

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**GABRIEL DA CRUZ DIAS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO  
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) / POLIANILINA COM PARTÍCULAS  
DE NÍQUEL**

Ilha Solteira

2014

**GABRIEL DA CRUZ DIAS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO  
POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) / POLIANILINA COM PARTÍCULAS  
DE NÍQUEL.**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus 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.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Ilha Solteira

2014

FICHA CATALOGRÁFICA  
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

D541p Dias, Gabriel da Cruz.  
Preparação e caracterização do compósito poli (fluoreto de vinilideno) / polianilina com partículas de níquel / Gabriel da Cruz Dias. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2014  
110 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2014

Orientador: Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge  
Inclui bibliografia

1. Polianilina. 2. Poli (fluoreto de vinilideno). 3. Níquel. 4. Compósito. 5. Propriedade magnética.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** Produção e caracterização do compósito de PVDF poli (fluoreto de vinilideno) polianilina-Pani (PVDF/Pani) com partículas de Niquel


**AUTOR:** GABRIEL DA CRUZ DIAS

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE

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



Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS  
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química de Araraquara



Prof. Dr. GERSON LUIZ MANTOVANI  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do Abc

Data da realização: 04 de abril de 2014.

*Ao meu amor Regiane de Lima e meu irmão  
Felipe*

## AGRADECIMENTOS

Bem ao longo deste caminho são tantas pessoas para agradecer que começo pedindo desculpa se acabar esquecendo alguém.

Agradeço inicialmente aos meus pais Alfredo e Márcia e demais familiares pelo incentivo e investimento, principalmente nas horas difíceis. Ao meu irmão Felipe Dias pelos conselhos, grande amigo, parceiro e um exemplo de profissional. A Dani minha cunhada e toda sua família e Danilo meu sobrinho pelos bons momentos.

O meu grande amigo e orientador Prof. Dr. Chico Malmonge pelos ensinamentos, companheirismo, flexibilidade, e principalmente muita paciência, com certeza um amigo que levo para vida toda e tenho muito respeito.

A Regiane Godoy de Lima minha linda noiva que sempre esteve nos momentos difíceis, me apoio em todas as minhas decisões e com certeza se não fosse por ela e sua teimosia não teria chegado tão longe. Minha Sogra Regina que é melhor pessoa do mundo, muita trabalhadora e determinada e aos demais de Socorro-SP.

A minha pitbul Aika que é a melhor amiga, matadora e cachorra do mundo.

Ao demais colegas que em Presidente Prudente ficaram, e até hoje são grandes aventuras ao lado deles como Gleyson (Nego), Guilherme (Chileno), Alan (Taubaté), Toninho, Ralph, Rodrigo Ambrósio, Letícia Pirão, Prof. Angel Peña. Prof. Moacir, Daniel, Ranilson, Zil, e tanto outros, todos importantíssimo em minha formação.

Ao demais Professores do Departamento de Física e Química e do Grupo de Polímeros pelo apoio e ensinamentos para minha formação, Prof(a). Rosângela Prof(a). Darcy, Prof. Newton, Prof(a). Mirian e sua análise peculiar, conselhos, broncas, Prof. Sakamoto, Prof. Hermes, Prof. Rafael, Prof. Fernando de Paula pela co-orientação, Prof. Claudio, Prof. Fauze e Prof(a) Márcia sempre muito paciente e conselhos acima de tudo, Prof. José Malmonge, um grande amigo e parceiro, extremamente importante para realização do trabalho e que com certeza a melhor parte do meu dia eram as longas horas de proza e de muito ensinamento, Elton do MEV, malandro ruim de bola, seu Gilberto o técnico que tantas coisas concertou para mim, Mario e Levi também. Aos grandes amigos de Ilha Solteira e de grupo Ricardo Santim, Fabiana, Michael Pirica Jones, Luciano, Cícero e outros, de fato

foram grandes e engraçados momentos com Éder Alves, Felipe Magalhaes, Mika, Nicolette, Elwis, Vivian, Lincon (Sunshine) e Alex Sanches que com certeza se não fosse por ele tanto a minha como outras dissertações não teriam saído.

Ao demais amigos de quebra canela e AEMS, Carlinhos Fubá, João Borges mineiro mais gente boa, Erica, ao Will esse é o cara, grandes amigos por toda uma vida, além de Carlos Augusto, Paulo Buzo, Daniel Araújo, Felipe *Rosin*, Gisele, a Cris e tanto outros. Os meninos da república Emerson Ravazzi, Rodrigo Juarez, Toka, Marcus Deca, Luiz Buzachero, Gustavo Luizon, Tinoco e tantos outros agregados da casa.

A CAPES pelo apoio financeiro ao longo desses dois anos, ao aluno de doutorado da UFSC Robson Lourenço responsável pelas medidas Magnéticas e a Professora Dr(a). Bluma Guenther Soares pelas medidas de refletividade/absorção eletromagnética que possibilitaram conclusão do mesmo.

*“É tanta coisa pra fazer, que não dá pra fazer nada.”*

*Marcelo, o Saúde.*

# SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
2.	<b>OBJETIVOS</b> .....	20
3.	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1	Polímeros Condutores .....	21
3.1.1	A ideia do polímero condutor extrínseco – um breve resumo.....	21
3.1.2	Os polímeros condutores intrínsecos. ....	24
3.2	Condução elétrica em polímeros condutores intrínsecos. ....	26
3.3	Polianilina – Pani .....	28
3.4	Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF .....	32
3.5	Níquel-Ni .....	34
3.6	Domínios magnéticos, a curva de histerese e tipos de magnetismo.....	36
3.8	Magnetismo de polímeros condutores intrínsecos uma breve análise .....	45
3.9	Materiais atenuadores de radiação e aplicação dos polímeros intrinsecamente condutores para blindagem eletromagnética. ....	47
4.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	50
4.1	Materiais.....	50
4.1.1	Preparação das blenda PVDF/Pani.....	50
4.1.2	Incorporação de partículas de Níquel na blenda PVDF/Pani.....	53
4.1.2	Obtenção dos Filmes.....	55
4.2	Métodos de caracterização.....	56
4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). ....	56
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	56
4.2.3	Difratometria de raios X (DRX). ....	56
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Detector de Energia Dispersiva de raios X (EDX). ....	56
4.2.6	Ensaio de tração.....	57

4.2.5	Conductividade elétrica pelo método de duas pontas.....	57
4.2.7	Magnetização em Função do Campo Aplicado (M-H).....	58
4.2.8	Medidas de Refletividade/Absorção de Radiação Eletromagnética. ....	59
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	62
5.1	Estudos das propriedades térmicas.....	62
5.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA). ....	62
5.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). ....	67
5.2	Estudos das propriedades estruturais e morfológicas.....	69
5.2.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	70
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Detector de Energia Dispersiva de raios X (EDX). ....	74
5.3	Estudos das propriedades mecânicas - ensaios de tração .....	80
5.3.1	Influência da Pani.....	80
5.3.2	Influência da incorporação das partículas de níquel.....	81
5.4	Estudos das propriedades elétricas e magnéticas.....	85
5.4.1	Medidas de condutividade elétrica.....	86
5.4.2	Medidas de Magnetização em Função do Campo Aplicado (M-H).....	89
5.4.3	Medidas de Refletividade/Absorção de Radiação Eletromagnética. ....	95
6.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	101
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	103

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Condutividade elétrica em função da porcentagem de material condutor em uma matriz isolante. ( $f_p$  = Fração volumétrica da carga,  $\sigma_p$  = condutividade da matriz polimérica condutora,  $\sigma_m$  = condutividade média).....22
- Figura 2** - Micrografia de uma amostra isolante de Policloreto de Vinila (PVC) com a incorporação de cargas condutoras de eletricidade de níquel (Ni), em (a) antes do limiar de percolação e em (b) após o limiar de percolação.....23
- Figura 3** - Formação da rede condutora em (a) no limiar de percolação, (b) pouco acima do limiar de percolação, (c) acima do limiar e (d) muito acima do limiar de percolação.....23
- Figura 4** - Classificação de diferentes materiais segundo sua condutividade elétrica.....24
- Figura 5** - Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores e sua condutividade elétrica alcançada.....25
- Figura 6** - Aplicações conhecidas para polímeros intrinsecamente condutores em função de suas propriedades.....25
- Figura 7** - Modelo de banda para um polímero condutor em (a) um pólaron e em (b) um bipólarons.....27
- Figura 8** - Estrutura química não dopada da polianilina em (a) parcela reduzida e em (b) parcela oxidada.....28
- Figura 9** - Estados da oxidação da polianilina, a partir de seu octâmeros.....29
- Figura 10** - Processo de dopagem da polianilina da base esmeraldina para o sal de esmeraldina.....31

<b>Figura 11</b> - Estrutura semicristalina dos esferulíticos com os cristais lamelares de forma radial alternado com regiões amorfas.....	32
<b>Figura 12</b> - Projeções das cadeias mais comum do PVDF em (a) projeção da cadeia de PVDF fase $\alpha$ de forma sindiotática <sup>13</sup> , (b) projeção da cadeia de PVDF fase $\beta$ da forma isotática <sup>13</sup> .....	33
<b>Figura 13</b> - Ilustração do momento magnético relacionado em (a) elétrons em movimento orbital (b) elétrons girando ao redor do próprio eixo.....	38
<b>Figura 14</b> - Ilustração do sentido da magnetização em um monocristal de Níquel em (a) sem campo, (b) campo fraco e em (c) com campo mais forte.....	40
<b>Figura 15</b> - Ilustração de uma curva de histerese para um material ferromagnético indicando os campos remanente ( $M_r$ ) e coercivo ( $H_c$ ), respectivamente.....	41
<b>Figura 16</b> - Ilustração da orientação dos momentos de dipolos magnéticos em função de um campo à temperatura ambiente com suas respectivas curvas de magnetização $M \times H$ para diferentes materiais magnéticos.....	44
<b>Figura 17</b> - Espectros eletromagnéticos com valores de frequência em Hz.....	47
<b>Figura 18</b> - Diagrama esquemático para obtenção da blenda PVDF/Pani.....	52
<b>Figura 19</b> - Ilustração da incorporação das partículas durante a preparação do compósito.....	53
<b>Figura 20</b> - Curvas de magnetização $M \times H$ dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni redopado, com 5, 10 e 15% de partículas de níquel.....	54
<b>Figura 21</b> - Fotografia das amostras obtidas em (a) após a síntese e em (b) após a incorporação das partículas.....	55
<b>Figura 22</b> - Filme obtido após prensagem a quente do compósito PVDF/Pani/Ni desdopado com (a) 5%, (b)15% e (c) 0% de partículas incorporadas.....	55

<b>Figura 23</b> - Ilustração do método das duas pontas para medida de condutividade.....	58
<b>Figura 24</b> - Filme obtido após metalização compósito do PVDF/Pani/Ni desdopado com (a)5%, (b)15% e (c) 0% de partículas incorporadas.....	58
<b>Figura 25</b> - Magnetômetro de amostra vibrante VSM-ADE EV9-Microsense utilizado para levantamento magnético das amostras.....	59
<b>Figura 26</b> - Analisador de rede <i>Agilent</i> PNA-L N5230C utilizado para as caracterizações eletromagnéticas.....	60
<b>Figura 27</b> - Ilustração do método de linha de transmissão em guia de ondas Energia incidente (Ei), Energia refletida, (Er), Energia absorvida (Ea) e Energia transmitida (Et).....	60
<b>Figura 28</b> - Relação da eficiência de blindagem e porcentagem da energia da radiação incidente atenuada pelo material.....	61
<b>Figura 29</b> - Curvas termogravimétricas de PVDF puro, Pani desdopada e da Pani redopada.....	63
<b>Figura 30</b> - Curvas termogravimétricas das blendas de PVDF/Pani desdopada e da PVDF/Pani redopada com HCl 0,05 M.....	64
<b>Figura 31</b> - Curvas termogravimétricas da pastilha, filmes do compósito PVDF/Pani/Ni desdopados e com incorporação de 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel.....	65
<b>Figura 32</b> - Curvas termogravimétricas, filmes do compósito PVDF/Pani/Ni redopada e com incorporação de 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel.....	66
<b>Figura 33</b> - Termogramas do PVDF puro, da Pani desdopada e redopada com 0,05M de HCl.....	67
<b>Figura 34</b> - Termogramas do compósito PVDF/Pani/Ni desdopado 0, 5, 15 e 25%.....	68

<b>Figura 35</b> - Termogramas do compósito PVDF/Pani/Ni redopada com 0,05M de HCl em 0, 5, 15 e 25%.....	69
<b>Figura 36</b> - Difractometria de raios X do PVDF puro, da Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M.....	70
<b>Figura 37</b> - (a) Difractometria de raios X do PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M e em (b) Difractometria de raios X do padrão das partículas de níquel.....	71
<b>Figura 38</b> - Difractometria de raios X do compósito de PVDF/Pani/Ni em desdopado com 5, 15% e 25% de partículas de níquel.....	72
<b>Figura 39</b> - Difractometria de raios X do compósito de PVDF/Pani/Ni redopado HCl 0,05 M com 5, 15 e 25% de partículas de níquel incorporadas.....	73
<b>Figura 40</b> - Micrografias da superfície do PVDF puro com um aumento de 500x, em destaque uma melhor visualização dos esferulitos com um aumento de 9000x.....	74
<b>Figura 41</b> - Micrografias da superfície dos filmes das blendas de PVDF/Pani desdopada em (a) e em (b) redopada. Aumento de 9000x .....	75
<b>Figura 42</b> - Micrografias da superfície dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com a incorporação de 5, 15 e 25% de níquel: (a) desdopados e (b) redopados com HCl 0,05 M. Aumento de 500x.....	76
<b>Figura 43</b> - Análises por energia dispersiva de raios X (EDX) da superfície do filme do compósito de PVDF/Pani/Ni redopado com 25% de partículas de níquel redopado com HCl 0,05M: em (a) ponto ( <i>spectrum9</i> ) e (b) região retangular ( <i>spectrum8</i> ).....	77
<b>Figura 44</b> - Microscopia eletrônica por detecção de <i>backscattered</i> (EBS) dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com 5, 15 e 25% de partículas de níquel: (a) desdopados e (b) redopados com HCl 0,05 M. Aumento de 200x.....	79

<b>Figura 45</b> - Ensaio de tração de filmes de PVDF puro e das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M.....	81
<b>Figura 46</b> - Ensaio de tração de filmes de PVDF puro e filmes de PVDF/Ni com 5, 15 e 25% de partículas incorporadas.....	82
<b>Figura 47</b> - Ensaio de tração de filmes, da blenda de PVDF/Pani e dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com 5, 15 e 25% de partículas incorporadas, ambos desdopados.....	83
<b>Figura 48</b> - Ensaio de tração de filmes da blenda de PVDF/Pani e dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com 5, 15 e 25% de partículas incorporadas, ambos redopados com HCl 0,05 M.....	84
<b>Figura 49</b> - Condutividade em função da porcentagem de partículas de níquel de incorporados no PVDF puro.....	86
<b>Figura 50</b> - Condutividade em função da porcentagem de partículas de níquel incorporadas na blenda de PVDF/Pani desdopada.....	88
<b>Figura 51</b> - Condutividade em função da Porcentagem de partículas de níquel dos filmes nos estados redopado com 0,05M de HCl.....	89
<b>Figura 52</b> - Curvas de magnetização MxH dos filmes das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M, sem a incorporação de partículas de níquel.....	90
<b>Figura 53</b> - Curvas de magnetização MxH dos filmes de PVDF/Pani/Ni desdopado e com 5 e 25% de partículas de níquel, em (b) loop de histereses.....	91
<b>Figura 54</b> - Curvas de magnetização MxH dos filmes de PVDF/Pani/Ni redopados e com 5 e 25% de partículas de níquel incorporadas e em (b) loop de histereses.....	93
<b>Figura 55</b> - Potência absorvida em função da frequência para os filmes de PVDF/Ni (a), PVDF/Pani/Ni desdopada (b) e redopada (c); com 0, 5, 15, e 25% de partículas de Níquel incorporas.....	96

**Figura 56** - Eficiência de Blindagem (EB) em função da frequência para os filmes de PVDF/Ni, PVDF/Pani/Ni desdopada e redopada com (a) 0%, (b)5%, (c)15%, e (d)25% de partículas de Níquel incorporas.....100

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1**- Classificação do comportamento magnético de acordo com os valores de suscetibilidade ( $\chi$ ) e permeabilidade magnética ( $\mu$ ).....38

**Tabela 2**- Resultados dos ensaios de tração para o PVDF puro e para os compósitos PVDF/Pani/Ni desdopados e redopados.....86

**Tabela 3** -Resultados obtidos das medidas magnéticas do compósito PVDF/Pani com partícula de níquel.....95

**Tabela 4** -Composições percentuais de potências transmitida, refletida e absorvida em relação à potência incidente ( $P_i$ ) na frequência de 10 GHz.....100

## RESUMO

Compósitos condutores associando as propriedades elétricas e magnéticas de polímeros condutores e partículas metálicas com as propriedades mecânicas e processabilidade de polímeros convencionais, devido a versatilidade e potencial de aplicações tecnológicas, têm sido cada vez mais enfatizadas na área da pesquisa. Neste trabalho foram obtidos compósitos de PVDF/Pani/Ni com propriedades magnéticas, pela mistura física das partículas de Níquel e do pó resultante da síntese da blenda de PVDF/Pani. Filmes homogêneos foram obtidos por prensagem à quente a uma temperatura de 180°C e 30 MPa. As análises termogravimétricas dos compósitos mostraram que eles apresentaram uma boa estabilidade térmica com pouca perda de massa até 300°C. As análises de microscopia eletrônica de varredura acoplado à análise dispersiva de raios X confirmaram a presença de partículas de Níquel no produto final e juntamente com as análises de calorimetria diferencial de varredura mostraram que a presença das mesmas não alteraram a estrutura conformacional e configuracional da matriz polimérica preservando os picos característico da fase  $\alpha$  do PVDF. A condutividade elétrica do PVDF/Ni e dos compósitos de PVDF/Pani/Ni desdopado, em função do conteúdo de partículas de Níquel apresentaram limiar de percolação entre 15 e 20% com um salto de 7 e 5 ordens de grandeza, respectivamente, alcançando valores próximos ao das partículas de Níquel ( $10^{-4}$  S/cm). Para o compósito redopado o aumento do conteúdo de partículas causou o decréscimo de uma ordem de grandeza na condutividade elétrica de  $10^{-3}$  para  $10^{-4}$  S/cm. Os ensaios de tração mostraram que a presença de partículas causa um empobrecimento nas propriedades mecânicas do compósito com a diminuição da resistência a ruptura e deformação, tanto para o estado isolante como condutor. O levantamento magnético mostrou que o material antes puro passa de um comportamento diamagnético e com a incorporação de partículas passam apresentar um comportamento ferromagnético. As análises de refletividade/absorção eletromagnética mostraram um aumento da potência absorvida e refletida com o aumento da rede condutora de partículas e por sua vez um aumento nos valores da efetividade de blindagem do material em ambos os estados.

**Palavras-chave:** Polianilina. Poli (fluoreto de vinilideno). Níquel. Compósito. Propriedade Magnética.

## ABSTRACT

Conductors composites associate at conductors polymers with electrical and magnetic properties and metal particles with mechanical properties and processability of polymers conventional due the versatility and potential for technological applications, have been emphasized to researchers. In this work, composite PVDF/Pani/Ni magnetic properties were obtained by physical mixing the nickel particles and power resulting from synthesis of blend PVDF/Pani. Homogeneous films were obtained by hot pressing at a temperature 180°C and pressure 30 MPa. The thermogravimetric analysis of composites showed that they presented a good thermal stability with little weight lost to 300°C. The analysis scanning electron microscope with energy dispersive X-ray analysis confirmed the presence to Nickel particles in the end product and with the analysis by differential scanning calorimetry showed that the presence thereof did not change the conformational and configuration structure the polymer matrix preserving the characteristic peaks of  $\alpha$  phase PVDF. The electrical conductivity PVDF/Ni composites and PVDF/Pani/Ni undoped, to the content of nickel particles showed percolation threshold between 15 and 20% with a range 7 and 5 orders of magnitude, respectively, reaching values near to nickel particles ( $10^{-4}$  S/cm). For redoped composite increasing content particles caused a decrease in the magnitude electrical conductivity  $10^{-3}$  to  $10^{-4}$  S/cm. The stress-strain tests showed that the presence of particles causes impoverishment in the mechanical properties to composite with decreasing resistance to deformation and rupture, as the conductor with insulating state. The magnetic analysis showed that the materials before pure changed to diamagnetic behavior and with the incorporation of particles are showed a ferromagnetic behavior. Analyses of reflectivity/absorption electromagnetic showed an increase of potency absorbed and reflected with increasing conductive particle lattice, and an increase in shielding effectiveness values of the material in both states.

**Keywords:** Polyaniline. Poly (vinylidene fluoride). Nickel. Composite. Magnetic property

## 1 INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, no início da década de 1970 por Chiang *et al*<sup>1</sup>, os polímeros condutores intrínsecos e as propriedades elétricas e magnéticas de compósitos e blendas condutoras têm sido intensivamente estudada.

Os polímeros condutores intrínsecos são materiais que quando expostos a determinados agentes químicos, oxidantes ou redutores têm sua condutividade aumentada em algumas ordens de grandezas, podendo atingir valores típicos a dos metais<sup>2,3</sup>.

Esses “metais sintéticos” passam a ter um grande potencial para aplicações tecnológicas como dispositivos eletrônicos<sup>4</sup>, sensores<sup>5</sup>, diodos emissores de luz<sup>6,7</sup> e muitas outras, por apresentaram maiores proveitos tecnológicos e científicos. Um comportamento distinto da condutividade elétrica e novas propriedades têm despertando muito interesse na área da pesquisa. A aplicação destes em blindagem eletromagnética nos últimos anos tem se tornado um real mercado para aplicação em grande escala, tanto na forma extrínseca quanto na forma intrínseca de se obter o polímero condutor elétrico<sup>2</sup>.

Dentre os polímeros condutores intrínsecos destaca-se a polianilina – Pani devido a sua estabilidade química, no seu estado dopado em condições ambientais, sua fácil síntese química e o monômero a baixo custo<sup>3,8</sup>. Como desvantagens a Pani apresenta baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos e infusibilidade dificultando a obtenção de filmes. Assim a produção de blendas e compósitos com polímeros comerciais tem se tornado mais frequente com o passar dos anos, pois estes novos materiais possibilitam a combinação das excelentes propriedades mecânicas e a alta processabilidade já conhecidas de alguns polímeros, com a condutividade elétrica da polianilina, aumentando assim o potencial tecnológico destes novos materiais<sup>9</sup>.

Um dos polímeros utilizados como matriz na preparação de blendas e compósitos condutores<sup>10</sup> é o Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF, por ser facilmente processável em filmes altamente flexíveis e apresentar excelentes propriedades mecânicas, ópticas, térmica e também por ser altamente resistente ao ataque de produtos químicos<sup>11</sup>.

O Terceiro capítulo traz uma breve revisão bibliográfica onde são descritos alguns fundamentos básicos sobre os materiais em estudos e as demais informações dos mesmos.

No quarto capítulo é descrito o processo experimental de obtenção de amostra e os métodos de caracterização utilizados para caracterização do mesmo.

Os resultados das caracterizações de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difratomia de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Detector de Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDX) e pelo método *backscattered*, os ensaios de tração, a condutividade elétrica pelo método de duas pontas, magnetização em função do campo aplicado (M-H), além e refletividade/absorção magnética são todos apresentados e discutidos no capítulo cinco. Por último o capítulo seis traz as conclusões obtidas do trabalho.

## 2 OBJETIVOS

**Objetivo Geral:** O trabalho tem como objetivo geral a obtenção e caracterização do compósito PVDF/Pani/Ni com propriedades elétricas e magnéticas.

**Objetivos Específico:** O trabalho tem como objetivo específico avaliar as propriedades térmicas, morfológicas, estruturais, as propriedades mecânicas e principalmente as propriedades elétricas e magnéticas do compósito em função da incorporação das partículas de níquel na blenda de PVDF/Pani desdopada e redopada.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polímeros Condutores

Até a segunda metade do século passado materiais poliméricos eram conhecidos por apresentarem fortes características como leves, flexíveis e isolantes e possuem ligações covalentes fortes e direcionais impossibilitando assim a movimentação de portadores de carga, apresentando uma estrutura constituída por macromoléculas de hidrocarbonetos com alto peso molecular e unidades repetitivas conhecidas como meros <sup>12-15</sup>.

Desde 1950 tem-se a ideia de associar as boas propriedades mecânicas dos polímeros às propriedades elétricas dos metais com a incorporação de cargas condutoras como negro de fumo, fibras, grafite, carbono vítreo, partículas metálicas ou mistura de óxidos metálicos e entre outros<sup>14</sup>. Esses materiais então chamados de polímeros condutores extrínsecos.

##### **3.1.1 A ideia do polímero condutor extrínseco: um breve resumo**

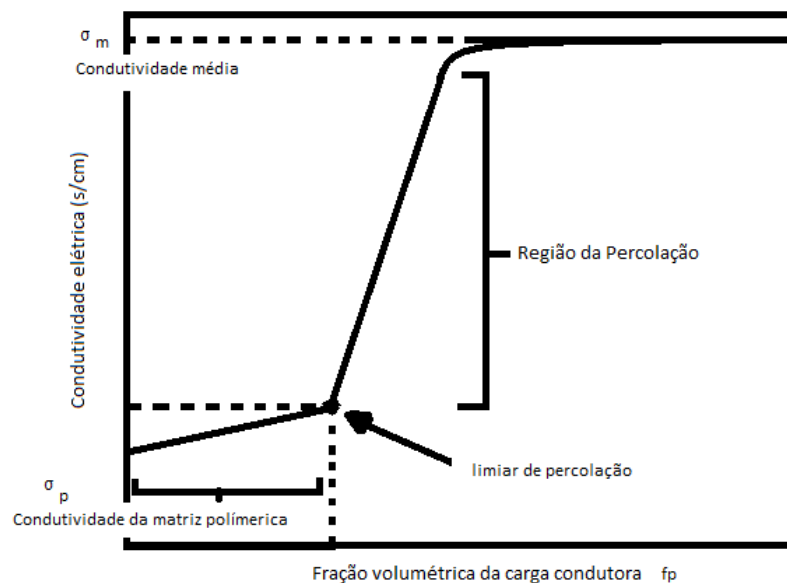
A incorporação de aditivos através de mistura física de condutores de eletricidade em uma determinada matriz como em um polímero isolante, permite modificar a condutividade da matriz polimérica potencializando sua aplicação tecnológica<sup>16,17</sup>. As propriedades irão depender de alguns fatores como: a composição química e concentração de cada constituinte; a interação interfacial entre matriz e aditivo; e a morfologia da mistura e até condições de preparo do material <sup>18,19</sup>.

As propriedades finais desses novos compósitos condutores são influenciadas pelo tamanho, formato, propriedades e a área superficial do condutor incorporado, da dispersão e distribuição das partículas da fase dispersa, e principalmente da concentração e compatibilidade entre as fases presentes<sup>18,19</sup>.

Fatores, como a fração em volume ( $f_p$ ) ou em massa dos componentes do compósito devem ser considerados, pois é a partir de uma dada concentração do material incorporado que teremos um aumento de sua condutividade elétrica (Fig. 1).

Isso ocorre, pois o aumento da concentração do material incorporado cria caminhos condutores ou redes condutoras no interior da matriz. Essa concentração crítica é chamada de limiar de percolação e é explicada pela teoria da percolação<sup>18</sup>.

Figura 1 - Condutividade elétrica em função da porcentagem de material condutor em uma matriz isolante. ( $f_p$  = fração volumétrica da carga,  $\sigma_p$  = condutividade da matriz polimérica condutora,  $\sigma_m$  = condutividade média).

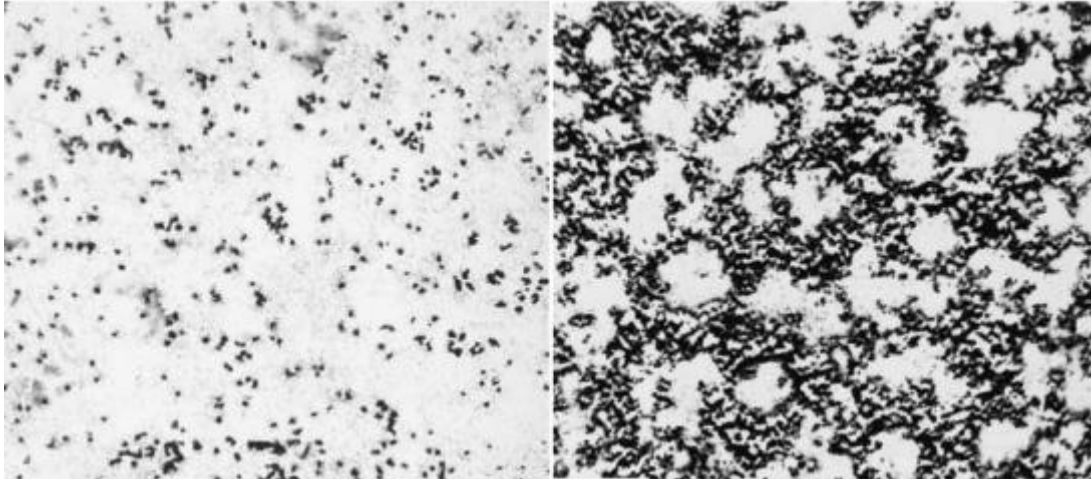


Fonte: Adaptado de Mamunya et al (2002).

Para concentrações abaixo do limiar de percolação, a condutividade do compósito é igual à condutividade da matriz polimérica. A partir de uma quantidade crítica específica da partícula condutora, por exemplo, ocorre um aumento significativo da condutividade elétrica do compósito<sup>18-21</sup>.

Na região, conhecida como região de percolação, as partículas do aditivo condutor ficam cada vez mais próximas ou em contato, formando uma rede tridimensional condutora na matriz, resultando com isso um aumento substancial da condutividade elétrica do material. A Figura 2 ilustra micrografias de compósitos de PVC com partículas de níquel<sup>21</sup>. Em (2a) baixas quantidades de cargas condutoras (níquel), apresentando uma distribuição mais aleatória e em (2b) maiores quantidades de cargas com o aumento dos caminhos condutores. A Figura 3 ilustra a formação de uma rede condutora no interior de uma matriz.

Figura 2 - Micrografia de uma amostra isolante de Policloreto de Vinila (PVC) com a incorporação de cargas condutoras de eletricidade de níquel (Ni), em (a) antes do limiar de percolação e em (b) após o limiar de percolação.

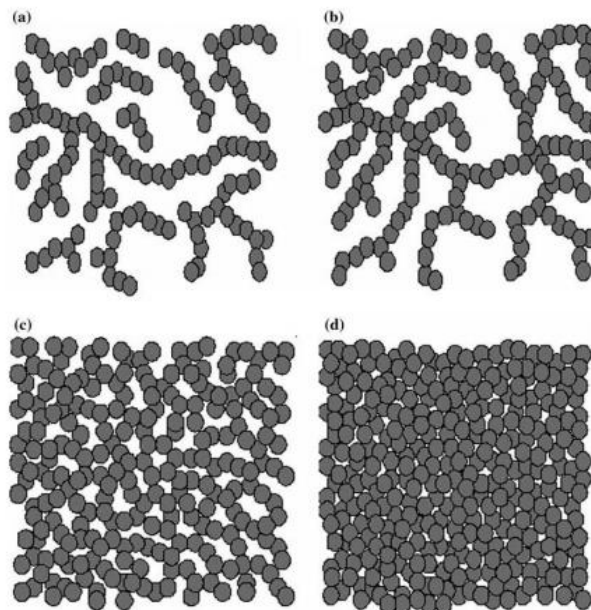


(a)

(b)

Fonte: Adaptado de Mamunya (2002).

Figura 3 - Formação da rede condutora em (a) no limiar de percolação, (b) pouco acima do limiar de percolação, (c) acima do limiar e (d) muito acima do limiar de percolação.



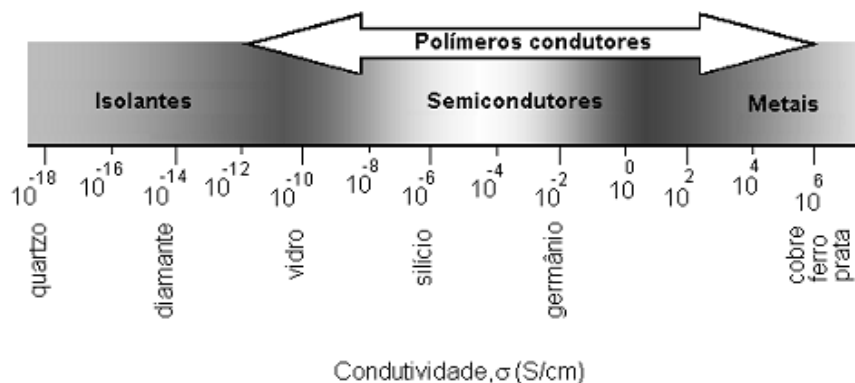
Fonte: Rahama e Khastgir (2011).

Trabalhos reportam que o limiar de percolação deve ser preferencialmente o menor possível para preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, por exemplo, não prejudicar o processamento e não aumentar o custo do material final e até pelo caráter abrasivo das partículas no interior da matriz. A escolha adequada do aditivo incorporado e da matriz polimérica exerce influência nas propriedades do compósito<sup>18-23</sup>. Os materiais incorporados mais utilizados são o negro de fumo<sup>23</sup>, níquel<sup>21,24</sup>, fibras<sup>25,26</sup>, entre outros, até polímeros intrinsecamente condutores, já sintetizados, são utilizados como aditivos condutores em matrizes de polímeros isolantes<sup>19</sup>.

### 3.1.2 Os polímeros condutores intrínsecos

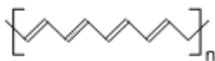
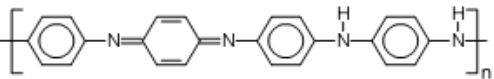
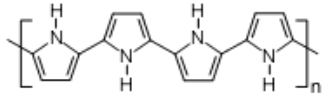
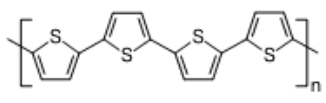
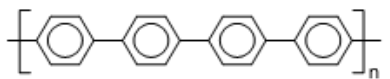
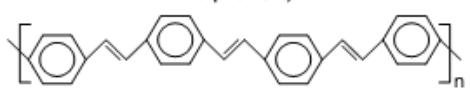
Os polímeros condutores intrínsecos são materiais poliméricos que quando expostos a agentes redutores ou oxidantes têm sua condutividade aumentada algumas ordens de grandezas, alcançando valores próximos a dos metais, a Figura 4 ilustra a classificação destes materiais. Eles também podem ser chamados de polímeros conjugados, pois apresentam uma alternância de ligações duplas e simples ao longo de sua cadeia polimérica. A Figura 5 ilustra a estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores e a faixa de condutividade alcançada pelos mesmos<sup>27,28</sup>. A Figura 6 apresenta um esquema das diversas aplicações tecnológicas dos polímeros intrinsecamente condutores<sup>29</sup>.

Figura 4 - Classificação de diferentes materiais segundo sua condutividade elétrica.



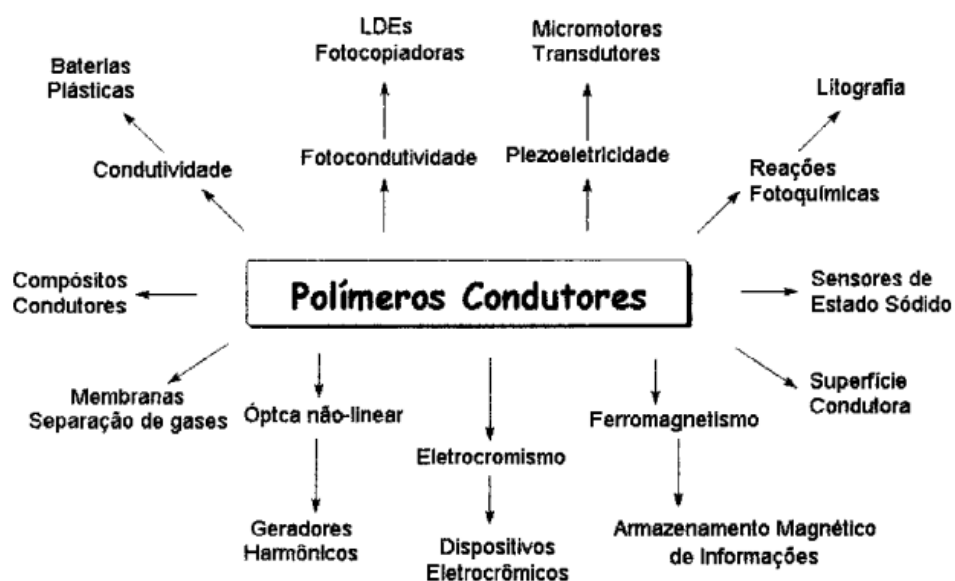
Fonte: Medeiros et al (2012).

Figura 5 - Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores e sua condutividade elétrica alcançada.

Polímero condutor	Condutividade / S cm <sup>-1</sup>
 Poliacetileno	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 Polianilina	10 a 10 <sup>3</sup>
 Poli-pirrol	600
 Poli-tiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Faez et al (2002).

Figura 6 - Aplicações conhecidas para polímeros intrinsecamente condutores em função de suas propriedades.



Fonte: Neves et al (2000).

### 3.2 Condução elétrica em polímeros condutores intrínsecos

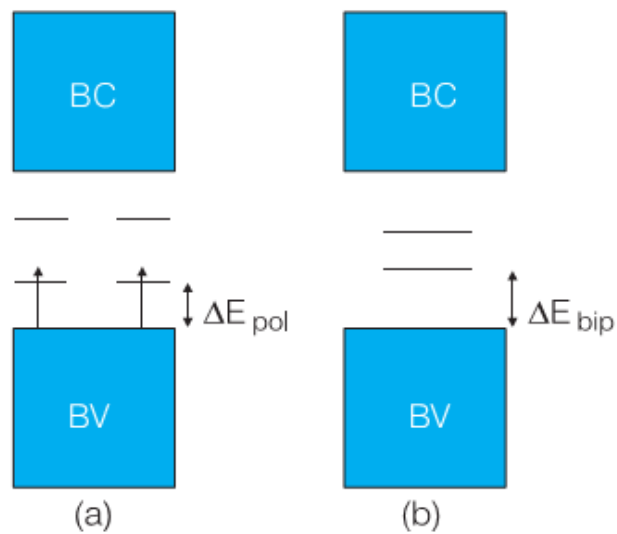
A condução elétrica dos polímeros condutores intrínsecos assim como dos semicondutores inorgânicos está relacionada com o processo denominado de dopagem, em ambos a função deste processo está em se conseguir aumentar a condutividade do material. Para os materiais poliméricos a dopagem são reações, tanto de redução como oxidação que irão formar cargas desemparelhadas ao longo da cadeia polimérica, isso se deve a inserção de contra-íons<sup>30</sup>. Porém as propriedades físicas e químicas dos semicondutores e dos polímeros condutores intrínsecos são distintas. Enquanto nos semicondutores inorgânicos este processo ocorre pela introdução de impurezas no retículo cristalino, a dopagem dos polímeros intrinsecamente condutores envolve a dispersão de maneira aleatória ou acoplamento de agentes dopantes, os agentes oxidantes ou redutores, ao longo das cadeias<sup>30,31</sup>.

Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, orgânicos ou sais inorgânicos que facilmente formam íons e irão desempenhar um papel importante quanto à estabilidade da condutividade. Os níveis de dopagem ou a concentração dos agentes dopantes encontra-se entre 25-40% em massa, aumentando a condutividade em muitas ordens de grandeza, e conseqüentemente é acompanhada, por exemplo, de grandes mudanças espectroscópicas dos materiais<sup>31</sup>.

Nos polímeros intrinsecamente condutores a oxidação da cadeia oligomérica neutra durante a síntese do mesmo leva a formação de estruturas denominadas pólarons e bipólarons além de uma diminuição do *gap* do material (Fig. 7).

O pólaron é definido como radical catiônico ou radical que é parcialmente deslocalizado ao longo do segmento polimérico, que está associado com uma distorção ou relaxação do retículo, além da transição da cadeia da forma aromática para a forma quinoide<sup>32-34</sup>.

Figura 7 - Modelo de banda para um polímero condutor em (a) um pólaron e em (b) um bipólaron.



Fonte: Faez et al (2002).

O pólaron pode ser entendido como um defeito estrutural que contém tanto cargas positivas como *spin* (radicais). Dois pólarons podem se difundir, combinando os *spins* para formar uma ligação polarônica ou, a remoção de um segundo elétron, ou seja, a reoxidação de um pólaron pode originar em um bipólaron ou radical dicatiônico, sendo este um par de cargas associados à outra distorção de rede mais forte, e esta é termodinamicamente mais favorável a formação do que a formação de um segundo pólaron, por exemplo, a energia necessária para a criação de um bipólaron é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois pólarons independentes<sup>34</sup>. Entretanto, a formação de um bipólaron leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um bipólaron é termodinamicamente mais estável. O bipólaron ainda pode se difundir entre eles e assim formar bandas bipolarônicas, ambas vazias que resulta em um nível de energia de Fermi próximo do máximo<sup>33,34</sup>. A presença destes estados eletrônicos no interior do *gap*, ou seja, a criação de bandas bipolarônicas está associada a uma quebra da simetria do material, ou propriamente as distorções na rede/retículo<sup>33,34</sup>.

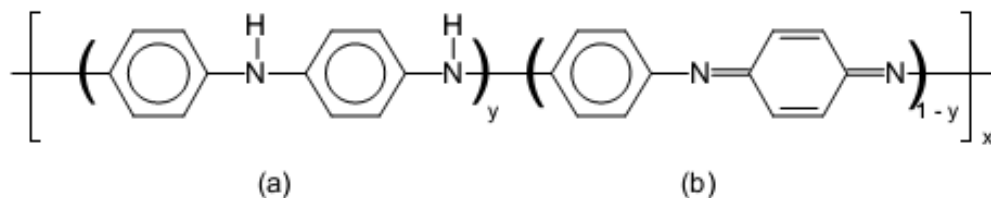
### 3.3 Polianilina: Pani

Entre os polímeros condutores, estudos envolvendo a polianilina e seus derivados tem se tornado constante, devido apresentar boas propriedades elétricas, ópticas, térmicas e químicas, sua obtenção pode ser diretamente da oxidação de seu monômero, ou seja, pela síntese química ou pela oxidação em um eletrodo, a síntese eletroquímica <sup>3, 35,24</sup>.

A síntese química da polianilina pode ser conduzida através da utilização de diferentes agentes oxidantes como  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$  entre outros. A temperatura de polimerização é usualmente entre 0 e 2°C o que favorece a obtenção de cadeias mais longas da Pani, uma vez que as condições de preparo são cruciais para boa condutividade elétrica do polímero<sup>3</sup>.

A polianilina pode apresentar uma estrutura química não dopada alternada de parcelas reduzidas e oxidadas ao longo de sua cadeia (Fig. 8), onde o valor de  $y$  pode variar apenas entre 0 e 1.

Figura 8 - Estrutura química não dopada da polianilina em (a) parcela reduzida e em (b) parcela oxidada.



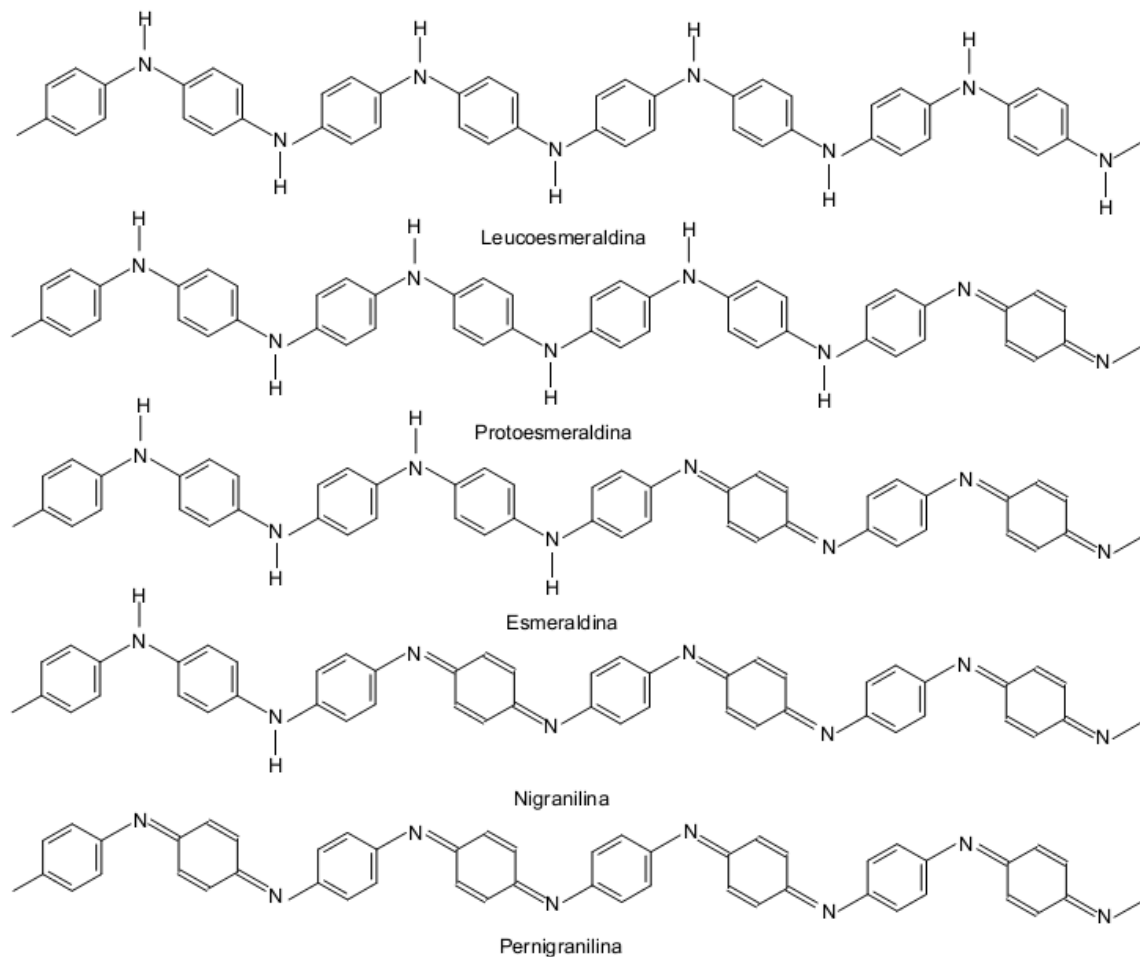
Fonte: Mattoso (1993).

Neste intervalo encontramos os 5 graus distintos de oxidação que caracterizam os estados da polianilina, como ilustrado na Figura 9. Os graus de oxidação da Pani podem ser denominados como leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, variando o valor de  $y$  respectivamente iguais a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0 <sup>3</sup>

A base esmeraldina (EB), a mais estável de todas as estruturas química da Pani, surge somente quando  $1-y = 0,5$ , ou seja, a forma com 50% oxidado e 50% reduzido, sendo compostas de uma sequência alternada de duas unidades

benzênica e uma unidade quinoide onde nesta a condutividade da Pani é máxima, sempre 50% e desta forma a dopagem da Pani não é homogênea<sup>29</sup>.

Figura 9 - Estados da oxidação da polianilina, a partir de seu octâmeros.



Fonte: Medeiros et al (2012).

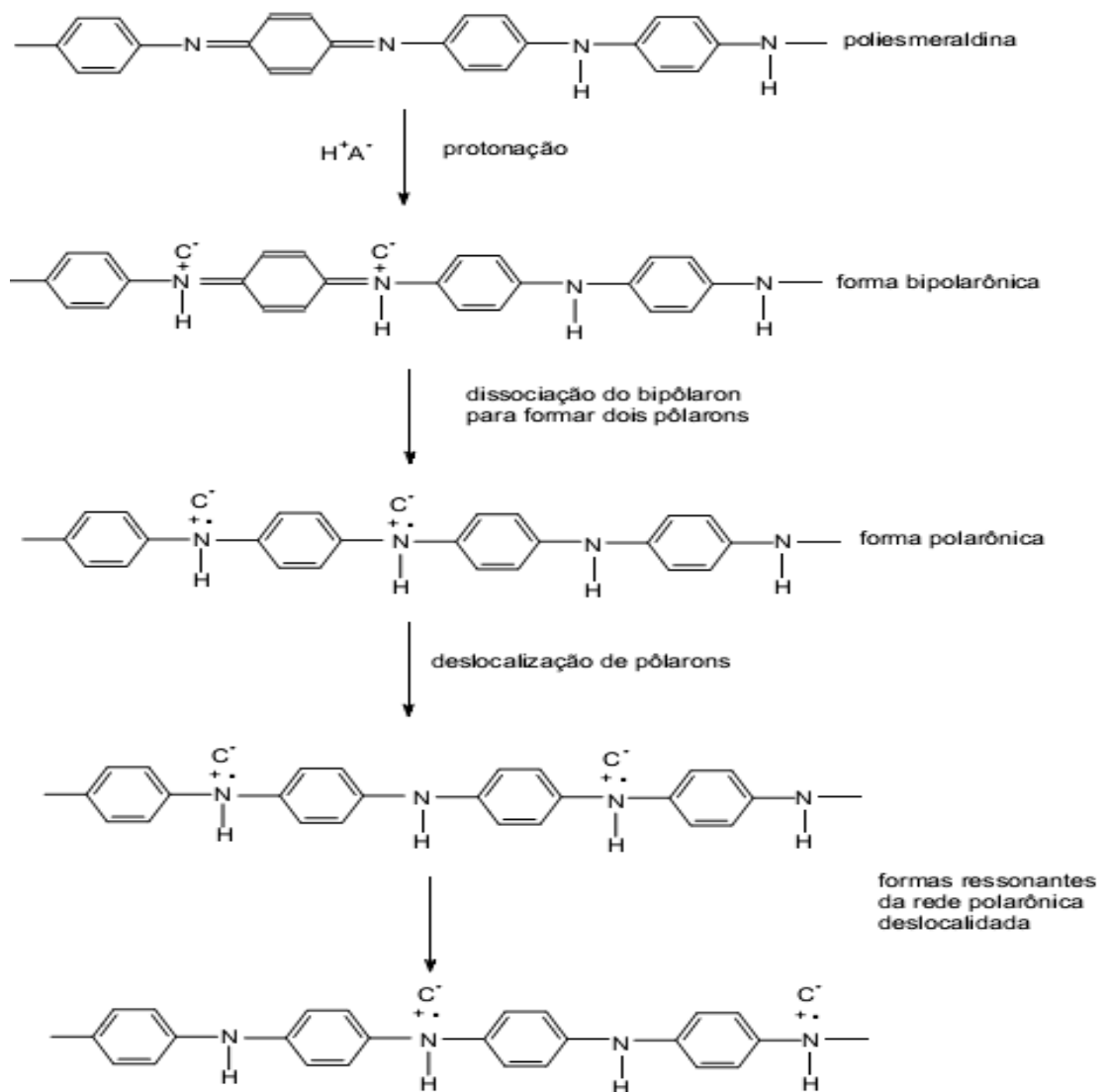
A Pani é um típico fenileno com grupo (-NH-) com cadeia polimérica flexível, isso quimicamente, ligados a anéis fenílicos em ambos os lados. A principal diferença entre a Pani e outros polímeros condutores é a presença de um átomo de nitrogênio imina entre os anéis fenólicos. A presença desse átomo na cadeia polimérica confere um processo de oxidação diferentes dos demais polímeros<sup>36,37</sup>.

A oxidação da anilina ocorre por meio de uma reação de protonação em solução ácida aquosa, onde não há alteração no número de elétrons associados à

cadeia polimérica. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina resulta na formação do sal de esmeraldina que é o próprio radical catiônico deslocalizado citado anteriormente. Tal processo consiste na adição de prótons à cadeia por um agente dopante, protonação do nitrogênio imina, semelhante aos semicondutores, provocando um deslocamento de elétrons das ligações, daí a criação do fluxo de elétrons <sup>27,28</sup>. A Figura 10 ilustra o mecanismo de dopagem da polianilina da base esmeraldina ao sal de esmeraldina. Dependendo do processo e do valor de seu pH a condutividade pode aumentar de 9 a 10 ordens de grandeza e dos meios de processamento do material, tais como, filmes por solução, géis e entre outros<sup>3</sup>.

No estado dopado a mesma pode permanecer longos períodos de tempo ao ar sem sofrer alterações, tendo assim uma boa estabilidade química<sup>3</sup>. Este é ainda um processo reversível, pode haver a reação de desprotonação em solução aquosa básica<sup>3</sup>, no qual se obtém o material desdopado, na forma isolante, podendo assim alternar nos estados dopado e desdopado, ou seja, isolante e condutor, sem que haja grandes perdas de massa, sendo esta também uma das vantagens de se utilizar a polianilina.

Figura 10 - Processo de dopagem da polianilina da base esmeraldina para o sal de esmeraldina.



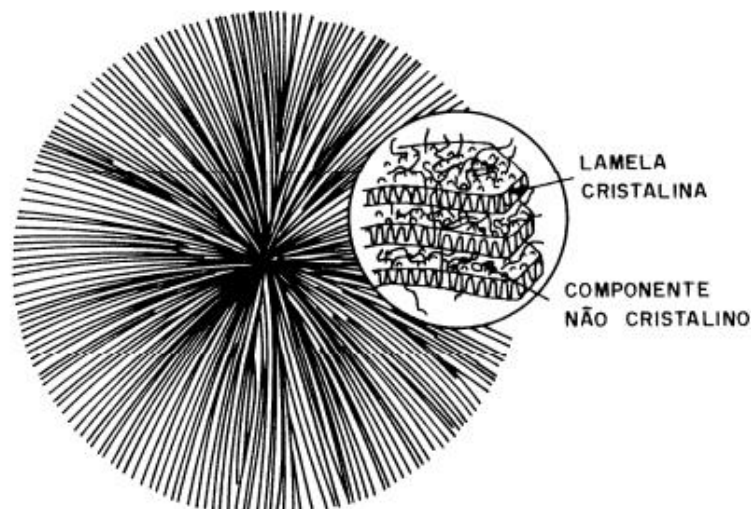
Fonte: Medeiros et al (2012).

### 3.4 Poli (Fluoreto de Vinilideno) - PVDF

O PVDF é um polímero termoplástico de natureza cristalina—formado por unidades repetidas  $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$ . Sua massa molar ( $M_w$ ), em sua maioria é da ordem de  $10^5$  g/mol, correspondendo a cadeias em média com 2000 unidades de repetição, seu grau de cristalinidade<sup>10</sup> dependendo de sua processabilidade e tratamento térmico submetido pode variar de 45 á 60%<sup>38</sup>.

O PVDF pode apresentar quatro fases estruturais distintas<sup>39, 40</sup>, denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , devido o raio atômico do Flúor (F), por ser muito pequeno, e não oferecer um impedimento nos rearranjos conformacionais das macromoléculas, favorecendo então a ocorrência de diferentes fases cristalinas. O mesmo ainda se cristaliza em estruturas esferulíticas<sup>10,13,41-44</sup> formadas por regiões lamelares radiais e regiões amorfas localizadas entre as mesmas, como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Estrutura semicristalina dos esferulítos com os cristais lamelares de forma radial alternado com regiões amorfas.

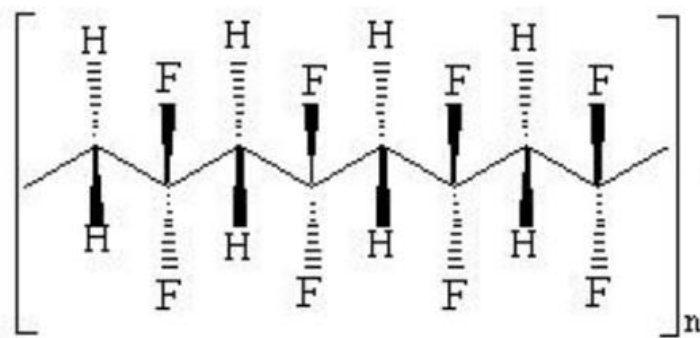


Fonte: Broadhurst et al (1978).

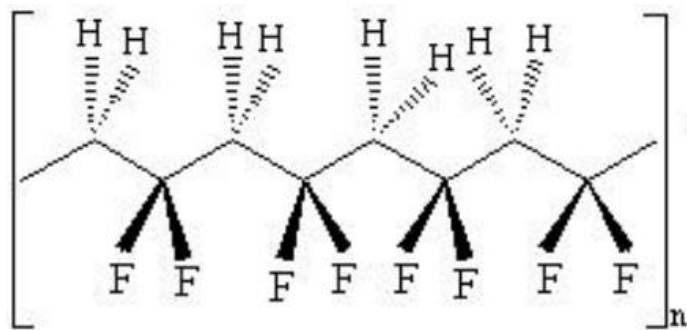
De suas fases cristalinas a fase  $\alpha$  não polar, é a mais comum, porém, a fase  $\beta$  polar é considerada a mais importante, pois apresenta atividades piezelétricas e piroelétricas mais elevadas. Em condições adequadas de temperaturas e estiramento mecânico uniaxial e biaxial ela pode ser obtida facilmente a partir de filmes na fase  $\alpha$ <sup>42</sup>. A Figura 12 apresenta as projeções das cadeias para as principais fases do PVDF<sup>43</sup>. A temperatura de fusão pode variar entre 160°C a

190°C<sup>44</sup> devido suas fases cristalinas. O PVDF é um material que se destaca entre os outros polímeros por apresentar alto potencial tecnológico devido suas excelentes propriedades, mecânicas, ópticas, térmicas e se mostrar resistente ao ataque de produtos químicos<sup>10</sup>.

Figura 12 - Projeções das cadeias mais comum do PVDF em (a) projeção da cadeia de PVDF fase  $\alpha$  de forma sindiotática<sup>13</sup>, (b) projeção da cadeia de PVDF fase  $\beta$  da forma isotática<sup>13</sup>.



(a)



(b)

Fonte: Pramoda et al (2005).

### 3.5 Níquel: Ni

O níquel é um dos metais de maior importância atualmente na indústria, sendo ele um elemento essencial para produção de ligas. Ele é moderadamente abundante e produzido em grandes quantidades. Em sua maioria ligas de níquel é base para aplicações que exigem alta resistência a corrosão e ao calor, ferros fundidos e aços inoxidáveis podendo chegar a conteúdos de 8 a 35 %. Ligas a base de níquel (ferrosa ou não-ferrosa), por exemplo, são desenvolvidas para aplicações que necessitam de uma expansão térmica controlada e suaves características magnéticas revestimento entre outras aplicações industriais<sup>45,46</sup>.

O elemento químico níquel é um metal de transição localizado no grupo 8 da tabela periódica. Seu número na tabela é 28, seu peso atômico de 58,69 g/mol e apresenta cinco isótopos estáveis. Sua estrutura cristalina até seu ponto de fusão é cúbica de face centrada (CFC)<sup>12,45</sup> e possui uma densidade de 8,902 g/cm<sup>3</sup>.

Quanto às propriedades químicas o elemento níquel pode ser encontrado nos estados de oxidação de (-1) a (+4), mas seu comportamento químico predominante é denominado pelo estado Ni (+2), ele não é um elemento ativo quimicamente, assim como os demais metais de transição<sup>46</sup>. O metal é branco prateado, inerte na forma maciça, não perde o brilho e não reage com água ou com o ar a temperatura ambiente. Na presença de um agente oxidante é geralmente necessária uma quantidade significativa para a corrosão ocorrer. Geralmente, em soluções químicas as condições do agente redutor retardam a corrosão, enquanto que as condições de agente oxidante aceleraram a corrosão do material<sup>46</sup>. No entanto, o Níquel pode também formar uma película de óxido resistente à corrosão, ou a proteção passiva de outros metais em exposição a algumas condições oxidantes<sup>12,46</sup>.

Íons de Ni (+2), são verdes e estáveis em solução e em muitos compostos simples podendo formar distintos complexos. Uma variedade de compostos é conhecida podendo incluir todos os haletos, óxidos, sulfetos, selenetos e teluretos, sais de todos os ácidos comuns e sais de íons oxidantes<sup>46</sup>. A química dos íons Ni (+2) em complexos é de fato mais complicada formando geralmente quadrado-planares, octaedros, tetraédricas, bi-pirâmides trigonais e pirâmides de base quadrada<sup>46</sup>, caracterizando complexos que apresentam intensa coloração azul,

vermelha, violeta, rosa ou outra e apresenta um comportamento paramagnético<sup>45,46</sup>, diferentemente do comportamento ferromagnético do Ni (0) ou níquel metálico.

Os elementos nos estados de oxidação mais elevados, os íons são instáveis, e de difícil obtenção, estado de oxidação +3 não é tão importante<sup>45,46</sup>, pois poucos compostos são conhecidos. A oxidação de Ni(OH)<sub>2</sub> com Br<sub>2</sub> leva a formação de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O um sólido preto, por exemplo. O mesmo pode ser obtido também pela fluoretação de NiCl<sub>2</sub> e KCl, a altas temperaturas e pressões originando um sólido violeta fortemente oxidado<sup>46</sup>. Os estados de oxidação mais elevados são mais raros. O óxido hidratado pode ser obtido ao reagir Ni<sup>2+</sup> com um forte oxidante. Sendo estas duas últimas as características mais importantes de investigação para o decorrer do trabalho.

Quanto às suas propriedades térmicas o níquel apresenta um ponto de fusão em 1453°C e um ponto de ebulição em aproximadamente de 2730°C. Além de um coeficiente de expansão térmica linear de 13,3 µm/mK entre 0 a 100°C. Seu calor específico é de 0,471 kJ/kg·K em 100 °C, a recristalização ocorre em 370°C e sua condutividade térmica 82,9 W / m·K em 100 °C<sup>45</sup>.

A resistividade elétrica quando puro é extremamente insignificante em temperaturas baixas, mas aumenta com o aumento da temperatura e ao aumento de impurezas no mesmo<sup>45</sup>. A resistividade de níquel a 20°C é de 0,087 Ω·mm<sup>2</sup>/m.

Em relação às propriedades mecânicas o níquel apresenta uma resistência à tração de 317MPa e um alongamento em 50mm (2 polegadas ou 30%). Os valores médios do módulo de Young ou módulo de elasticidade são 207 GPa para 99,95%Ni. Seu módulo de cisalhamento é 76 GPa e seu coeficiente de Poisson<sup>45</sup>, isto é, a razão de contração transversal à extensão longitudinal sob tensão de tração é igual a 0,31.

Quanto suas propriedades magnéticas<sup>45</sup> resumidamente o níquel apresenta um forte comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, sua estrutura favorece uma magnetização na direção de [111] e valores<sup>45</sup> quanto a permeabilidade magnética de  $\mu_{\max}=1240$  em B=1900 G; força coerciva em 167 A·m<sup>-1</sup> para campos de H=4 kA·m<sup>-1</sup>; magnetização de saturação de 0,616T em 20°C, além da temperatura de Curie em 358°C.

A utilização de partículas e nanopartículas foi estudada por alguns autores. HEINIG N.F. *et al*<sup>24</sup> em seu trabalho apresentou um revestimento uniforme de

nanopartículas de níquel por polipirrol através de eletrodeposição. Foram observados dois tipos de morfologia, pequenos nanocristalitos variando em diâmetro entre 7 e 12 nm, e aglomerados esféricos maiores de 100 nm através de Espectroscopia de transmissão (TEM) e análise dispersiva (EDS).

Diferentes partículas condutoras foram incorporadas (Fibra de carbono, cobre e níquel) em matriz polimérica de polietileno de alta densidade (LDPE), através de mistura física no trabalho de DANG Z.M. *et al*<sup>25</sup>. Os resultados explicados por meio da condutividade de cargas e a polarização da interface entre a matriz e as cargas apresentaram uma percolação quanto à fração de volume de cargas estava perto de valor crítico e os compostos sofrem uma transição isolante/condutor. As constantes dielétricas dos compósitos com Fibra de Carbono incorporada são menores do que as dos compósitos com Cobre e níquel, respectivamente.

Compósito de PVDF e níquel foram preparados por PANDA, M.<sup>47</sup> amostras com diferentes concentrações de níquel foram moldados à uma temperatura de 200°C e 10 MPa pressão por diferentes tempos. Neste estudo verificou-se que o efeito térmico é crucial para diminuição do limiar de percolação quanto às distâncias entre as partículas, a viscosidade do polímero, a adição aos parâmetros como o tamanho, a forma, a distribuição espacial, a conectividade da carga, interfacial, o qual controla a percolação, observou-se que o tratamento de calor e o tempo de tratamento térmico altera fortemente o valor da percolação e de como a mudança destes parâmetros podem alterar este valor.

### **3.6 Domínios magnéticos, a curva de histerese e tipos de magnetismo.**

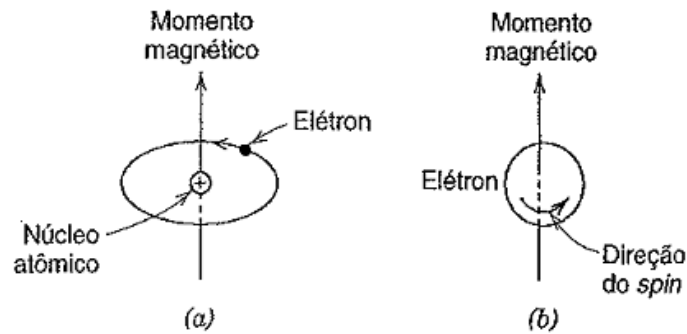
Atualmente a dependência da aplicação de materiais magnéticos como o ferro, cobalto, níquel e suas ligas são de grande importância para a engenharia de materiais na produção de equipamentos eletrônicos. Aplicações que visam à redução das dimensões dos equipamentos e minimização de perdas e saturações magnéticas entre outros. Porém antes de uma análise dos diferentes comportamentos magnéticos precisamos ter uma breve ideia/revisão do conceito de magnetismo.

Todas as substâncias sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas, mostram alguma característica magnética, em todas as temperaturas. Dessa forma, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material, podendo ser ela forte ou não. O magnetismo é um fenômeno onde materiais se impõem a uma força ou influência repulsiva ou atrativa sobre outros materiais. Forças magnéticas são geradas pela movimentação de partículas carregadas eletricamente, sendo elas adicionais a qualquer força eletrostática que possam prevalecer<sup>12</sup>.

As propriedades magnéticas macroscópica dos materiais têm então sua origem eletrônica nos átomos e os momentos magnéticos ou momento de dipolo magnético<sup>12</sup>. O momento magnético quantifica a contribuição do magnetismo interno do sistema ao campo magnético dipolar externo produzido pelo sistema, ele está associado individualmente aos átomos e elétrons.

Os momentos magnéticos podem se originar de duas maneiras, com o movimento orbital ao redor do núcleo (Fig.13a), a carga em movimento ou do movimento do elétron girando ao redor do próprio eixo (Fig.13b). Os momentos magnéticos de *spin* podem estar apenas em uma direção, para cima ou para baixo e dessa forma cada elétron em um átomo pode ser considerado um pequeno ímã possuindo momentos magnéticos orbitais e de rotação permanente<sup>12,48</sup>. Individualmente em cada átomo os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos irão se cancelar mutuamente, sendo este válido tanto para momento orbital como também para o momento de *spin*. O momento magnético global ou resultante de um átomo será simplesmente a soma dos momentos magnéticos, de cada um de seus elétrons incluindo contribuições dos momentos orbitais e do momento de *spin*<sup>12</sup>. Por exemplo, para um átomo com camadas ou subcamadas eletrônicas completamente preenchidas, considerando todos os elétrons, irá existir um cancelamento total dos momentos e dessa forma esse material composto deste átomo não pode ser permanentemente magnetizado, como gases inertes e alguns materiais iônicos<sup>12</sup>. Entretanto, todos os materiais então exibirão diferentes comportamentos na presença de um campo magnético externo, dependentes das respostas dos elétrons e dos momentos magnéticos atômicos<sup>12</sup>. Essa evidência pode ser observada através das mudanças no próprio comportamento, tanto na vizinhança, como nas forças externas sobre o material<sup>48</sup>.

Figura 13 - Ilustração do momento magnético relacionado em (a) elétrons em movimento orbital (b) elétrons girando ao redor do próprio eixo.



Fonte: Calister (2002).

As dependências tanto da suscetibilidade magnética e da magnetização, em função da temperatura ou não irão desta maneira classificar o comportamento dos materiais, Tabela 1. Destes os principais comportamentos que se destacam são os materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, essas duas últimas consideradas subclasses do ferromagnetismo, além de outros<sup>12,48</sup>.

Tabela 1- Classificação do comportamento magnético de acordo com os valores de suscetibilidade ( $\chi$ ) e permeabilidade magnética ( $\mu$ ).

Material	$\chi$	$\mu$
<b>Diamagnético</b>	<0	<1
<b>Paramagnético</b>	>0	>1
<b>Ferromagnético</b>	>>0	>>1
<b>Ferrimagnético</b>	>>0	>>1
<b>Antiferromagnético</b>	>0	>1

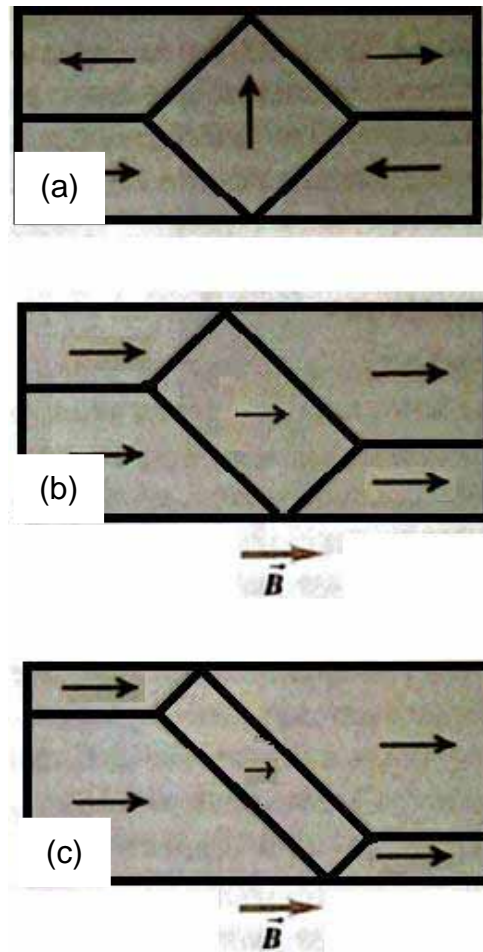
Fonte: Araújo (2009).

O conceito de domínio, parte da afirmação de que os *spins*, propriedade apresentada pelos elétrons, se comportam como pequenos ímãs<sup>12,48-51</sup> como apresentado anteriormente. Em alguns materiais, o campo magnético resultante, os momentos magnéticos, associado aos orbitais e aos spins dos elétrons é igual a zero, isto porque eles se anulam naturalmente devido estarem orientados aleatoriamente.

Já em materiais que exibem um magnetismo mais evidente, ou seja, diferentemente do diamagnetismo, os campos magnéticos desses elétrons se alinham e formam regiões que apresentam um magnetismo espontâneo, nas quais são chamadas de domínios magnéticos<sup>50,51</sup>.

Em uma peça não magnetizada de um material os domínios estão distribuídos de maneira desordenada, aleatória e o campo magnético resultante em qualquer direção é igual à zero. Quando este material é submetido a um campo magnético externo os domínios passam a alinhar-se com o campo aplicado e crescem à custa dos outros domínios; sendo este campo suficiente para todos os domínios se alinharem nessa direção, assim com qualquer aumento deste campo não causará nenhuma perturbação, pois ali temos a saturação do material. Ao retirar este campo os níveis de alinhamento dos domínios diminuem no interior do material a um valor não necessariamente igual ao anterior. A Figura 14 ilustra a estrutura do domínio magnético e o alinhamento no interior de cada domínio para um monocristal de níquel, quase todos os momentos magnéticos atômicos são paralelos<sup>50,52</sup>.

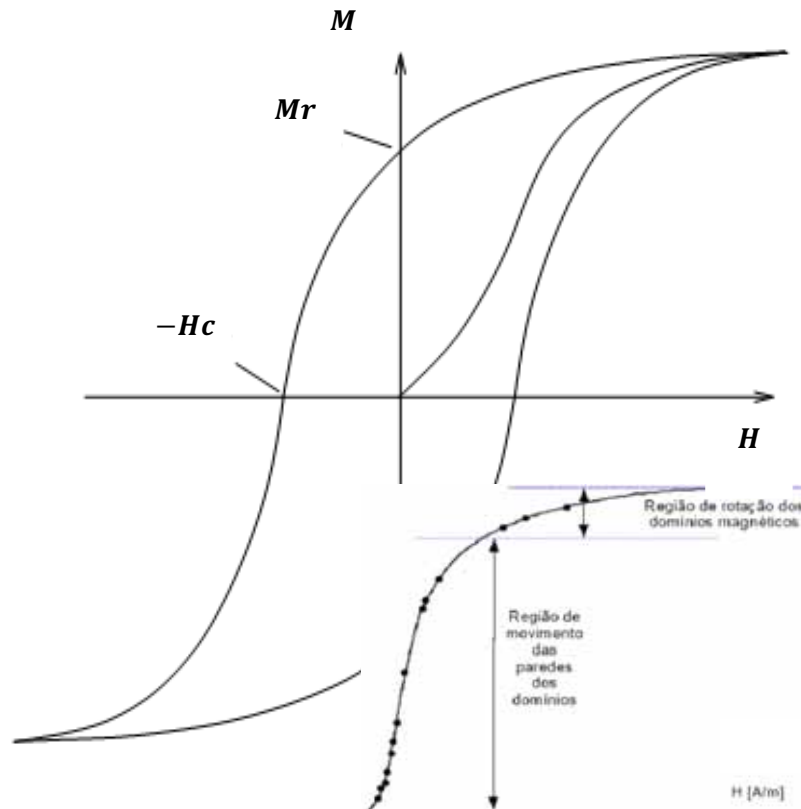
Figura 14 - Ilustração do sentido da magnetização em um monocristal de níquel em (a) sem campo, (b) campo fraco e em (c) com campo mais forte.



Fonte: Adaptado de Sears e Zemansky (2010).

A curva de histerese é uma curva típica experimental da magnetização da amostra em função do campo magnético externo para uma amostra que exibe um comportamento ferromagnético e ferrimagnético<sup>50,53</sup>. A Figura 15 ilustra o comportamento de uma curva de histerese característica de uma amostra ferromagnética, bem como o comportamento de seus domínios magnéticos.

Figura 15 - Ilustração de uma curva de histerese para um material ferromagnético indicados os campos, remanente ( $M_r$ ) e coercivo, ( $H_c$ ), respectivamente.



Fonte: Adaptado de Guimarães (2009).

Ao iniciarmos a análise da amostra não magnetizada, aplicando um campo crescente ( $H$ ) temos um aumento da magnetização ( $M_s$ ). As magnetizações dos domínios se alinham em função do aumento do campo até um valor de saturação da amostra, a magnetização de saturação ( $M_s$ ), no qual temos a primeira curva de magnetização. Ao diminuirmos o campo, observamos que a curva passa a tocar o eixo das ordenadas, onde associamos a maioria dos domínios estarem ainda alinhados. Aqui temos a magnetização remanente do material ( $M_r$ ). Ao invertermos o campo externo aplicado os domínios irão se reorientar até um ponto que a amostra fique novamente desmagnetizada, este ponto é denominado campo coercivo da amostra ( $H_c$ ), onde temos a magnetização nula. Ao continuarmos aumentando o campo negativamente, observamos a nova magnetização do material em direção ao

campo aplicado, onde ainda podemos observar à magnetização de saturação em sentido oposto.

A seguir um breve resumo dos materiais citados anteriormente bem como o seu comportamento característico

**Diamagnetismo** – Tipo de magnetismo mais fraco caracterizado por uma suscetibilidade pequena e negativa e não dependente da temperatura, não permanente e que persiste apenas na aplicação de um campo. A magnitude do momento magnético induzido é muito pequena e se opõe ao campo aplicado e desaparece quando o mesmo é retirado, além de uma pequena permeabilidade<sup>12,48</sup> (Ex; Zn, Cd, Cu, Ag, Sn).

**Paramagnetismo** – Quando um material sólido apresenta um cancelamento de seus momentos de orbital e/ou *spin* do elétron incompleto e o átomo possui um momento dipolo permanente. Na ausência de um campo a orientação dos momentos magnéticos atômicos é aleatória, já na presença de um campo esse elétrons antes livres para girar, se alinham preferencialmente por rotação. Como os dipolos se alinham eles são caracterizados por uma suscetibilidade magnética e permeabilidade relativa pequena e positiva. O alinhamento de seus domínios também desaparece quando retirado o campo. (Ex: Al, Ca, Pt, Ti)<sup>12,48</sup>

Tanto os materiais diamagnéticos ou paramagnéticos são considerados não magnéticos por apresentarem comportamento ou resposta apenas na presença de um campo externo<sup>12</sup>.

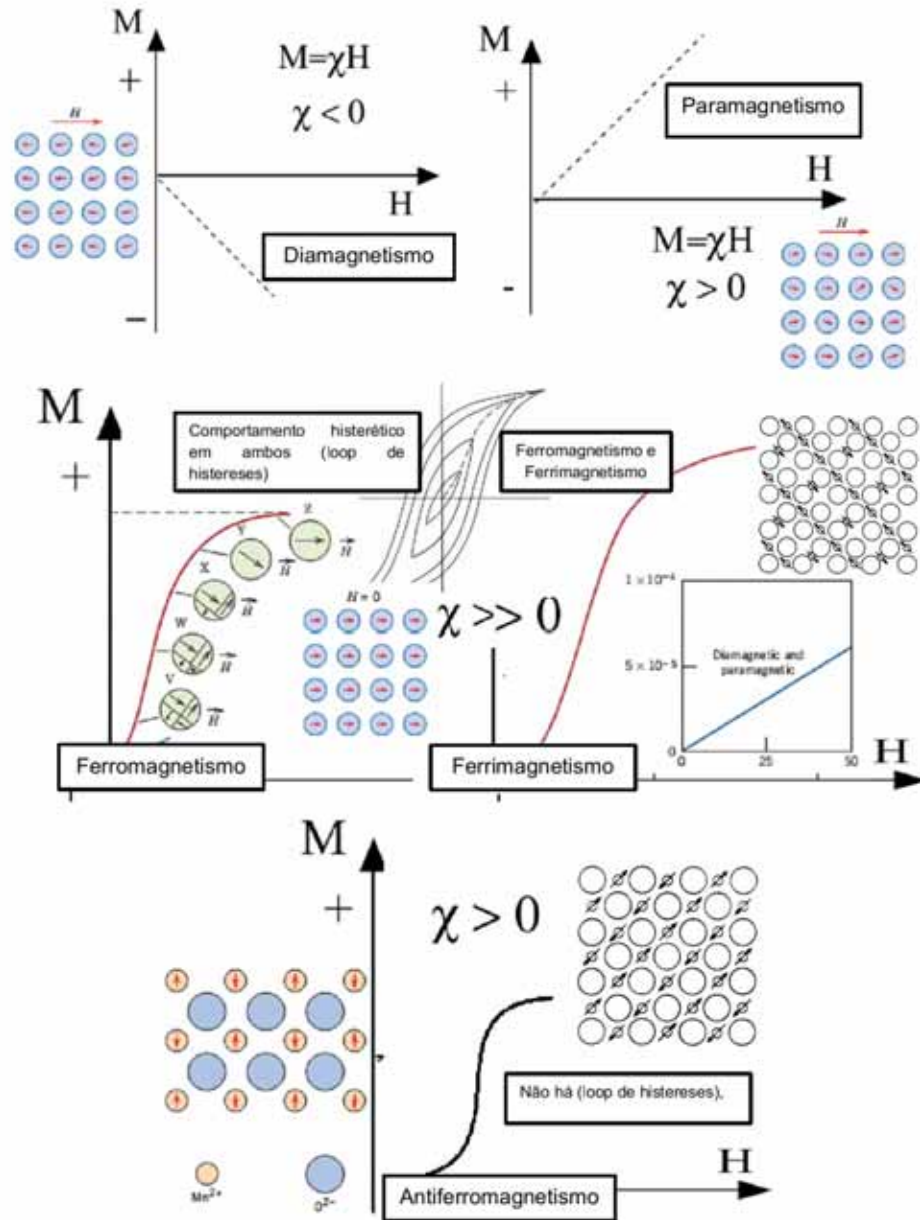
**Ferromagnetismo** – Certos materiais metálicos apresentam um momento magnético permanente, mesmo na ausência de um campo externo. Os momentos magnéticos atômicos são resultantes do não cancelamento dos mesmos, porém as contribuições do movimento magnético orbital são pequenas em comparação ao momento de *spin*. Este tipo de magnetismo é caracterizado por um alinhamento paralelo e espontâneo dos momentos magnéticos dos átomos de longo alcance, devido interações dos momentos de *spin*, podendo este comportamento desaparecer em altas temperaturas. Os ferromagnetos apresentam uma elevada suscetibilidade e permeabilidade, além de altos valores de magnetização de saturação, o alinhamento dos momentos se mantém, mesmo ao se remover o campo aplicado e ainda são caracterizados por apresentarem um claro comportamento histerético. (Ex: Fe, Ni, Co, ligas)<sup>12,48</sup>.

Ferrimagnetismo – O comportamento magnético macroscópico é semelhante aos ferromagnéticos, esse comportamento apresenta todas as características de magnetização ferromagnético comportamento espontâneo, as temperaturas Curie, histerese e magnetização remanente, sua distinção se dá na fonte dos momentos magnéticos permanentes. Neste comportamento existem dois ou mais átomos ou íons com momentos magnéticos colineares e em geral os momentos irão se acoplar antiparalelamente. Os íons têm dipolos magnéticos de intensidade diferente, logo existe sempre um momento resultante, ou seja, os momentos magnéticos se alinham na mesma direção do campo, porém não no mesmo sentido. Assim como os ferromagnéticos apresentam elevados valores de susceptibilidade e permeabilidade relativa, além da magnetização resultante não ser nula<sup>48</sup>. Outra distinção são as magnetizações de saturação não são tão elevadas quando comparados as dos ferromagnéticos (Ex: algumas cerâmicas, ferritas, magnetitas, em geral óxidos metálicos)

Antiferromagnetismo – neste fenômeno ocorre um acoplamento dos momentos magnéticos entre átomos e íons adjacentes em materiais não ferromagnéticos. Neste comportamento os momentos de *spin* dos átomos e íons apresentam um alinhamento antiparalelo, tendo susceptibilidade e permeabilidade relativamente pequenas assim como os paramagnetos, além de uma magnetização resultante igual à zero devido ao cancelamento dos momentos e não apresentam loop de histerese como os dois comportamento anteriores<sup>12,48</sup>. O óxido de manganês (MnO) é exemplo deste material devido sua natureza iônica, nenhum momento magnético resultante está associado ao O<sup>2-</sup>, devido ao cancelamento do momento de *spin*, diferentemente do Mn<sup>2+</sup> que irá apresentar um momento magnético resultante de origem predominante<sup>12</sup>.

A Figura 16 resume o comportamento magnético dos materiais em função do campo aplicado para a temperatura ambiente, bem como a ordenação dos seus momentos de dipolos magnéticos.

Figura 16 - Ilustração da orientação dos momentos de dipolos magnéticos em função de um campo à temperatura ambiente com suas respectivas curvas de magnetização  $M \times H$  para diferentes materiais magnéticos.



Fonte: Adaptações Callister (2002) e Moskowitz (2006).

### 3.7 Magnetismo de polímeros condutores intrínsecos uma breve análise

Tradicionalmente ao se estudar magnetismo e suas propriedades, em particular o ferromagnetismo, estão estudando, por exemplo, elementos inorgânicos como ferro, níquel, cobalto, ligas, cerâmicas e óxidos, os quais apresentam o comportamento magnético, e também estudos quando estes são incorporados em matrizes poliméricas na forma extrínseca, citadas anteriormente. Porém a exploração de materiais orgânicos como a descoberta dos polímeros intrinsecamente condutores<sup>1</sup> trouxe uma nova gama de questões no campo da pesquisa<sup>54,55</sup>, como novas propriedades magnéticas e óticas além da possibilidade de materiais mais leves, com alta condutividade e flexibilidade, no caso das blendas, por exemplo podendo assim ter as mesmas aplicações de um metal. Desta maneira temos que o estudo do comportamento magnético dos polímeros condutores intrínsecos envolve estudos de seus elementos constituintes como carbono, hidrogênio, nitrogênio, anéis aromáticos, a própria junção e conformação da cadeia e outros<sup>56,57</sup>, que os caracterizam como materiais leves, e que ainda possuem elétrons deslocalizado/desemparelhados que podem contribuir, de alguma forma, para um ordenamento magnética<sup>54</sup>.

Lembrando que elétrons são oriundos do processo de oxidação ou redução a partir do processo de dopagem dos polímeros condutores intrínsecos, como a polianilina, levando a formação das distorções do retículo e conseqüentemente da formação de pólarons e bipólarons, respectivamente no interior do *gap*. Desta forma, os momentos magnéticos dos polímeros condutores intrínsecos são criados, e talvez está aí a dificuldade em se obter a fase ferromagnética e por exemplo um determinado ordenamento. O mesmo elétron desfocalizado na cadeia, ou seja, o próprio defeito faz com que o polímero intrínseco apresente um comportamento magnético fraco (pequenas contribuições) como o diamagnetismo, algumas vezes paramagnético<sup>56</sup> e raramente obtenha a fase de ferromagnética. No entanto a possibilidade de um polímero condutor intrínseco apresentar um comportamento ferromagnético foi estudada por alguns autores<sup>58-64</sup>.

Um aumento na suscetibilidade magnética com o grau de dopagem, seguido de uma diminuição foram observados nos trabalhos de ONODA et al <sup>65</sup> em pastilhas e filmes de poli(3-fenil-tiofeno) em função da temperatura estes foram atribuídos por transições de pólarons e bipólarons devido ao processo de oxidação.

Amostras de poli(3-dodeciltiofeno) aquecidas acima de 450K e posteriormente resfriadas até temperaturas de transição vítrea evidenciam o comportamento antiferromagnético observado por SERSEN et al <sup>60</sup> através da suscetibilidade magnética devido conversão de pólarons em bipólarons.

O trabalho de BARTA P. et al<sup>61</sup> apresentou transições de fase paramagnética para uma fase ordenada, uma fase ferromagnética em amostras de poli(3-alquiltiofeno) induzida pelo aumento do íon dopante  $FeCl_4^-$ .

Medidas de magnetização em função do campo externo aplicado (M-H) também foram utilizadas para o estudo da fase ferromagnética de alguns polímeros.

Um novo composto de polianilina e eletroaceptador, tetracianoquinodimetano (Pani/TCNQ), foi estudado por ZAIDI et al<sup>62</sup> este novo polímero possuía uma temperatura crítica de 350K e foi observada através de difração de raios X um ordenamento estrutural de seus domínios em função tempo contribuindo no aumento do ferromagnetismo do mesmo.

No trabalho de LONG Y. et al<sup>63</sup> foi estudado as propriedades da polianilina, neste foi observado que a magnetização e a suscetibilidade magnética são dependentes do campo aplicado e das concentrações do dopante e transições na suscetibilidade em função da temperatura, transições que confirmam a coexistência das bandas bipolarônicas formadas em diferentes níveis de dopagem.

No trabalho de PEREIRA E.C et al<sup>64</sup> o comportamento ferromagnético intrínseco de amostras de poli(3-metiltiofeno) com concentrações insignificantes (ppb) de níquel, cobalto e ferro foi observado não podendo levar a fase magnética desejada, confirmando através de análise de absorção atômica em forno de grafite, que não houve contaminação por meio das partículas

Na polianilina, polímero condutor objetivo de estudo deste trabalho, a fase metálica, por exemplo, é apenas alcançada com altos níveis de dopagem. Estes trabalhos em sua maioria envolvem os tipos de dopante e níveis de dopagem do polímero condutor, as demais condições de preparo, difícil reprodutibilidade das amostras, devido umidade relativa do ar e entre outros, podendo apresentar

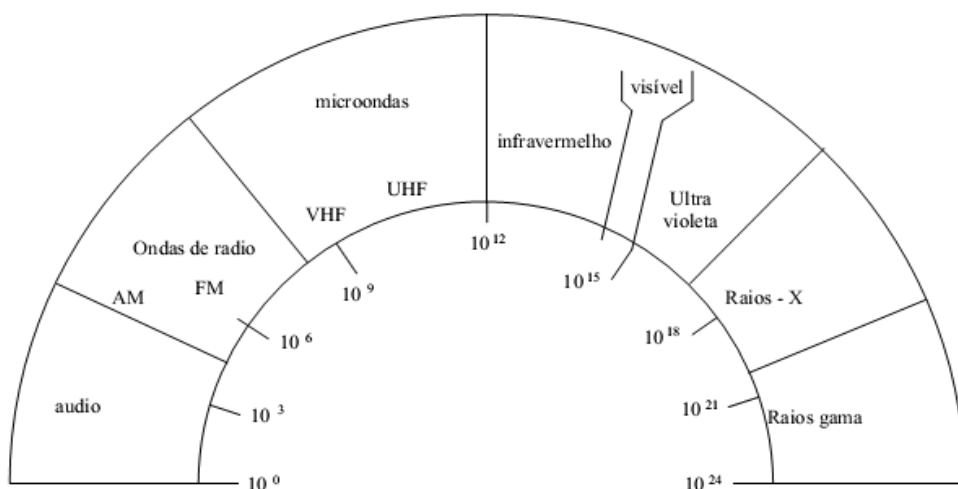
diferentes comportamentos magnéticos, diamagnético, paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético.

### 3.9 Materiais atenuadores de radiação e aplicação dos polímeros intrinsecamente condutores para blindagem eletromagnética

Certamente o interesse em pesquisar os polímeros condutores intrínsecos é muito grande devido seu alto potencial e inúmeras aplicações tecnológicas, como citado anteriormente, aplicações como baterias, dispositivos eletrocromáticos, dispositivos eletrônicos, sensores eletroquímicos, sensores de grandezas mecânicas e muitos outros <sup>2,19,65</sup>.

O revestimento antiestático e o potencial de blindagem contra a interferência eletromagnética para os polímeros condutores tanto extrínsecos ou não é o primeiro mercado real para uma produção em grande escala<sup>2</sup>. Em sua maioria, a blindagem eletromagnética por reflexão ou absorção, tem grande interesse militar e demais itens civis. Tanto como a incorporação de cargas, como a própria síntese dos polímeros condutores intrínsecos ou incorporação em diferentes matrizes poliméricas tem sido investigados nos últimos anos, a aplicação destes materiais no campo de interferência eletromagnética e de absorção de micro-ondas é uma delas (Fig.17).

Figura 17 - Espectros eletromagnéticos com valores de frequência em Hz



Fonte: Faez (2000).

Os materiais absorvedores de radiação (MAR) são em geral dielétricos e/ou magnéticos. Os absorvedores dielétricos podem ser obtidos a partir da incorporação de aditivos condutores como o negro de fumo, grafite, partículas metálicas e os polímeros condutores intrínsecos em uma matriz polimérica. Já os materiais absorvedores magnéticos são obtidos pela adição de aditivos com características magnéticas, por exemplo, níquel e Ferritas<sup>19</sup>.

Os materiais atenuadores de radiação trabalham em frequências de 10 MHz a 100GHz, o intervalo de escolha é dependente de sua aplicação, sua absorção irá ocorrer devido esses materiais trocarem energia eletromagnética por energia térmica. Isso fará com que ocorram relaxações em sua cadeia, fazendo a conversão da energia.

A forma de obter o polímero condutor extrínseco, e por sua vez absorvedor eletromagnético, é uma de suas desvantagens, devido altas concentrações do material condutor e um caráter abrasivo dos aditivos, como já citados anteriormente, então a ideia da incorporação dos polímeros condutores intrínsecos, devido fácil processabilidade, na maioria dos casos proporcionam melhores proveitos tecnológicos. Sua utilização teve um aumento significativo em aplicações como televisores, computadores, celulares e muitos outros, de modo que os circuitos eletrônicos não sofram interferências geradas por motores e a rede elétrica de tensão.

O uso de materiais absorvedores de radiação com a utilização de polímeros condutores intrínsecos, é devido principalmente à baixa densidade e por eles apresentarem uma variação da condutividade com a frequência das ondas incidentes no mesmo<sup>65,66</sup>. Altos valores de condutividade são necessários para bons valores de blindagem, por exemplo, materiais com condutividades entre 1 e 10S/cm, para uma radiação de 1GHz atingem sua efetividade de blindagem máxima<sup>66</sup>. Assim conhecendo a dificuldade em preparos de filmes e pastilhas de polímeros condutores intrínsecos, torna-se necessário utilizar boas matrizes para obtenção de um material com estável e boa condutividade além de boas propriedades mecânicas. Portanto a produção de compósitos e de blendas poliméricas com a utilização de partículas metálicas e polímeros condutores intrínsecos, como a polianilina para uma combinação de algumas propriedades, como alta condutividade, fase ferromagnética, baixa densidade e a facilidade de

processamento tornam estes materiais mais interessantes e aplicáveis como na utilização de absorvedores/refletores de radiação.

Alguns trabalhos relatam a utilização dos polímeros condutores quanto sua efetividade de blindagem (EB), como por exemplo: Compósitos à base de pirrol com efetividade de blindagem de 26 db com frequência operante de 1 a 2 GHz por RUCKENSTEIN e PARK<sup>67</sup>.

No trabalho de TRIVEDI et al<sup>68</sup> foram preparados materiais absorvedores de radiação utilizando compósitos baseados em Pani e Nylon, neste estudo diferentes ácidos dopantes ácido p-tolueno sulfônico (TSA), sulfosalicílico (SSA) e benzeno sulfônico (BSA) na eficiência de blindagem entre 1 MHz e 1 GHz, verificando uma grande dependência nos valores de efetividade em função do ácido dopante. Para altas frequências a efetividade foi de 16-18 db e em baixas frequências os valores foram maiores que 40 db.

No trabalho de COURRIC e TRAN<sup>69</sup> foram preparados filmes de poli (p-fenileno-vinileno) por moldagem utilizando diferentes dopantes e verificaram que a eficiência de blindagem destes materiais depende da natureza do dopante e da espessura da amostra, com valores de efetividade de 30 db para uma faixa de frequência de 3-5 GHz. Diferentes valores de absorção com um valor significativo de condutividade. Comportamento esse atribuído ao uso de diferentes dopantes que modificam as propriedades dielétricas do material, a impedância, e por sua vez, a eficiência de blindagem (EB).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 *Materiais*

O PVDF da SOLEF 1008/1001 (solvay fluoropolymers) na forma de pó foi utilizado como recebido. O monômero de anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) foi adquirido da SIGMA-ALDRICH e utilizado na síntese após destilação sob vácuo para melhor pureza do material. Todos os reagentes e solventes (grau para análise) das marcas: SIGMA-ALDRICH, MERCK e SYNTH, as partículas de níquel ( $<5 \mu m$ ) adquiridas da SIGMA-ALDRICH foram utilizados conforme recebido.

#### 4.1.1 *Preparação das blenda PVDF/Pani*

O maior problema em se obter blendas condutoras de PVDF com Pani é a difícil solubilidade da Pani e a incompatibilidade entre estes dois polímeros. Como verificado por MALMONGE L.F.<sup>42</sup> uma alternativa encontrada para obtenção da blenda PVDF/Pani foi polimerizar a Pani na presença da matriz polimérica de PVDF<sup>70,71</sup>. Desta forma, descrevemos a seguir a metodologia utilizada na obtenção da blenda PVDF/Pani e em seguida apresentaremos o procedimento utilizado para incorporação de partículas de níquel na blenda para obtenção do compósito PVDF/Pani/Ni.

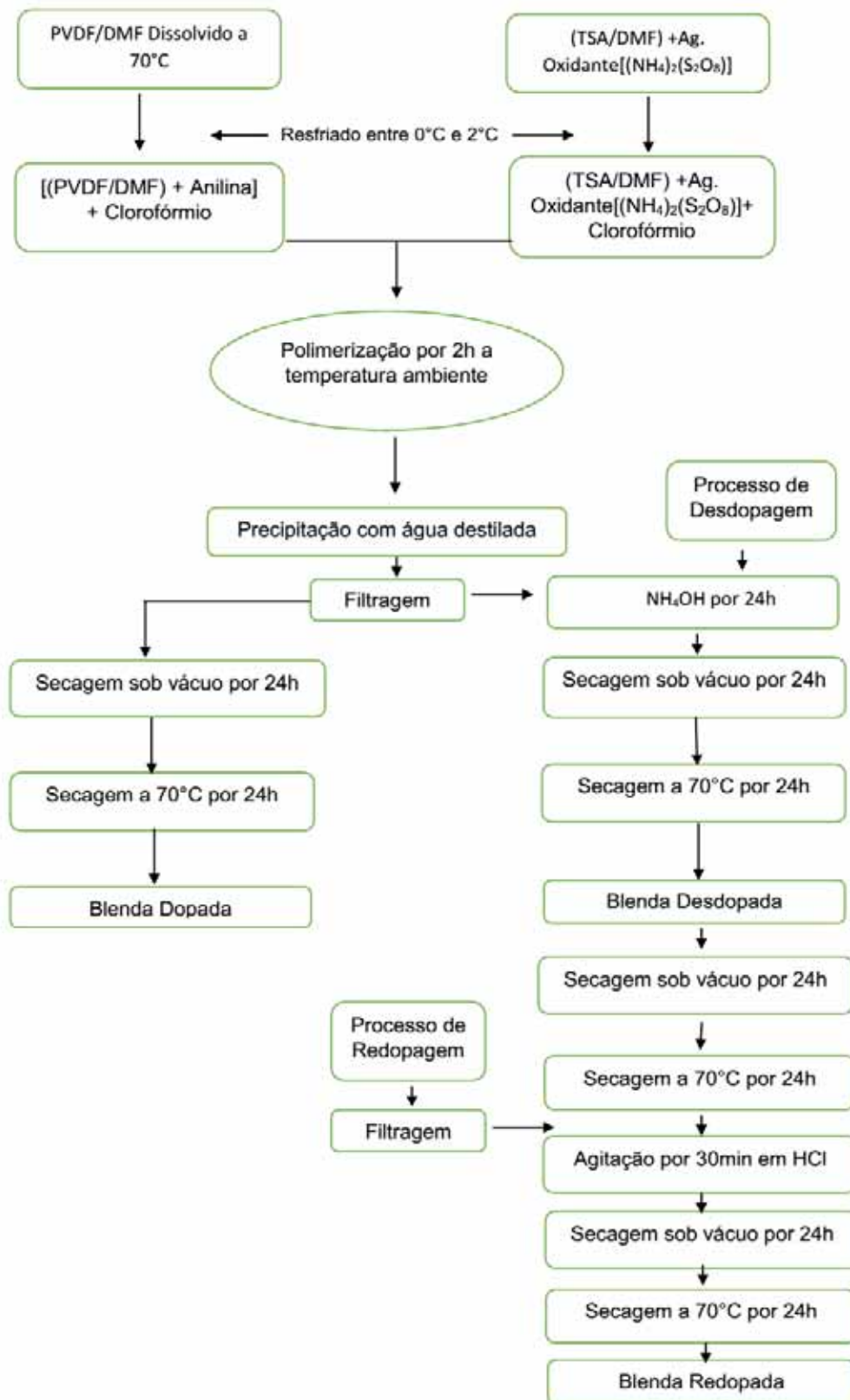
A blenda foi obtida pela síntese da anilina em uma solução de PVDF dissolvido em N-N- dimetilformamida (DMF). Primeiramente o PVDF foi dissolvido, sob agitação e aquecimento à 70°C, em DMF (10%). Logo após, a solução foi resfriada a temperatura entre 0°C e 2°C sob agitação, após resfriamento foi acrescentado o monômero anilina e o clorofórmio. Outra solução foi preparada dissolvendo o ácido p-tolueno sulfônico (TSA) em DMF, acrescentado o agente oxidante persulfato de amônio  $[(NH_4)_2S_2O_8]$ . Esta solução também foi resfriada entre 0°C e 2°C e depois adicionado clorofórmio. Após completa homogeneização das duas soluções, a que contém o agente oxidante é adicionada lentamente à do PVDF mantendo sob agitação constante por duas horas a temperatura ambiente, para

polimerização da polianilina. Depois de decorrido duas horas, adicionou-se água destilada para ocorrer a precipitação do produto e cessar a polimerização. O precipitado foi filtrado com água destilada e em seguida passou por um processo de desdopagem em solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 0,1M sob agitação por aproximadamente 24h em temperatura ambiente. Após o produto foi mais uma vez filtrado e levado para secar em vácuo dinâmico por 24h e em seguida em estufa a  $70^\circ\text{C}$  também por 24h, obtendo assim o produto isolante, ou seja, no estado desdopado ou desprotonado. No processo de redopagem o produto desprotonado foi colocado sob agitação em solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) 0,05M, por aproximadamente 30 min e novamente filtrado, e depois pelo processo de secagem (já descrito) obteve-se então o produto redopado ou reprotonado, ou seja, novamente no estado condutor.

As condições de obtenção da blenda foram razão em massa de PVDF/anilina = 2; razão molar oxidante/anilina = 1; razão molar TSA/anilina = 4 e fração de clorofórmio ( $\phi$ ) [volume de clorofórmio/ (massa de PVDF + oxidante)] = 20 mL/g. Salientamos que essas condições são as mais adequadas na obtenção das blendas as quais, foram estudadas por LOPES G.A<sup>70</sup> em seu trabalho de mestrado, nestas condições a blenda apresentou a composição de 77,6% de PVDF e 22,4% de Pani que foi determinadas por análise química elementar

A Pani pura tanto desdopada, quanto redopada foi obtida pelo mesmo procedimento, porém não foi acrescentado o PVDF durante a síntese. A Figura 18 ilustra um diagrama esquemático do processo de obtenção das amostras.

Figura 18 - Diagrama esquemático para obtenção da blenda PVDF/Pani.



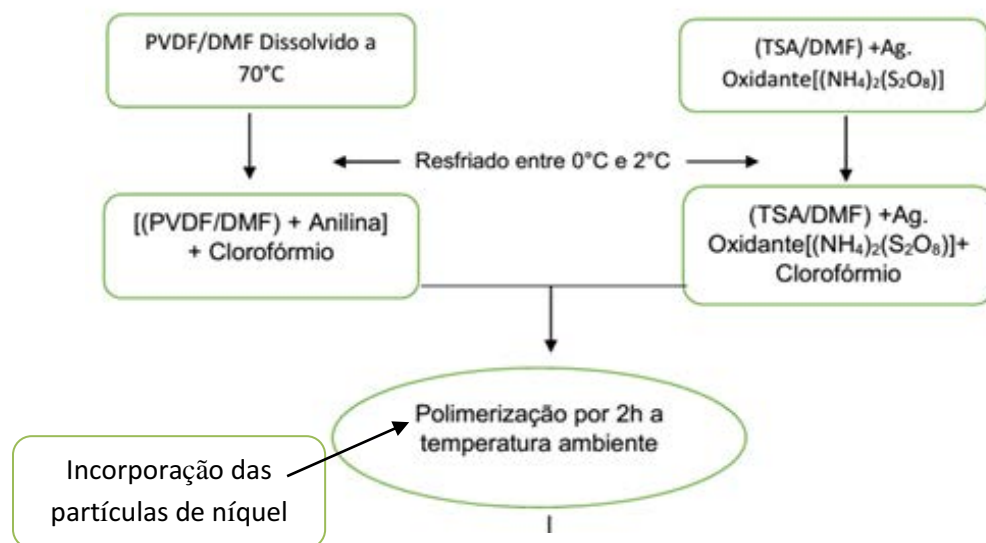
Fonte: Elaboração do autor.

#### 4.1.2 Incorporação de partículas de níquel na blenda PVDF/Pani

O principal objetivo do trabalho foi obter um compósito de PVDF/Pani/Ni com propriedades magnéticas. Desta forma o primeiro desafio foi estudar qual a forma mais adequada de se incorporar as partículas de níquel.

Basicamente existem duas possibilidades de incorporar as partículas de níquel na blenda. A primeira seria introduzir as partículas durante a síntese da blenda e a segunda uma incorporação física propriamente dita, ou seja, adicionar as partículas já com a blenda sintetizada. Inicialmente tentou-se incorporar as partículas de níquel durante a obtenção da blenda (Fig.19).

Figura 19 - Ilustração da incorporação das partículas durante a preparação do compósito.

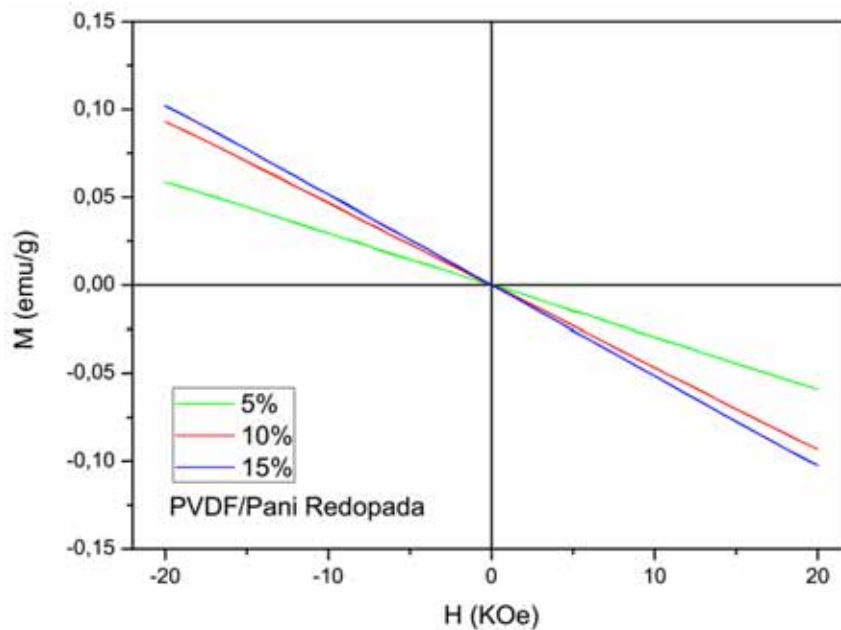


Fonte: Elaboração do autor.

Na preparação do compósito a utilização de agitadores magnéticos típico de uma síntese não seria aplicável, pois o mesmo não poderia interagir com as partículas como prendendo as no fundo do recipiente. Assim foi utilizado um agitador mecânico. Foram preparados vários compósitos com diferentes quantidades de partículas de níquel, tanto para a blenda desdopada como redopada. Os compósitos obtidos por esse procedimento não apresentaram resultados satisfatórios, como um

comportamento magnético desejado como ilustrado na Figura 20. Desta figura verifica-se que o compósito quando redopado apresenta um comportamento diamagnético.

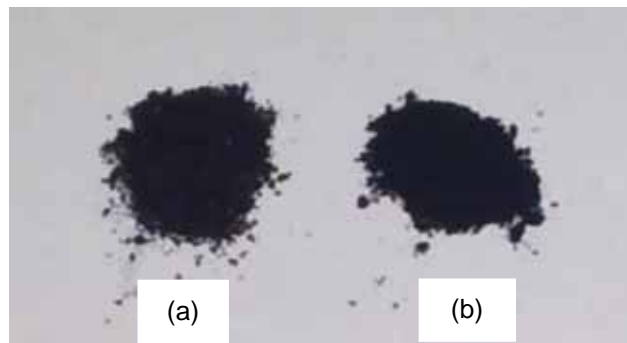
Figura 20 - Curvas de magnetização  $M \times H$  dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni redopado, com 5, 10 e 15% de partículas de níquel.



Fonte: Elaboração do autor.

Diante desse resultado, passou-se a estudar a incorporação das partículas de níquel diretamente na blenda PVDF/Pani. Essa incorporação foi feita misturando o pó resultante da síntese da blenda PVDF/Pani com as partículas de níquel, obtendo o compósito PVDF/Pani/Ni. A Figura 21 apresenta uma fotografia do material obtido após sua síntese e com as partículas incorporadas na forma de pó. Foram incorporadas as quantidades de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, (%; m/m) de partículas de níquel em relação à massa de PVDF/Pani utilizada na síntese. Também foram realizadas incorporações das mesmas quantidades no PVDF puro.

Figura 21 – Fotografia das amostras obtidas em (a) após a síntese e em (b) após a incorporação das partículas.

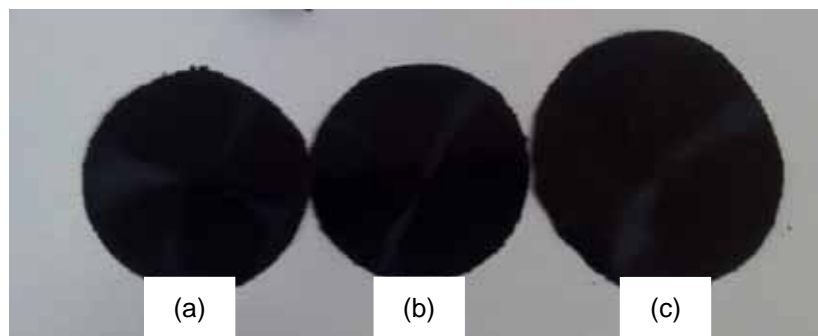


Fonte: Elaboração do autor.

#### 4.1.2 Obtenção dos Filmes

Os filmes dos compósitos foram obtidos por prensagem a quente, colocando o material resultante da mistura entre duas folhas de Kapton e prensado a uma temperatura de 180°C sob uma pressão de 30 MPa. A espessura média das amostras obtidas foi de aproximadamente 180  $\mu\text{m}$ . A Figura 22 mostra os filmes obtidos após o processo de prensagem.

Figura 22 - Filmes obtidos após prensagem a quente do compósito PVDF/Pani/Ni desdopado e com (a) 5%, (b) 15% e (c) 0% de partículas incorporadas.



Fonte: Elaboração do autor.

## **4.2 Métodos de caracterização**

### **4.2.1 *Análise Termogravimétrica (TGA)***

As análises de Termogravimétrica foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments modelo SDT Q600 no intervalo da temperatura ambiente até 700°C, com uma razão de aquecimento de 10° C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

### **4.2.2 *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

As análises de DSC foram feitas em um sistema da TA Instruments modelo MDSC 2920 na faixa de temperatura de 0° C a 300° C com uma razão de aquecimento de 10° C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

### **4.2.3 *Difratometria de raios X (DRX)***

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD-6000 com comprimento de onda característico do cobre  $K\alpha$ -Cu igual a 1,54 Å. As amostras analisadas estavam na forma de filme para o PVDF e compósito e pastilhas para as Pani pura desdopada e redopada, os difratogramas varreram um ângulo  $2\theta$  de 5° a 100°.

### **4.2.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Detector de Energia Dispersiva de raios X (EDX)***

As micrografias das amostras na forma de filme foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca ZEISS modelo EVO

LS15, com feixe de elétron de 10 e 20 kV e ainda com o acoplamento de um Oxford *instruments* INCA<sup>X-act</sup> para análise de energia dispersiva de raios X.

#### **4.2.5 Ensaio de Tração**

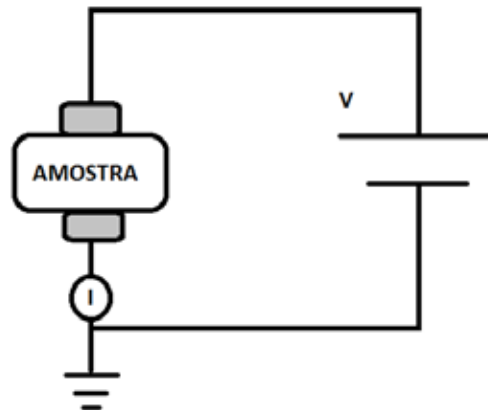
Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento da marca *Instron*-3369, realizados à temperatura ambiente, com uma velocidade de deformação de 13 mm/min em uma célula de carga de 500 N. Foram realizados testes sob forma de gravatas de acordo com o especificado nas normas ASTM D882 nas amostras de PVDF puro, PVDF/Pani desdopada e PVDF/Pani redopada sem a incorporação de partículas, e com a incorporação de 5, 15 e 25% de partículas de níquel, respectivamente. Foi realizado teste em cinco corpos de prova para cada amostra, as quais foram mantidas a vácuo para o controle da umidade, por 24 horas, antes dos ensaios.

#### **4.2.6 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas**

A condutividade foi medida aplicando uma tensão ( $V$ ) com uma fonte de tensão e corrente programável digital da Keithley modelo 236 medindo se a corrente ( $I$ ). A Figura 23 ilustra o esquema do método de duas pontas. A condutividade ( $\sigma$ ) foi obtida utilizando a equação 1.

$$\sigma = \frac{\ell}{A} \cdot \frac{I}{V} \quad (1)$$

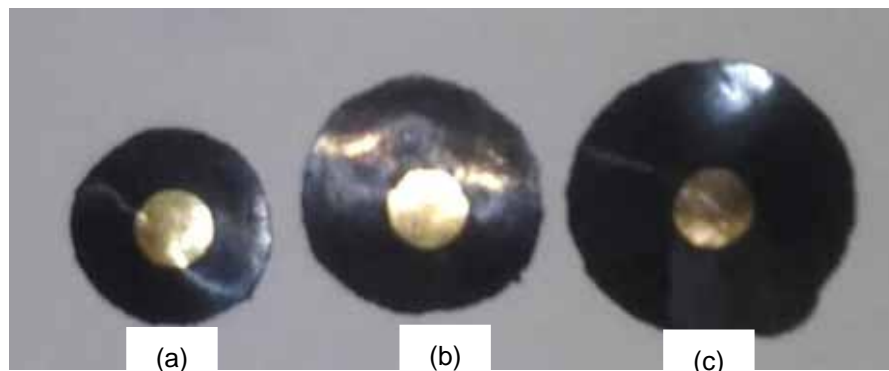
Figura 23 - Ilustração do método das duas pontas para medida de condutividade.



Fonte: Adaptado de Campoli (2001).

Sendo  $\ell$  a espessura da amostra e  $A$ , a área da superfície metalizada em ambas as faces com valor de aproximadamente  $A = 5,0 \times 10^{-5} m^2$ . Figura 24.

Figura 24 - Filme obtido após metalização compósito do PVDF/Pani/Ni desdopado com (a) 5%, (b) 15% e (c) 0% de partículas incorporadas.



Fonte: Elaboração do autor.

#### 4.2.7 Magnetização em Função do Campo Aplicado ( $M-H$ )

As caracterizações magnéticas dos filmes PVDF/Pani puros e com a incorporação de 5 e 25% de partículas de níquel foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante VSM-ADE EV9-Microsense com campo magnético aplicado na faixa de  $\pm 20$  kOe à temperatura ambiente. Estas

caracterizações foram realizadas na cidade de Florianópolis na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC no Laboratório multiusuário de caracterização magnética de materiais – LMCMM. Figura 25.

Figura 25 - Magnetômetro de amostra vibrante VSM-ADE EV9-Microsense utilizado para levantamento magnético das amostras.



Fonte: Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais-UFSC (2014).

#### **4.2.8 Medidas de Refletividade/Absorção de Radiação Eletromagnética**

A caracterização eletromagnética das amostras de PVDF puro, PVDF/Pani desdopada e PVDF/Pani redopada sem a incorporação de partículas, e com a incorporação de 5, 15 e 25% de partículas de níquel, respectivamente, foi realizada por medidas de refletividade/absorção de radiação incidente no material. As amostras para as análises foram preparadas com dimensões de 23x12mm e espessura de 3 mm.

Foi utilizando a técnica com guia de ondas na faixa do espectro eletromagnético de banda X (micro-ondas de 8 a 12 GHz), com um guia de ondas retangular, utilizando-se um analisador de rede *Agilent* PNA-L N5230C. Estas medidas foram realizadas na cidade do Rio de Janeiro na Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. A Figura 26 apresenta o aparato experimental.

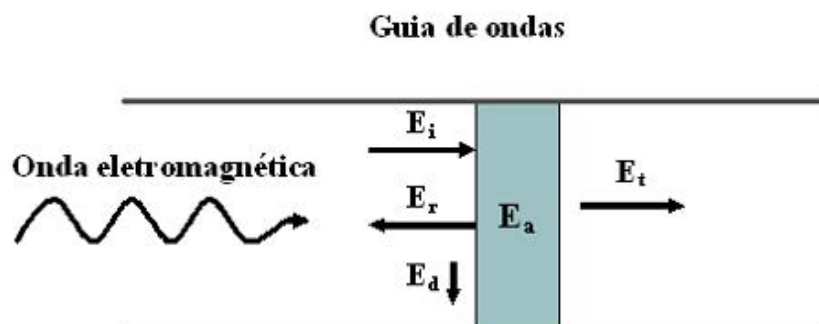
Figura 26 - Analisador de rede *Agilent PNA-L N5230C* utilizado para as caracterizações eletromagnéticas.



Fonte: Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ (2014).

Uma parte da radiação incidente é refletida e outra absorvida e a soma destes irão fornecer atenuação total da radiação da amostra, ou seja, a efetividade de blindagem do material pode ser obtida quando uma onda plana atinge o material, (Figura 27). A relação entre a Efetividade de Blindagem (EB) e a porcentagem da energia absorvida/refletida, ou seja, a energia atenuada (Figura 28). A efetividade de blindagem (EB), em decibéis (db), irá representar a quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada por um material, ou seja, a atenuação é a perda gradual de intensidade de qualquer tipo de fluxo através de um meio.

Figura 27 - Ilustração do método de linha de transmissão em guia de ondas Energia incidente ( $E_i$ ), Energia refletida, ( $E_r$ ), Energia absorvida ( $E_a$ ) e Energia transmitida ( $E_t$ ).



Fonte: Silva et al (2009) e Adaptado de Pereira (2007).

Figura 28 - Relação da eficiência de blindagem e porcentagem da energia da radiação incidente atenuada pelo material.

Eficiência de blindagem (EB)	% da Energia Atenuada
0	0
-3	50,00
-5	68,38
-7	80,05
-10	90,00
-13	94,99
-15	96,90
-20	99,00
-25	99,68
-28	99,84
-30	99,90
-40	99,99

Fonte: Adaptado de Faez (2000).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudos das propriedades térmicas

O estudo do comportamento térmico de materiais é essencial na avaliação das propriedades térmicas para possíveis aplicações tecnológicas. O comportamento térmico das amostras foi estudado pelas técnicas de TGA e DSC cujos resultados são apresentados a seguir.

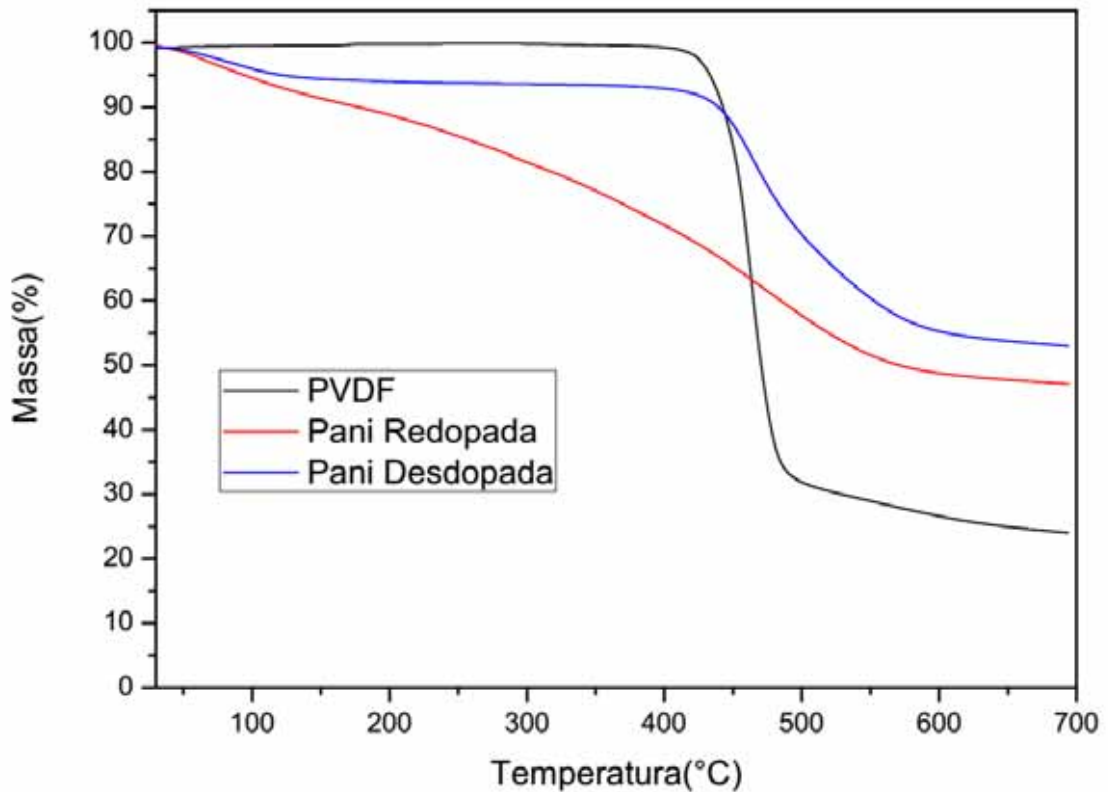
#### 5.1.1 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A Figura 29 ilustra os resultados obtidos por termogravimetria para PVDF puro e Pani pura desdopada e redopada, respectivamente.

Para PVDF puro verifica-se uma única perda de massa em torno de 450°C atribuído à degradação térmica do PVDF<sup>77</sup>. Com relação à Pani desdopada observou-se dois estágios de perda de massa. O primeiro na faixa de 50-135°C, com perda de massa de aproximadamente 5%, atribuída a volatilização da água, absorvida pela cadeia polimérica. Um segundo estágio na faixa 400-600°C com perda de massa de 40% é atribuído à decomposição térmica da cadeia principal do polímero<sup>78</sup>.

Para a Pani redopada, verifica-se que a perda de massa ocorre de uma forma praticamente contínua na faixa de 50-600°C. Na faixa de 50-125°C uma perda de massa de aproximadamente 8% é observada, podemos atribuir a volatilização da água absorvida pelo polímero na forma de umidade. Na faixa de 135-400°C com perda de massa de 20% que pode ser atribuída a volatilização do solvente de acordo com GOMES E.C.<sup>78</sup>. Para temperatura de 400°C observa-se outro estágio com perda de massa de 25% que se pode atribuir também à decomposição térmica da cadeia principal da Pani<sup>78</sup>.

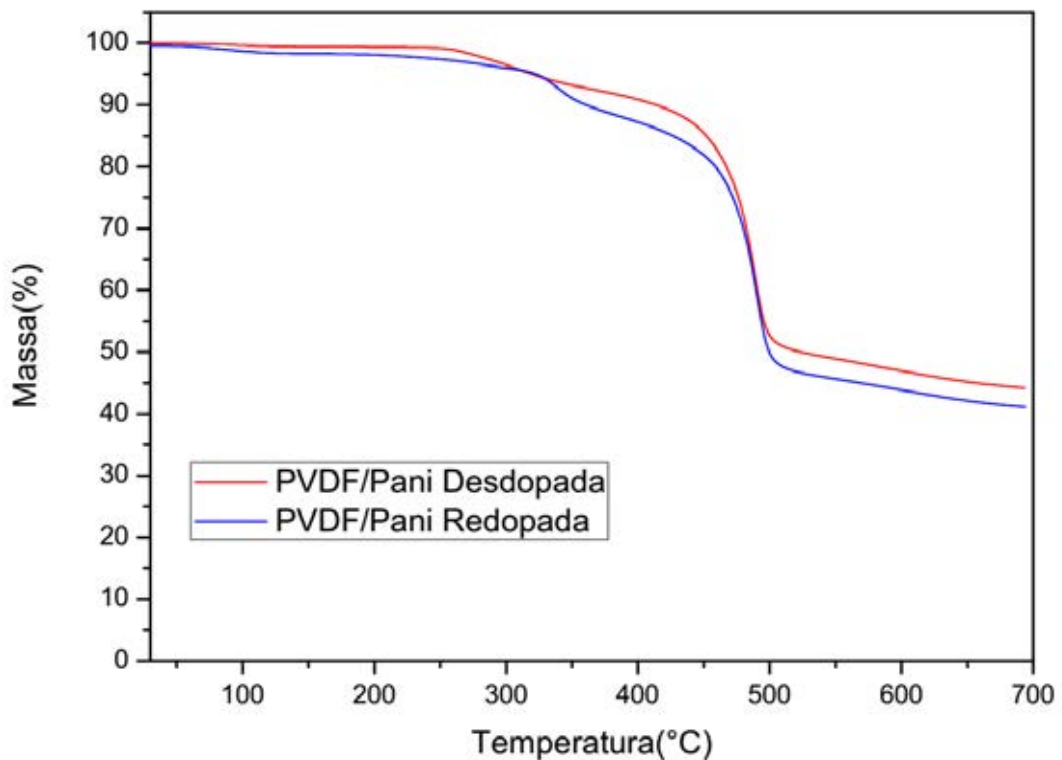
Figura 29 - Curvas termogravimétricas de PVDF puro, Pani desdopada e da Pani redopada.



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 30 ilustra os termogramas das blendas PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05M. Podemos verificar a presença de três estágios de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 50°C a 125°C, o segundo de 250°C a 400°C e o terceiro de 400°C a 550°C atribuídos também a volatilização da água absorvida pelo material, a volatilização do solvente e a decomposição térmica da cadeia principal da Pani, respectivamente<sup>78</sup>. Isso sugere que pelo fato da amostra redopada apresentar maior quantidade de dopante em sua estrutura consequentemente sua perda é maior<sup>79</sup>, até o início da decomposição térmica da cadeia principal das blendas como observado anteriormente.

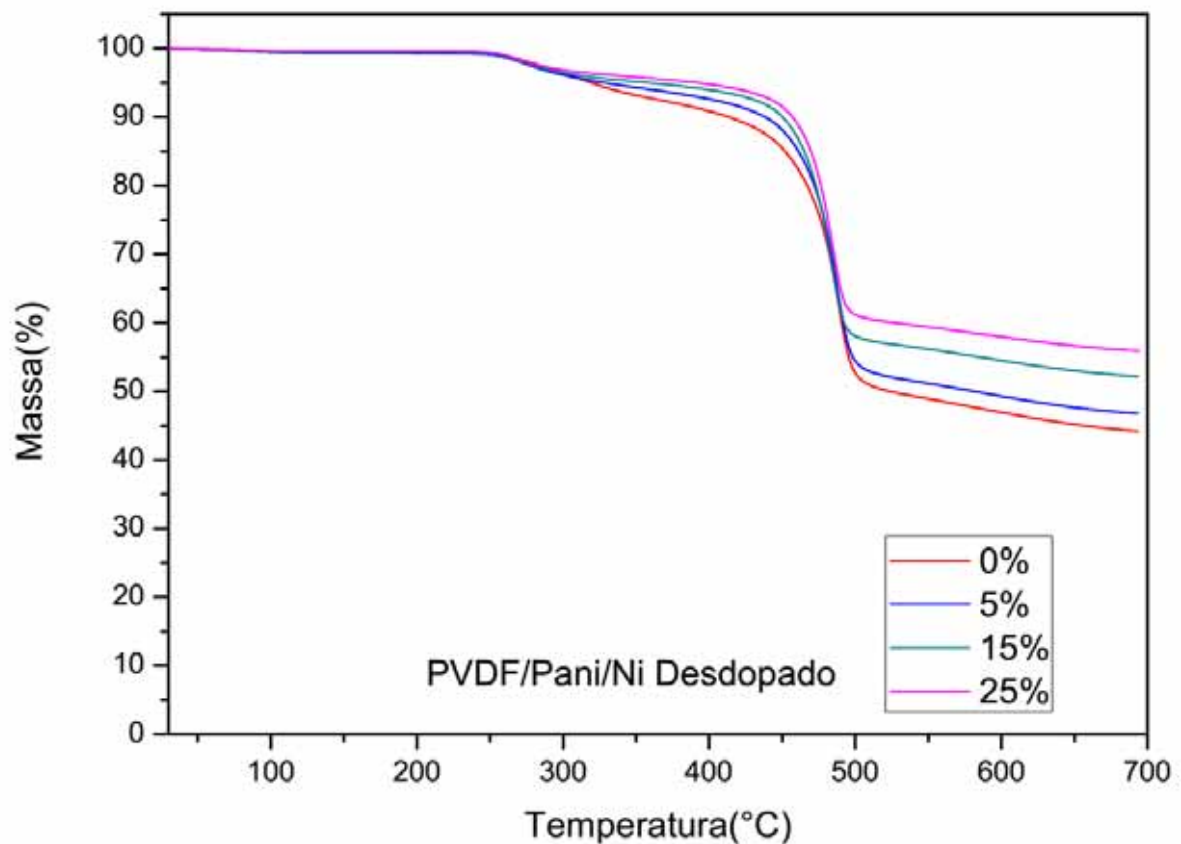
Figura 30 - Curvas termogravimétricas das blendas de PVDF/Pani desdopada e da PVDF/Pani redopada com HCl 0,05M



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 31 ilustra os termogramas dos filmes do compósito PVDF/Pani/Ni desdopado com 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel. Observam-se de maneira menos intensa (aproximadamente 1%) a perda inicial referente a perda de massa atribuída a volatilização da água absorvida pela cadeia do material. Um segundo estágio associado a uma segunda perda de massa é observada iniciada nas proximidades de 250-350°C e assim como anteriormente devido a liberação de componentes voláteis como dopante e outros<sup>78-80</sup>. Um terceiro estágio é observado na faixa 350-550°C atribuído ao início da decomposição térmica da cadeia principal dos compósitos como observado anteriormente, além do aumento da formação de resíduo do devido ao aumento do conteúdo de partículas de níquel na matriz.

Figura 31 - Curvas termogravimétricas dos filmes do compósito de PVDF/Pani/Ni desdopados e com incorporação de 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel.

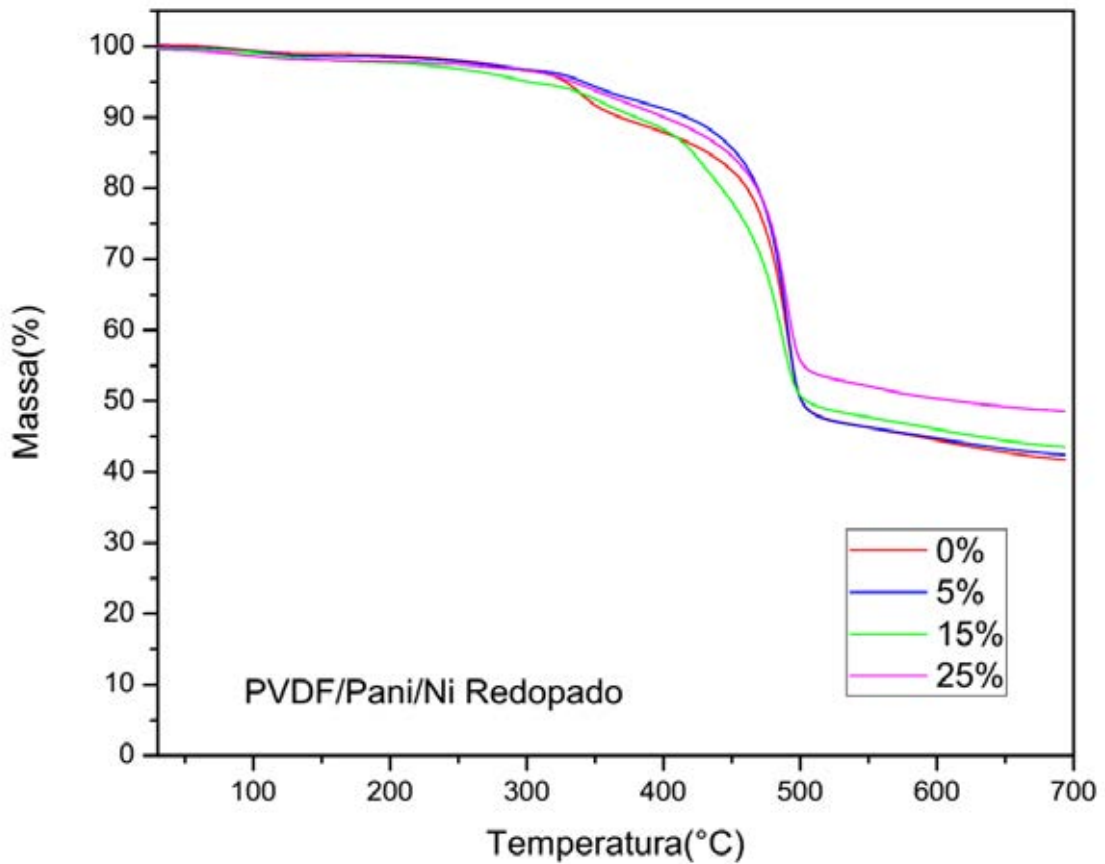


Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 32 ilustra os termogramas dos filmes do compósito PVDF/Pani/Ni redopados pura e com 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel. Assim como os filmes PVDF/Pani desdopado, podemos verificar a presença de três estágios de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 50°C a 125°C, o segundo de 250°C a 400°C e o terceiro de 400°C a 550°C atribuídos a volatilização da água absorvida pelo material, a volatilização do dopante e principalmente do solvente a decomposição térmica da cadeia principal da Pani redopada, respectivamente<sup>78-80</sup>. Neste terceiro estágio observa-se o aumento do percentual de resíduo com o aumento do conteúdo de partículas, porém menores, quando comparado com as PVDF/Pani desdopadas, pois não há as contribuições de resíduo termorrígido, uma

vez que não há a formação de ligações cruzadas inibidas pelo ácido como observados nas análises de DSC que serão apresentadas a seguir.

Figura 32 - Curvas termogravimétricas de filmes do compósito PVDF/Pani/Ni redopado e com incorporação de 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel.



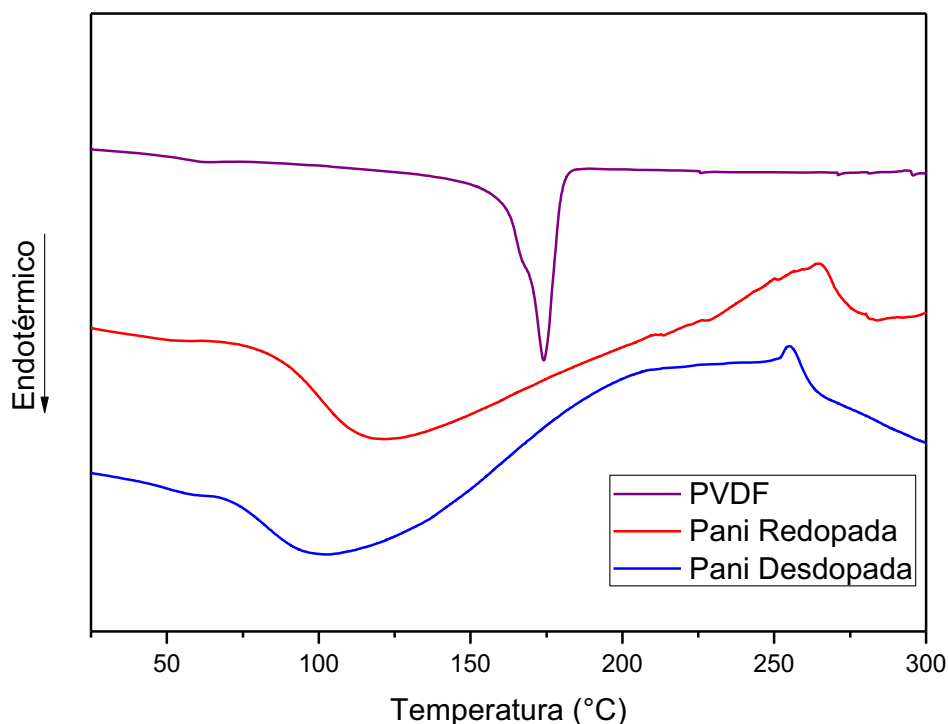
Fonte: Elaboração do autor.

A partir dos resultados obtidos das análises de TGA observa-se que a estabilidade das amostras é considerada boa, tanto para os compósitos desdopados como para os redopados, considerando que o PVDF funde por volta de 180°C e a estabilidade de ambas alcançaram valores de 250°C com perdas em massa de aproximadamente 5%.

### 5.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 33 temos as análises de DSC realizadas nas amostras na forma de pastilha para a Pani pura desdopada e redopada e em filmes para o PVDF puro. Podemos verificar que tanto para Pani desdopada ou redopada há uma transição endotérmica que se inicia nas proximidades de 100°C sugerindo uma perda de água, e de maneira mais intensa para a Pani redopada. Outra transição exotérmica próxima a 250°C é verificada atribuída a formação de ligações cruzadas<sup>81</sup> sendo mais evidente para a Pani desdopada, sugerindo que a presença do ácido inibe a formação dessas ligações na Pani redopada. Para o PVDF podemos verificar um pico endotérmico próximo a 180°C referente à fusão das regiões cristalinas do PVDF<sup>82</sup>.

Figura 33 - Termogramas do PVDF puro, da Pani desdopada e redopada com 0,05M de HCl.

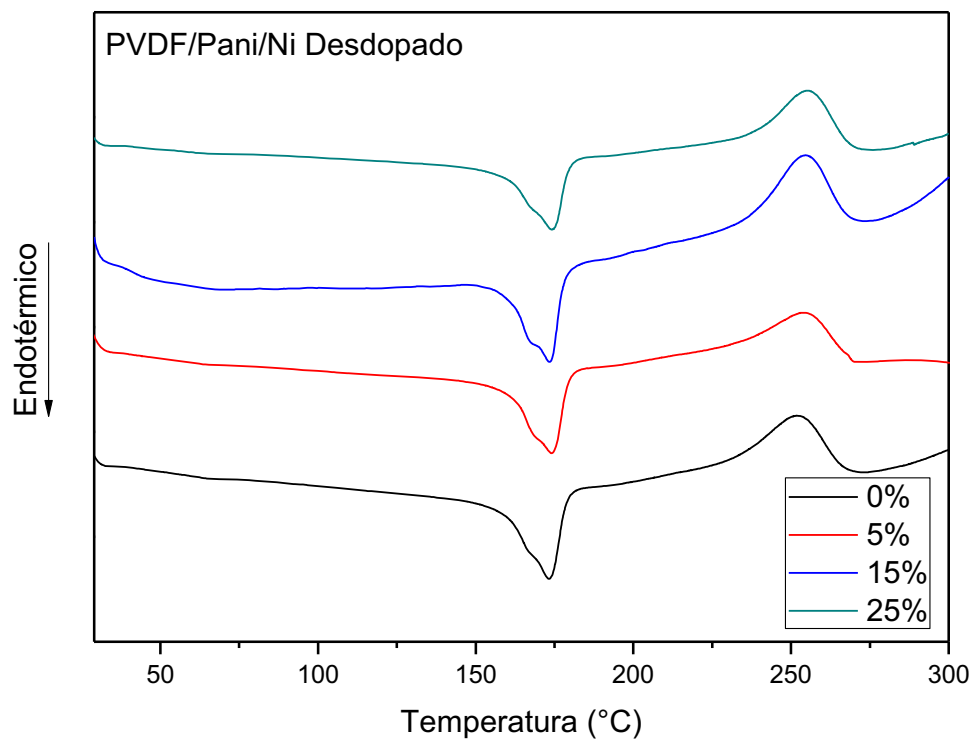


Fonte: Elaboração do autor.

Na Figura 34 são ilustrados os termogramas da blenda PVDF/Pani desdopada e dos compósitos PVDF/Pani/Ni desdopados com 0, 5, 15, e 25% de

partículas de níquel. Podemos verificar em todos os termogramas a presença de um pico endotérmico em 180°C, referente a fusão do PVDF e um pico exotérmico em 250°C referente a formação de ligações cruzadas da Pani desdopada<sup>81</sup>.

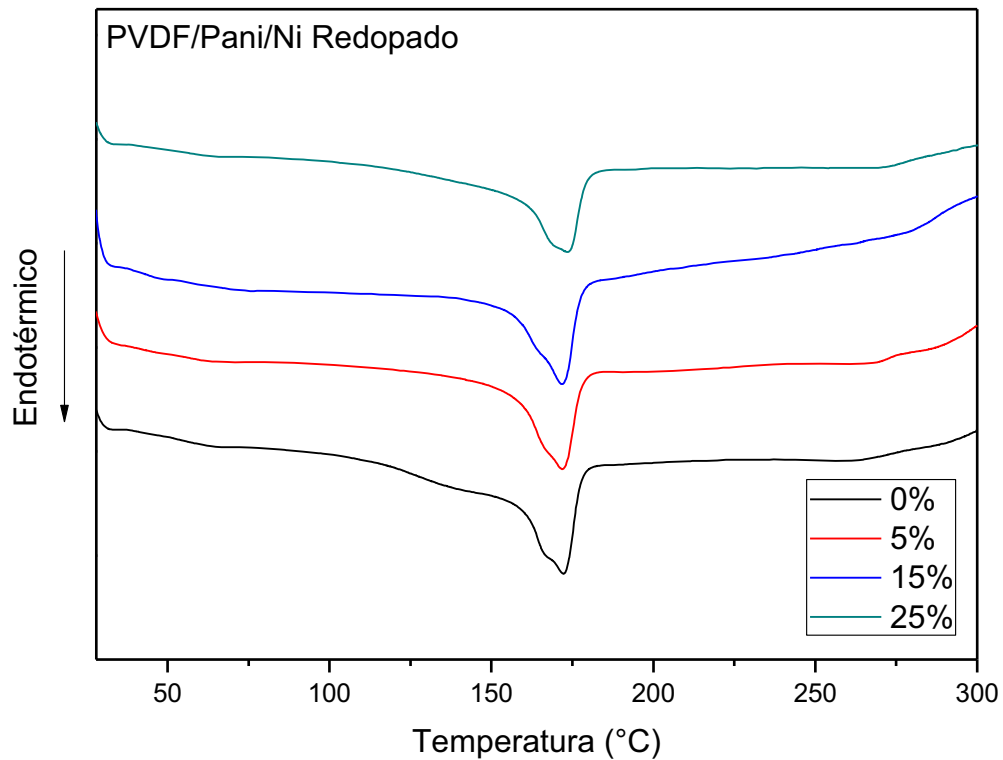
Figura 34 - Termogramas dos filmes dos compósitos PVDF/Pani/Ni desdopado e com incorporação de 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel.



Fonte: Elaboração do autor.

Os termogramas da blenda PVDF/Pani redopada e dos compósitos PVDF/Pani/Ni redopados são ilustrados na Figura 35. Pode-se observar em todos os termogramas a presença do pico endotérmico referente a fusão do PVDF em 180°C<sup>82</sup> e a ausência da transição exotérmica em 250°C como observado para a Pani redopada (Fig. 29).

Figura 35 - Termogramas dos compósitos PVDF/Pani/Ni redopado com 0,05M de HCl e com incorporação de 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel.



Fonte: Elaboração do autor.

Verificou-se que tanto a presença da Pani como a das partículas de níquel não afetam a região cristalina do PVDF, apenas uma diminuição do pico endotérmico devido ao aumento de conteúdo das partículas, porém sem deslocá-lo.

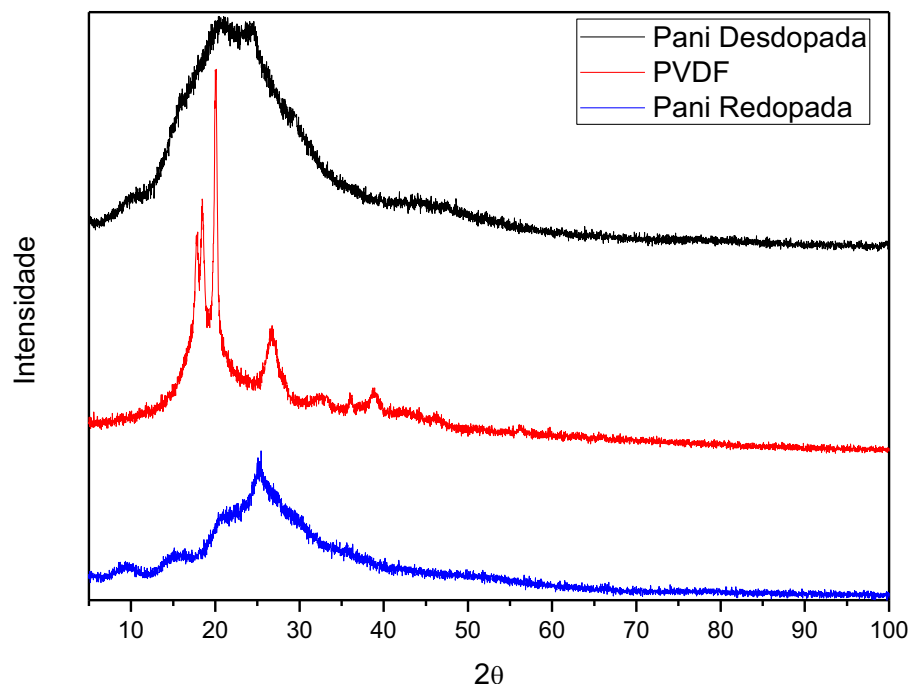
## 5.2 Análise estrutural e morfológica dos compósitos de PVDF/Pani/Ni.

Nesta seção são apresentados os resultados de difratometria de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura, onde se verificou a influência da Pani e das partículas de níquel na estrutura e morfologia do PVDF e dos compósitos.

### 5.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 36 ilustra os Difratrogramas de raios X do PVDF Puro, da Pani desdopada e redopada. Podemos observar pelos difratogramas picos característicos da fase  $\alpha^{10}$  em  $2\theta$  igual  $17.3^\circ$ ,  $18.3^\circ$ ,  $19.9^\circ$ ,  $26.5^\circ$ . Para a Pani desdopada temos uma curva característica de um polímero amorfo já para a Pani redopada com HCl 0,05M observa-se a presença de picos em  $2\theta$  igual a  $9.6^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20.4^\circ$  e  $25.5^\circ$ . A presença desses picos evidenciam a formação de uma Pani mais cristalina, resultados semelhantes foram obtidos por CHAUDHARI, H. K<sup>83</sup>. Essa maior cristalinidade certamente contribui para um maior valor da condutividade elétrica em relação à Pani desdopada.

Figura 36 - Difratrogramas de raios X do PVDF puro, da Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M.



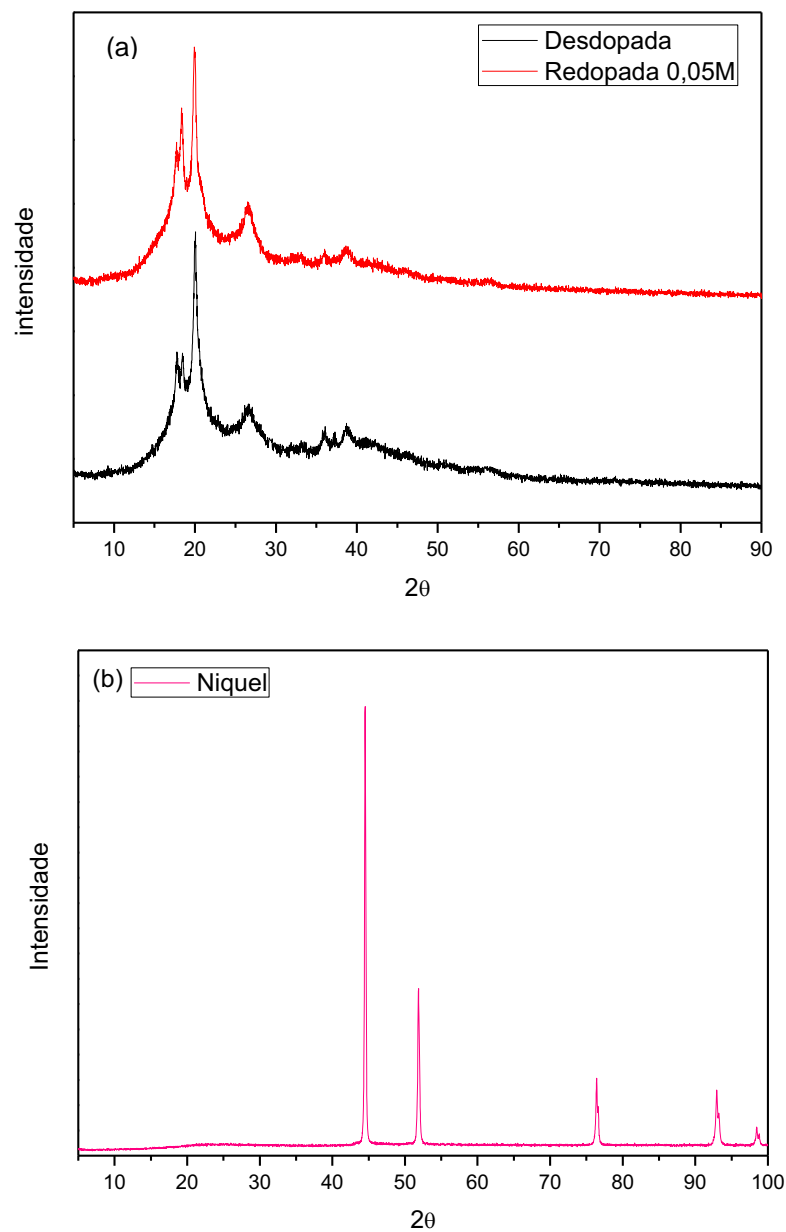
Fonte: Elaboração do autor.

Na Figura 37a são apresentados os difratogramas das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada, respectivamente. Podemos observar nos difratogramas a presença de picos de difração em  $2\theta$  igual  $17.3^\circ$ ,  $18.3^\circ$ ,  $19.9^\circ$ ,  $26.5^\circ$  os quais são

característicos da fase  $\alpha$  do PVDF. A presença da Pani tanto desdopada como redopada aparentemente não alterou o padrão da matriz PVDF.

O difratograma do níquel é apresentado na Figura 37b. Podemos verificar seus picos característicos [ICSD 4-850] em  $2\theta$  igual a  $44.5^\circ$ ,  $52.89^\circ$ ,  $76.43^\circ$ ,  $92.95^\circ$  e  $98.46^\circ$ .

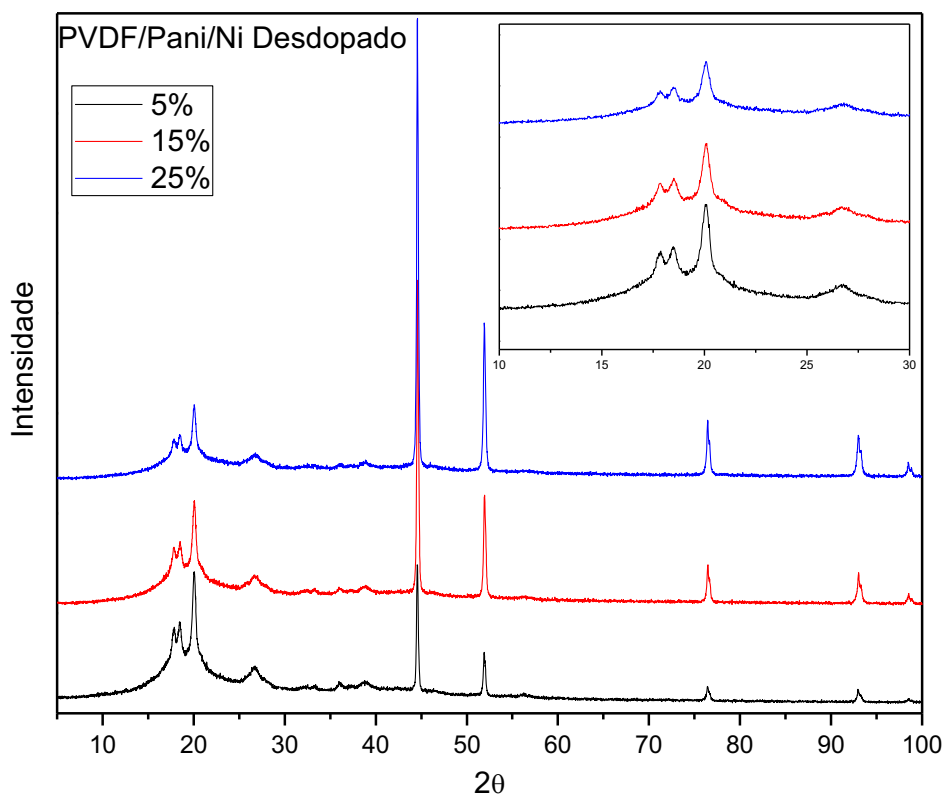
Figura 37 - (a) Difratogramas de raios X das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M e em (b) Difratograma de raios X do padrão das partículas de níquel



Fonte: Elaboração do autor.

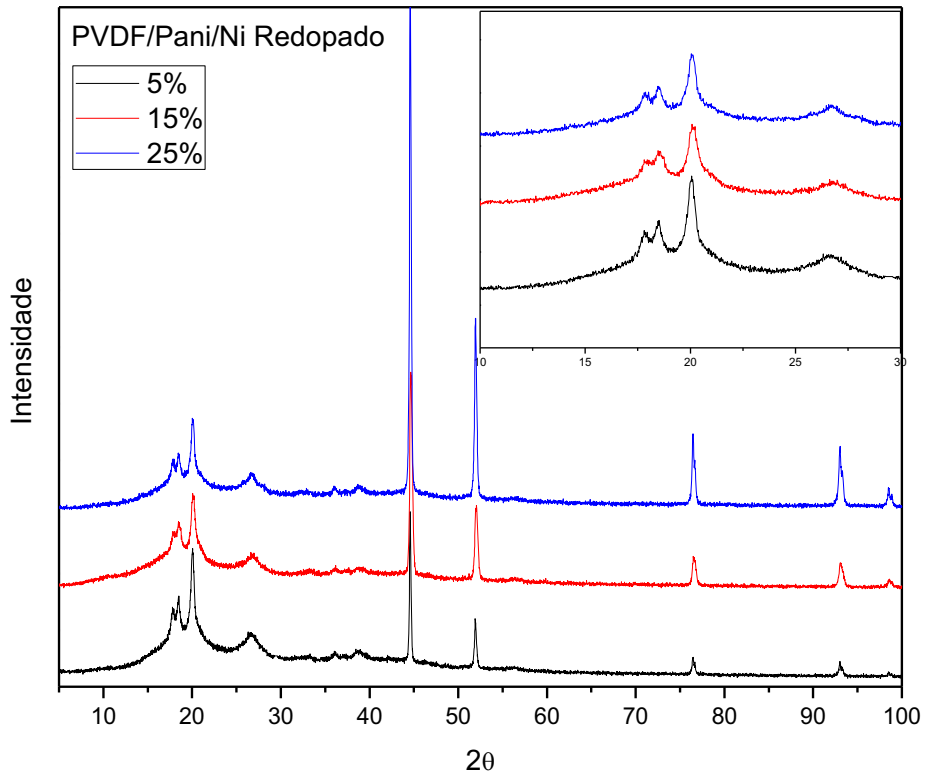
As Figuras 38 e 39 ilustram os difratogramas dos compósitos de PVDF/Pani/Ni desdopados e redopados, respectivamente, com 5, 15 e 25% de partículas de níquel incorporadas. Podemos observar que tanto para os compósitos desdopados (Fig. 38) quanto para os redopados (Fig.39) a presença dos picos característicos do PVDF independente das quantidades de partículas de níquel. Verifica-se também nos difratogramas dessas figuras, a presença dos picos característicos do níquel, sendo mais intensos para os compósitos com maior quantidade de partículas de níquel.

Figura 38 - Difratogramas de raios X dos compósitos de PVDF/Pani/Ni desdopado e com a incorporação 5, 15 e 25% de partículas de níquel.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 39 - Difratoogramas de raios X dos compósitos de PVDF/Pani/Ni redopado HCl 0,05 M com incorporação de 5, 15 e 25% de partículas de níquel.

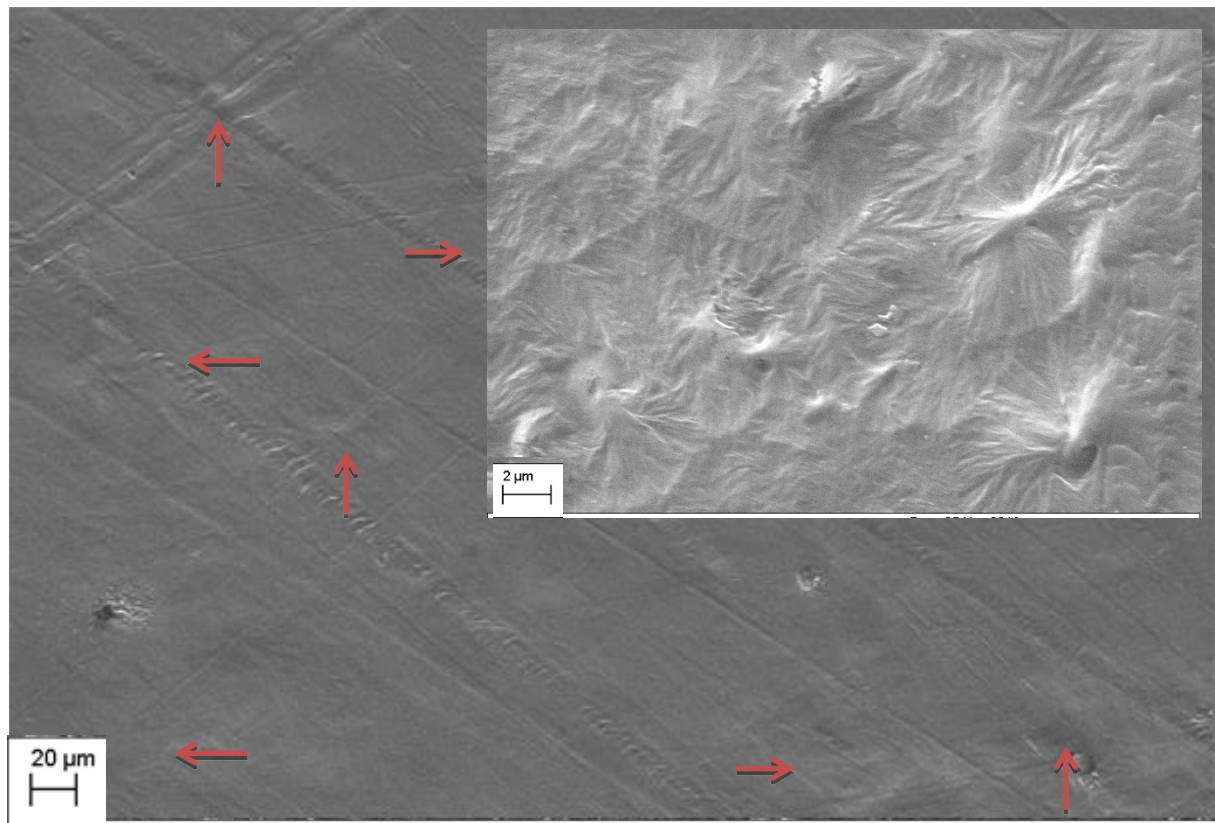


Fonte: Elaboração do autor.

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Detector de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A Figura 40 ilustra a micrografia da superfície do PVDF puro. Podemos verificar uma superfície aparentemente lisa, no entanto podemos observar alguns pontos (indicados por seta), a evidência da formação de esferulitos, que pode ser melhor visualizado no *in set* da figura. Esta morfologia é característica do PVDF e também foi observada por GREGORIO Jr. R.<sup>84</sup>

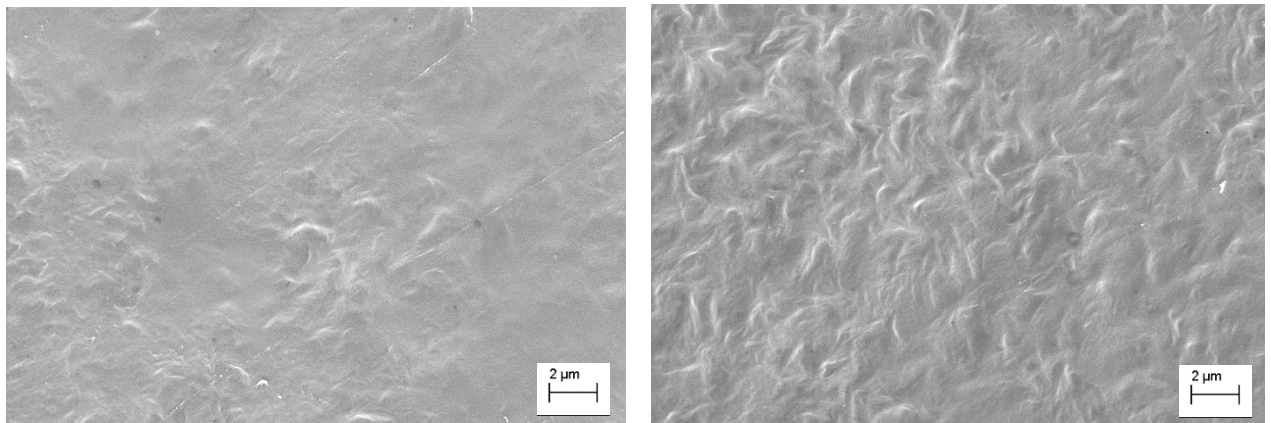
Figura 40 - Micrografias da superfície do PVDF puro com um aumento de 500x, em destaque uma melhor visualização dos esferulitos com um aumento de 9000x.



Fonte: Elaboração do autor.

As Figura 41(a) e 41(b) lustram as micrografias dos filmes das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05M, respectivamente. Para blenda desdopada observa-se a morfologia aparentemente similar à do PVDF com regiões que sugerem a formação de esferulitos de tamanho menores que está mais evidenciada para a blenda redopada. Podemos verificar ainda que a morfologia da blenda aparentemente não foi alterada com a presença do ácido como reportado por LANGIANO S.C<sup>85</sup> em seu trabalho de mestrado.

Figura 41 - Micrografias da superfície dos filmes das blendas de PVDF/Pani desdopada em (a) e em (b) redopada. Aumento de 9000x.



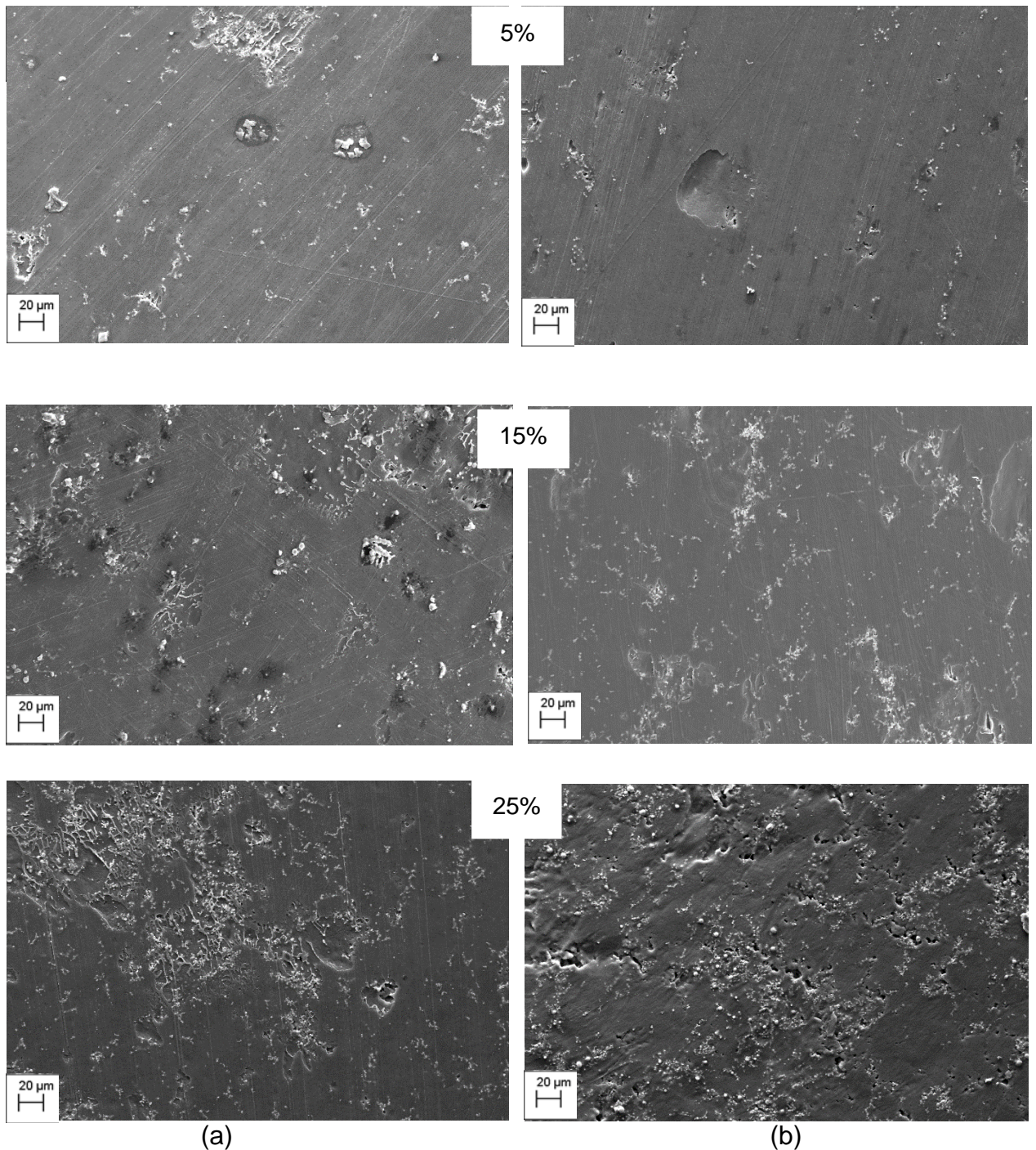
(a)

(b)

Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 42 ilustra as micrografias dos compósitos de PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado com HCl 0,05M, respectivamente, com a incorporação de 5, 15 e 25% de partículas de níquel. Podemos observar nas micrografias das amostras, com 5% de níquel, uma dispersão das partículas representada por alguns aglomerados. Com o aumento da quantidade de partículas (15% e 25%) observamos uma distribuição mais homogênea dessas partículas.

Figura 42 - Micrografias da superfície dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com a incorporação de 5, 15 e 25% de níquel: (a) desdopados e (b) redopados com HCl 0,05 M. Aumento de 500x.

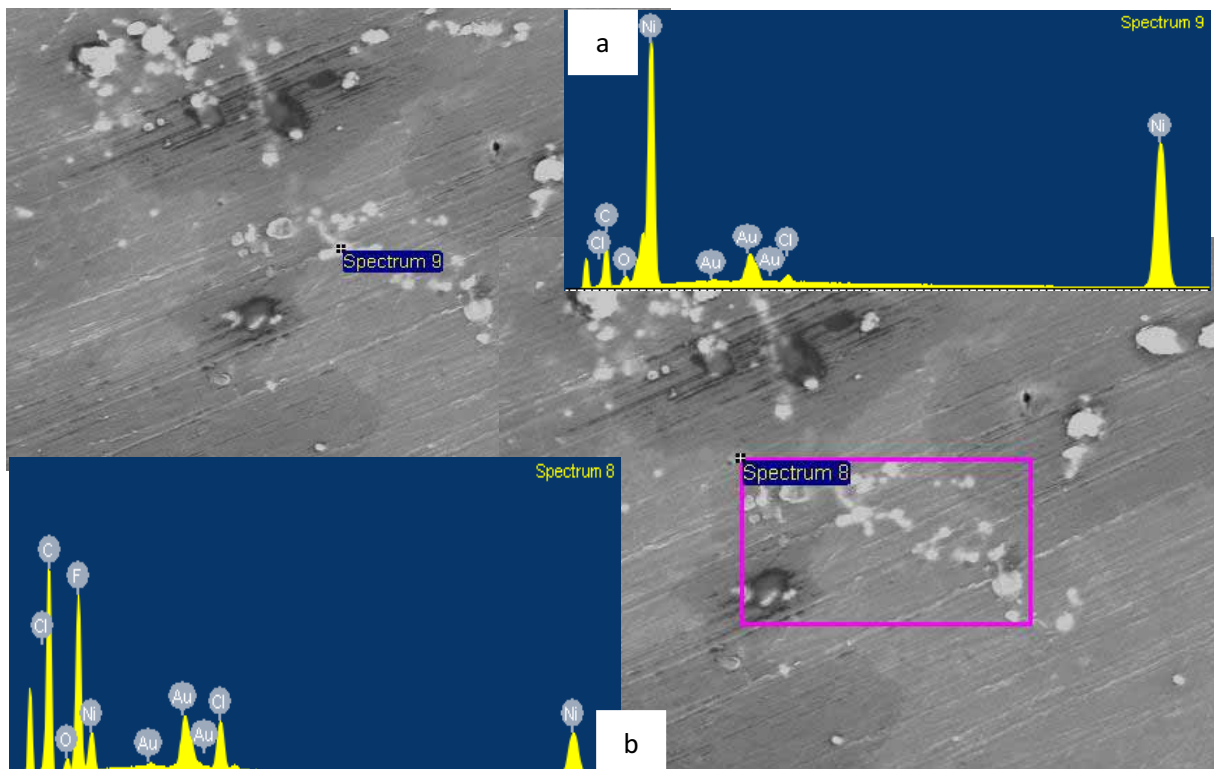


Fonte: Elaboração do autor.

Na Figura 43 é apresentado uma análise por energia dispersiva de raios X de um filme do compósito de PVDF/Pani/Ni com 25% de partículas de níquel, redopado

com HCl 0,05 M. Esta análise foi realizada em duas regiões distintas da amostra, uma concentrado em um ponto (Fig. 43a) e outra numa região mais abrangente (Fig. 43b). Podemos verificar a presença dos elementos constituintes do compósito e em particular as partículas de níquel.

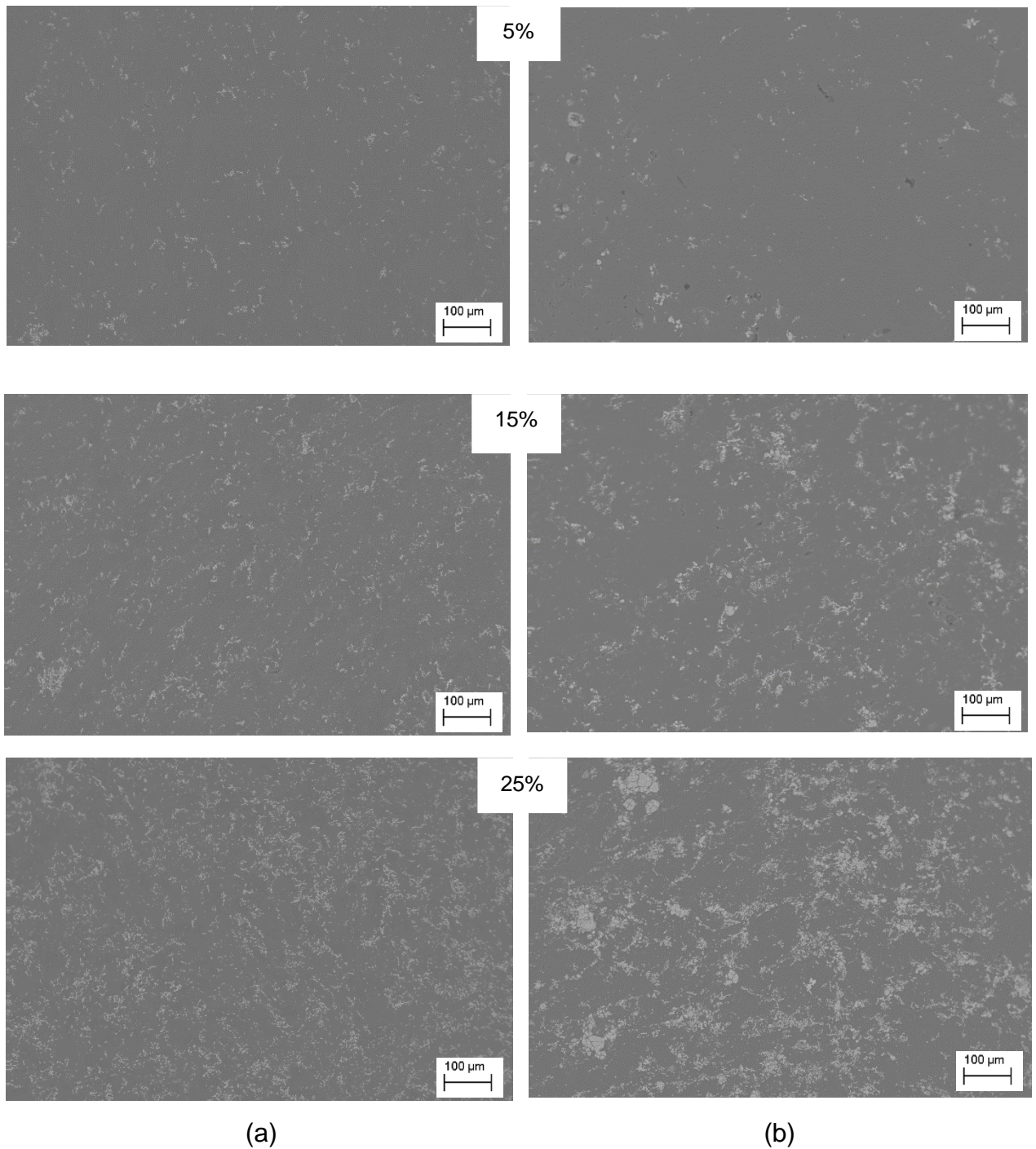
Figura 43 - Análises por energia dispersiva de raios X (EDX) da superfície do filme do compósito de PVDF/Pani/Ni redopado com HCl 0,05M com 25% de partículas de níquel em (a) ponto (*spectrum9*) e (b) região retangular (*spectrum8*).



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 44 ilustra as micrografias, obtidas pelo método de detecção *backscattered*, dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni, com 5, 15 e 25% de partículas incorporadas, desdopados e redopados, respectivamente. Neste modo as micrografias são formadas de acordo com o número atômico dos elementos e resumidamente as imagens se formam de acordo com a energia dos elétrons que escapam da interação com o feixe<sup>86</sup>. Desta forma, devido à diferença de densidade, as partículas de níquel ficam com maior intensidade do que as dos demais elementos do compósito, formando uma imagem mais clara mostrando melhor a distribuição dos filmes de acordo com o aumento de partículas, bem como os caminhos condutores formados ao longo do compósito. Como podemos verificar nas micrografias tanto para as amostras desdopadas como para as redopadas, podemos ver claramente a distribuição das partículas de níquel no compósito. Para 5% as partículas estão mais dispersas, e conseqüentemente mais afastadas uma da outra. Com o aumento da concentração do níquel as partículas ficam mais próximas tendendo a formar interligações entre elas por todo o compósito como pode ser verificado na micrografia com 25% de níquel. Essas ligações entre as partículas irão afetar as propriedades mecânicas e a condutividade elétrica do compósito, como será discutido nas próximas secções.

Figura 44 - Microscopia eletrônica por detecção de *backscattered* (EBS) dos filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com 5, 15 e 25% de partículas de níquel: (a) desdopados e (b) redopados com HCl 0,05 M. Aumento de 200x



Fonte: Elaboração do autor.

### **5.3 Estudos das propriedades mecânicas - ensaios de tração**

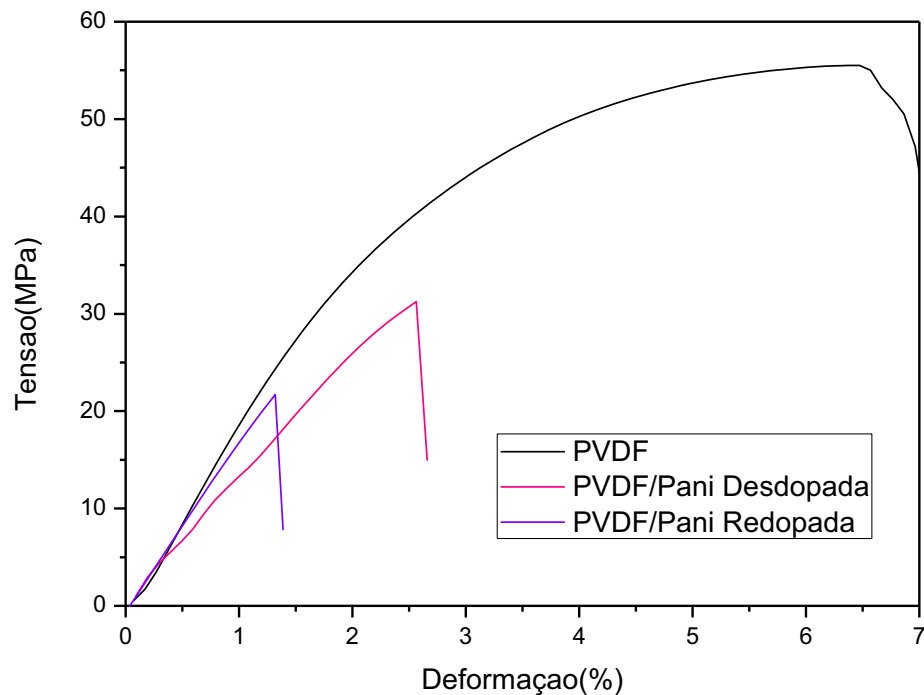
Apresentamos nesta seção os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos. O estudo dessas propriedades consistiu em ensaios de tração onde procurou verificar influência da Pani e das partículas de níquel nas propriedades mecânicas do PVDF.

#### **5.3.1 Influência da Pani**

A Figura 45 ilustra as curvas dos ensaios de tração para os filmes de PVDF puro e da blenda de PVDF/Pani desdopada e redopada. A presença da Pani no interior da matriz tanto desdopada quanto redopada promove uma diminuição nos valores de deformação e tensão de ruptura, porém com um aumento no módulo de elasticidade para amostra desdopada, quando comparado com o PVDF puro (ver Tabela 2). Este resultado sugere que a Pani desdopada está agindo como um reforço, limitando de certa maneira o movimento das cadeias do PVDF.

O processo de redopagem, no qual obtemos a blenda com maior condutividade, empobrece o material quanto às suas propriedades mecânicas apresentando menores valores de deformação, aproximadamente 80%, tensão na ruptura, além da diminuição no módulo de elasticidade, quando comparado aos valores obtidos para a blenda desdopada e o PVDF puro (Tabela 2). Considerando que a Pani pura dopada apresenta baixa resistência mecânica, pode-se concluir que a presença da Pani no interior da matriz desempenha papel fundamental quanto à interação de suas moléculas com as da matriz tornando a blenda mais frágil.

Figura 45 - Ensaio de tração dos filmes de PVDF puro e das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M.



Fonte: Elaboração do autor.

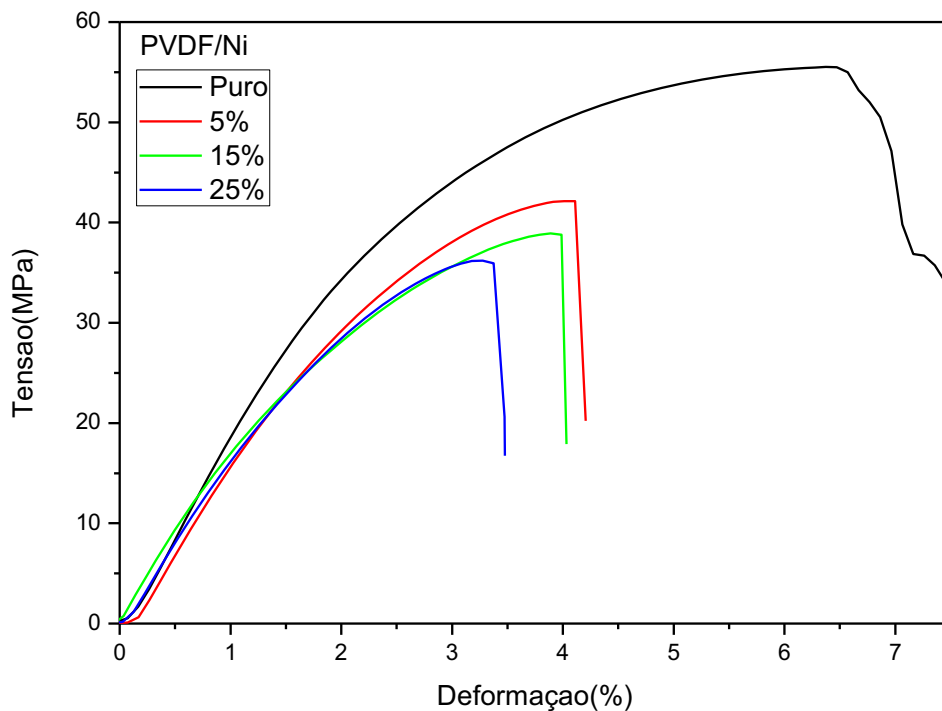
### 5.3.2 Influência da incorporação das partículas de níquel

Para verificar a influência da incorporação de partículas de níquel nas propriedades mecânicas dos filmes, foram realizados ensaios de tensão-deformação dos filmes de PVDF puro e das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M. Em todos estes filmes foram incorporados 5, 15 e 25% de partículas de níquel.

As curvas de tensão-deformação para filmes de PVDF puro e filmes de PVDF com partículas de níquel incorporadas, são apresentadas na Figura 46. Podemos verificar a influência das partículas e seu caráter abrasivo no interior da matriz pela diminuição da deformação com o aumento da quantidade de partículas quando comparados com PVDF puro. A presença das partículas causou uma diminuição nos valores de resistência à ruptura, de 55,5 MPa (PVDF puro) para 37,8 MPa (amostra com 25% de partículas de níquel). Com relação ao módulo de elasticidade, a

presença das partículas provocou um aumento de 1,74GPa (PVDF puro) para 2,04GPa (25% de partículas níquel). Este resultado indica que as partículas de níquel estão agindo na matriz (PVDF) como um reforço limitando o movimento das cadeias do polímero e aumentando a resistência a tração.

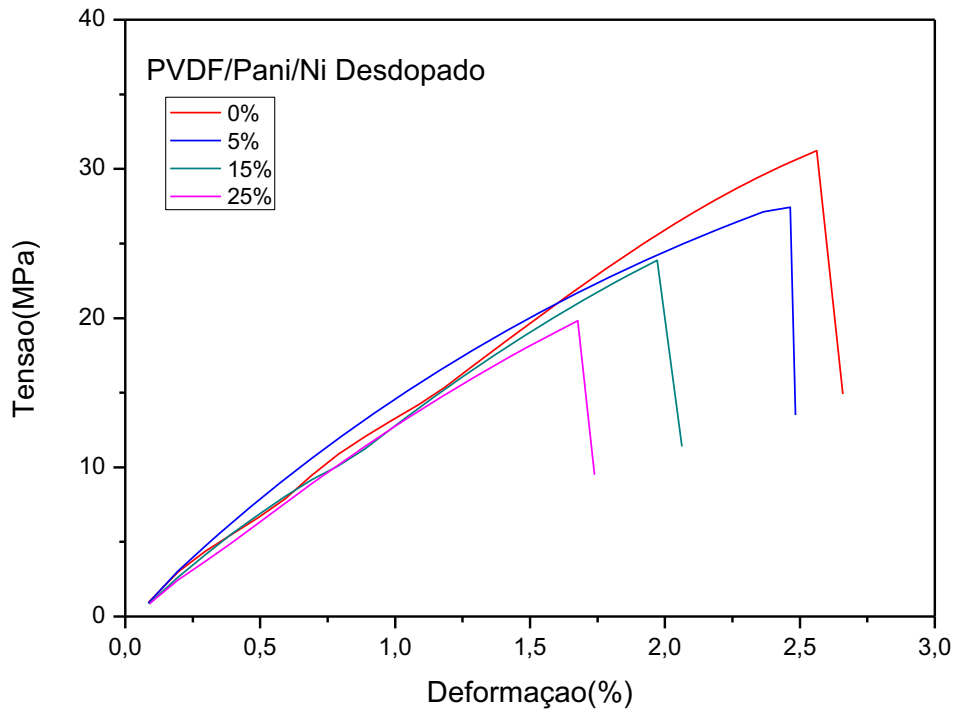
Figura 46 - Ensaio de tração de filmes de PVDF puro e de PVDF/Ni com 5, 15 e 25% de partículas de níquel incorporadas.



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 47 ilustra as curvas de tensão-deformação dos filmes da blenda de PVDF/Pani e dos compósitos de PVDF/Pani/Ni ambos desdopados e com 5, 15 e 25% de partículas incorporadas. Verificamos que a incorporação das partículas de níquel empobrece as propriedades mecânicas do material à medida que aumenta a quantidade de partículas, com a diminuição dos valores da tensão na ruptura, deformação e módulo de elasticidade, ver Tabela 2.

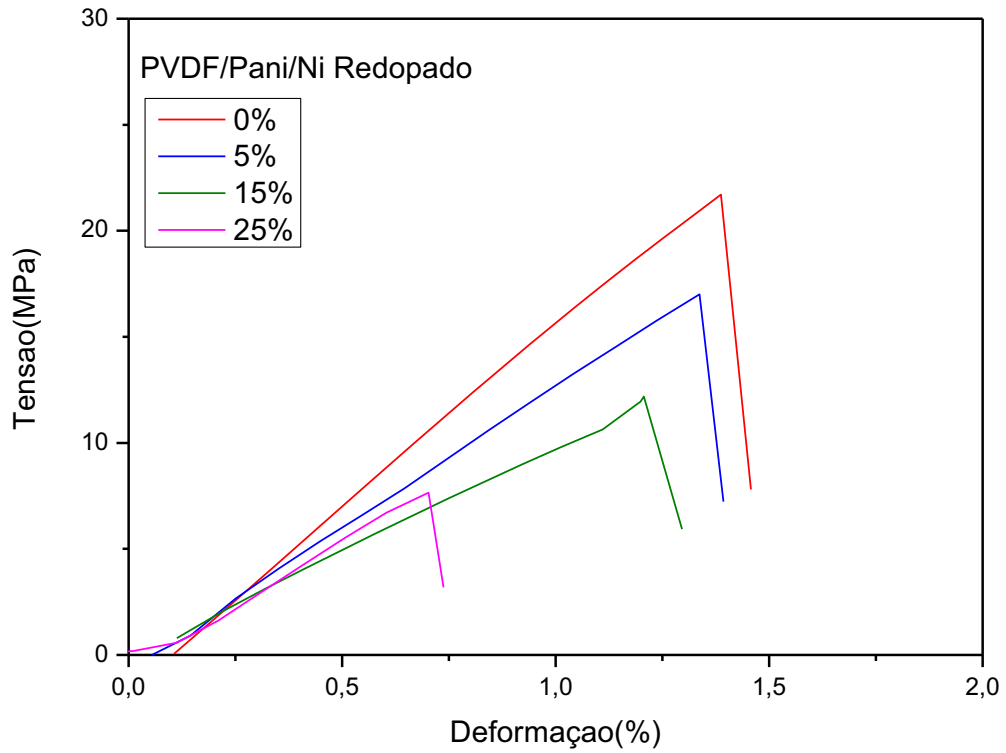
Figura 47 - Ensaio de tração de filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com 0, 5, 15 e 25% de partículas incorporadas, ambos desdopados.



Fonte: Elaboração do autor.

Comportamento semelhante ao das amostras desdopadas, foi verificado para os filmes redopados da blenda de PVDF/Pani e dos compósitos, Figura 48. Os valores obtidos da tensão à ruptura, deformação e modo de elasticidade, foram menores que os obtidos para as amostras desdopadas (ver Tabela 2). Este resultado era esperado uma vez que a Pani redopada apresenta piores propriedades mecânicas e quando presente no compósito certamente vai empobrecer as propriedades do compósito.

Figura 48 - Ensaio de tração de filmes dos compósitos de PVDF/Pani/Ni com 0, 5, 15 e 25% de partículas incorporadas, ambos redopados com HCl 0,05M.



Fonte: Elaboração do autor.

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de tração para o PVDF puro e para os compósitos PVDF/Pani/Ni desdopados e redopados com HCl 0,05M.

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de tração para o PVDF puro e para os compósitos PVDF/Pani/Ni desdopados e redopados.

<b>Amostras</b>	<b>(<math>\sigma</math>) Tensão (MPa)</b>	<b>(<math>\epsilon</math>) Deformação (%)</b>	<b>E (GPa)</b>
<b>PVDF</b>	55,5	6,47	1,74
<b>PVDF 5% Ni</b>	42,0	4,15	1,87
<b>PVDF 15% Ni</b>	38,6	4,09	1,98
<b>PVDF 25% Ni</b>	37,8	3,25	2,04
<b>PVDF/Pani/Ni desdopado 0%</b>	30,9	2,56	1,96
<b>PVDF/Pani/Ni desdopado 5%</b>	27,4	2,43	1,67
<b>PVDF/Pani/Ni desdopado 15%</b>	23,8	1,97	1,53
<b>PVDF/Pani/Ni desdopado 25%</b>	19,8	1,67	1,34
<b>PVDF/Pani/Ni redopado 0%</b>	21,4	1,31	1,55
<b>PVDF/Pani/Ni redopada 5%</b>	17,0	1,28	1,52
<b>PVDF/Pani/Ni redopado 15%</b>	11,7	1,18	1,47
<b>PVDF/Pani/Ni redopado 25%</b>	7,65	0,74	1,33

$\sigma$ = resistência à tração,  $\epsilon$ = deformação na ruptura e E = módulo de elasticidade (módulo de Young).

Fonte: Elaboração do autor.

#### 5.4 Estudos das propriedades elétricas e magnéticas

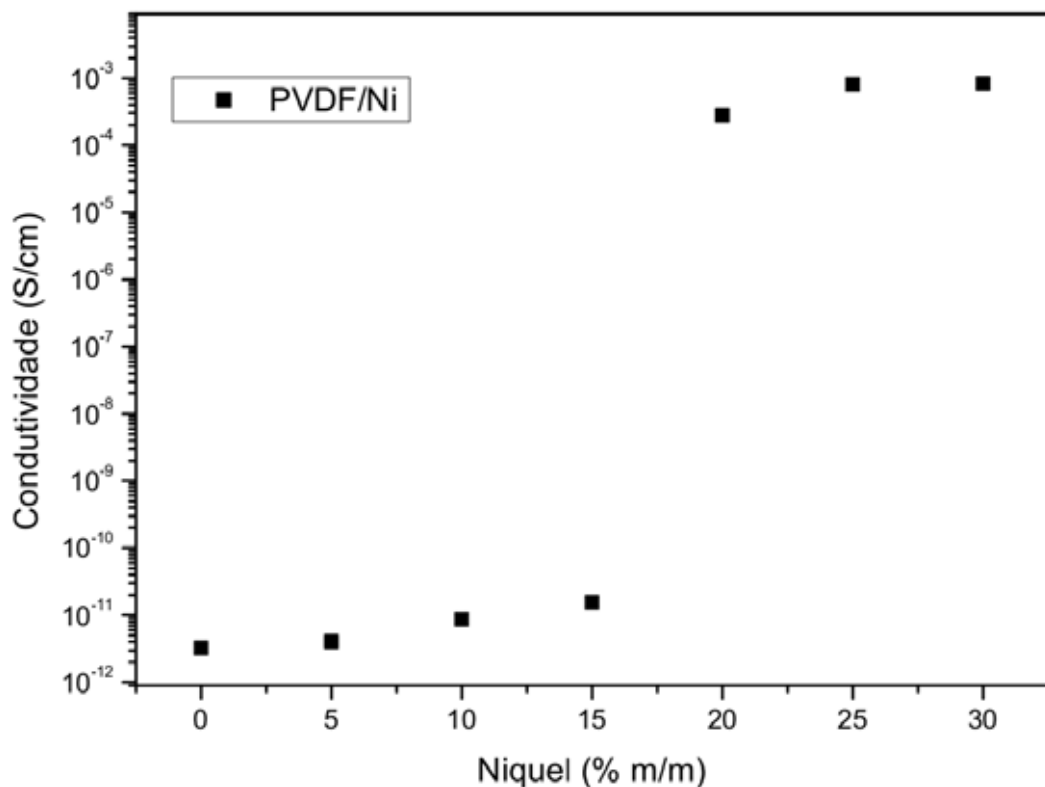
Os resultados das caracterizações elétrica e magnéticas são apresentados nesta seção. O estudo da propriedade elétrica consistiu em medidas de condutividade elétrica em função do conteúdo de partículas de níquel incorporada tanto no PVDF puro quanto na blenda de PVDF/Pani (desdopada e redopada). As propriedades magnéticas destes compósitos foram estudadas através de medidas de magnetização e de refletividade/absorção de radiação

### 5.4.1 Medidas de condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi estudada em função da incorporação de partícula de níquel em relação à massa do PVDF puro e na blenda PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0.05M.

A Figura 49 ilustra o comportamento da condutividade dos filmes de PVDF puro com partículas de níquel incorporadas. Podemos verificar que para concentração de níquel abaixo de 15% o valor da condutividade aumenta lentamente. Acima dessa concentração, entre 15 e 20%, a condutividade apresenta um limiar de percolação sofrendo um salto no seu valor de 7 ordens de grandeza atingindo um valor exclusivamente das partículas de níquel ( $10^{-4}$  S/cm). Este salto na condutividade é ocasionado pela percolação geométrica, ou seja, pelo contato geométrico das partículas de níquel<sup>18, 87,88</sup>.

Figura 49 - Condutividade elétrica em função da porcentagem de partículas de níquel de incorporados no PVDF puro.

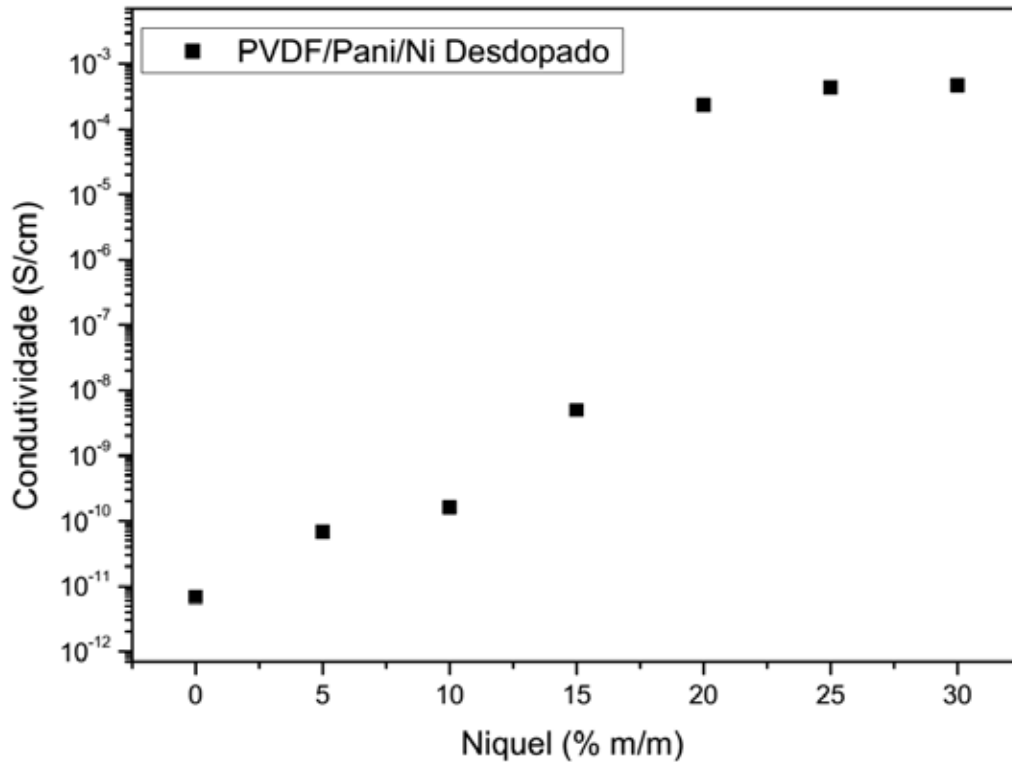


Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 50 ilustra o comportamento da condutividade em função da porcentagem de partículas de níquel incorporados na blenda de PVDF/Pani desdopada.

Verificou-se um aumento gradativo de 3 ordens de grandeza no valor da condutividade entre 5 e 15% de partículas de níquel, comportamento este distinto do que ocorreu com o PVDF (Fig.49). Isso sugere que de alguma forma a Pani mesmo que desdopada ( $10^{-10}\text{S/cm}$ ) contribui para o aumento da condutividade, havendo dois caminhos condutores distintos em nosso material: um pela percolação elétrica que ocorre com o mecanismo de transporte via tunelamento e saltos mesmo que pequeno, pelos caminhos condutores da Pani e um segundo pelo contato entre as partículas de níquel, mais uma vez a percolação geométrica<sup>88</sup>. De maneira semelhante ao que ocorreu com o PVDF puro, a condutividade apresentou um limiar de percolação entre 15 e 20% com um salto no seu valor de 5 ordens de grandeza, na qual temos um caminho ininterrupto da condutividade até sua estabilidade chegando a valores próximos da partícula de níquel pura ( $10^{-4}\text{S/cm}$ ).

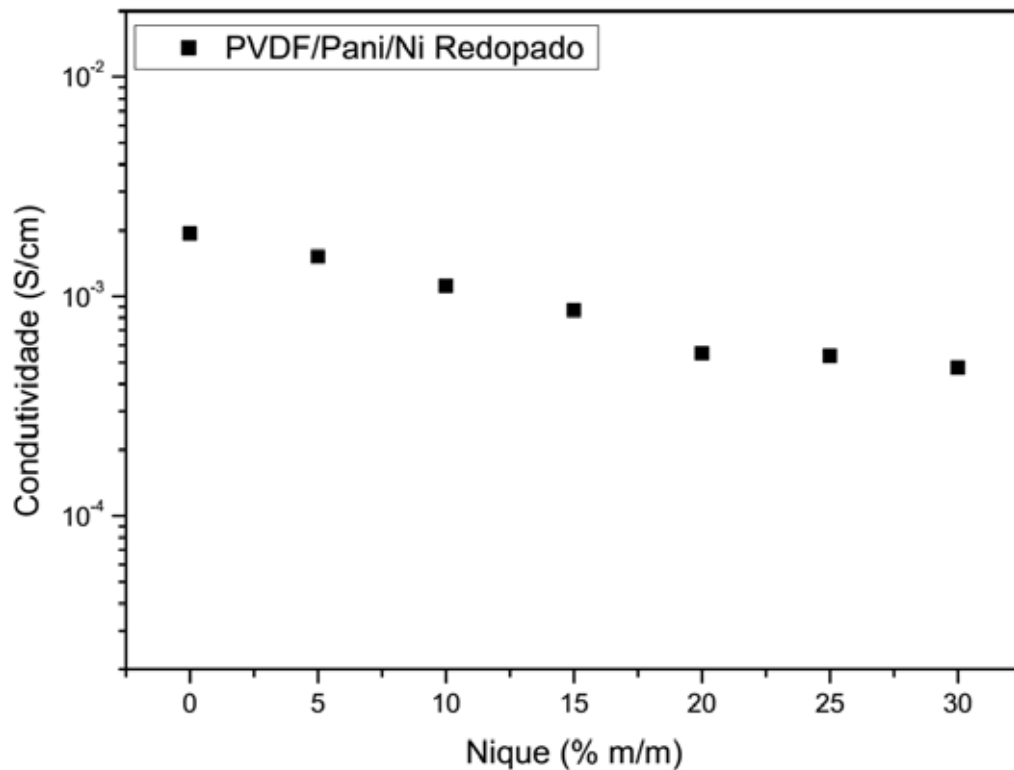
Figura 50 - Condutividade elétrica em função da porcentagem de partículas de níquel incorporadas no compósito de PVDF/Pani/Ni desdopado.



Fonte: Elaboração do autor.

O comportamento da condutividade do compósito PVDF/Pani/Ni, redopado com HCl 0,05 M, em função da quantidade de níquel incorporado está ilustrado na Figura 51. O aumento da quantidade de partículas provoca um decréscimo de uma ordem de grandeza, até valor muito próximo das partículas de níquel puro. Isso sugere que as mesmas atrapalham o caminho condutor da Pani quando esta se encontra no estado condutor, dificultando o processo de condução dos portadores de cargas pela mesma já com o aumento de partículas passaríamos a ter um segundo caminho condutor no interior do compósito. Pode-se ainda interpretar essa variação na condutividade sugerindo que as partículas atuam como impurezas em relação à Pani<sup>57</sup>. Assim quanto maior a quantidade de partículas dispersa no compósito sugere-se que maior será a distância entre as regiões condutoras da Pani e por sua vez admitindo uma condutividade apenas das partículas do níquel devido à formação de aglomerados.

Figura 51 - Condutividade elétrica em função da porcentagem de partículas de níquel incorporadas no compósito de PVDF/Pani/Ni redopado com 0,05M de HCl.

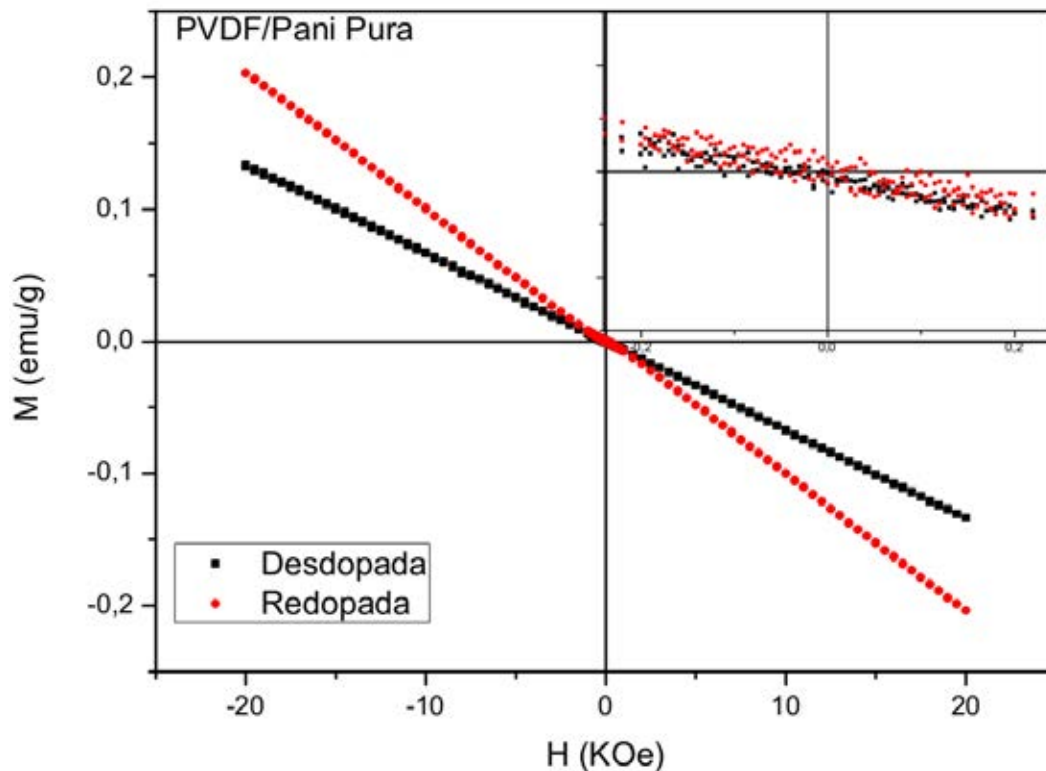


Fonte: Elaboração do autor.

#### 5.4.2 Medidas de Magnetização em Função do Campo Aplicado (M-H)

A Figura 52 apresenta os resultados obtidos dos filmes das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com 0,05M de HCl sem a incorporação das partículas de níquel. Podemos verificar um comportamento diamagnético, na qual a magnetização cai linearmente com o campo magnético externo<sup>48,50</sup>, tal comportamento é fortemente influenciado pela presença da matriz de PVDF, uma vez que os polímeros condutores, isto é em alta condutividade, apresentam na maioria das vezes, paramagnetismo<sup>56,57</sup>. Em destaque no canto superior da figura uma melhor visualização do resultado mostrando que as amostras não apresentam uma fase ferromagnética.

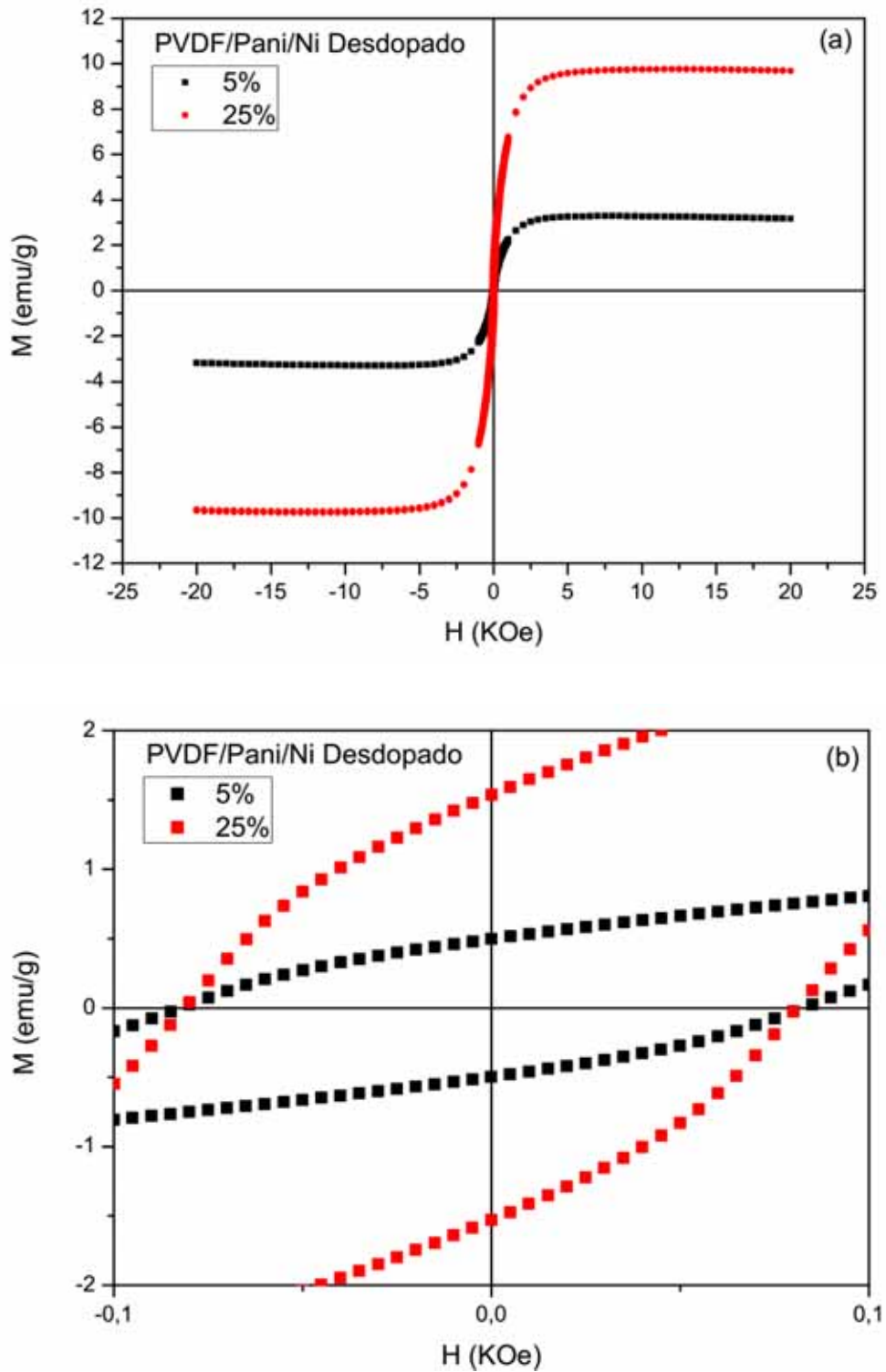
Figura 52 – Curvas de magnetização  $M \times H$  dos filmes das blendas de PVDF/Pani desdopada e redopada com HCl 0,05 M, sem a incorporação de partículas de níquel.



Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 53a apresenta os resultados das medidas magnéticas realizadas nos compósitos de PVDF/Pani/Ni desdopado com 5 e 25% de partículas de níquel incorporadas. Ao incorporarmos as partículas, as amostras passam a apresentar um comportamento ferromagnético<sup>48,50</sup>, evidenciado pelo comportamento histerético claro apresentado na Figura 53b. Para o compósito com 5% de incorporação foram obtidos valores de Magnetização de saturação  $M_s=3,16$  emu/g, Magnetização remanente  $M_r=0,49$  emu/g e o Campo coercivo  $H_c=0,084$  KOe. Para o compósito com 25% de partículas os resultados obtidos foram de  $M_s=9,67$  emu/g,  $M_r=1,53$  emu/g e  $H_c=0,079$  KOe, respectivamente.

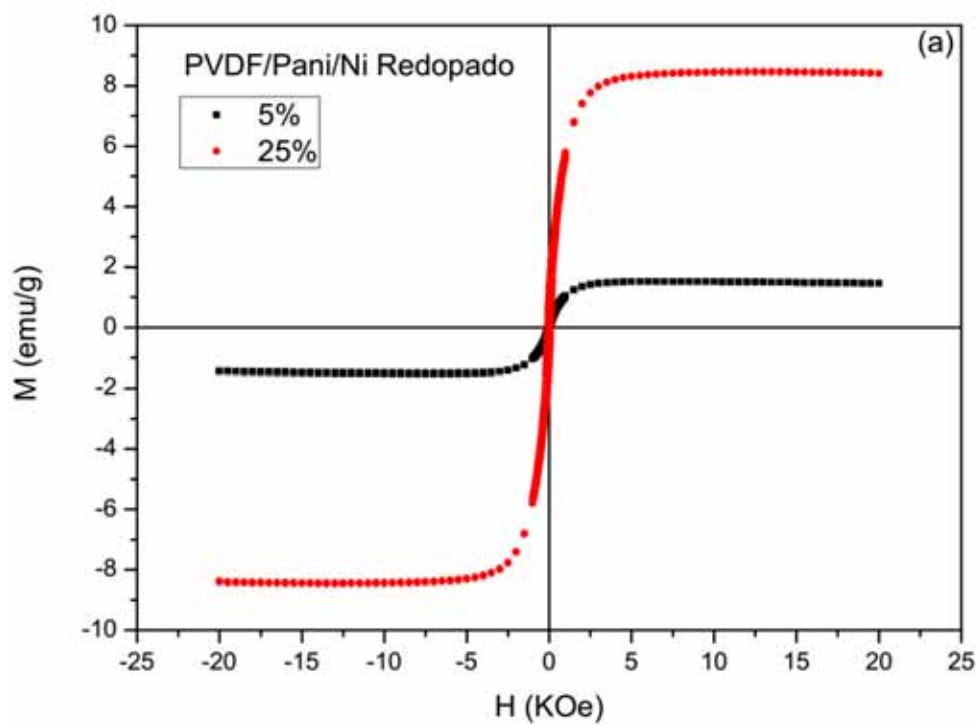
Figura 53 - Curvas de magnetização  $M \times H$  dos filmes de PVDF/Pani/Ni desdopado e com 5 e 25% de partículas de níquel, em (b) loop de histereses.

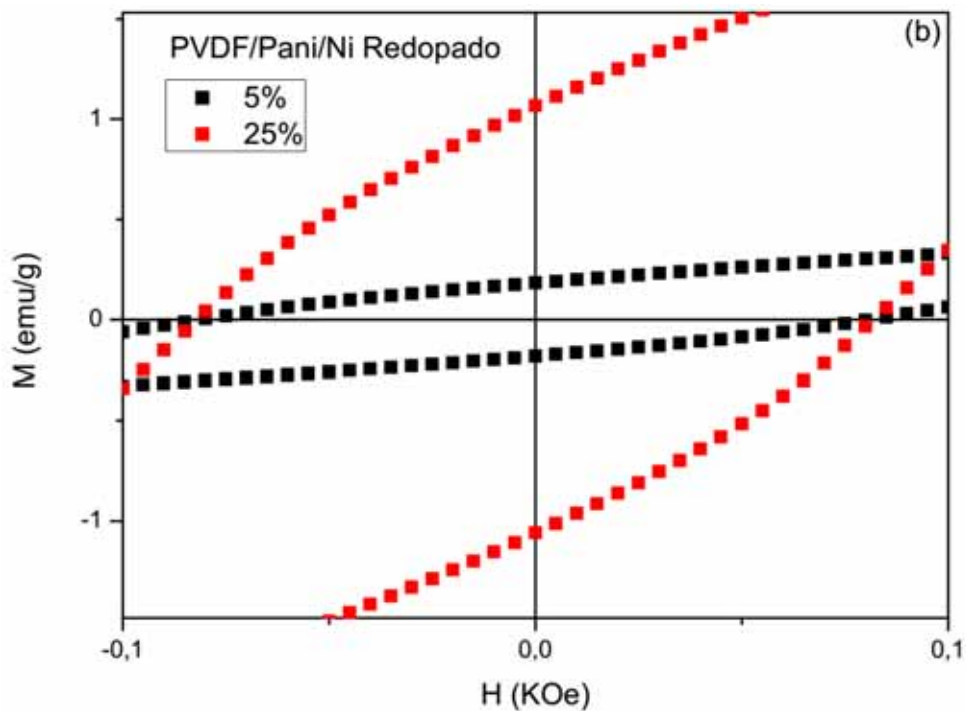


Fonte: Elaboração do autor.

Os resultados das medidas magnéticas dos compósitos de PVDF/Pani/Ni redopados com HCl 0,05M e com 5 e 25% de partículas de níquel, são apresentados nas Figuras 54a e 54b. Para o compósito com a incorporação de 5% de partícula de níquel foram obtidos valores de  $M_s=1,45$  emu/g;  $M_r=0,18$  emu/g e  $H_c=0,085$  KOe. Para a incorporação de 25% de partículas os valores obtidos foram de  $M_s=8,40$  emu/g;  $M_r=1,06$  emu/g e  $H_c=0,084$  KOe (Figura 56b).

Figura 54 - Curvas de magnetização  $M \times H$  dos filmes de PVDF/Pani/Ni redopados e com 5 e 25% de partículas de níquel incorporadas e em (b) loop de histereses.





Fonte: Elaboração do autor.

Observa-se no levantamento magnético tanto para as amostras desdopadas como para as amostras redopadas independentemente da quantidade de partícula incorporada o compósito apresenta os mesmos valores para campos coercivos ( $H_c$ ), isto muito provavelmente devido a dependência do tamanho da partícula<sup>89</sup>. O aumento do conteúdo de partículas e até mesmo os aglomerados da mesma, como visto nas micrografias, resulta apenas em valores mais elevados da magnetização de saturação<sup>89</sup>.

Os resultados obtidos para os compósitos sugerem que ele é dependente da incorporação de partículas de níquel e ainda o loop de histerese observado nas amostras apresentam um comportamento magnético característico de um material ferromagnético. Podemos verificar também que a magnetização aumenta com o aumento do campo magnético externo<sup>48,50</sup> havendo poucas perdas de energia, além de baixos campos coercivos<sup>12,48,50</sup>, como visto, facilitando a magnetização da amostra.

Um comportamento semelhante foi apresentado por ZHANG Y et al<sup>90</sup> com nanofolhas de grafite revestidas de níquel incorporadas em matriz de acrilato (acrilato de PSA).

Um magnetismo suave semelhante foi apresentado por KO J.M. et al<sup>91</sup> com a eletrodeposição de Ni, Co e Fe e suas ligas em matriz de polipirrol dopada com dodecilsulfato (PPy-DS).

Esta semelhança do comportamento ferromagnético também foi apresentada no trabalho de Chen W. et al<sup>92</sup> com nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> revestido com polipirrol (PPy). Nanotubos de carbono multiparedes (CNT) com nanopartícula de níquel em seu interior e ainda revestidos com Pani também apresentaram um comportamento histerético como visto KONYUSHENKO E.N et al<sup>93</sup>.

Compósitos Pani/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Pani/NiO preparados através de polimerização *in situ* por NANDAPURE B.L.<sup>94</sup> mostram o comportamento ferromagnético do material, uma vez que a Pani assim como a maioria polímeros condutores intrínsecos não apresentam um comportamento ferromagnéticos com tão baixas condutividades<sup>56,57,65</sup>.

Na Tabela 3 estão os dados obtidos das medidas magnéticas e de dos compósitos PVDF/Pani/Ni desdopados e redopados com em 0,05M de HCl e com 0, 5 e 25 % de níque.

Tabela 3 - Resultados obtidos das medidas magnéticas do compósito PVDF/Pani/Ni com partículas de níquel.

<b>Amostra</b>	<b>H<sub>c</sub> (KOe)</b>	<b>M<sub>r</sub> (emu/g)</b>	<b>M<sub>s</sub> (emu/g)</b>
PVDF/Pani/Ni desdopado 5%	0,084	0,49	3,16
PVDF/Pani/Ni desdopado 25%	0,084	1,53	9,67
PVDF/Pani/Ni redopado 5%	0,085	0,18	1,45
PVDF/Pani/Ni redopado 25%	0,084	1,06	8,40

Fonte: Elaboração do autor.

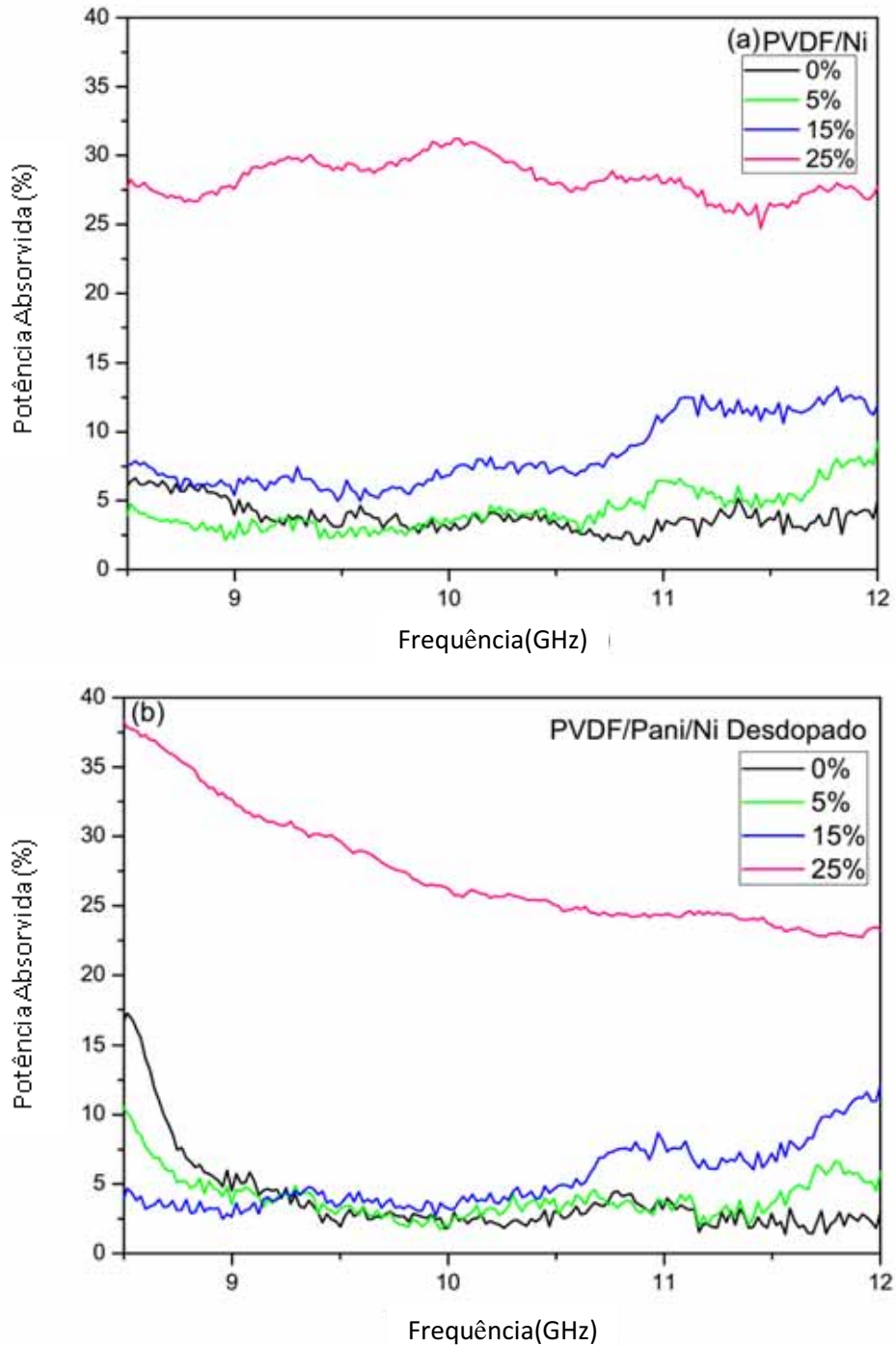
### **5.4.3 Medidas de Refletividade/Absorção de Radiação Eletromagnética**

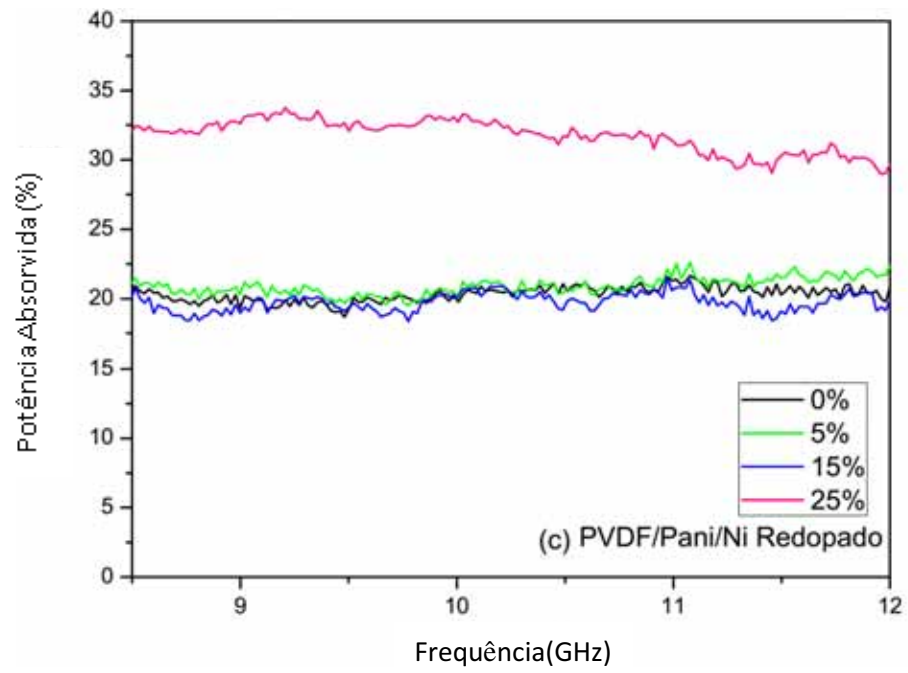
Com o intuito de avaliar a viabilidade destes compósitos para uma possível aplicação na área de absorvedores de radiação eletromagnética, foram feitos estudos de refletividade/absorção de radiação eletromagnéticas.

As Figuras 55a-c, ilustram os resultados da potência absorvida para as amostras de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado com HCl 0,05 M, com 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel incorporadas.

Pode se verificar pelas figuras que tanto o PVDF puro como a blenda desdopada apresentam baixos valores de potência absorvida em toda a faixa de frequência. Já a blenda PVDF/Pani redopada, temos aproximadamente 20% (em 10GHz) da onda incidente absorvida, devido à presença da Pani na forma condutora no interior da matriz, uma vez que este comportamento é predominante nos polímeros condutores intrínsecos <sup>2,19,95</sup>. Com a incorporação de 5 e 15% de partículas de níquel, praticamente não houve alteração dos valores, exceto para o PVDF/Ni que apresentou um pequeno aumento na potência absorvida (Fig. 55a). Já com 25% de partículas incorporadas ocorreu um aumento na potência absorvida para todas as amostras alcançando valores de 29, 27 e 32 % em 10GHz, para os filmes de PVDF/Ni, PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado, respectivamente. Para a amostra redopada o aumento da potência absorvida teve contribuições tanto das partículas de níquel como da Pani redopada. Estes resultados mostram que em todas as amostras há uma predominância do caráter refletivo das mesmas. A Tabela 3 resume os valores obtidos para as potências refletida, absorvida e transmitida pelas amostras em função da porcentagem de níquel incorporadas na faixa de 10GHz.

Figura 55 - Potência absorvida em função da frequência para os filmes de PVDF/Ni (a), PVDF/Pani/Ni desdopado (b) e redopado (c); com 0, 5, 15, e 25% de partículas de níquel incorporadas.





Fonte: Elaboração do autor.

Tabela 4 - Composições percentuais de potências transmitida, refletida e absorvida em relação à potência incidente ( $P_i$ ) na frequência de 10 GHz.

<b>Material</b>	<b>Conteúdo de partículas de níquel incorporadas (%)</b>	<b>Potência Refletida (<math>P_R</math>) (%)</b>	<b>Potência Absorvida (<math>P_A</math>) (%)</b>	<b>Potência Transmitida (<math>P_T</math>) (%)</b>
<b>PVDF</b>	<b>0</b>	1,26	3,12	95,60
	<b>5</b>	2,49	4,10	93,41
	<b>15</b>	11,65	7,74	80,60
	<b>25</b>	40,90	28,37	30,73
<b>PVDF/Pani/Ni Desdopado</b>	<b>0</b>	1,51	2,85	95,69
	<b>5</b>	1,20	3,45	95,37
	<b>15</b>	4,82	3,08	92,18
	<b>25</b>	46,82	25,02	28,18
<b>PVDF/Pani/Ni Redopado</b>	<b>0</b>	4,23	20,62	75,14
	<b>5</b>	5,74	20,84	73,42
	<b>15</b>	26,73	20,28	52,99
	<b>25</b>	57,34	31,85	10,80

Fonte: Elaboração do autor.

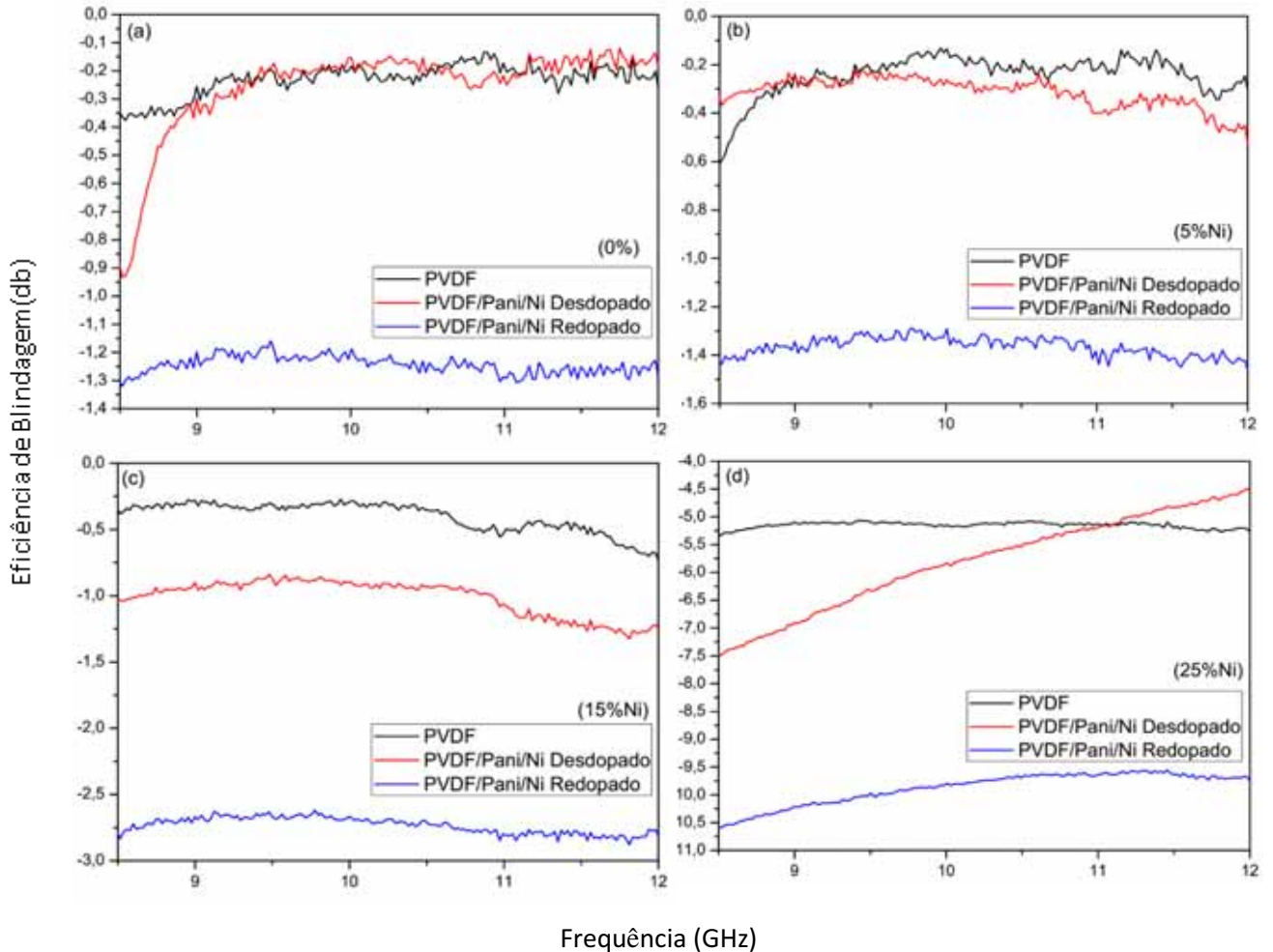
Os resultados de Efetividade Magnética dos compósitos de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado com HCl 0,05 M, com 0, 5, 15 e 25% de partículas de níquel incorporados, são apresentados nas Figuras 56a-d.

A efetividade de blindagem para amostras puras (0%) e com 5% (Fig. 56a e 56b) são muito baixas, não alcançando 2 db mesmo para as amostras redopadas. O mesmo comportamento pode ser verificado para as amostras de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni com 15% de partículas (Fig. 56c). Porém, para o compósito redopado

PVDF/Pani/Ni com 15% de partículas de níquel a eficiência foi próxima de -3db o que equivale a uma atenuação de 50% da energia incidente. Esta atenuação é predominantemente pela reflexão da onda e provavelmente é devido a da Pani estar no estado condutor

Com a incorporação de 25% de partículas (Fig. 56d) verifica-se para o compósito de PVDF/Ni uma Eficiência de Blindagem de aproximadamente 70% da energia incidente, ou seja, aproximadamente -5,5 db. Para o compósito desdopado PVDF/Pani/Ni nota-se um comportamento atenuante, até aproximadamente 10 GHz, com efetividade entre -7,5 e -6,0 db, ou seja, cerca de 92% da energia é atenuada, porém com o aumento da frequência o material perde parte de sua efetividade blindagem, assim como observado anteriormente para potência absorvida (Fig. 56b), alcançando valores próximos aos da amostra de PVDF/Ni com 25% de partículas, com a predominância da reflexão e não pela absorção da energia. Já para o compósito redopado de PVDF/Pani/Ni com 25% de partículas o material apresenta uma Eficiência de Blindagem entre -10 e -11 db atenuando uma energia entre 90-94% da onda incidente que por sua vez apresenta contribuições tanto por reflexão como absorção da energia.

Figura 57 - Eficiência de Blindagem (EB) em função da frequência para os filmes de PVDF/Ni, PVDF/Pani/Ni desdopado e redopado com (a) 0%, (b) 5%, (c) 15%, e (d) 25% de partículas de níquel incorporadas.



Fonte: Elaboração do autor.

Os resultados das análises de blindagem eletromagnética sugerem que o compósito PVDF/Pani/Ni redopado e com 25% partículas de níquel é viável para ser utilizado como atenuador de onda eletromagnética, pois estes atenuam mais de 90% da radiação incidente, porém predominando a eficiência por refletividade.

## 6 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação possibilitou a obtenção de filmes do compósito PVDF/Pani/Ni com partículas de níquel incorporado a partir da mistura física do pó resultante da síntese da blenda de PVDF/Pani.

As análises termogravimétricas (TGA) mostraram que os compósitos são termicamente estáveis com perdas de massa menores que 5% até 300°C. Análises de DSC mostraram um pico característico de fusão do PVDF em 180°C e que o mesmo não sofreu alteração com as presenças da Pani e das partículas de níquel. Os resultados obtidos por difratometria de raios X (DRX) mostraram que o PVDF cristalizou-se na fase  $\alpha$  e que esta foi preservada com as presenças da Pani e das partículas de níquel independente do estado desdopado ou redopado.

Os resultados de MEV mostraram uma morfologia esferulítica para o PVDF, mas com menor evidência para os filmes com a presença da Pani. Compósito de PVDF/Pani/Ni com 5% de partículas foi observado uma distribuição aleatória das partículas. Para 15 e 25% de partículas de níquel observou-se uma distribuição mais homogênea ao longo da superfície do material verificando a formação de uma rede com caminhos condutores interligados para o compósito com 25% de partículas. Em todas as amostras as análises de energia dispersiva de raios X (EDX) confirmaram a presença das partículas de níquel.

As micrografias analisadas pelo método de detecção *backscattered* (EBS) mostraram para ambos os estados uma melhor distribuição das partículas com o aumento do conteúdo das partículas, e nos deu uma ideia da criação de uma rede condutora com o acúmulo e aglomeração das mesmas.

Os resultados de ensaios de tração mostraram que a presença de partículas de níquel empobreceu as propriedades mecânicas dos compósitos com a diminuição da resistência a ruptura e deformação. Isso ocorreu com maior intensidade para os compósitos redopados devido a Pani estar no estado dopado a qual apresenta propriedades mecânicas ruins.

Quanto à condutividade elétrica, as medidas realizadas para os compósitos de PVDF/Ni e PVDF/Pani/Ni desdopado, apresentaram um limiar de percolação entre 15-20% com um aumento de 7 e 5 ordens de grandeza, respectivamente,

alcançando valores da ordem de  $10^{-4}$  S/cm. O compósito de PVDF/Pani/Ni redopado não apresentou percolação. O aumento de partículas de níquel promoveu um decréscimo de uma ordem de grandeza na condutividade do material ( $10^{-3}$  para  $10^{-4}$  S/cm) devido as mesmas atuarem como uma barreira, atrapalhando os caminhos condutores da Pani, pode-se ainda interpretar que o aumento de partículas no compósito atua como impurezas em relação a Pani aumentando as distâncias das regiões condutoras do polímero.

O levantamento magnético através das análises de magnetização em função do campo aplicado (M-H) mostraram que a amostra antes da incorporação apresentou um fraco magnetismo, ou um não magnetismo caracterizado por comportamento diamagnético, fortemente influenciado pela matriz PVDF. Com a incorporação das partículas de níquel o material passou a apresentar um comportamento típico ferromagnético evidenciado pelos loops de histerese.

Quanto as análises de blindagem eletromagnética, os resultados sugerem que o compósito PVDF/Pani/Ni redopado com 25% partículas de níquel é viável para ser utilizado como atenuador de onda eletromagnética, pois estes atenuam mais de 90% da radiação incidente, porém predominando a Eficiência em Refletividade.

## REFERÊNCIAS

- 1 CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C; MACDIAMID, A.G. Electrical conductivity in doped polyacetilene. **Physics Review Letters**, College Park, v. 39, p. 1098, 1977.
- 2 FAEZ, R.; REZENDE M. C. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, n.3, v.10, p. 130-137, 2000.
- 3 MATTOSO, L. H. C. **Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados**. 1993. 195 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.
- 4 WONG, C.P. **Polymers for electronic and photonic applications**. San Diego: Academic Press, 1993.
- 5 BARTLETT, P.N.; PARTRICIA, B. M. A.; SIN, K. L. C. Conducting polymer gas sensors: fabrication and characterization. **Sensors and Actuators**, Lausanne, v. 19, p.125-140, 1989.
- 6 GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, London, v. 357, p. 477-479, 1992.
- 7 PARKER, I. D. Carrier tunneling and service characteristics in polymer light-emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 75, p. 1656-1666, 1994.
- 8 ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers: evaluation of industrial applications. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 57, n. 1, p. 3623, 1993.
- 9 PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends an composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1701-1753, 2003
- 10 MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Electroactive blends of poly (vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives. **Polymer**, London, v. 36, p. 245-249, 1995.
- 11 LOVINGER, A J. **Developments in Crystalline Polymers**. [S. I]: Applied Science Publisher, 1982.
- 12 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 13 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

- 14 MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Introdução aos polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgar Blucher, 1999.
- 15 MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. 3. ed. Barueri: Manole, 2005.
- 16 MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing: materials, product, and process**. New York: CRC Press LLC, 2002.
- 17 HARPER, C. A. **Modern plastics handbook**. New York: McGraw-Hill Professional, 2000.
- 18 STRÜMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of electroceramics**, New York, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
- 19 MARTINS, N. **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2012.
- 20 MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, n. 14, p. 535-563, 2008.
- 21 MAMUNYA, Y. P. et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 38 n. 9, p. 1887-1897, 2002.
- 22 SOARES, B. G.; FERREIRA, A. J. B. A. C. J. S. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 8, n. 1, p. 61-66, 1998.
- 23 RAHAMA, N. M. C. T. K.; KHASTGIR, D. Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: effect of carbon black structure. **Journal Materials Science**, Shenyang, v. 46, p. 3989–3999, 2011.
- 24 HEINIG, N. F. et al. The growth of nickel nanoparticles on conductive polymer composite electrodes. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, n. 15, p. 2285-2288, 2008.
- 25 DANG, Z. M.; ZHANG, Y. H.; TJONG, S. C. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 146, p. 79-84, 2004.
- 26 BARDASH, L. et al. Novel conductive polymer composites based on poly (butylene terephthalate) filled with carbon fibers. **E-Polymers**, Berlin, n. 155, p. 1-6, 2008.

- 27 FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.S.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G.; De PAOLI, M.A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 11, p. 13-18, 2000.
- 28 MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de polímeros condutores em sensores: parte 1: introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.
- 29 NEVES, S.; ZARBIN, A. J. G.; MAIA, D. J.; DE PAOLI M, A.; ALVES O, L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- 30 WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R. **Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems**. Lancaster: Techno print Publishing, 2009.
- 31 POMERANTZ, Z. Capacitance, spectroelectrochemistry and conductivity of polarons and bipolarons in a polydicarbazole based conducting polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 614, p.49–60, 2008.
- 32 MATTOSO, L. H. C. Plástico que conduzem eletricidade: ficção ou realidade? **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 6, p. 6-10, 1996.
- 33 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A.J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal. C. S. Chemical**, p. 578-580.1977
- 34 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 18, n. 10, p.309–315, 1985.
- 35 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.
- 36 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.
- 37 CHIANG, J. C.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 13, p. 193, 1986.
- 38 GREGÓRIO JÚNIOR, R.; NOTOCI, N. C. P. S. Effect of PMMA addiction on the solution crystallization of the alpha-phase and beta-phase of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). **Journal Physics. D: Applied. Phys**, Bristol, v. 28, p. 432-436, 1995.

- 39 DROBNY, J.G.; **Technology of fluoropolymers**. New York: CRC Press, 2001.
- 40 GREGÓRIO JÚNIOR, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal Polymer Science Part A: Polymer. Physics.**, Hoboken, v. 32, p. 859-870, 1994.
- 41 BROADHURST, M.G.; DAVIS, G.T.; McKINNEY, J.E.; COLLINS, R.E., Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – A model. **Journal Applied Physics**, v. 49, p. 4992-4997, 1978.
- 42 MALMONGE, L. F. **Caracterização estrutural e elétrica do poli (fluoreto de vinilideno) para aplicação em transdutores**. 1989. 73 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- 43 PRAMODA, K. P.; MOHAMED, A.; PHANG, I. Y.; LIU, T. **Recent Advances in Polymer Nanocomposites: synthesis and characterization**. [S. I.]: CRC Press, 2005.
- 44 GREGORIO JÚNIOR, R.; CAPITÃO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly (vinylidene fluoride). **Journal of Materials Science**, New York, v. 35, p. 299-306, 2000.
- 45 ASM INTERNATIONAL. All rights reserved. ASM specialty andbook **Nickel, Cobalt, and Their Alloys (06178G)**. [S. I.]: J. R. Davis Davis & Associates, 2000.
- 46 LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2011.
- 47 PANDA, M.; THAKUR, A. K.; SRINIVAS, V. Thermal effects on the percolation behavior of polyvinylidene fluoride/Nickel Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 117, p. 3023–3028, 2010.
- 48 GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e ressonância magnética em sólidos**. Rio de Janeiro: Edusp, 2009.
- 49 ARAÚJO, J. F. D. F. **Construção de um magnetômetro Hall para caracterização de partículas magnéticas utilizadas em ensaios imunológicos**. 2009. 108f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RJ, Rio de Janeiro, 2009.
- 50 MOSKOWITZ, B. M., **Hitchhiker's guide to magnetism**. 3. ed. Minneapolis: University of Minnesota, 2006.
- 51 MARTINS, N. **Introdução à teoria da eletricidade e do magnetismo**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.
- 52 YONG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Sears e Zemansky: física III: eletromagnetismo**. 12. ed. São Paulo: Pearson, 2010.

- 53 SINNECKER, J. P.; GROSSINGER, R.; SATO TURTELLI, R.; EXEL, G.; GREIFENEDER, G.; KUSS, C. Quenched-in stresses in amorphous ribbons, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 20, p. 133, 1994.
- 54 PAULA, F. R. de. **Ordenamento ferromagnético em poli(3-hexiltiofeno) à temperatura ambiente**. 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 55 MUKUAI, K.; NISHIGUC, H; DEGUCHI, Y. Metal-organic and Organic Molecular Magnets, **Journal of the Physical Society of Japan**, Tokyo, v. 23, p.125.1967.
- 56 AKSIMENTYEVA, O. I.; ARTYM, V. T.; MELNIK, O. I.; PLUSNINA, T. A. Magnetic properties of conducting polymers. **Acta Physica Polonica**, Warsaw, v. 85., p. 237-240,1994.
- 57 HARUN, M. H.; SAION, E.; KASSIM, A.; YAHYA, N.; MAHMUD, E. Conjugated conducting polymers: a brief overview. **Review Papers**, [S. l.], v. 2, p. 63-68, 2002.
- 58 DEVINE, J. N.; CRAYSTON, J. A.; WALTON, J. C. Synthesis and design of potential polaronic ferromagnets. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 101, n. 1-3, p. 2294-2295,1999.
- 59 ONODA, M.; NAKAYAMA, H.; MORITA, S.; YOSHINO, K. Electrochemical doping properties and electronic states of poly(3-phenylthiophene). **Journal Applied Physics**, v. 73, n. 6, p. 2859-2865, 1993.
- 60 SERSEN, F. et al. Role of polarons in the antiferromagnetic behavior of poly(3-dodecylthiophene). **Synthetic metals**, Lausanne, v. 80, n. 3, p. 297-300, 1996.
- 61 BARTA, P. E.; NIZIOL, S.; LE GUENNEC, P.; PRON, A. Doping-induced magnetic phase transition in poly(3-Alkylthiophenes). **Physical Review B Condensed Matter**, College Park, v. 50, n. 5, p. 3016-3024, 1994.
- 62 ZAIDI, N. A.; GIBLIN, S. R.; TERRY, I.; MAONKMAN, A. P. Room temperature magnetic order in an organic magnet derived from polyaniline. **Polymer**, London, v. 45, p. 5683-5689, 2004.
- 63 LONG, Y.; CHEN, Z.; SHEN, J.; ZHANG, Z; ZHANG, L.; XIAO, H.; WAN, M.; DUVAIL, J. L. Magnetic properties of conducting polymer nanostructures. **Physics Chemical B**, Washington, v. 110, p. 23228-23233, 2006.
- 64 PEREIRA, E. C.;CORREA, A. A; BULHÕES, L. O. S.; ALEIXO, P. C.; NÓBREGA J. A.; OLIVEIRA, J. A.; ORTIZ, W. A.; WALMSLEY, L. Polaronic ferromagnetism in conducting polymers. **Journal of magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 226, p. 2023-2025, 2011.
- 65 SKOTHEIM, T. A. **Handbook of conducting polymers**. Nova Yorque: Marcel Dekker, 1986.

- 66 TAMAMURA, T.; NIWA, O, KAKUCHI, M. Polypyrrole-Based Conducting Polymers Alloy Films: Physical Properties and Film Morphology. **Macromolecules**, v.20, p749-753, 1987
- 67 RUCKENSTEIN, E.; PARK, J. S. The electromagnetic interference shielding of polypyrrole impregnated conducting polymer composites. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 12, p. 289-292, 1991.
- 68 TRIVEDI, D. C.; DHAWAN, S. K. Shielding of electromagnetic interference using polyaniline, **Synthetic Metals**, v.59, p.267-272, 1998.
- 69 CORRIG, S.; TRAN, V. H. The electromagnetic properties of poly(p-phenylene-vinylene) derivatives. **Polymer**, London, v. 39, n. 12, p. 2399-2408, 1999.
- 70 LOPES, G. A. **Preparação e caracterização de compósitos condutores de PVDF/PANI**. 2004. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.
- 71 MALMONGE, L. F.; LOPES, G. A.; LANGIANO, S. C.; MALMONGE, J. A.; CORDEIRO, J. M. M.; MATTOSO, L. H. C. A new route to obtain PVDF/PANI conducting blends. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 42, n. 11, p. 3108-3113, 2006.
- 72 CAMPOLI, C. S. **Preparação e caracterização de blendas de polianilina com poliuretano**. 2001. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2001.
- 73 CAS VIEGAS, A.; PASA, A. A. **Laboratório multiusuário de caracterização magnética de materiais**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <<http://labcam.paginas.ufsc.br/agenda-de-operacao/>>. Acesso em: 16 marc. 2012
- 74 UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO-UFRJ. **Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano**. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://www.ima.ufrj.br/laboratorios/>>. Acesso em: 28 jan. 2014.
- 75 SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. **Journal of Aerospace Technology and Management**, Sao Jose dos Campos, v. 1, n. 2, p. 255-264, 2009.
- 76 PEREIRA, J. J. **Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda x**. Taubaté: Universidade de Taubaté, 2003.

- 77 ZULFIQAR, S.; ZULFIQAR, M.; MUNIR, A. Study of the thermal-degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 43, n. 3, p. 423-430, 1994.
- 78 GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. **American Journal of Polymer Science**, Rosemead, v. 2, n. 2, p. 5-13, 2012.
- 79 PALANIAPPAN, S.; NARAYANA, B. H. Conducting polyaniline salts-thermogravimetric and differential thermal analysis. **Thermochemical Acta**, Amsterdam, v. 237, n.1, p. 91-97, 1994.
- 80 LEI, X.; GUO, X.; ZHANG, L.; WANG, Y.; SU, Z. Synthesis and properties of novel conducting polyaniline copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 103, n. 1, p. 140-147, 2007.
- 81 PANDEY, S. S.; GERARD, M.; SHARMA, A. L.; MALHOTRA, B. D. Thermal analysis of chemically synthesized polyemeraldine base. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 75, n.1, p. 149-155, 2000.
- 82 LIU, Z.; MARÉCHAL, P.; JÉRÔME, R. D. M. A and D.S.C investigations of the  $\beta$  transition of poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, London, v. 38, n. 19, p. 4925-4929, 1997.
- 83 CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. X-ray diffraction study of doped polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 62, n. 1, p. 15-18, 1996.
- 84 GREGORIO JÚNIOR, R. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 100, p. 3272–3279, 2006.
- 85 LANGIANO, S. C. **Estudos das propriedades térmicas e mecânicas de Blendas PVDF/PANI**. 2007. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- 86 MALISKA, A. M. **Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2014.
- 87 PSARRAS, G. C. Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composite. **Composites: part A**, Kidlington, v. 37, p. 1545-1553, 2006.
- 88 SILVA, M. J. da; KANDA, D. H. F; NAGASHIMA, H. N. Mechanism of charge transport in castor oil-based polyurethane/carbon black composite (PU/CB). **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 358, p. 270-275, 2012.

89 SUWANWATANA, W.; YARLAGADDA, S.; GILLESPIE JÚNIOR, J. W. Influence of particle size on hysteresis heating behavior of nickel particulate polymer films. **Composites Science and Technology**, Kidlington, v. 66, p. 2825-2836, 2006.

90 ZHANG, Y.; SHUHUA, Q.; ZHANG, F.; YANG, Y.; DUAN, G. Preparation and magnetic properties of polymer magnetic composites based on acrylate resin filled with nickel plating graphite nanosheets. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 258, p. 732-737, 2011.

91 KO, J. M.; PARK, D. Y.; MYUNG, N. V.; CHUNG, J. S.; NOBE, K. Electrodeposited conducting polymer–magnetic metal composite films. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 128, p. 47–50, 2002.

92 CHEN, W.; LI, X.; XUE, G.; WANG, Z.; ZOU, W. Magnetic and conducting particles: preparation of polypyrrole layer on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 218, p. 215-221, 2003.

93 KONYUSHENKO, E. N.; KAZANTSEVA, N. E.; STEJSKAL, J.; TRCHOVA, M.; KOVAROVA, J.; SAPURINA, I.; TOMISHKO, M. M.; DEMICHEVA, O. V.; PROKES, J. Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 320, p. 231-240, 2008.

94 NANDAPURE, B. L.; KONDAWAR, S. B.; NANDAPURE, A. L. Magnetic properties of nanostructured cobalt and nickel oxide reinforced polyaniline composites, ICBEST. **International Journal of Computer Applications**, v. 2, p. 9-14, 2012.

95 OLMEDO, L.; HOURQUEBIE, P.; JOUSSE, F. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. Chichester: John Wiley and Sons, 1997.