as blendas BNP.	135
Tabela 23: Valores de condutividade elétrica dos nanocompósitos de BN/PAni-DBSA/NLG.	143
Tabela 24: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300 e 500% de deformação para os nanocompósitos BNP/NLG.	145
Tabela 25: Valores de condutividade elétrica das blendas BVP.	150
Tabela 26: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de tensão a 100%, 300 e 500% de deformação para as blendas BVP.	152
Tabela 27: Medidas de condutividade elétrica dos nanocompósitos BVP/NLG15.....	158
Tabela 28: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de tensão a 100%, 300 e 500% de deformação para os nanocompósitos BVP/NLG.	160

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

An	Anilina
APS	Persulfato de amônio
BN	Borracha Natural
BV	Borracha natural Pré-vulcanizada
BNP	Blendas de látex de borracha natura e Polianilina
BVP	Blendas de látex de borracha natura pré-vulcanizado e Polianilina
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
DRC	Quantidade de borracha seca
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MBT	Mercaptobenzotiazol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NLG	Nanolâminas de grafite
PDN	Nanocompósitos de Polianilina dopada com ácido dedecilbenzeno sulfônico e com nanolâminas de grafite
PHN	Nanocompósitos de Polianilina dopada com ácido clorídrico e com nanolâminas de grafite
PAni	Polianilina
PAni-EB	Polianilina base esmeraldina
PAni-ES	Polianilina sal de esmeraldina
PAni-LEB	Leucoesmeraldina
PAni/NLG	Nanocompósitos de Polianilina e nanolâminas de grafite
TGA	Análise termogravimétrica
UV-Vis-NIR	Espectroscopia no ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo
ZDEC	Dietilditiocarbamato de zinco
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	22
OBJETIVOS	25
CAPÍTULO 1	26
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1. BORRACHA NATURAL	26
1.1.1. Látex de Borracha Natural.....	26
1.1.2. Estrutura Química da Borracha Natural	28
1.1.3. Processo de pré-vulcanização.....	30
1.2. NANOLÂMINAS DE GRAFITE.....	32
1.2.1. Estrutura e Obtenção das Nanolâminas de Grafite	32
1.2.2. Incorporação de nanoestruturas de carbono a matrizes elastoméricas	36
1.3. POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	39
1.3.1. Mecanismo de Condução em Polímeros Intrinsecamente Condutores	40
1.3.2. Polarons e Bipolarons.....	41
1.4. POLIANILINA	43
1.4.1. Características estruturais	43
1.4.2. Reação de Polimerização.....	45
1.4.3. Dopagem da PANi e seu sistema de condução	47
1.5. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL, POLIANILINA E NANOLÂMINAS DE GRAFITE	49
CAPÍTULO 2	50
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
2.1. REAGENTES.....	50
2.2. PREPARAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFITE	50
2.3. EXTRAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	51
2.4. DETERMINAÇÃO DO CONTEUDO DE BORRACHA SECA NO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL (DRC)	52
2.5. PRÉ-VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	52
2.6. SÍNTESE DA POLIANILINA.....	54
2.6.1. Síntese da PANi-DBSA	54
2.6.2. Síntese da PANi-HCl	56
2.7. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PANi/NLG	56
2.7.1. Síntese dos nanocompósitos de PANi-DBSA/NLG	57

2.7.2.	Síntese dos nanocompósitos de PANi-HCl/NLG	59
2.8.	SÍNTESE DAS BLENDA BN/PAni-DBSA e BV/PAni-DBSA.....	60
2.9.	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS BN/PAni-DBSA/NLG E BV/PAni-DBSA/NLG	62
2.10.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	65
2.10.1.	Preparação das amostras de borracha e dos nanocompósitos de borracha com NLG.....	65
2.10.2.	Obtenção da PANi e dos nanocompósitos na forma de pastilhas.....	65
2.10.3.	Obtenção de filmes das amostras contendo látex de borracha natural.....	66
2.11.	ESTUDO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO DA PANi E DE SEUS NANOCOMPÓSITOS	67
2.12.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	68
2.12.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
2.12.2.	Espectroscopia no ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) 68	
2.12.3.	Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance).....	69
2.12.4.	Medidas de Condutividade Elétrica	69
2.12.5.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	72
2.12.6.	Medidas de difração de raios X	72
2.12.7.	Investigação das propriedades mecânicas.....	73
CAPÍTULO 3.....		74
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Síntese e Caracterização de Nanocompósitos contendo Polianilina (PANi) e Nanolâminas de Grafite (NLG)		74
3.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	74
3.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	79
3.3.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	80
3.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	89
3.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	92
3.6.	ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA	97
CAPÍTULO 4.....		102
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da Estabilidade da Condutividade elétrica em função do envelhecimento térmico dos nanocompósitos PHN e PDN		102
4.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	102

4.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	104
4.3.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	108
4.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	115
4.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM RESPOSTA AO TRATAMENTO TÉRMICO.....	117
CAPÍTULO 5		124
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedades de blendas de borracha natural (BN) contendo PAni-DBSA polimerizada <i>in situ</i>.....		124
5.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	124
5.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	125
5.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	130
5.3.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	131
5.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	132
5.5.	ANÁLISE MECÂNICA	134
CAPÍTULO 6		137
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedade dos nanocompósitos BNP/NLG		137
6.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA	137
6.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	139
6.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	140
6.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	141
6.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	142
6.6.	ANÁLISE MECÂNICA	143
CAPÍTULO 7		146
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedade de blendas contendo BV e PAni-DBSA.....		146
7.1.	ESTUDO DA MORFOLOGIA.....	146
7.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	147
7.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	148
7.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	148
7.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	149
7.6.	ANÁLISE MECÂNICA	151
CAPÍTULO 8		153

RESULTADOS E DISCUSSÃO:Estudo da síntese e das propriedade de nanocompósitos contendo BV e PAni/NLG	153
8.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA	153
8.2. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	155
8.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	155
8.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	156
8.5. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	157
8.6. ANÁLISE MECÂNICA	158
CONCLUSÃO.....	161
REFERÊNCIAS.....	163

INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos elastoméricos são uma classe de materiais que tem estabelecido uma posição única entre os materiais tecnologicamente importantes devido a possibilidade de criação de novos materiais multifuncionais com excelentes propriedades e potenciais aplicações em áreas especializadas como biomédica, microeletromecânica e sistemas aeroespaciais.¹

Embora os elastômeros sejam isolantes, a adição de cargas condutoras, particularmente em escala nanométrica, é considerado uma abordagem viável para melhorar o transporte de elétrons e assim poder transformar elastômeros isolantes a elastômeros dotados de condutividade elétrica. Nos elastômeros eletricamente condutivos a junção da elasticidade mecânica da matriz a condutividade eletrônica de materiais condutores despertam um interesse significativo devido às suas diversas aplicações em dispositivos eletrônicos como em pele artificial, tecidos inteligentes flexíveis, condutores elásticos, materiais de blindagem eletromagnética, sensores de dependência de condutividade, circuitos extensíveis, supercapacitores flexíveis, etc.²

Pesquisas para o uso desses materiais em blindagem eletromagnética são justificadas pela rápida proliferação de dispositivos eletrônicos e dispositivos de comunicações sem fio representarem um potencial risco à saúde (como leucemia, tumor cerebral, depressão e mais) e o uso de metais e ligas utilizados para esse fim, apesar de sua eficiência, enfrentarem muitas desvantagens como o peso, alto custo, pouca flexibilidade, difícil de processar em formas complexas, corrosão ambiental e assim por diante. Em substituição, o uso de elastômeros eletricamente condutivos apresentam as vantagens de menor custo, versatilidade, maior relação resistência-peso e flexibilidade.³

A aplicação de elastômeros condutivos vem crescendo também em campos tecnológicos como eletrônica extensível, robótica inteligente e dispositivos vestíveis. Um exemplo são as peles sensoriais necessárias para implementar robôs avançados que podem interagir com seres humanos e reagir adequadamente ao ambiente sem controle externo. Para tais aplicações, sabe-se que polímeros condutores como o poliacetieno, a polianilina (PAni) e o polipirrol apresentam uso limitado devido a suas pobres propriedades mecânicas. Ao contrário, elastômeros como a borracha natural (BN) e as borrachas sintéticas são caracterizadas por alta deformação reversível porem, são isolantes elétricos. Sendo assim, uma das alternativas encontradas foi a inserção de partículas condutoras em matrizes elastoméricas, no entanto,

esta abordagem pode requerer uma quantidade significativa do elemento condutor a ser adicionado causando uma perda drástica da elasticidade da matriz.⁴

Recentemente, muitos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de nanocompósitos elastoméricos condutivos baseados na incorporação de nanopartículas de carbono tais como nanotubos de carbono,⁵ nanolâminas de grafite (NLG)⁶ e grafeno e seus derivados^{1,7,8} em uma matriz elastomérica. Tal incorporação tem atraído uma atenção especial por agregarem maior valor a matriz elastomérica por meio do melhoramento de suas propriedades funcionais como propriedades mecânicas, estabilidade térmica, condutividade elétrica, performance dielétrica e propriedades de barreira de gás; ampliando assim seu potencial aplicacional e produzindo elastômeros eletricamente condutivos de alto desempenho. Em relação a grafite com empacotamento regular, o uso da grafite em dimensões nanométricas (as NLG) como carga em matrizes elastoméricas apresenta maiores vantagens por necessitar de menores adições e apresentar maior condutividade elétrica e menor densidade. Comparando a utilização das NLG a nanotubos de carbono, as NLG tem processo de preparação mais simples e apresentam menor custo. Já em relação a cargas metálicas possuem vantagens de apresentar maior facilidade de dispersão, possuírem menor densidade e maior durabilidade por não serem de fácil oxidação.^{9,10}

Além de cargas de carbono ou metal, os polímeros condutores há tempos vêm emergindo como uma plataforma mecanicamente resistente e eletricamente condutora para integração composta, tornando-os candidatos adequados com a finalidade de melhorar o desempenho eletroquímico de elastômeros eletricamente condutivos. Como um dos mais importantes polímeros condutores, a PANi desperta maior interesse devido as suas excelentes propriedades ópticas e eletroquímicas, boa estabilidade ambiental, controlável condutividade elétrica, custo relativamente baixo de seu monômero e facilidade de síntese.^{2,11} Adicionalmente, quando polímeros intrinsecamente condutores como a PANi, são combinados com cargas carbonáceas, sua estabilidade e suas propriedades térmicas e elétricas podem ser melhoradas intensificando o potencial aplicacional do material.¹²

Na seleção de uma matriz elastomérica, a borracha natural (BN) além de ser proveniente de uma fonte natural e renovável tem sido um material estratégico, pois é de difícil substituição por borrachas sintéticas em muitas aplicações. Tal fato deve-se a dois fatores: a) suas propriedades especiais como resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão; fácil adesão a tecidos e aço, impermeabilidade, isolante elétrico, impermeabilidade a líquidos e gases, capacidade de dispersar calor e maleabilidade a baixas temperaturas; b) relação de preço *versus* desempenho das borrachas sintéticas que se

equiparem à borracha natural.^{6,13} Um material formado pela mistura de BN, um polímero condutor e/ou uma nanocarga, pode ser uma combinação adequada para aplicações relacionadas a sensores de deformação, desde que o material retenha a condutividade elétrica do polímero/nanocarga enquanto mantém o desempenho elastomérico da borracha.¹⁴

Encontra-se na literatura um grande número de trabalhos que descrevem a obtenção de elastômeros eletricamente condutivos por meio do processo de dispersão de polímeros condutores e nanocargas em matrizes elastoméricas.^{15,16,17} Apesar da polimerização *in situ* do polímero condutor no meio reacional ser uma técnica de síntese mais vantajosa por proporcionar uma maior dispersão do polímero condutor bem como das cargas com a matriz elastomérica, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho onde nanocompósitos foram obtidos a partir da polimerização *in situ* de um polímero condutor na presença de látex de borracha natural com nanocargas.

CONCLUSÃO

Nanocompósitos de PAni/NLG (PHN e PDN) e nanocompósitos elastoméricos condutivos de borracha natural (BNP/NLG e BVP/NLG) foram obtidos por meio da polimerização *in situ* da anilina no meio reacional.

Os nanocompósitos de PAni/NLG apresentaram variações em suas propriedades térmicas e elétricas dependendo do tipo de ácido utilizado na síntese e de acordo com a concentração de NLG utilizada. Foi observada a formação da PAni-sal de esmeraldina sobre as NLG em todos os nanocompósitos. Entretanto, devido ao menor tamanho do contra-íon do dopante os nanocompósitos PHN apresentaram um maior processo de intercalação da PAni nas NLG, o que resultou em um maior valor de condutividade elétrica e estabilidade térmica quando comparados aos nanocompósitos PDN. O máximo valor de condutividade elétrica, encontrado nos nanocompósitos foi de 594 S.cm^{-1} para as amostras de PHN com 200% de NLG e 598 S.cm^{-1} para as amostras PDN com 600% de NLG (relações m/m NLG/An). Foi constatado que o processo de intercalação da PAni, entre as NLG além de aumentar a estabilidade térmica, aumentam a estabilidade elétrica dos nanocompósitos frente a processos de envelhecimento térmico.

Nos nanocompósitos elastoméricos condutivos BNP/NLG e BVP/NLG observou-se a presença conjunta das NLG e da PAni na matriz de BN. Maiores valores de condutividade elétrica foram encontrados para menores razões BN/An devido a maior formação de caminhos condutores na matriz de BN, sendo intensificados devido a polimerização da PAni-DBSA na superfície das NLG durante a síntese. Valores máximos de condutividade foram encontrados para os nanocompósitos BNP4/NLG15 ($1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) e BVP/NLG ($8,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Foi observado que a presença das NLG alterou de maneira significativa o comportamento mecânico dos nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG, aumentando gradativamente os módulos de tensão conforme o aumento do teor de NLG. Tal comportamento foi associado formação de ligações cruzadas formadas durante o processo de síntese/prensagem entre a PAni-DBSA (presente em sua forma livre ou na superfície da NLG) com a BN, reduzindo desta maneira a mobilidade das cadeias poliméricas aumentando substancialmente os módulos de tensão. A diminuição no alongamento na ruptura para nanocompósitos em comparação com a BN e a suas respectivas blendas, foi atribuído concomitantemente a presença de defeitos e a própria atuação das fases dispersas como possíveis pontos de ruptura.

Finalizando, a polimerização *in situ* da anilina no látex de borracha natural (com ou sem nanocargas condutivas), mostrou ser um método bastante eficiente para produção de

nanocompósitos elastoméricos condutivos e homogêneos, os quais podem ser produzidos com diferentes valores de condutividade elétrica e de deformação mecânica, potencializando-os em aplicações nos diferentes setores da economia que demandam por materiais poliméricos elastoméricos com condutividade na faixa de semicondutores.

REFERÊNCIAS

1. KUMAR, K. et al. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.39, p.749–780, 2014.
2. HAN, J. Nanocellulose-templated assembly of polyaniline in natural rubber-based hybrid elastomers toward flexible electronic conductors. **Industrial Crops & Products**, Netherlands, v.128, 94–107, 2019.
3. GHAMDI, A.A.A. et al. Electromagnetic shielding properties of graphene/acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for portable and flexible electronic devices. **Composites Part B: Engineering**, United Kingdom, v.88, p.212-219, 2016.
4. NOH, J.S. Conductive Elastomers for Stretchable Electronics, Sensors and Energy Harvesters. **Polymers**, New York, v.8, n.4, p.123-142, 2016.
5. SELVAN, N.T. et al. Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, Lausanne, v. 239, p.102–113, 2016.
6. LI, S. et al. Nanocomposites of graphene nanoplatelets in natural rubber: microstructure and mechanisms of reinforcement. **Journal of Materials Science**, New York, v.52, n.16, p.9558–9572, 2017.
7. ZHANG, C. et al. Reinforced Natural Rubber Nanocomposites Using Graphene Oxide as a Reinforcing Agent and Their In Situ Reduction Into Highly Conductive Materials. **Polymer composites**, Hoboken, 2017.
8. KANG, H. Fabrication of graphene/natural rubber nanocomposites with high dynamic properties through convenient mechanical mixing. **Composites Part B: Engineering**, United Kingdom, v.112, p. 1-7, 2017.
9. WU, X.; LIU, M.; JIA, M. A kinetic study on conductive polyaniline/graphite nanosheets composites thermal decomposition. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.185– 186, p.145-152, 2013.
10. GHAMDI, A.A.A. et al. Electromagnetic wave shielding and microwave absorbing properties of hybrid epoxy resin/foiled graphite nanocomposites. **Journal Applied Polymer Science**, United States, v.18, p. 2227-2234, 2013.
11. HASHEMI, M. et al. The use of an electrocatalytic redox electrolyte for pushing the energy density boundary of a flexible polyaniline electrode to a new limit. **Nano Energy**, United States, v.44, p.489-498, 2018.
12. LENTZ, A.M. et al. Nanocomposites of polyethylene/polyaniline/graphite with special morphology. **Polymer composites**, Hoboken, p.3645-3656, 2018.
13. RIPPEL, M.M.; BRAGANÇA, F.C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.3, p. 818-826, 2009.

-
14. CENA, C.R.; MALMONGE, L.F.; MALMONGE, J.A. Layer-by-layer thin films of polyaniline alternated with natural rubber and their potential application as a chemical sensor. **Journal of Polymer Research**, Taiwan, v.24, n. 9, 2017.
 15. HOPMANN, C. et al. Development of a polymerg Composite with high electrical conductivity and improved impact strength for the application as bipolar plate. **AIP Conference Proceedings**, New York, p.1-6, 2016.
 16. HUANG, Y. et al. Highly flexible fabric strain sensor based on graphene nanoplatelet–polyaniline nanocomposites for human gesture recognition. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.134, n.39, p.1-8. 2017.
 17. ZHOU, Z. et al. Self-stabilized polyaniline@graphene aqueous colloids for the construction of assembled conductive network in rubber matrix and its chemical sensing application. **Composites Science and Technology**, Oxford, v.125, p.1-8, 2016.
 18. GONÇALVES, P. S. Biologia, citogenética e ploidia de espécies do gênero Hevea. **O Agrônômico**, Campinas, v.41, p.40-64, 1989.
 19. MALMONGE, J.A. et al. Comparative study on the technological properties of latex and natural rubber from *Hancornia speciosa* Gomes and *Hevea brasiliensis*; **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.111, p.2986-2991, 2009.
 20. Borracha Natural. Produtos ADVFN. Disponível em: <<https://br.advfn.com/commodities/borracha.html>>. Acesso: 30 out. 2018.
 21. MATOS, C.F.; GALEMBECK, C.F.; ZARBIN, A.J.G. Nanocompósitos multifuncionais de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.1, p.73-96, 2016.
 22. RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F. Nanostructures and adhesion in natural Rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.20, n.6, p.1024-1030, 2009.
 23. TEIXEIRA, M. Panorama Indústria de Transformados Plásticos e de Borracha. CNQ: Confederação Nacional do Ramo Químico. Janeiro/2015. Disponível em:< <http://cnq.org.br>>. Acesso em: 01 nov. 2017.
 24. RIPPEL, M. M. Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural. 2005. 316 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas- Unicamp, 2005.
 25. KONWER, S.; BARTHAKUR, L.J.; DOLUI, S.K. Synthesis of graphite incorporated core–shell composite of styrene-methylacrylate/polyaniline by surfactant free mini-emulsion polymerization and evaluation of their electrical property. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Londres, v.23, p. 837–845, 2012.
 26. SHAH, A.A. et al. Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Inglaterra, v.83, p.145-157, 2013.

-
27. AKIDA, M.; HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Polymer Science**, New York, v.22, p. 475-521, 1997.
28. AMERIK, A.Y.; MARTIROSYAN, Y.T.; GACHOK, I.V. Regulation of natural rubber biosynthesis by proteins associated with rubber particles. **Journal of Bioorganic Chemistry**, New York, v. 44, n.2, p.140–149, 2018.
29. LIU, J. et al. New evidence disclosed for networking in natural rubber by dielectric relaxation spectroscopy. **Soft Matter**, Les Ulis, v.11, p.2290–2299, 2015.
30. NAWAMAWAT, K. et al. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.390, p.157– 166, 2011.
31. TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based on structural study. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v.74, n.3, p.355–375, 2001.
32. GONZALEZ, J.C. et al. Molecular dynamics of natural rubber as revealed by dielectric spectroscopy: The role of natural cross-linking. **Soft Matter**, Les Ulis, v.6, p.3636–3642, 2010.
33. SANCHES, Alex Otávio. Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT. 2012. 134 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2012.
34. COSTA, H.M.; VISCONTE, L.Y.; NUNES, R.C.R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.13, n.2, p.125-129, 2003.
35. AMNUAYPORNTRI, S. et al. The effects of endlinking network and entanglement to stress-strain relation and strain-induced crystallization of un-vulcanized and vulcanized natural rubber. **Polymer**, Oxford, v.53, p.3325-3330, 2012.
36. AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.22, p.475-521, 1997.
37. PERES, A. C. C. et al. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 3, p.61-65, 2006.
38. SASIDHARAN, K. K. et al. Room temperature prevulcanization of natural rubber latex using xanthate. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 94, n. 3, p. 1164- 1174, 2004.
39. SASIDHARAN, K. K. et al. Effect of the vulcanization time and storage on the stability and physical properties of sulfur-prevulcanized natural rubber látex. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.62, n.5, p.1804-1811, 2005.
40. KING, R.J. Minerals explained. **Minerals**, v.22, n.2, p. 71-77, 2006.

-
41. GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/Graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer engineering and Science**, Hoboken, v.44, n.6, p.1162-1169, 2004.
 42. MILANI, M.A. et al. Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites. **Journal of polymer science part A: polymer chemistry**, New York, v.50, p.3598–3605, 2012.
 43. SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.36, p.638–670, 2011.
 44. CHUNG, D. D. L. Review graphite. **Journal of Materials Science**, New York, v.37, p.1475 – 1489, 2002.
 45. MURAL, P.K. A critical review on in situ reduction of graphene oxide during preparation of conducting polymeric nanocomposites. **RSC Advances**, Cambridge, v.5, p.32078–32087, 2015.
 46. ALLEN, M.J.; TUNG, V.C.; KANER, R.B. Honeycomb Carbon: A review of graphene. **Chemical Reviews**, Washington, v.110, n.1, p.132-145, 2010.
 47. MATOS, C.F. Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos. 2011. 127f. Tese (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
 48. FIM F.C. et al. Polyethylene/Graphite nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, p.692–698, 2010.
 49. MONTAGNA, L. S. Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização in situ. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
 50. XIE, Z.-T. et al. Effects of graphene oxide on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber crosslinked by different vulcanization systems. **Polymer**, Oxford, v.151, p.279–286, 2018.
 51. ZHANG, H. et al. Influence of graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes on the dynamic mechanical properties and heat buildup of natural rubber/carbon black composites. **Journal of Elastomers & Plastics**, v.50, n.5, p.403-418, 2017.
 52. DONG, B.; ZHANG, L.; WU, Y. Highly conductive natural rubber–graphene hybrid films prepared by solution casting and in situ reduction for solvent-sensing application. **Journal of Materials Science**, New York, v.51, p.10561–10573, 2016.
 53. YAN, N. et al. The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v.102, p.74–81, 2014.

-
54. MATOS, C.F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A.J.G. Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. **Carbon**, Oxford, v.78, p.469 – 479, 2014.
55. MENSAH, B. et al. Effect of graphene on polar and nonpolar rubber matrices. **Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes**, n.4, p.1-12, 2018.
56. XING, W. et al. Graphene oxide induced crosslinking and reinforcement of elastomers. **Composites Science and Technology**, Oxford, v.144, p.223–229, 2017.
57. AGRAWAL, N. et al. Efficient Nanocomposite formation of Acrylo Nitrile Rubber by incorporation of Graphite and Graphene layers: Reduction in Friction and Wear Rate. **Procedia Materials Science**, v.10, p.139 – 148, 2015.
58. WANG, L. et al. Enhanced electrical and mechanical properties of rubber/graphene film through layer-by-layer electrostatic assembly. **Composites Part B: Engineering**, United Kingdom, v.90, p. 457-464, 2016.
59. MAIA, D. J. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.2, 2000.
60. SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene,(CH)X. **Journal of the Chemical Society**, Londres, n.16, p.578-580, 1977.
61. SVIRSKIS, D.; SEJDIC, J.T.; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, Netherlands, v.146, p.6–15, 2010.
62. NALWA, H. S. Ed.; Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; John Wiley & Sons, v.2, Chichester, 1997.
63. ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 – polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.11, n.12, p.11-14, 2000.
64. BALINT, R.; CASSIDY, N.J.; CARTMELL, S.H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 10, p.2341–2353, 2014.
65. SOLOMONS, T.W.G. Química Orgânica. Química Orgânica, 6ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1996, p. 56-60.
66. BREDAS, J. L. et al. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, New York, v.30, n.2, p. 1023-1025, 1984.
67. CALLISTER, Jr., W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

-
68. BRAZOVSKII, A. S.; KIROVA, N. N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymer. **JETP Letters**, New York, v.33, n. 1, p.6-10, 1981.
69. SUKITPANEENIT, P. et al. Electrical conductivity and mechanical properties of Polyaniline/Natural rubber composite fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.106, p.4038–4046, 2007.
70. KANG, E.T., NEOH, K.G.; TAN, K.L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.23, n.2, p.277-324, 1998.
71. MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v.88, p. 317-332, 1989.
72. MACDIARMID, A.G.; SHIMANO, J.Y. Polyaniline, a dynamic block copolymer: Key to attaining its intrinsic conductivity. **Synthetic Metals**, Lausanne, n.123, p. 251-262, 2001.
73. BLINOVA, N.V. et al. Control of polyaniline conductivity and contact angles by partial protonation. **Polymer International**, Chichester, v.57, p.66-69, 2008.
74. KINLEY, P. J.; MENON, V.; DING, Y. A mechanist investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. **Journal of the Eletrochemical Society**, v.146, p.3690-3695, 1999.
75. LIN, Y.C.; HSU, F.H.; WU, T.M. Enhanced conductivity and thermal stability of conductive polyaniline/graphene composite synthesized by in situ chemical oxidation polymerization with sodium dodecyl sulfate. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.184, p.29-34, 2013.
76. GENIÈS, E.M. et al. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.36, p. 139 -182, 1990.
77. SYED, A.A.; DINESAN, M. K. Polyaniline: A novel polymeric material. **Talanta**, Netherlands, v.38, n.8, p. 815-837, 1991.
78. MOHILNER, D. M.; ADAMS, R. N.; ARGERSINGER JR, W. J. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.84, p.3618-3622, 1962.
79. MACDIARMID, A.G., et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.18, p.285-290, 1987.
80. ENGERT, C.; UMAPATHY, S.; KIEFER, W.; HAMAGUCHI, H.. Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, Netherlands, v. 218, p. 87-92, 1994.
81. CHIANG, J. C.; MACDIARMID, A. G., Polyaniline: protonic acid of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.13, p.193-205, 1986.

-
82. LI, Y. et al. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. **Journal of Materials Science**, New York, v.54, p.1036–1076, 2019.
83. DU, Y.; CAI, K.; SHEN, S. Facile preparation and characterization of graphene nanosheet/polyaniline nanofiber thermoelectric composites. **Functional Materials Letters**, Singapura, v. 6, n.5, p. 1340002- 1340008, 2013.
84. ZHAO, X.; GRÄTZ, O.; PIONTECK, J. Effect of dopant and oxidant on the electrochemical properties of polyaniline/graphite nanoplate composites. **Polymer International**, Chichester, v.67, p. 1429–1437, 2018.
85. LIU, P. et al. Construction of layer-by-layer sandwiched graphene/polyaniline nanorods/carbon nanotubes heterostructures for high performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.10, p.77-87, 2018.
86. LI, S. et al. Preparation of carbon dots decorated graphene/polyaniline composites by supramolecular in-situ self-assembly for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.2019, p.1094-1103, 2019.
87. GOMES, W. P. Previlcanização do látex natural extraído da "*Hancornia Speciosa* Gomes" (mangabeira) e da "*Hevea Brasiliensis*" (seringueira). 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) - Faculdade de Engenharia - UNESP –Ilha Solteira, 2013.
88. SANTIM, R.H. Síntese e caracterização de blendas de borracha natural/polianilina e borracha natural/polipirrol obtidas por polimerização *in situ*. 2015. 110f. Tese (Doutorado em Física de Materiais)- Faculdade de Engenharia - UNESP –Ilha Solteira, 2015.
89. TUNG, N.T. et al. The effects of dopant on morphology formation in polyaniline graphite nanoplatelet composite. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.161, p.177-182, 2011.
90. GIROTTI, E.M.; SANTOS, I.A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetua-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p.639-647, 2002.
91. SMITS, F. M., Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **Bell System technical Journal**, New York, v.37, n.3, p.711-718, 1958.
92. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. LTC editora, v. 3, 6ª ed., Rio de Janeiro, 2003, 281p.
93. CALISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p.355-379.
94. STEJSKAL, J. et al. Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. **Macromolecules**, Washington, v.41, n.10, p. 3530–3536, 2008.

-
95. XIANG, J.; DRZAL, L.T. Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties. **Polymer**, Oxford, v.53, n.19, p.4202-4210, 2012.
 96. YAN, J. et al. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. **Carbon**, Oxford, v.48, p.487-493, 2010.
 97. KUMAR, R.; ANSARI, M.O.; BARAKAT, M.A. DBSA doped Polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite for high efficiency removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.228, p.748-755, 2013.
 98. BASAVARAJA, C.; et al. Behavior of Polyaniline–Dodecylbenzene Sulfonic Acid/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Films. **Polymer composites**, Hoboken, v.33, n.3, p. 388-396, 2012.
 99. SINHA, S.; BHADRA, S.; KHAHGIR, D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 112, p.3135–3140, 2009.
 100. ALBUQUERQUE, J.E. et al. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.113, p. 19–22, 2000.
 101. SAINI, P. et al. Electromagnetic interference shielding behavior of polyaniline/graphite composites prepared by in situ emulsion pathway. **Journal Applied Polymer Science**, v.113, p.3146-3155, 2009.
 102. GHENO, G.; BASSO, N.R.S.; HÜBLER, R. Polyaniline/Graphite nanocomposites: Synthesis and Characterization. **Macromolecular Symposia**, v.299/300, p.74–80, 2011.
 103. GUO, H.L. et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. **ACS Nano**, Washington, v. 3, n. 9, p.2653–2659, 2009.
 104. BHADRA, S.; KHAHGIR, D. Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.93, p.1094–1099, 2008.
 105. ANSARI, M.O. et al. Thermal stability in terms of DC electrical conductivity retention and the efficacy of mixing technique in the preparation of nanocomposites of graphene/polyaniline over the carbon nanotubes/polyaniline. **Composites: Part B**, Oxford, v.47, p. 155–161, 2013.
 106. ZHAO, Y. et al. The effect of graphite oxide on the thermoelectric properties of polyaniline. **Carbon**, Oxford, v.50, n.8, p. 3064-3073, 2012.
 107. PROKES, J. et al. Conductivity ageing in temperature-cycled polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.78, p. 393–401, 2002.
 108. ATIQA, T.N. et al. Effect of graphite loading on properties of polyaniline/graphite composites. **Polymer Bulletin**, Berlin, v.75, p. 209–220, 2018.

-
109. OH, M.; KIM, S. Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.59, p. 196–201, 2012.
110. HAN, M.G. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, Lausanne, n.126, p. 53-60, 2002.
111. BISCARO, R.S. et al. Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo PAni-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.12, n.4, p.318-327, 2002.
112. HAN, D. et al. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces**, Netherlands, v.259, p.179–187, 2005.
113. ZENGİN, H. et al. Carbon nanotube doped polyaniline. **Advanced Materials**, Weinheim, v.14, n.20, p.1480-1483, 2016.
114. BHANDARI, S.; SINGHA, N.K.; KHASTGIR, D. Electrochemical Synthesis of Nanostructured Polyaniline: Heat Treatment and Synergistic Effect of Simultaneous Dual Doping. **Journal of applied polymer Science**, Hoboken, v.129, n.3, p.1264-1273, 2013.
115. KONWER, S.; POKHREL, B.; DOLUI, S.K. Synthesis and Characterization of Polyaniline/Graphite Composites and Study of Their Electrical and Electrochemical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 116, p.1138–1145, 2010.
116. BOURDO, S.E.; WARFORD, B.A.; VISWANATHAN, T. Electrical and thermal properties of graphite/polyaniline composites. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v.196, p.309–313, 2012.
117. BOURDO, S. et al. Structural, electrical, and thermal behavior of graphite-polyaniline composites with increased crystallinity. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v.18, p.432-440, 2008.
118. SANCHES, A.O. et al. Synergistic effects on polyurethane/lead zirconate titanate/carbon black three-phase composites. **Polymer Testing**, Oxford, v. 60, p.253-259, 2017.
119. MACQUEEN, D.H.; JAGER, K.M.; PALIGOV, M. Multiple threshold percolation in polymer/filler composites. **Macromolecular Symposia**, v.221, n1, p.217–226, 2005.
120. XIANG, C. et al. Expanded graphite/polyaniline electrical conducting composites: Synthesis, conductive and dielectric properties. **Materials Letters**, Netherlands, v.64, p.1313–1315, 2010.
121. DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, Oxford, v.40, p.1489-1493, 2004.

-
122. COSKUN, E. et al. Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity. **Carbon**, Oxford, v.50, p.2235-2243, 2012.
123. HASHEMI, R.; WENG, G.J. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings. **Carbon**, Oxford, v.96, p.474-90, 2016.
124. FOURNIER, J. et al. Percolation network of polypyrrole in conducting polymer composites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.84, p.839-840, 1997.
125. CHEN, T. et al. Thermal degradation mechanism of dodecylbenzene sulfonic acid-hydrochloric acid co-doped polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.94, p.1788-1794, 2009.
126. CARDOSO, M.J.; LIMA, M.F.S.; LENZ, D.M. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture. **Materials Research**, New York, v.10, n. 4, p.425-429, 2007.
127. WANG, X.H. et al. Preparation and performance of different acid-doped polyaniline. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v.7, n.4, p. 334-338, 2015.
128. ZILBERMAN, M. et al. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.66, p.243-253, 1997.
129. ANSARI, R.; KEIVANI, M.B. Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies. **E-Journal of Chemistry**, Tamil Nadu, v.3, n.4, p. 202-217, 2006.
130. CHANDRAKANTHI, N.; CAREEM, M.A. Thermal stability of polyaniline. **Polymer Bulletin**, New York, v.44, p.101-108, 2000.
131. PROKES, J.; STEJSKAL, J. Polyaniline prepared in the presence of various acids 2. Thermal stability of conductivity. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.86, p.187-195, 2004.
132. PAN, C. et al. A simple strategy to fabricate Polyaniline/expanded graphite composites with improved power factor. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v.167, p.315-319, 2015.
133. WANG, X. Improving cyclic stability of polyaniline by thermal crosslinking as electrode material for supercapacitors. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, p. 78545-78552, 2015.
134. BEGUM, A.N. et al. Influence of annealing effects on polyaniline for good microstructural modification. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, Munique, v.124, n.3, p.238-242, 2013.
135. CABEZAS, A.L. et al. Thermal ageing of electrical conductivity in carbon nanotube/polyaniline composite films. **Carbon**, Oxford, v.59, p.270-277, 2013.

-
136. TANSLEY, T.L.; MADDISON, D.S. Conductivity degradation in oxygen-aged polypyrrole. **Journal of Applied Physics**, Hoboken, v.69, p.7711-7713, 1991.
137. LU, X. et al. Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.128, p.167-178, 2002
138. SUKITPANEENIT, P. et al. Electrical Conductivity and mechanical properties of polyaniline/natural rubber composite fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.106, p.4038–4046, 2007.
139. CAMILLO, E. C. et al. 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, p.1498–1503, 2005.
140. AGOSTINI, D.L.S. Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese. 2009. 87f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.
141. GALIANI, P.D. et al. Compósitos de Borracha Natural com Polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.17, n.2, p.93-97, 2007.
142. SILVA, M.J. et al. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-DBSA composite. **Materials Research**, New York, v.17, p.59-63, 2014.
143. SILVA, M.J. et al. DBSA to improve the compatibility, solubility, and infusibility of cellulose nanowhiskers modified by polyaniline in reinforcing a natural rubber-based nanocomposite. **Polymer Bulletin**, New York, p 1-17, 2018.
144. SOARES, B.G. et al. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.156, p.91–98, 2006.
145. PAPAGEORGIOU, D.G.; KINLOCH, I.A; YOUNG, R.J. Graphene/elastomer nanocomposites. **Carbon**, Oxford, v.95, p.460-484, 2015.