

**Universidade Estadual Paulista - UNESP**

**Programa Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais  
POSMAT**

*Geusilange Santana Silva*

**“PREPARACÃO E CARACTERIZACÃO DE  
TECIDOS TRATADOS COM POLIANILINA  
CONDUTORA RECOBERTOS  
COM BORRACHA NATURAL”**

Presidente Prudente

2007

*Geusilange Santana Silva*

**“PREPARACÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TECIDOS  
TRATADOS COM POLIANILINA  
CONDUTORA RECOBERTOS COM BORRACHA  
NATURAL”**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, área de concentração em Engenharia de Materiais e Metalurgia (materiais não-metálicos), como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Aldo Eloizo Job.

Presidente Prudente

2007

Silva, Geusilange Santana.  
S58p      Preparação e caracterização de tecidos tratados com polianilina condutora recobertos com borracha natural / Presidente Prudente : [s.n], 2007 xiv, 136 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Orientador: Aldo Eloizo Job  
Banca: José Antônio Malmonge, Maristela Ferreira, José Alberto Giacometti  
Inclui bibliografia

1. Polianilina. 2. Algodão. 3. Compósitos. 4. Borracha natural. 5. Condutividade elétrica I. Autor. II. Título. III Presidente Prudente - Faculdade de Ciências e Tecnologia.

CDD(18.ed.) 547.84

Ficha cartográfica elaborada pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação  
UNESP – FCT – Campus de Presidente Prudente

*Dedico este trabalho...*

*Aos meus amigos, a minha família, especialmente aos  
meus pais, José Antônio e Maria, pelo apoio,  
principalmente nos momentos mais difíceis...*

*Ao Roberto, meu marido, por todo incentivo e  
compreensão, e ao Gustavo, nosso amado e tão esperado  
filho.*

## AGRADECIMENTOS

*Ao concluir este trabalho, agradeço:*

*Ao Professor Aldo, pela orientação e amizade.*

*Ao Fábio Cezar Ferreira, pelo apoio no início deste trabalho.*

*Ao Professor Giacometti, pelos ensinamentos, auxílio na discussão dos resultados, e principalmente, pelo apoio na fase conclusiva desta dissertação.*

*A UNESP de Presidente Prudente, por oferecer toda a infra-estrutura necessária.*

*A POSMAT, pela oportunidade.*

*A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização e conclusão deste trabalho.*

*Aos professores, funcionários e colegas do DFQB, meus sinceros agradecimentos!*

## RESUMO

Este trabalho visa à obtenção e caracterização de tecidos e compósitos condutores de eletricidade obtidos a partir de borracha natural e tecidos de algodão tratados com polianilina (PANI). Os tecidos condutores de eletricidade foram obtidos introduzindo-se amostras do tecido de algodão no meio reacional da síntese química convencional da PANI. Este tecido, tratado com PANI, também foi recoberto com borracha natural e submetido à prensagem a quente, formando o compósito polimérico denominado BN/TC. Esse recobrimento protege o tecido condutor de agentes externos que podem danificá-lo (por exemplo, a exposição em meios básicos) provocando uma diminuição na condutividade elétrica. Para a caracterização dos materiais e amostras foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaio mecânico (tensão x deformação) e medidas elétricas. Os tecidos de algodão tratados com PANI apresentaram boa condutividade elétrica (da ordem de  $10^{-3}$  S/cm), se comparado ao algodão sem tratamento (da ordem de  $10^{-10}$  S/cm) e deposição uniforme do polímero. O compósito apresentou alto módulo de armazenamento quando comparado com o filme de borracha natural, porém, o compósito com o tecido tratado apresenta o módulo de armazenamento inferior ao compósito com tecido sem tratamento, devido à fragilidade das fibras após o tratamento com PANI. As medidas elétricas em função da pressão demonstraram que a resistência elétrica do compósito independe da pressão aplicada.

**PALAVRAS-CHAVE:** 1. polianilina. 2. algodão. 3. compósitos. 4. borracha natural. 5. condutividade elétrica.

## ABSTRACT

This work aims to prepare and characterize electrically conductive cotton and composites obtained from natural rubber and cotton fabric treated with polyaniline (PANI). The conductive composite was produced introducing cotton fabric samples in the solution of the conventional PANI chemical synthesis. The fabric treated with PANI (CF), was also covered with natural rubber and submitted to a pressure under heating during a short time, forming a composite denominated as NR/CF. Rubber coating protects the conductive fabric from external agents such as an alkaline media impeding the electric conductivity of the fabric to decrease. The characterization of the samples was made using the following techniques: thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, scanning electronic microscopy (SEM), dynamic-mechanical analysis (DMA), mechanic test (stress x strain) and electric conduction measurements. The treated cotton fabric show a uniform deposition of the PANI and presents a good electric conductivity (order of  $10^{-3}$  S/cm), when compared with cotton without treatment (order of  $10^{-10}$  S/cm). The composite has a higher storage module when compared with natural rubber film; however, the composite with the treated fabric presents the storage module inferior to the composite with fabric without treatment, probably due to the fragility of the fibres after the PANI treatment. The electric conduction measurements as function of the pressure demonstrated that the electric resistance of the composite is independent of the applied pressure.

**KEYWORDS:** 1. polyaniline. 2. cotton fabric. 3. composites. 4. natural rubber. 5. electric conductivity.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Estrutura da celulose.</i> .....	2
<i>Figura 2: Estrutura geral da lignina.</i> .....	3
<i>Figura 3: Diagrama ilustrativo da estrutura da fibra de algodão.</i> .....	5
<i>Figura 4: Fórmula geral da PANI na forma base.</i> .....	11
<i>Figura 5: Estados de oxidação da PANI.</i> .....	12
<i>Figura 6: Dopagem protônica da PANI no estado esmeraldina.</i> .....	14
<i>Figura 7: Estrutura química da borracha natural.</i> .....	15
<i>Figura 8: Fotografia do tecido de algodão</i> .....	24
<i>Figura 9: Fotografia dos clones de seringueira na fazenda Indiana na região de Presidente Prudente.</i> .....	25
<i>Figura 10: Representação esquemática do procedimento para realização da síntese química convencional.</i> .....	26
<i>Figura 11: Prensa utilizada para a compressão a quente para produção dos compósitos...</i> 28	
<i>Figura 12: (a) Controlador de temperatura, (b) marcador de pressão e (c) placas de aquecimento.</i> .....	29
<i>Figura 13: Fotografia do equipamento utilizado para determinar a condutividade elétrica de volume das amostras.</i> .....	37
<i>Figura 14: Variação da corrente em função do tempo. <math>I_0</math> é a corrente ôhmica de condução.</i> 38	
<i>Figura 15: Esquema do equipamento utilizado para medir a condutividade de volume da amostra em função da pressão.</i> .....	39
<i>Figura 16: Fotografia (a) da vista lateral do equipamento, (b) detalhe do controle de pressão e (c) espessura.</i> .....	40
<i>Figura 17: Fotografia do tecido de algodão após tratamento com PANI utilizando o 1º método.</i> .....	41
<i>Figura 18: Fotografia do tecido de algodão após tratamento com PANI utilizando o 2º método.</i> .....	42
<i>Figura 19: Curvas de TG e DTG do tecido de algodão sem tratamento.</i> .....	43
<i>Figura 20: Curvas de TG do tecido de algodão sem tratamento e tratado com PANI durante 6, 20, 60 e 120 minutos e da PANI pura.</i> .....	44
<i>Figura 21: Curvas de TG do tecido de algodão sem tratamento, imerso em HCl 1M, em solução oxidante, tratado com PANI e da PANI pura.</i> .....	46
<i>Figura 22: Espectro de FTIR das fibras de algodão sem tratamento.</i> .....	48



<i>Figura 23: Ampliação dos espectros de FTIR na região de 1800 a 500 cm<sup>-1</sup> das fibras de algodão sem tratamento. ....</i>	48
<i>Figura 24: Espectros de FTIR de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> de fibras de algodão, sem tratamento e tratadas com PANI durante 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	50
<i>Figura 25: Ampliação dos espectros de FTIR, de 1700-700 cm<sup>-1</sup>, de fibras de algodão sem tratamento e tratadas com PANI durante 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	51
<i>Figura 26: Espectros de FTIR de 1700-700 cm<sup>-1</sup>, do algodão sem tratamento, imerso em HCl 1M, em solução oxidante e tratado com PANI. ....</i>	52
<i>Figura 27: Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão sem tratamento, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.....</i>	53
<i>Figura 28: Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 6 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.....</i>	54
<i>Figura 29: Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 20 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.....</i>	54
<i>Figura 30: Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 60 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.....</i>	55
<i>Figura 31: Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 120 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.....</i>	55
<i>Figura 32: Condutividade elétrica dos tecidos de algodão tratados com PANI, utilizando-se o 1º método. ....</i>	57
<i>Figura 33: Condutividade elétrica dos tecidos de algodão tratados com PANI, utilizando-se o 2º método. ....</i>	58
<i>Figura 34: Medidas elétricas de corrente x voltagem dos tecidos de algodão tratados com PANI, utilizando-se o 2º método.....</i>	59
<i>Figura 35: Condutividade elétrica dos tecidos de algodão 1, 18 e 28 semanas após o tratamento com PANI. ....</i>	60
<i>Figura 36: Resistência elétrica em função da pressão dos tecidos de algodão tratados com PANI (a) em escala linear e (b) em escala log-log. ....</i>	61
<i>Figura 37: Fotografias dos compósitos de BN/ tecido de algodão, (a) sem tratamento e (b) tratado com PANI.....</i>	62
<i>Figura 38: Curvas de TG da borracha natural e dos compósitos BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos.....</i>	63
<i>Figura 39: Ampliação das curvas de TG, de 200 a 400°C, da borracha natural e dos compósitos BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	64
<i>Figura 40: Curvas de DTG da borracha natural e dos compósitos de BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	65

<i>Figura 41: Curvas de DSC da borracha natural e dos compósitos de BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 42: Curvas de DSC de fibras do tecido de algodão sem tratamento. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 43: Módulo de armazenamento em função da temperatura da borracha natural e dos compósitos de BN/tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 44: Tangente de perda em função da temperatura da borracha natural e dos compósitos de BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 45: Esquema que ilustra o formato do compósito confeccionado para a realização de medidas elétricas. ....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 46: Medidas elétricas de corrente x voltagem dos compósitos de BN com tecidos de algodão tratados com PANI (BN/TC) por 6, 20, 60 e 120 minutos.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 47: Resistência elétrica dos compósitos BN/TC em função do tempo de tratamento dos tecidos (6, 20, 60 e 120 minutos). ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 48: Estimativa da condutividade elétrica dos compósitos BN/TC em função do tempo de tratamento dos tecidos (6, 20, 60 e 120 minutos). ....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 49: Condutividade dos cordões retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI (FC) por 6, 20, 60 e 120 minutos. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 50: Medidas elétricas de corrente x voltagem dos fios retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos recobertos com borracha natural. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 51: Condutividade dos fios retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos recobertos com látex (FCE). ....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 52: Resistência elétrica em função da pressão dos compósitos de BN com tecidos de algodão tratados com PANI (BN/TC) por 6, 20, 60 e 120 minutos.....</i>	<i>79</i>

**LISTA DE TABELAS**

<i>Tabela 1: Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso)(1) .....</i>	<i>3</i>
<i>Tabela 2: Composição média do látex recém-estabilizado (42).....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 3: Absorções de fibras de algodão.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 4: Dados dos ensaios de tração para filmes de BN e para os compósitos de BN/ tecidos de algodão, sem tratamento (BN/T) e tratados com PANI (BN/TC) por 6, 20, 60 e 120 minutos.....</i>	<i>72</i>

**LISTA DE ABREVIATURAS**

BN	Borracha natural
PANI	Polianilina
PPy	Polipirrol
$C_6H_5NH_2$	Anilina
HCl	Ácido clorídrico
$NH_4S_2O_8$	Persulfato de amônio
SQC	Síntese química convencional
EB	Base de esmeraldina
ES	Sal de esmeraldina
TG	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
DMA	Análise dinâmico-mecânica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I - Introdução.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Fibras vegetais .....</b>	<b>2</b>
1.1.1 Algodão .....	4
<b>1.2 Polímeros condutores .....</b>	<b>7</b>
1.2.1 Polianilina (PANI).....	10
1.2.1.1 Estado de oxidação .....	11
1.2.1.2 Dopagem da PANI por protonação.....	13
<b>1.3 Borracha natural .....</b>	<b>14</b>
<b>1.4 Compósitos poliméricos .....</b>	<b>17</b>
1.4.1 Compósitos com PANI para aplicações em proteção EMI.....	18
1.4.2 Utilização de fibras vegetais em compósitos poliméricos.....	20
<b>CAPÍTULO II - Procedimento experimental .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Materiais .....</b>	<b>23</b>
2.1.1 Tecido de algodão .....	23
2.1.2 Reagentes.....	24
2.1.3 Látex .....	24
<b>2.2 Síntese da PANI - Síntese química convencional (SQC).....</b>	<b>25</b>
<b>2.3 Métodos de tratamento dos tecidos com PANI.....</b>	<b>26</b>
a) 1º método.....	27
b) 2º método.....	27
<b>2.4 Produção dos compósitos de borracha natural com tecido de algodão.....</b>	<b>28</b>
<b>2.5 Métodos experimentais .....</b>	<b>30</b>
2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	30
2.5.2 Análise termogravimétrica (TG) .....	31
2.5.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA) .....	32
2.5.4 Ensaio de tração .....	34
2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34

2.5.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	35
2.5.7 Medidas de condutividade elétrica.....	37
2.5.7.1 Método de dois eletrodos.....	37
2.5.7.2 Medidas de condutividade em função da pressão. ....	39
<b>CAPÍTULO III – Caracterização dos tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI. ....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Análise termogravimétrica (TG) .....</b>	<b>42</b>
3.1.1 Tecido de algodão sem tratamento.....	43
3.1.2 Tecido de algodão tratado com PANI utilizando-se o 2º método. ....	44
<b>3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>47</b>
3.2.1 Tecido de algodão sem tratamento.....	47
3.2.2 Tecido de algodão tratado com PANI. ....	49
<b>3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>53</b>
3.3.1 Tecido de algodão sem tratamento.....	53
3.3.2 Tecido de algodão tratado com PANI.....	53
<b>3.4 Condutividade elétrica .....</b>	<b>56</b>
3.4.1. Condutividade elétrica em função do tempo de tratamento para os tecidos de algodão tratados com PANI utilizando-se o 1º método. ....	56
3.4.2 Condutividade elétrica em função do tempo de tratamento para os tecidos de algodão tratados com PANI utilizando-se o 2º método. ....	58
3.4.3 Caracterização elétrica em função da pressão dos tecidos tratados com PANI utilizando-se o 2º método. ....	60
<b>CAPÍTULO IV – Caracterização dos compósitos de borracha natural com tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 Análise termogravimétrica (TG) .....</b>	<b>63</b>
<b>4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</b>	<b>66</b>
<b>4.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA) .....</b>	<b>69</b>
<b>4.4 Ensaio de tração.....</b>	<b>71</b>
<b>4.5 Caracterização elétrica .....</b>	<b>72</b>

<i>4.5.1 Medidas elétricas dos compósitos de borracha natural com tecidos de algodão tratados com PANI.</i> .....	73
<i>4.5.2 Medidas corrente x voltagem de cordões retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI.</i> .....	75
<i>4.5.3 Resistência elétrica em função da pressão dos compósitos de borracha natural com tecido de algodão tratado com PANI.</i> .....	78
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>85</b>

## APRESENTAÇÃO

Nesta dissertação de mestrado é apresentado o estudo de tecidos compostos por fibras de algodão, sem tratamento e tratados com o polímero polianilina (PANI) no estado dopado. Também é apresentado o estudo de compósitos obtidos a partir destes tecidos, sem tratamento e tratados, recobertos com borracha natural, respectivamente, denominados de BN/T e BN/TC (borracha natural/tecido e borracha natural/tecido condutor).

Os resultados com tecidos tratados com PANI mostraram que o polímero é depositado de forma adequada no tecido e se obteve uma condutividade elétrica satisfatória (da ordem de  $10^{-3}$  S/cm), adequada para sua aplicação em proteção contra interferência eletromagnética (EMI), por exemplo, na atenuação de microondas, em tapetes anti-estáticos, etc.

O recobrimento com borracha natural protege o tecido condutor de agentes externos evitando que ocorra a diminuição da condutividade elétrica, além de proporcionar melhores propriedades mecânicas. Ressalta-se o fato do compósito BN/TC apresentar boa condutividade elétrica em seu interior, mostrando-se promissor em aplicações como material de proteção EMI.

Esta dissertação está dividida da seguinte forma: o capítulo I apresenta uma descrição dos materiais utilizados, no capítulo II descreve-se o procedimento experimental bem como as técnicas experimentais utilizadas. Os resultados das caracterizações dos tecidos sem tratamento e tratados com PANI são apresentadas no capítulo III. O capítulo IV contém os resultados obtidos com os compósitos de tecido, sem tratamento e tratados, recobertos com borracha natural (BN/T e BN/TC). No final do texto são descritas as conclusões do trabalho.



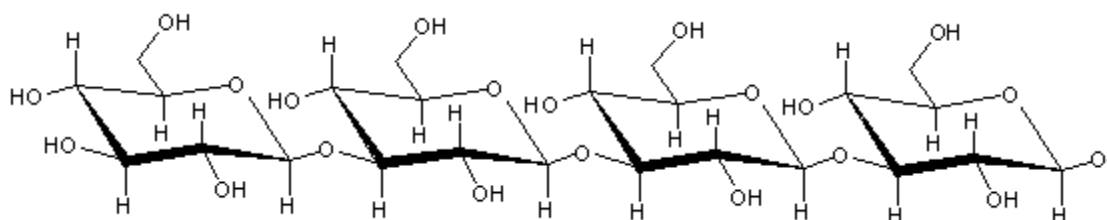
## CAPÍTULO I - *Introdução*

---

### 1.1 *Fibras vegetais*

As fibras naturais podem ser classificadas em vegetais, animais e minerais. Todas as fibras vegetais, como algodão, juta e sisal têm celulose em sua composição, enquanto fibras de origem animal, tais como lã e seda, consistem basicamente de proteínas. Os principais componentes químicos das fibras vegetais são: a celulose, a hemicelulose (ou poliose) e a lignina, com menores percentuais de outros componentes, como pectina, cera e substâncias solúveis em água (1).

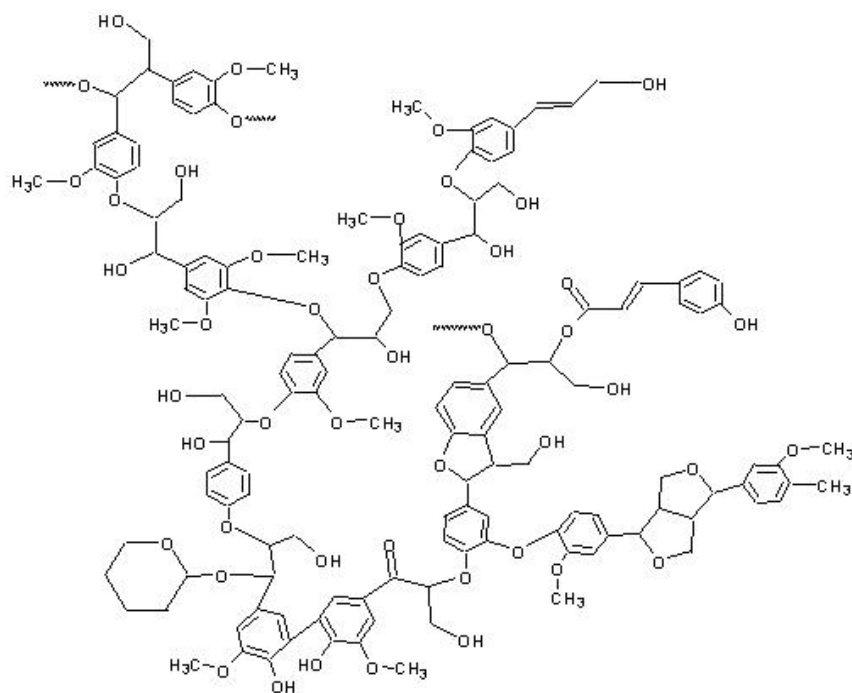
A celulose é o principal componente das fibras vegetais, cuja fórmula é  $(C_6 H_{10} O_5)_n$ . A celulose é um polímero cuja estrutura encontra-se na Figura 1 (2). Há forças intermoleculares fortes entre as cadeias de celulose, devido à possibilidade de pontes de hidrogênio. Como resultado, a celulose tende a formar fibras eminentemente cristalinas, que tem uma elevada resistência à tração e que são inertes à ação dos solventes comuns (3).



**Figura 1:** *Estrutura da celulose.*

Cada fibra vegetal, denominada de fibra técnica, é constituída de várias fibras elementares fortemente ligadas entre si por um material constituído principalmente por lignina. Cada fibra elementar é, em essência, um compósito, no qual as microfibrilas rígidas de celulose estão envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose. A lignina atua como material de cementação unindo as microfibrilas e a hemicelulose como interface entre a

microfibrila de celulose e a lignina (1). Uma estrutura geral da lignina é mostrada na Figura 2 (4).



**Figura 2:** Estrutura geral da lignina.

A composição química das fibras vegetais varia ligeiramente de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas (1). A composição de algumas fibras é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso)(1)

	Algodão	Juta	Sisal	Coco	Linho	Rami
Celulose	82,7	61-71,5	67-78	36-43	64,1	68,6
Hemicelulose	5,7	13,6-20,4	10-14,2	0,15-0,25	16,7	13,1
Lignina	—	12-13	8-11	41-45	2,0	0,6
Pectina	5,7	0,2	10,0	3-4	0,2	1,9
Solúveis em água	1,0	1,1	16,2		3,9	5,5
Ceras	0,6	0,5	2,0		0,5	0,3
Teor de umidade	10,0	12,6	11,0		10,0	8,0

Atualmente, a maior parte do uso das fibras naturais ainda é em aplicações convencionais como, por exemplo, na produção de fios para cordoalhas, sacarias, artesanatos

e tecidos. A investigação de novas aplicações para as fibras vegetais é relevante do ponto de vista tecnológico e também sócio-econômico.

As fibras vegetais apresentam potencial para várias aplicações, dentre elas, a sua utilização como reforços de materiais poliméricos, visto que apresentam muitas vantagens em relação a materiais de reforço tradicionais (fibras de vidro, talco, mica, etc.), devido ao seu baixo custo, alta tenacidade, boas propriedades mecânicas e térmicas, biodegradabilidade, dentre outras (5, 6, 7). No Brasil, há vários exemplos da utilização de fibras vegetais como reforço na indústria automotiva, tais como revestimentos internos, painéis, teto e portas de plásticos reforçados com fibras de algodão, juta, rami e coco.

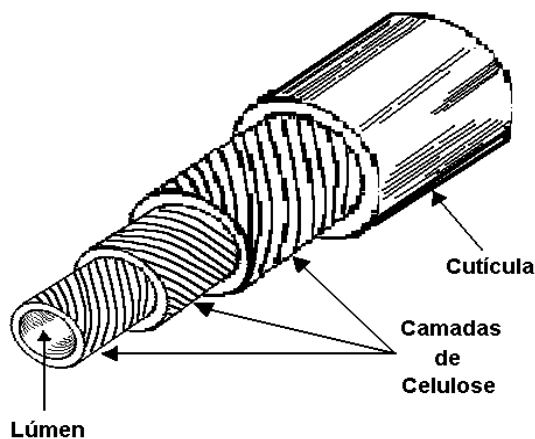
A utilização de fibras vegetais como reforço em compósitos poliméricos tem sido bastante estudada (1,6-8). No entanto, as fibras naturais são altamente hidrofóbicas e polares devido à presença de grupos hidroxila (OH), apresentando baixa afinidade química com polímeros de características pouco polares. Assim, estas fibras devem ser submetidas a tratamentos físicos ou químicos para modificação e morfologia da superfície, artifício que permitirá uma maior interação química com a matriz escolhida (1,9,10,11,12).

Dentre as fibras vegetais, o algodão tem se destacado devido ao seu potencial tecnológico, visto que estudos têm sido realizados submetendo-se tecidos de algodão a tratamento com polímeros condutores, como a polianilina (PANI) e o polipirrol (PPy), visando a obtenção de materiais com propriedades elétricas, magnéticas, anti-estáticas e antimicrobianas (13, 14).

### *1.1.1 Algodão*

O algodão (*Gossypium hirsutum L.*) é uma fibra que cresce nas sementes do algodoeiro, espécie pertencente à família das malváceas. Suas fibras são unicelulares formadas por uma membrana externa (cutícula) que consiste numa estrutura celulósica

fortemente tenaz em forma de cortiça. No seu interior deposita-se a celulose em camadas formando uma estrutura em forma de um canal oco (lúmen) (15).



*Figura 3: Diagrama ilustrativo da estrutura da fibra de algodão.*

O mais antigo uso do algodão já conhecido data do ano 3.000 a.C., na Índia, sob forma de tecidos para roupas e outros utensílios humanos. Mais tarde, os árabes o trouxeram para a Europa. Na América, seu uso já era conhecido pelos povos que habitavam as regiões do México e Peru, antes de Cristo. O uso industrial em larga escala deu-se no início do século XVII na América do Norte estendendo-se mundialmente com o advento da Revolução Industrial. No Brasil, o algodão foi trazido pelos portugueses durante a colonização. Os maiores produtores de algodão são os Estados Unidos, Rússia e China. O Brasil ocupa o quinto lugar na produção mundial. O cultivo do algodão é feito em zonas costeiras das regiões tropicais e subtropicais (15,16, 17).

Além de ser bastante empregado em tecidos, artigos de cordoaria, fios de costura etc. novas aplicações têm surgido, como por exemplo, em reforços híbridos para materiais compósitos, devido a crescente busca por materiais estruturais ecologicamente corretos (6). Está entre as fibras lignocelulósicas mais conhecidas e tem sido utilizado como fibra de reforço na preparação de compósitos, pois além de ser biodegradável, apresenta um baixo

custo, baixa densidade, alta resistência em relação ao peso, além do bom isolamento térmico e acústico (18).

O algodão tem um grande potencial tecnológico como substrato na produção de tecidos condutores eletricamente visando diversas aplicações (13,14). Estes tecidos condutores podem ser obtidos submetendo tecidos de algodão a tratamento com polímeros condutores, como o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI). Seshadri e colaboradores (13) produziram tecidos condutivos de algodão incorporando PPy às fibras. Estes tecidos apresentaram propriedades anti-estáticas muito boas assim como propriedades antimicrobianas.

A eletricidade estática é o fenômeno de acúmulo de cargas elétricas em um material, seja ele condutor, semicondutor ou isolante. Casualmente podemos gerar eletricidade estática ao atritar nosso corpo a um cobertor, roupa de lã, etc., ou caminhando, devido ao contato e separação da sola de nossos calçados com o piso. Nos condutores, o desequilíbrio de cargas altera o potencial elétrico do material, isso faz com que surja uma diferença de potencial entre o material condutor eletricamente carregado e a Terra, cujo potencial é considerado absoluto ( $V = 0$ ), em conseqüência dessa diferença de potencial, podem ocorrer descargas elétricas a fim de reestabelecer o equilíbrio num tempo muito curto, podendo causar choques, faíscas, ruídos e outros fenômenos físicos capazes de provocar acidentes. O acúmulo de carga eletrostática pode causar acidentes, como no caso de aeronaves e helicópteros, que precisam ser descarregados eletricamente, pois este acúmulo de carga na fuselagem pode provocar centelhas e, conseqüentemente, explosões ao se aproximarem do local de aterrissagem. Nos automóveis também ocorre a eletrização, quando estes são submetidos a grandes velocidades ao ar seco, podendo seus ocupantes ao sair ou entrar no veículo tomarem uma descarga elétrica. Porém, é em eletrônica que a eletricidade estática tem sido objeto de estudo e pesquisa, pois muitos são os danos causados pela eletrização dos corpos e sua conseqüente

descarga em equipamentos e componentes sensíveis, como por exemplo, placas-mãe de computadores, módulos de memória, etc.(19). Para prevenir a ocorrência da carga elétrica estática deve-se incorporar fibras/cargas condutivas aos tapetes para dissipar a carga estática. A incorporação de fibras de algodão impregnadas com polímeros condutores pode ser uma solução para minimizar este problema.

### *1.2 Polímeros condutores*

A palavra polímero = “poli” (muitas) + “mero“ (partes) é originária do grego e foi criada por Berzelius, em 1832. Os polímeros possuem unidades químicas ligadas por covalência, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros. Eles são macromoléculas caracterizadas por seu grande tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Quando um polímero tem somente um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero e quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero (20).

Desde as primeiras utilizações em escala industrial até hoje, o conceito de polímero é sempre associado à idéia de um material isolante elétrico. Seus átomos estão ligados entre si por meios de ligações covalentes, de tal forma que seus elétrons não possuem liberdade para movimentação, ou seja, mobilidade para condução de eletricidade. Contudo, foi constatado que, por meio de dopagem química, alguns polímeros tornam-se condutores elétricos podendo alcançar uma condutividade elétrica de valor próximo ao do cobre (21).

No início da década de 70, o primeiro polímero condutor, na forma de filme, foi descoberto por acaso por Dr. Hideki Shirakawa, no laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, tentando sintetizar poliacetileno a partir do acetileno comum (22). A descoberta ocorreu “por acidente”, pois ao conferir os cálculos referentes às reações químicas, o Dr. Shirakawa e seus colaboradores verificaram que a quantidade de catalisador utilizado tinha sido 1.000 vezes maior do que o calculado. Assim, o poliacetileno efetivamente produzido no

experimento tinha uma forma até então desconhecida. O poliacetileno pode atingir níveis de condutividade elétrica próxima ao do cobre, ou seja,  $10^5$  S/cm, porém a sua estabilidade química e suas propriedades mecânicas ainda deixam a desejar. Dentre os polímeros que apresentam o mesmo fenômeno de condução elétrica do poliacetileno e com estabilidade química, propriedades mecânicas e processabilidade significativamente superiores destacam-se o politiofeno, o poli(*para*-fenileno), o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) (23).

Os trabalhos de MacDiarmid, Shirakawa e Alan J. Heeger levaram estes pesquisadores a ganhar o prêmio Nobel de química em 2000 (24). A história deles ocorreu em 1976, quando Alan G. MacDiarmid visitou o laboratório do Dr. Shirakawa e começaram os estudos com o poliacetileno como um possível metal sintético. Ao dopar um poliacetileno com iodo, o filme prateado se transformou em um filme com brilho metálico, com a condutividade aumentada de seis ordens de grandeza, chegando a 50 S/cm e demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condução elétrica em plásticos. Os polímeros intrinsecamente condutores representam uma classe de materiais com características interessantes, pois podem apresentar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais associados a um comportamento elétrico e magnético semelhante ao dos metais ou semicondutores inorgânicos (23).

Os materiais poliméricos que apresentam condução elétrica elevada são aqueles que têm estruturas conjugadas, ou seja, alternância de ligações simples e duplas dos átomos de carbono das suas cadeias principais. As propriedades eletrônicas nestes polímeros originam-se da hibridização, dimerização, criação de defeitos estruturais e dopagem dos átomos de carbono nas suas cadeias poliméricas (25).

Embora os níveis da condutividade dos polímeros ainda estejam bem abaixo daquela dos metais comuns e o custo de produção ainda alto, as propriedades destes polímeros são bastante promissoras e potencializam várias aplicações tecnológicas. As principais aplicações

seriam eletrodos para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz, dispositivo de proteção contra corrosão de metais, recobrimento condutor para fibras têxteis e para eliminação de carga estática, dispositivos eletroquímicos e eletrocromáticos, dispositivos eletrônicos moleculares, transdutores para robótica, células fotovoltaicas, litografia, dispositivos para óptica não linear (26,27) e blindagem eletromagnética (28,29).

Os polímeros condutores têm sido estudados como aditivos, com excelente potencial de aplicação no processamento de materiais utilizados nas áreas de interferência eletromagnética e de absorção de microondas, em substituição aos materiais absorvedores convencionais, que utilizam ferritas, partículas metálicas e de carbono. O maior interesse no estudo da aplicação dos polímeros condutores em materiais absorvedores de radiação (MAR) se deve, principalmente, à facilidade de preparação desse tipo de polímero e de obtenção de MAR com menor massa específica. Um comportamento bastante interessante dos polímeros condutores é a variação de condutividade com a frequência das ondas incidentes. Por apresentar este comportamento é possível utilizar os polímeros condutores como absorvedores de radiação (28).

Os polímeros condutores também têm se destacado na área da nanotecnologia, onde uma série de sensores, denominados “língua eletrônica”, atua em sistemas líquidos apresentando um alto desempenho (30,31).

Nos últimos anos estudos têm sido realizados com objetivo de obter tecidos condutivos eletricamente, obtidos a partir do tratamento de tecidos/fibras com polímero condutor, como a PANI e o PPy (14,15,32,33,34) . Estes tecidos podem ter inúmeras aplicações, dentre elas, sua utilização como filtros, materiais de proteção eletromagnética, tapetes anti-estáticos, geração de calor e com propriedades antimicrobianas.



### 1.2.1 Polianilina (PANI)

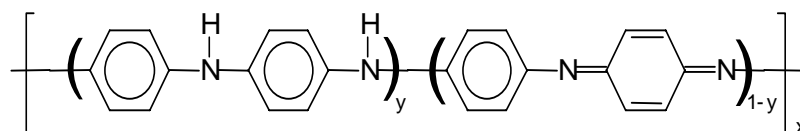
Dentre os polímeros condutores de eletricidade, a PANI tem sido de grande interesse, devido as suas propriedades (23-32), tais como: facilidade de dopagem, estabilidade ambiental no estado dopado, baixo custo das matérias primas, etc. Trata-se de uma classe de materiais que já é conhecida a mais de 100 anos, como anilina negra, termo usado para designar o produto obtido pela oxidação da anilina em condições ácidas. Embora existam vários artigos publicados no período de 1950 a 1979, a pesquisa sobre a PANI foi estimulada a partir de 1980, com os estudos do efeito de ácidos nas propriedades eletroquímicas e de condução elétrica (25).

Várias indústrias têm se dedicado ao desenvolvimento de blendas e compósitos de polímeros condutores com termoplásticos comerciais, para a substituição de outros tipos de cargas como o negro de fumo. A PANI se destaca nesta área por ser processada pelas técnicas convencionais e apresentar uma baixíssima composição de percolação, ou seja, para plásticos a adição de apenas 1% de PANI dopada é suficiente para promover o aumento da condutividade elétrica. Estas blendas atingem facilmente os níveis de condutividade desejáveis para aplicação anti-estática (faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  S/cm) chegando em alguns casos aos níveis desejáveis para a eliminação de interferência eletromagnética (1 S/cm) (35).

Recentemente várias blendas com PANI têm sido objetos de pesquisa. Amostras produzidas com borracha natural apresentam condutividade da ordem de  $10^{-3}$  S/cm (36). Resultados obtidos a partir das blendas de EPDM/PANI-DBSA mostraram que este material é promissor em aplicações de blindagem eletromagnética (28). Outra aplicação a ser destacada é que a PANI pode funcionar como protetor contra corrosão de uma superfície exposta de aço (37).

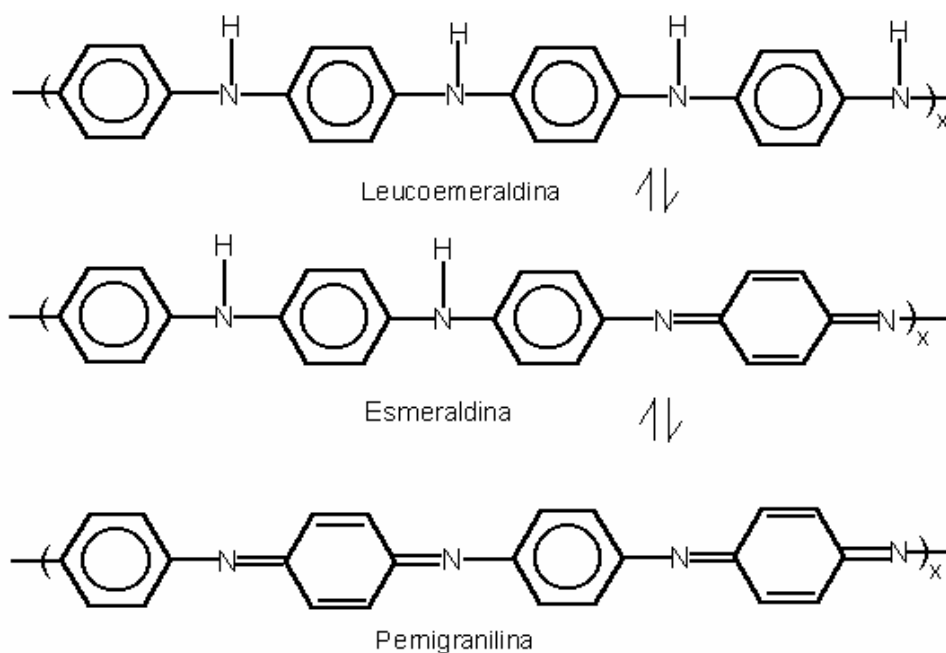
### 1.2.1.1 Estado de oxidação

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral apresentada na Figura 4.



**Figura 4:** Fórmula geral da PANI na forma base.

A fórmula geral da PANI é composta por  $y$  unidades repetidas de espécies reduzidas e  $(1 - y)$  unidades repetidas de espécies oxidadas. Os estados de oxidação da PANI estão ilustrados na Figura 5. O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 1 e zero. Quando  $y = 1$  o polímero se encontra completamente reduzido, contendo somente nitrogênios amina, sendo denominado PANI leucoesmeraldina. Quando  $y = 0$ , o polímero se encontra completamente oxidado, contendo somente nitrogênios imina, sendo conhecido como PANI pernigranilina. O estado de oxidação mais importante e o mais estável a temperatura ambiente, ocorre quando o polímero se encontra parcialmente oxidado, onde o número de unidades reduzidas e oxidadas é igual, ou seja,  $y = 0,5$  e a PANI nessa forma é denominada esmeraldina, e é neste estado que, quando dopada, se consegue a maior condutividade elétrica (23,25,26).



**Figura 5:** Estados de oxidação da PANI.

Um polímero conjugado no seu estado isolante pode ser convertido a um material com características metálicas, e vice-versa, simplesmente com a adição de determinadas espécies químicas que podem interagir com a cadeia principal. A este processo dá-se o nome de dopagem. Este processo é reversível e causa pequena, ou nenhuma, degradação à cadeia polimérica. A dopagem química da PANI no estado esmeraldina é feita por protonação (sem alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica) em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza ( $\sigma = 1$  a  $5$  S/cm) em relação a PANI não dopada (23). Este estado é obtido por meio de polimerização oxidativa da anilina em solução aquosa ácida em uma variedade de agentes oxidantes (26).

A síntese química pode ser feita utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{KClO}_3]$  e meios ácidos (inorgânicos: HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HClO}_4, \text{HPF}_6$ , poliácidos: PVS, PSS e funcionalizado: CSA, DBSA). Dentre estes agentes, o mais utilizado é o persulfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ) em meio aquoso de HCl. Esta reação produz um sal de esmeraldina 50% protonado. É produzido, então, um polímero

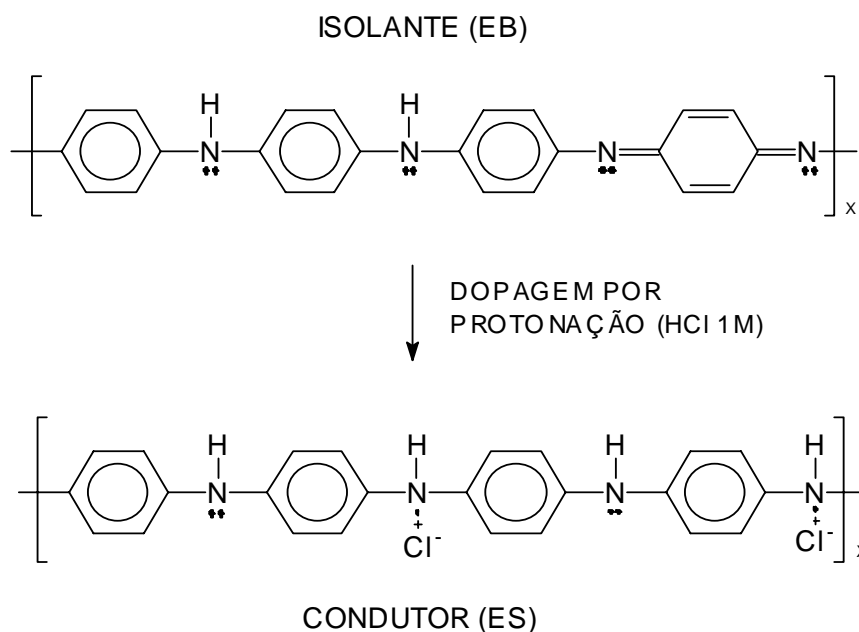
de alto peso molecular e alta pureza, na forma de um pó verde, que pode ser depositado sobre a superfície de um substrato “*in situ*” por polimerização via absorção (26).

Os métodos de dopagem têm apresentado grandes avanços, destaca-se o método que utiliza descarga corona, onde não há a necessidade de produtos químicos. O processo é a seco e permite a formação de trilhas condutoras e isolantes com espessura de décimo de milímetros, sem migração da parte dopada para a não dopada, possibilitando aplicações em microeletrônica (38). A PANI também pode ser obtida pela oxidação eletroquímica sobre eletrodos de diferentes materiais inertes (23).

#### *1.2.1.2 Dopagem da PANI por protonação.*

A protonação da base de esmeraldina (azul) em solução aquosa de HCl 1,0 M (pH ~ 0) aumenta a condutividade em 10 ordens de grandeza, levando à formação de sal hidrocloreto de esmeraldina (verde, forma dopada). A condutividade deste material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre por tratamento semelhante em solução aquosa básica (NH<sub>4</sub>OH 0,1 M). A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica (26,35).

Na Figura 6 (26,35) é mostrada a PANI no estado de base esmeraldina dopada com um ácido protônico não oxidante.



**Figura 6:** Dopagem protônica da PANI no estado esmeraldina.

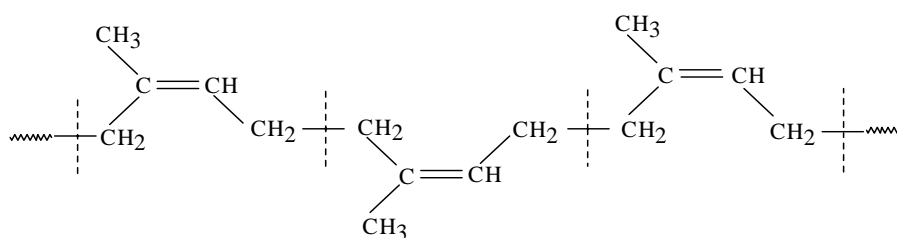
### 1.3 Borracha natural

A seringueira (*Hevea brasiliensis*) é originária da região amazônica do Brasil. A borracha dessa árvore foi descoberta em meados do século XVIII e atualmente é a principal fonte de borracha natural do mundo, sendo a Tailândia e Indonésia os maiores produtores, respondendo respectivamente por 27 e 29% da produção. O Brasil, que no início do século XX detinha o monopólio da produção mundial, hoje responde por apenas 1%, não conseguindo sequer suprir as necessidades da indústria instalada no país (39).

Segundo alguns historiadores, quando os primeiros espanhóis pisaram no Novo Continente encontraram os índios brincando com uma bola rudimentar que saltava. Eram feitas da seiva leitosa da árvore posteriormente denominada de seringueira em meados de 1812 (40). Charles de La Condamine fez uma pesquisa sobre a borracha obtida na Amazônia Peruana e publicou os resultados em 1745. Alguns produtos passaram a ser fabricados a partir da borracha, como calçados, tecidos emborrachados, apagadores de lápis, etc. Todavia, os produtos elaborados com a borracha apresentavam o defeito de se tornarem pegajosos sob o

calor e rígidos no frio, além do odor desagradável. Posteriormente, Charles Goodyear descobriu o processo da "vulcanização", misturando a borracha com enxofre sob calor (41).

A borracha natural é essencialmente composta pelo monômero *cis*-1,4-isopreno, na qual as unidades monoméricas da molécula são arranjadas na configuração cabeça-cauda, como mostrado na Figura 7.



**Figura 7:** Estrutura química da borracha natural.

O látex tem uma aparência esbranquiçada, pegajosa, semelhante ao leite, e provém dos vasos capilares que se encontram entre a casca e o tronco da *Hevea Brasiliensis*. O látex de *Hevea* é um sistema polidisperso, no qual partículas negativamente carregadas de vários tipos estão suspensas em um soro denominado soro C (42). A composição média do látex natural recém-coletado é apresentada na Tabela 2 (42).

**Tabela 2:** Composição média do látex recém-estabilizado (42).

Constituinte	Proporção/%em massa no látex
Borracha	25-45
Proteína	1-1,8
Carboidratos	1-2
Lipídios neutros	0,4-1,1
Lipídios polares	0,5-0,6
Inorgânicos	0,4-0,6
Aminoácidos, aminas etc.	0,4
Água	49-71

Há um grande interesse industrial neste polímero devido as suas características únicas em relação aos polímeros sintéticos. As principais características da borracha natural que a

tornam uma excelente matéria-prima para setores variados são: elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão e à corrosão, impermeabilidade e fácil adesão a tecidos e ao aço (39). Dentre as aplicações podemos citar: adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, materiais cirúrgicos, preservativos, pisos e revestimentos de borracha, impermeabilização de fios e tecidos, dentre outros (42).

O módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e a resistência à degradação por oxidação da borracha podem ser melhorados quando submetida à vulcanização, que é um processo de formação de ligações cruzadas, realizado através de uma reação química normalmente conduzida a uma temperatura elevada (43). Existem outras técnicas alternativas para vulcanizar o látex de borracha natural, podemos citar a radiação ionizante ou radiação de alta energia tais como raios- $\gamma$ , porém, para a produção em grande escala, estes processos são evitadas devido ao alto custo, a baixa eficiência e a periculosidade (26).

A borracha natural tem sido utilizada como matriz em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, sendo que estudos tem sido realizados com o objetivo de otimizar as propriedades de compósitos obtidos a partir destes materiais (44), e também, na produção de tecidos de juta emborrachados (45). A borracha natural tem se destacado em diversas áreas de pesquisa, como na medicina, visto que é utilizada em cirurgia de tímpanos por estimular a formação de novos vasos sanguíneos e a produção de células, dois fatores imprescindíveis para a regeneração do tímpano (46).

Neste trabalho utilizou-se o látex extraído da seringueira produzido na região de Presidente Prudente, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos neste grupo de pesquisa (36,47), estudando-se a produção de novos materiais, o que poderá contribuir para o desenvolvimento tecnológico em polímeros condutores de eletricidade.

#### *1.4 Compósitos poliméricos*

Um compósito é um material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que os constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. As fases constituintes são quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta. Muitos compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma é denominada de matriz que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa ou reforço. Tecnicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa são fibras. As propriedades finais dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, suas proporções, interação, forma, tamanho, distribuição e grau de orientação da fase dispersa (43).

Os compósitos poliméricos têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa, tanto pela importância científica em se entender os novos fenômenos desses materiais mistos como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Com a produção de blendas e compósitos pode-se combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes as dos metais e semicondutores inorgânicos. O método geralmente usado para aumentar a condutividade elétrica dos polímeros é através da incorporação de aditivos condutivos específicos a estes, como pós-metálicos, fibras metálicas, polímeros intrinsecamente condutores, dentre outros (22,26,35,36).

Compósitos de borracha natural com polímeros condutores ou com negro de fumo têm sido estudados visando sua utilização na produção de sensores de pressão (36,47). Estes sensores são geralmente utilizados para medir ou detectar variações de grandezas mecânicas, tais como: deslocamento, pressão, força, aceleração, velocidade e vibração. A aplicação de uma força concentrada ou distribuída ao material provoca a deformação do compósito gerando a variação de um sinal elétrico. Uma aplicação bastante interessante destes



compósitos na área de saúde é a chamada palmilha sensorizada (sensor de pressão) para o estudo de marcha. São várias possibilidades para o uso desta palmilha, destacando-se estudos da marcha em pacientes que passam por reabilitações, como, por exemplo, pacientes que sofreram AVC (acidente vascular cerebral), a prevenção de calosidades em pés de diabéticos e o estudo do conforto de calçados. Para a avaliação da viabilidade do uso de materiais em sensores de pressão é fundamental determinar a condutividade ou resistência elétrica em função da pressão à qual o material é submetido.

#### *1.4.1 Compósitos com PANI para aplicações em proteção EMI.*

Com o aumento da poluição eletromagnética e com a grande utilização de produtos militares há um crescente interesse em proteção contra a interferência eletromagnética (EMI) (48). O material deve ter a função de atenuar, por reflexão ou absorção, a energia de radiação eletromagnética. Quando uma onda plana incide num material de proteção eletromagnética são observados fenômenos tais como a reflexão, absorção, transmissão e reflexões múltiplas. A EMI é indesejada, pois além de danificar sistemas e desempenho de equipamentos também pode provocar danos à saúde, causando insônia, nervosismo e enxaqueca (49).

Para produção de materiais de proteção EMI são comumente utilizados metais, como o cobre e o alumínio, devido as suas elevadas condutividades e a constante dielétrica. No entanto, estes materiais apresentam algumas desvantagens, como a corrosão, difícil processabilidade e alto peso. Os compósitos condutores (especialmente poliméricos) têm despertado grande interesse, devido a sua leveza, resistência à corrosão, boa processabilidade e fácil controle de condutividade. Dentre os polímeros condutores, a PANI tem se destacado, devido a variação da sua condutividade elétrica por dopagem, propriedades físicas e químicas adequadas, boa estabilidade, além de ser obtida com facilidade (48,49).

Recentemente, diversos estudos têm sido realizados visando a obtenção de compósitos que apresentem efetividade de proteção EMI. Tais compósitos são obtidos a partir da PANI com materiais diversos, como a borracha de silicone (48), o termoplástico convencional “acrylonitrile–butadiene–styrene” (ABS) (50) e o poliacrílico (49,51). Estes compósitos apresentaram condutividade elétrica e características eletromagnéticas satisfatórias para a utilização como materiais ESD (dissipação de carga eletrostática) e proteção EMI, podendo ser de grande utilidade no encapsulamento de equipamentos eletrônicos e em aplicações de alta tecnologia.

Soto-Oviedo (52) investigou as propriedades de absorção de radiação de microondas de nanocompósitos de PANI/borracha EPDM. Os nanocompósitos exibiram alta condutividade elétrica (da ordem de  $10^{-3}$  S/cm), boas propriedades mecânicas e altos valores de atenuação de microondas em frequências de 8 a 12 GHz, mostrando-se promissores para aplicação como embalagem anti-estática.

Uma técnica bastante utilizada para obter compósitos poliméricos é a polimerização química *in situ*, que consiste no recobrimento superficial de polímeros convencionais, como fibras têxteis de PET, nylon, etc., com uma camada fina, homogênea e aderente da PANI. Neste método, as fibras são imersas no meio reacional de polimerização da anilina e a PANI é obtida diretamente no estado condutor (22,26,32,35). Bhat e colaboradores (15) submeteram tecidos de algodão a tratamento com PANI utilizando o método de polimerização *in situ*. Foram obtidos tecidos com condutividade da ordem de  $10^{-6}$  S/cm para amostras com baixa concentração do monômero e um máximo de aproximadamente  $10^{-4}$  S/cm, para concentrações maiores de monômeros, o que é um aumento significativo se comparado a condutividade do algodão sem tratamento, que é de  $10^{-10}$  S/cm. Resultados obtidos com diferentes frequências demonstraram que a efetividade de proteção EMI diminui com o aumento da frequência, e

também observou-se que para concentrações maiores do monômero a efetividade de proteção é maior.

Com base na bibliografia consultada, a utilização da PANI é promissora como material de proteção EMI e a utilização de tecidos de algodão é bastante interessante, devido a sua alta absorção natural se comparado às fibras sintéticas (15). Neste trabalho foram desenvolvidos métodos de tratamento de tecidos de algodão com PANI, a fim de obter tecidos condutores de eletricidade.

#### *1.4.2 Utilização de fibras vegetais em compósitos poliméricos.*

O uso de matérias-primas de fontes renováveis vem sendo objeto de estudos e pesquisas, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos (53). No Brasil, há vários exemplos da utilização de fibras vegetais como reforço na indústria automotiva, tais como: revestimentos internos, painéis, teto, portas (de polímeros reforçados com fibras de algodão, juta e rami) e isolamento termo acústico de motores automobilísticos em algumas linhas de produção das indústrias no Brasil (54).

Estudos estão sendo realizados visando à reciclagem de resíduos de fibras têxteis de algodão e de acrílico. Compósitos foram preparados a partir da mistura de polietileno de alta densidade (HDPE) e resíduos de fibras têxteis (algodão e acrílico). Os resultados demonstraram que aumento do teor de fibra diminuiu a rigidez dos compósitos, fazendo com que aplicações que necessitem de maior resistência ao impacto sejam favorecidas (5). No entanto, as fibras vegetais apresentam baixa afinidade química com as matrizes poliméricas, o que pode comprometer o desempenho dos compósitos. Assim, estas fibras devem ser submetidas a tratamentos físicos ou químicos para propiciar uma maior interação química com a matriz escolhida.

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre o reforço e a matriz, onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases poderá promover o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. As propriedades mecânicas de compósitos de poliéster reforçado com tecidos híbridos rami-algodão tem sido objeto de pesquisa (55). Observou-se que as fibras de rami apresentam maior potencial como fibras de reforço que o algodão, o que foi atribuído à fraca interface algodão-poliéster. Portanto, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas (56).

Geethamma e colaboradores (57) demonstraram que uma boa adesão pode ser conseguida entre as fibras de celulose e borracha natural pela preparação de compósitos mistos destas fibras com negro de fumo com um sistema de vulcanização apropriado. Trabalhos com a borracha natural reforçada com fibra de coco e com fibra de palmeira (57,58,59,60) mostram que a modificação da superfície da fibra e a utilização de acoplamento levam a um aumento no desempenho mecânico dos compósitos devido a maior adesão fibra/matriz.

Cyras e colaboradores (61) estudaram as propriedades mecânicas de biocompósitos produzidos a partir do “polycaprolactone” (PCL), amido como matriz e fibras de sisal como reforço. As fibras foram submetidas ao tratamento alcalino e acetilação. Observou-se que as propriedades de tensão foram melhoradas com a adição das fibras com ou sem tratamento, no entanto, as fibras sem tratamento apresentaram melhores resultados como reforço do que as tratadas, o que foi atribuído a uma incompatibilidade das fibras com o tratamento.

Estudos realizados por Jacob (44) demonstraram que as propriedades mecânicas dos compósitos de borracha natural reforçadas com tecidos de sisal são diminuídas quando as

fibras de sisal são submetidas a tratamento alcalino e aumentadas quando tratadas termicamente. Silva (1) produziu compósitos de poliuretano reforçado com fibras de coco e sisal sem tratamento e tratadas com solução aquosa de NaOH. Os resultados obtidos por análise dinâmico-mecânica dos compósitos mostraram aumento do módulo de armazenamento e decréscimo do amortecimento e da temperatura de transição vítrea em relação ao poliuretano, observando-se também, um decréscimo na temperatura de transição vítrea com o tratamento alcalino. Os ensaios de tração e flexão mostraram que o tratamento alcalino promoveu aumento da resistência para os compósitos de fibras longas e curtas de sisal, enquanto que para os compósitos com tecidos e fios unidirecionais houve pouca variação ou diminuição da resistência devido à deterioração da estrutura dos fios com o tratamento alcalino.

Com base na bibliografia consultada, o desenvolvimento de compósito de borracha natural com tecido tratado com polímero condutor PANI é novo. Com o recobrimento do tecido condutor com a borracha natural é possível obter um compósito com melhores propriedades que o tecido tratado sem recobrimento, visto que a borracha protege o tecido da ação de agentes externos (por exemplo, a exposição a meios básicos) que pode interagir com o tecido e provocar uma diminuição da condutividade elétrica. Dentre as prováveis aplicações deste compósito pode-se destacar a sua utilização como material de proteção EMI.

## **CAPÍTULO II - *Procedimento experimental***

---

Neste capítulo, são descritas as metodologias utilizadas para o tratamento de tecidos de algodão com PANI e para a produção de compósitos obtidos dos tecidos com e sem tratamento, recobertos com borracha natural. Também são descritas as técnicas de caracterização utilizadas.

As seções 2.1 e 2.2 descrevem os materiais e o método de síntese da PANI utilizada neste trabalho. Na seção 2.3 são descritos os métodos utilizados para o tratamento dos tecidos de algodão. Na seção 2.4 são apresentados os procedimentos para a obtenção dos compósitos utilizando-se os tecidos sem tratamento (BN/T) e tratados (BN/TC) através dos métodos a serem descritos na seção 2.3. Na seção 2.5 são descritas as técnicas empregadas para a caracterização das amostras.

### *2.1 Materiais*

#### *2.1.1 Tecido de algodão*

O tecido de algodão utilizado neste trabalho foi obtido em loja de artesanato de Presidente Prudente. O tecido é composto por fios/cabos de aproximadamente 0,3 mm de diâmetro. A fotografia do tecido é mostrada na Figura 8.



**Figura 8:** Fotografia do tecido de algodão

### 2.1.2 Reagentes

Os reagentes usados neste trabalho foram adquiridos das empresas F.Maia (ácido clorídrico), Synth (persulfato de amônio), Vetec (anilina), com grau de pureza para análise (p.a.).

### 2.1.3 Látex

O látex foi extraído da árvore de seringueira através do processo de sangria em meio espiral. O látex natural, um líquido branco similar ao leite, foi coletado na fazenda Indiana, na região de Presidente Prudente, onde são cultivados dez clones de seringueiras denominados: RRIM-600, RRIM-701, PB-235, IAN-873, PR-261, Fx-4098, Fx-2261, Fx-3864, GT-1 e PB-252. Utilizou-se neste trabalho o látex extraído do clone RRIM 600.

A coleta do látex foi feita em diferentes árvores de um mesmo clone do RRIM-600 em recipientes limpos, conforme é mostrado na Figura 9. O látex foi estabilizado logo após a coleta utilizando como agente a solução de amônia na quantidade suficiente para elevar o pH do látex a 10,2, pois em um curto período de tempo o látex começa a coagular. Isto é feito adicionando a quantidade de amônia de 2% no látex e posteriormente o látex estabilizado foi armazenado em vidro escuro sob refrigeração.



**Figura 9:** Fotografia dos clones de seringueira na fazenda Indiana na região de Presidente Prudente.

## 2.2 Síntese da PANI - Síntese química convencional (SQC)

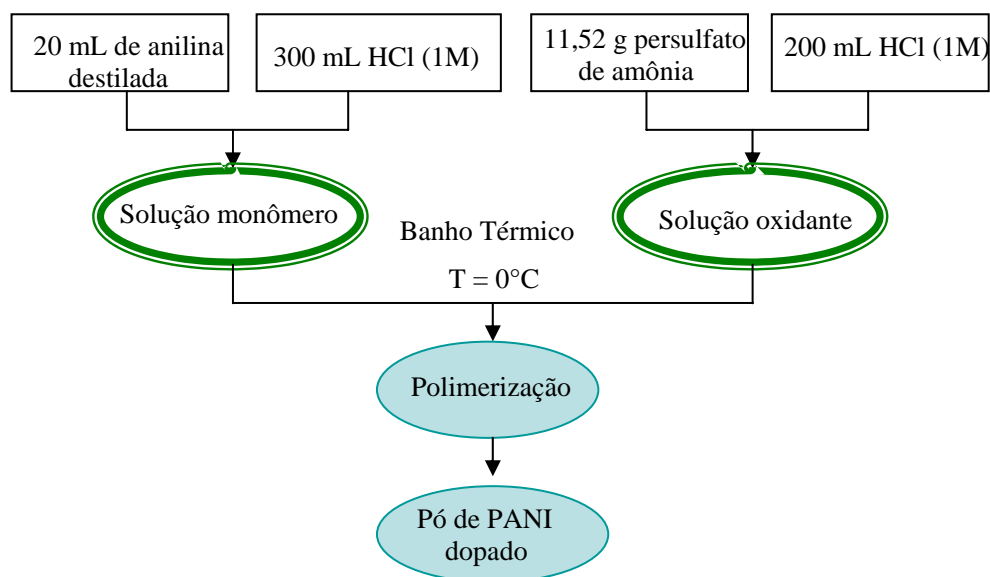
Neste trabalho optou-se pelo método de síntese da PANI denominado síntese química convencional (SQC) (35). O procedimento para realização da SQC encontra-se descrito a seguir:

A anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) é destilada sob vácuo em temperatura de aproximadamente  $65^\circ C$  no banho e de  $32^\circ C$  no topo da coluna, em agitação contínua utilizando-se um agitador com barra magnética. Após a destilação, a anilina é guardada em geladeira e protegida contra a luz envolvendo o recipiente com papel alumínio para evitar a degradação do material.

Para a realização da síntese SQC utiliza-se 20 mL de anilina destilada dissolvida em um béquer com 300 mL de HCl 1M. Em outro béquer coloca-se 11,52 g do oxidante persulfato de amônio ( $NH_4S_2O_8$ ) dissolvido em 200 mL de HCl 1 M. Ambos são resfriados a temperatura entre 0 a  $4^\circ C$  (gelo/água). Em seguida, a solução contendo o agente oxidante é adicionada lentamente sob agitação contínua na solução que contém o monômero.



Após 6 minutos do início da polimerização, a solução deixa de ser incolor e passa a ter uma coloração esverdeada até atingir a cor verde escura, sendo o tempo necessário para completar o processo de polimerização da ordem de 2 horas (35). Na Figura 10 temos uma representação esquemática da SQC.



**Figura 10:** Representação esquemática do procedimento para realização da síntese química convencional.

### 2.3 Métodos de tratamento dos tecidos com PANI.

Atualmente, têm se realizado utilizado fibras vegetais como reforço de matrizes poliméricas. Porém, as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibras geralmente são modestas por causa da transferência ineficiente de carga da fibra para a matriz. O tratamento dos tecidos de algodão com PANI visa melhorar a adesão fibra/matriz. No entanto, o foco principal deste trabalho consiste em utilizar métodos de tratamento com a PANI que proporcionem um alto valor de condutividade elétrica aos tecidos, vislumbrando sua utilização em diversas aplicações tecnológicas.

A seguir são descritos os métodos de tratamento com PANI aos quais foram submetidos os tecidos de algodão.

*a) 1º método*

Neste método os tecidos foram tratados com PANI utilizando-se a técnica denominada polimerização *in situ*. Para a realização do tratamento foi utilizado o seguinte procedimento:

- i. amostras de tecido foram cortadas e presas com fita adesiva na borda do 1º béquer;
- ii. em seguida, foi colocado no 1º béquer 300 mL de HCl 1M onde foram dissolvidos os 20 mL de anilina destilada;
- iii. num 2º béquer foi colocado 200 mL de HCl 1M, onde foi dissolvido o agente oxidante (persulfato de amônio);
- iv. ambos foram resfriados a temperatura de aproximadamente 4 °C (gelo/água);
- v. a solução com o agente oxidante (2º béquer) foi adicionada lentamente sob agitação constante à solução com o monômero (1º béquer), com as amostras de tecido imersas no meio reacional;
- vi. as amostras foram retiradas após 6, 20, 60 e 120 minutos do início do processo.
- vii. as amostras foram secas em estufa por 3 horas a temperatura de 50 °C, após, foram armazenadas em dessecador com sílica gel.

É importante ressaltar que os tecidos permaneceram imersos no meio reacional por tempos diferentes, no entanto, só foram levados à estufa após ter sido retirada a última amostra, ou seja, após 2 horas do início do processo.

*b) 2º método*

No segundo método de tratamento procedeu-se da seguinte forma:

- i. Amostras de tecido de algodão foram encharcadas com a anilina destilada (20 mL utilizados na síntese);

- ii. Os tecidos foram presos nas laterais do 1º béquer, onde foram colocados 300 mL de HCl 1M com o restante da anilina.

A partir deste ponto, o procedimento utilizado foi igual ao 1º método, descrito no item anterior.

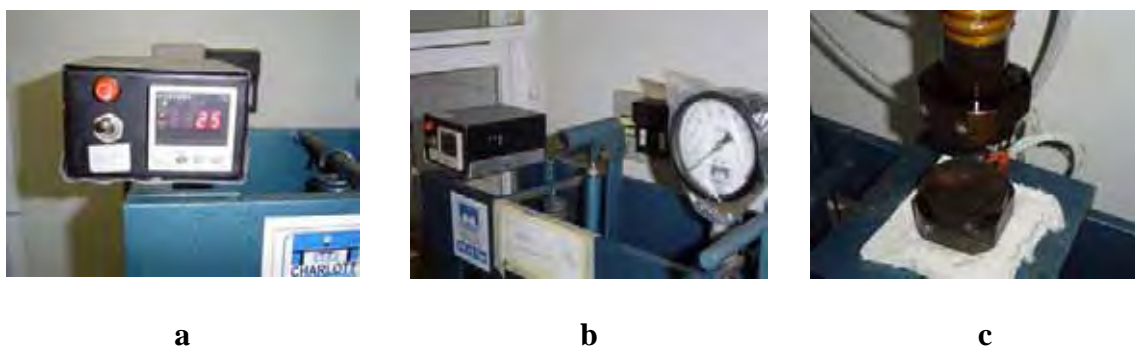
#### *2.4 Produção dos compósitos de borracha natural com tecido de algodão.*

Os compósitos foram obtidos utilizando a técnica de prensagem a quente. A fotografia da prensa de moldagem a quente de amostras é mostrada na Figura 11. O sistema é constituído por uma prensa hidráulica de 20 toneladas com duas placas de aço com resistências de aquecimento, cuja temperatura é mantida constante com o uso de um controlador de temperatura. Foram utilizadas placas de alumínio onde são colocadas as amostras para serem prensadas.



**Figura 11:** Prensa utilizada para a compressão a quente para produção dos compósitos.

O sistema de prensagem de amostras é mostrado em detalhes nas Figuras 12a, 12b e 12c. A Figura 12a mostra o controlador de temperatura. Na Figura 12b é mostrado o manômetro de pressão. Na Figura 12c destacam-se as placas de aço de aquecimento, onde são inseridas as placas de alumínio para acondicionar as amostras a serem prensadas.



**Figura 12:** (a) Controlador de temperatura, (b) marcador de pressão e (c) placas de aquecimento.

Para a produção de compósitos foi utilizado o látex natural e os tecidos de algodão, com e sem tratamento com PANI, utilizando-se o 2º método, descrito na seção 2.3. Para isto, utilizou-se o seguinte procedimento:

- foram produzidos filmes de látex natural utilizando 15 mL de látex colocados em placas de *Petri* com 9,5 cm de diâmetro. O látex foi retirado do frasco com auxílio de uma pipeta e depositado vagarosamente sobre a placa de *Petri* e mantido sob a ação do ultra-som durante 10 minutos, para evitar a formação de bolhas. Os filmes foram mantidos na estufa a temperatura de aproximadamente 60°C, durante aproximadamente 12 horas e armazenados em um dessecador com sílica gel.
- os tecidos com e sem tratamento foram umedecidos com látex para preencher os espaços existentes na trama, em seguida foram levados à estufa onde permaneceram por 1,5 horas a temperatura de aproximadamente 65°C.
- os tecidos foram colocados entre filmes de borracha natural para serem submetidos ao processo de prensagem. Para isto, foram utilizadas as duas placas de alumínio e duas folhas de Kapton. Sobre a placa de alumínio colocou-se a folha de Kapton e em seguida foi colocado o filme de látex, pressionando-o suavemente para eliminar as bolhas de ar. Sobre o filme foi colocado o tecido umedecido com látex; em seguida foi

colocado outro filme de látex, a outra folha de Kapton e a outra placa de alumínio, formando uma estrutura tipo sanduíche.

- os compósitos foram prensados a temperatura de 100°C. Inicialmente foi feita uma pré-prensagem, exercendo uma leve pressão durante um minuto. Posteriormente, o compósito foi prensado durante aproximadamente 10 minutos, aumentando-se somente um pouco a pressão, pois sob alta pressão ocorre a ruptura das fibras. O resfriamento foi feito à temperatura ambiente. O compósito foi armazenado em dessecador com sílica gel.

Todos os compósitos foram obtidos a temperatura de 100°C para evitar o decréscimo da condutividade da PANI. Segundo Job (35), para a temperatura de 130°C a condutividade da PANI decresce até oito ordens de grandeza (de  $10^{-1}$  para  $10^{-9}$  S/cm) em apenas 36 horas devido a evaporação do ácido dopante, enquanto que a temperaturas inferiores (75 e 100°C) a condutividade decresce lentamente, tendendo ao valor da ordem de  $10^{-3}$  S/cm.

## *2.5 Métodos experimentais*

### *2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

Na calorimetria exploratória diferencial (DSC) a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e uma amostra de referência, ambos submetidos ao aquecimento de forma controlada.

Os eventos térmicos que podem ser medidos a partir das curvas de DSC podem ser basicamente as transições de fase de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia (endotérmica ou exotérmica) e dão origem a formação de um pico nas curvas de DSC. Como exemplos de eventos endotérmicos em amostras de polímeros podem-se citar: fusão da parte cristalina do material, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e

reações de redução. Os eventos exotérmicos que podem ser observados em polímeros são: cristalização da parte amorfa, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa e adsorção (62).

As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém, sem variações de entalpia. Assim, essas transições não geram pico nas curvas de DSC, apresentando uma curva no formato de um “ombro”. Um exemplo típico é a transição vítrea (62) em um polímero amorfo (ou vítreo) e semicristalino e sua origem é devido a redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares pela diminuição da temperatura. A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é a temperatura na qual o polímero experimenta a transição de estado no qual apresenta características de uma borracha para o estado rígido (43).

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas com equipamentos da marca NETZSCH, modelo 204. Foram utilizados cadinhos de alumínio com tampa furada no centro, usando a taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  com fluxo de  $25\text{ mL}/\text{min}$  de nitrogênio. O tecido de algodão sem tratamento foi submetido ao aquecimento num intervalo  $-30$  a  $400^{\circ}\text{C}$ , enquanto os filmes de borracha natural e os compósitos BN/tecidos de  $-90$  a  $400^{\circ}\text{C}$ . A quantidade de massa utilizada nas medidas de DSC foi de aproximadamente  $5,0\text{ mg}$  para o tecido, de  $9,0\text{ mg}$  para a borracha natural e de  $2,5\text{ mg}$  para o compósito BN/tecido.

### 2.5.2 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica da análise térmica na qual determina-se a variação de massa da amostra em função da temperatura enquanto a amostra é aquecida sob aquecimento controlado (62).

Em polímeros a curva TG apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material, o efeito de aditivos, a estabilidade térmica oxidativa, o perfil térmico, a cinética de degradação, estudo da decomposição térmica do polímero entre outros. A técnica TG é classificada como uma técnica quantitativa pelo fato de se medir a perda de massa da amostra (63).

Para as análises apresentadas neste trabalho utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH, modelo 209, e as medidas foram realizadas na faixa de temperatura ambiente até 600°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min, em um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio. Nas medidas foram utilizadas aproximadamente 7 mg para os tecidos e 4,5 mg para a borracha natural (BN) e para os compósitos BN/tecidos.

### 2.5.3 *Análise dinâmico-mecânica (DMA)*

A análise dinâmico-mecânica é um dos métodos mais utilizados e de reconhecida eficácia para a determinação das propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos, blendas poliméricas, copolímeros e compósitos. A viscoelasticidade de um material é a propriedade que define o comportamento intermediário entre um sólido e um líquido viscoso. Uma das utilizações mais comuns desta técnica é a determinação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de fusão cristalina de polímeros semicristalinos,  $T_m$ , e transições secundárias. Pode-se também determinar as propriedades de tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez mecânica, módulo de amortecimento; obter dados a cerca do grau de vulcanização (cura) e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas, concentração dos componentes, bem como avaliar o grau de tensões internas congeladas em peças poliméricas moldadas, etc.(62).

Neste tipo de experimento a tensão ou a deformação mecânica é uma função oscilatória e, em geral, senoidal. O princípio da medida envolve a aplicação em um material de uma deformação senoidal, sendo medida a tensão de resposta em função da variação da temperatura ou da frequência. Quando a deformação senoidal coincide em fase com a tensão resposta então o material possui um comportamento elástico ideal. Porém, se deformação senoidal se encontra fora de fase com a tensão resposta, também senoidal, então o material possui um comportamento viscoelástico (63).

O módulo da componente da tensão de resposta em fase com a deformação é denominado módulo de armazenamento ou módulo elástico ( $E'$ ) e o módulo da componente de tensão resposta fora de fase com a deformação é denominado módulo de perda ou dissipação viscosa ( $E''$ ). A razão entre os valores do módulo de perda e o módulo de armazenamento,  $\tan\delta = E''/E'$ , é definida como a tangente de perda ou amortecimento mecânico, isto é, a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo (63).

No ensaio de DMA com compósitos não existe uma regra clara de comportamento quanto ao efeito da adição do reforço nas propriedades dinâmico-mecânicas. Vários fatores podem influenciar o comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos, entre eles, o percentual dos componentes, a morfologia do sistema, a natureza da interface e o grau de adesão. A análise dinâmico-mecânica mostra ser uma ferramenta muito útil para avaliar o efeito das diversas variáveis no comportamento do compósito (1).

Foram feitas análises dinâmico-mecânicas das amostras da borracha natural e dos compósitos de borracha natural reforçados com tecidos de algodão, com e sem tratamento com PANI, utilizando-se o 2º método. Utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH modelo DMA 242C, na faixa de temperatura de -110 a 160°C, com taxa de aquecimento de 5°C/minuto.



#### 2.5.4 Ensaio de tração

Valores de propriedades mecânicas, tais como, resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros podem servir como base de comparação do desempenho mecânico de diversos polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero com reforços, cargas, aditivos, plastificantes, etc. Estes valores são obtidos através de ensaios de solitação mecânica sob tração, flexão e compressão como curvas de tensão *versus* deformação. Os ensaios são realizados sob condições controladas através da aplicação da deformação com velocidade constante (62).

Nos ensaios de tração o corpo de prova é fixado em dispositivos chamados de garras que estão acopladas a duas travessas da máquina de ensaio, uma fixa e a outra móvel. A tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga acoplada a travessa fixa (62).

As propriedades mecânicas da borracha natural e dos compósitos de borracha natural com tecidos de algodão, com e sem tratamento com PANI, foram avaliadas utilizando ensaios de tração com equipamento da EMIC, modelo D2000. As amostras foram cortadas com largura de aproximadamente 8,5 mm enquanto que a espessura das amostras é de 1,4 mm aproximadamente. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 500 mm por minuto em temperatura ambiente.

#### 2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O desenvolvimento da microscopia eletrônica teve como principal desafio conseguir ultrapassar a barreira da resolução imposta pela luz visível. Diferentemente do microscópio óptico, que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons, obtendo-se imagens com uma ampliação muito maior. Outra vantagem da microscopia eletrônica é a obtenção de imagens com grande profundidade de foco, o que significa obter

diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco, além de produzir imagens tridimensionais (62).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações detalhadas de uma amostra com ampliação de até 300.000 vezes. A imagem é formada através da incidência de um feixe de elétrons gerado em um canhão focalizado sobre a amostra, que varre uma pequena região da mesma, sob vácuo. A resolução obtida corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidentes, que pode variar de acordo com o equipamento utilizado na análise. Um fator relevante é a condição de calibração do equipamento, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo (64).

Os tecidos de algodão, com e sem tratamento, foram observados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS modelo DSM 960. As amostras foram colocadas sobre suporte de alumínio e fixadas nas bordas com tinta prata. Sobre as amostras foi depositada uma camada de ouro.

#### *2.5.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, que ocorre em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação (62).

As moléculas estocam energia não somente devido à translação da molécula em si, mas também devido a movimentação de seus elétrons, a vibração de seus átomos e sua rotação. Portanto, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também às transições provenientes de vibrações e rotações, sendo que, as energias de transições eletrônicas são da ordem de 1 eV, de vibrações moleculares da ordem de  $10^{-2}$  eV e de rotação, algo em torno de  $10^{-5}$  eV (65, 66, 67).

As vibrações moleculares resultam em alterações do momento de dipolo da molécula, em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações podem-se

induzir transições entre os níveis vibracionais. Isto é feito com a incidência de radiação eletromagnética com energia adequada, ou seja, energia da ordem daquela das vibrações moleculares, sendo que as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Quando a energia da radiação incidente está em ressonância com a energia de vibração de uma determinada ligação química da molécula, a radiação incidente é absorvida por esta ligação (66,67).

A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas: o IR longínquo ou afastado (FIR), na região de 10 a  $400\text{ cm}^{-1}$ ; o IR médio (MIR), na região de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , e; o IR próximo (NIR), na região de 4000 a  $12820\text{ cm}^{-1}$ . A maior parte dos estudos de IR referem-se à região média (MIR), conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais que ocorrem as transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental e o primeiro nível vibracional excitado (62).

Existem modos diferentes de obtenção de espectros IR e os mais utilizados para estudo de polímeros são: transmissão ou absorção, refletância total atenuada (ATR), refletância difusa (DRIFTS), fotoacústica no infravermelho (PAS) refletância especular e microscopia no infravermelho (62).

A obtenção de espectro IR por transmissão é o modo mais utilizado, podendo ser aplicado em amostras sólidas, líquidas, gasosas e polímeros, apresentando um espectro com alta razão sinal/ruído. As amostras, como no caso de polímeros na forma de pó, podem ser trituradas e preparadas na forma de pastilha de KBr, suspensão em óleo mineral ou Fluorolube, por se tratarem de matrizes inertes (62).

As fibras de algodão, com e sem tratamento com PANI, foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho num espectrômetro marca Bruker TGA-IR na região entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se pastilhas de KBr. Para produção das pastilhas foi necessário

cortar os tecidos em pedaços bem pequenos utilizando-se uma tesoura, em seguida misturá-los ao KBr e prensá-los utilizando um pastilhador.

### *2.5.7 Medidas de condutividade elétrica*

A condutividade elétrica de volume dos tecidos de algodão tratados (métodos descritos na seção 2.3) e dos compósitos com os tecidos tratados foi medida utilizando o método de dois eletrodos, conforme apresentado a seguir.

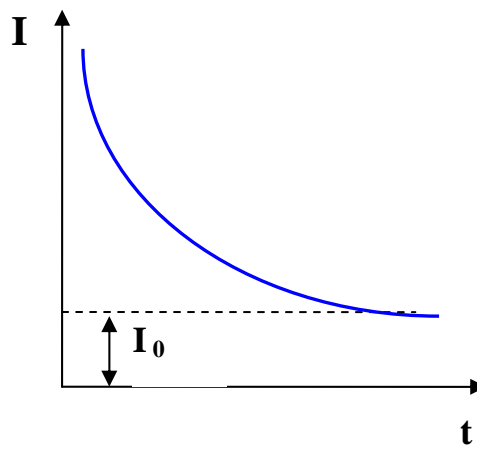
#### *2.5.7.1 Método de dois eletrodos*

Neste método, a amostra na forma de um filme é colocada entre dois contatos elétricos (eletrodos) e uma diferença de potencial elétrico  $dc$  é aplicada aos contatos metálicos. A corrente elétrica através da amostra, em circuito fechado, é medida com um eletrômetro. Foi usada uma fonte programável que fornece uma tensão  $dc$  até 110 Volts e um eletrômetro para medir a corrente. Na Figura 13 mostra-se a fotografia do equipamento utilizado para determinar a condutividade elétrica de volume das amostras.



**Figura 13:** Fotografia do equipamento utilizado para determinar a condutividade elétrica de volume das amostras.

Em materiais isolantes elétricos quando se aplica uma tensão elétrica,  $V$ , no instante inicial a corrente atinge um valor elevado, como ilustrado na Figura 14, e depois decai no tempo até um valor estacionário igual a  $V/R$ , onde  $R$  é a resistência elétrica da amostra. A corrente elétrica inicial é devida aos processos de relaxação dielétrica do material que se superpõem à corrente de condução. Dependendo da amostra, muitas vezes a corrente leva várias horas para atingir o valor estacionário (26).



**Figura 14:** Variação da corrente em função do tempo.  $I_0$  é a corrente ôhmica de condução.

A partir da corrente ôhmica a condutividade,  $\sigma$ , é calculada a partir da lei de Ohm:

$$\sigma = \frac{J_c}{E}$$

onde  $J_c$  é a densidade de corrente e  $E$  o campo elétrico. Se a espessura da amostra for  $L$ , o

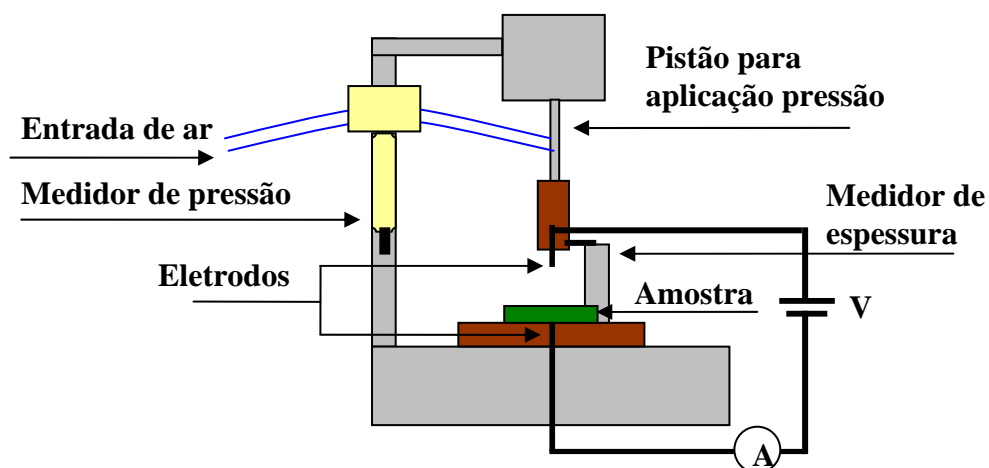
campo elétrico é  $E = \frac{V}{L}$ , a condutividade é dada por:

$$\sigma = \frac{I_0 L}{AV}$$

onde  $A$  é a área da amostra.

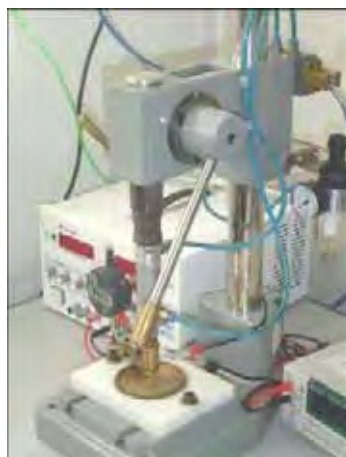
### 2.5.7.2 Medidas de condutividade em função da pressão.

Na Figura 15 é apresentado o diagrama esquemático do equipamento para realizar as medidas de condutividade elétrica em função da pressão.



**Figura 15:** Esquema do equipamento utilizado para medir a condutividade de volume da amostra em função da pressão.

Para efetuar as medidas de condutividade elétrica em função da pressão utilizou-se o equipamento ilustrado na Figura 16, que possui um atuador pneumático para exercer a pressão sobre as amostras. O equipamento utiliza um sistema de controle de pressão permitindo a sua variação de zero até 11 Bar, a qual pode ser mantida constante (método estático) ou variada continuamente (método dinâmico). Usou-se um filtro de ar e um manômetro analógico da ARPRES para medir a pressão, como é mostrado na Figura 16a. A medida da pressão é feita diretamente através da leitura do manômetro uma vez que para aplicar a força na amostra se utilizou uma placa metálica com um diâmetro igual ao diâmetro do pistão pneumático. A medida da espessura da amostra que varia com a pressão aplicada é feita utilizando o micrômetro mostrado na Figura 16c.

**a****b****c**

**Figura 16:** Fotografia (a) da vista lateral do equipamento, (b) detalhe do controle de pressão e (c) espessura.

### **CAPÍTULO III – Caracterização dos tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI.**

---

Neste capítulo será apresentada a caracterização dos tecidos de algodão, sem tratamento e tratados com PANI, utilizando-se os métodos de tratamento descritos na *seção 2.3*. Para isto, serão utilizadas as técnicas de análise térmica (DSC e TG), estrutural (FTIR), morfológica (MEV) e medidas de condução elétrica.

Segundo Job (35), o uso de material têxtil como substrato na formação de compósitos condutores já é conhecido na literatura, no entanto, há problemas a serem solucionados, tais como: a adesão, a obtenção de alta condutividade elétrica, o tingimento individual de cada fibra que compõe o tecido e outros. Assim, são necessárias novas técnicas de preparação destes materiais para melhorar a sua qualidade.

Na Figura 17 mostra-se a fotografia do tecido de algodão após ter sido submetido ao *1º método* de tratamento (descrito na *seção 2.3*). Esta amostra foi retirada do meio reacional após permanecer imersa por 20 minutos. O tecido apresenta uma coloração verde escuro, devido à presença da PANI no estado condutor, no entanto, é possível observar que não ocorre uma deposição uniforme do polímero, visto que algumas regiões apresentam coloração mais escura (com maior deposição) e outras mais claras (com menor deposição).



**Figura 17:** Fotografia do tecido de algodão após tratamento com PANI utilizando o *1º método*.



Como pode ser observado na Figura 17, utilizando-se o *1º método* não foi possível conseguir um tingimento uniforme das fibras que compõem o tecido. Devido a este fato, utilizou-se o *2º método* de tratamento com o objetivo de minimizar este problema.

Na Figura 18 temos a fotografia do tecido de algodão após ter sido submetido ao *2º método* (também descrito a *seção 2.3*). O tecido apresenta cor verde escura intensa com um aspecto de coloração muito uniforme.



**Figura 18:** Fotografia do tecido de algodão após tratamento com PANI utilizando o *2º método*.

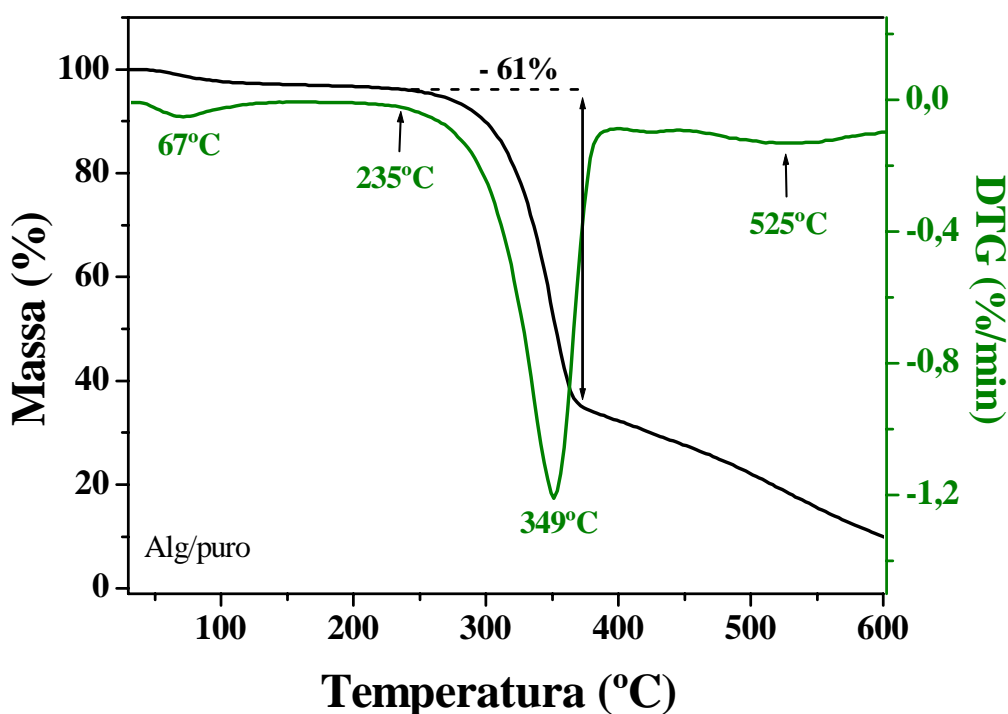
Como o *2º método* de tratamento nos pareceu muito mais promissor, o tecido de algodão que foi submetido ao *1º método* de tratamento foi caracterizado apenas do ponto de vista de medidas de condutividade elétrica de volume.

### 3.1 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de verificar os efeitos do tratamento com PANI na estabilidade térmica e no processo de decomposição térmica das fibras que compõem os tecidos.

### 3.1.1 Tecido de algodão sem tratamento.

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos com a análise termogravimétrica e a curva DTG do tecido de algodão sem tratamento. Observa-se que até 115°C ocorre uma perda de massa da ordem de 5% devido à evaporação da água, sem nenhuma perda significativa de massa até atingir 235°C. Após esta temperatura a degradação térmica ocorre em apenas duas etapas. Como pode ser observado na curva de TG, na primeira etapa ocorre uma perda de massa de 61% entre 230 e 360°C, o que fica mais evidente na curva de DTG que mostra um pico em 349°C. Nesta faixa de temperatura ocorre a decomposição da hemicelulose e da celulose (entre 230 e 360°C). Na segunda etapa, a partir de 360°C ocorre a decomposição da lignina de forma gradual. A ordem crescente de degradação dos constituintes é hemicelulose, celulose e lignina, em acordo com os resultados descritos na literatura (16,68,69).

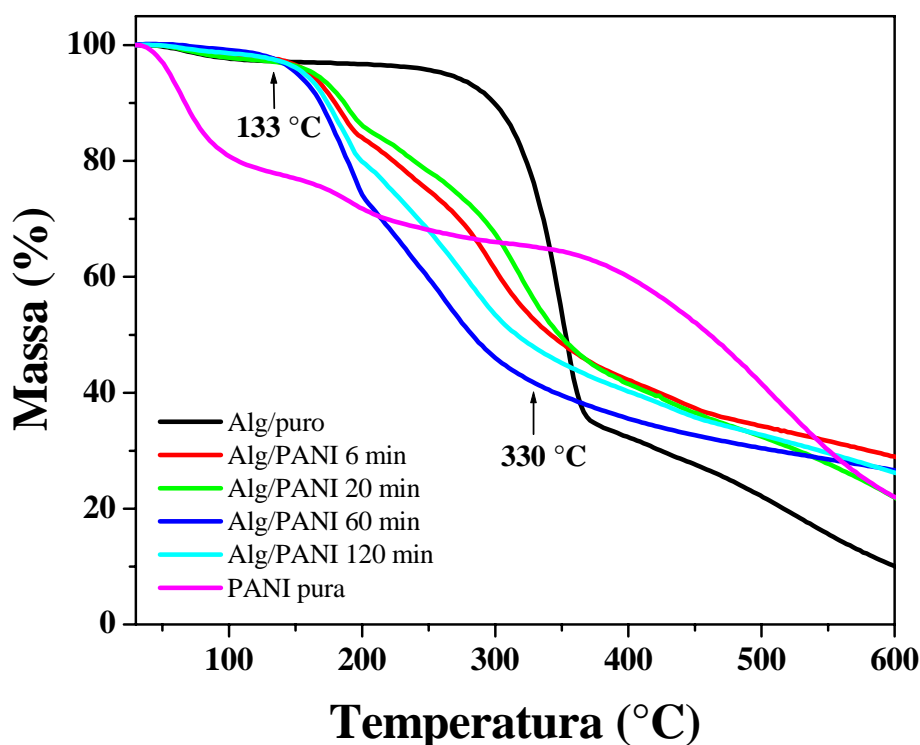


*Figura 19: Curvas de TG e DTG do tecido de algodão sem tratamento.*

### 3.1.2 Tecido de algodão tratado com PANI utilizando-se o 2º método.

Na Figura 20 mostra-se os resultados da análise termogravimétrica das fibras do tecido de algodão tratado e sem tratamento com a PANI utilizando-se o 2º método, descrito na seção 2.3, também é mostrada a curva de TG do pó da PANI dopada com HCl (PANI pura).

Observa-se que as curvas de TG das amostras dos tecidos tratados com PANI apresentam um comportamento intermediário, entre o tecido sem tratamento e a PANI pura. As amostras dos tecidos tratados com PANI apresentam processos de degradação semelhantes, com perda de massa de aproximadamente 2% até 133°C, provavelmente devido à evaporação da água. A partir desta temperatura a perda de massa ocorre em duas etapas sucessivas e mais acentuadas até 330°C com a perda de massa de 50 a 60%. A partir de 330°C o processo de perda de massa torna-se mais lento.



**Figura 20:** Curvas de TG do tecido de algodão sem tratamento e tratado com PANI durante 6, 20, 60 e 120 minutos e da PANI pura.

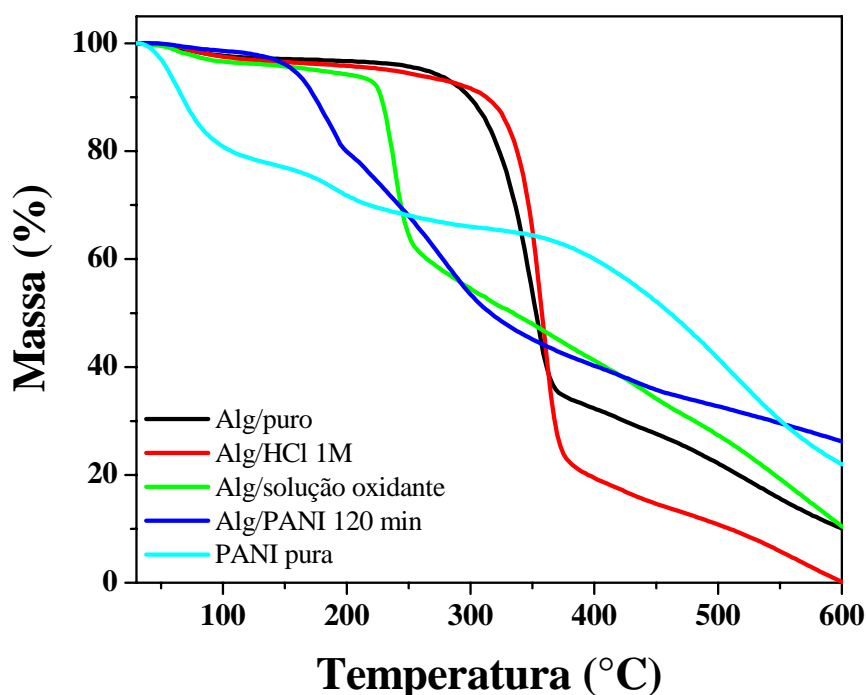
Segundo a literatura a perda de massa em medidas de TG para o polímero PANI ocorre em três etapas (70,71,72). A primeira perda de massa ocorre em torno de 100°C, devido à evaporação de água existente na PANI. O segundo estágio é observado entre 110 e 300°C, devido à eliminação do dopante da estrutura polimérica e de fragmentos da PANI de baixo peso molecular. A perda de massa observada a temperatura mais elevada corresponde à degradação e decomposição da cadeia polimérica principal da PANI.

Comparando as curvas de TG da PANI pura com os tecidos tratados com PANI admite-se que a perda de massa entre 133 e 330°C se deve à remoção do dopante da estrutura polimérica, seguida pelo processo de decomposição dos componentes das fibras (celulose, hemicelulose e lignina). Após atingir a temperatura de 330°C ocorre à degradação e a decomposição do polímero, resultando em uma massa residual no cadinho de medida.

Se comparado ao algodão sem tratamento o processo de degradação térmica das fibras de algodão tratado parece ter sido acelerado devido ao tratamento com PANI, visto que ocorre perda de massa a temperaturas bem inferiores. No entanto, há outras possibilidades, por exemplo, a de ter ocorrido hidrólise ácida. Com o objetivo de esclarecer estas dúvidas, amostras de tecido de algodão foram imersas em HCl 1M, e em solução oxidante de persulfato de amônio dissolvido em HCl 1M, nas mesmas proporções utilizadas para a realização da síntese da PANI. As amostras permaneceram imersas durante 120 minutos, foram secas em estufa por 3 horas a 60°C e posteriormente foram armazenadas em um dessecador com sílica gel.

Na Figura 21 são apresentados os resultados obtidos com a análise termogravimétrica das fibras do tecido de algodão sem tratamento (Alg/puro), tratado com PANI utilizando-se o 2º método durante 120 minutos (Alg/PANI), submetido ao HCl 1M (Alg/HCl 1M), a solução oxidante (Alg/solução oxidante), e também da PANI pura. Na figura observa-se que o tecido de algodão submetido ao HCl 1M apresenta um processo de degradação térmica muito

semelhante ao do algodão puro, no entanto, ao atingir 370°C aproximadamente, a perda de massa do algodão puro é de 61%, enquanto que para o Alg/HCl a perda de massa é de 77%, o que se deve provavelmente a evaporação do HCl e a degradação dos componentes da fibra, que ocorrem quase que simultaneamente. O tecido de algodão submetido à solução oxidante apresenta-se menos estável termicamente, com perda de massa bastante acentuada entre 220 e 248°C, temperaturas bem inferiores se comparado ao algodão sem tratamento, provavelmente, a solução oxidante é o principal fator que causa a degradação das fibras de algodão. Ambas as amostras, submetidas ao HCl e solução oxidante, apresentam processo de degradação térmica bem diferente da PANI pura.



**Figura 21:** Curvas de TG do tecido de algodão sem tratamento, imerso em HCl 1M, em solução oxidante, tratado com PANI e da PANI pura.

Comparando os resultados obtidos com a análise térmica da PANI pura e dos tecidos tratados com PANI observa-se uma grande semelhança em seus processos de degradação térmica. Este fato ocorre devido a grande quantidade de PANI presente nas fibras de algodão

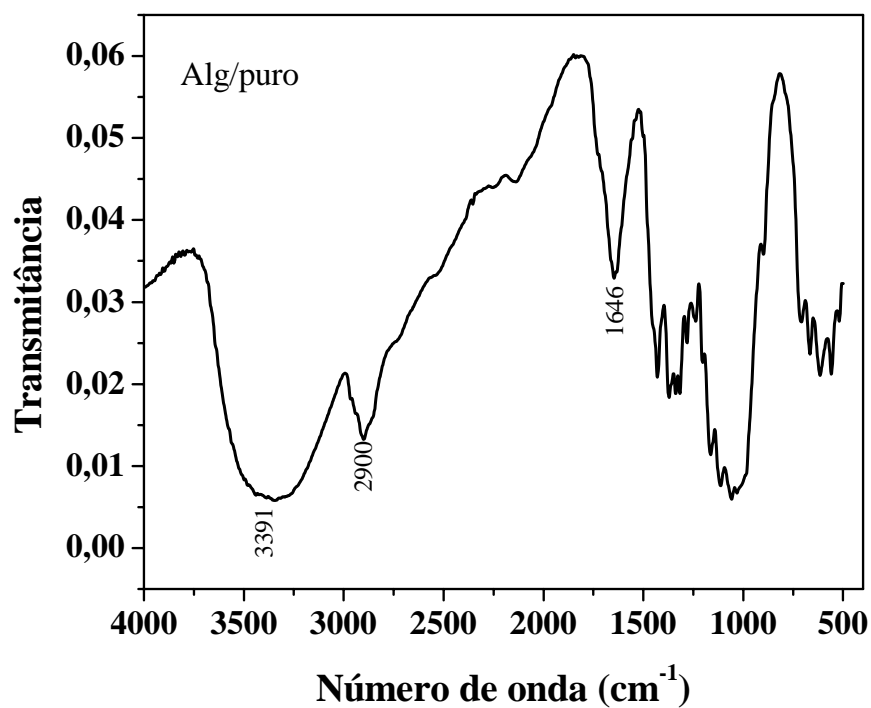
que, portanto, apresentam um processo de degradação térmica bem diferente das fibras de algodão puro. O processo de degradação térmica das fibras de algodão não parece ter sido acelerado devido ao tratamento com PANI, havendo apenas a presença significativa da PANI, o que também pode ser constatado pela maior quantidade de massa residual ao se atingir a temperatura de 600°C, aproximadamente a mesma quantidade observada para a PANI pura.

### *3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

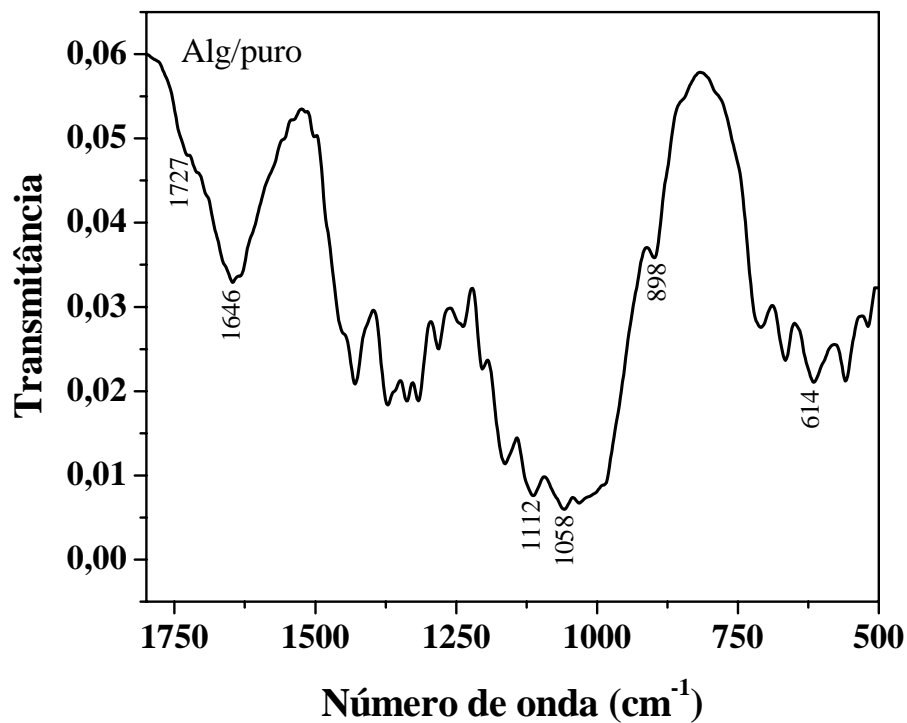
Os espectros de FTIR foram obtidos com o objetivo de caracterizar as fibras que compõem os tecidos de algodão sem tratamento e para constatar a presença da PANI no estado dopado nas fibras do algodão tratado.

#### *3.2.1 Tecido de algodão sem tratamento.*

Na Figura 22 é apresentado o espectro de absorção de FTIR das fibras de algodão sem tratamento e na Figura 23 é mostrada a ampliação do espectro na região entre 1800 e 500  $\text{cm}^{-1}$  para facilitar a visualização das bandas de absorção. A origem das principais absorções do espectro FTIR apresentadas nas Figuras 22 e 23 são descritas na Tabela 3.



*Figura 22: Espectro de FTIR das fibras de algodão sem tratamento.*



*Figura 23: Ampliação dos espectros de FTIR na região de 1800 a 500 cm<sup>-1</sup> das fibras de algodão sem tratamento.*

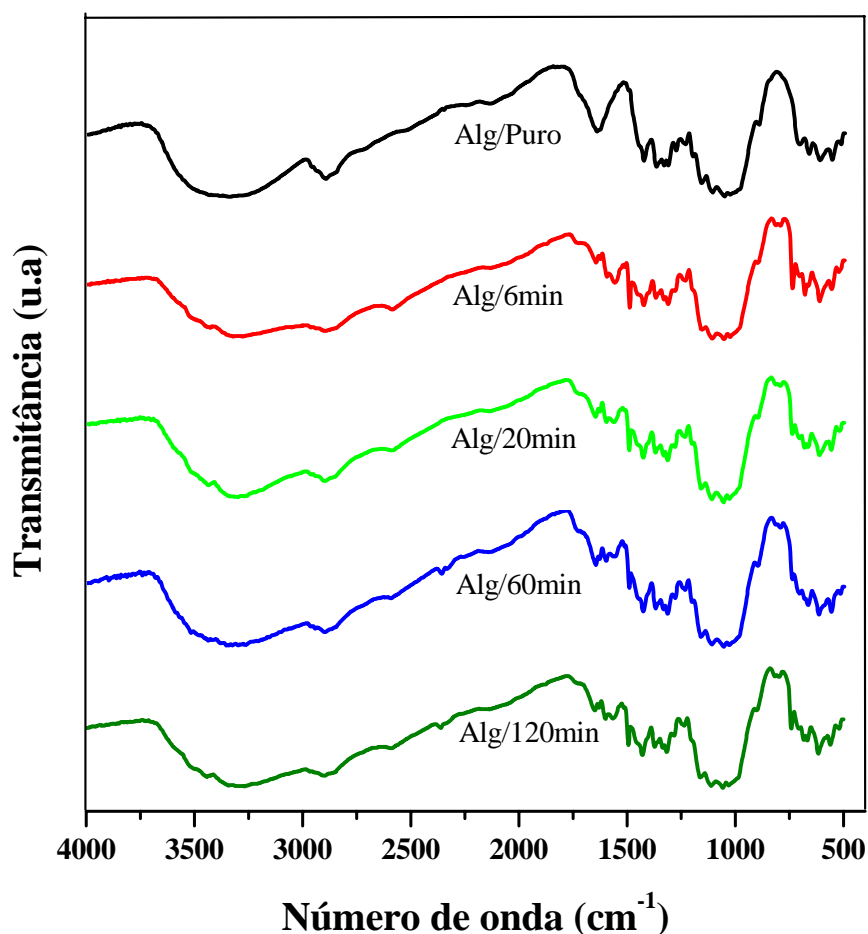
**Tabela 3:** Absorções de fibras de algodão.

<b>Numero de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3440-3390	Banda larga de deformação axial de O-H.
2907	Deformação axial do grupo alifático CH.
1715-1730	Deformação axial de C=O não conjugado e C-O-C não conjugado em anel de 6 átomos.
1646	Deformação axial das ligações C=C do anel aromático ou deformações C-H.
1112	Deformação axial no plano referente a ligação C-H.
1085-1030	Deformação axial de ligação C-O.
900-600	Deformação axial fora do plano referente as ligações C-H.

### 3.2.2 Tecido de algodão tratado com PANI.

Na Figura 24 são apresentados os espectros de FTIR das fibras dos tecidos de algodão tratados com PANI utilizando-se o 2º método, descrito na seção 2.3. O espectro do algodão sem tratamento é apresentado novamente nas figuras para facilitar a análise comparativa dos resultados. Os espectros das fibras de algodão sem tratamento e tratadas são muito semelhantes na região de 4000 a 1700 cm<sup>-1</sup>. Na faixa de 1700 e 400 cm<sup>-1</sup> são observadas novas absorções nos espectros do algodão tratado com PANI, as quais não existem no algodão sem tratamento.

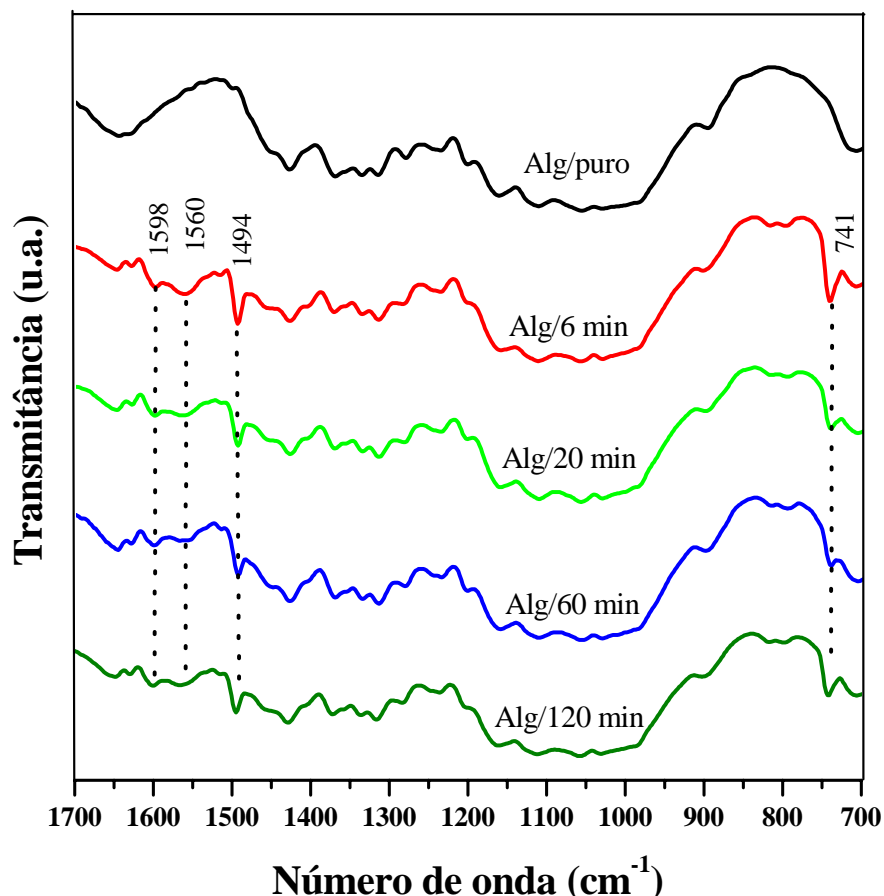




**Figura 24:** Espectros de FTIR de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  de fibras de algodão, sem tratamento e tratadas com PANI durante 6, 20, 60 e 120 minutos.

Para melhor visualização, é apresentada na Figura 25 a ampliação na região do espectro entre 1700 e 700  $\text{cm}^{-1}$  onde se encontram absorções que diferenciam os espectros das fibras do tecido com e sem tratamento com a PANI. As amostras tratadas com PANI apresentam absorção em 1598  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que o mesmo não se observa no espectro da amostra de algodão sem tratamento, o que pode identificar a presença de vibrações de estiramento do anel C–C devido a presença da PANI (73). Outras bandas que são características da PANI no estado de sal de esmeraldina podem ser observadas, como a absorção em 1560  $\text{cm}^{-1}$ , que ocorre principalmente devido ao estiramento C = N e C = C da unidade quinóide, e em 1494  $\text{cm}^{-1}$ , onde ocorre uma absorção que talvez possa ser atribuída

ao estiramento do anel aromático C–C da unidade benzenóide, visto que tal absorção é comumente observada em espectros de PANI entre  $1475$  e  $1491\text{cm}^{-1}$  (74,75,76).

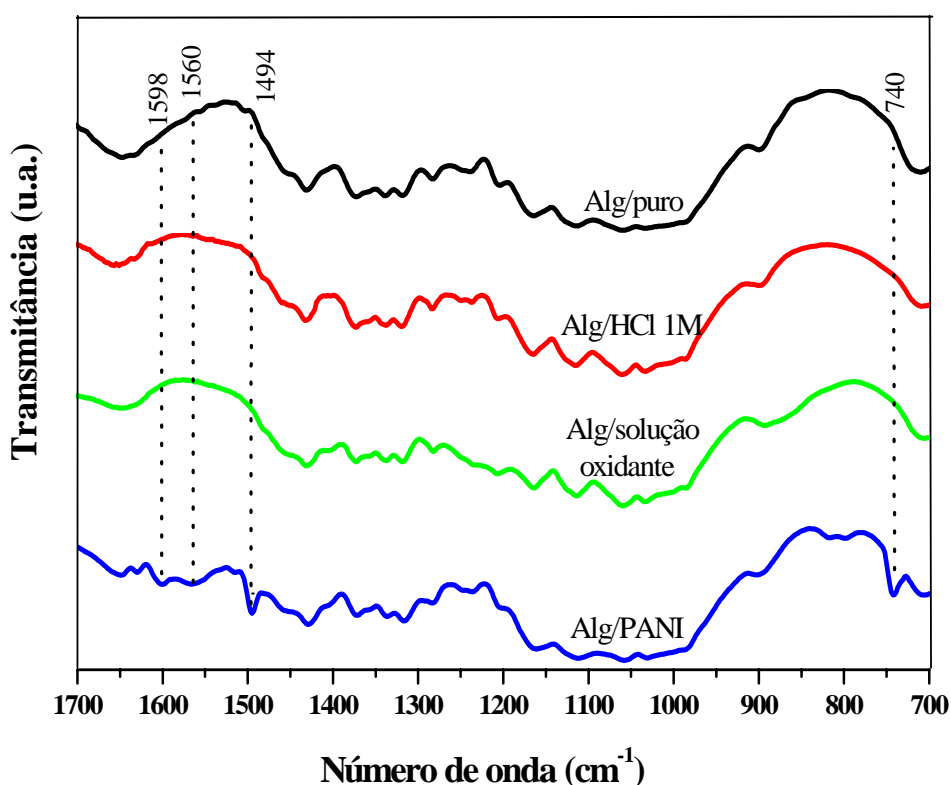


**Figura 25:** Ampliação dos espectros de FTIR, de  $1700\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , de fibras de algodão sem tratamento e tratadas com PANI durante 6, 20, 60 e 120 minutos.

Devido à presença de bandas características da PANI nos espectros do tecido tratado pode-se concluir que houve a formação da PANI no estado de sal de esmeraldina nas fibras do algodão. Destaca-se ainda o fato de que tais bandas foram observadas em todas as amostras tratadas, independente do tempo de tratamento (6, 20, 60 ou 120 minutos). A Figura 25 mostra também a presença de uma banda em  $741\text{cm}^{-1}$  em todas as amostras do tecido tratado. Esta banda de absorção não é observada no espectro das fibras do algodão sem tratamento, supõe-se que ela seja devido a ligações C–H presentes na PANI. No entanto, há a

possibilidade desta banda não ser atribuída a presença da PANI, pelo fato das amostras terem sido submetidas ao HCl 1M ou a solução oxidante (HCl 1M + persulfato de amônio) durante o processo da síntese da PANI. Com o objetivo de sanar estas dúvidas, foram obtidos espectros das amostras de tecido de algodão imersas em HCl 1M e em solução oxidante, ambas produzidas para realização das medidas de TG (seção 3.1.2).

Na Figura 26 são apresentados novamente os espectros do algodão sem tratamento e tratado durante 120 minutos para compará-los com os espectros do algodão submetido ao HCl 1M e a solução oxidante. Observou-se que os espectros do algodão submetido ao HCl 1M e a solução oxidante não apresentam bandas além daquelas já detectadas no algodão sem tratamento. As bandas em 1598, 1560, 1494 e 740  $\text{cm}^{-1}$  só são observadas no espectro da amostra que foi submetida à síntese da PANI, logo, estas absorções se devem a presença do polímero nas fibras.



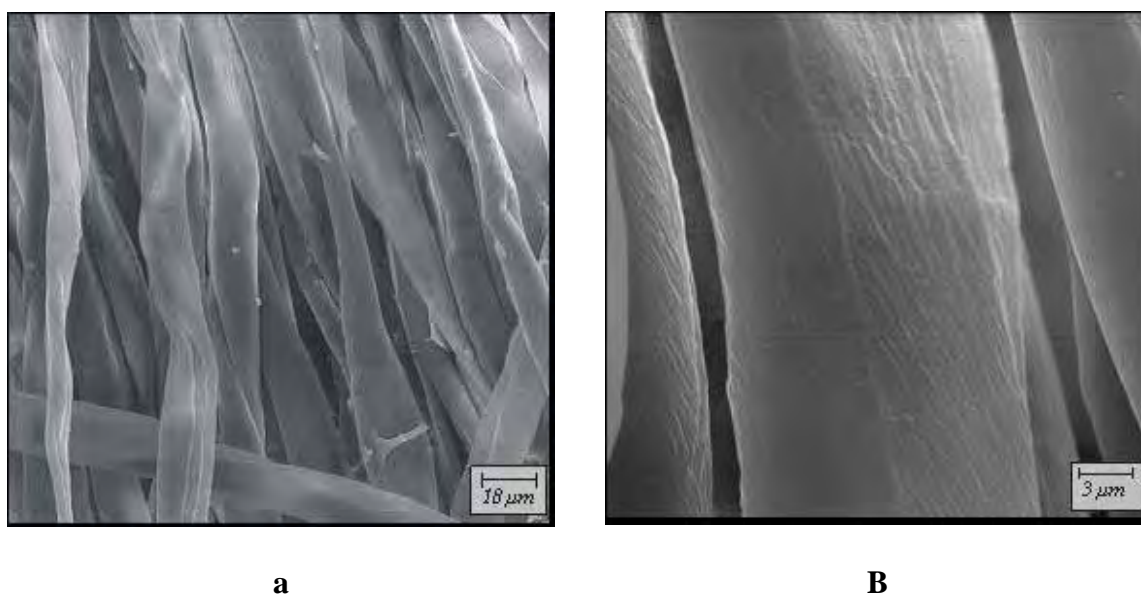
**Figura 26:** Espectros de FTIR de 1700-700  $\text{cm}^{-1}$ , do algodão sem tratamento, imerso em HCl 1M, em solução oxidante e tratado com PANI.

### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é bastante útil no estudo e caracterização de materiais devido à boa profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies irregulares.

#### 3.3.1 Tecido de algodão sem tratamento.

As Figuras 27a e 27b mostram as imagens de MEV obtidas das fibras de algodão retiradas dos tecidos sem tratamento com ampliações de 500x e 3000x, respectivamente. Observa-se uma morfologia fibrilar característica do algodão, seguindo a mesma orientação, aparência lisa e com espessuras praticamente uniformes.

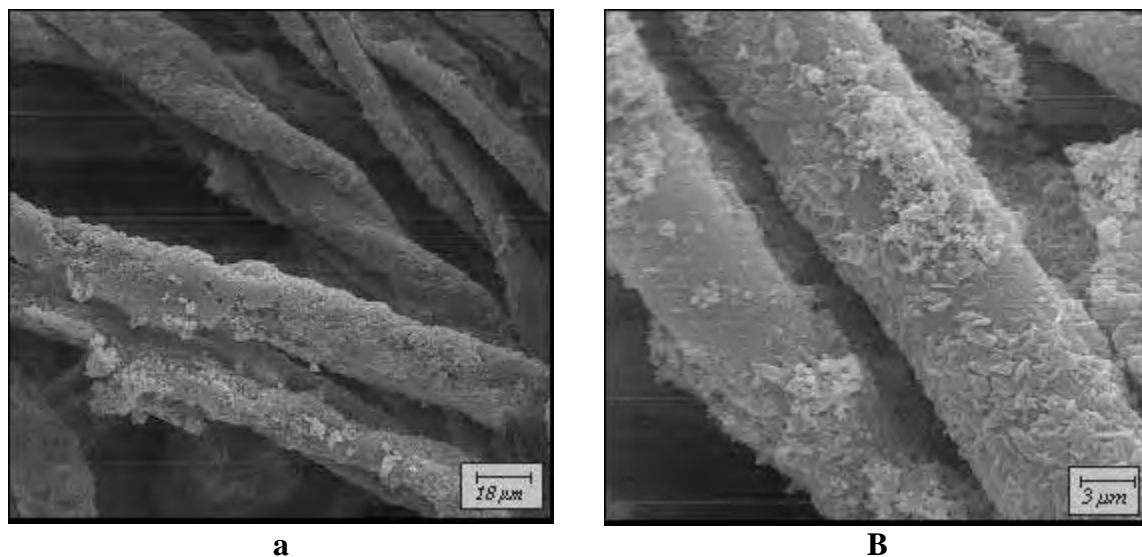


**Figura 27:** Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão sem tratamento, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.

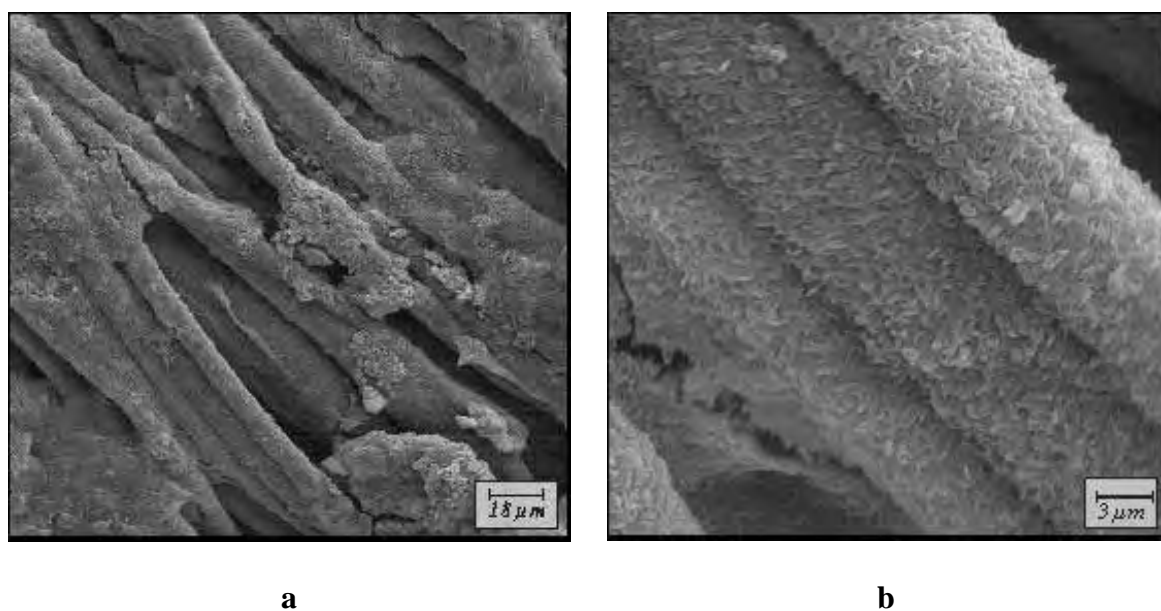
#### 3.3.2 Tecido de algodão tratado com PANI

Nas Figuras 28, 29, 30 e 31 são mostradas as imagens obtidas por MEV das fibras de algodão dos tecidos tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos, utilizando-se o 2º

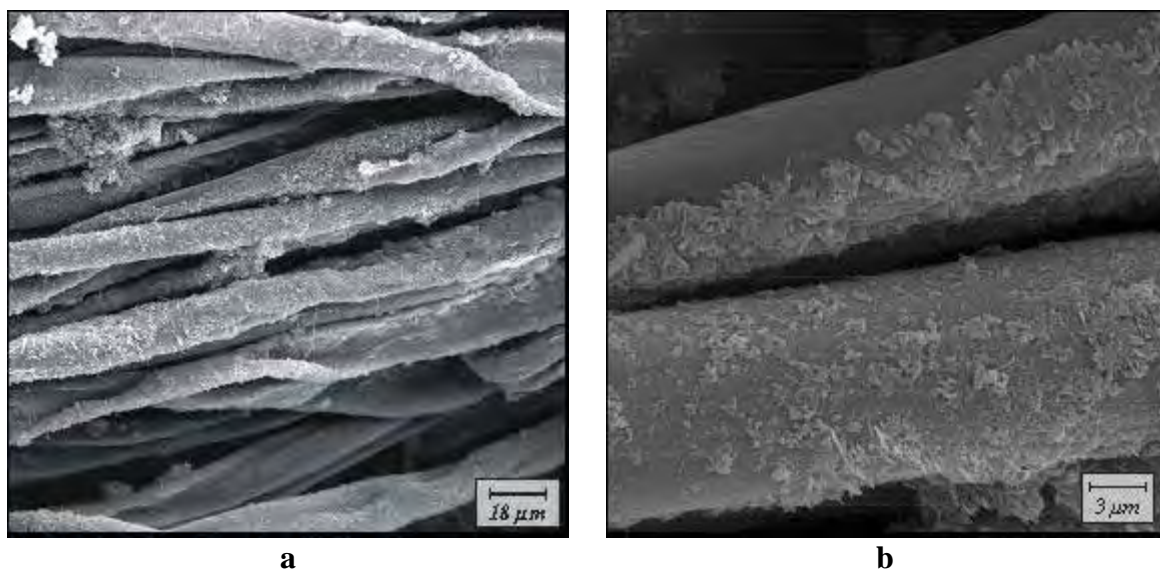
*método.* São apresentadas imagens das amostras com ampliações de 500x e 3000x, sendo possível observar a deposição da PANI sobre as fibras do algodão.



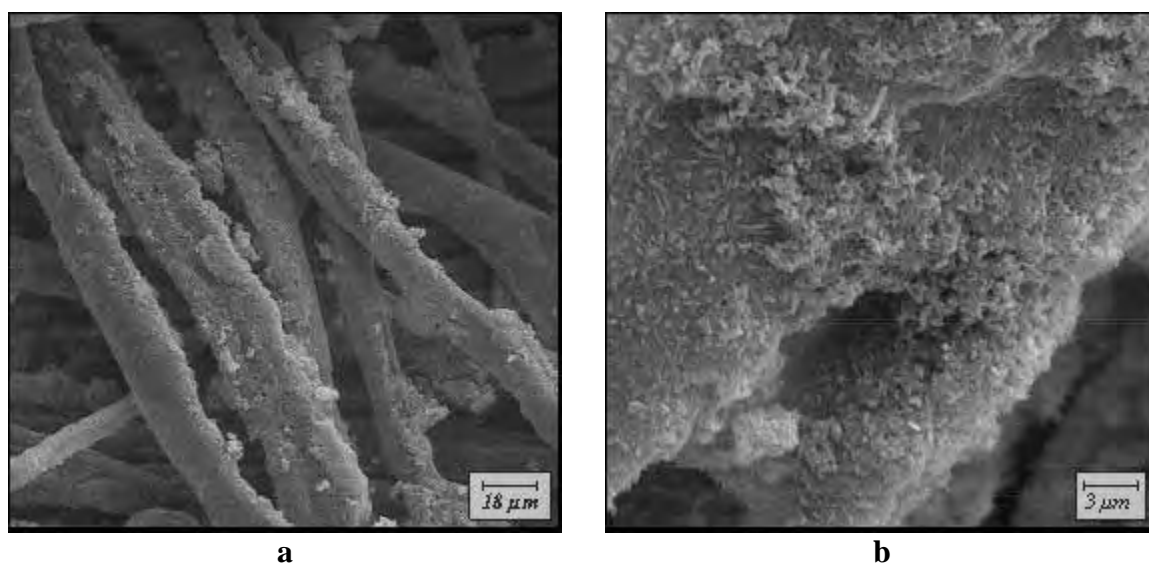
**Figura 28:** *Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 6 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.*



**Figura 29:** *Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 20 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.*



**Figura 30:** *Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 60 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.*



**Figura 31:** *Imagens obtidas por MEV das fibras de algodão tratadas com PANI por 120 minutos, com ampliação de (a) 500x e (b) 3000x.*

Nas Figuras 28, 29, 30 e 31 é possível observar a deposição da PANI em todas as amostras tratadas, pois não se observa o mesmo aspecto liso das fibras sem tratamento e sim uma morfologia granular.

### 3.4 Condutividade elétrica

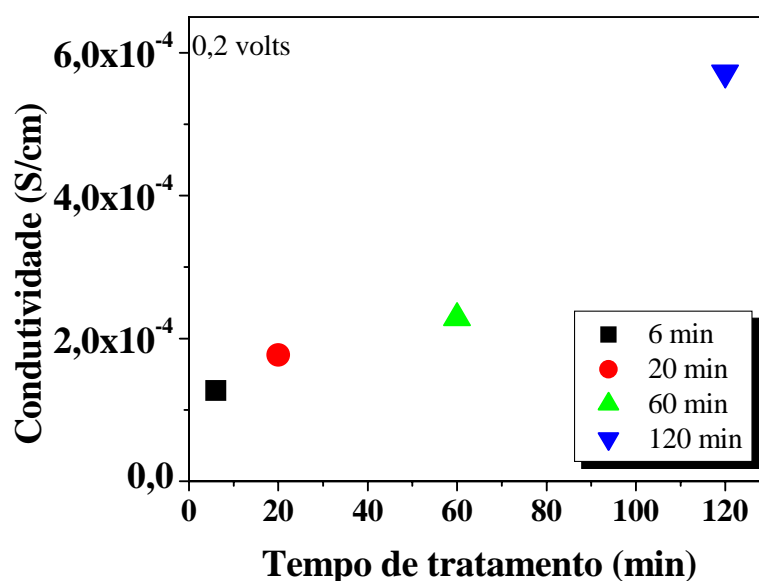
Inicialmente, os tecidos de algodão foram submetidos ao *1º método* de tratamento, que se encontra descrito na *seção 2.3*. Como mostrado na Figura 17 estes tecidos não apresentavam boa uniformidade na deposição do polímero. Medidas de condutividade elétrica foram realizadas com estas amostras as quais serão apresentadas a seguir. No entanto, as amostras obtidas utilizando-se o *2º método*, também descrito na *seção 2.3*, apresentaram melhores resultados proporcionando valores maiores de condutividade elétrica.

Para as medidas de condutividade foi utilizado o sistema de dois eletrodos, sistema descrito na *seção 2.5.7.1*. O tecido condutor foi colocado entre dois contatos elétricos (eletrodos) e um potencial elétrico de 0,2 volts foi aplicado nos contatos metálicos e a corrente elétrica no circuito fechado foi medida pelo eletrômetro após aproximadamente dois minutos da aplicação da tensão. Para a caracterização dos tecidos condutores em função da pressão utilizou-se o sistema pneumático de controle de pressão, através do qual foi exercida uma determinada pressão sobre a amostra medindo-se a corrente elétrica e a espessura da amostra. A descrição do equipamento utilizado para a realização destas medidas é mostrada na *seção 2.5.7.2*. Foram realizadas medidas de condutividade elétrica dos tecidos tratados em função do tempo de tratamento, ou seja, 6, 20, 60 e 120 minutos, para se medir a condutividade em função do tempo de permanência no meio reacional da SQC.

#### 3.4.1. Condutividade elétrica em função do tempo de tratamento para os tecidos de algodão tratados com PANI utilizando-se o *1º método*.

Na Figura 32 mostra-se que o maior valor de condutividade foi obtido com a amostra que foi submetida a 120 minutos de tratamento, embora todas as amostras tenham atingido um valor de condutividade da mesma ordem de grandeza, de  $10^{-4}$  S/cm. As amostras apresentaram uma condutividade elétrica muito mais elevada se comparada ao algodão sem tratamento, que

é da ordem de  $10^{-10}$  S/cm (15) e apresentaram valores de condutividade da ordem de  $10^{-4}$  S/cm mesmo quando tratados pelo tempo de 6 minutos. Esperava-se que a amostra tratada por 6 minutos apresentasse um valor de condutividade bem inferior às demais (tratadas por 20, 60 e 120 minutos), no entanto, a diferença é muito pequena. Isto pode ser explicado pelo fato de que os tecidos foram levados simultaneamente à estufa depois que a última amostra foi retirada do meio reacional (após 120 minutos), ou seja, as amostras retiradas do meio reacional após 6, 20 e 60 minutos permaneceram encharcadas de HCl e oxidante, o que pode ter permitido que a polimerização continuasse ocorrendo dentro das fibras do algodão. Caso as amostras tratadas por 6, 20 e 60 minutos tivessem sido levadas a estufa logo após terem sido retiradas do meio reacional, a exposição a uma temperatura mais elevada poderia ter provocado a evaporação de parte do HCl presente nas fibras, interrompendo assim, o processo de polimerização.



**Figura 32:** Condutividade elétrica dos tecidos de algodão tratados com PANI, utilizando-se o 1º método.

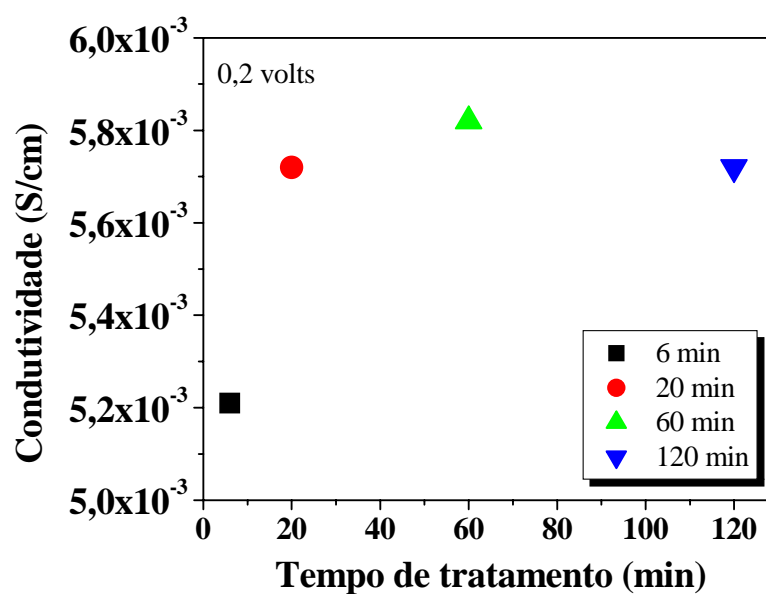
Ressalta-se que com o 1º método não se obtém amostras com deposição uniforme da PANI e as medidas de condutividade serão úteis para comparar os resultados obtidos com os



tecidos condutores tratados utilizando-se o 2º método, cujos resultados são apresentados a seguir.

### 3.4.2 Condutividade elétrica em função do tempo de tratamento para os tecidos de algodão tratados com PANI utilizando-se o 2º método.

Utilizando-se o sistema de dois eletrodos foram realizadas medidas de condutividade elétrica em função do tempo de tratamento, 6, 20, 60 e 120 minutos, de tecidos tratados utilizando-se o 2º método de tratamento.

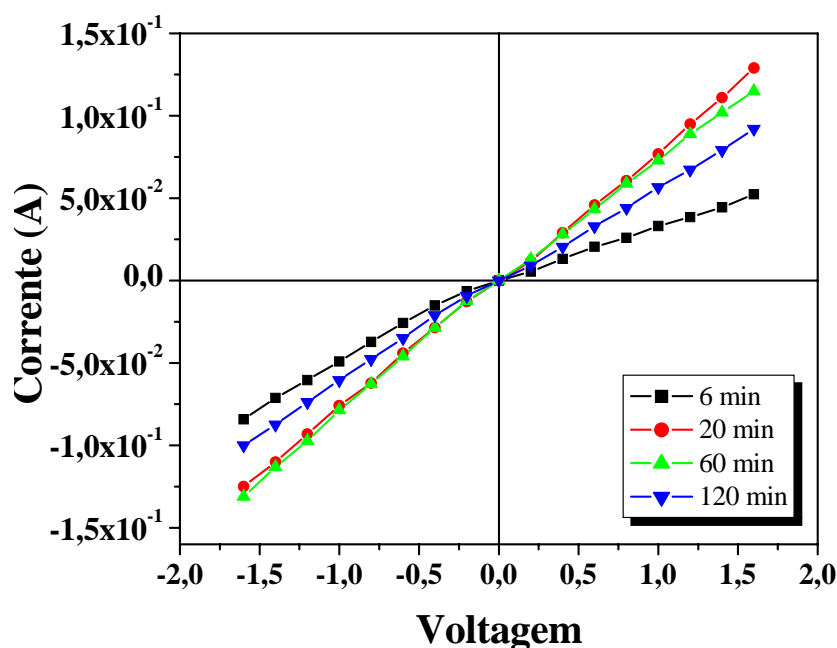


**Figura 33:** Condutividade elétrica dos tecidos de algodão tratados com PANI, utilizando-se o 2º método.

Como mostrado na Figura 33, a amostra que permaneceu imersa durante o processo de síntese por 6 minutos apresenta condutividade um pouco inferior às demais. A condutividade elétrica obtida para as amostras, independente do tempo de tratamento é da ordem de  $10^{-3}$  S/cm, que é uma ordem de grandeza maior que a obtida para as amostras submetidas ao 1º método de tratamento. A boa condutividade dos tecidos, mesmo quando tratados por tempos

menores, se deve, provavelmente aos mesmos motivos descritos na seção anterior. A partir deste resultado pode-se afirmar que 20 minutos é um tempo suficiente para obter um valor máximo de condutividade, não sendo necessário o tratamento da amostra por um tempo mais prolongado.

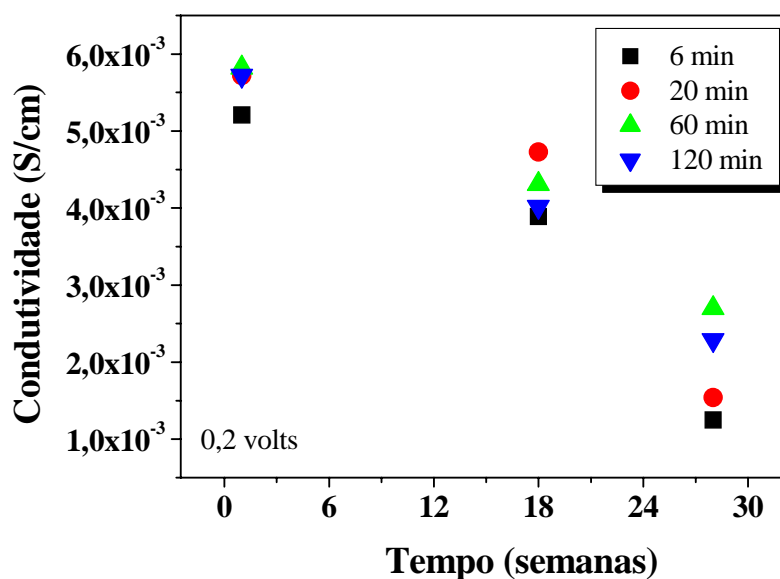
Na Figura 34 são mostradas as medidas de corrente x voltagem dos tecidos condutores. As medidas foram repetidas quatro vezes e calculou-se a média dos valores obtidos. Observa-se um comportamento ôhmico para todas as amostras, independente do tempo de tratamento, ou seja, 6, 20, 60 ou 120 minutos.



**Figura 34:** Medidas elétricas de corrente x voltagem dos tecidos de algodão tratados com PANI, utilizando-se o 2º método.

Cogitou-se a possibilidade de que com o tempo de armazenamento das amostras poderia ocorrer a evaporação do HCl e, portanto, a condutividade poderia diminuir com o tempo. Ressalta-se que as amostras tratadas foram secas em estufa por 3 horas a 50°C e depois foram guardadas em dessecador com sílica gel. Para estudar a variação da condutividade elétrica em função do tempo de armazenamento as medidas foram iniciadas a

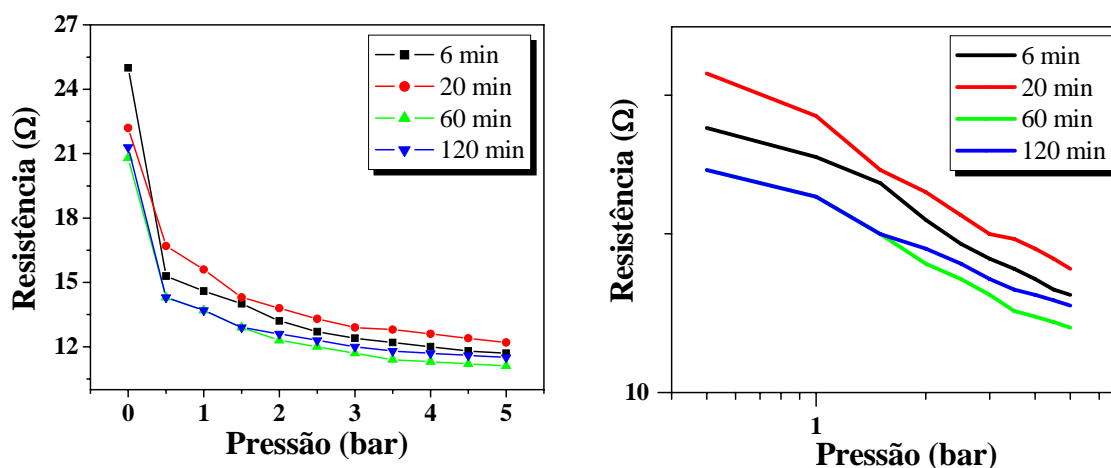
partir de uma semana de armazenamento das amostras. Os resultados em função do tempo de armazenamento de até 28 semanas são apresentados na Figura 35. Como é possível observar na figura, houve uma diminuição da condutividade para todas as amostras, mas o valor permanece da mesma ordem de grandeza,  $10^{-3}$  S/cm, mesmo após 7 meses (28 semanas) do tratamento, mostrando-se assim, relativamente estáveis.



**Figura 35:** Condutividade elétrica dos tecidos de algodão 1, 18 e 28 semanas após o tratamento com PANI.

### 3.4.3 Caracterização elétrica em função da pressão dos tecidos tratados com PANI utilizando-se o 2º método.

As amostras de tecido de algodão tratado com PANI utilizando-se o 2º método foram submetidas à pressão de 0 a 5 bar (0 a 0,5 MPa) e submetidas a um potencial elétrico de 0,2 volts. A partir destes dados foi calculada a resistência ( $R = V/I$ ) a fim de observar se o tecido condutor apresenta algum potencial como sensor de pressão. As medidas foram realizadas aumentando-se a pressão gradualmente (modo dinâmico, de 0 a 5 bar).



**Figura 36:** Resistência elétrica em função da pressão dos tecidos de algodão tratados com PANI (a) em escala linear e (b) em escala log-log.

Como mostrado na Figura 36a as amostras com diferentes tempos de tratamento apresentam comportamento muito semelhante. Na Figura 36a, em escala linear, observa-se que ocorre uma diminuição da resistência à medida que é aumentada a pressão sobre a amostra, no entanto, não há um comportamento linear. Na Figura 36b, em escala *log-log*, mostra-se que os pontos experimentais apresentam um comportamento linear muito parecido, isto é, o valor de  $\log R$  versus  $\log P$ , onde  $P$  é a pressão, obedece a equação do tipo  $R \propto P^\alpha$  onde  $\alpha$  é aproximadamente constante para os diferentes tempos de tratamento com PANI.

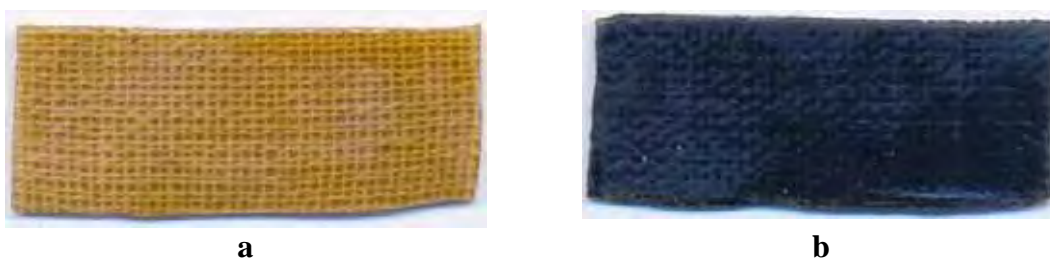
A diminuição mais significativa é observada para valores pequenos (0,5 bar). Este fato ocorre, provavelmente, pelo fato de que ao exercer uma pequena pressão sobre a amostra as fibras de algodão com as partículas de PANI tornam-se mais próximas, aumentando a passagem de corrente no material. No entanto, aumentando-se a pressão sobre a amostra observa-se que a diminuição da resistência torna-se pouco significativa. Observou-se também que, ao aplicar a pressão ocorre a deformação da amostra que não retorna de imediato a sua forma inicial.

## **CAPÍTULO IV – Caracterização dos compósitos de borracha natural com tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI.**

---

Neste capítulo são apresentadas as análises dos compósitos produzidos a partir do recobrimento de tecidos de algodão com borracha natural. Foram produzidos compósitos de borracha natural e tecidos de algodão, sem tratamento (BN/T) e tratados com PANI utilizando-se o 2º método (seção 2.3). Os compósitos obtidos com os tecidos tratados após 6, 20, 60 e 120 minutos, foram denominados BN/TC 6 min, BN/TC 20 min, BN/TC 60 min e BN/TC 120 min, respectivamente. Os compósitos foram analisadas usando medidas térmicas (TG e DSC), termomecânicas (DMA), mecânicas (ensaios de tração) e de condução elétrica.

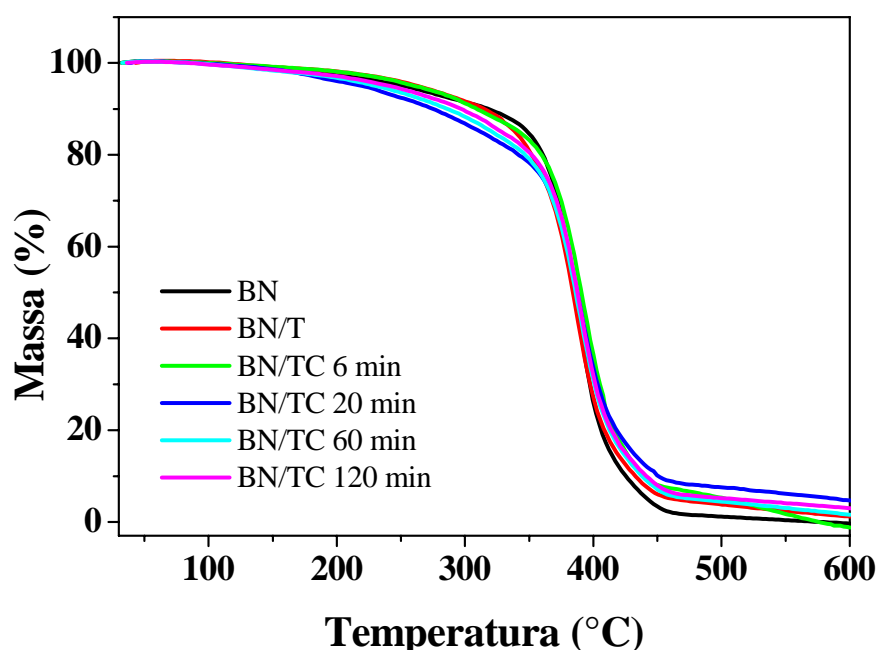
Na Figura 37 são mostradas as fotografias dos compósitos obtidos a partir dos tecidos de algodão. Na Figura 37a temos o compósito com o tecido sem tratamento e na Figura 37b, com o tecido o tratado com a PANI. Os compósitos apresentam um bom aspecto, sendo que o compósito com o tecido tratado apresenta na foto a cor azul intensa, mas a olho nu as amostras têm coloração esverdeada com um tom marrom (cor da borracha), indicando que ela está dopada.



**Figura 37:** Fotografias dos compósitos de BN/ tecido de algodão, (a) sem tratamento e (b) tratado com PANI.

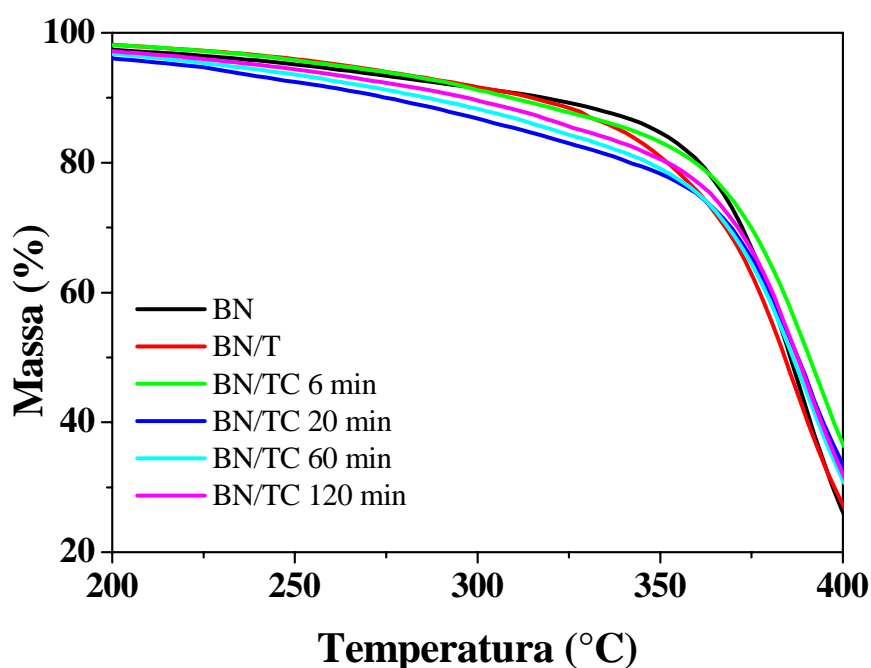
#### 4.1 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 38 apresenta as curvas de TG da borracha natural e dos compósitos obtidos utilizando-se os tecidos de algodão sem tratamento (BN/T) e tratados com PANI (BN/TC). É possível observar que as curvas de TG são quase superpostas e a perda de massa ocorre em uma única etapa. Observa-se também que há uma grande semelhança entre o processo de degradação térmica da borracha natural e dos compósitos, independente do fato de terem sido utilizados tecidos tratados ou não tratados com PANI. Este fato pode ser explicado, pois os compósitos apresentam maior quantidade de borracha natural do que de fibras de algodão, predominando assim nas medidas de TG, o processo de degradação característico da borracha natural. Logo, com o recobrimento de borracha natural se obtém compósitos com melhores propriedades térmicas, se comparados aos tecidos submetidos ao tratamento com PANI sem o recobrimento (Figura 20, seção 3.1.2).



**Figura 38:** Curvas de TG da borracha natural e dos compósitos BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos.

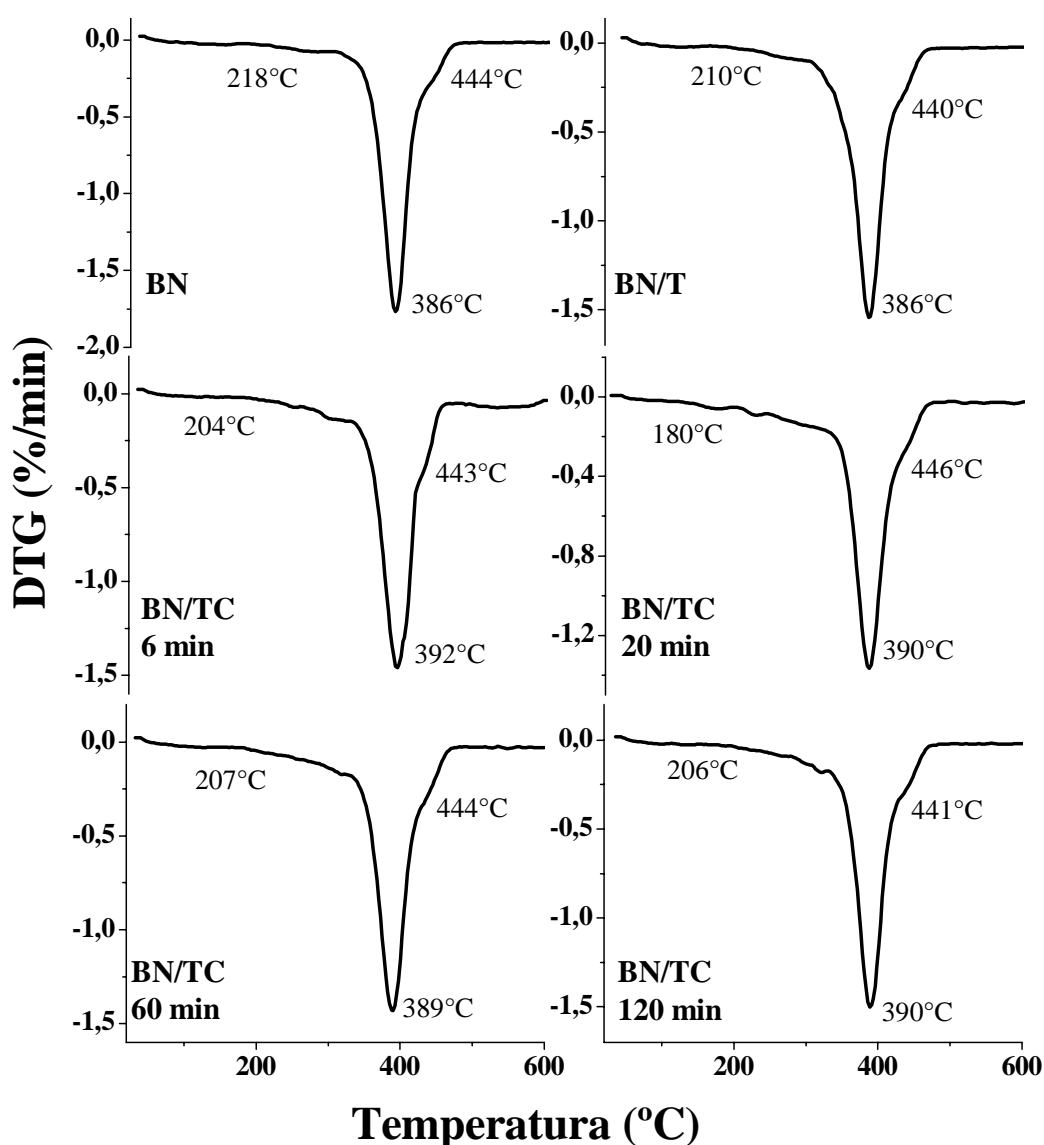
Na Figura 39 é mostrada a ampliação das curvas apresentadas na figura anterior, entre 200 e 400°C. As curvas da BN e do compósito BN/T apresentam aproximadamente o mesmo comportamento nesta faixa de temperatura. Quando se compara mais detalhadamente os compósitos com os tecidos tratados com PANI as curvas apresentam uma perda de massa um pouco mais acentuada, o que se deve a presença de PANI nas fibras, pois entre 200 e 400°C ocorre a remoção do dopante (HCl) da estrutura polimérica da PANI (Figura .20, seção 3.1.2).



**Figura 39:** Ampliação das curvas de TG, de 200 a 400°C, da borracha natural e dos compósitos BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos.

Na Figura 40 mostra-se a curva de DTG, a derivada das curvas de TG que são apresentadas na Figura 38. As curvas mostram a similaridade de resposta das amostras quanto aos seus processos de degradação térmica, no entanto com a DTG é possível observar melhor as pequenas diferenças em seus estágios iniciais de degradação. Observa-se que há uma perda de massa nas amostras que se inicia em torno de 200°C, o que caracteriza o início da degradação. Este desvio é um pouco mais acentuado para os compósitos confeccionados com tecidos tratados com PANI. Todas as amostras apresentam a estabilidade térmica

característica da borracha seca, onde o principal processo de degradação ocorre após a temperatura de 300°C, como é mostrado nos picos das curvas de DTG em torno de 390°C. É possível observar um ombro nas curvas de DTG de todas as amostras logo após o processo principal de degradação em torno de 444°C, o qual pode estar associado à decomposição mais lenta de cadeias poliméricas ou resíduos poliméricos altamente reticulados [77, 78].



**Figura 40:** Curvas de DTG da borracha natural e dos compósitos de BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos.

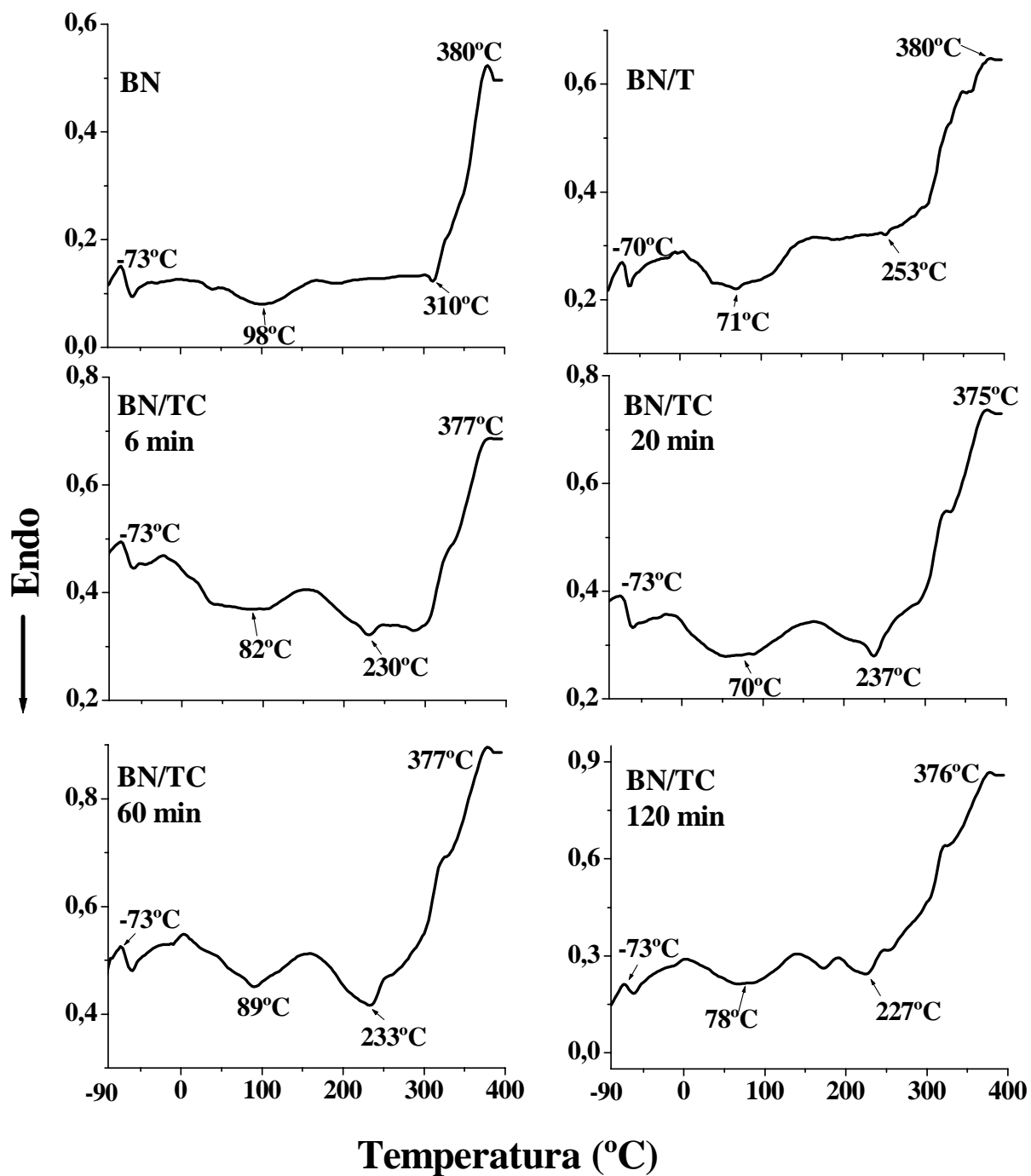


#### 4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O objetivo destas medidas foi investigar o valor da temperatura de transição vítrea,  $T_g$  quando se incorpora tecidos de algodão (sem tratamento e tratados com PANI) a borracha natural.

Na Figura 41 são mostrados os resultados das análises de DSC da borracha natural e dos compósitos de borracha natural com os tecidos de algodão, sem tratamento (BN/T) e tratados (BN/TC). Pode-se observar na figura que a temperatura de transição vítrea da borracha natural é de  $-73^\circ\text{C}$ , dentro da faixa de valores encontrados na literatura, entre  $-73^\circ\text{C}$  a  $-61^\circ\text{C}$  (42). Para o compósito com o tecido sem tratamento (BN/T), a temperatura de transição vítrea é de  $-70^\circ\text{C}$ , enquanto que para os compósitos com os tecidos tratados com PANI (BN/TC) a temperatura é  $-73^\circ\text{C}$ , assim como ocorre com a borracha natural. Na curva de DSC da borracha natural tem-se um pico endotérmico em  $98^\circ\text{C}$ , provavelmente devido a presença de água da amostra, pois o látex do qual se origina o filme de borracha natural é composto de 49 a 71% de água. Nos compósitos também são observados picos endotérmicos na faixa entre  $70$  a  $89^\circ\text{C}$ , que podem ser atribuídos à água presente nas fibras de algodão.

A curva da borracha natural apresenta também um evento exotérmico que se inicia a temperatura de  $310^\circ\text{C}$ , com máximo na temperatura de  $380^\circ\text{C}$  quando ocorre a degradação do material. Para o compósito com o tecido de algodão sem tratamento (BN/T) o evento exotérmico se inicia a uma temperatura inferior,  $253^\circ\text{C}$ , devido à presença das fibras de algodão, como pode ser visto na curva do DSC do algodão sem tratamento, mostrado na Figura 42, sendo que a esta temperatura observa-se um pequeno pico endotérmico e em seguida um pico exotérmico.

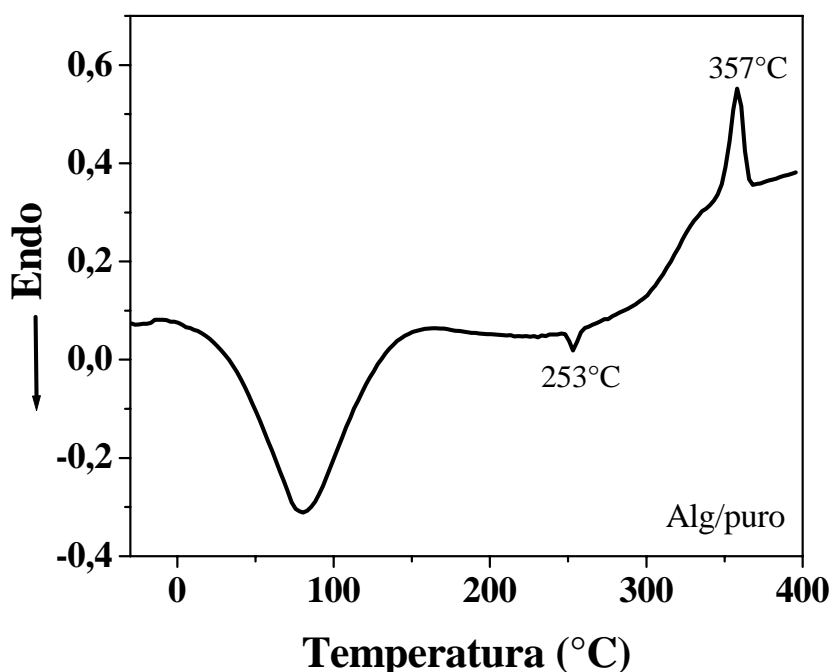


**Figura 41:** Curvas de DSC da borracha natural e dos compósitos de BN/ tecidos de algodão sem tratamento e tratados por 6, 20, 60 e 120 minutos.

As amostras dos compósitos de BN com os tecidos tratados com PANI apresentam eventos endotérmicos entre 227 e 237°C, o que se deve a presença da PANI nas fibras de algodão, pois nesta faixa de temperatura ocorre a remoção do dopante (HCl). Este fato vem confirmar os resultados de TG apresentados na seção anterior, pois as amostras de compósitos

com tecidos tratados apresentam perda de massa um pouco mais acentuada nesta faixa de temperatura. Logo após, observa-se um evento exotérmico com máximo entre 375°C e 377°C.

A medida de DSC do tecido de algodão sem tratamento, mostrada na Figura 42, foi realizada com o objetivo de obter a caracterização térmica das fibras e compará-las aos compósitos BN/T e BN/TC. Na figura pode-se observar um evento endotérmico que se deve a fusão do gelo após atingir a temperatura de 0°C, seguido pelo processo lento de evaporação da água. Observa-se um pequeno pico endotérmico com o mínimo em torno de 253°C que se deve, provavelmente, a decomposição da hemicelulose.



**Figura 42:** Curvas de DSC de fibras do tecido de algodão sem tratamento.

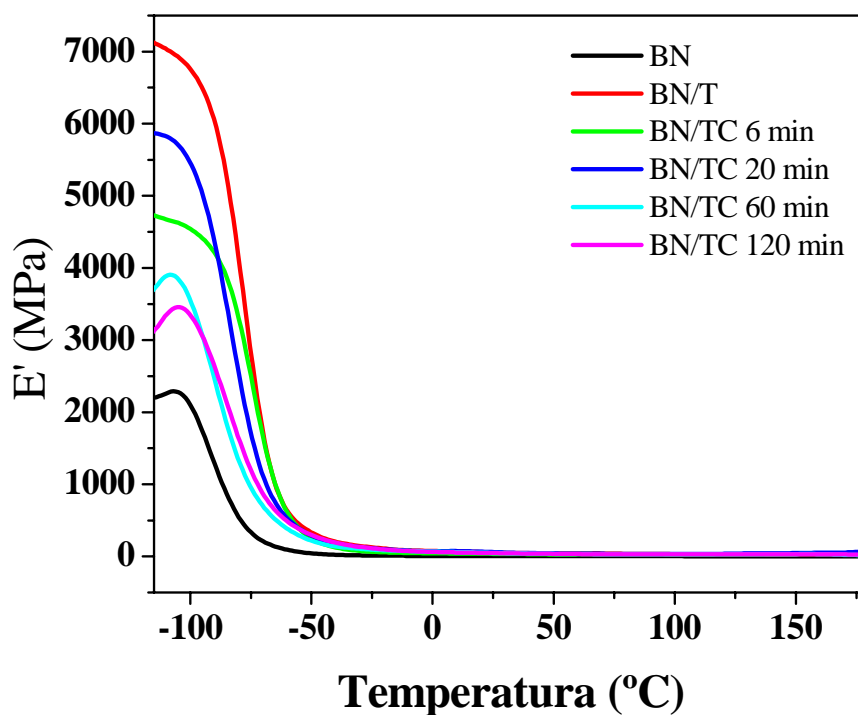
Gaan (79) observou nas medidas de DSC de tecidos de algodão a presença de pico endotérmico entre 330 e 385°C, o qual foi atribuído à decomposição da celulose. Na Figura 42, em torno de 340°C observa-se um desvio da curva provavelmente devido à decomposição da celulose e em seguida um pico exotérmico bastante acentuado aos 357°C, que se deve provavelmente à degradação oxidativa. Como o pico exotérmico devido à degradação

oxidativa é bastante acentuado, ele pode ter “mascarado” um provável pico endotérmico devido à decomposição da celulose, apresentando-se apenas como um desvio da curva de DSC. Supõe-se que ambos os eventos (decomposição da celulose e degradação oxidativa) podem ter ocorrido quase que simultaneamente.

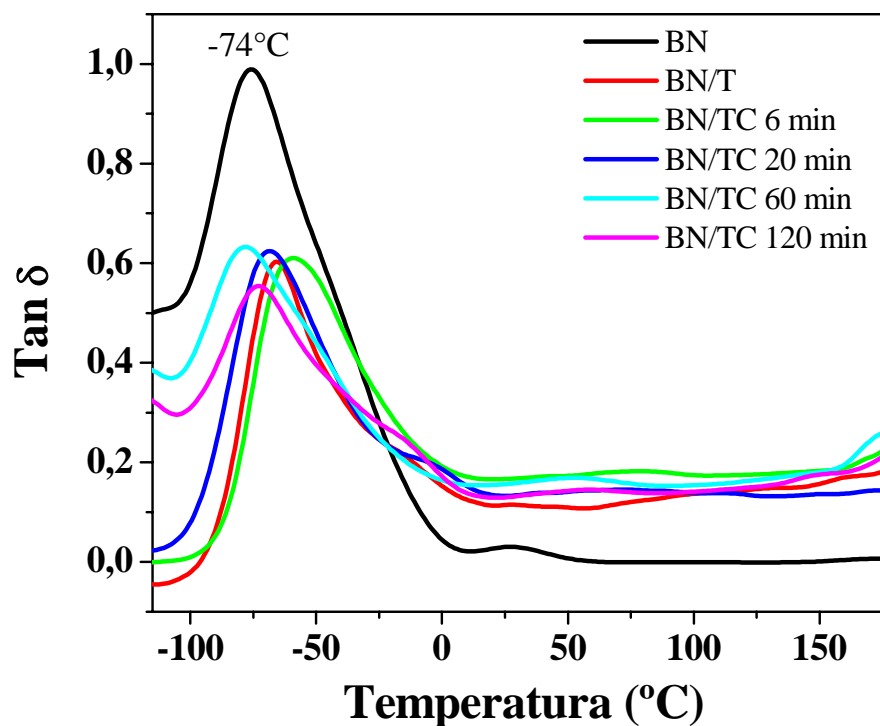
#### 4.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi realizada com o objetivo de se comparar as propriedades viscoelásticas dos compósitos em relação a borracha natural. Para isto foi produzido um filme de borracha com aproximadamente a mesma espessura dos compósitos e submetido ao mesmo tratamento térmico.

Nas Figuras 43 e 44 são apresentados os resultados relativos às análises dinâmico-mecânicas das amostras de borracha natural e dos compósitos de BN com tecidos de algodão sem tratamento (BN/T) e tratados com PANI (BN/TC) por 6, 20, 60 e 120 minutos. A Figura 43 mostra que todos os compósitos apresentam o módulo de armazenamento superior à borracha natural, sendo que o compósito com o tecido sem tratamento apresenta o melhor desempenho mecânico. O compósito com o tecido tratado por 120 minutos apresenta módulo de armazenamento com valor inferior aos demais compósitos, o que se deve ao fato de que um tempo elevado de exposição ao tratamento seja prejudicial às propriedades mecânicas das fibras. Na Figura 44 pode-se observar que os compósitos BN/T e BN/TC apresentam redução no amortecimento,  $\tan\delta$ , se comparado à borracha natural. Também se observou valores diferentes para a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , que é de  $-74^\circ\text{C}$  para a BN e para os compósitos é entre  $-78^\circ\text{C}$  a  $-58^\circ\text{C}$ .



**Figura 43:** Módulo de armazenamento em função da temperatura da borracha natural e dos compósitos de BN/tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos.



**Figura 44:** Tangente de perda em função da temperatura da borracha natural e dos compósitos de BN/tecidos de algodão sem tratamento e tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos.

Joseph e colaboradores (80,81) estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos de polietileno de baixa densidade (LDPE) carregado com fibras curtas de sisal, não tratadas e tratadas com isocianato, em função da temperatura e da frequência de excitação. Eles mostraram que a incorporação de fibras curtas de sisal no LDPE leva ao aumento o módulo de armazenamento,  $E'$ , enquanto a tangente de perda diminui. Os efeitos da adesão fibra-matriz nas propriedades viscoelásticas dos compósitos foram estudados e se observou que o aumento na adesão, pelo tratamento com isocianato, aumenta o módulo de armazenamento. Por outro lado, a tangente de perda do compósito diminui com a adição de fibras.

Pode-se concluir que os resultados aqui obtidos por DMA são coerentes, pois a adição do tecido à borracha natural leva ao aumento no módulo de armazenamento e a diminuição da tangente de perda. Os compósitos apresentam boas propriedades dinâmico-mecânicas quando comparados a BN pura, no entanto, os compósitos produzidos com os tecidos tratados com a PANI apresentaram menor módulo de armazenamento quando comparado aos compósitos com tecidos sem tratamento, provavelmente pelo fato das fibras terem se tornado um pouco mais frágeis após serem introduzidas no meio reacional.

#### *4.4 Ensaio de tração*

Filmes de borracha natural e compósitos de borracha natural com tecidos de algodão, sem tratamento e tratados com PANI, foram submetidos a ensaios de tração mecânica com o objetivo de avaliar suas propriedades mecânicas. Para a realização dos ensaios foi utilizado o equipamento da EMIC. Foram utilizadas amostras com espessura entre 1,4 e 1,7 mm. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 4, mostram que as propriedades mecânicas dos compósitos são bem diferentes da BN. Observa-se que a ruptura ocorre a tensões mais elevadas para os compósitos, devido à presença das fibras vegetais que possuem boas

propriedades mecânicas. Por outro lado, a elasticidade dos compósitos é bem inferior a BN. A borracha natural utilizada na produção dos compósitos não foi vulcanizada, o que explica a grande deformação específica (1219%) quando comparada aos compósitos, entre 19,8 e 36,3 %. Os baixos valores de deformação específica para os compósitos são devido às características do ensaio de tração. No momento em que ocorre a ruptura das fibras dos tecidos, a máquina (EMIC) imediatamente interrompe o ensaio antes mesmo da ruptura total do compósito. Provavelmente, este problema poderia ser contornado submetendo-se a BN a vulcanização, conseguindo-se assim, uma matriz mais rígida.

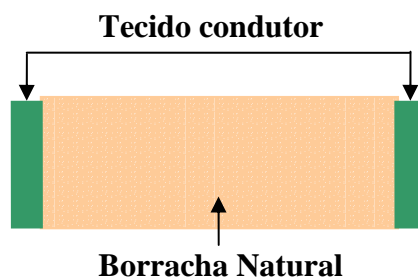
**Tabela 4:** Dados dos ensaios de tração para filmes de BN e para os compósitos de BN/ tecidos de algodão, sem tratamento (BN/T) e tratados com PANI (BN/TC) por 6, 20, 60 e 120 minutos.

<b>Amostra</b>	<b>Ponto de ruptura (MPa)</b>	<b>Deformação específica (%)</b>
BN	1,1	1219,5
BN/T	8,3	36,3
BN/TC 6 min	2,0	45,7
BN/TC 20 min	1,6	44,6
BN/TC 60 min	2,1	23,3
BN/TC 120 min	1,9	19,9

#### 4.5 Caracterização elétrica

Para realizar a caracterização elétrica dos compósitos foram produzidas amostras especiais devido à dificuldade de se realizar medidas elétricas aplicando-se a voltagem nas faces dos compósitos BN/TC, visto que eles apresentam o recobrimento de borracha na superfície e, portanto, isolando a fibras condutoras do interior do compósito. Para evitar esta dificuldade foram confeccionadas amostras BN/TC com as bordas do tecido condutor não foram recobertas pela borracha natural e a medida elétrica foi realizada ao longo da maior dimensão da amostra. Assim, as bordas condutoras permitem a obtenção dos contatos elétricos para a realização desta medida. As amostras não foram confeccionadas com as mesmas dimensões (comprimento e largura) das anteriores, pois este fator pareceu irrelevante,

já que o objetivo destas medidas é estudar a condutividade elétrica no interior do compósito e o seu comportamento elétrico quando submetidas à pressão. As dimensões dos compósitos variam entre 27 e 33 mm para o comprimento e larguras entre 6 e 9 mm. A Figura 45 apresenta o esquema do formato do compósito produzido para realização destas medidas.

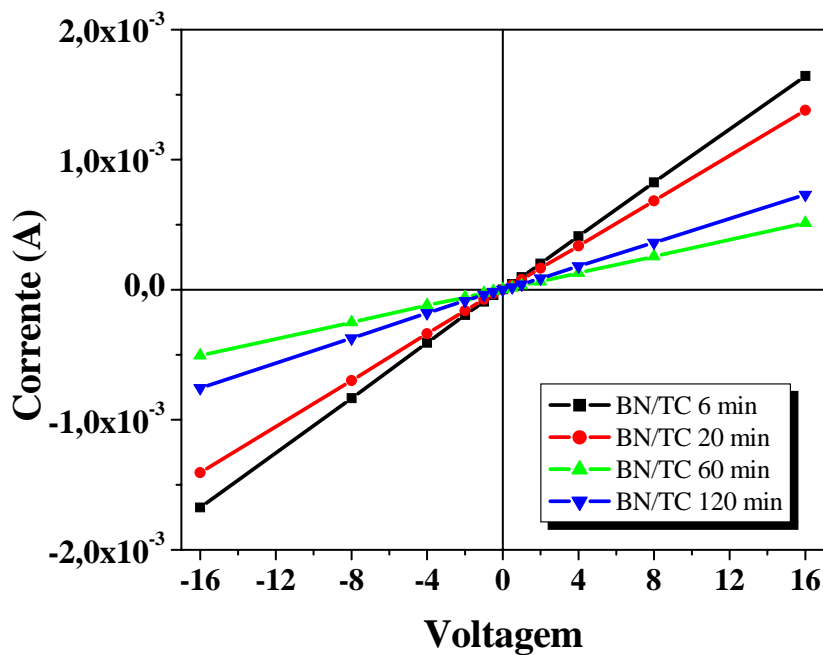


**Figura 45:** Esquema que ilustra o formato do compósito confeccionado para a realização de medidas elétricas.

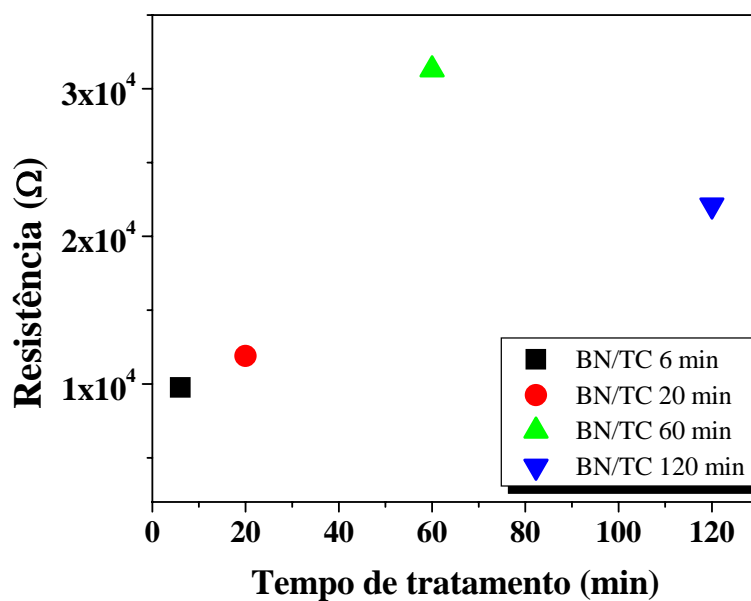
#### 4.5.1 Medidas elétricas dos compósitos de borracha natural com tecidos de algodão tratados com PANI.

A Figura 46 apresenta os resultados da corrente elétrica submetendo-se os compósitos BN/TC (ilustrados na Figura 45) a diferentes voltagens e na Figura 47 são mostrados os resultados de resistência elétrica. Todas as amostras, independente do tempo de tratamento (6, 20, 60 e 120 minutos) apresentam um comportamento ôhmico, visto que há uma relação linear *corrente x voltagem*, e apresentam valores de resistência da mesma ordem de grandeza. Ressalta-se o fato dos compósitos não possuírem as mesmas dimensões.



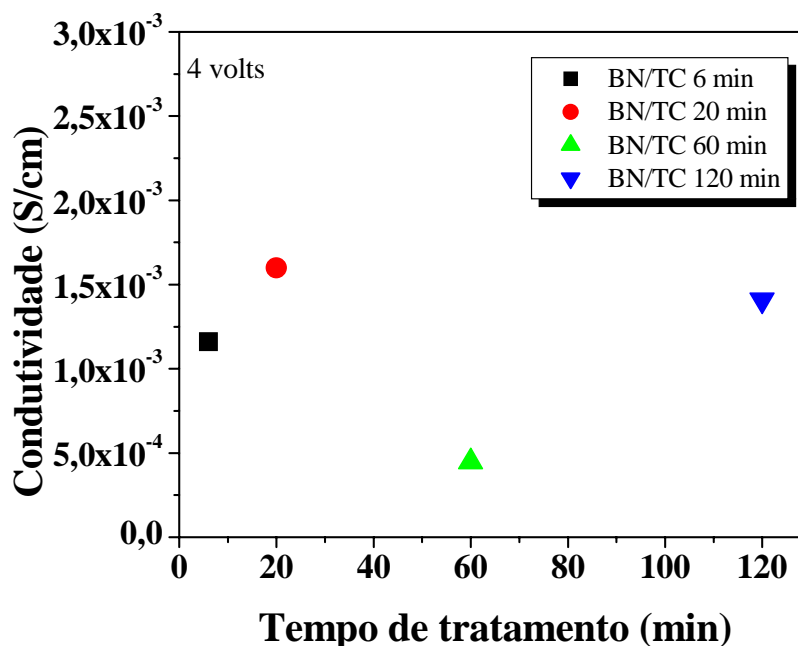


**Figura 46:** Medidas elétricas de corrente x tensão dos compósitos de BN com tecidos de algodão tratados com PANI (BN/TC) por 6, 20, 60 e 120 minutos.



**Figura 47:** Resistência elétrica dos compósitos BN/TC em função do tempo de tratamento dos tecidos (6, 20, 60 e 120 minutos).

Na Figura 48 é mostrada a condutividade elétrica estimada dos compósitos BN/TC, onde é possível observar que a condutividade é da mesma ordem de grandeza dos tecidos condutores sem o recobrimento, ou seja,  $10^{-3}$  S/cm (Figura 33, seção 3.4.2).



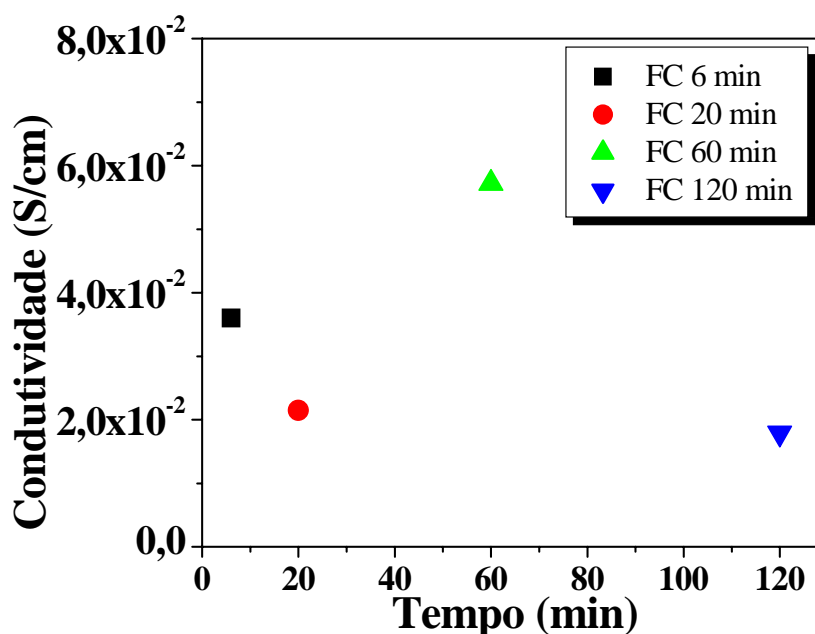
**Figura 48:** Estimativa da condutividade elétrica dos compósitos BN/TC em função do tempo de tratamento dos tecidos (6, 20, 60 e 120 minutos).

#### 4.5.2 Medidas corrente x voltagem de cordões retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI.

Alguns cordões foram retirados dos tecidos condutores e a condutividade elétrica foi medida aplicando-se uma diferença de potencial nas extremidades do cordão. As dimensões dos cordões foram medidas utilizando-se um paquímetro, e os cálculos realizados utilizando-se a expressão  $\sigma = \frac{I \cdot L}{A \cdot V}$ , onde  $L$  é o comprimento do cordão (distância entre as garras),  $A$  é a área da seção transversal do cordão,  $V$  é a diferença de potencial aplicada, e  $I$  é a corrente elétrica.

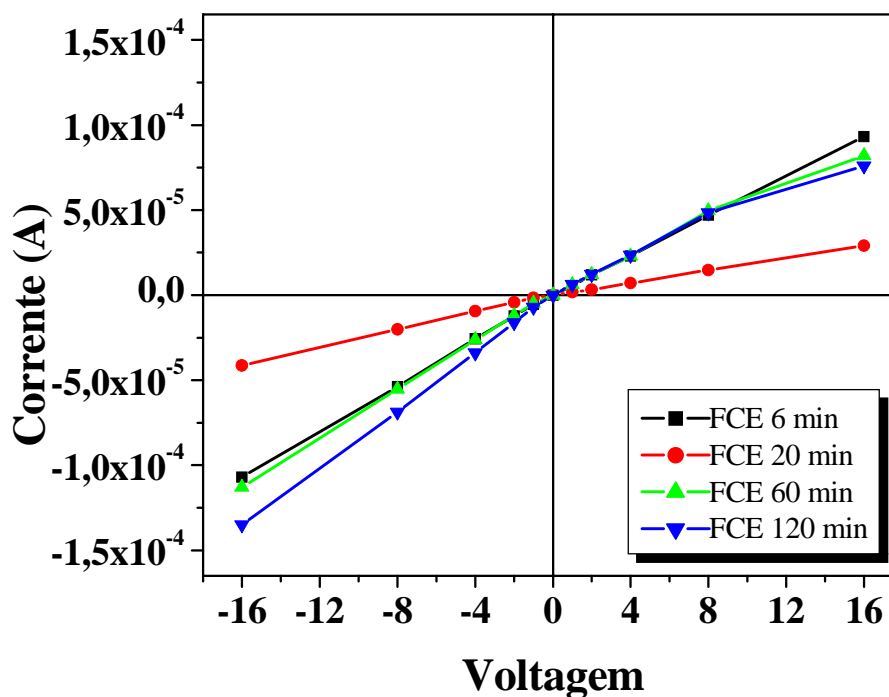
A corrente elétrica foi medida aplicando-se a diferença de potencial de 16 volts nas extremidades do cordão. Este procedimento foi repetido quatro vezes, obtendo-se a média do valor da corrente. A partir destes resultados, calculou-se então a condutividade elétrica dos cordões, apresentada na Figura 49, onde os cordões são denominados “fios condutores” (FC). Os resultados apresentados mostram que se conseguem fios de algodão com um valor de

condutividade da ordem de  $10^{-2}$  S/cm, independente do tempo de tratamento, maior que a condutividade de volume obtida para as amostras de dos tecidos condutores.



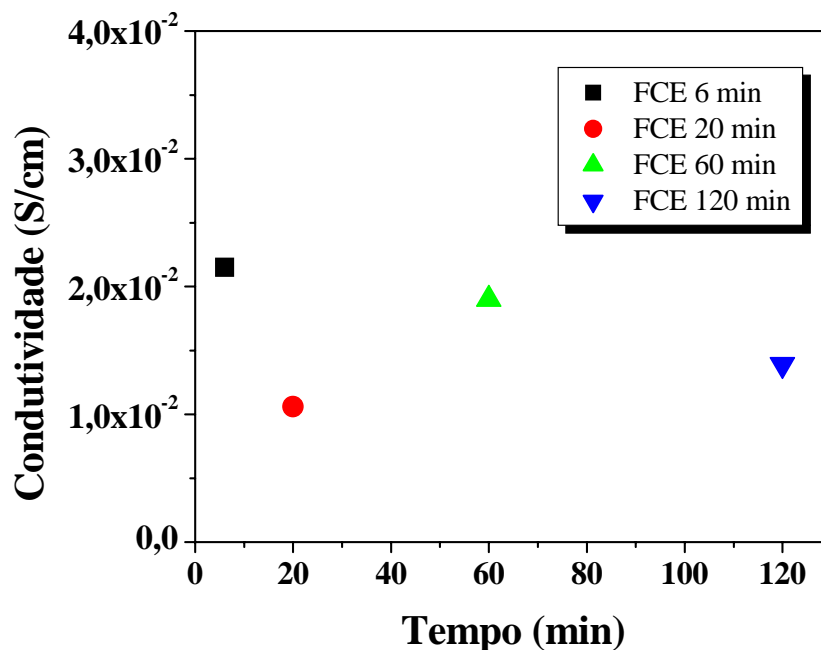
**Figura 49:** Condutividade dos cordões retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI (FC) por 6, 20, 60 e 120 minutos.

Posteriormente, estes fios condutores (FC) foram umedecidos com látex líquido, de maneira que apenas as pontas do fio (cerca de 1 cm de cada lado) não tivessem contato com o látex. Após, estes fios envoltos pelo látex foram depositados em placas de *petri* e levados à estufa, onde permaneceram durante aproximadamente 30 minutos a temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ . Desta forma, foram obtidos “fios condutores encapados”, tendo apenas as pontas “desencapadas”. Foram denominados FCE 6 min, FCE 20 min, FCE 60 min e FCE 120 min, e submetidos a medidas elétricas semelhantes às aquelas realizadas com os compósitos, apresentados na Figura 46. Na Figura 50 é possível observar que as amostras do “fio condutor encapado” (FCE) apresentam um comportamento semelhante ao comportamento dos compósitos BN/TC quando submetidos a diferentes valores de diferença de potencial, ou seja, apresentam um comportamento ôhmico.



**Figura 50:** Medidas elétricas de corrente x voltagem dos fios retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos recobertos com borracha natural.

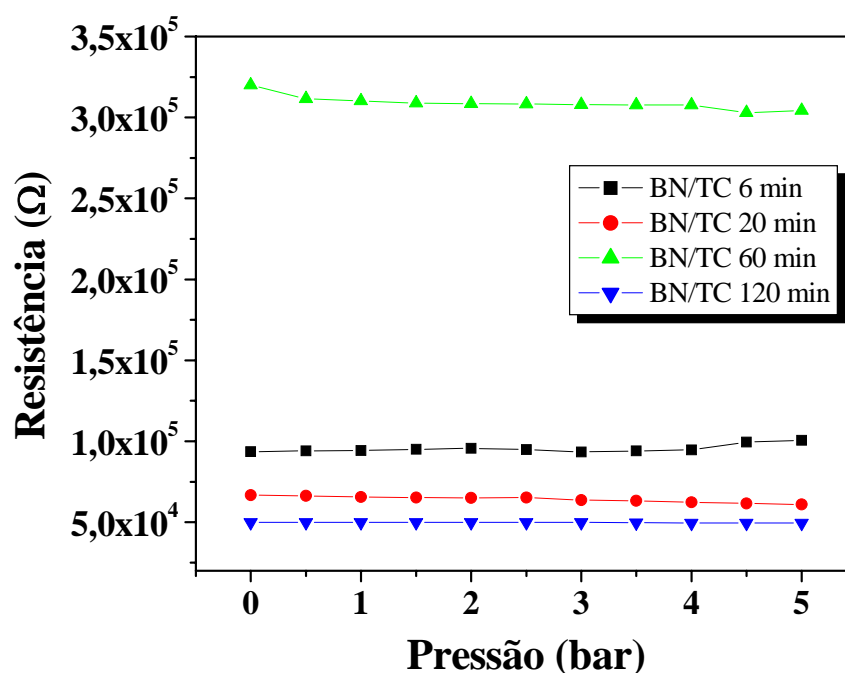
Na Figura 51 são mostrados os resultados da condutividade elétrica dos “fios condutores encapados”, ou seja, dos cordões retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI e recobertos com borracha natural. Os resultados apresentados nas Figuras 49 e 51 são semelhantes, visto que a condutividade dos cordões, depois de serem recobertos com borracha natural, permanece da mesma ordem de grandeza, ou seja,  $10^{-2}$ S/cm. Observou-se também que o tempo de tratamento (6, 20, 60 ou 120 minutos) não é relevante no que diz respeito a condutividade elétrica, visto que todas as amostras apresentam resultados da mesma ordem de grandeza.



**Figura 51:** Condutividade dos fios retirados dos tecidos de algodão tratados com PANI por 6, 20, 60 e 120 minutos recobertos com látex (FCE).

#### 4.5.3 Resistência elétrica em função da pressão dos compósitos de borracha natural com tecido de algodão tratado com PANI.

Foram realizadas medidas da corrente elétrica em amostras dos compósitos de borracha natural com tecidos de algodão tratados com PANI em função da pressão de 0 a 5 bar (modo dinâmico), aplicando-se o potencial elétrico de 4 volts. Para a realização destas medidas foram utilizadas as amostras produzidas especialmente para a realização das medidas de condutividade elétrica, cujo formato é ilustrado no esquema apresentado na Figura 45, isto é, as amostras foram confeccionadas de modo que parte do tecido não fosse coberto pela borracha para permitir fazer o contato elétrico com o tecido condutor.



**Figura 52:** Resistência elétrica em função da pressão dos compósitos de BN com tecidos de algodão tratados com PANI (BN/TC) por 6, 20, 60 e 120 minutos.

Na Figura 52 são mostrados que os compósitos apresentam uma resistência elétrica independente da pressão para as amostras tratadas por diferentes intervalos de tempo (6, 20, 60 ou 120 minutos). A maior resistência elétrica é apresentada pela amostra BN/TC 60 min, no entanto a diferença é pouco significativa. Ressalta-se o fato das amostras não apresentarem as mesmas dimensões.

Nas medidas acima descritas esperava-se que ao ser exercida uma determinada pressão sobre o compósito (na parte recoberta pela BN), as partículas da PANI presentes no tecido condutor se tornassem mais próximas, aumentando a passagem de corrente através do compósito. No entanto, observa-se que praticamente não há variação da corrente, consequentemente, não há variação da resistência elétrica. Este resultado pode ser explicado, pois a condução elétrica no compósito ocorre ao longo das fibras que estão dispostas neste compósito ao longo da direção da aplicação da diferença de potencial enquanto que a pressão é aplicada na direção perpendicular às fibras. No caso dos tecidos, resultados descritos na

*seção 3.4.3* do capítulo III, as fibras estão dispostas na direção perpendicular à aplicação da diferença de potencial.

## CONCLUSÕES

---

Tecidos de algodão foram submetidos a dois tipos de tratamento com PANI no estado dopado obtendo-se tecidos condutores de eletricidade: o *1º método* consiste na técnica conhecida como polimerização *in situ*; o *2º método* consiste em previamente imergir o tecido em anilina destilada e em seguida é feito o mesmo procedimento do *1º método*. O *2º método* mostrou-se mais promissor, visto que com sua utilização foi possível obter uma deposição mais uniforme da PANI, devido a este fato, os tecidos tratados com este método foram submetidos às diversas técnicas de caracterização. Os tecidos sem tratamento e tratados (*2º método*) foram recobertos com borracha natural e submetidos à prensagem a quente, produzindo os compósitos denominados BN/T e BN/TC (borracha natural/tecido e borracha natural/tecido condutor).

Os resultados obtidos com a análise termogravimétrica (TG) das fibras do algodão mostram grande semelhança entre os processos de degradação térmica dos tecidos tratados com PANI e os resultados que constam na literatura sobre a análise térmica da PANI pura. Isto ocorre devido grande quantidade de PANI presente nas fibras de algodão, o que também pode ser constatado pela maior quantidade de massa residual ao se atingir a temperatura de 600°C. Observou-se grande semelhança entre os processos de degradação térmica da borracha natural e dos compósitos, visto que os compósitos apresentam maior quantidade de borracha natural do que de fibras de algodão, predominando assim nas medidas de TG, o processo de degradação característico da borracha natural. No entanto, entre 200 e 400°C, as curvas da BN e do compósito BN/tecido sem tratamento apresentam aproximadamente o mesmo comportamento, enquanto que para os compósitos com os tecidos tratados com PANI as curvas apresentam uma perda de massa um pouco mais acentuada, o que se deve a presença



de PANI nas fibras, pois nesta faixa de temperatura ocorre perda de massa devido a presença de HCl na estrutura polimérica da PANI. Ressalta-se ainda o fato dos compósitos BN/TC são mais estáveis termicamente que os tecidos condutores sem o recobrimento.

Os resultados obtidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , da borracha natural e dos compósitos com os tecidos tratados com PANI (BN/TC) é de  $-73^{\circ}\text{C}$ , enquanto que para o compósito com o tecido sem tratamento (BN/T), é de  $-70^{\circ}\text{C}$ . A curva da borracha natural apresenta um evento exotérmico que se inicia a temperatura de  $310^{\circ}\text{C}$ , quando ocorre a degradação do material, enquanto que para o compósito com o tecido de algodão sem tratamento (BN/T) o evento exotérmico se inicia a temperatura inferior,  $253^{\circ}\text{C}$ , devido à presença das fibras de algodão.

Através dos espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode-se concluir que o tratamento proporcionou a formação da PANI no estado esmeraldina entre as fibras do algodão, visto que se observou a presença de bandas características da PANI nos espectros do algodão tratado. Destaca-se ainda o fato de que tais bandas foram observadas em todas as amostras tratadas, independente do tempo de tratamento (6, 20, 60 ou 120 minutos).

As imagens obtidas por MEV mostraram que todas as amostras tratadas apresentam a presença da PANI, pois não se observa o mesmo aspecto liso das fibras sem tratamento e sim uma morfologia granular.

Os resultados obtidos com a análise dinâmico-mecânica mostraram que os compósitos apresentam maior módulo de armazenamento quando comparado à borracha natural, porém, o compósito preparado com o tecido tratado apresenta módulo de armazenamento inferior ao compósito com tecido de algodão sem tratamento. Observou-se também que o compósito apresenta menor módulo de amortecimento ( $\tan\delta$ ) quando comparado à BN. Além disso, a

adição das fibras provoca um deslocamento no pico de  $\tan\delta$  indicando que a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é deslocada.

Os resultados obtidos com os ensaios de tensão x deformação mostraram que a ruptura ocorre a tensões mais elevadas para os compósitos do que para a borracha natural, provavelmente devido à presença das fibras vegetais que tem a função de reforço e possuem boas propriedades mecânicas. Observou-se também que a elasticidade dos compósitos é bem inferior a borracha natural.

Os tecidos submetidos ao 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> métodos apresentaram valores de condutividade da ordem de  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  S/cm, respectivamente, independente do tempo de tratamento (6, 20, 60 e 120 minutos). Os tecidos submetidos ao 2<sup>o</sup> método foram caracterizados eletricamente em função do tempo de armazenamento, observando-se que ocorre uma diminuição da condutividade para todas as amostras, mas o valor permanece da mesma ordem de grandeza,  $10^{-3}$  S/cm mesmo após 28 semanas do tratamento, mostrando-se relativamente estáveis. Estes tecidos também foram caracterizados em função da pressão, observando-se um comportamento semelhante nas amostras submetidas a diferentes tempos de tratamento, observou-se também que, em escala linear, ocorre uma diminuição da resistência de forma não linear com o aumento da pressão sobre a amostra, porém, o gráfico  $\log R$  versus  $\log P$ , onde  $P$  é a pressão, obedece a equação do tipo  $R \propto P^\alpha$ , onde  $\alpha$  é aproximadamente constante para os diferentes tempos de tratamento com PANI.

Fios retirados do tecido de algodão apresentam comportamento ôhmico e um valor de condutividade da ordem de  $10^{-2}$  S/cm, mesmo quando recobertos com borracha natural, maior que a condutividade de volume obtidos para amostras dos tecidos condutores.

Os compósitos obtidos com os tecidos condutores (BN/TC) apresentam comportamento ôhmico e o valor de condutividade elétrica estimada é da mesma ordem de

grandeza dos tecidos condutores sem o recobrimento ( $10^{-3}$  S/cm) e resistência elétrica independente da pressão aplicada.

Devido a sua alta condutividade elétrica o tecido condutor pode ser promissor em aplicações como material com propriedades eletromagnéticas, como por exemplo, na atenuação de microondas, em pisos anti-estáticos, etc.

O compósito BN/TC apresenta uma combinação de propriedades que pode ser interessante para o seu uso em aplicações práticas. Se comparado à borracha natural pura, o compósito BN/TC apresenta propriedades dinâmico-mecânicas superiores. Se comparado ao tecido condutor sem recobrimento, o compósito apresenta maior estabilidade térmica, além disso, com o recobrimento do tecido condutor com a borracha natural é possível proteger o tecido da ação de agentes externos (por exemplo, a exposição a meios básicos) que poderiam danificar o tecido e provocar uma diminuição da condutividade elétrica. Dentre as prováveis aplicações deste compósito pode-se destacar a sua utilização como material de proteção EMI ou em aplicações onde se requer uma condução elétrica que independa da pressão aplicada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] SILVA, R.V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [2] Hidratos de carbono. Disponível em: <[www2.ufp.pt/~pedros/bq/carb.htm](http://www2.ufp.pt/~pedros/bq/carb.htm)>. Acesso em: março de 2007.
- [3] Portal de embalagens. Disponível em: <[www.furg.br/portaldeembalagens/tres/evoluc\\_mater.html](http://www.furg.br/portaldeembalagens/tres/evoluc_mater.html)>. Acesso em: março de 2007.
- [4] A Green Chemistry Module. Disponível em: <[www.academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/inorganic/inorganicmodule.html](http://www.academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/inorganic/inorganicmodule.html)>. Acesso em: março de 2007.
- [5] FINKLER, M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis. Parte I: caracterização mecânica. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 171-175, jul./set. 2005.
- [6] de MEDEIROS, E.S. et al. Mechanical properties of phenolic composites reinforced with jute/cotton hybrid fabrics. **Polymer Composites**, Hoboken, USA, v. 26, n. 1, p. 1-11, feb. 2005.
- [7] GASSAN, J.; A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites. **Elsevier Science**, Oxon, England, v. 33, n. 3, p. 369-374, mar. 2002.
- [8] WIELAGE, B. et al. Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, Lausanne, Switzerland, v. 139, n. 1-3, p. 140-146, aug. 2003.
- [9] TANOBE, V.O.A. Caracterização de compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras de luffa cilíndrica. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 2003, Minas Gerais: ABCM, 2003. Disponível em: <[http://200.17.228.88/grupo\\_de\\_polimeros/COF03\\_0104.pdf](http://200.17.228.88/grupo_de_polimeros/COF03_0104.pdf)>. Acesso em: 20 nov. de 2004.
- [10] FRANCO, P.J.H.; GONZÁLES, A.V. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. **Composites: Applied Science and Manufacturing**, Oxon, England, v. 35, n. 3, p. 339-345, mar. 2004.
- [11] TSERKI, V. et al. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites: Applied Science and Manufacturing**, Oxon, England, v. 36, n. 8, p. 1110-1118, aug. 2005.

- 
- [12] D'ALMEIDA, A. L. F. S. et al. Acetilação da fibra da bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, São Carlos, Brasil, v. 15, n. 1, p. 59-62, jan/mar. 2005.
- [13] SESHADRI, D.T.; BHAT, N.V. Synthesis and properties of cotton fabrics modified with polypyrrole. **Technical Paper Sen-I Gakkaishi**, Tokio, Japan, v. 61, n. 4, p. 103-108, 2005.
- [14] BHAT, N.V. Preparation, characterization, and performance of conductive fabrics: cotton plus PANI. **Textile Research Journal**, Princeton, USA, v. 74, n. 2, p.155-166, feb 2004.
- [15] ERHADT, A.K. et al. Curso Técnico Têxtil. 1. ed., v.1. São Paulo: EDUSP, 1976.
- [16] KOGA, M. E. T. Matérias – Primas Fibrosas, em: **Celulose e Papel: Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**, 2. ed., v. 01, cap. II, São Paulo: Editora do IPT, 1988.
- [17] Redação Rural News. Disponível em: <[www.ruralnews.com.br](http://www.ruralnews.com.br)>. Acesso em: janeiro de 2007.
- [18] HASHMI, S.A.R.; DWIVEDI, U.K.; CHAND, N. Friction and sliding wear of UHMWPE modified cotton fibre reinforced polyester composites. **Tribology Letters**, New York, USA, v. 21, n. 2, p. 79-87, feb. 2006.
- [19] Eletricidade estática. Disponível em: <[pt.wikipedia.org/wiki/Eletricidade\\_estática](http://pt.wikipedia.org/wiki/Eletricidade_estática)>. Acesso em: maio de 2007.
- [20] MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [21] BRETAS, R.E.S.; LUNARDI, G.; Polímeros intrinsecamente condutores elétricos. **Revista Brasileira de Eng. Química**, v. 10, n. 3, p. 34-40, 1987.
- [22] MATTOSO, L.H.; Plásticos que Conduzem Eletricidade: Ficção ou Realidade?. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, São Carlos, p. 6-10, jul./set. 96.
- [23] MATTOSO, L.H. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [24] EPSTEIN, A.J. *Editorial*. **Synth. Met.**, USA., v. 116, 2001.
- [25] TRAVAIN, S.A. **Caracterização Elétrica, Óptica e Morfológica de Filmes de Polianilina para Aplicações em Dispositivos**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [26] TERUYA, M.Y. **Blendas Conductoras Elétricas obtidas a partir do Látex de Seringueira *Hevea Brasiliensis* com Polianilina**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- 
- [27] EPSTEIN, A.J. et al. Electric-field induced ion-leveraged metal-insulator transition in conducting polymer-based field effect devices. **Current Applied Physics**, Amsterdam, Netherlands, v. 2, n. 4, p. 339-343, aug. 2002.
- [28] FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, Brasil, v. 10, n. 3, p. 130-137, july/sept. 2000.
- [29] WANG, Y.; JING, X. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. **Polymers for Advanced Technologies**, Sussex, England, v. 16, n.4, p. 344-351, apr. 2005.
- [30] RIUL JR., A. et al. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors and Bioelectronics**, Amsterdam, Netherlands, v. 18, n. 11, p. 1365-1369, oct. 2003.
- [31] ANTUNES, P.A. et al. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, Switzerland, v. 148, n. 1, p. 21-24, jan. 2005.
- [32] OH, K.W.; HONG, K.H.; KIM, S.H. Electrically conductive textiles by *in situ* polymerization of anilina. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, USA, v. 74, n. 8, p. 2094-2101, nov. 1999.
- [33] XUE, P.; TAO, X.M. Morphological and Electromechanical studies of fibers coated with electrically conductive polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, USA, v. 98, n. 4, p. 1844-1854, feb. 2005.
- [34] DALL'ACQUA, L. et al. Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates. **Synthetic Metals**, Lausanne, Switzerland, v. 156, n. 5, p. 379-386, mar. 2006.
- [35] JOB, A.E. **Estudos de filmes de Poli(tereftalato de etileno) recoberto com polianilina condutora**. 1998. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- [36] CAMILLO, E.C. et al. Dependence of the Electrical Conductivity and Elastomeric Properties on Sample Preparation of Blends of Polyaniline and Natural Rubber, **Journal of applied Polymer Science**, Hoboken, USA, v. 97, n. 4, p. 1498-1503, aug. 2005.
- [37] DING, K. et al. Polyaniline and polyaniline-thiokol rubber composite coatings for the corrosion protection of mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, Switzerland, v. 76, n. 2, p. 137-142, aug. 2002.
- [38] JOB, A.E., GIACOMETTI, J.A., MATTOSO, L.H.C. Corona discharge: a doping method for polyaniline. **Applied Physics Letters**, New York, USA, v. 72, n. 25, p. 3279-3281, jun. 1998.
- [39] Borracha natural brasileira. Disponível em: <[www.borrachanatural.agr.br](http://www.borrachanatural.agr.br)>. Acesso em: dezembro de 2006.

- 
- [40] Hevea-tec. Disponível em: <[www.heveatec.com.br](http://www.heveatec.com.br)>. Acesso em: novembro de 2006.
- [41] Borracha natural. Disponível em: <[www.interlatex.com.br/borracha.htm](http://www.interlatex.com.br/borracha.htm)>. Acesso em: junho 2005.
- [42] RIPPEL, M.M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - SP, 2005.
- [43] CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- [44] JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K.T. Novel woven sisal fabric reinforced natural rubber composites: tensile and swelling characteristics. **Journal of Composite Materials**, London, England, v. 40, n. 16, p. 1471-1485, aug. 2006.
- [45] DAS, D. et. al. Coating of jute with natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, USA, v.98, p.484-489, dec. 2004.
- [46] SADER, S.L. et al. Substituição parcial do pericárdio de cães por membrana de látex natural. **Revista Brasileira de Cirurgia Cardiovascular**, São José do Rio Preto, Brasil, v. 15, n. 4, p. 338-344, dez. 2000.
- [47] JOB, A.E. et al. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. **Synthetic Metals**, Lausanne, Switzerland, v. 135, n. 1-3, p. 99-100, apr. 2003.
- [48] YUPING, D.; SHUNHUA, L.; HONGTAO, G. Investigation of electromagnetic characteristics of polyaniline composites. **Journal of Composite Materials**, London, England, v. 40, n. 12, p. 1093-1104, jun. 2006.
- [49] NIU, Y. Preparation of polyaniline/polyacrylate composites and their application for electromagnetic interference shielding, **Polymer Composites**, Hoboken, USA, v. 27, n. 6, p. 627-632, dec. 2006.
- [50] KOUL, S.; CHANDRA, R.; DHAWAN, S.K. Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz. **Polymer**, Oxon, England, v. 41, n. 26, p. 9305-9310, dec. 2000.
- [51] JING, X.; WANG, Y.; ZHANG, B. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of polyaniline/polyacrylate composite coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, USA, v. 98, n. 5, p. 2149-2156, dec. 2005.
- [52] SOTO-OVIEDO, M.A. et al. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. **Synthetic Metals**, Lausanne, Switzerland, v. 156, n. 18-20, p. 1249-1255, nov. 2006.
- [53] MOTHÉ, C.G.; ARAUJO, C.R. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, Brasil, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.

- 
- [54] MATTOSO, L. H. C.; FRAGALLE, E. P. Uso de Fibras Vegetais na Indústria Automobilística: Necessidade Ecológica, Oportunidade para o Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, ABPol, São Carlos, Brasil, v. 4, n. 1, p. 9-11, 1996.
- [55] PAIVA JR., C.Z. et al. Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie-cotton fabric composites. **Polymer Testing**, Oxon, England, v. 23, n. 2, p. 131-135, apr. 2004.
- [56] BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. **Progress in Polymer Science**, Oxford, England, v. 24, n. 2, p. 221-274, may 1999.
- [57] GEETHAMMA, V.G.; MATHEW, K. T.; LAKSHMINARAYANAN R. Composite of Short Coir Fibres and Natural Rubber: Effect of Chemical Modification, Loading and Orientation of Fibre. **Polymer**, Oxon, England, v. 39, n. 9-7, p. 1483-1491, mar.1998.
- [58] GEETHAMMA, V.G.; JOSEPH, R.; THOMAS, Short Coir Fiber-Reinforced Natural Rubber Composites: Effects of Fiber Length, Orientation, and Alkali Treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, USA, v. 55, n. 4, p. 583-594, jan.1995.
- [59] ISMAIL, H.; ROSNAH, N.; ROZMAN, H. D. Curing Characteristics and Mechanical Properties of Short Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites. **Polymer**, Oxon, England, v. 38, n. 16, p. 4059-4064, aug. 1997.
- [60] ISMAIL, H.; ROSNAH, N.; ROZMAN, H. D. Effects of Various Bonding Systems on Mechanical Properties of Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites. **European Polymer Journal**, Oxford, England, v. 33, n. 8 p. 1231-1238, aug. 1997.
- [61] CYRAS, V.P.; VALLO, C.; KENNY, J.M.; VÁZQUEZ, A. Effect of chemical treatment on the mechanical properties of starch-based blends reinforced with sisal fibre. **Journal of Composite Materials**, London, England, v. 38, n. 16, nov. 2003.
- [62] CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. Ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- [63] SIMÕES, R.D. **Estudo das propriedades físicas de blendas de pvdf/látex visando aplicação como biomaterial**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da – UNESP, Presidente Prudente, 2005.
- [64] DUARTE, L.C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, set. 2003.
- [65] NUSSENZVEIG, H.M. **Curso de física básica**. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 2002. v. 4.
- [66] ATKINS, P.W. **Físico-Química**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999. v. 2.



- 
- [67] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 836.
- [68] ARSENEAU, D.F. The differential thermal analysis of wood. **Canadian Journal of Chemistry**, Ottawa, Canadá, v. 39, n. 10, p. 1915–1919, 1961.
- [69] PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Natural fibers reinforced thermoset composites, in: natural polymers and agrofibers based composites, Edited by FROLLINI, E.; LEÃO, A.; MATTOSO, L. H. C., São Carlos, Brasil, v. 39, n. 10, p. 229-255, 2000.
- [70] WANG, S. et al. Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO<sub>2</sub> composites. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, Netherlands, v. 441, n. 2, p. 191-194, feb. 2006.
- [71] KULKARNI, M.V. Spectroscopic, transport, and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids. **Polymer Engineering and Science**, Hoboken, USA, v. 44, n. 9, p. 1676-1681, sep. 2004.
- [72] HINO, T. et al. Synthesis and characterization of polyanilines doped with several carboxylic acids and with a carboxylic acid equivalent. **Polymer International**, Sussex, England, v. 55, n. 2, p. 243-247, feb. 2006.
- [73] RAO, P. S. et al. Effect of sulphuric acid on the properties as polyaniline-HCl salt and its base. **European Polymer Journal**, Oxford, England, v. 36, n. 5, p. 915-921, may 2000.
- [74] ABDIRYIM, T.; XIAO-GANG, Z.; JAMAL, R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, Switzerland, v. 90, n. 2-3, p. 367-372, apr. 2005.
- [75] ZHANG, Z.; WEI, Z.; WAN, M. Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. **Macromolecules**, Washington, USA, v. 35, n. 15, p. 5937-5942, jul. 2002.
- [76] GHOSH, M. et al. Transport properties of HCl doped polyaniline and polyaniline–methyl cellulose dispersion. **Journal of Applied Physics**, New York, USA, v. 84, n. 2, p. 806-811, apr. 1998.
- [77] LI, S.D. et al. Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. **Journal Applied Polymer Science**, New York, USA, v. 75, n. 11, p. 1339-1344, mar. 2000.
- [78] SIRCAR, A.K. Characterization of isomeric elastomers using thermal analysis. **Journal Thermal Analysis**, Sussex, England, v. 49, n. 1, p. 293-301, 1997.
- [79] GAAN, S.; SUN, G. Effect of phosphorus and nitrogen on flame retardant cellulose: A study of phosphorus compounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, Netherlands, v. 78, n. 2, p. 371-377, mar. 2007.
- [80] JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PAVITHRAN, C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. **Polymer**, Oxon, England, v. 37, n. 23, p. 5139-5149, nov. 1996.

---

[81] JOSEPH, K. et al. Tensile Properties of Short Sisal fiber - Reinforced Polyethylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science** , New York, USA, v. 47, n. 10, p. 1731-1739, mar. 1992.