

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de  
compósitos de borracha natural com PZT**

**ALEX OTÁVIO SANCHES**

**Orientador:** Prof. Dr. José Antonio Malmonge

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -  
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do  
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP  
Fevereiro/2012

## FICHA CATALOGRÁFICA

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

S211o Sanches, Alex Otávio.  
Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT / Alex Otávio Sanches. - Ilha Solteira : [s.n.], 2012  
134 f. : il.

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

Orientador: José Antonio Malmonge  
Inclui bibliografia

1. Borracha natural. 2. Nanofibras de celulose. 3. Polianilina. 4. Titanato zirconato de chumbo. 5. Piezoeletricidade.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

### CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

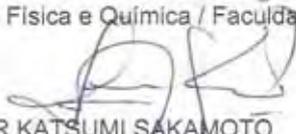
**TÍTULO:** Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT

**AUTOR:** ALEX OTÁVIO SANCHES

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

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

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

  
Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. NERI ALVES  
Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Data da realização: 29 de fevereiro de 2012.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge pela valiosa orientação, colaboração e amizade.

Aos Professores (a) Dr Luiz Francisco Malmonge, Dr. Walter Katsumi Sakamoto, Dra. Darcy Hiroe Fuji Kanda, pelos inestimáveis conselhos e conversas.

A orientação na obtenção e recobrimento das nanofibras de celulose ao senhor Michael Jones da Silva.

A Prof.<sup>a</sup> Maria Aparecida Zagheti por meio de sua aluna de Doutorado Guilhermina Ferreira pela fabricação das pastilhas de PZT.

Ao Técnico de laboratório Mário Junior Pinto pela assessoria quanto à metalização das amostras.

A todos que ajudaram a desenvolver a pesquisa, e por um mero capricho de memória não foram mencionados.

Por fim agradeço as agências de financiamento CAPES e a FAPESP que tornaram essa pesquisa possível. E a ENRO Industrial LTDA. pela gentileza em ceder o agente vulcanizador.

## Resumo

Compósitos de borracha natural vulcanizada (BV) e Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) em diferentes composições foram obtidos a partir do látex pré-vulcanizado e da cerâmica PZT na forma de pó. As composições estudadas foram 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 v/v. Um aumento no coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ) foi verificado com o aumento do volume de cerâmica no compósito, atingindo um valor de aproximadamente 6 pC/N para compósitos de composição 60/40 polarizados a 8MV/m na temperatura de 90°C. Verificou-se um decaimento da atividade piezoelétrica em função do tempo após a polarização para os compósitos com até 30% em volume de cerâmica. Este decaimento foi atribuído principalmente à relaxação da matriz. A adição de nanofibras de celulose para a composição 70/30 nas proporções 5,10 e 15% em massa (em relação à massa da borracha), inibiu o processo de relaxação, como também promoveu uma melhor transferência de tensões mecânicas aplicadas no material aos grãos cerâmicos, ocasionando em um aumento de até 400% nos valores obtidos para o coeficiente piezoelétrico. A incorporação de 5% em massa de nanofibras recobertas com polianilina aumentou três ordens de grandeza a condutividade elétrica dos compósitos 70/30 e 60/40. Por outro lado, uma redução nos valores do coeficiente piezoelétrico foi observada, o que foi atribuído a um efeito de blindagem elétrica dos grãos cerâmicos.

**Palavras Chave:** Borracha natural. Nanofibras de celulose. Polianilina. PZT. Piezoeletricidade.

## **Abstract.**

Vulcanized natural rubber(VNR) and Lead Zirconate Titanate (PZT) composites with different composition were obtained by mixing PZT ceramic powder with prevulcanized latex. The investigated composition of VNR/PZT were 90/10, 80/20, 70/30 and 60/40 v/v. The piezoelectric coefficient  $d_{33}$  increased with increasing of PZT volume fraction in the composite reaching approximately 6 pC/N for composites composition 60/40 %v/v, polarized with 8MV/m at 90<sup>0</sup>C. It was verified that piezoelectric activity decay as a function of time for composite up to 30% of ceramic, that was attributed mainly to matrix relaxation. The incorporation of cellulose nanofibers in the compositions 70/30 and 60/40 %v/v inhibited the matrix relaxation besides of promoting better transference of the applied mechanical stress on the ceramic grains, increasing the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  about 400%. The electrical conductivity of composites 70/30 and 60/40 increased three order of magnitude by adding 5% in mass (related to rubber mass), of cellulose nanofiber coated with polyaniline in the composite. On the another hand, the piezoelectricity activity  $d_{33}$  decreased and this behavior was attributed to electrical field shielding of ceramic grain promoted by coated fibers.

**Key Words:** Natural rubber. Cellulose nanofibers. Polyaniline. PZT. Piezoelectricity.

## Lista de Abreviações

<b>SIGLA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
BV	Borracha Vulcanizada
BN	Borracha Natural
BEB	Borracha Estireno Butadieno
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NF	Nanofibras de Celulose
NFCPol	Nanofibras de Celulose com Polianilina
PVC	Policloreto de vinila
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
Pani	Polianilina

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais fontes de produção de borracha natural .	18
Tabela 2 – Composição média do látex recém-coletado, tratado com amônia e centrifugado .	21
Tabela 3 – Módulo de alguns materiais de engenharia comparados ao da celulose .	31
Tabela 4 – Principais picos de absorção para MFC, NFC, Pani-DBSA e suas referentes atribuições vibracionais.	90
Tabela 5 – Valores de condutividade elétrica obtidos pelo método de duas pontas para a PANi-DBSA, NFC e os compósitos NFCPol.	91
Tabela 6 – Temperatura de transição vítrea para diferentes compósitos.	98
Tabela 7 – Condutividade elétrica para compósitos BV/PZT	99
Tabela 8 – Coeficiente piezoelétrico de compósitos BN/PZT medidos para cada face em função do período pós-polarização.	111
Tabela 9 – Coeficiente piezoelétrico de compósitos BN/NFC/PZT medidos para cada face em função do período pós-polarização.	116

## Lista de Figuras

Figura 1- Extração do látex pelo processo de <i>tapping</i> – Fazenda Experimental Unesp Campus Ilha Solteira. ....	19
Figura 2 - Modelo proposto para borracha natural relativo a formação de ligações cruzadas naturais .....	22
Figura 3- Variação de propriedades em função da formação de ligações cruzadas.....	24
Figura 4 - Estrutura das ligações cruzadas formadas por átomos de enxofre e a cadeia principal da borracha natural.....	26
Figura 5- Estrutura Molecular da celulose .....	30
Figura 6- Hierarquia estrutural da celulose.....	32
Figura 7– Interconversão entre as fases polimórficas da celulose .....	34
Figura 8 – Comparação entre os valores das faixas de condutividade de alguns polímeros condutores com alguns condutores convencionais.....	39
Figura 9- Orbitais híbridos do carbono representando a formação de ligações $\sigma$ e $\pi$ .....	40
Figura 10 – Número de trabalhos publicados em que aparece como tema o termo “polianilina” .....	42
Figura 11 – Número de trabalhos publicados com o tema polianilina divididos por países de origem no qual a pesquisa foi desenvolvida.....	42
Figura 12 – Estrutura molecular geral da Pani .....	43
Figura 13 – Esquema do processo de dopagem da Pani via protonação .....	43
Figura 14 – Condutividade da Pani em função do pH em meio aquoso de HCl.....	44
Figura 15 - Domínios ferroelétricos a) antes da polarização, b) durante a .....	46
Figura 16- Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal .....	46
Figura. 17 – Notação de eixos para um sólido de cerâmica polarizada <sup>[76]</sup> .....	48
Figura 18-- (a) Estrutura cúbica do tipo ABO <sub>3</sub> , (b) Considerada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO <sub>6</sub> .....	51
Figura 19 - Diagrama de fase proposto por B. ....	51
Figura 20 – Contribuição à polarização em função da frequência .....	54
Figura 21 – Polarização de um meio dielétrico na presença de um campo elétrico <sup>[90]</sup> .....	56
Figura 22 - Conectividades para um compósito bifásico. As setas indicam as direções conectadas .....	60
Figura 23 – Processo de Pré-vulcanização do Látex de borracha natural – Aparato experimental. ....	71
Figura 24 – Fluxograma do processo de extração para obtenção das nanofibras de celulose. 73	
Figura 25 - (a) NFCPol centrifugadas após 12h de polimerização (b) NFCPol diluídas em 100 ml de água deionizada. ....	74
Figura 26 – Altura de sedimentação em função do tempo para suspensão de grãos cerâmicos de PZT sem dispersantes em solução coloidal. <sup>[121]</sup> .....	77
Figura 27 –Dispersão BV/NFC/PZT nas proporção 70/5/30. ....	77

Figura 28 – a) Compósito BN/PZT de composição 70/30 preparados a partir de um pH = 4. b) Compósitos BN/PZT de composição 70/30 preparados a partir de um acima pH de 9. ....	78
Figura 29 – Compósitos 60/40 preparados via método do extensômetro. ....	79
Figura 30 – Efeito do tempo de pré-vulcanização e temperatura na fração volumétrica de borracha. ....	83
Figura 31 – Difratoograma de raios-X para a celulose microcristalina (CMC) e Nanofibras de celulose (NFC). ....	86
Figura 32 – Padrão de difração de raios-x a) NFC b) NFCPol c) PANI. ....	87
Figura 33 - Espectro de infravermelho obtido para a celulose com seus principais picos de absorção. ....	88
Figura 34- Espectro de infravermelho obtido para a a) Pani_DBSA b) NFC c) NFCPol. ....	89
Figura 35 – Espectro UV-vis para a Pani_DBSA, NFC e NFCPol. ....	92
Figura 36- (a) Micrografia apresentando o formado de bastas assumido pelas nanofibras após a hidrólise (b) Micrografia apresentando o tamanho das nanofibras obtidas via hidrólise ácida. (c) Estrutura em rede formada pela aglomeração das nanofibras através da formação de pontes de hidrogênio (d) ampliação da estrutura em rede apresentada no item c. ....	93
Figura 37 – Difratoograma de raios-x apresentando os principais planos de difração para o PZT. ....	96
Figura 38 – Difratoograma de raios-x para a borracha vulcanizada. ....	96
Figura 39 – Difratoograma de Raios-x comparativo entre as fases puras e algumas composições para os compósitos. ....	97
Figura 40 – Modos de vibração do Cis-1,4 poli-isopreno. ....	100
Figura 41 – (a) Permissividade elétrica (b) Tangente de perda para a borracha natural e vulcanizada. ....	101
Figura 42 – (a) Permissividade elétrica real e (b) imaginária para borracha natural com diferentes teores em massa de nanofibras de celulose. ....	102
Figura 43 – Curvas da permissividade elétrica real(a), e tangente de perda para compósitos 70/30 e 60/40 (b). ....	104
Figura 44 – Permissividade elétrica real, b) Perda dielétrica para compósitos 70/30 com a inserção de NFC. ....	105
Figura 45 - Permissividade elétrica real, b) perda para compósitos 60/40 com a inserção de NFC e NFCPol. ....	106
Figura 46 – Módulo elétrico para compósitos 70/30 com a inserção de NFC. ....	107
Figura 47 – Coeficiente Piezoelétrico de compósitos BV/PZT em função do volume cerâmico (a) Face ar; (b) Face substrato. ....	109
Figura 48 – Coeficiente piezoelétrico de compósitos 70/30 medidos após 1 semana de polarização. ....	110
Figura 49 – Coeficiente piezoelétrico para compósitos 70/30 e 60/40 em função do número de camadas sobrepostas. ....	113
Figura 50 – Modelo proposto para formação de amostras a partir da junção de camadas de compósitos considerando 1 camada (a), 2 camadas (b). ....	113

Figura 51 – Coeficiente piezoelétrico de compósitos BN/PZT na composição 70/30 em função da incorporação em massa de nanofibras de celulose. ....	115
Figura 52 - Coeficiente Piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 70/30 medidos após 1 semana de polarização para ambas as faces em função da porcentagem de incorporação de nanofibras na matriz. ....	115
Figura 53 – Compósito 70/5/30 (a) sendo dobrado (b) e esticado (c) demonstrando a alta flexibilidade e elasticidade conseguida através da matriz empregada. ....	117
Figura 54- Coeficiente piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 60/40 em função da incorporação em massa de nanofibras de celulose. ....	118
Figura 55 - Coeficiente Piezoelétrico de compósitos BN/PZT na composição 60/40 medidos após 1 semana de polarização para ambas as faces em função da porcentagem de incorporação de nanofibras na matriz. ....	118
Figura 56 - Coeficiente piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 70/30 com a inserção de 5% de NFCPol.....	119
Figura 57 - Coeficiente piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 60/40 com a inserção de 5% de NFCPol.....	120
Figura 58 – (a) micrografia da fratura de um compósito 60/40 para 1 camada (b) ampliação da região apresentada na micrografia anterior demonstrando o envolvimento das partículas cerâmicas pela BV (c) micrografia da fratura de um compósito 70/30 para 1 camada (d) Ampliação de uma região contendo um “cluster”.....	121

## Sumário

Introdução.....	16
Capítulo 1 – Borracha Natural. ....	18
1.1 - Látex de Borracha Natural.....	18
1.2 - Composição do látex de borracha natural.....	20
1.3 - Vulcanização x Pré-Vulcanização.....	23
1.4 - Densidade de ligações cruzadas.....	27
1.5 - Formação de Filmes.....	28
Capítulo 2 – Nanofibras de Celulose.....	30
2.1 - Celulose.....	30
2.2 – Lignina e Hemicelulose.....	32
2.4 - Estrutura Cristalina da Celulose.....	33
2.5 - Nanopartículas de celulose.....	34
2.6 - Nanocristais de Celulose - Efeito das condições de Preparação.....	35
Capítulo 3 – Polianilina.....	38
Capítulo 4.....	45
4.1 - Piezoelectricidade.....	45
4.2 - Coeficiente Piezoelétrico.....	47
4.2 - A cerâmica PZT: estrutura e propriedades.....	50
Capítulo 5 - Dielétricos.....	53
5.1 - Mecanismos de Polarização de meios Dielétricos.....	53
4.2 - Polarização de um meio dielétrico real sob um campo elétrico contínuo.....	55
Capítulo 6 – Compósitos Polímero/Cerâmica.....	59
6.1 – Conectividade.....	59
6.2 - Nanocompósitos a partir de nanocristais de celulose.....	60
6.3 - Compósitos Polímero Cerâmica.....	63
Capítulo 7 – Materiais e Métodos.....	68
7.1 - Materiais.....	68
7.1 – Látex.....	68
7.2 – PZT.....	68

7.3 – Agente Vulcanizador.....	68
7.4 – Microfibras de Celulose (MFC). .....	69
7.5 – Reagentes. ....	69
Capítulo 8 - Experimental. ....	70
8.1 – Determinação da quantidade de sólidos no látex. ....	70
8.2 – Pré-vulcanização do látex de borracha natural.....	70
8.3 – Fração volumétrica de borracha na rede inchada (Vr). ....	71
8.4 – Obtenção das nanofibras de celulose (NFC). ....	72
8.5 - Recobrimento das Nanofibras de celulose com Polianilina (NFCPol).....	73
8.6 - Preparação dos Compósitos. ....	74
7.6.1 - Borracha Vulcanizada/PZT (BV/PZT) .....	74
8.6.2 - Borracha Vulcanizada/nanofibras de celulose/PZT (BV/NFC/PZT). ....	75
8.6.3 – Borracha Vulcanizada/nanofibras de celulose com polianilina/PZT (BV/NFCPol/PZT). ....	75
8.6.4 - Considerações iniciais – Problemas quanto a preparação dos compósitos.....	76
8.7 - Polarização dos compósitos. ....	80
8.8 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	80
8.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
8.10 – Difração de Raios – X .....	81
8.11 – Condutividade. ....	81
8.12 - Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC).....	81
8.13 – UV-NIR.....	82
8.14 – Espectroscopia de Impedância. ....	82
Capítulo 9 - Resultados. ....	83
9.1 - Pré-vulcanização do látex de borracha natural. ....	83
9.2 - Nanofibras de Celulose – Condições de Hidrólise e Recobrimento. ....	85
9.2.1 - Raios – X.....	85
9.2.2 - Infravermelho.....	87
9.2.3 - UV-NIR.....	91
9.2.4 – MEV .....	92
9.3 - Compósitos .....	95
9.3.1 – Difração de Raios – X .....	95

9.3.2 - DSC.....	97
9.3.3 – Condutividade .....	98
9.3.4 - Espectroscopia da Impedância.....	100
9.3.5 - Coeficiente Piezoelétrico $d_{33}$ .....	108
10 - Conclusão.....	122
11 – Referências .....	123

## Introdução.

Materiais inteligentes são materiais que sob a ação de um estímulo são capazes de alterar, de forma significativa, uma ou mais das suas propriedades (sendo elas mecânicas, ópticas ou elétricas) [1]. Muitas vezes denominados de “materiais sensíveis” devido à suscetibilidade que estes possuem a estímulos externos, os materiais inteligentes mostram uma ampla área de interesse abrindo novas possibilidades em diversos segmentos em extensões como as engenharias, medicina e biologia. Estes podem ser subdivididos em tipos ou classes, as quais incluem os materiais de memória, termocrômicos, fotocrômicos, magnetoreológicos e piezoelétricos, classe em especial que vem cada vez mais adquirindo grande importância na área de pesquisa em materiais, não apenas para aplicações em sensores, estruturas, atuadores etc., mas, principalmente, no campo do *harvesting* impulsionados pela miniaturização e proliferação dos chamados *gadgets*, entre outros eletroeletrônicos portáteis que demandam cada vez menos potência para sua alimentação, abrindo portas para utilização de baterias que continuamente armazenem energia de outras fontes interconvertidas como o movimento humano [2]. Descoberta em 1880 pelos irmãos Curie em cristais de quartzo, a piezoelectricidade refere-se ao fenômeno de geração de cargas elétricas por um material, sendo esta proporcional à tensão mecânica aplicada, ou reciprocamente a mudança das dimensões físicas do material em relação ao campo elétrico aplicado [3] surgindo em algumas cerâmicas como o titanato zirconato de chumbo (PZT) e o Titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), alguns óxidos e nitretos como o óxido de zinco (ZnO) e o nitreto de gálio (GaN) respectivamente, e materiais poliméricos, sendo o que mais se destaca o Fluoreto de Polivinilideno (PVDF). Atualmente, os materiais piezoelétricos de grande importância tecnológica são baseados em cerâmicas ferroelétricas de estrutura do tipo perovskita como o Titanato de Chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ),  $\text{BaTiO}_3$  e o PZT [4] que apresentam elevada constante dielétrica, porém baixa resistência mecânica e processabilidade. Nesse sentido, a incorporação de materiais cerâmicos em matrizes poliméricas vem ganhando cada vez mais importância, no intuito de se obter compósitos que aliem, em um único material, propriedades específicas como a moldabilidade e o peso reduzido dos polímeros às altas constantes dielétricas dos materiais cerâmicos [2,5,6]. As propriedades finais desses compósitos são influenciadas fortemente por fatores como o volume cerâmico, a conectividade e a polarizabilidade dos grãos na matriz. Os compósitos polímeros/cerâmicas ferroelétricas mais amplamente estudados, conforme encontrado na literatura [2,5,6], são os de conectividade 0-3, principalmente por sua facilidade de síntese.

Dentre as matrizes empregadas podemos destacar o poliuretano, poliamida, poliestireno e a epóxi. Recentemente, as matrizes elastoméricas vêm ganhando especial interesse pela comunidade científica devido a sua alta moldabilidade, flexibilidade e principalmente elasticidade, o que fazem dos compósitos preparados a partir destas, excelentes materiais para o desenvolvimento de atuadores e capacitores de alta potência e emprego em sistemas microeletromecânicos que necessitem de uma interconversão entre energia elétrica em mecânica ou vice-versa. Nesse sentido, destaca-se a borracha natural, por sua biodegradabilidade e propriedades mecânicas de elasticidade e flexibilidade decorrentes da estrutura em rede formada pela associação de proteínas e fosfolipídios presentes nas pontas de cadeia da estrutura molecular do polímero, conhecidas como ligações cruzadas naturais [7]. Constituída por cadeias do tipo 1,4-poli-isopreno as propriedades da borracha natural são consideravelmente melhoradas quando esta é submetida à vulcanização, processo em que há a formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, melhorando desta forma, suas propriedades de resistência a tração, abrasão e oxidação.

Em relação à cerâmica pura, os compósitos apresentam um coeficiente piezoelétrico por volta de 8 vezes menor do que nos polímeros. Isto decorre do fato de que a constante dielétrica dos polímeros é muito baixa ( $<10$ ) quando comparada com a da cerâmica ( $>10^3$ ) ocasionando assim um baixo campo elétrico nos grãos cerâmicos dentro da matriz polimérica [8,9]. Alterando a constante dielétrica da matriz pode-se ter uma polarização mais efetiva dos grãos cerâmicos. Uma maneira de modificar a constante dielétrica da matriz é adicionando um aditivo condutor como o grafite ou a polianilina (na forma de pó), formando assim uma terceira fase [10-12].

O projeto de pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de uma “borracha-piezoelétrica” com potencialidade de ser utilizada como coletor de energia (*harvest energy*). A borracha empregada foi a proveniente da *Hevea brasiliensis* (seringueira), uma fonte renovável, e a cerâmica o PZT. Pretendeu-se aumentar os valores do coeficiente piezoelétrico do compósito através da adição de nanofibras de celulose como reforço, e de se melhorar a eficiência da polarização da cerâmica na matriz borracha adicionando nanofibras de celulose recobertas com polianilina.

## Capítulo 1 – Borracha Natural.

### 1.1 - Látex de Borracha Natural.

O látex da borracha natural extraído da seringueira é um líquido branco de aspecto leitoso. Este é um sistema coloidal, constituído de substâncias não borracha e partículas de borracha dispersas em uma fase aquosa denominada soro [13]. Existem cerca de 2500 espécies de plantas que produzem látex, embora somente a *Hevea Brasiliensis* possua uma grande importância comercial produzindo aproximadamente 99% da produção mundial de borracha, como é ilustrado através da Tabela 1.

**Tabela 1** - Principais fontes de produção de borracha natural <sup>[14,15]</sup>

Fonte	País de Origem	Conteúdo de sólidos /% (Massa molar média/kDa)	Produção (ton/ano)	Produção (kg ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> )
<b>Hevea brasiliensis</b> (seringueira)	Brasil (entretanto a maior área cultivada está no Sudeste Asiático)	30-50 (1310)	9.789.000 (2007)	500-3000
<b>Parthenium argentatum</b> (guaiule)	México e sudoeste dos Estados Unidos	3-12 (1280)	2.600.000 (1988)	300-2000
<b>Manihot glaziovii</b> (maniçoba)	Brasil	3-12 (1000-1500)	-	-
<b>Ficus elastica, F. ovata, F. pumila, F. volgelii</b> (figueira-da-borracha ou borracha indiana)	Nigéria	15-28 (--)	-	-
<b>Taraxacum kok - saghyz</b> (dente-de-leão russo)	Rússia	Até 30 (2180)	3000 (1943)	150-500
<b>Solidago altissima</b> (goldenrod)	Estados Unidos	5-12 na raiz (160-240)	-	110-155

O processo de extração do látex da *Hevea Brasiliensis* é denominado “*tapping*”. Neste, cortes transversais são realizados na casca do caule da árvore em apenas um lado do painel, no qual, no ponto mais baixo é inserida uma cânula para coleta do látex em pequenos potes, conforme ilustra a Figura.1.

A estabilização do látex é feita através da utilização de aditivos, entre eles, o mais comum é a amônia, que impede a coagulação espontânea do látex, decorrente principalmente da ação de microorganismos que reagem com os compostos não borracha, bem como, pela liberação de íons de ácidos graxos por meio dos lipídeos presentes no látex. Geralmente utiliza-se uma concentração de 0,7% de amônia em relação a massa de látex para longos períodos de estocagem do material, e 0,2% para estocagens mais curtas necessárias a seu transporte até as indústrias de processamento e beneficiamento [13]. O látex recém-coletado possui um pH em torno de 6 ou 7, a adição de amônia promove um aumento do pH do material, acarretando em uma ampliação da estabilidade coloidal do látex, decorrente do aumento da densidade de carga elétrica entre as partículas de borracha. Embora a sua adição também provoque a aceleração do processo de hidrólise de alguns constituintes não borracha presentes no mesmo [13,16].

**Figura 1-** Extração do látex pelo processo de *tapping* – Fazenda Experimental Unesp Campus Ilha Solteira.



Fonte: Sanches (2011)

O teor de borracha seca no látex está entre 30 e 40% em massa, e depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo, etc. [17,18]. O látex é constituído principalmente por água, o que justifica processos de concentração devido aos altos custos de transporte do látex em natura, bem como a necessidade, em alguns processos de produção, da sua utilização na forma concentrada. Entre os métodos mais utilizados para concentração do látex podemos citar a evaporação, creaming e, o mais popular, a centrifugação [13]. Tais processos de concentração fornecem um látex concentrado em teores iguais ou maiores que 60% em massa, permitindo uma maior pureza do mesmo, uma vez que também promovem a redução de algumas substâncias não borracha.

## **1.2 - Composição do látex de borracha natural.**

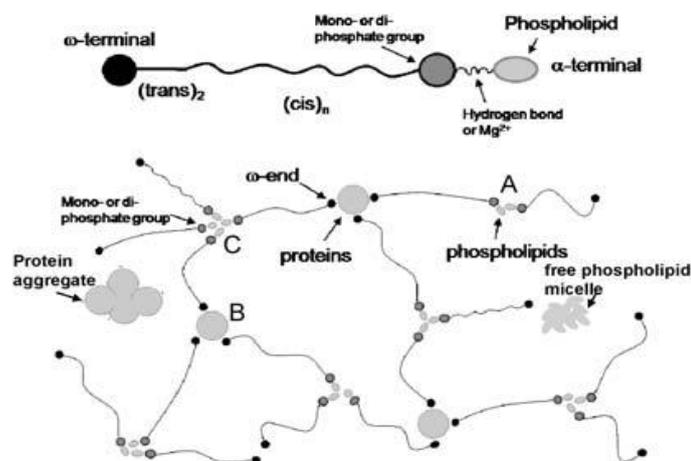
O látex da seringueira é constituído predominantemente por 3 tipos diferentes de partículas, negativamente carregadas, suspensas em um soro (contendo uma solução de natureza proteica e sais minerais como rubídio, manganês, sódio, potássio, cobre, ferro e zinco), que em agregação, constituem o látex da *Hevea Brasiliensis* como um sistema polidisperso mantendo suas propriedades coloidais. Os três tipos principais de partículas são: partículas de borracha, os lutóides e os chamados complexos de Frey-Wyssling. Os lutóides são constituídos por proteínas, fosfolipídios e sais minerais, sendo estes em média muito maiores que as partículas de borracha. Os complexos de Frey-Wyssling são formados por carotenóides e lipídeos conferindo a borracha um tom amarelado [13,14,19]. De fato quando o látex é estabilizado com amônia tanto os lutóides quanto os Complexos de Frey-Wyssling são dissolvidos e agregados ao soro formando assim um sistema bifásico [13].

**Tabela 2** – Composição média do látex recém-coletado, tratado com amônia e centrifugado [13].

Constituinte	Natural	Amônia e centrifugado
	Proporção / % em massa no látex	Proporção / % em massa no látex
<b>Borracha</b>	25-45	59,7
<b>Carboidratos</b>	1-2	0,2
<b>Lipídeos</b>	0,4-1,1/ 0,5-0,6 (neutros e polares respectivamente)	2,0
<b>Proteínas</b>	1-1,8	1,0
<b>Aminoácidos, aminas etc.</b>	0,4	0,4
<b>Inorgânicos</b>	0,4-0,6	0,4
<b>Água</b>	49-71	36,0
<b>Amônia</b>	-	0,7

As partículas de borracha do látex recém-coletado são envolvidas por uma casca interna de fosfolipídios e outra externa de proteínas, que confere carga negativa a partícula, havendo também adsorvidos a superfície íons metálicos como Mg,Cu,Zn. O diâmetro destas partículas varia de 5,0 a 3.000 nm, sendo que a maioria delas está na faixa de 100 nm [13]. Uma vez que a adição de amônia promove a hidrólise de algumas proteínas e lipídeos, no látex amoniacal as partículas de borracha são estabilizadas por um filme de proteínas e ácidos graxos liberados na hidrólise dos fosfolipídios, assim como os íons metálicos já citados. Os hidrocarbonetos formadores das partículas de borracha são do tipo poli-isopreno com configuração do tipo cabeça-cauda possuindo alto peso molecular (100000 à 1000000) [17]. Quanto a sua estrutura em cadeia, diversos artigos [13,15,16] sugerem as cadeias de poli-isopreno formadas por milhares de unidades cis-1,4-poli-isopreno, de duas unidades trans-1,4-poli-isopreno e dois grupos terminais de cadeia,  $\alpha$  e  $\omega$  como ilustrado pela Figura 2.

**Figura 2** - Modelo proposto para borracha natural relativo a formação de ligações cruzadas naturais



Fonte: Carretero (2010) [7]

Tarachiwin et al [21] demonstrou que o então grupo funcional denominado de  $\alpha$  terminal é constituído por unidades de mono ou di-fosfato ligadas a fosfolipídios que atuam como um grupo protetor na estabilização do terminal fosfato. Por sua vez tem se postulado que o grupo terminal  $\omega$  é constituído de unidades modificadas de dimetilalil ligadas a grupos funcionais que se associam a proteínas na formação de ligações cruzadas através de pontes de hidrogênio [7,20].

A presença de uma grande quantidade de proteínas e fosfolipídios no látex de borracha natural permite a formação de uma estrutura tridimensional denominada por ligações “cruzadas naturais” em torno dos grupos funcionais terminais  $\alpha$  e  $\omega$  que constituem a fase gel da borracha [7].

A estrutura de ligações cruzadas naturais na borracha natural lhe concede uma série de características superiores (elasticidade, resistência a tração etc.) a suas análogas sintéticas, que não possuem este tipo de estrutura promovida pelas ligações entre proteínas e fosfolipídios aos grupos terminais. Fato que também pode explicar a superioridade da borracha natural da *Hevea Brasiliensis* em detrimento de suas concorrentes naturais como a borracha da mangabeira ou guaiuli que possuem em sua composição uma menor quantidade de proteínas e fosfolipídios. Embora a presença de fosfolipídios e proteínas em grande quantidade no látex da *Hevea brasiliensis* lhe confere melhores propriedades físicas, estas por sua vez, inibem

muitas vezes sua aplicação em áreas como, a médica e alimentícia, dado a fatores alergênicos provocados, principalmente, pela presença de determinadas proteínas no látex.

### **1.3 - Vulcanização x Pré-Vulcanização.**

A borracha em seu estado natural apresenta características indesejáveis que limitam a sua aplicabilidade, tais como: baixa resistência mecânica, não consegue manter seu formato sob grandes deformações, baixa resistência a abrasão e pegajosidade. Portanto, artefatos produzidos a partir da borracha natural, em sua maioria, estão em sua forma vulcanizada, como luvas, preservativos, pneus, solas de sapato, etc, garantindo-lhes alta resistência a deformações e elasticidade. A criação do processo de vulcanização é atribuída a Charles Goodyear no ano de 1841, embora Thomas Hancock tenha, paralelamente, desenvolvido o mesmo processo na Inglaterra um ano após a publicação do trabalho de Goodyear nos Estados Unidos [22]. O processo de vulcanização de Goodyear teve como base os estudos publicados por Nathaniel Hayward, no qual observou que a borracha natural perdia sua pegajosidade (pelo menos em sua superfície) ao ser misturada ao enxofre e exposta a luz do Sol. Desta forma Charles Goodyear, ao invés de apenas expor o composto borracha e enxofre a luz, submeteu-o ao aquecimento a alta temperatura observando uma melhora substancial das propriedades da borracha natural, patenteando o processo no mesmo ano [22,23].

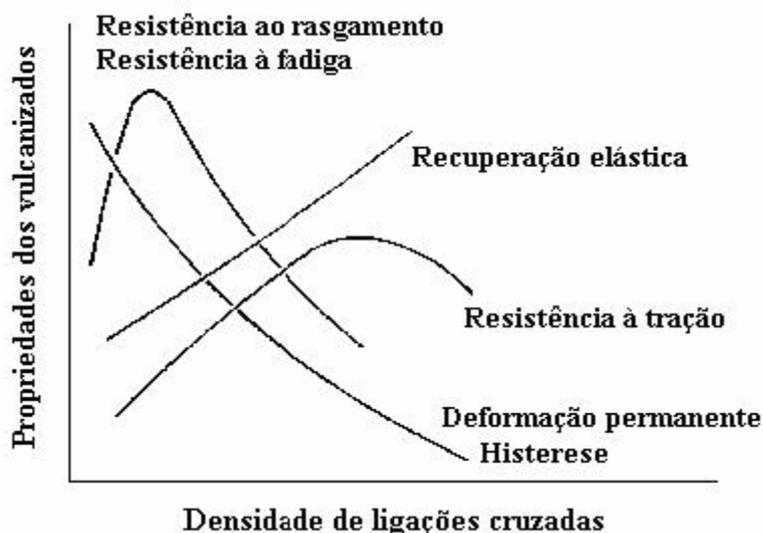
A vulcanização ou cura pode ser definida como o processo químico que aplicado à borracha ou materiais elastoméricos em geral promove a formação de ligações cruzadas, acarretando na perda, pelo material, de suas características plásticas e desenvolvimento de propriedades essencialmente elásticas. Uma ligação cruzada pode ser entendida como um único ou um grupo de átomos de enxofre ligados entre as cadeias do polímero, uma ligação carbono-carbono, um radical orgânico polivalente ou agregado iônico [22,23].

Assim, como naturalmente no processo de formação de ligações cruzadas naturais, a vulcanização da borracha promove o desenvolvimento de estruturas tridimensionais a partir das moléculas do polímero. Embora se diferencie da primeira quanto a superioridade das características mecânicas fornecidas a mesma, uma vez que o processo de vulcanização ocorre pela reticulação da borracha a partir de pontos na cadeia principal onde pode ocorrer a reação química com o agente de vulcanização (e não mais apenas nos grupos terminais através de pontes de hidrogênio ou ligações iônicas), reação esta irreversível, em que há a formação de

ligações covalentes fortes. O agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre, podendo também ser utilizado o Selênio, Telúrio, Monocloreto de enxofre, Dissulfeto de Tiurama e alguns Alquifenolsulfetos [22]. É comum também utilizarem no processo alguns ingredientes, tais como, aceleradores e ativadores (mercaptobenzotiazol - MBT e o ZnO, etc), os quais consistem em reduzir o tempo e a temperatura necessários para obter uma borracha com as propriedades físicas desejadas, tornando o processo comercialmente mais atrativo [24].

As propriedades da borracha vulcanizada (resistência a abrasão, elasticidade, resistência a tração, etc) irão depender proporcionalmente da densidade de ligações cruzadas e do tipo destas ligações no material. Desta forma, fatores como, o sistema de vulcanização empregado e o tempo de submissão da borracha a tal sistema são essenciais, pois influenciam nas propriedades do produto final, assim como em sua processabilidade. A Figura 3 apresenta a variação de algumas propriedades em função da formação de ligações cruzadas nos elastômeros em geral. Pode-se notar claramente a diminuição da histerese em função de uma ampliação da densidade de ligações, característico de materiais vulcanizados. Propriedades como a resistência ao rasgamento, fadiga e resistência a tração assumem valores máximos a medida que a densidade de ligações cruzadas é aumentada [22,24].

**Figura 3-** Variação de propriedades em função da formação de ligações cruzadas.



Fonte: Mark, Erman e Eirich (2005) [22]

Considerando o sistema de vulcanização mais utilizado (a base de enxofre), podemos classificar as ligações cruzadas de acordo com o número de átomos de enxofre que se associam as cadeias de carbono, assim, estas podem ser:

Monossulfídricas (-C-S-C-): Quando apenas um átomo de enxofre liga duas cadeias de carbono através das unidades de isopreno.

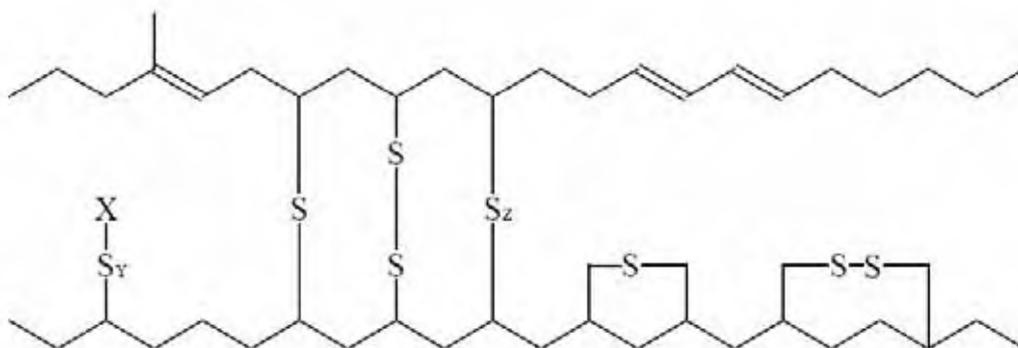
Dissulfídricas (-C-S<sub>2</sub>-C-): Quando dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono através de duas unidades de isopreno.

Polissulfídricas (-C-S<sub>z</sub>-C-): quando mais de dois átomos de enxofre ligam duas cadeias de carbono através de duas unidades de isopreno ( $z > 2$ ).

Desta forma de acordo com os teores de enxofre e acelerador, os sistemas de vulcanização são expressos como: Eficiente (teor de enxofre entre 0,3 a 1,0 phr e de acelerador entre 2,0 a 6,0 phr) no qual há a formação de ligações mono e dissulfídricas, garantindo à borracha uma maior estabilidade térmica e resistência ao envelhecimento; Semi-Eficiente (teor de enxofre entre 1,0 a 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 a 2,5phr); e Convencional (teor de enxofre entre 2,0 a 3,5 phr e de acelerador entre 0,5 a 1,0 phr). Nos sistemas convencional e semi-eficiente há uma maior presença de ligações polissulfídricas, logo há uma redução da resistência ao envelhecimento, em contrapartida conferem a borracha alta resistência mecânica pela capacidade destas ligações rearranjarem-se sob tensão pela quebra ou rearranjo [25].

A Figura 4 apresenta uma possível estrutura da borracha natural vulcanizada na presença de aceleradores. Podemos notar que, além das estruturas citadas acima, existe a formação de grupos cíclicos do enxofre intramoleculares, bem como a ocorrência de grupos pendentes (-S<sub>y</sub>-X-). Os grupos cíclicos estão entre os principais agentes do processo de envelhecimento da borracha, e, sendo termicamente mais fracos, estão sujeitos a uma série de processos químicos ao longo do tempo, provocando o enfraquecimento e a redução de propriedades da borracha vulcanizada, enquanto os grupos pendentes, advindos da associação de uma cadeia de enxofre com um fragmento de um acelerador no fim de cadeia, atuam como inibidores da formação dessas ligações [22,26,27].

**Figura 4** - Estrutura das ligações cruzadas formadas por átomos de enxofre e a cadeia principal da borracha natural



Fonte: Sánchez (2006) [27]

O termo pré-vulcanização descreve o processo de vulcanização na fase de látex. Nesse processo, a vulcanização ocorre dentro das partículas de borracha mantendo-se o estado de dispersão do látex. Tal processo oferece vantagens principalmente quanto à energia requerida para a secagem do produto final, bem como aos custos envolvidos na produção, uma vez que é realizado geralmente a temperaturas menores que a vulcanização da borracha ou até mesmo a temperatura ambiente permitindo o seu emprego em adesivos, espumas e têxteis [28]. O processo de pré-vulcanização geralmente é feito através do aquecimento do látex sob agitação a temperaturas que variam de 50 a 90°C com uma dispersão de enxofre e um acelerador, embora outros agentes vulcanizadores possam ser utilizados. O processo de formação de ligações cruzadas se inicia logo no aquecimento do látex com a migração de ambos enxofre e acelerador, então dissolvidos no soro aquoso para as partículas de borracha e se completa com a simples secagem do produto final. A taxa de reação para que ocorra a pré-vulcanização, bem como o tempo necessário para que esta se desenvolva dependem do tipo de sistema adotado, sendo estes os mesmos apresentados para o sistema de vulcanização convencional [29-31]. Ao se preparar o látex pelo processo de pré-vulcanização, deve-se levar em conta, assim como no processo de vulcanização, possíveis mudanças em propriedades advindas da presença de agentes de vulcanização residuais e agentes ativos de superfície [30], já no caso da borracha natural, além desses fatores, deve-se considerar também o processo de endurecimento e envelhecimento causado pelo aumento da densidade de ligações cruzadas naturais com o tempo.

#### 1.4 - Densidade de ligações cruzadas.

A densidade de ligações cruzadas formadas na borracha durante o processo de reticulação determinam, em grande parte suas propriedades (elasticidade, flexibilidade, resistência a abrasão etc.), assim como sua aplicabilidade. Polímeros reticulados são insolúveis em solventes orgânicos devido a presença destas ligações. Quando em presença de um solvente, a estrutura em rede do polímero passa a absorvê-lo, dando origem a um fenômeno que chamamos de inchamento. No inchamento, as moléculas do solvente, através do processo de difusão, passam a adentrar na estrutura do polímero e a se interpor entre as reticulações fazendo com que este sofra um acréscimo em seu volume. O movimento de difusão do solvente e a força exercida pela resistência da rede polimérica em ocupar o menor volume possível levam a uma situação de equilíbrio em que uma quantidade precisa de solvente é retida, sendo essa a definição de equilíbrio de inchamento [32]. A extensão do inchamento sofrido pelo polímero será proporcional a densidade de ligações cruzadas presentes no mesmo.

A teoria clássica que relaciona a densidade de ligações cruzadas de um polímero reticulado com o volume de um solvente específico absorvido foi desenvolvida por Flory e Rehner em 1953 fornecendo a seguinte expressão para o equilíbrio de inchamento [32]:

$$D = - [\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2] / V_0 (V_r^{1/3} + V_r/2) \quad (1)$$

Sendo:

$D$  = densidade de ligações cruzadas: nº de cadeias que participa efetivamente do retículo por unidade de volume da borracha ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$V_r$  = fração em volume da borracha na rede inchada

$V_0$  = volume molar do solvente ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ )

$\chi$  = parâmetro de interação polímero-solvente

Em muitos casos o valor de  $V_r$  é utilizado como um indicativo da densidade de ligações cruzadas, uma vez que estão diretamente ligados pela equação de Flory. Desta forma, para um mesmo solvente maiores valores de  $V_r$  indicam uma maior densidade de ligações cruzadas e conseqüentemente um menor inchamento por parte do polímero.

## 1.5 - Formação de Filmes

Estudos sobre os mecanismos de formação de filmes de látex tem sido feito por décadas, apesar disso uma série de questões ainda são motivos de calorosos debates e estudos por parte da comunidade científica gerando inúmeros modelos e teorias [13,33-35].

O mecanismo de formação de filmes de látex advém da coalescência das partículas, ou seja, da compactação, deformação, coesão e interdifusão das cadeias poliméricas e são conduzidos por forças distintas (eletrostáticas ou estereáticas). O processo de formação de filmes de látex é dividido em 3 estágios, propostos inicialmente por Vanderhoff, sendo que, nem todos estes são bem separados, cada estágio possui características sutis que, muitas vezes diferem de sistema para sistema [36,37]. As definições de cada estágio são as seguintes:

Estágio I: É o mais longo de todos os 3 estágios. Neste estágio ocorre a evaporação da água da superfície do látex o que implica no aumento o teor de sólidos. Tal processo se estende até que esta concentração atinja um valor de 60-70% em volume. Segundo o modelo, neste processo, as partículas se movem, inicialmente, por movimento browniano que cessa quando há a interação eletrostática entre as duplas camadas elétricas das partículas de borracha decorrente da evaporação da água até um volume crítico.

Estágio II: Este estágio se inicia quando as partículas ficam permanentemente em contato umas com as outras e passam a se deformar. O final do processo é marcado pela deformação permanente das partículas de borracha quando então se inicia o estágio III.

Estágio III: Processo muitas vezes conhecido como maturação ou auto adesão, inicia a formação do filme contínuo propriamente dito. A água remanescente evapora e as cadeias poliméricas passam a se interdifundirem permitindo a formação de um filme mais homogêneo e surgimento de suas propriedades mecânicas características.

O processo de formação de filmes de látex é extremamente influenciado por fatores como tamanho, morfologia e distribuição de partículas, taxa de evaporação, natureza do polímero e a presença ou não de aditivos sendo que devemos considerar ainda uma possível heterogeneidade química das partículas de látex que podem gerar a formação de domínios heterogêneos no processo de secagem do filme [13,35-38].

No caso especial do látex pré-vulcanizado temos que levar em conta, além dos fatores apresentados, as condições de pré-vulcanização que determinam, em suma, as condições mecânicas do filme. Sabe-se que, no processo de vulcanização o enxofre como apresentado,

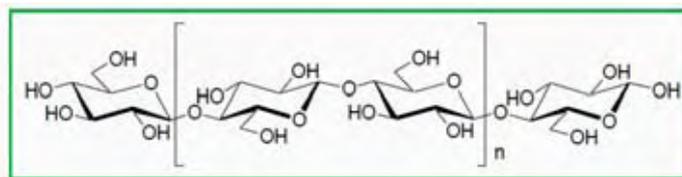
se difunde para as partículas de borracha. Embora, o que ainda não foi esclarecido é que quando este alcança a superfície da partícula pode seguir dois caminhos: o primeiro sofrer difusão e percorrer toda a partícula até seu centro promovendo uma vulcanização homogênea, e o segundo é que a vulcanização ocorra mais rápido que a taxa de difusão, sendo que, neste caso, a parte central da partícula não será vulcanizada, mas apenas sua superfície. Como consequência há uma redução da mobilidade das cadeias de poli-isopreno nesta região dificultando sua coalescência e interdifusão, reduzindo a qualidade bem como as propriedades mecânicas do filme formado [29].

## Capítulo 2 – Nanofibras de Celulose.

### 2.1 - Celulose.

A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear cujas unidades monoméricas  $(C_6H_{10}O_5)_n$  são compostas de dois anéis de anidroglicose interconectados por uma ligação do tipo  $\beta$ -1,4 glicosídica, unidade esta que denominamos celobiose. A Figura 5 ilustra a estrutura molecular da celulose. Nesta, pode-se notar a presença de grupos hidroxilas que conferem as moléculas de celulose uma grande reatividade, sendo as responsáveis por seu comportamento físico e químico [39-41].

**Figura 5-** Estrutura Molecular da celulose



Fonte: Klock, Muniz e Hernandez (2006)

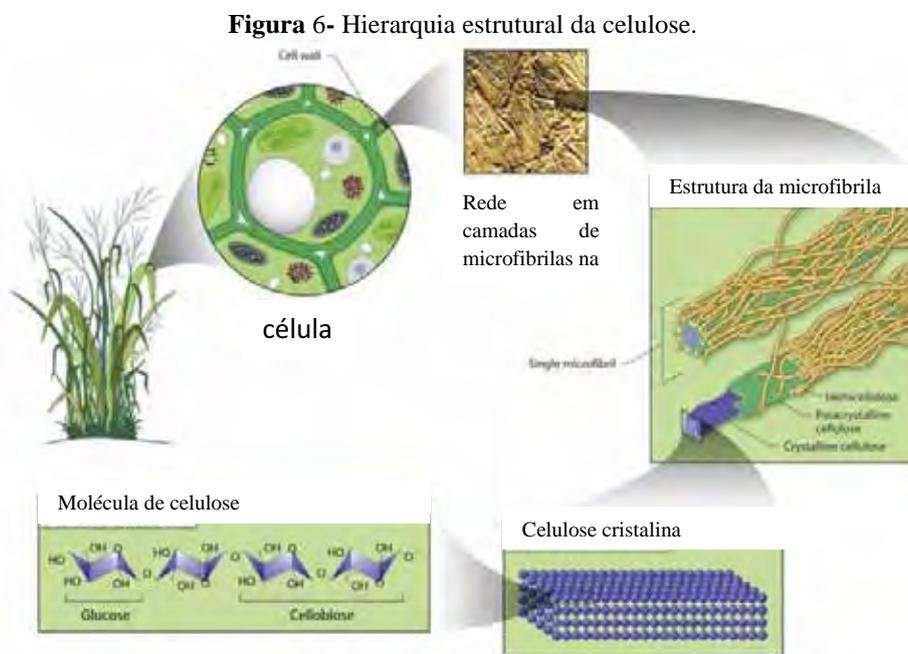
Encontrada em vegetais, algas, alguns animais e bactérias e podendo ser obtida até artificialmente, a celulose é o componente orgânico mais abundante existente, constituindo um elemento cujo emprego é amplamente difundido nas indústrias, principalmente como material de reforço, substituindo seus similares inorgânicos nomeadamente por ser uma fonte renovável de baixo custo de produção e alto módulo de resistência mecânica, em que é superior muitas vezes, até mesmo aos chamados materiais de engenharia, tais como aço entre outros, como exemplificado na Tabela 3 [40].

**Tabela 3** – Módulo de alguns materiais de engenharia comparados ao da celulose <sup>[40]</sup>

Material	Módulo (GPa)	Densidade (mg.m <sup>-3</sup> )	Módulo Específico (GPa.mg <sup>-1</sup> .m <sup>3</sup> )
 Alumínio	69	2,7	26
 Aço	200	7,8	26
 Vidro	69	2,5	28
 Celulose Cristalina	138	1,5	92

Na natureza, a celulose possui grau de polimerização de aproximadamente 10000 unidades de glucopirranose para a madeira e 15000 unidades para o algodão, principais fontes de obtenção industrial da mesma [42]. Esta é encontrada principalmente na parede celular dos vegetais na forma de agregados paralelos em um número médio de 30 a 100 moléculas de celulose, denominados microfibrilas decorrentes da alta suscetibilidade de suas moléculas de formarem pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Desta forma, a celulose apresenta alta cristalinidade nas regiões de ordenamento das moléculas (o que confere aos cristais de celulose um caráter insolúvel na grande maioria dos solventes orgânicos), além de prover um aprimoramento da interação com a matriz polimérica aumentando suas propriedades de reforço [43]. Estruturalmente as regiões cristalinas estão interconectadas por regiões amorfas consideradas como resultado da má formação da estrutura cristalina decorrente do processo de

cristalização da celulose [44-46], tais regiões garantem, então, um caráter semicristalino a mesma, favorecendo o ataque dos ácidos, permitindo a obtenção de nanofibras ou “*wiskers*” discutidas mais a frente. As microfibrilas se encontram dispersas entre moléculas de hemicelulose e lignina, responsáveis por manter coesas as matrizes de fibrilas, suas dimensões variam de acordo com a origem da fonte de celulose, embora não ultrapassem o diâmetro de 2 a 20 nm [39-41,46-50]. A Figura 6 ilustra a interação que ocorre entre as cadeias de celulose para formação das microfibrilas que, em seu estágio final hierárquico de agregação, acabam por compor as fibras de celulose presentes na parede celular dos vegetais superiores.



Fonte: - Department of Energy (2011)<sup>[50]</sup>

## 2.2 – Lignina e Hemicelulose.

A lignina é um polímero amorfo heterogêneo de cadeia aromática e ramificada, composta de unidades de fenil-propano que estão agregadas através de ligações C-O-C e C-C [43]. Diferentemente da celulose, a lignina é um composto aromático altamente irregular em sua organização molecular. Encontrada em uma grande variedade de espécies de plantas, a composição estrutural da lignina não é a mesma em todas elas, o que dependerá de fatores

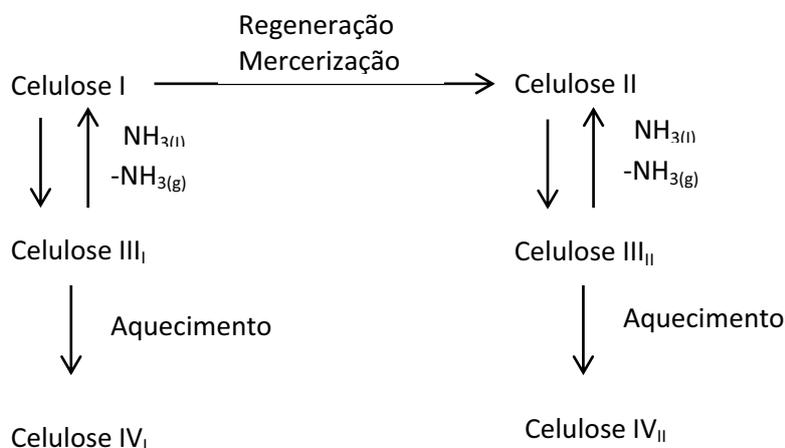
como a composição do solo, as condições climáticas, além, evidentemente, da espécie de planta. Altas concentrações de lignina garantem às fibras naturais uma maior tenacidade, durabilidade e estabilidade térmica [47,48].

A hemicelulose também chamada de poliose, por sua vez é um termo utilizado para designar uma infinidade de polissacarídeos que estão associados a celulose, esta possui um alto grau de ramificações e natureza amorfa, assim como a lignina. [48].

## **2.4 - Estrutura Cristalina da Celulose.**

A celulose possui mais de uma forma polimórfica. Atualmente admite-se a existência de 6 estruturas cristalinas para a celulose, sendo elas: celulose I, celulose II, celulose III<sub>1</sub>, celulose III<sub>2</sub>, celulose IV<sub>1</sub> e finalmente a celulose IV<sub>2</sub> [42]. Dentre as estruturas citadas a celulose I ou celulose nativa é a mais estudada, sendo esta encontrada naturalmente em vegetais, alguns animais, fungos e bactérias, embora não seja a mais estável estruturalmente. A Figura 7, apresenta uma rota simplificada da obtenção dos 5 tipos de celulose restantes. Podemos observar que de acordo com o tipo de tratamento térmico ou químico sofrido pela celulose nativa teremos uma estrutura cristalina diferente decorrente das alterações sofridas pela célula unitária da celulose I. Desta forma a celulose II pode ser obtida a partir da celulose I através de 2 processos: o primeiro refere-se ao processo de mercerização, caracterizado pelo tratamento da celulose I com NaOH, e o segundo conhecido como regeneração, em que há a solubilização desta em solvente, sucedido por sua precipitação pela decorrente adição de água. A celulose II é considerada a forma, termodinamicamente, mais estável da celulose, o que é decorrente da presença de pontes de hidrogênio excedentes existentes por unidade de residual de glucose [34,37,44]. A celulose III<sub>1</sub> e III<sub>2</sub> são obtidas da celulose I e II, respectivamente, por meio de um processo reversível caracterizado pelo tratamento químico de ambas com hidróxido de amônia. As estruturas IV<sub>1</sub> e IV<sub>2</sub> são obtidas pelo aquecimento das celulosas III<sub>1</sub> e III<sub>2</sub> respectivamente, tratadas em glicerol a 206°C [42].

**Figura 7**– Interconversão entre as fases polimórficas da celulose



Fonte: O'Sullivan (1997) <sup>[42]</sup>

## 2.5 - Nanopartículas de celulose.

O termo “nano” é utilizado para designar materiais em que pelo menos uma de suas dimensões se encontra na escala nanométrica, cobrindo faixas de comprimento maiores que o diâmetro de átomos e menores que o comprimento de onda da luz visível [51]. Nessa classe de materiais se encontram as chamadas nanopartículas de celulose, termo utilizado para designar as estruturas cristalinas e semicristalinas decorrentes de fontes celulósicas, cujas microfibrilas sofreram processo de extração química ou física até a obtenção de estruturas em escala nanométrica. Tais estruturas nanocristalinas vêm sendo estudadas desde a década de 60, embora tenham ganhado um novo destaque recentemente devido a procura por nanomateriais advindos de fontes renováveis [52], o seu emprego vem crescendo amplamente em indústrias, tais como, a automobilística e principalmente na de plásticos como material de reforço, produzindo estruturas até 3000 vezes mais resistentes que as originais e com melhor relação custo/benefício [53].

Segundo Siqueira, Bras e Dufrene [44] pode-se encontrar basicamente duas famílias de nanopartículas de celulose: a primeira referente a família dos nanocristais e a segunda referente a família da celulose microfibrilada. Basicamente, a diferença entre essas duas famílias se estende, desde o seu modo de produção, até as propriedades apresentadas. Quanto

ao modo de produção, considerando o processo desde a obtenção das microfibrilas a partir das fibras, podemos afirmar que ambos passam pelos mesmos estágios de moagem e tratamento alcalino das fibras em NaOH seguido pelo branqueamento das mesmas com NaClO<sub>2</sub> no intuito de se eliminar a lignina e hemicelulose presente, permitindo assim a liberação das microfibrilas. A partir de então, as fibras poderão sofrer um processo mecânico de desintegração ou químico para a obtenção das nanopartículas.

O tratamento mecânico consiste na submissão das fibras branqueadas a um cisalhamento a alta pressão provendo a desfibrilação e quebra das fibras, cujo produto final são estruturas flexíveis e semicristalinas em rede conhecidas como celulose microfibrilada. A celulose microfibrilada, geralmente, apresenta dimensões laterais da ordem de 10 a 100 nm, embora o seu comprimento ultrapasse tal escala, encontrando-se na ordem de micra [49].

O tratamento químico, por sua vez, é baseado na hidrólise das fibras branqueadas em solução ácida, seguida pela diálise da solução em água deionizada. Atualmente, o método químico tem sido o mais difundido e empregado para a produção de nanopartículas devido a sua facilidade, e praticidade, sendo este, amplamente utilizado neste trabalho.

## **2.6 - Nanocristais de Celulose - Efeito das condições de Preparação.**

O processo de extração dos nanocristais ocorre por meio da hidrólise das fibras de celulose em solução ácida. A hidrólise provoca, a princípio, a destruição das regiões amorfas da estrutura semicristalina, resultando em uma dispersão coloidal de cristais de celulose ou nanofibras [54]. A solução é, subsequentemente, diluída em água destilada sofrendo sucessivas centrifugações e lavagens sendo por fim, submetida à diálise para eliminação de quaisquer moléculas de ácido livre que tenham restado. O tamanho final dos nanocristais dependerá essencialmente do tipo de fonte celulósica empregada, bem como das condições de hidrólise, que interferirão diretamente nas propriedades dos nanocristais obtidos [55]. Fatores como o tipo de ácido empregado, tempo e temperatura de hidrólise são cruciais, não apenas para evitar a quebra completa da celulose em glucose, mas para garantir o estado de dispersão coloidal dos nanocristais e suas propriedades de reforço em compósitos. Outro fator que emerge atualmente, como crucial no controle das propriedades das nanoestruturas celulósicas, é o tratamentos pré-hidrólise a que são submetidas. Segundo Fahma [55], pode-se encontrar mudanças significativas nas propriedades finais dos nanocristais dependendo do pré-

tratamento, mesmo sob mesmas condições de hidrólise. Fahma e colaboradores em um estudo das propriedades de nanofibras obtidas a partir da casca de coco, demonstraram que, a rota que seguia a extração inicial de óleos, resinas e ceras pela imersão das fibras em uma solução de etanol/benzeno e utilizava como agentes de deslignificação e branqueamento,  $\text{NaClO}_2$  e  $\text{KOH}$ , respectivamente, promovia nanocristais com melhores propriedades que o tratamento convencional, caracterizado pela imersão direta das fibras em  $\text{NaOH}$  precedido então, pela deslignificação em  $\text{NaClO}_2$ . Segundo este, tal rota, promoveu maior remoção de hemicelulose e lignina gerando uma pré-degradação das regiões amorfas da celulose, provocando assim, um aumento final no grau de cristalinidade das nanofibras, além de maior estabilidade térmica e grau de polarização após o processo de hidrólise.

Diversos tipos de ácidos podem ser utilizados para a realização da hidrólise das microfibrilas, tais como o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e outros ácidos inorgânicos [44], embora os mais empregados sejam o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). A utilização de  $\text{HCl}$  promove um aumento da estabilidade térmica das nanofibras, embora os íons  $\text{Cl}^-$  sejam facilmente removidos através de lavagens prejudicando a dispersão das nanoestruturas e promovendo a floculação [57]. O emprego de ácido sulfúrico por sua vez, permite a criação de cargas de superfície nos cristais decorrentes da reação do ácido com grupos hidroxil da celulose originando grupos sulfatos, melhorando assim o estado de dispersão, embora os mesmos grupos sulfatos gerem uma diminuição da termoestabilidade das nanoestruturas [56]. Desta forma, cada vez mais, tem se tornado comum o emprego de misturas entre os dois ácidos para a aquisição de nanofibras demonstrando a possibilidade da obtenção de nanoestruturas com boa dispersão e alta estabilidade térmica [57]. Dong et. al. [58] em seu trabalho sobre a formação de estruturas coloidais de celulose a partir da hidrólise em ácido sulfúrico demonstrou que, em relação a presença de cargas de superfície, não só o tipo de ácido empregado, mas também o tempo de execução da hidrólise é importante, desta forma, com a elevação do tempo de imersão do polímero no solvente, haverá um aumento das cargas superficiais presentes nos cristais, enquanto há uma redução do comprimento dos mesmos. Tempos mais longos de hidrólise promovem menor variabilidade no comprimento dos nanocristais permitindo maior uniformidade [58]. A temperatura por sua vez, como o tempo de extração das nanofibras, possui influência direta no comprimento das mesmas, assim como no processo de degradação. A realização da hidrólise a temperaturas mais elevadas provoca, gradativamente, uma diminuição do tamanho das nanoestruturas [59] embora, a hidrólise

passa a ser cada vez mais de difícil controle permitindo que ocorra reações adversas como a desidratação e degradação das nanofibras. Um efeito contrário é observado quando a hidrólise é realizada à mais baixas temperaturas, como por exemplo a ambiente, embora efeitos relativos a degradação dos nanocristais não são observados, maiores tempos de hidrólise são requeridos para se produzir uma suspensão coloidal [58].

### Capítulo 3 – Polianilina

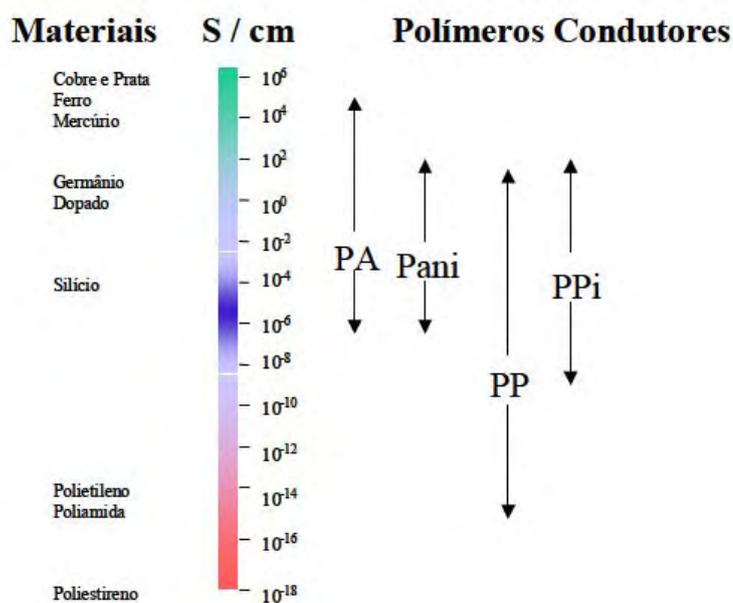
Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), também denominados de metais sintéticos ou polímeros conjugados, desde a sua descoberta até os dias de hoje, tem provocado o interesse de inúmeros pesquisadores e da indústria em geral, devido a combinação de propriedades únicas que aliam, em alguns casos, condutividades próximas a dos metais e processabilidade dos materiais poliméricos. Sendo inúmeras as suas aplicações, destacando-se o seu emprego em baterias recarregáveis, sensores químicos, biossensores, proteção contra corrosão, diodos emissores de luz, dispositivos eletrônicos, janelas inteligentes, membranas seletivas, etc [60].

Até a década de 1970, os polímeros orgânicos, em geral, eram tidos estritamente como materiais isolantes. Cargas condutoras eram adicionadas a tais matrizes pelas indústrias para a utilização em dispositivos antiestáticos ou como blindagens contra radiação eletromagnética, sendo então conhecidos como condutores do tipo extrínsecos. A partir da década de 1970, com a descoberta acidental do cis-poliacetileno por Hideki Shirakawa, e sua posterior dopagem com iodo em 1976, no trabalho em conjunto com Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger intitulado “*Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)<sub>n</sub>*”, surge então o primeiro polímero orgânico condutor [61-63]. Tal descoberta abriu as portas para um intenso campo de pesquisa, o dos polímeros eletricamente ativos, proporcionando posteriormente, o surgimento de novos polímeros condutores do tipo intrínsecos, dentre os principais podemos citar além do poliacetileno (PA), o polipirrol (PPi), o pilitiofeno (PP), a polianilina (Pani) entre outros. A Figura 8 expõe uma comparação dos valores da banda de condutividade apresentada pelos polímeros acima mencionados. Pode-se notar uma ampla faixa de condutividade assumida, podendo ser comparada até mesmo a de alguns metais como o cobre e o ferro, o que evidentemente dependerá do grau de “dopagem” do material.

O termo “dopagem” para polímeros condutores advém em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, embora o conceito que permite a passagem de um polímero estritamente isolante para condutor seja totalmente diferente daquele apresentado pelos semicondutores inorgânicos [62,64]. O processo de dopagem nos polímeros condutores ocorre geralmente por meio de reações de oxidação ou redução da cadeia polimérica,

promovendo a adição ou remoção de elétrons da mesma. Este pode ser um processo químico se fazendo necessária a presença de um agente de transferência de cargas - “dopantes” que podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos [63] - ou eletroquímico descartando a utilização de um agente dopante. A grande desvantagem do processo eletroquímico se encontra na pequena quantidade de material obtida como produto final, embora sejam obtidos já na forma de filmes finos e sua caracterização *in situ* seja facilitada por meio desse processo [60]. Outro fator a se considerar é a proporção dos agentes de transferência de carga empregados (para o caso do processo químico), para os PICs, estes podem alcançar a ordem de 50% em massa do composto final, enquanto que para os semicondutores inorgânicos, não ultrapassam algumas partes por milhão (ppm) [63].

**Figura 8** – Comparação entre os valores das faixas de condutividade de alguns polímeros condutores com alguns condutores convencionais

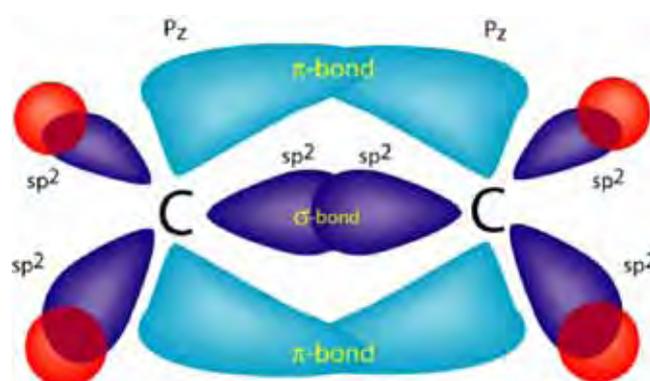


Fonte: Macdiarmid (2001) [68]

A condutividade apresentada pelos PICs está relacionada à presença de ligações  $\pi$ -conjugadas alternadas, ou seja, à presença de ligações  $-C=C-$  ao longo da cadeia polimérica. Por outro lado, a presença de ligações conjugadas ocasiona insolubilidade bem como em propriedades mecânicas inferiores nos polímeros condutores, limitando suas aplicações [62,63].

Os orbitais de valência dos átomos de carbono na maioria dos polímeros condutores, apresentam hibridização  $sp^2$ , utilizando apenas 2 dos 3 orbitais p existentes [60-63]. A sobreposição das funções de onda dos orbitais  $p_z$  de ambos os carbonos vizinhos levam a formação das chamadas ligações  $\pi$  conforme ilustrado na Figura 9, resultando em elétrons desemparelhados ao longo da cadeia polimérica, o que ocorre devido a menor sobreposição desses orbitais, garantindo à ligação  $\pi$  um caráter fraco comparativamente a ligação carbono-carbono do tipo  $\sigma$  [65]. Tal sobreposição só é possível quando todos os átomos pertencentes a ligação se encontram em um mesmo plano.

**Figura 9-** Orbitais híbridos do carbono representando a formação de ligações  $\sigma$  e  $\pi$



**Fonte:** Grandinetti (2011) <sup>[66]</sup>

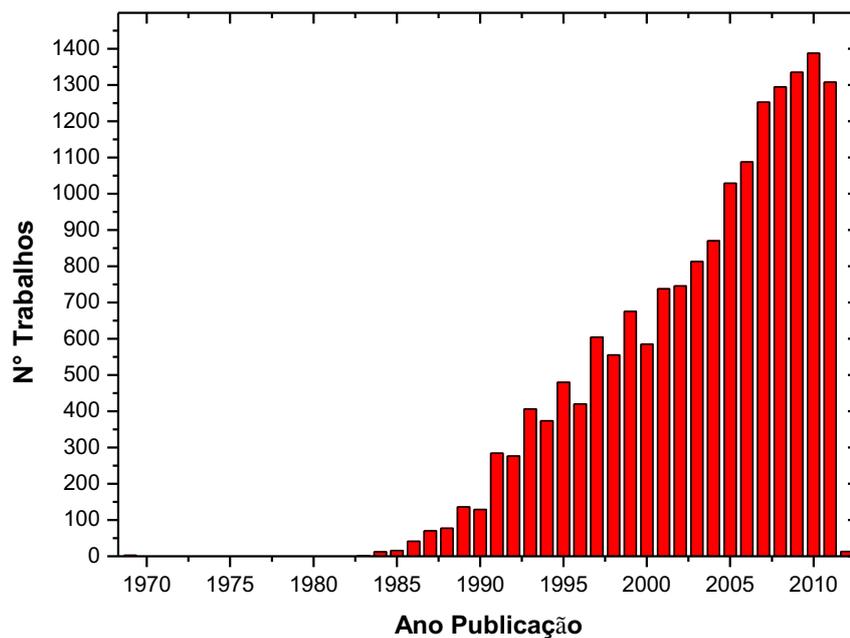
Uma consequência da sobreposição das funções de onda dos orbitais  $p_z$  ao longo dos sítios é o surgimento de bandas de energia – banda de valência e de condução – de forma a possuírem um gap de energia da ordem dos semicondutores variando entre 1,5 a 3,1 eV [67]. As ligações  $\pi$  possuem um pequeno potencial de ionização, podendo ser facilmente removidas ou refeitas formando íons poliméricos sem a destruição das ligações  $\sigma$ , responsáveis pela união dos monômeros [61]. O processo de dopagem nos polímeros condutores leva a formação de defeitos conformacionais gerados pela mudança dos comprimentos de ligações em segmentos da molécula polimérica, causando irregularidades na cadeia repetitiva monomérica, tais defeitos conformacionais, são conhecidos como pólarons, bipólarons ou sólitons, sendo estes os responsáveis pelo aumento de condutividade nos polímeros condutores intrínsecos [63,67]. Tais defeitos podem se movimentar ao longo da estrutura molecular, quando submetidos a um campo elétrico, por meio do rearranjo das ligações

moleculares. O tipo de portador de carga presente na estrutura polimérica dependerá da degenerescência do estado fundamental desses polímeros. Polímeros como o trans-poliacetileno apresentam o estado fundamental degenerado, possuindo como portadores de carga o sóliton, enquanto que o estado fundamental do cis-poliacetileno e da polianilina é não degenerado e o modelo de condução é explicado por pólarons ou bipólarons [60,63,67].

Dentre os polímeros condutores, o mais estudado, sem dúvida, é a polianilina (Pani), devido a sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade e facilidade de polimerização e dopagem comparativamente aos outros PICs. O produto da oxidação anódica da anilina é conhecido desde 1862, e foi primeiramente intitulado como negro de anilina, embora na época suas propriedades elétricas tenham sido mensuradas, fato este, que coube então a MacDiarmid em 1865, quando este, pela primeira vez, obteve a polianilina em uma solução aquosa de HCl, via oxidação por persulfato de amônio (APS) [62,63,68]. Desde então, a polianilina ganhou grande interesse pela comunidade científica e importância em termos de aplicações tecnológicas, o que pode ser observado em números de trabalhos publicados envolvendo a Pani após 1896 (Figura 10), que, salvo as oscilações, demonstra um crescimento significativo ao longo do tempo, liderados por países exportadores de tecnologia como China, EUA, Índia, Japão e Coreia do Sul (Figura 11) [69,70]. Os dados foram obtidos através da plataforma de pesquisa da Thomson Reuters Web of Knowledge, o número reduzido de trabalhos após o ano de 2011 representa os artigos aceitos para publicação no ano que se inicia de 2012.

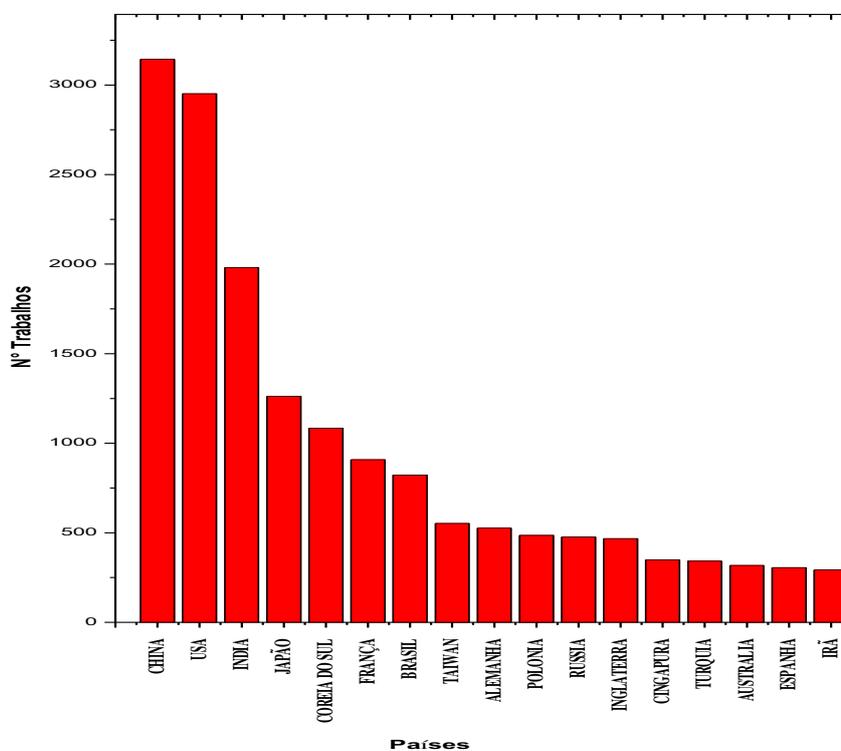
A Pani pode ser obtida via oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido, embora o método mais comumente empregado seja a via química por sua facilidade de síntese, o qual trataremos aqui. Sua fórmula molecular é composta de unidades alternadas reduzidas e oxidadas, cuja estrutura molecular é apresentada pela Figura 12, sendo  $y$  e  $(1-y)$ , correspondentes a fração das unidades das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de  $y$  pode variar continuamente de 0 a 1. Quando  $y$  assume o valor 1 tem-se o polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênio amina (-N-), conhecido como base leucoesmeraldina. No caso do polímero estar completamente oxidado apresentando apenas nitrogênio imina (-N=), ( $y = 0$ ), ele é conhecido como base pernigranilina [71].

**Figura 10** – Número de trabalhos publicados em que aparece como tema o termo “polianilina”



Fonte: Web of Knowledge (2011)<sup>[69]</sup>

**Figura 11** – Número de trabalhos publicados com o tema polianilina divididos por países de origem no qual a pesquisa foi desenvolvida

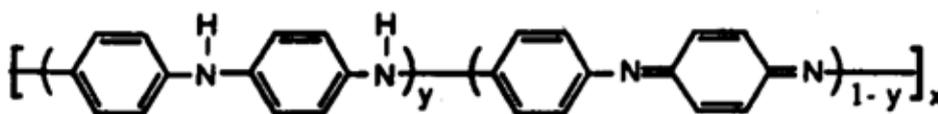


Fonte: Web of Knowledge (2011)<sup>[70]</sup>

O estado mais estável e que pode apresentar maior condutividade elétrica após sua dopagem é assumido quando  $y$  é igual a 0,5, sendo conhecido como base esmeraldina (EB).

Na forma de base esmeraldina a Pani é um isolante adquirindo uma coloração azul escuro. Para obtenção da Pani condutora, é necessário promover a dopagem do polímero, expondo-o quimicamente a ácidos protônicos, de maneira a se obter um material de coloração esverdeada, conhecido como sal de esmeraldina (ES). O processo de dopagem da Pani se diferencia dos outros polímeros condutores, pois este ocorre por meio da protonação da cadeia polimérica, não havendo portanto, uma mudança no número total de elétrons que compõe a estrutura molecular da cadeia principal do polímero [60,62-64].

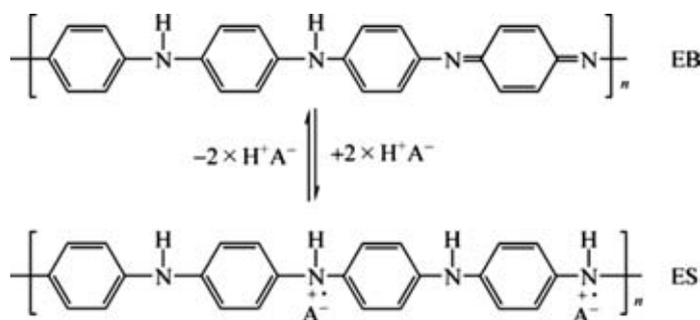
**Figura 12** – Estrutura molecular geral da Pani



Fonte: Mattoso (1996) [72]

Este processo difere significativamente da dopagem via redox, o qual envolve a adição parcial (redução) ou remoção (oxidação) de elétrons da cadeia polimérica [63]. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) resulta na formação de defeitos na cadeia (pólarons) conferindo condutividade ao polímero. A Figura 13 representa o processo de dopagem da Pani via protonação, a letra “A” representa o contra-íon do ácido empregado.

**Figura 13** – Esquema do processo de dopagem da Pani via protonação

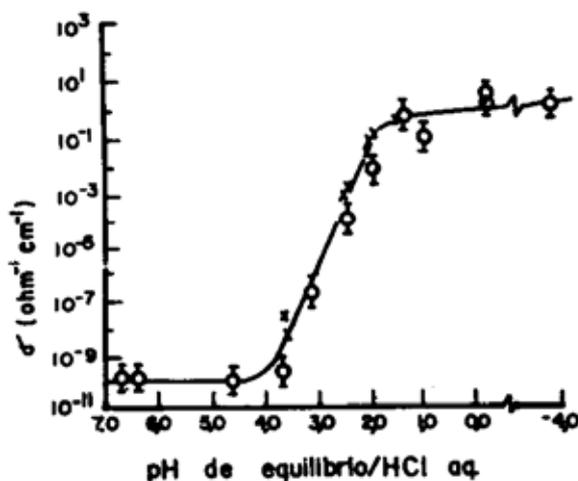


Fonte: Pudet al.( 2003) [73]

A polimerização da anilina em meio ácido resulta na formação da Pani já protonada como sal de esmeraldina. Podendo, neste caso, serem empregados uma série de ácidos inorgânicos como o HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, poliácidos como o poli(vinil sulfônico) e ácidos funcionalizados como o cânforssulfônico – CSA, dodecilbenzeno sulfônico – DBSA e o p-tolueno sulfônico – TSA [72]. A vantagem no emprego de ácidos funcionalizados se encontra no maior grau de solubilidade e estabilidade de protonação em meios básicos[72]. A natureza do dopante possui grande influência nas propriedades finais do polímero, não apenas em termos da sua condutividade, mas também em relação a sua estabilidade física e química principalmente em termos da solubilidade do polímero em solventes orgânicos ou água [62-64,72]. Os agentes oxidantes comumente empregados são o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, MnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> e KClO<sub>3</sub> [72].

A dopagem da polianilina e seus derivados é um processo reversível. O grau de protonação da base dependerá do grau de oxidação do polímero sintetizado, bem como do pH da solução dopante [62,72]. Desta forma, pode-se controlar a condutividade final da Pani por meio do pH do meio reacional de síntese, ou expondo o polímero, após a síntese, a meios ácidos controlados. A Figura 14 ilustra o comportamento da condutividade da Pani em função do pH em meio aquoso de HCl, a partir de um pH igual a 4 a Pani inicia seu processo de dopagem ou redopagem, tendo sua condutividade aumentada em até 10 ordens de grandeza comparativamente ao polímero não dopado [62,72,74].

**Figura 14** – Condutividade da Pani em função do pH em meio aquoso de HCl



Fonte: Macdiarmid et al. (1987) [74]

## Capítulo 4.

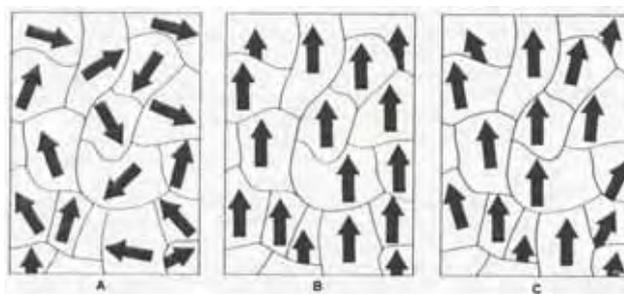
### 4.1 - Piezoeletricidade.

O termo “piezo” deriva da palavra grega “piezin” que significa tensão ou espremer [75], assim a piezoeletricidade ou eletricidade por pressão pode ser definida como a capacidade de alguns materiais de adquirir polarização elétrica quando submetidos a tensões ou trações mecânicas externas (efeito direto), ou de sofrerem deformação mecânica quando submetidos a um campo elétrico (efeito inverso) [76].

Segundo Tandon [77], o conceito da piezoeletricidade deve ser baseado na estrutura cristalina do material, a ausência de um centro de simetria no retículo cristalino é a condição mais importante para que se tenha a presença da piezoeletricidade, o que é característico, em sua maioria, de materiais que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita, entre esses, materiais de grande importância tecnológica, conhecidos como ferroelétricos, pode-se citar o  $\text{BaTiO}_3$  e o PZT.

Os ferroelétricos são materiais da classe dos dielétricos polares e não lineares que apresentam polarização espontânea em um intervalo de temperatura até  $T_c$ , denominada temperatura de Curie. Abaixo da temperatura de Curie o material ferroelétrico tem sua estrutura cristalina do tipo perovskita distorcida, originando momentos de dipolos permanentes no material como apresentado na Figura 15 [76]. Os dipolos de um material ferroelétrico estão dispostos em regiões de mesma orientação, conhecidas como domínios ferroelétricos. A orientação dipolar líquida desses domínios é de tal forma, que a polarização total líquida do material seja igual a zero, o que decorre de um fator de minimização da energia eletrostática do sistema [76]. Para que uma cerâmica ferroelétrica forneça uma resposta piezoeétrica, é necessário que esta passe por um processo de polarização de forma a se promover o alinhamento dos dipolos presentes no material cerâmico na direção do campo elétrico externo que deve ser aplicado na amostra (Figura 15b). Uma vez obtido o alinhamento dos dipolos, estes se manterão alinhados mesmo após a retirada do campo elétrico, sendo este um efeito de memória do material chamado de polarização remanescente (Figura 15c).

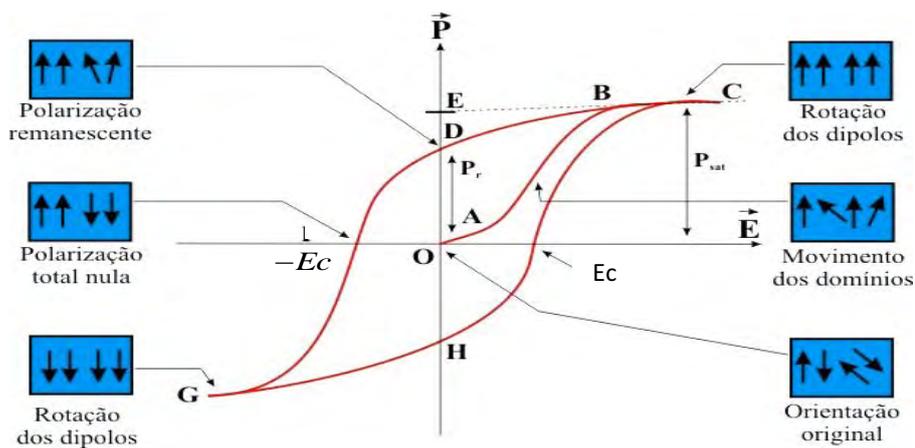
**Figura 15** - Domínios ferroelétricos a) antes da polarização, b) durante a polarização e c) após a polarização



Fonte: Paes (2006) [78]

A resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico externo aplicado, pode ser melhor estudada através da Figura 16 que ilustra o ciclo de histerese de uma material ferroelétrico e constitui uma impressão digital do material. O gráfico apresenta os valores da polarização  $\vec{P}$  sofrida pelo material em função do campo elétrico aplicado  $\vec{E}$ .

**Figura 16-** Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal



Fonte: Guarany.(2008.)[79]

Quando um campo elétrico inicialmente de intensidade reduzida é empregado, há a ocorrência de polarizações induzidas representadas pelo trecho AO, em que se observa uma

relação linear entre  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  (uma vez que não há ainda a orientação dos domínios ferroelétricos na direção do campo externo devido a sua baixa intensidade). Desta forma, o material comporta-se como um dielétrico comum. Ao se elevar gradativamente a intensidade do campo elétrico, os domínios ferroelétricos passam a sofrer polarização na direção deste (trajeto AB). A resposta da polarização frente ao campo elétrico deixa então de ser linear e tende a uma saturação, na qual todos os dipolos estão orientados na direção do campo elétrico (trajeto BC). A medida que o campo elétrico é reduzido até  $E = 0$ , a polarização irá decrescer, seguindo o trajeto CBD. Pela extrapolação da porção linear CB obtém-se a polarização de saturação do material. Enquanto que OD representa a polarização remanescente.

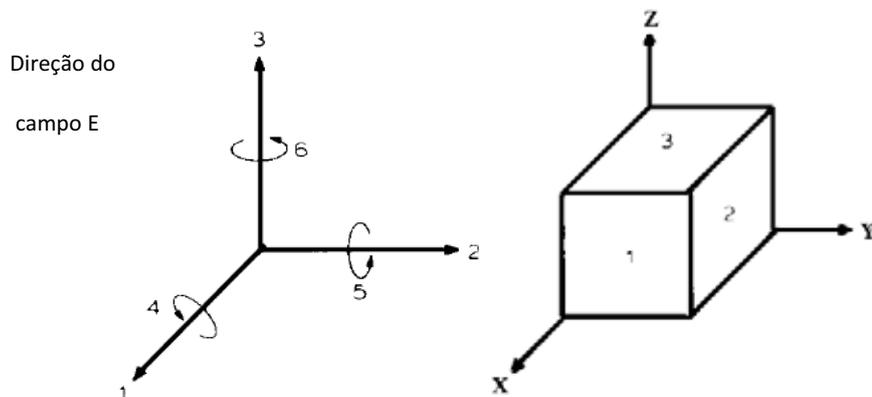
#### 4.2 - Coeficiente Piezoelétrico.

A grandeza que mede a polarização (P) gerada no material por unidade de tensão mecânica aplicada (T) é o coeficiente piezoelétrico d, definido como [76]:

$$d_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial T_j} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2)$$

Como as cerâmicas piezoelétricas são anisotrópicas suas constantes dependem da direção na qual é aplicada a força mecânica, assim a necessidade dos índices i e j. O índice i define a direção da polarização e o índice j a direção da tensão mecânica aplicada. Tais índices foram adotados segundo o sistema apresentado pela Figura 9, no qual se fez coincidir a direção de polarização do material com o eixo Z. Portanto uma força que seja aplicada a uma das faces do material piezoelétrico sofrerá uma decomposição ao longo dos eixos X, Y e Z, ou nas forças de cisalhamento 4, 5 e 6, atuando ao redor dos eixos 1, 2 e 3.

**Figura. 17** – Notação de eixos para um sólido de cerâmica polarizada [76]



Fonte: Heywang, Lubitz e Wersing (2008) [76]

As relação entre a tensão mecânica de deformação e parâmetros elétricos é descrita pela Equação 3 [76]:

$$D = dT \quad (3)$$

onde:

D= deslocamento elétrico

T= tensão de deformação

d= constante piezoelétrica de deformação

Na Equação 3 a constante “d” será igual tanto para o efeito piezoelétrico direto quanto para o inverso. Podemos notar pela equação que uma mudança de tensão de tração para uma tensão de compressão inverterá a direção do deslocamento das cargas, de modo geral podemos escrever a Equação 3 como:

$$D_j = d_{ij}T_j \quad i = 1,2,3 \quad j = 1,\dots,6 \quad (4)$$

Se no lugar de uma tensão, aplicarmos um campo elétrico na cerâmica, temos uma relação linear entre os componentes do vetor  $E_i$  e as componentes do tensor  $S_j$ . Assim podemos representar o efeito piezoelétrico inverso pela seguinte equação:

$$S_j = d_{ij} E_i \quad i = 1, 2, 3 \quad j = 1, \dots, 6 \quad (5)$$

As relações que descrevem o efeito piezoelétrico e que relacionam as variáveis elétricas com as propriedades mecânicas são descritas a seguir:

$$D = dT + \epsilon E \quad (6)$$

$$S = sT + dE \quad (7)$$

ou

$$T = cS + eE \quad (8)$$

$$D = eS + \epsilon E \quad (9)$$

onde:

$\epsilon$  = permissividade elétrica do material

$s$  = constante elástica de rigidez

$c$  = constante elástica de compliância

$d$  ou  $e$  = constantes piezoelétricas

As constantes elásticas, dielétricas e piezoelétricas dependem da simetria cristalina e são descritas como tensores [80].

A taxa em que a energia mecânica é convertida em energia elétrica por ciclo e vice-versa é dada pelo fator de acoplamento eletromecânico  $K$  que é expresso por:

$$K^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em mecânica}}{\text{energia elétrica fornecida}} \quad (10)$$

ou

$$K^2 = \frac{\text{energia mecânica convertida em elétrica}}{\text{energia mecânica fornecida}} \quad (11)$$

Uma vez que a conversão de energia mecânica em energia elétrica (como também seu processo inverso), é incompleta o valor para o acoplamento eletromecânico deve ser sempre menor que 1.

O campo elétrico por unidade de tensão mecânica aplicada pode ser expresso pela constante piezoelétrica de voltagem (g):

$$g_{ij} = E_i/T_j = S_j/D_i = d_{ij}/K\varepsilon_0 \quad i = 1,2,3 \quad j = 1,\dots,6 \quad (12)$$

onde:

$K$  = fator de acoplamento eletromecânico

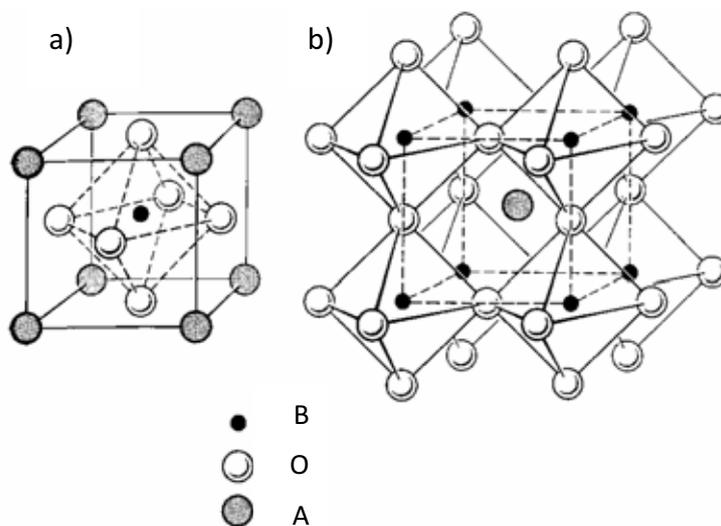
$\varepsilon_0$  = constante dielétrica do vácuo.

O índice  $i$  indica a direção do campo elétrico gerado ou a direção do deslocamento elétrico aplicado. Enquanto o índice  $j$  indica a direção da tensão aplicada ou deformação induzida no material. Altos valores de  $g$  são desejáveis em materiais com o intuito de produção de voltagem em respostas a tensões mecânicas, enquanto altos coeficientes  $d$  são importantes em materiais que visam a utilização em sonares ou alto-falantes etc [81].

#### 4.2 - A cerâmica PZT: estrutura e propriedades.

O PZT possui uma estrutura perovskita como ilustrada na Figura.18. A composição  $\text{PbZrO}_3$  apresenta o íon  $\text{Zr}^{+4}$  no sítio B demonstrando assim uma estrutura ortorrômbica, possuindo propriedades anti-ferroelétricas. Enquanto o composto  $\text{PbTiO}_3$  possui estrutura tetragonal no qual o íon  $\text{Ti}^{+4}$  ocupa a posição do sítio B sendo tal composto de propriedades ferroelétricas, o PZT propriamente dito é uma solução sólida dos dois compostos [81-84]. Assim as propriedades da cerâmica PZT dependem da composição.

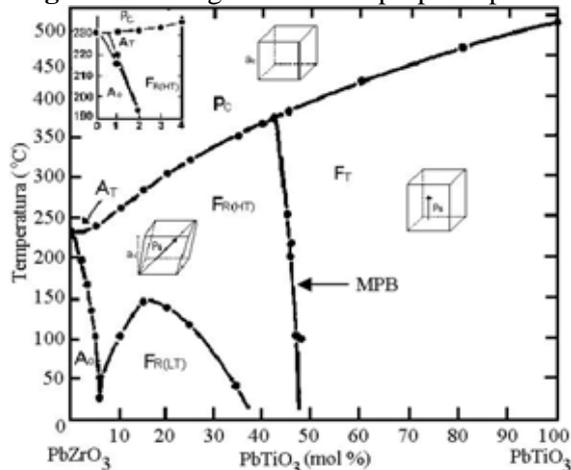
**Figura 18--** (a) Estrutura cúbica do tipo  $ABO_3$ , (b) Considerada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio  $BO_6$



Fonte: Gasparotto (2002) [81]

A Figura 19 apresenta o diagrama de fases do  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  proposto inicialmente em 1971 por Jaffe et al [82]. Pode-se observar que em altas temperaturas o PZT possui uma estrutura perovskita cúbica. Para baixas temperaturas este pode assumir: para altas concentrações de titânio a fase tetragonal (FT), enquanto para concentrações menores de Pb o PZT apresenta sua fase antiferroelétrica ortorrômbica ( $A_o$ ). Para regiões mais ricas em Zr o PZT apresenta simetria romboédrica (Fr) no qual se divide em duas zonas de baixa ( $Fr_{(LT)}$ ) e alta temperatura ( $Fr_{(HT)}$ ).

**Figura 19 -** Diagrama de fase proposto por B.



Fonte – Jaffe, Cook e Jaffe (1971) [82]

A região que divide as fases de simetria romboédrica e tetragonal é conhecida como Contorno de Fase Morfotrópico (MPB), fronteira na qual os coeficientes dielétricos e piezoelétricos apresentam seus máximos valores o que para muitos ocorre devido a coexistência das fases romboédrica e tetragonal nessa região [81-84].

## Capítulo 5 - Dielétricos.

### 5.1 - Mecanismos de Polarização de meios Dielétricos.

Materiais dielétricos ou isolantes são materiais que apresentam alta resistência à passagem de corrente elétrica. Na prática, mesmo os melhores condutores, apresentam um caráter isolante, no caso dos metais esse caráter isolante é fraco, enquanto que para a maioria dos polímeros, vidros etc. as características isolantes se tornam apreciáveis [85].

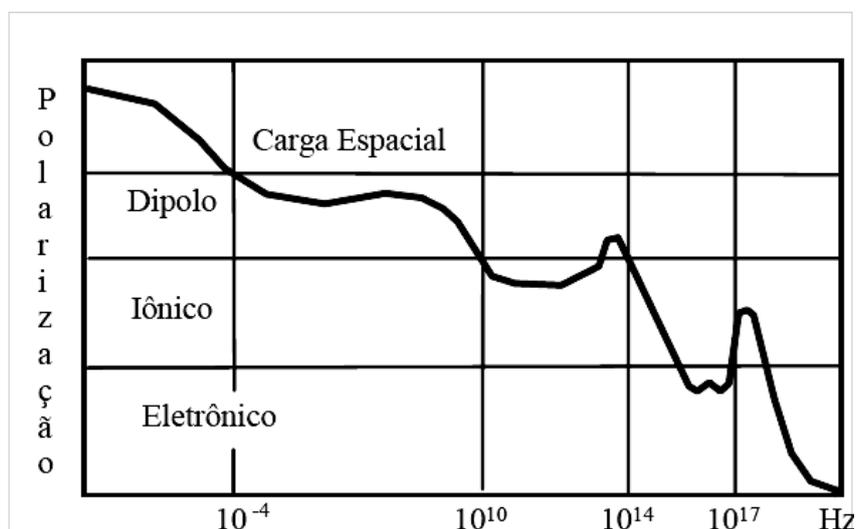
Quando um material dielétrico é submetido a um campo elétrico, este passará por diferentes processos de polarização que dependerão não apenas do tipo de campo elétrico a ser aplicado (alternado ou contínuo), mas também da composição do material e fatores ambientais como a temperatura. Conhecer o comportamento dos mecanismos de polarização que ocorre em um meio dielétrico, em geral, quando este é submetido a um campo elétrico externo, é de fundamental importância, não apenas para determinar suas propriedades dielétricas, como também sua aplicabilidade. Na presença de um campo elétrico contínuo os dielétricos tendem a sofrer polarização, para longos períodos de tempo expostos ao campo, essa polarização do meio atinge um máximo, sujeito a uma saturação. Nas aplicações práticas, o campo elétrico aplicado possui uma alternância em função do tempo, o que provoca um defasagem entre o vetor polarização e o campo. Desta forma, os mecanismos de polarização responderão de forma diferente a alternância do campo elétrico, dependendo diretamente da frequência de aplicação do mesmo.

Basicamente, os materiais dielétricos podem apresentar, individualmente ou simultaneamente, 3 tipos de polarização: eletrônica, iônica ou molecular e dipolar. Em materiais heterogêneos, ou seja, com mais de uma fase, como no caso dos materiais compósitos, um quarto tipo de mecanismo de polarização pode ser encontrado alusivo ao surgimento de cargas espaciais entre as interfaces das fases constituintes, denominada de polarização interfacial [86]. Pode ocorrer ainda, um quinto tipo de processo de polarização referente ao surgimento de cargas espaciais nos eletrodos de polarização. Este tipo de polarização é indesejada e pode levar a uma redução nos valores da permissividade. Assim, a polarização total que ocorre no material, pode ser dada pela soma individual das polarizações exercidas pelos diversos mecanismos presentes.

$$\vec{P}_t = \sum_i \vec{P}_i \quad (13)$$

A Figura 20, ilustra os tipos de polarização e as respectivas bandas de frequência em que predominam. Em suma, a capacidade dos dipolos de se alinharem na direção do campo elétrico, de acordo com sua alternância, é que determinará a região de atuação de cada mecanismo apresentado. O intervalo de tempo que os dipolos levam para responder ao campo elétrico é denominado de tempo de relaxação do material. Enquanto que a absorção de energia de um material dielétrico sujeito a um campo alternado é chamada de perda dielétrica [85].

**Figura 20** – Contribuição à polarização em função da frequência



Fonte – Kittel (2006) [87]

Os tipos de polarização mencionados são descritos detalhadamente a seguir:

*Polarização eletrônica:* A polarização eletrônica se refere ao processo de indução de dipolos pelo deslocamento da nuvem eletrônica dos átomos sob a presença de um campo elétrico externo. Este tipo de polarização responde de forma rápida as alternâncias do campo elétrico (em intervalos de  $10^{14}$ - $10^{16}$  Hz) [88].

*Polarização dipolar ou orientacional:* É formada pela orientação dos dipolos permanentes presentes no meio dielétrico. Geralmente nos polímeros envolve moléculas assimétricas que possuem um momento de dipolo intrínseco. É um tipo de polarização lenta, extremamente influenciada pela temperatura.

*Polarização atômica:* Este tipo de polarização envolve o deslocamento elástico de íons de acordo com a orientação do campo aplicado, sendo mais comum em materiais cerâmicos do que em polímeros. Sua resposta máxima chega a frequências de  $10^{13}$  a  $10^{14}$  Hz.

*Polarização Interfacial:* A polarização interfacial é também conhecida como Efeito Maxwell-Wagner. Esta é comum em materiais heterogêneos, e advém do surgimento de cargas nas regiões de interfaces entre as fases constituintes do material, decorrentes das diferentes resistividades dos mesmos [86,88,89].

*Polarização por cargas interfaciais nos eletrodos:* Este tipo de polarização surge nas interfaces entre o dielétrico e o eletrodo devido a imperfeições do contato entre ambos. Tais imperfeições impedem que ocorra uma neutralização de possíveis portadores de cargas (íons ou elétrons) que se deslocam para a região dos eletrodos [88].

#### 4.2 - Polarização de um meio dielétrico real sob um campo elétrico contínuo.

Consideremos um dielétrico real, formado tanto por constituintes polares quanto apolares. Quando submetemos tal material, à presença de um campo elétrico externo contínuo  $\vec{E}_0$ , este sofre alterações em suas distribuições de cargas atômicas e moleculares como mencionado anteriormente, de maneira que a presença do campo elétrico promoverá não apenas uma orientação dos dipolos intrínsecos ao material, como também, o surgimento de dipolos elétricos induzidos, decorrentes do deslocamento do centro de cargas positivo e negativo das moléculas. Assim, macroscopicamente, um momento de dipolo resultante  $\Delta\vec{p}$  estará presente no meio, dado pela soma dos momentos de dipolo individuais que o compõem, ou seja:

$$\Delta\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i \quad (14)$$

Ao dividirmos o momento de dipolo resultante pelo volume  $V$ , obtemos a polarização elétrica  $\vec{P}$  do dielétrico, expressa por:

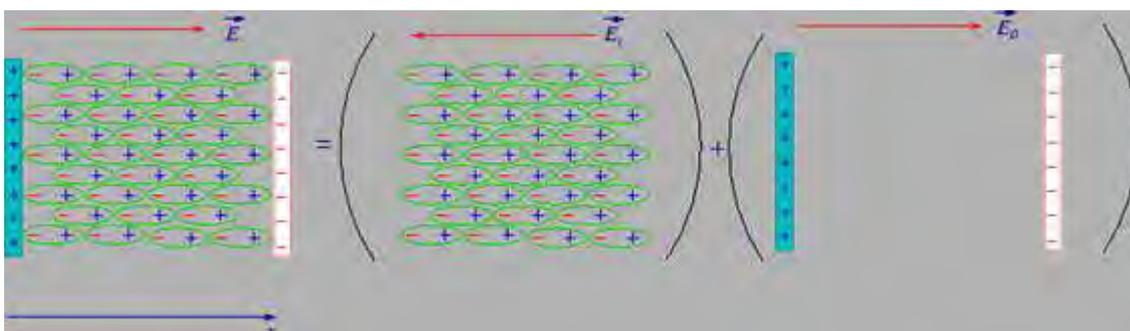
$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (15)$$

Desta maneira, quando o campo é retirado, os dipolos intrínsecos ao material retornam a seu estado de orientação aleatória e os dipolos induzidos desaparecem, logo  $\vec{P} = \vec{0}$  e nenhum momento de dipolo resultante é observado.

A Figura 21 ilustra o possível alinhamento dos dipolos elétricos de um material dielétrico na direção do campo elétrico externo produzido pelas placas paralelas de um capacitor. A disposição dos dipolos na direção do campo não é perfeita, uma vez que fatores entrópicos perturbam o alinhamento dos mesmos. Um aumento na intensidade do campo elétrico por sua vez, provoca um aumento na polarização do material, representado por uma ampliação no alinhamento dos dipolos na direção de  $\vec{E}_0$ . A ordenação dos dipolos bem como o surgimento de dipolos induzidos frente ao campo elétrico externo, gera um campo elétrico contrário a  $\vec{E}_0$  resultante da soma vetorial dos campos elétricos gerados individualmente por cada dipolo, o qual denominaremos  $\vec{E}_p$  [85]. De forma que, se quisermos ser mais precisos em relação ao sistema adotado, o campo interno é decorrente da densidade de cargas induzida na superfície do meio dielétrico. Assim vetorialmente, o campo elétrico total  $\vec{E}_t$  que atua na polarização dos dipolos é representado por:

$$\vec{E}_t = \vec{E}_0 + \vec{E}_p \quad (16)$$

**Figura 21** – Polarização de um meio dielétrico na presença de um campo elétrico [90]



Fonte - Alchemist Engenharia (2011)<sup>[90]</sup>

Outro fator a se considerar, é que o campo elétrico gerado pela polarização e indução dos dipolos no meio dielétrico  $\vec{E}_p$ , não é, geralmente, o único campo atuando contrariamente

ao campo elétrico externo. Desta forma um segundo campo  $\vec{E}_{ef}$  na mesma direção de  $\vec{E}_d$  é gerado, decorrente da movimentação de cargas livres que podem estar presentes no material [85,88], logo:

$$\vec{E} = \vec{E}_d + \vec{E}_{ef} \quad (17)$$

Então, o campo elétrico total que atuará no interior do dielétrico sob as placas de um capacitor é:

$$\vec{E}_t = \vec{E}_o + \vec{E} \quad (18)$$

De forma que, a divergência de  $\vec{E}$ , é igual a densidade de cargas [85].

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{ef} + \rho_d}{\epsilon_0} \quad (19)$$

No qual  $\epsilon_0$  é permissividade elétrica do vácuo e  $\rho_{ef}$  e  $\rho_d$  são as densidades de carga livre e densidade de cargas geradas pelo alinhamento parcial e indução dos dipolos no meio dielétrico, respectivamente. Assim, sabendo que  $\rho_d = -\nabla \cdot \vec{P}$  temos que:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{ef} - \nabla \cdot \vec{P}}{\epsilon_0} \rightarrow \nabla \cdot [\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}] = \rho_{ef} \quad (20)$$

A grandeza entre colchetes é conhecida como deslocamento elétrico  $\vec{D}$ , relacionado diretamente a densidade de cargas livres no material, com unidade de carga sobre área C/m<sup>2</sup>.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (21)$$

Devemos notar, que  $\vec{E}$  é o campo elétrico total gerado por todas as cargas (livres e polarizadas), enquanto que o vetor polarização  $\vec{P}$  descreve o momento de dipolo médio por unidade de volume no material, com mesma unidade que o vetor deslocamento elétrico

(C/m<sup>2</sup>). A polarização  $\vec{P}$  pode ser reescrita em função da constante de proporcionalidade  $\chi$  definida como suscetibilidade elétrica, logo:

$$\vec{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (22)$$

Então:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (23)$$

$$\vec{D} = (1 + \chi) \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (24)$$

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (25)$$

No qual,  $\epsilon_r$  é a permissividade elétrica relativa ou constante dielétrica, sendo ela a razão entre a permissividade absoluta do material e a permissividade do vácuo. A constante dielétrica representa a capacidade de armazenamento de cargas do material [66].

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (26)$$

Sendo  $\epsilon$  a permissividade absoluta do meio dielétrico. De forma que o vetor deslocamento elétrico para o meio dielétrico presente assume a forma:

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (27)$$

Assim sendo, é possível escrever o vetor polarização em função da constante dielétrica:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E} \quad (28)$$

Note que, tanto o vetor deslocamento elétrico característico de meios dielétricos, quanto o vetor polarização dependem diretamente da constante dielétrica do material. De forma que a constante dielétrica é influenciada não apenas pela pureza do material, bem como pela frequência e intensidade da tensão aplicada no meio e também por fatores ambientais como a temperatura.

## Capítulo 6 – Compósitos Polímero/Cerâmica

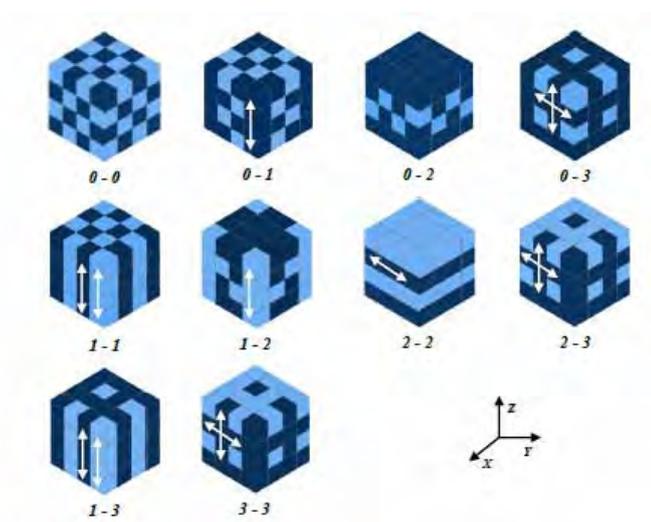
### 6.1 – Conectividade.

Um compósito pode ser definido como qualquer material com pelo menos duas fases que apresente uma ampla faixa de propriedades de ambas as suas fases constituintes. Isto não significa que determinados compósitos apresentem somente características individuais de suas fases (soma de fases), uma vez que também podem exibir novas propriedades que não são encontradas em nenhuma das fases que o constituem (produto de propriedades). As combinações podem ser cerâmica/metál/polímero, cerâmica/polímero, cerâmica/metál e polímero/metál [91].

Sendo o material desenvolvido artificialmente suas fases representadas são quimicamente distintas, e separadas por interfaces, este pode ser formado por duas fases apenas, uma contínua denominada de matriz que envolve a outra geralmente chamada de fase dispersa [80].

Em geral as propriedades de um compósito são determinadas pelo número de fases envolvidas, fração volumétrica individual de cada fase, as propriedades das fases, e, principalmente pela forma em que estas estão interconectadas. Assim, a conectividade descreve a configuração em que as fases formadoras do material compósito se interligam. Cada fase pode se auto-conectar em até 3 direções. Os números utilizados para identificar o tipo de conectividade são dados como uma combinação, o primeiro número refere-se a conectividade da fase dispersa, e o segundo a conectividade da matriz. Para compósitos bifásicos as 10 conectividades possíveis estão representadas pela Figura 22.

**Figura 22** - Conectividades para um compósito bifásico. As setas indicam as direções conectadas



Fonte: Costa (2007)<sup>[92]</sup>

## 6.2 - Nanocompósitos a partir de nanocristais de celulose.

Embora sejam inúmeras as recentes aplicações atribuídas aos nanocristais de celulose, que variam desde o desenvolvimento de displays eletrônicos [40] até a medicina na concepção de curativos inteligentes [93], seu principal emprego ainda é caracterizado como reforço em diversos materiais compósitos, principalmente os de matriz polimérica. Nesse aspecto, um importante fator a se considerar é a razão geométrica das nanopartículas, pois estas definem diretamente os valores do limite de percolação e conseqüentemente suas propriedades mecânicas. Assim nanofibras com uma razão elevada entre o comprimento e seu diâmetro (termo denominado no inglês como *aspect ratio* – razão de aspecto), atuarão melhor como reforço do que fibras com uma baixa razão, dado que o emprego de uma menor quantidade de nanofibras será necessário para se atingir o limiar de percolação do compósito [56].

Devido a alta estabilidade das nanofibras de celulose em solução aquosa, polímeros hidrossolúveis, como o látex, são os meios mais bem adaptados para obtenção de nanocompósitos [58,90], o que é devido, não apenas a presença de cargas superficiais decorrente dos grupos sulfatos (para o caso de fibras hidrolisadas em ácido sulfúrico), mas também a ocorrência de ligações competitivas existentes entre as nanofibras e o solvente [40].

De fato, o solvente, provavelmente, desempenhe um papel maior na dispersão das nanofibras do que a própria presença de cargas de superfície, uma vez considerada a existência de estudos no qual, fibras hidrolisadas a partir de ácido clorídrico foram dispersas com sucesso em solução de ácido fórmico e m-cresol [95]. Segundo Sturcova et. al. [96] as propriedades de reforço dos nanocristais de celulose em materiais compósitos, se deve a formação de uma estrutura em rede entre as nanoestruturas providas por pontes de hidrogênio, de forma que, estas mesmas interações, podem causar a agregação das nanofibras durante a fabricação do compósito, limitando suas propriedades de reforço. Assim, a importância do solvente, que atua como um inibidor impedindo, a princípio, a associação dos nanocristais antes de sua evaporação.

Já para o caso de polímeros não hidrossolúveis, que necessitam de sistemas não aquosos, a dispersão das nanofibras se torna o principal fator de impedimento a sua ampla utilização. Neste caso, umas das alternativas encontradas é a modificação da superfície dos nanocristais para permitir sua dispersão em solventes orgânicos, o que inclui a utilização de surfactantes ou a grafitização das cadeias do polímero na superfície das nanofibras [40,97-99]. Embora a modificação de superfície realizada nos nanocristais promova a sua dispersão em diversos solventes, esta também reduz a interação entre as nanofibras diminuindo assim suas propriedades macroscópicas como elemento de reforço [40,44]. Outra maneira de alterar a superfície de nanofibras de celulose é através do seu recobrimento com polímero. Van den Berg [99] e colaboradores obtiveram soluções coloidais de nanofibras de tunicatos hidrolisadas a partir de ácido sulfúrico, como também por ácido clorídrico, pelo recobrimento dos nanocristais com polianilina solubilizada em ácido fórmico, o qual utilizaram como solvente. Filmes estáveis a partir da evaporação do solvente foram confeccionados, apresentando uma condutividade da ordem de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  e um módulo de elasticidade de 9,5 GPa. Comparativamente no mesmo trabalho, Van den Berg utilizou como polímero condutor o PPE, sigla em inglês para *poly(p-phenylene ethynylene)*. Contrariamente a polianilina, segundo Van den Berg através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, o PPE não foi capaz de promover um recobrimento dos nanocristais, formando estruturas a que ele auto-denominou de “bolas em um bastão”, as quais o PPE está associado as fibras em regiões localizadas sem promover um recobrimento homogêneo das mesmas, resultando em compósitos com propriedades mecânicas inferiores aos obtidos com polianilina. Mattoso et al [99] por sua vez, obtiveram nanofibras de celulose recobertas com polianilina através da

polimerização *in situ* da anilina na presença das nanofibras. Filmes estáveis e flexíveis, assim como os conseguidos por Van den Berg foram alcançados. Estes obtiveram valores para a condutividade elétrica dos mesmos na ordem de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Embora as propriedades mecânicas de compósitos reforçados a partir de nanofibras de celulose sejam excepcionalmente melhoradas, estas ainda deixam a desejar quando comparadas a resultados teóricos previstos pela presença dos nanocristais. Tal fato se deve não apenas pela dispersão dos nanomateriais, mas também pela compatibilidade e adesão entre as nanofibras e a matriz [100]. Assim, uma maneira encontrada para se melhorar principalmente os atributos de resistência dos nanocompósitos, sem promover mudanças na superfície, é causar o alinhamento das nanofibras em uma direção preferencial, o que pode ser feito através de campos magnéticos, forças de estiramento e campos elétricos [101-103]. Segundo Dongsheng [100], as nanofibras possuem como característica uma anisotropia diamagnética negativa, gerando o alinhamento das mesmas perpendicularmente a campos magnéticos aplicados. Desta maneira, os nanocristais podem ser utilizados em natura, sem a necessidade de soluções apolares para dispersão, como no caso do emprego de campos elétricos ou de estruturas comunais formadas entre cilindros e placas paralelas para o estiramento e alinhamento dos mesmos. O efeito nas propriedades de compósitos poliméricos através da inclusão de uma terceira fase de reforço conjuntamente com nanofibras de celulose foi estudado por Mariano et. al [103]. Estes obtiveram nanocompósitos de nanoargila e celulose II utilizando como matriz polimérica a borracha natural vulcanizada. Empregando como elemento de preenchimento Montmorilonita, uma espécie de argila, e uma mistura de celulose regenerada e xantânio, foram confeccionados compósitos a partir da dispersão coloidal de látex. Através de medidas reológicas, dinâmico-mecânicas e difração de raios-x, Mariano observou uma forte adesão entre a borracha e seus componentes de preenchimento, de forma a promover um intenso confinamento das nanopartículas de argila e celulose entre as moléculas de borracha, originando um aumento substancial nas propriedades mecânicas do compósito final. Em um trabalho semelhante, embora utilizando como matriz borracha estireno-butadieno (BEB) e como nanoargila pristine Na-bentonite, Zine et. al.[104] demonstrou que a incorporação de celulose na BEB nas proporções de 15 phr, promove um aumento de 300% na resistência a tração do compósito, enquanto que a incorporação posterior de nanopartículas de argila, apenas causa um pequeno acréscimo no valor obtido, alcançando

o máximo de 396% com o teor máximo de 5 phr e sofrendo um decaimento com a inclusão de quantidades maiores do particulado argiloso.

### **6.3 - Compósitos Polímero Cerâmica.**

Compósitos polímeros/cerâmicas ferroelétricas são motivos de grande interesse pela comunidade científica por sua ampla faixa de aplicabilidade, se estendendo desde o emprego em capacitores, sensores, atuadores, transdutores até sistemas micro eletromecânicos [105-110] Cerâmicas ferroelétricas apresentam alta constante dielétrica e estabilidade térmica, mas baixa resistência e tenacidade. Desta forma é grande o interesse no desenvolvimento de materiais híbridos que aliem as altas constantes dielétricas das cerâmicas à moldabilidade e baixo peso dos polímeros. Fatores como o tamanho de partícula, propriedades interfaciais, nível de percolação e porosidade desempenham um importante papel nas propriedades mecânicas, elétricas e piezoelétricas desses materiais [111]. O tipo mais simples de compósito polímero/cerâmica ferroelétrica é o de conectividade 0-3, nesse sentido uma série de trabalhos são encontrados na literatura dirigidos principalmente a síntese e caracterização desses compósitos, buscando, não apenas variações da matriz polimérica, mas também do tipo de cerâmica empregada [105-114]. A linha mais amplamente estudada se concentra principalmente em compósitos PVDF/PZT. Até o momento, poucos trabalhos foram encontrados a partir de matrizes elastoméricas, sobretudo relacionados ao estudo do coeficiente piezoelétrico, provavelmente pela forte absorção que essas matrizes desempenham sobre a força aplicada a elas. Em relação ao estudo do coeficiente piezoelétrico alguns trabalhos podem ser destacados:

Através do controle do tratamento térmico exercido sobre compósitos PVDF/PZT Dong e colaboradores [110], demonstraram a influência que a cristalinidade da matriz polimérica exerce nos valores do coeficiente piezoelétrico. Segundo estes, é possível se obter valores para o mesmo de até 100 pC/N para compósitos cuja cristalinidade na matriz alcança 34%. Tal fato indica que a estrutura cristalina do PVDF nos compósitos exerce um importante papel no acoplamento eletromecânico entre o polímero e a cerâmica permitindo valores de  $d_{33}$  acima daqueles até então apresentados na literatura (80 pC/N). Greeshma et. al [112] demonstrou através de ensaios de despolarização, que, de acordo com o tratamento exercido

sob os grãos cerâmicos (calcinação ou densificação), as características de despolarização dos compósitos PZT/PVDF tenderam predominantemente a umas das fases individuais. Assim, este obteve valores de  $d_{33}$  de aproximadamente 27 pC/N para compósitos em 50% em volume de cerâmica densificada, valor cerca de duas vezes maior que os obtidos para o mesmo compósito preparado a partir do PZT calcinado. Tal fato foi atribuído a inexistência de poros entre os aglomerados na cerâmica, o que permitiu uma maior transferência da tensão aplicada aos grãos. De acordo com Greeshma [114], o tamanho do grão na matriz de PVDF também influi diretamente na cristalinidade do polímero e, portanto, nas propriedades piezoelétricas do compósito. Medidas de DSC demonstraram que a cristalinidade da matriz decresce com a diminuição do tamanho de grão provocando regiões amorfas localizadas, consequentemente ocasionando menores valores do coeficiente piezoelétrico.

Malmonge e colaboradores [114] obtiveram compósitos de PZT/PHB pela mistura e prensagem da cerâmica e polímero a temperatura de 180°C. Segundo estes, a cristalinidade da matriz polimérica é influenciada diretamente pelo volume de cerâmica no compósito promovendo menores valores para temperatura de fusão em relação ao PHB puro obtidos através da técnica de DSC. Por outro lado, os valores alcançados para o coeficiente piezoelétrico se mostraram relativamente baixos obtendo um valor máximo de 6 pC/N para uma porcentagem volumétrica de 50% de cerâmica nos compósitos polarizados a 12 MV/m à 100°C.

Dois importantes fatores a serem levados em conta na produção de tais compósitos, são a constante dielétrica da inclusão cerâmica e a condutividade da matriz. Cerâmicas ferroelétricas, como o PZT, geralmente possuem uma alta constante dielétrica em comparação a maioria dos polímeros. No processo de polarização de compósitos polímero/cerâmica, cargas espaciais na fase polimérica se deslocam para as interfaces entre a matriz e os grãos cerâmicos de forma a atuar na estabilização da orientação dos dipolos e a aumentar o campo elétrico local na fase cerâmica [8,115]. Desta forma, o campo local aplicado no particulado cerâmico  $E_c$  (para partículas não percoladas – conectividade 0-3) é controlado pela permissividade da matriz, o que dificulta o processo de polarização dos compósitos, sendo este expresso pela Equação (29) [9,10]

$$E_c = 3 \frac{E_0 \varepsilon_p}{(2E_p + \varepsilon_c)} \quad (29)$$

no qual,  $\varepsilon_p$  e  $\varepsilon_c$  são as constantes dielétricas do polímero e da cerâmica respectivamente, e  $E_0$  o campo elétrico atuando no meio dielétrico. Uma maneira de se melhorar a eficiência do campo de polarização, é a inclusão de uma terceira fase condutiva ao compósito. Segundo Wong e Shin [115], o tempo de relaxação  $\tau$  para as cargas espaciais, é dependente tanto da condutividade ( $\sigma$ ) quanto da permissividade da matriz, sendo dado por:

$$\tau = \frac{\varphi 3\varepsilon_p + (1-\varphi)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_p)}{\varphi 3\sigma_p + (1-\varphi)(\sigma_c + 2\sigma_p)} \quad (30)$$

Os índices c e p representam as fases cerâmica e polimérica respectivamente. Reduções nos valores obtidos para o tempo de relaxação acarretam em uma melhora no processo de polarização dos compósitos explicito por meio de menores intervalos de polarização. Assim, uma forma de se obter tal processo conforme descrito acima, é através de um aumento da condutividade da matriz polimérica, o que pode ser conseguido através da inclusão de uma terceira fase condutora ao compósito gerando um fluxo elétrico contínuo entre as partículas cerâmicas [10,11]. Xiaofang et. al.[10] através da caracterização de compósitos PZT/PVC com negro de fumo (NF) nas composições PZT/NF/PVC de [(50/f/50-f) vol%], mostrou que para pequenos volumes da fase condutiva (precedendo o limiar de percolação), uma diminuição considerável do campo coercitivo nos compósitos foi observado, fato refletido nos valores obtidos para o coeficiente piezoelétrico de até 50% maiores que para os compósitos preparados a partir da mistura PZT/PVC. Para valores de NF acima do limiar de percolação, Xiaofang descreve a formação de grandes agregados entre as partículas da fase condutora, dificultando desta maneira, o processo de polarização dos compósitos, e provocando um decaimento nos valores do coeficiente piezoelétrico. Renxin e colaboradores [11] relatam o desenvolvimento de compósitos PZT/PVDF utilizando como fase condutora a polianilina em sua forma dopada nas composições PZT/Pol./PVDF [(50/f/50-f) vol%]. De acordo com o trabalho, a polarização remanescente nos compósitos contendo PANi, sob as mesmas condições de polarização, foram muito maiores do que aquelas sem a presença da

fase condutiva, demonstrando uma melhora nos valores para o acoplamento eletromecânico, como também para o coeficiente piezoelétrico de até 80% maiores para concentrações de PANi de 8 a 10% em volume. Por sua vez, Rujijanagul, Jompruan e Chaipanich [12], por meio de compósitos PZT modificado ( $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ) e polietileno na composição PZT/Grafite/Polietileno 60:1.5:38.5 revelaram que o tamanho das partículas de grafite empregadas, ou seja, o tamanho do particulado condutor, possui influência direta nos valores do  $d_{33}$  dos compósitos, embora não se encontre uma tendência direta entre os valores da permissividade relativa e o tamanho da fase condutora. De acordo com o trabalho, menores tamanhos de grãos de grafite aumentam a possibilidade de se obter melhores caminhos de condução nos compósitos, o que gerou em consequência valores de  $d_{33}$  acima de 45pC/N dependendo do tamanho de grão cerâmico utilizado. De fato, o tamanho de grão cerâmico também exerce um papel fundamental no processo de polarização, não apenas para matrizes cristalinas. Maiores tamanhos de grãos promovem maiores valores para o coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  devido a menor área de superfície e, portanto uma menor imperfeição entre as junções do particulado resultando em uma melhor polarização dos compósitos [116].

Trabalhos que buscam uma melhora nas propriedades tanto dielétricas quanto piezoelétricas através da conectividade dos compósitos são amplamente relatados na literatura. Tal tipo de manipulação nem sempre é de fácil obtenção exigindo técnicas de desenvolvimento e preparo muitas vezes complexas. Um importante procedimento que vem ganhando destaque pela simplicidade e praticidade é a técnica de dieletroforese. Ende e colaboradores [117] destacam a obtenção de compósitos PZT/epoxi de conectividade 1-3, alcançada pelo alinhamento dos grãos dispersos na matriz polimérica ainda em fase de cura, provocado pela aplicação de campos elétricos de até 1500 V/mm. De acordo com os autores, o alinhamento dos grãos cerâmicos proporcionou um aumento nos valores da permissividade e do coeficiente piezoelétrico dos compósitos com frações volumétricas de até 60% em cerâmica, comparativamente aos compósitos com conectividade 0-3 especialmente a baixas concentrações em volume do particulado.

Sakamoto e colaboradores [118] descrevem o desenvolvimento de sensores acústicos utilizando compósitos preparados com poly (ether-ether-ketone) (PEEK). Segundo estes, concentrações acima de 60% em cerâmica promoveram um híbrido de conectividade 0-3 e 1-3 nos compósitos. Valores maiores que 38 pC/N foram obtidos para o coeficiente piezoelétrico

para compósitos com concentração cerâmica de 60% v/v em um campo de 18MV/m polarizadas durante 1h a 150°C. Segundo os autores, o uso do PTCa apesar do baixo coeficiente piezoelétrico apresentado pelo mesmo, se deve, em contrapartida, a sua baixa permissividade comparativamente as outras cerâmicas piezoelétricas como o PZT, o que garante uma melhor sensibilidade a recepção de sinais.

## Capítulo 7 – Materiais e Métodos.

### 7.1 - Materiais.

#### 7.1 – Látex.

O látex utilizado neste trabalho foi coletado de diferentes árvores de Seringueira (*Hevea brasiliensis*) clone RRIM – 600, localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP) pelo processo de sangria. Após passar por um processo de filtragem para retirar possíveis impurezas na dispersão, o látex foi tratado com amônia a concentração de 1.0 M até atingir um pH de aproximadamente 10. Após o tratamento, este foi mantido em local refrigerado a temperatura de 5°C.

#### 7.2 – PZT.

A cerâmica Titanato Zirconato de Chumbo também conhecida como PZT, foi adquirida comercialmente da empresa *American Piezo Ceramics* – APC na forma de pó sob código de referência 851 cujas características são especificadas abaixo.

- Coeficiente piezoelétrico  $d_{33} \approx 400$  pC/N
- Constante de voltagem piezoelétrica  $g_{33} \approx 24 \times 10^{-3}$  Vm/N
- Constante dielétrica relativa a 1 kHz  $\approx 1950$
- Temperatura de Curie  $\approx 360^\circ$  C
- Densidade  $\approx 7.6$  g/cm<sup>3</sup>

#### 7.3 – Agente Vulcanizador.

O agente de pré-vulcanização empregado no látex foi cedido pela empresa ENRO Indústria Ltda sob referência Vulcatex 2218. Sendo um produto comercial, sua formulação química é mantida sob sigilo industrial. Em geral os agentes comumente empregados em tais dispersões são: óxido de zinco (ZnO), enxofre (S8), dissulfeto de tetrametilurama (TMTD), 2,2-ditiomercaptobenzotiazol-sulfenamida (MBTS), N-oxidietilenobenzotiazol-2-sulfenamida

(MBS), ciclohexibenzotiazol-sulfenamida (CBS), 4,4 – ditioldimorfolina (DTDM) e N-oxidietilenotiocarbamila-N-oxidietileno-sulfenamida (OTOS) [22].

#### **7.4 – Microfibras de Celulose (MFC).**

Microfibras de celulose advindas do algodão com diâmetro de 50 µm foram adquiridas da empresa Sigma Aldrich sobre referência *Cellulose Type 50*.

#### **7.5 – Reagentes.**

O monômero anilina foi adquirido da Sigma Aldrich e utilizado após destilação. Os reagentes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Sigma Aldrich.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Synth P.A.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Merck P.A.) e o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) foram utilizados como recebidos.

## Capítulo 8 - Experimental.

### 8.1 – Determinação da quantidade de sólidos no látex.

A quantidade de sólidos no látex em massa por volume (m/v) foi determinada através de ensaios de pesagem realizados em quadruplicata. Em placas de petri previamente pesadas foi depositado a quantidade de 2 mL de látex para cada recipiente e medido a massa da dispersão depositada. Os recipientes após a pesagem foram mantidos em estufa a temperatura de 60°C para secagem do látex até que este adquirisse uma massa final constante. O teor de sólidos foi determinado via Equação. 31.

$$\%sólidos = \frac{100.m_f}{2} \quad (31)$$

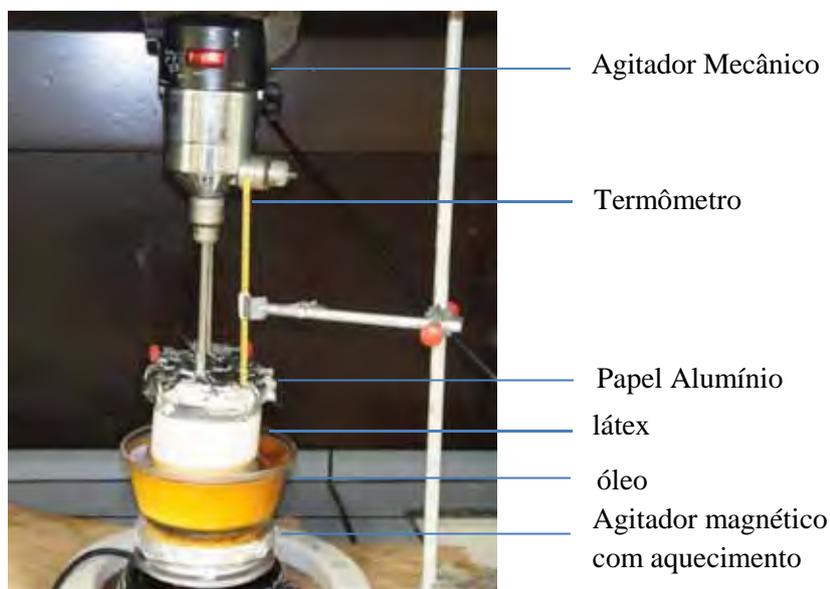
No qual  $m_f$  é a massa final do látex após a secagem. Uma consideração que deve ser feita é que, apesar de ter sido considerando de forma aproximada a quantidade de sólidos como a massa de borracha seca, sabe-se que em torno de 1% dessa massa final pertence a componentes não borracha, tais como proteínas entre outros.

### 8.2 – Pré-vulcanização do látex de borracha natural.

A pré-vulcanização no látex de borracha natural foi conduzida nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C em intervalos de tempo que variaram de 0,5 a 5,0 h de pré-vulcanização no intuito de se obter o melhor tempo e temperatura para o processo. Deste modo, o látex tratado com amônia foi inicialmente misturado a dispersão vulcanizadora sob agitação constante em temperatura ambiente (~30°C) durante 10 minutos. A proporção do vulcanizador empregada foi de 20 g de agente vulcanizador a cada 1000 g de borracha seca, proporção adotada seguindo como referência trabalhos realizados anteriormente [119]. Após a mistura inicial, a solução foi aquecida em banho maria a óleo, sob agitação moderada (240 rpm), até atingir a temperatura constate almejada. Quantidades equivalentes a 150 ml da dispersão coloidal foram retiradas nos intervalos de tempo apropriados (0,5;1;2;3;4 e 5h) e resfriadas sob agitação a temperatura ambiente durante 60 minutos. O preparado foi então despejado em

formas de dimensões 30 cm x 21cm x 2 mm as quais foram mantidas a temperatura ambiente (~30°C) durante cinco dias para secagem do látex.

**Figura 23** – Processo de Pré-vulcanização do Látex de borracha natural – Aparato experimental.



Fonte: Sanches (2012)

A Figura 23 apresenta o aparato experimental utilizado na pré-vulcanização do látex. Note que o processo foi todo realizado em recipiente fechado através de uma proteção de papel alumínio para minimizar a evaporação da amônia, evitando assim a coagulação do mesmo. Outro fator importante é o pH da dispersão que deve ser mantido em torno de 10, testes indicaram que para valores iniciais do pH entre 8 e 9 a coagulação do látex, durante o processo a temperaturas mais elevadas como por exemplo a 80°C, é facilitada. O pH final da solução após o processo de pré-vulcanização ficou em torno de 10.

### 8.3 – Fração volumétrica de borracha na rede inchada (Vr).

A fração volumétrica de borracha na rede inchada das amostras de borracha pré-vulcanizada foi determinada através de equilíbrio de inchamento. Testes foram realizados em triplicata. Pequenos corpos com prova de dimensões 1,0x1,5x2 cm foram recortados das

lâminas obtidas no processo de pré-vulcanização e imersos em tolueno por um período de 4 dias. A cada 24h, os solventes foram trocados para evitar saturação. Ao término do ensaio, os corpos de prova foram pesados e depois secos a vácuo por 13h e novamente pesados. A fração em volume de borracha na rede inchada ( $V_r$ ) foi obtida pela Equação. 32 [120]

$$V_r = \frac{M_f \times \rho_r^{-1}}{M_f \times \rho_r^{-1} + (M_i \times M_f) \times \rho_s^{-1}} \quad (32)$$

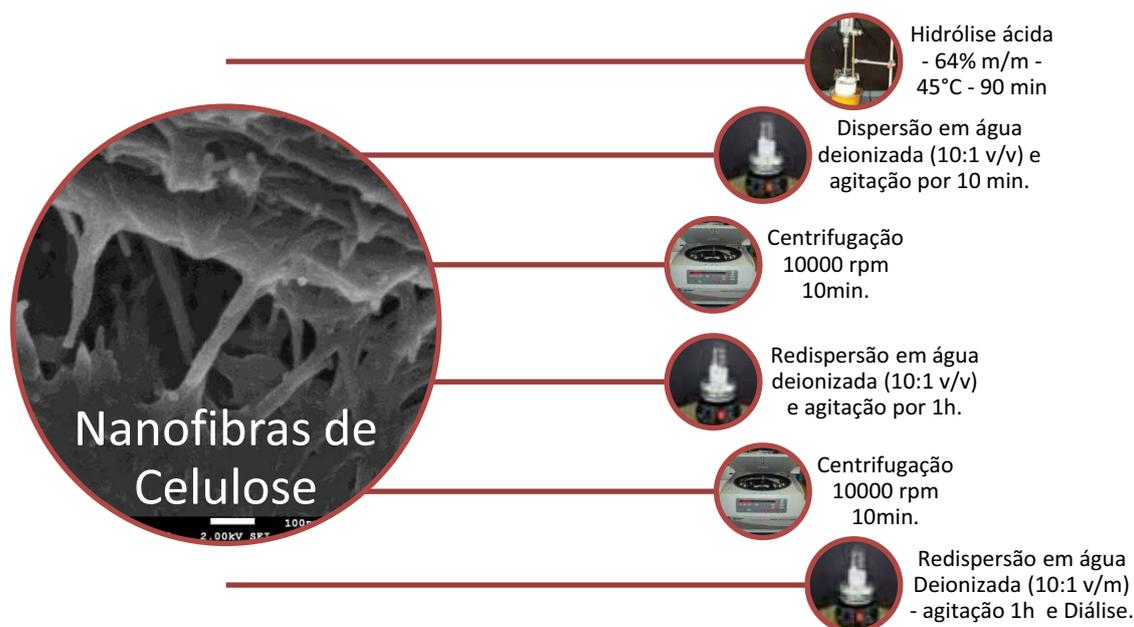
sendo  $M_f$  a massa seca após o inchamento,  $\rho_r$  a densidade da borracha natural ( $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$ ),  $M_i$  a massa inchada e  $\rho_s$  a densidade do solvente (tolueno –  $0,867 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

#### 8.4 – Obtenção das nanofibras de celulose (NFC).

O processo de obtenção das nanofibras de celulose seguiu a metodologia adotada por Dong et. al. [58]. Inicialmente promoveu-se a hidrólise das microfibras de celulose em solução aquosa de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nas proporções 64% (m/m), processo realizado a temperatura de  $45^\circ\text{C}$  durante 90 minutos, sob agitação mecânica constante, utilizando o sistema apresentado na Figura 23. A proporção de solução ácida e microfibra utilizada foi de 7 ml/g. Para interromper a hidrólise, foi adicionado água deionizada a temperatura de  $5^\circ\text{C}$  na dispersão, nas proporções de 10 partes de água para 1 parte de solução ácida e mantida sob forte agitação durante um período de 10 minutos. A suspensão diluída foi centrifugada a 10000 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi removido e as fibras sedimentadas foram redispersas em água deionizada a baixa temperatura ( $5^\circ\text{C}$ ) através de agitação durante 60 minutos, após o qual foi novamente centrifugada nas mesmas condições citadas. O conteúdo final sedimentado foi redisperso em água deionizada nas proporções 1 parte de microfibra inicialmente utilizada para cada 10 de água e mantida sob intensa agitação durante 1h. Em seguida a dispersão foi colocada em membranas (empresa Spectra/Por Dialysis Membrane, Houston, TX, EUA, sob especificação: Membrana tipo tubo, MWCO: 12-14,000, largura achatada de 75mm, vol/comprimento = 18mL/cm, comprimento = 15mm) para diálise, até que o pH da dispersão atingisse um valor de aproximadamente 5. A concentração final das nanofibras em dispersão aquosa determinada por gravimetria foi de 4,9%. A Figura 24

apresenta o fluxograma do processo de extração das nanofibras para melhor visualização das etapas percorridas no mesmo.

**Figura 24** – Fluxograma do processo de extração para obtenção das nanofibras de celulose.



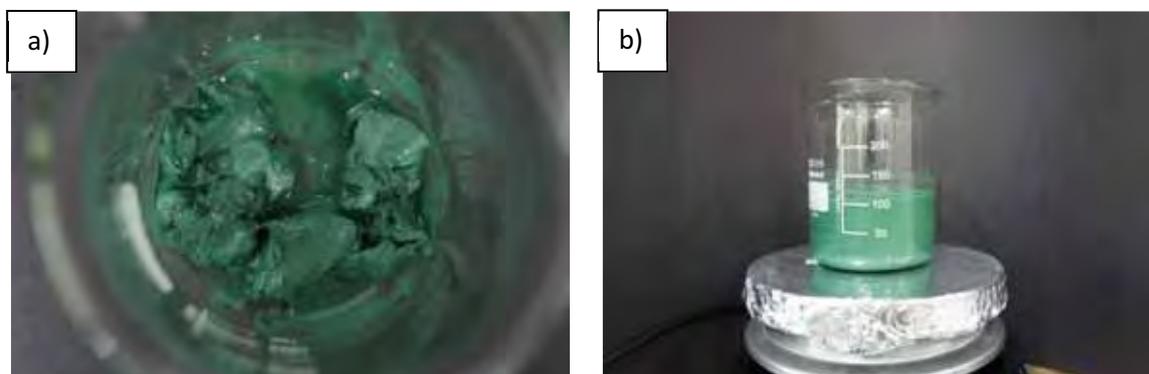
Fonte: Sanches (2012)

### 8.5 - Recobrimento das Nanofibras de celulose com Polianilina (NFCPol).

O recobrimento das nanofibras de celulose com o polímero condutor polianilina foi obtido em meio ácido utilizando o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA). Em 500 mL de água deionizada foram dispersos cerca de 3,5g de NFC e 1 ml de anilina. A solução foi mantida sob constante agitação durante 1h a temperatura de 5°C. Em seguida, 10,3 mL de DBSA foram adicionados ao sistema que foi mantido sob agitação por mais 1h. Como oxidante, foi empregado o Persulfato de Amônio (APS). Cerca de 0,61g de APS foram dissolvidos em água deionizada e acrescido lentamente na mistura NFC/Pani/DBSA, permanecendo sob agitação por mais 12h até que ocorresse a polimerização da anilina. A solução foi centrifugada a 7000 rpm por 10 min, e o precipitado foi disperso em 100ml de

água deionizada sob agitação por 30 min. O processo de centrifugação e dispersão do precipitado foi repetido cerca de 3 vezes no intuito de se eliminar excessos do ácido ainda presente, oligômeros e de cadeias poliméricas não adsorvidos a superfície das fibras. A Figura 25a ilustra o aspecto das nanofibras com polianilina (NFCPol) após a centrifugação ocorrida pós período 12h. Posteriormente a terceira centrifugação, as fibras foram dispersas em 100 ml de água deionizada por 1h e armazenadas a baixa temperatura para uso (5°C). A Figura 25b mostra a dispersão das nanofibras após a diluição final.

**Figura 25** - (a) NFCPol centrifugadas após 12h de polimerização (b) NFCPol diluídas em 100 ml de água deionizada.



Fonte: Sanches (2012)

## 8.6 - Preparação dos Compósitos.

### 7.6.1 - Borracha Vulcanizada/PZT (BV/PZT)

Compósitos da borracha natural vulcanizada (BV) com a cerâmica PZT nas composições 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40, em volume, foram obtidos misturando-se estes materiais de acordo com a Equação. 33 [118]. A cerâmica PZT foi adicionada ao látex vulcanizado vagarosamente e mantida sob agitação por aproximadamente 3h, de forma que o PH final da solução foi de aproximadamente 9. A dispersão foi derramada em laminas de vidro que já se encontravam no interior de uma estufa pré-aquecida a 80°C e espalhadas com

auxílio de um extensômetro. Após um período de 2h de secagem na estufa, as amostras foram retiradas das lâminas e prensadas a 110°C por um período de 10 minutos sob uma pressão de  $9,81 \times 10^5$  Pa. A espessura dos filmes obtidos foi de  $(420 \pm 70) \mu m$ .

$$M_c = M_p \cdot \frac{\rho_c}{\rho_p} \cdot \left( \frac{\varphi_c}{1 - \varphi_c} \right) \quad (33)$$

sendo  $M_c$  a massa de cerâmica,  $\rho_c$  e  $\rho_p$  as densidades da cerâmica e do polímero, respectivamente, e  $\varphi_c$  a fração volumétrica da cerâmica.

### **8.6.2 - Borracha Vulcanizada/nanofibras de celulose/PZT (BV/NFC/PZT).**

A incorporação de nanofibras de celulose (NFC) foi promovida para compósitos nas composições BN/PZT 70/30 e 60/40. Variou-se a porcentagem de nanofibras em 5, 10 e 15% em relação a massa de borracha. A cerâmica PZT foi adicionada ao látex vulcanizado vagarosamente e mantida sob agitação por um período de aproximadamente 3h como anteriormente. O pH final da dispersão foi de aproximadamente 9. Após o período de agitação as nanofibras de celulose foram adicionadas vagarosamente ao composto BV/PZT sob agitação e mantida assim por um período de 60 minutos. Para obtenção dos filmes, seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item 7.2.5.1. A espessura dos filmes obtidos foi de  $(420 \pm 70) \mu m$ .

### **8.6.3 – Borracha Vulcanizada/nanofibras de celulose com polianilina/PZT (BV/NFCPol/PZT).**

Nanofibras de celulose com polianilina foram incorporadas aos compósitos BV/PZT para as composições 70/30 e 60/40. Variou-se a porcentagem de nanofibras em 5, 10 e 15% em relação a massa de borracha. A cerâmica PZT foi adicionada ao látex vulcanizado vagarosamente e mantida sob agitação por um período de aproximadamente 3h como anteriormente. Após o período de agitação as nanofibras de celulose foram adicionadas vagarosamente ao composto BV/PZT sob agitação. A solução permaneceu sob agitação por um período de 20 minutos depois do qual foi levada ao ultrassom onde permaneceu por mais

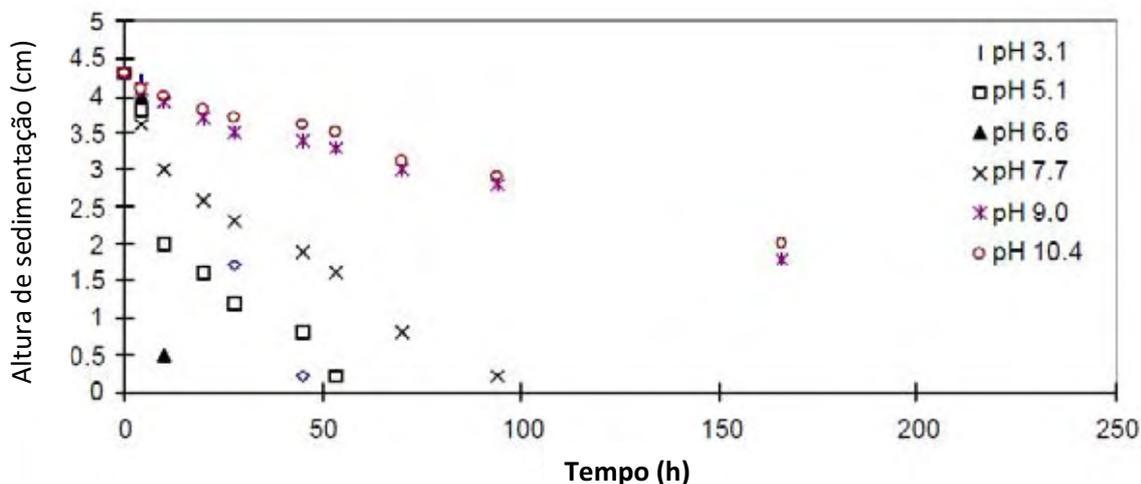
30 min. O pH final da dispersão variou de acordo com a massa de nanofibras empregadas na matriz sendo: aproximadamente 6,2 para inserções de 5% de NFCPol e de aproximadamente 4 para inserções de 10 e 15% de NFCPol. Para obtenção dos filmes, seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item 7.2.5.1. A espessura dos filmes obtidos foi de  $(370 \pm 70) \mu m$ .

#### **8.6.4 - Considerações iniciais – Problemas quanto a preparação dos compósitos.**

Um dos maiores problemas encontrados neste trabalho foi com relação a preparação dos compósitos de borracha vulcanizada e PZT bem como nos compósitos contendo NFC e NFCPol foi a grande diferença de densidades entre o grão cerâmico ( $7,6 \text{ g/cm}^3$ ) e a matriz ( $0,93 \text{ g/cm}^3$ ), bem como na dispersibilidade do mesmo no látex. Tais problemas nos guiaram a uma série de tentativas de preparação dos compósitos no intuito de melhorar a qualidade e conseqüentemente, as propriedades do material final, cujas considerações principais serão feitas aqui e que refletirão nos resultados apresentados no próximo tópico. Desta maneira, o trabalho de preparação de compósitos a partir de soluções coloidais requer mais do que uma simples mistura do pó cerâmico na dispersão, mas um controle sistemático das condições de preparo e secagem.

Fatores como a dispersão dos grãos cerâmicos, bem como a estabilidade dos mesmos em dispersões como o látex de borracha natural dependerão essencialmente da viscosidade e do pH do meio. Quando em meio coloidal os grãos de PZT podem adquirir diferentes cargas de superfície que o auxiliam a se manter em suspensão na dispersão mesmo havendo uma ampla diferença entre as densidades dos meios [121]. A Figura. 26, apresenta o gráfico do comportamento da sedimentação dos grãos de PZT em solução coloidal em função do pH [121]. Nela podemos notar que uma suspensão mais estável é alcançada para um pH entre 9 e 10.4. Contudo, para pHs mais ácidos (abaixo de 6) é possível manter os grãos de PZT suspensos por curtos períodos de tempo. Para um pH de aproximadamente 6,5 a sedimentação dos grãos cerâmicos é rápida sendo conhecido como ponto isoelétrico devido a inexistência, nesse ponto, da repulsão entre os grãos cerâmicos e portanto a desestabilização da dispersão [121].

**Figura 26** – Altura de sedimentação em função do tempo para suspensão de grãos cerâmicos de PZT sem dispersantes em solução coloidal. <sup>[121]</sup>



Fonte: SU (1997) <sup>[121]</sup>

Por outro lado, a redução dos valores do pH da solução coloidal, promove um aumento drástico da viscosidade do meio, o que para o látex pré-vulcanizado é refletido em uma consistência pastosa, auxiliando na suspensão da cerâmica. A própria incorporação da cerâmica e da nanofibra no látex também gera um aumento substancial da viscosidade da dispersão independentemente do pH em que esteja. A Figura 27 apresenta a dispersão obtida para compósitos 70/5/30.

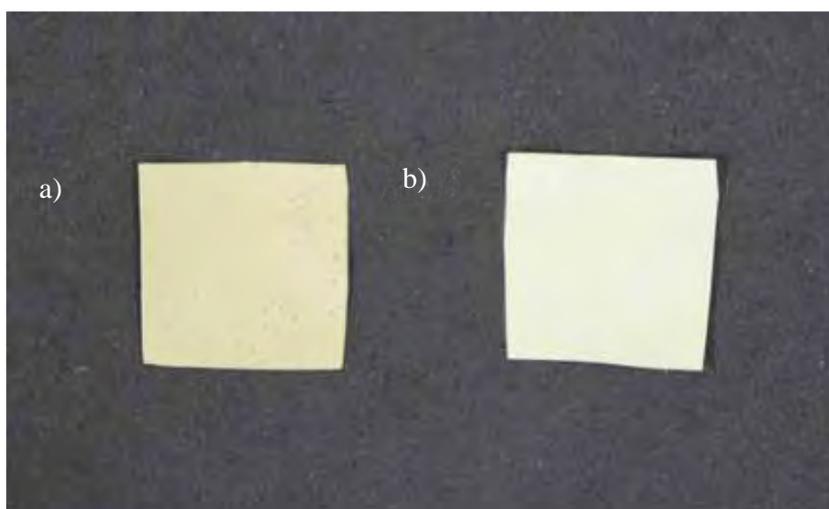
**Figura 27** – Dispersão BV/NFC/PZT nas proporção 70/5/30.



Fonte: Sanches (2012)

Se por um lado, um aumento na viscosidade auxilia na suspensão dos grãos, por outro, prejudica a dispersibilidade dos mesmos, uma vez que impede que o pó cerâmico se distribua com uma maior facilidade refletindo, principalmente, nos valores do coeficiente piezoelétrico que podem não ser homogêneos para toda a amostra, o que foi observado em testes preliminares. Associa-se a tais problemas, o fato de que o látex pré-vulcanizado tem uma forte tendência a formação de bolhas sob agitação moderada, bem como a medida que é promovida a mistura da cerâmica no látex. Uma vez que a viscosidade do meio é acrescida a medida que os grãos são adicionados, as bolhas presentes não podem ser retiradas pela exposição ao vácuo mas apenas minimizadas por longos períodos agitação, o que só pode ser realizado para pHs básicos, dado que para pHs mais ácidos e longos períodos de agitação do látex levam a coagulação do látex. A presença de bolhas por sua vez nos compósitos não desaparece através do processo de secagem levando a uma redução dos valores do coeficiente piezoelétrico bem como das propriedades mecânicas. A Figura 28, ilustra o problema apresentado. Na Fig. 19a compósitos BN/PZT nas composições 70/30 preparados a partir de um pH 4 mostram uma série de orifícios decorrentes das bolhas que não foram eliminadas, e o item b ilustra o mesmo compósito preparado a partir de um PH básico acima de 9, que passou por um período de agitação de 3h. Nota-se que já não se pode mais perceber visualmente a presença de bolhas sendo a superfície rugosa pela presença dos grãos.

**Figura 28** – a) Compósito BN/PZT de composição 70/30 preparados a partir de um pH = 4. b) Compósitos BN/PZT de composição 70/30 preparados a partir de um acima pH de 9.



Um outro fator a ser considerado no processo de preparação dos compósitos foi a etapa de secagem a que estes deveriam ser submetidos. A produção de compósitos via casting se mostrou ineficaz pela grande sedimentação dos grãos cerâmicos, devido a longos tempos de secagem, acarretando em problemas na prensagem dos compósitos. As cadeias do polímero da face do compósito com menor quantidade de cerâmica possuem uma maior mobilidade portanto quando prensadas a alta temperatura fluem com maior facilidade para as bordas do compósito, enquanto que a mobilidade das cadeias na face com maior quantidade de cerâmica tal mobilidade não é tão expressiva fazendo com que a cerâmica se concentre na região central do compósito. A maneira encontrada para minimizar tais efeitos foi a produção dos compósito via extensômetro em chapas pré-aquecidas de vidro a temperatura moderada (80°C). O espalhamento da dispersão sobre grandes áreas pré aquecidas permitiu uma “secagem” mais rápida minimizando, mas não extinguindo a deposição do PZT, permitindo uma melhor distribuição dos grãos cerâmicos ao longo do compósito. A Figura 28 apresenta a imagem de compósitos de composição 60/40 preparados via extensômetro, a espessura media dos filmes antes do processo de prensagem a quente foi de 1mm.

**Figura 29** – Compósitos 60/40 preparados via método do extensômetro.



Fonte: Sanches (2012)

Note que a prensagem dos compósitos desempenha mais que um papel de finalização do processo de pré-vulcanização, ela é desenvolvida também para eliminar espaços nos compósitos deixados pela presença de eventuais bolhas que não puderam ser eliminadas durante a preparação. A temperatura e tempo de prensagem foram determinadas através de

vários testes preliminares, obtendo-se os melhores filmes nas condições de 110°C/10 min de prensagem a  $9,81 \times 10^5$  Pa.

### **8.7 - Polarização dos compósitos.**

Os filmes dos compósitos foram polarizados aplicando-se um campo elétrico de 8.0 MV/m com uma fonte de tensão Trek Model 610C. A polarização foi feita a temperatura de 90°C durante 1 hora. O coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  foi medido usando o  $d_{33}$  Piezo Tester modelo 8000 da American Piezo Ceramics (APC). As medidas foram realizadas em 10 pontos distintos para cada amostra num total de 5 amostras para cada composição dos compósitos.

### **8.8 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)**

Medidas do espectro de absorção no infravermelho foram realizados para as micro (MFC) e nanofibras (NFC) de celulose e nanofibras de celulose com polianilina (NFCPol) utilizando um espectrômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation. As amostras de MFC e NFC foram secas, maceradas e selecionadas pelo peneiramento em rede tamanho 45  $\mu\text{m}$ . Pastilhas de KBr com fibras foram preparadas, o espectro foi obtido em uma faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução a 128 scans por medida Os espectros de NFCPol foram obtidos por meio de filmes secos em estufa a temperatura de 60°C por 24h nas mesmas condições realizadas para as MFC e NFC.

### **8.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Micrografias dos compósitos e nanofibras pura e recobertas com polianilina foram obtidas por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo JEOL JSM-T330A.

Na preparação das NFC e NFCPol, cerca de 5  $\mu\text{L}$  da solução de nanofibras foram dispersas em 1,5 mL de álcool isopropílico. E dispersas por ultrassom por 15 min. As amostras foram cobertas com grafite como material condutor. Os compósitos por sua vez

foram mergulhados em nitrogênio líquido e fraturados. As fraturas foram metalizadas com alumínio as imagens foram obtidas das mesmas.

### 8.10 – Difração de Raios – X

Medidas de Difração de Raios-X foram efetuadas utilizando um difratometro de raios-X da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$  na faixa angular de 10 a  $60^\circ$ .

### 8.11 – Condutividade.

Condutividade elétrica em regime dc foram obtidas por meio do método de duas pontas. Este consiste na aplicação de uma diferença de potencial sobre a amostra disposta entre dois eletrodos e na medição de sua resposta elétrica por meio da corrente elétrica no qual a condutividade é obtida pela Equação 34.

$$\sigma = \frac{I.L}{V.A} \quad (33)$$

sendo:

I = corrente elétrica

A = área da amostra metalizada

L = espessura da amostra

V = diferença de potencial

### 8.12 - Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico dos compósitos foi caracterizado através de um calorímetro diferencial de varredura da TA Instrument modelo MDSC 2920. A taxa de aquecimento empregada foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em uma faixa de temperatura de  $-85$  a  $120^\circ\text{C}$  utilizando atmosfera de nitrogênio a uma vazão de  $65 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

### **8.13 – UV-NIR**

Espectros UV-NIR, utilizando um espectrofotômetro da Varian modelo Cary 50, foram obtidos para a PANI-DBSA, NFC e NFCPol na forma de solução aquosa na faixa de 1100 a 300 nm. As amostras foram preparadas diluindo cerca de 1  $\mu$ L de cada solução amostral em 15 mL de água deionizada e levadas ao ultrassom por 15 min para dispersão e homogeneização.

### **8.14 – Espectroscopia de Impedância.**

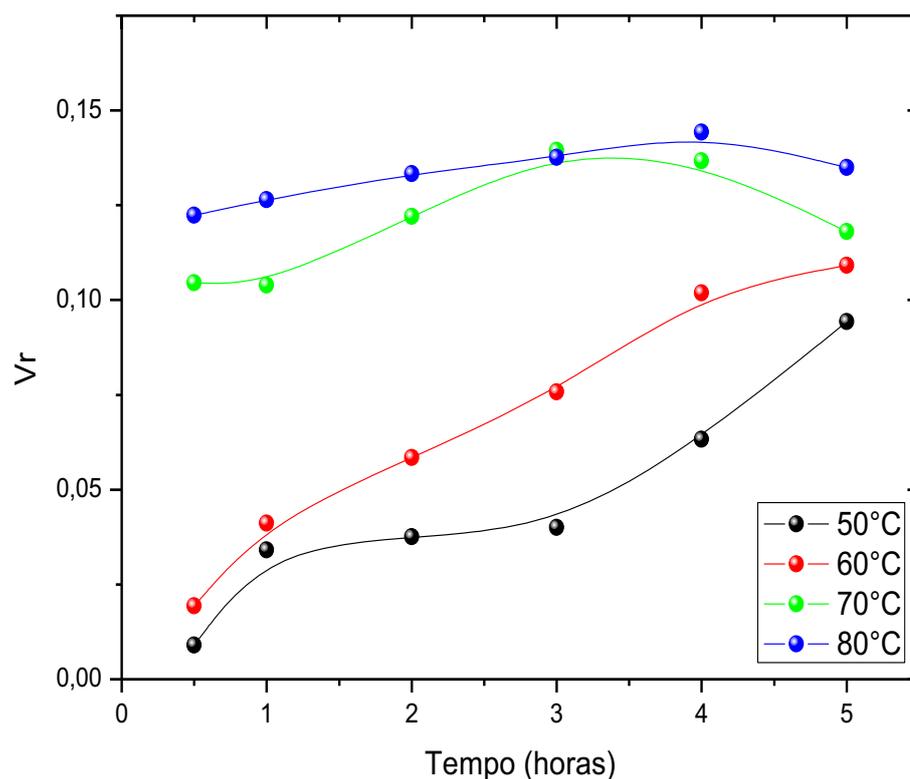
A caracterização por espectroscopia de impedância foi conduzida através do analisador de impedância da Hewlett Packard 4192A, acoplado a um sistema de aquisição de dados, consistido de um controlador de temperatura CONTEMP CTM 45, um computador para armazenagem dos dados e uma câmara de vácuo contendo em seu interior eletrodos fabricada pela Toyo Seiki. A caracterização elétrica foi realizada na faixa de frequência de 0.1 kHz a 10000 kHz a temperatura ambiente. A amplitude da voltagem aplicada foi de 1V.

## Capítulo 9 - Resultados.

### 9.1 - Pré-vulcanização do látex de borracha natural.

Os parâmetros para a vulcanização da borracha natural são de fundamental importância pois interferem diretamente nas propriedades elásticas de resistência a abrasão e oxidação da borracha. Desta forma, a influência do tempo e temperatura na pré-vulcanização do látex foram avaliados utilizando-se a técnica de inchamento. A Figura 30 apresenta a fração volumétrica de borracha na rede inchada, em função do tempo de vulcanização para diferentes temperaturas.

**Figura 30** – Efeito do tempo de pré-vulcanização e temperatura na fração volumétrica de borracha.



Fonte: Sanches (2012)

Nota-se que para as temperaturas de 50 e 60°C a fração volumétrica de borracha aumenta continuamente até o período de 5 horas a uma taxa de crescimento maior do que para

as temperaturas de 70 e 80°C, embora os valores obtidos para a fração volumétrica das mesmas sejam relativamente inferiores. Para as temperaturas de 70 e 80°C o aumento da fração volumétrica com o decorrer do tempo de vulcanização é menos acentuado, evoluindo para uma saturação, indicando que para a proporção agente vulcanizador/borracha natural a maior fração volumétrica de ligações cruzadas resulta a temperatura de 80°C a 4h de pré-vulcanização. As quedas nos valores numéricos de  $V_r$  após 4h decorridos de pré-vulcanização para as temperaturas de 70 e 80°C nos advertem quanto a uma sobrecura, na qual tanto as ligações cruzadas já formadas quanto os grupos pendentes sofrem uma série de reações que ocorrem ao mesmo tempo em que novas ligações cruzadas se formam entre as cadeias do polímero, acarretando na diminuição das ligações cruzadas e possível decomposição das já existentes [31]. Optou-se por confeccionar os compósitos a partir das condições de pré-vulcanização do látex em que a fração volumétrica de ligações cruzadas é máxima (80°C/4h).

## 9.2 - Nanofibras de Celulose – Condições de Hidrólise e Recobrimento.

### 9.2.1 - Raios – X

Como citado anteriormente, as condições de preparação das nanofibras de celulose possuem influência direta nas propriedades finais dos nanocristais. A hidrólise ácida promove não apenas a dissolução das regiões amorfas das microfibrilas, mas um ataque aos cristais de celulose promovendo uma redução em seu tamanho e diâmetro. A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios-x da celulose microcristalina como obtida comercialmente e após o tratamento ácido. Podemos notar a existência de picos de difração nas posições  $2\theta \sim 15^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $22,6^\circ$  e  $34,5^\circ$  indicando a presença de celulose do tipo I para ambas as amostras, atribuídos aos planos (101),  $(10\bar{1})$ , (002) e (040) respectivamente [122]. Um aumento na intensidade dos picos de difração para a amostra de nanofibras é notado, demonstrando um aumento na cristalinidade do material pós-hidrólise. Para o cálculo da cristalinidade empregou-se o método empírico de Sigal e co-autores [123]. Tal método leva em consideração a razão entre a altura do pico cristalino (002) e da intensidade total após a subtração da contribuição amorfa, expressa de acordo com a Equação (35):

$$C = 100 \cdot \frac{(I_{002} - I_{ncr})}{I_{002}} [\%] \quad (35)$$

No qual:

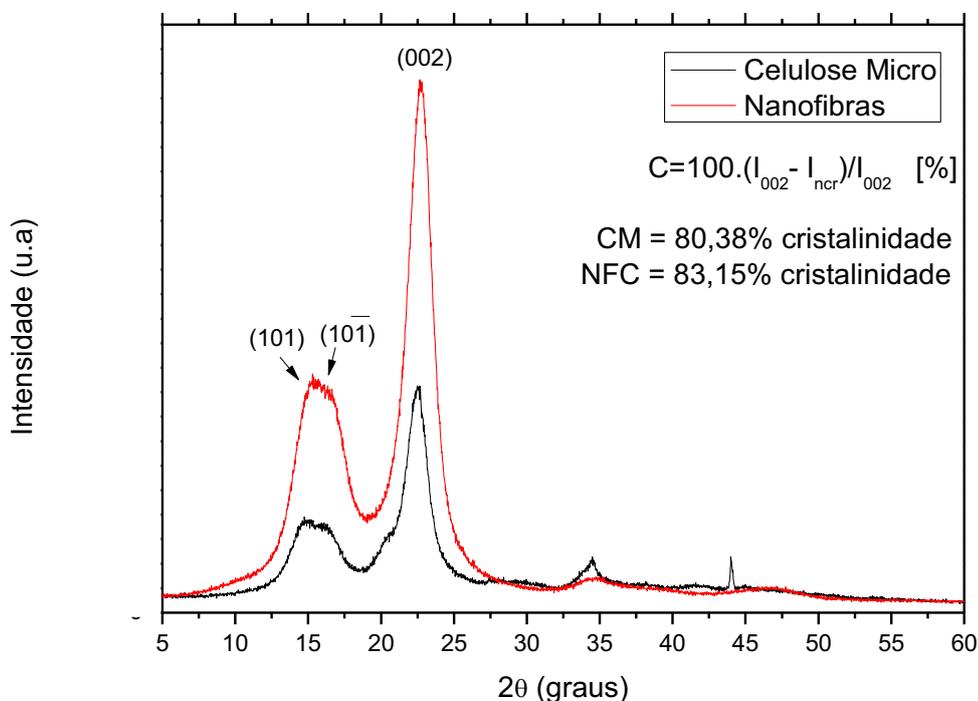
C - expressa a cristalinidade aparente em %

$I_{200}$  – representa a máxima intensidade do pico correspondente ao plano 200 em  $2\theta \sim 22,6^\circ$ .

$I_{ncr}$  – representa a intensidade de difração da contribuição amorfa, obtida em um ângulo  $2\theta \sim 19^\circ$  no vale entre os picos.

Desta forma, a cristalinidade aparente de ambas as amostras nos descrevem uma porcentagem de 80,38% para a celulose microcristalina e 83,15% para as nanofibras de celulose, demonstrando a efetividade do processo de hidrólise.

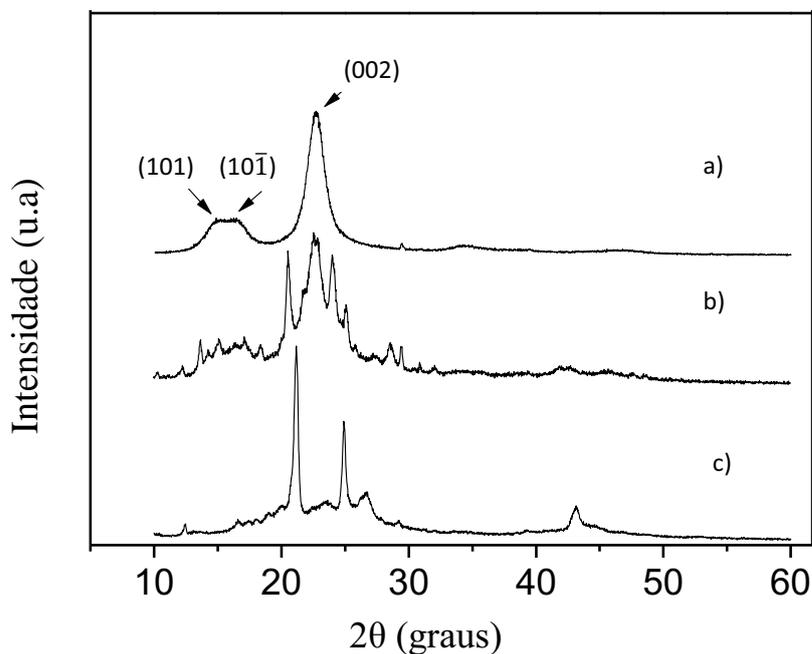
**Figura 31** – Difratoograma de raios-X para a celulose microcristalina (CMC) e Nanofibras de celulose (NFC).



Fonte: Sanches (2012)

Os padrões de difração de raios-X para as nanofibras de celulose recobertas com polianilina (NFCPol) bem como a da Pani pura são apresentados na Figura 32. Observa-se no difratograma da Pani dois picos intensos de difração nas posições  $2\theta = 21,1^\circ$  e  $25,0^\circ$  e um terceiro pico de menor intensidade em  $2\theta = 26,0^\circ$ , atribuídos a cristalinidade da mesma [124]. Nota-se que o padrão de difração para a NFCPol também exibe os mesmos picos característicos para Pani pura, indicando a presença do polímero na mesma. O pico em  $2\theta = 22,6^\circ$  alusivo a celulose, é mantido na mesma posição para a NFCPol, sugerindo a não modificação da estrutura da celulose com o processo de polimerização in situ da anilina.

**Figura 32** – Padrão de difração de raios-x a) NFC b) NFCPol c) PANI.



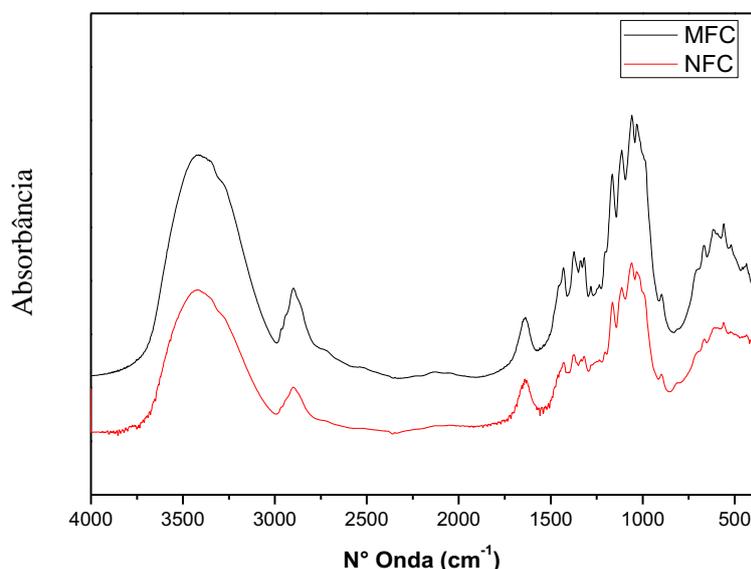
Fonte: Sanches (2012)

### 9.2.2 - Infravermelho

A Figura 33 apresenta o espectro infravermelho para as microfibras de celulose assim como obtida comercialmente - MFC (a) e após a hidrólise – NFC (b). A banda de absorção presente em  $1638\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a presença de água na celulose [47,125], enquanto a banda larga de absorção na faixa de  $3600\text{-}3000$  é atribuída as vibrações do tipo estiramento dos grupos  $\text{-OH}$  presentes tanto na celulose quanto na água. A região entre  $1500$  a  $730\text{ cm}^{-1}$  é conhecida como *finger print* da celulose [47,125,126].

A Tabela 4 apresenta os principais picos de absorção presentes no espectro infravermelho para a celulose microcristalina antes e após o tratamento de hidrólise, bem como da Pani-DBSA e NFCPol.

**Figura 33** - Espectro de infravermelho obtido para a celulose com seus principais picos de absorção.



Fonte: Sanches (2012)

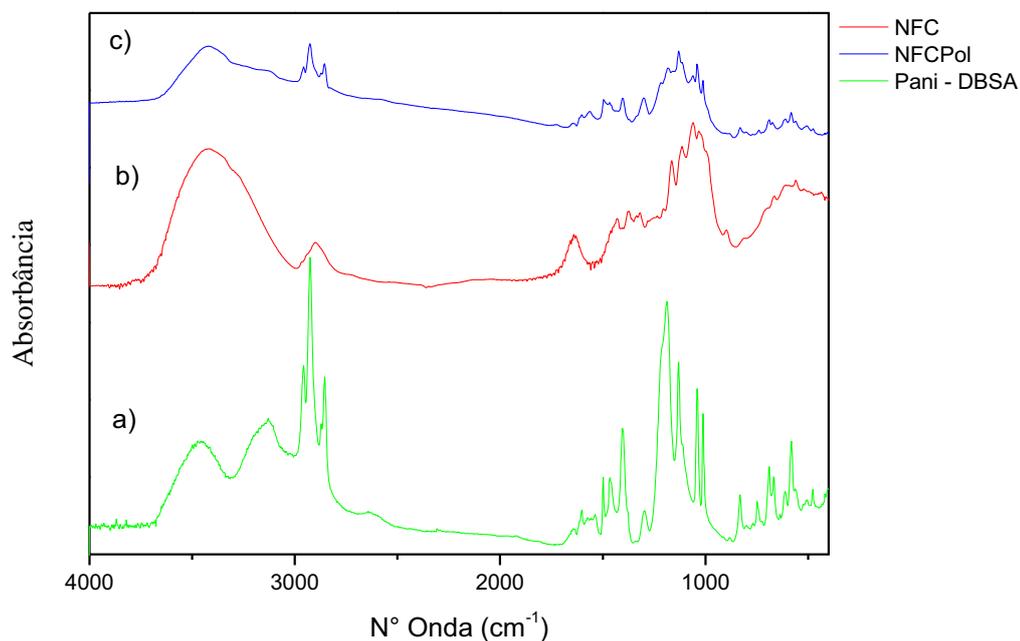
Podemos notar em geral, um pequeno deslocamento dos picos de absorção da celulose microcristalina localizados em 1373 e 1201 para números de ondas maiores após o tratamento ácido. A hidrólise das fibras promove um aumento da cristalinidade, acarretando em uma necessidade de energias cada vez maiores para excitação dos modos vibracionais das ligações presentes na estrutura molecular da celulose, e portanto, provocando um deslocamento dos picos de absorção a números de onda maiores.

O espectro FTIR da Pani (Figura 34) é caracterizado pelos picos de absorção característicos de sua estrutura dopada referente as absorções em 1602, 1560, 1564, 1466, 1458, 1498, 1296  $\text{cm}^{-1}$  pertencentes ao estiramento dos anéis quinoides (Q) e benzenoides (B) e a 1130 e 830  $\text{cm}^{-1}$  originados da deformação dos anéis Q e B fora do plano, correspondentes à estrutura molecular da Pani no estado dopado [127-129]. Observa-se também, estruturas de vibração do dopante (DBSA) em 2956 e 2925  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-H do anel aromático, 2854  $\text{cm}^{-1}$  estiramento  $\text{CH}_2$ , 1186  $\text{cm}^{-1}$  estiramento  $\text{SO}_3\text{H}$  e a 1041  $\text{cm}^{-1}$  devido a deformações do tipo S=O [129-131].

Para a NFCPol, nota-se a presença de ambos os picos de absorção característicos tanto da celulose nanocristalina quanto da Pani\_DBSA como esperado. Embora ocorra um pequeno deslocamento desses picos em relação a suas estruturas originais, como pode ser observado na

Tabela 4. Tal ocorrência se deve a interação via pontes de hidrogênio intramoleculares entre a NFC e a Pani como consequência do processo de polimerização in situ, no qual o polímero utiliza a superfície das nanofibras como sítios de nucleação. Tal fato é corroborado pelo surgimento de 3 novos picos de absorção inexistentes tanto na Pani pura quanto na NFC em 3421, 3129 e 2891  $\text{cm}^{-1}$  possivelmente originados da grafitação da Pani-DBSA com as cadeias de celulose [127,132,133]. Outro fator a se considerar, é a predominância das absorções típicas da Pani-DBSA em detrimento da celulose, sugerindo uma grande quantidade de Pani adsorvida a superfície dos nanocristais, uma vez que, se considerada que boa parte dos monômeros não polimerizados e da Pani não fixada a superfície das nanofibras é eliminada por meio do processo de lavagem e centrifugação, mais agressivo, por exemplo, que apenas a lavagem das nanofibras com polianilina utilizado em alguns trabalhos.

**Figura 34-** Espectro de infravermelho obtido para a a) Pani\_DBSA b) NFC c) NFCPol.



Fonte: Sanches (2012)

**Tabela 4** – Principais picos de absorção para MFC, NFC, Pani-DBSA e suas referentes atribuições vibracionais.

MFC	NFC	NFCPOL	Pani-DBSA	Vibração
-	-	-	3456	Vibração O-H, H <sub>2</sub> O
3425	3425	-	-	O-H estiramento (C e H <sub>2</sub> O)
-	-	2957	2956	C-H estiramento DBSA
-	-	2925	2925	Estiramento anel aromático C-H - DBSA
2898	2898	-	-	C-H estiramento
-	-	2856	2854	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub> - DBSA
1637	1641	1647	1641	O-H deformação devido a H <sub>2</sub> O
-	-	1602	1602	Estiramento do anel Quinoide e Benzenoide
-	-	1564	1564	N=Q=N estiramento
-	-	1560	-	Estiramento do anel Quinoide e Benzenoide
-	-	1496	1498	Estiramento do anel Quinoide e Benzenoide
-	-	1467	1466	Estiramento do anel Quinoide e Benzenoide
-	-	1458	1458	N-B=N estiramento
1431	1431	-	-	C-H deformação
1373	1377	-	-	C-H deformação
1336	1334	-	-	O-H deformação no plano
1319	1319	-	-	CH <sub>2</sub> wag
-	-	1300	1296	Estiramento do anel Quinoide e Benzenoide
1282	1280	-	-	CH deformação
1201	1205	-	-	O-H deformação, C-O do anel de piranose
-	-	1182	1186	SO <sub>3</sub> H estiramento
1165	1165	-	-	C-O-C estiramento assimétrico
-	-	1130	1130	Deformação do anel Quinoide e Benzenoide
1113	1113	1113	-	Estiramento Anel de Glucose
1059	1059	1061	-	C-O estiramento
-	-	1041	1039	S-O estiramento - DBSA
1033	1034	-	-	C-O estiramento
-	-	1012	1012	S-O estiramento
897	897	-	-	Estiramento Anel de Glucose, C-H
-	-	831	831	Deformação fora do plano do anel aromático

### 9.2.3 - UV-NIR

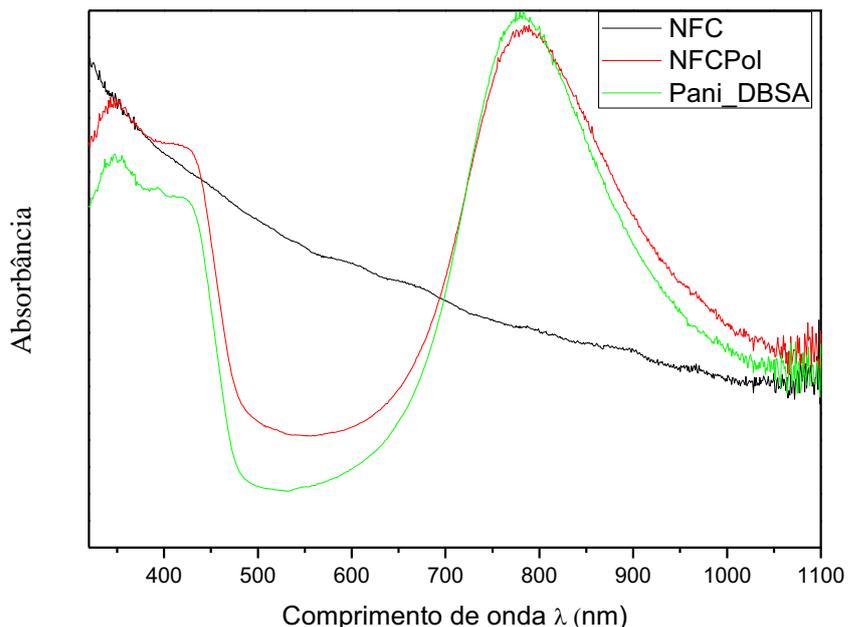
A espectroscopia no UV-vis desempenha um importante papel na caracterização da Pani, permitindo a determinação do estado de protonação do polímero. Os espectros na região do UV-Vis para a Pani-DBSA, NFC e NFCPol encontram-se ilustrados na Figura 35.

No espectro da Pani-DBSA, é possível observar 3 bandas de absorção. A primeira e a segunda em aproximadamente 785 nm e 421 nm, respectivamente, são atribuídas a presença de bandas polaronicas, característica da Pani em seu estado dopado [134]. A natureza localizada da banda a 785 nm aponta a formação da Pani protonada em conformação compacta espiralada [134-136]. A terceira banda de absorção em aproximadamente 347 nm é conferida as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis benzenóides. Em relação a NFCPol, os mesmos picos de absorção da Pani-DBSA são encontrados, indicando que a Pani aderida na superfície dos nanocristais de celulose, está no estado de sal de esmeraldina em uma formação compacta. Medidas de condutividade elétrica DC foram realizadas para as 3 amostras na forma de filmes por meio do método de duas pontas e são apresentadas na Tabela 5. Tais valores indicam um aumento substancial na condutividade de 5 ordens de grandeza para NFCPol comparativamente a fibra pura. Em contrapartida a condutividade dos compósitos NFCPol ainda esta abaixo do valor obtido para a Pani pura, o que provavelmente se deva a quantidade de polímero adsorvido nas fibras.

**Tabela 5** – Valores de condutividade elétrica obtidos pelo método de duas pontas para a PANi-DBSA, NFC e os compósitos NFCPol.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>
<b>NFC</b>	$3 \times 10^{-9}$
<b>NFCPol</b>	$2 \times 10^{-4}$
<b>Pani_DBSA</b>	$2 \times 10^{-1}$

**Figura 35** – Espectro UV-vis para a PANi\_DBSA, NFC e NFCPol.



Fonte: Sanches (2012)

#### 9.2.4 – MEV

O aspecto físico, bem como a morfologia da suspensão das nanofibras foram observados por meio de imagens de MEV. A **Figura. 36a** ressalta o formato de bastão assumido pelas nanofibras promovido pelas condições de hidrólise empregadas. O comprimento médio das nanoestruturas gerou em torno de 230 nm enquanto que o diâmetro médio das nanoestruturas gerou em torno de 53 nm. O limite de percolação pode ser calculado para as nanofibras levando em consideração a relação expressa pela Equação (36) [137]:

$$V_{RC} = \frac{0,7}{L/D} \quad (36)$$

No qual:

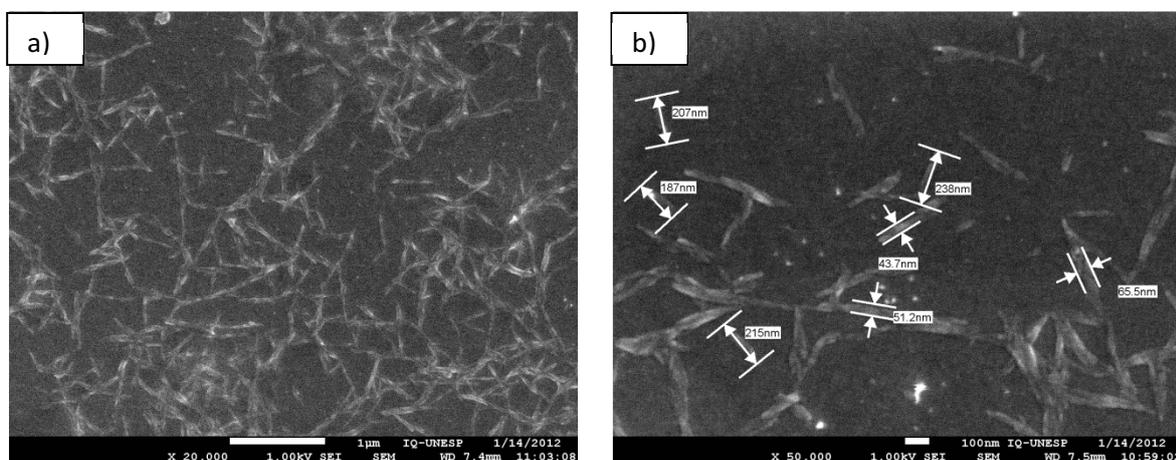
L = comprimento das nanofibras

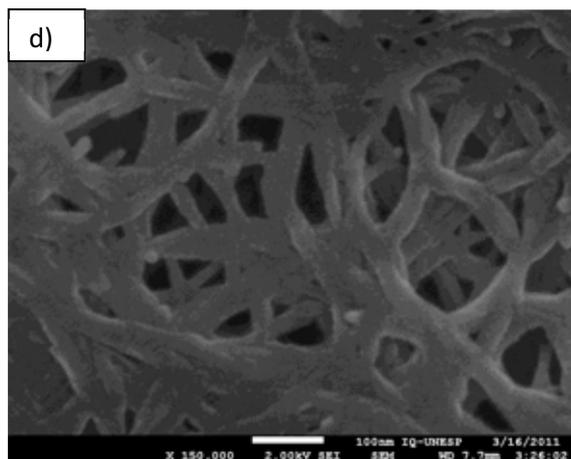
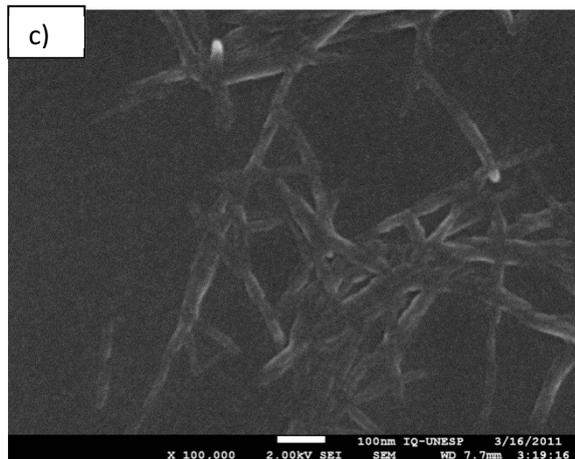
D = diâmetro das nanofibras

Desta maneira, uma razão de aspecto de 4,3 foi obtida para as nanofibras e um limite de percolação de 16% vol ou 25% wt, considerando a densidade para as nanofibras de celulose de  $1,5 \text{ g/cm}^3$  e  $0,93 \text{ g/cm}^3$  para a borracha natural. Este resultado é uma estimativa bastante imprecisa uma vez que a técnica de MEV não permite neste caso ter uma precisão nas dimensões devido a aglomeração das nanofibras.

Quando não há uma competição na formação de pontes de hidrogênio entre as nanofibras e o solvente, os nanocristais tendem a se aglomerar por meio da constituição de pontes de hidrogênio entre si. Tal aglomeração pode ser notada no quadrante inferior esquerdo da **Figura 36c**. A **Figura 36d** apresenta o agrupamento das nanoestruturas em uma maior escala de ampliação. Podemos observar a estrutura em rede formada pelas nanofibras na presença de álcool etílico, tal estrutura é considerada a responsável pelas características de reforço dos nanocristais em compósitos após a evaporação dos solventes do meio.

**Figura 36-** (a) Micrografia apresentando o formado de bastas assumido pelas nanofibras após a hidrólise (b) Micrografia apresentando o tamanho das nanofibras obtidas via hidrólise ácida. (c) Estrutura em rede formada pela aglomeração das nanofibras através da formação de pontes de hidrogênio (d) ampliação da estrutura em rede apresentada no item c





Fonte: Sanches (2012)

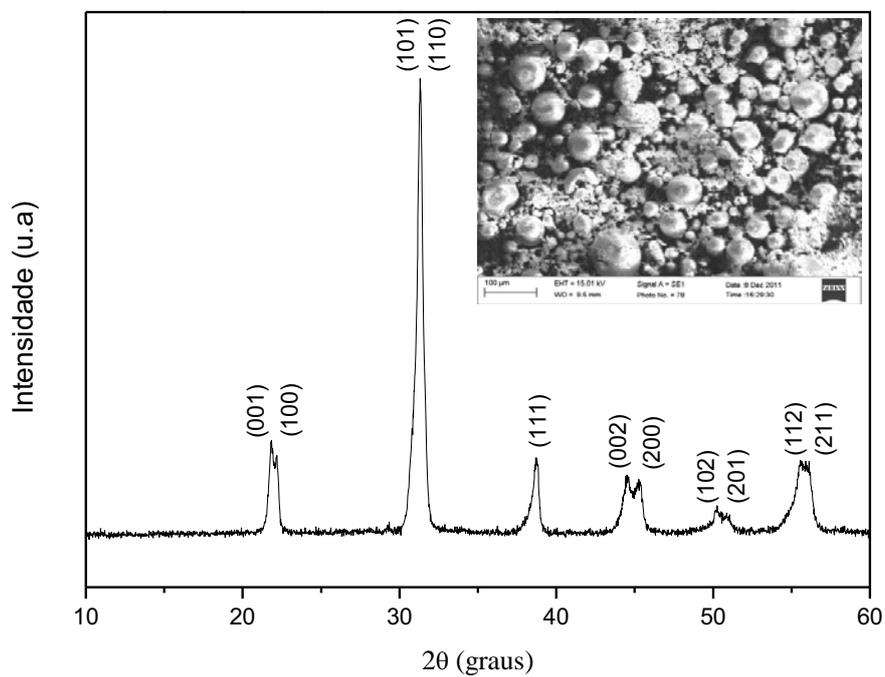
## 9.3 - Compósitos

### 9.3.1 – Difração de Raios – X

O padrão de difração de raios-X para o PZT é apresentado por meio da Figura 37. A estrutura do PZT é caracterizada pelos picos de difração em  $21.80^\circ$ ,  $22.18^\circ$ ,  $31.26^\circ$ ,  $31.3^\circ$ ,  $38.72^\circ$ ,  $44.50^\circ$ ,  $45.26^\circ$ ,  $50.24^\circ$ ,  $50.86^\circ$ ,  $55.54^\circ$  e  $56,10^\circ$  que correspondem aos planos (001), (100), (101), (110), (111), (002), (200), (102), (201), (112) e (211), respectivamente, característicos da estrutura perovskita (ICSD 50-346). Imagens de MEV apresentadas como inserção na mesma figura, indicam uma distribuição de grãos entre 5 a 69  $\mu\text{m}$ . Uma variação nos tamanhos de grãos é preferível na fabricação de compósitos, uma vez que permite uma diminuição de regiões intergrãos não preenchidas pela cerâmica, diminuindo assim, a existência de poros e facilitando a polarização [138,139]. A borracha vulcanizada por sua vez, como um polímero de cadeia amorfa, exibe uma banda larga de espalhamento centrada em  $19,26^\circ$  (Figura 38). Os picos cristalinos no difratograma para a BV referem-se, provavelmente, aos óxidos comumente empregados nos agentes de vulcanização como o óxido de zinco e magnésio [140].

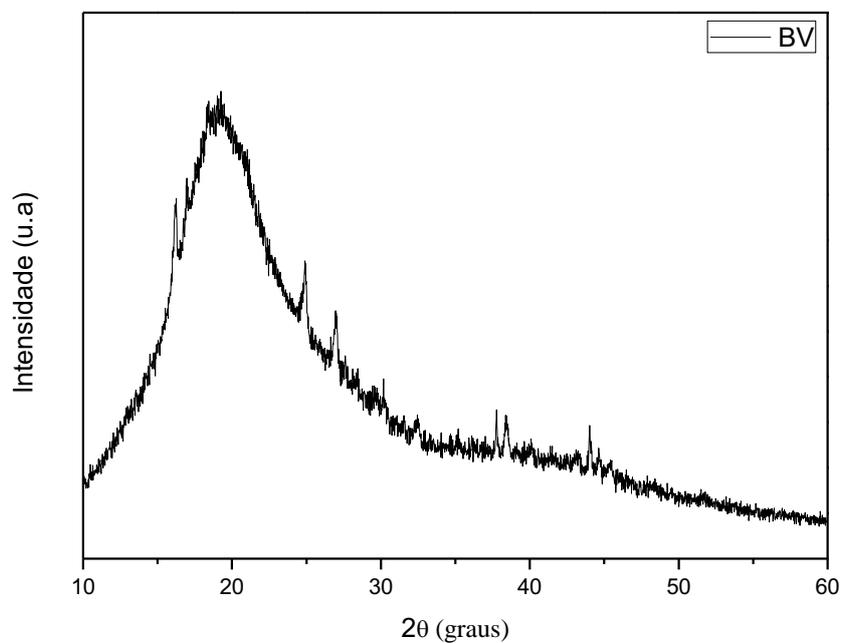
Em semelhança, os compósitos independentemente das fases presentes, exibem exclusivamente os picos referentes aos planos de difração pertencentes ao PZT. Uma maior fração volumétrica de borracha e inserção de NFC e NFCPol não demonstram, efeitos significativos no padrão de difração dos mesmos, como ilustrado na Figura 39. Tal fato significa, que a cerâmica piezoelétrica não sofre alterações em sua estrutura cristalina quando presente nos compósitos, mesmo a pHs mais ácidos quanto aqueles preparados com a presença da Pani. Pode-se observar um pequeno deslocamento referente aos planos (101) e (110) para os compósitos, o que pode ser atribuído a irregularidades na superfície das amostras.

**Figura 37** – Difratoograma de raios-x apresentando os principais planos de difração para o PZT.



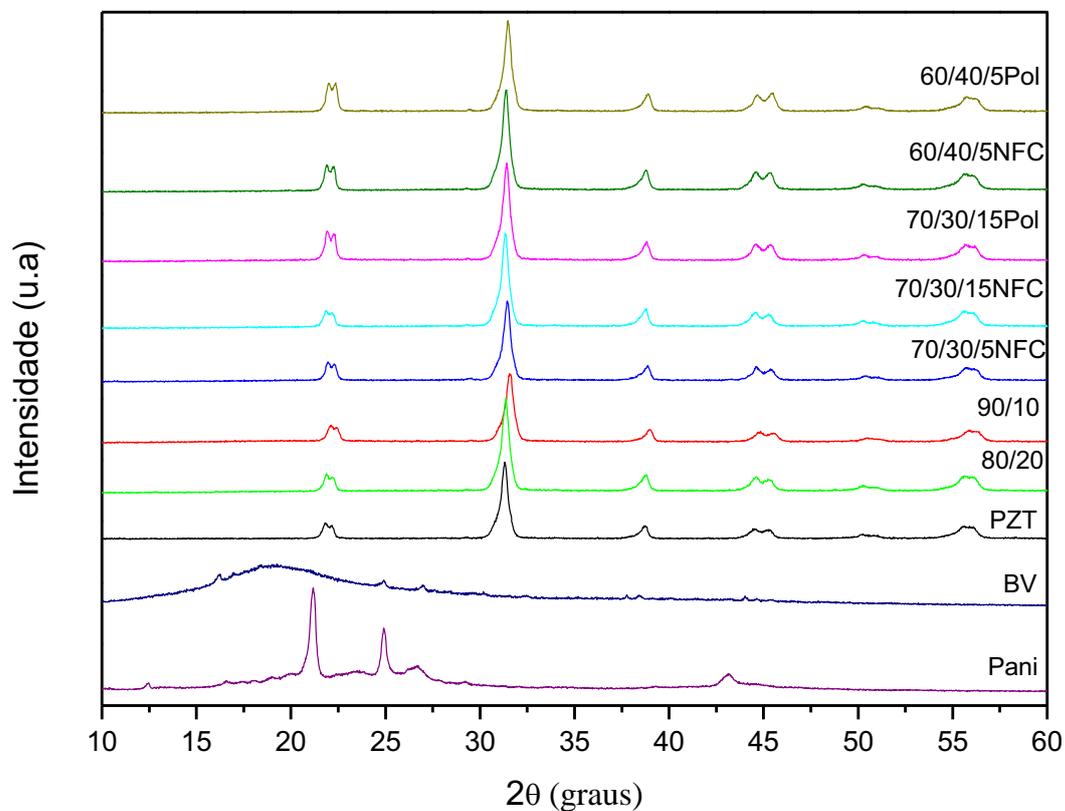
Fonte: Sanches (2012)

**Figura 38** – Difratoograma de raios-x para a borracha vulcanizada.



Fonte: Sanches (2012)

**Figura 39** – Difratoograma de Raios-x comparativo entre as fases puras e algumas composições para os compósitos.



Fonte: Sanches (2012)

### 9.3.2 - DSC

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos por DSC para a transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos via. A princípio, não se observa nenhuma mudança significativa nos valores da temperatura de transição vítrea para os compósitos independentemente da composição. A inserção das nanofibras, bem como a inserção das nanofibras recobertas não influem diretamente nos valores da mesma.

**Tabela 6** – Temperatura de transição vítrea para diferentes compósitos.

<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>Borracha Vulcanizada</b>	- 63,16
<b>90/10</b>	-63,26
<b>80/20</b>	-63,42
<b>70/30</b>	- 63,69
<b>70/30/5NFC</b>	- 63,63
<b>70/30/10NFC</b>	- 64,91
<b>70/30/15NFC</b>	- 63,63
<b>70/30/5NFCPol</b>	-64,83
<b>70/30/10NFCPol</b>	-63,87
<b>70/30/15NFCPol</b>	-64,73
<b>60/40</b>	- 63,80
<b>60/40/5NFC</b>	- 64,31
<b>60/40/10NFC</b>	- 63,35
<b>60/40/15NFC</b>	- 64,20
<b>60/40/5NFCPol</b>	-64,91

### 9.3.3 – Condutividade

Os valores para a condutividade dos compósitos polímero/cerâmica, bem como o de suas fases individuais são apresentados na Tabela 7. Não são observadas mudanças na condutividade da BV com a inserção das NFC, demonstrando que para a quantidade de 15% de NFC ainda não se atingiu o limiar de percolação. Por outro lado, uma grande variação na condutividade foi observada para os compósitos contendo NFCPol. Para os compósitos com conteúdo de 5% e 10% de NFCPol, houve um aumento de 3 e 6 ordens de grandeza, respectivamente, em comparativo a borracha vulcanizada. Sugerindo uma baixa dispersão das NFCPol na matriz, o que promove um menor limiar de percolação. Observa-se também, que não houve um aumento significativo da condutividade para o compósito contendo 15% de NFCPol em relação ao de 10%. Este fato está relacionado com o pH básico do látex pré-vulcanizado que desdopa parcialmente a polianilina

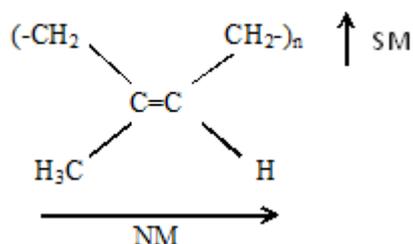
Tabela 7 – Condutividade elétrica para compósitos BV/PZT

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade <math>\sigma</math> (S/cm)</b>
<b>BV</b>	$3 \times 10^{-12}$
<b>NFC</b>	$3 \times 10^{-9}$
<b>NFCPol</b>	$2 \times 10^{-4}$
<b>BV5%NFC</b>	$1 \times 10^{-12}$
<b>BV10%NFC</b>	$1 \times 10^{-12}$
<b>BV15%NFC</b>	$2 \times 10^{-12}$
<b>PZT</b>	$6 \times 10^{-13}$
<b>90/10</b>	$4 \times 10^{-12}$
<b>80/20</b>	$3 \times 10^{-12}$
<b>70/30</b>	$5 \times 10^{-12}$
<b>70/30/5NFC</b>	$6 \times 10^{-12}$
<b>70/30/10NFC</b>	$1 \times 10^{-12}$
<b>70/30/15NFC</b>	$1 \times 10^{-12}$
<b>70/30/5NFCPol</b>	$5 \times 10^{-9}$
<b>70/30/10NFCPol</b>	$3 \times 10^{-6}$
<b>70/30/15NFCPol</b>	$7 \times 10^{-6}$
<b>60/40</b>	$6 \times 10^{-13}$
<b>60/40/5NFC</b>	$3 \times 10^{-13}$
<b>60/40/10NFC</b>	$4 \times 10^{-13}$
<b>60/40/15NFC</b>	$4 \times 10^{-13}$
<b>60/40/5NFCPol</b>	$5 \times 10^{-9}$

### 9.3.4 - Espectroscopia da Impedância.

O comportamento dielétrico da borracha natural é caracterizado por fortes relaxações originadas do movimento segmental (SM) de sua cadeia acima da temperatura de transição vítrea, decorrentes da existência de dipolos perpendiculares a cadeia principal, como ilustrado na Figura 40. A estrutura química do cis-poliisopreno, admite também à existência de dipolos paralelos a cadeia principal, que dão origem a relaxações do modo normal (NM) e ocorrem próximas ou acima da temperatura ambiente na faixa de frequência que se estende de 0,1 Hz a 100 Hz [7,141,142].

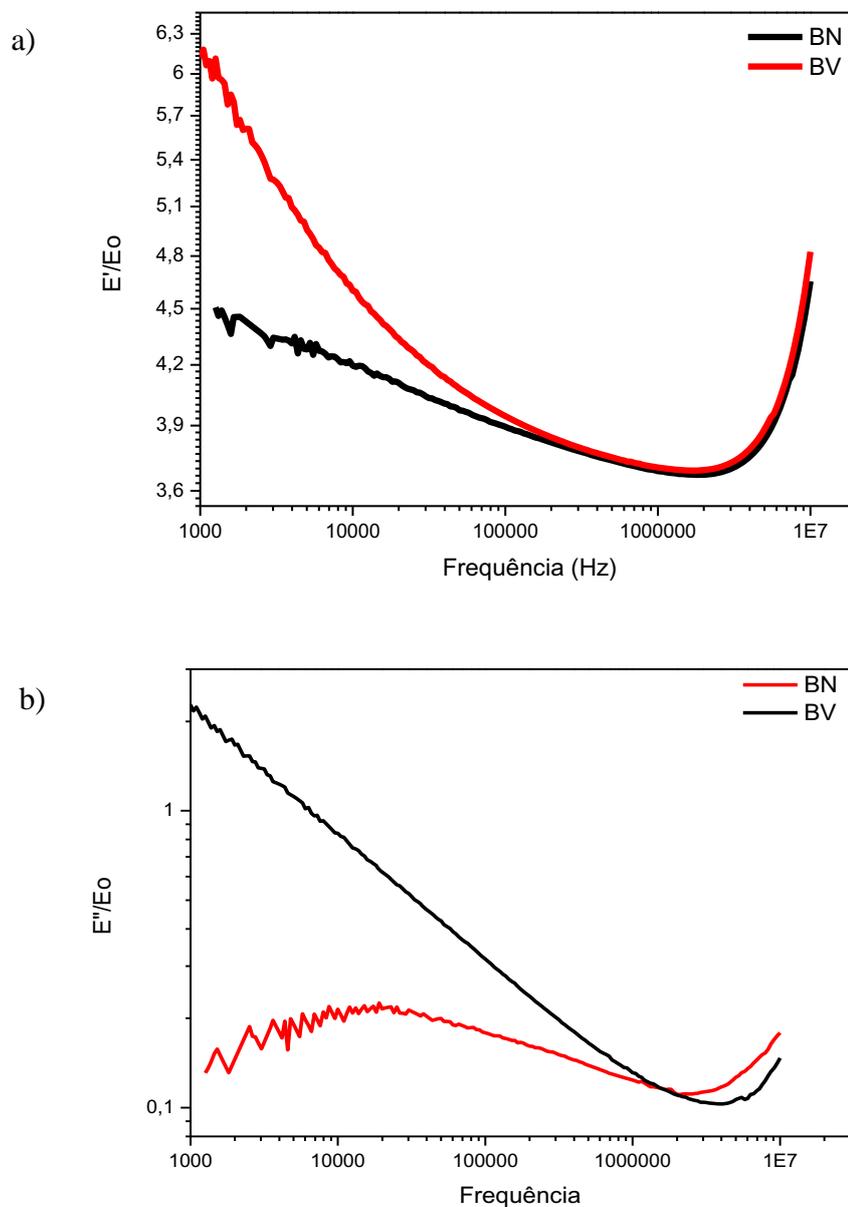
**Figura 40** – Modos de vibração do Cis-1,4 poli-isopreno.



Fonte: Sanches (2012)

A Figura 41 apresenta o comportamento da permissividade elétrica real e da perda dielétrica para BN em detrimento da BV, respectivamente. Pode-se observar pela constante de perda que a borracha natural apresenta uma banda de relaxação a frequência de  $10^4$  Hz, característica das vibrações segmentais da cadeia polimérica. A inserção do agente de vulcanização ao que se observa, promove grandes perdas devido a processos de condução ligados principalmente a presença dos óxidos, claramente evidenciados no difratograma da borracha natural (Figura 38) e que se sobrepõem a relaxação da cadeia. A diferença de resistividades devido a tais agentes na BV promove um pequeno aumento dos valores da permissividade da mesma a frequências próximas  $10^5$  Hz a qual passa a decair da BN.

**Figura 41** – (a) Permissividade elétrica (b) Tangente de perda para a borracha natural e vulcanizada.



Fonte: Sanches (2012)

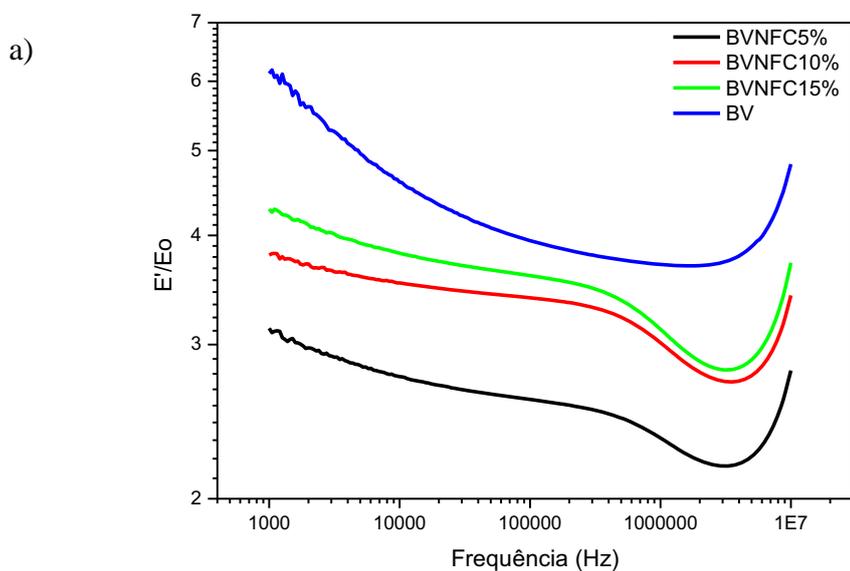
A introdução de nanofibras no polímero vulcanizado ao que demonstra, causa um aumento na resistência elétrica gerando uma diminuição dos valores da permissividade elétrica da matriz como ilustrado na Figura 42. No entanto, os valores da permissividade aumentam

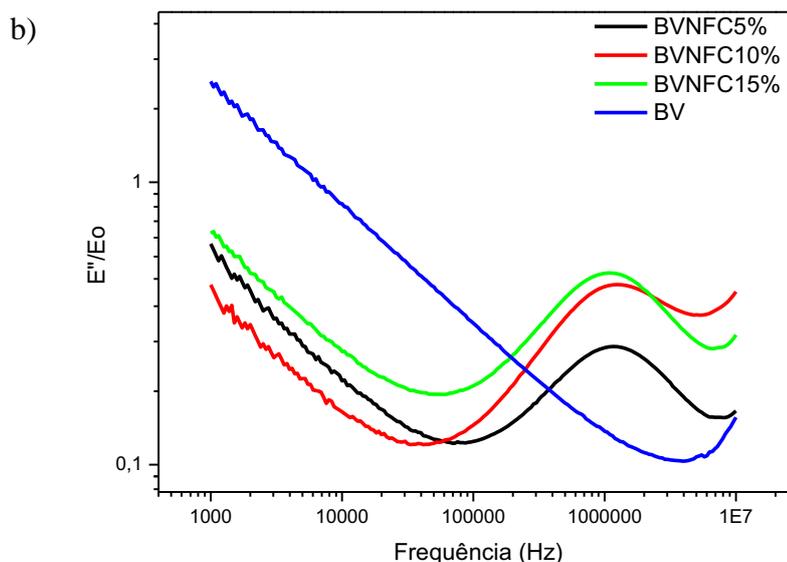
gradativamente a medida que a quantidade de nanofibras é adicionada, fato observado também por Ortiz-Serna et.al [143].

As seguintes considerações podem ser feitas diante de tais fatores:

- i) Nota-se por meio da Tabela 7 que a condutividade dos nanocristais de celulose se encontra na ordem de  $10^{-9}$  S/cm. Desta forma a introdução dos nanocristais tende a promover um aumento gradativo tanto da permissividade quanto da condutividade da matriz elastomérica.
- ii) Por outro lado, a presença das nanoestruturas gera uma resistência a mobilidade das cadeias do polímero, esta resistência tende a se sobrepôr ao aumento da permissividade real nos compósitos borracha vulcanizada/nanofibras (BVNFC).
- iii) A medida que o montante de celulose se aproxima do limiar de percolação, ocorre um aumento nos valores da permissividade elétrica.

**Figura 42** – (a) Permissividade elétrica real e (b) imaginária para borracha natural com diferentes teores em massa de nanofibras de celulose





Fonte: Sanches (2012)

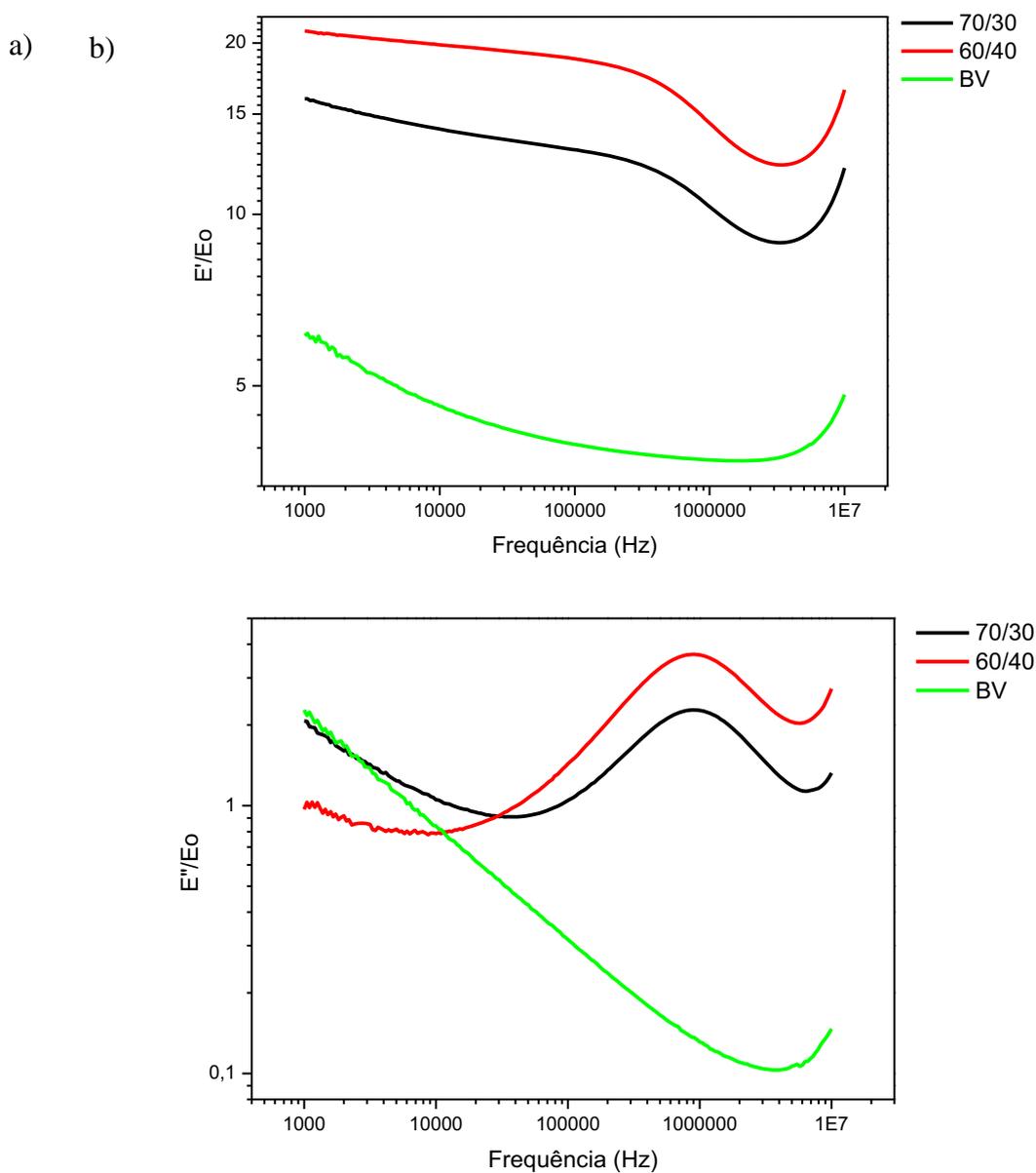
A Figura 43 por sua vez apresenta o comportamento da permissividade real e da tangente de perda em função da frequência, para os compósitos 70/30 e 60/40 sem a presença de nanofibras em comparação ao da BV, respectivamente. Como esperado, um aumento do volume da cerâmica na matriz polimérica promove um acréscimo nos valores da permissividade da matriz em parte devido a polarizações interfaciais conhecidas como efeito Maxwell-Wagner-Sillar (MWS) que surgem devido a diferença da constante dielétrica da fase dispersa [142,144]. Uma tendência de queda da permissividade é observada para para os compósitos em função do aumento da frequência, o que pode ser atribuído principalmente a relaxação das interfaces cerâmica/BV [142,145,146]. Para sistemas compósitos, o fator de perda se origina de contribuições de orientações dipolares, mecanismos de condução e polarizações interfaciais, que podem ser descritos pela relação abaixo [142-146]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{DC} + \varepsilon''_{MW} + \varepsilon''_D \quad (37)$$

No qual  $\varepsilon''_{MW}$ ,  $\varepsilon''_{DC}$ ,  $\varepsilon''_D$  são as perdas dielétricas devido as contribuições da polarização interfacial (Maxwell-Wagner), orientação dipolar e contribuições da condução, respectivamente.

Uma análise da perda dielétrica para os compósitos 70/30 e 60/40 mostra que as perdas em termos da dissipação de energia na polarização dos compósitos é maior a medida que o volume do particulado cerâmico é acrescido na matriz polimérica, promovendo um aumento da dissipação de energia.

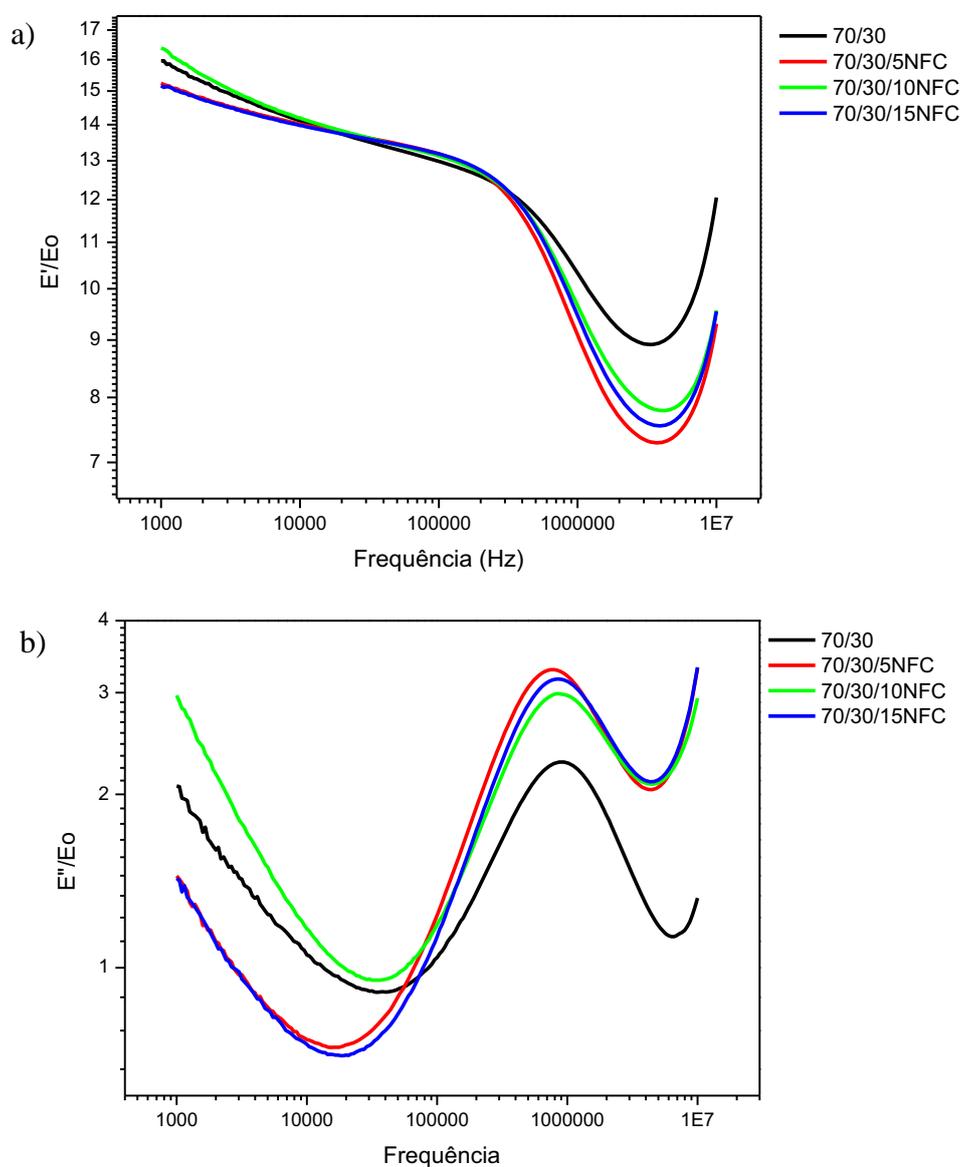
**Figura 43** – Curvas da permissividade elétrica real(a), e tangente de perda para compósitos 70/30 e 60/40 (b).



Fonte: Sanches (2012)

O comportamento da permissividade real e da perda dielétrica para os compósitos 70/30 e 60/40 com a inserção de nanofibras de celulose, são apresentados nas Figuras 44 e 45 respectivamente. A redução nos valores da permissividade para frequências próximas a  $10^6$  Hz, é novamente evidenciada para ambas as composições do particulado cerâmico, independente do conteúdo de nanofibras de celulose.

**Figura 44** – Permissividade elétrica real, b) Perda dielétrica para compósitos 70/30 com a inserção de NFC.

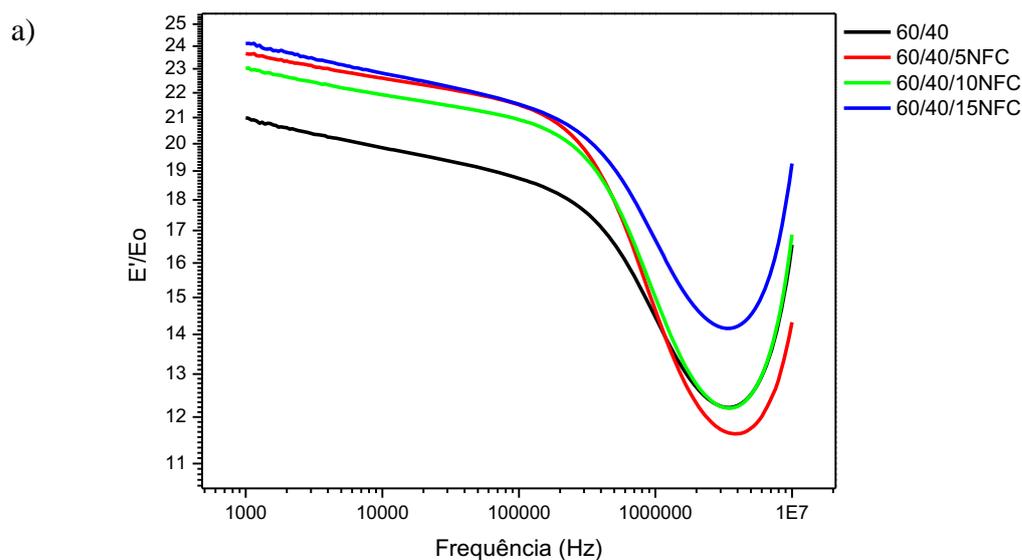


Fonte: Sanches (2012)

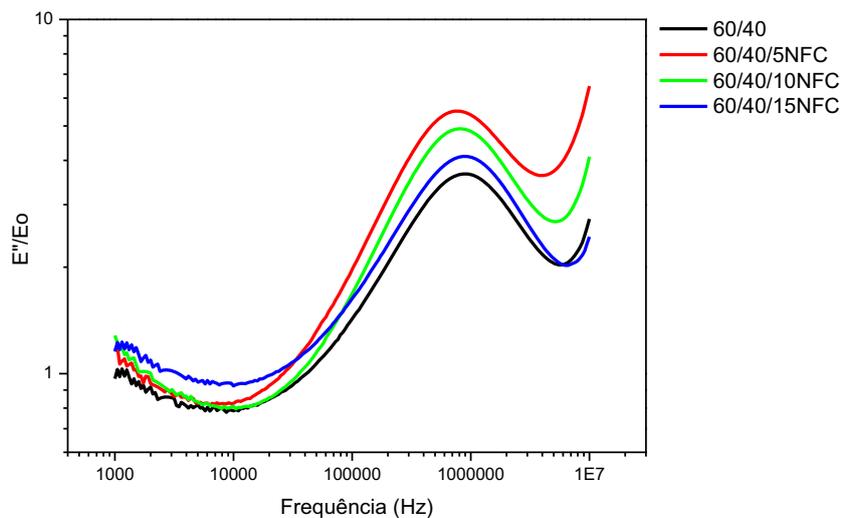
As contribuições dipolares e interfaciais são evidenciadas por meio do formalismo do módulo elétrico. A principal vantagem da utilização do módulo elétrico na análise de processos de relaxação está no fato de que há a minimização dos processos de condução a baixa frequência por tal formalismo [146,147], evidenciando os verdadeiros processos de polarização existentes. O módulo elétrico é definido como o inverso da permissividade complexa, de acordo com a Equação (37):

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (38)$$

**Figura 45** - Permissividade elétrica real, b) perda para compósitos 60/40 com a inserção de NFC e NFCPol.



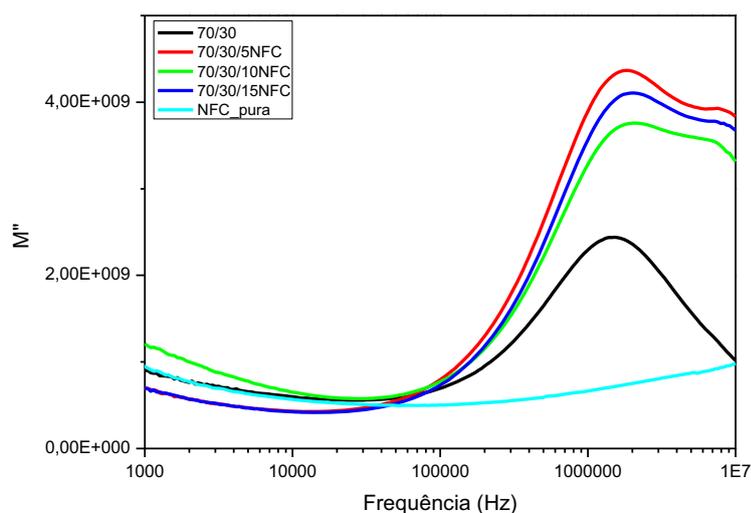
b)



Fonte: Sanches (2012)

A Figura 46 apresenta o comportamento do módulo elétrico para compósitos 70/30 em volume cerâmico com diferentes conteúdos de fibras, e também da fibra pura. Observa-se que para o compósito contendo nanofibras o surgimento de um segundo pico de relaxação em torno de 107 Hz. Tal pico de relaxação pode estar relacionado a polarização interfacial cerâmica/fibra, dado a inexistência de tal relaxação para a fibra pura e o compósito sem fibra.

**Figura 46** – Módulo elétrico para compósitos 70/30 com a inserção de NFC.



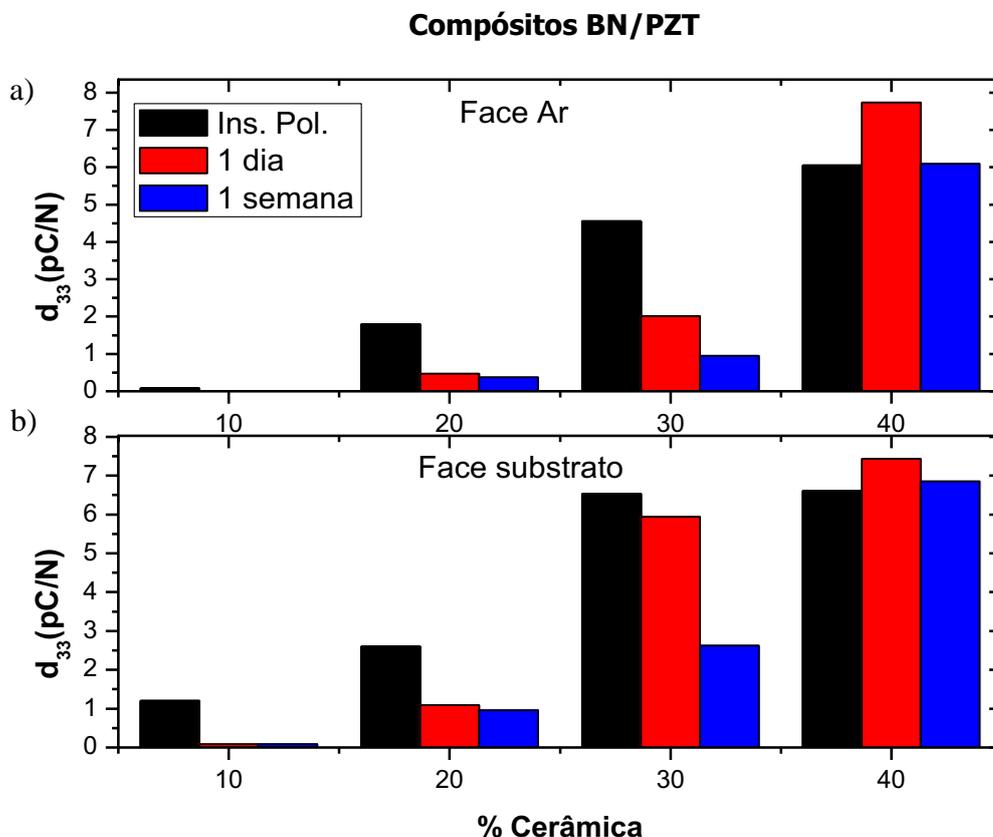
Fonte: Sanches (2012)

### 9.3.5 - Coeficiente Piezoelétrico $d_{33}$

As propriedades piezoelétricas dos compósitos são extremamente influenciadas pelas condições de preparo dos mesmos. Fatores como a densidade das fases, volume de solvente nas misturas e presença de bolhas afetam diretamente os valores finais do coeficiente piezoelétrico das amostras.

Os compósitos BV/PZT foram polarizados a um campo de 8MV/m a 90°C por um período de polarização de 1h. Campos acima de 8 MV/m promovem a ruptura das amostras e temperaturas acima de 90°C por longos períodos de exposição diminuem a qualidade dos filmes. Devido a diferença nas densidades das fases durante a secagem, mesmo esta promovida a temperaturas acima da ambiente, há uma deposição parcial dos grãos de PZT na face em contato com a lamina de vidro, a qual denominaremos de “face do substrato (FS)”, em contrapartida a face com menor quantidade de cerâmica será denominada como “face ar (Fa)”. Tal deposição é visivelmente notada por meio dos valores do coeficiente piezoelétrico das amostras que devido a maior presença de cerâmica na face do substrato apresenta valores distintos para o coeficiente piezoelétrico. Problemas semelhantes foram relatados na literatura para compósitos PZT/PVDF [148], o qual a solução encontrada foi a prensagem a quente a alta temperatura promovendo a máxima diminuição da espessura das amostras. Para os compósitos de borracha natural tal metodologia não é aplicável devido a motivos especificados no item 7.2.5.4. A Figura 47 apresenta os valores médios obtidos para o coeficiente piezoelétrico em função da fração volumétrica de cerâmica para cada face dos compósitos BV/PZT. Os valores de  $d_{33}$  foram medidos em 3 momentos diferentes: logo após a polarização, 24h após a polarização e uma semana depois de decorrido a mesma. As medidas foram realizadas em momentos diferentes no intuito de se verificar os valores finais da polarização remanescente do material.

**Figura 47** – Coeficiente Piezoelétrico de compósitos BV/PZT em função do volume cerâmico (a) Face ar; (b) Face substrato.



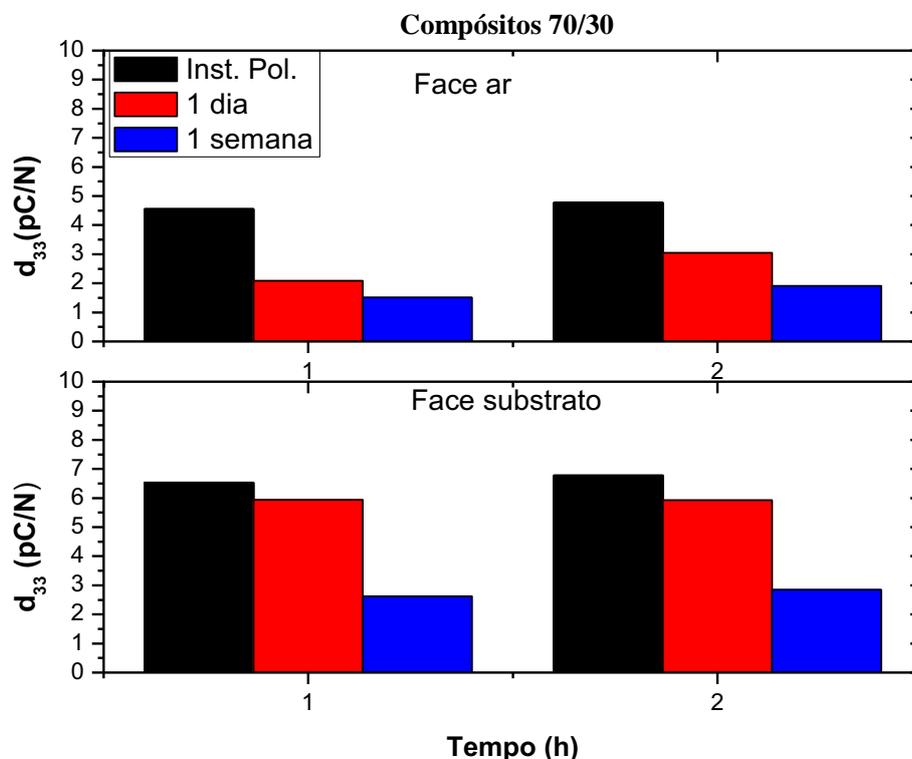
Fonte: Sanches (2012)

Observamos que um aumento na fração volumétrica de cerâmica acarreta em maiores valores do coeficiente piezoelétrico para ambas as faces como esperado. No entanto, nota-se uma diminuição do mesmo decorrido uma semana de polarização, quando atinge um valor estável. Medidas posteriores não demonstraram mudanças significativas nos valores do coeficiente piezoelétrico. A incorporação de volumes maiores de cerâmica na matriz polimérica ao que demonstra, reduz o efeito da despolarização do compósito com o tempo claramente explícito através dos dados obtidos para o compósito 60/40. Considerando que as quedas nos valores do coeficiente piezoelétrico são relativamente altas para as amostras até 30% em volume e que estas se tornam menos intensas para um volume cerâmico de 40%, podemos afirmar que estas não podem apenas estar associadas a polarização remanescente nos compósitos. Desta maneira, pode-se supor, que dois fenômenos diferentes poderiam estar ligados as reduções acentuadas nos valores do  $d_{33}$  do material:

- i) O primeiro ligado ao acumulo de cargas no compósito durante a polarização, cargas estas que após a retirada do campo se redistribuiriam gradualmente ao longo do tempo na amostra e que poderiam ser minimizadas com o tempo de exposição do material ao campo externo aplicado.
- ii) Ou o segundo, relacionado a processos de relaxação da matriz polimérica, o que corroboraria na estabilização dos valores do coeficiente piezoelétrico a fração volumétrica de 40% em cerâmica após uma semana.

Com o intuito de verificar as hipóteses levantadas, medidas do coeficiente piezoelétrico em função do tempo de polarização de 1 a 2h para os compósitos 70/30 que apresentaram a maior queda nos valores para o  $d_{33}$  são ilustradas na Figura 48. Alterações significativas nos valores finais do compósito após 1 semana de polarização não são observadas independentemente do tempo de polarização, o que exclui por momento a primeira hipótese.

**Figura 48** – Coeficiente piezoelétrico de compósitos 70/30 medidos após 1 semana de polarização.



Fonte: Sanches (2012)

Ao polarizarmos os grãos cerâmicos estamos promovendo o alinhamento dos domínios ferroelétricos na direção do campo elétrico, de forma que tais grãos se tornam pequenos dipolos elétricos. É versado que a borracha quando submetida a altos campos elétricos sofre deformação [149-151]. Uma vez terminada a polarização do compósito, ou seja, quando o campo elétrico é retirado, inicia-se um processo de relaxação da matriz borracha promovendo certa desorientação dos grãos cerâmicos então polarizados, diminuindo assim, o coeficiente piezoelétrico. Para o compósito 60/40, essa relaxação é dificultada devido à grande quantidade de cerâmica e conseqüentemente o coeficiente piezoelétrico basicamente não se altera. Outro fator que podemos associar ao volume cerâmico nos compósitos 60/40 é o fato de que para as amostras preparadas com tal formulação os valores para o  $d_{33}$  em ambas as faces praticamente não apresentam diferenças, o que indica que não há uma deposição considerável dos grãos cerâmicos para os compósitos no processo de secagem. Tal fato se deve a menor mobilidade dos grãos de PZT frente a grande quantidade do particulado cerâmico presente na amostra. A Tabela 8 resume os valores para o coeficiente piezoelétrico apresentados na Figura 47 para uma melhor visualização.

**Tabela 8** – Coeficiente piezoelétrico de compósitos BN/PZT medidos para cada face em função do período pós-polarização.

% cerâmica (volume)	Face Substrato			Face ar		
	$d_{33}$ (pc/N)			$d_{33}$ (pc/N)		
	Inst. Pol.	24h	1 semana	Inst. Pol.	24h	1 semana
10	1,23	0,08	0,08	0,08	0	0
20	2,63	1,01	0,96	1,82	0,47	0,37
30	6,53	5,94	2,63	4,56	2,01	1,51
40	6,61	7,42	6,85	6,05	7,73	6,09

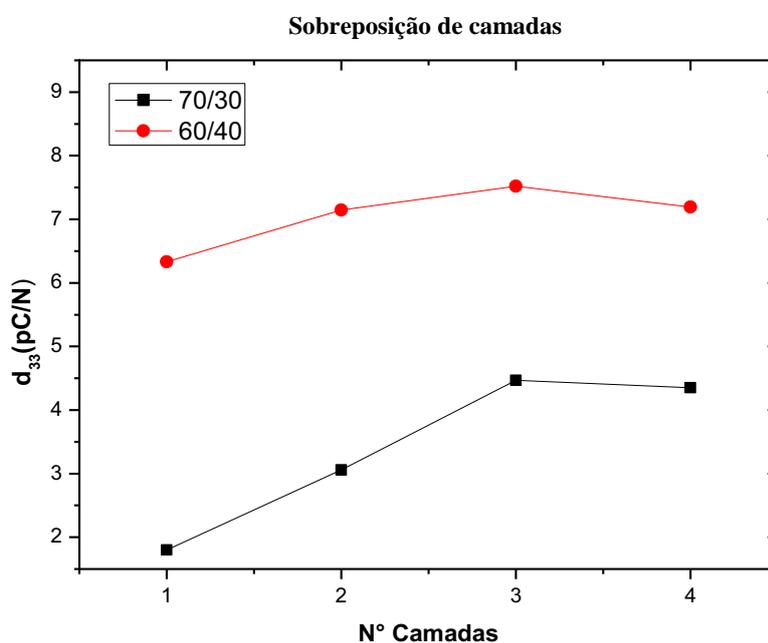
Alguns fatores devem ser ressaltados quanto aos valores obtidos para os coeficientes piezoelétrico apresentados. O primeiro é referente aos índices de queda nos valores do  $d_{33}$  para cada amostra. Para reduzidos volumes cerâmicos de 10 a 20%, as quedas no coeficiente piezoelétrico são maiores, o que se deve a menor presença do particulado cerâmico e, portanto a maior relaxação da matriz, principalmente se considerarmos os compósitos preparados a partir de um volume cerâmico de 10%. Desta forma, para tais compósitos, o particulado cerâmico atua apenas como um agente de reforço do que propriamente na geração de cargas.

No intuito de avaliar o efeito do empilhamento de camadas dos compósitos sob o coeficiente piezoelétrico, bem como promover uma uniformização do  $d_{33}$  em ambas as faces do mesmo, foram preparadas amostras formadas pela junção de 1 a 4 camadas das lâminas montadas a partir de compósitos 70/30 e 60/40. A junção das camadas foi feita através de prensagem a quente. As condições de prensagem e de polarização foram as mesmas especificadas no item 7.2.6.1. A prensagem das camadas foi realizada de forma que a face do substrato permanecesse sempre voltada ao lado externo da amostra. Após a polarização dos compósitos não foram observadas diferenças significativas nos valores para o coeficiente piezoelétrico de ambas as faces, de forma que, o consideramos uniforme para ambas as facetas. A espessura média das amostras até 3 camadas foi de 1mm, para 4 camadas a espessura média foi de 1,2 mm. A Figura 49 apresenta os valores obtidos para o  $d_{33}$  das amostras em função do número de camadas após 1 semana de polarização. Um aumento linear do coeficiente piezoelétrico é observado até a sobreposição máxima de 3 camadas, a incorporação de um número maior de camadas acarreta em uma leve diminuição nos valores finais para o  $d_{33}$  de ambos os compósitos.

A Figura 50 ilustra o modelo proposto para compósitos formados pela junção de camadas respectivamente. Na Figura. 50a podemos observar a deposição parcial dos grãos de PZT na face inferior representando a face da amostra em contato com o substrato. Supõem-se que a junção de duas ou mais camadas resultarão em estruturas de distribuição de grãos semelhantes as propostas na Figura 50b. Nas regiões de interface entre as junções, devido a movimentação e inter cruzamento das cadeias do polímero e compactação dos grãos, possivelmente, obteremos uma maior concentração do particulado cerâmico, embora em menor proporção que nas faces. A maior proximidade dos grãos nesses setores, bem como maior proporção, permite uma melhor polarização do particulado cerâmico decorrente do maior acúmulo de cargas em suas vizinhanças. Outro fator a se considerar é que a própria

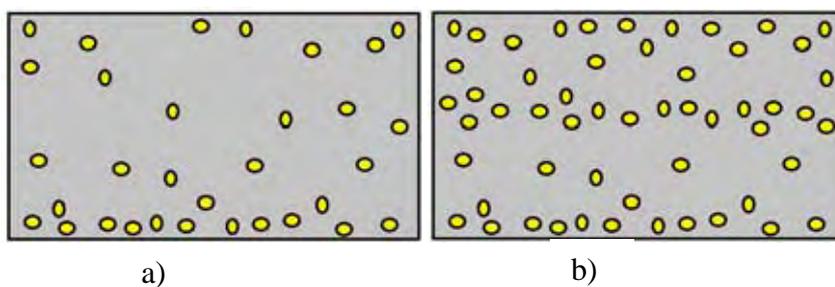
prensagem das camadas promove uma melhor homogeneização na distribuição dos grãos ao longo de todo o compósito, pois permite através da compressão a alta temperatura, que os grãos preencham espaços entre as partículas cerâmicas até então não ocupados assim como representado na Figura 50b. Tais fatos ajudam a explicar o aumento nos valores para o coeficiente piezoelétrico observados através da incorporação de camadas para as amostras mesmo não havendo um aumento real do volume cerâmico nos compósitos, o que, em teoria, inviabilizaria os acréscimos nos valores obtidos para o mesmo.

**Figura 49** – Coeficiente piezoelétrico para compósitos 70/30 e 60/40 em função do número de camadas sobrepostas.



Fonte: Sanches (2012)

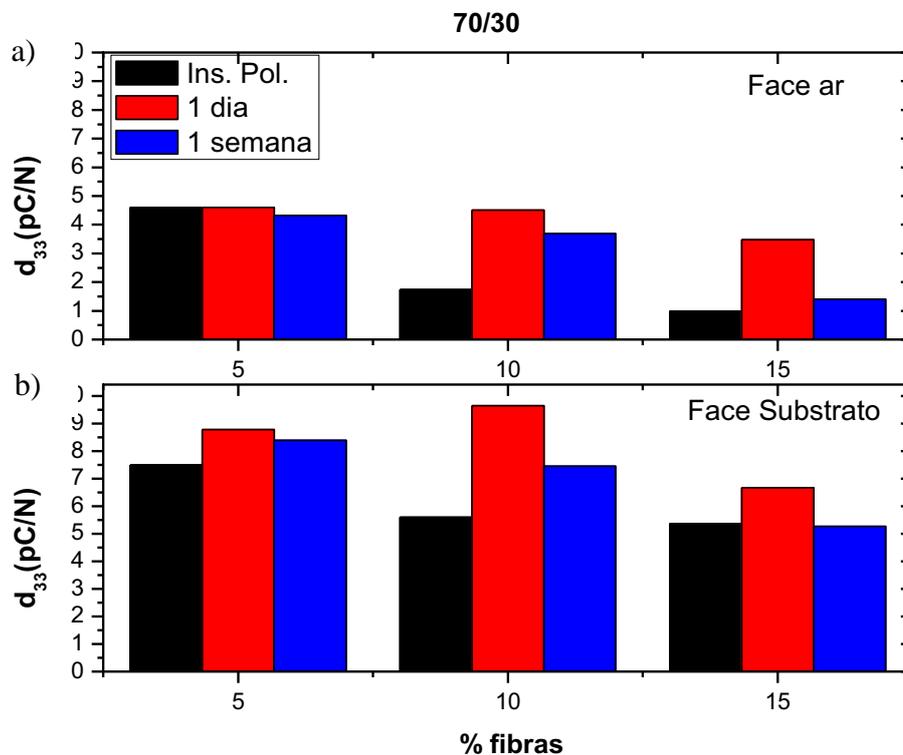
**Figura 50** – Modelo proposto para formação de amostras a partir da junção de camadas de compósitos considerando 1 camada (a), 2 camadas (b).



Fonte: Sanches (2012)

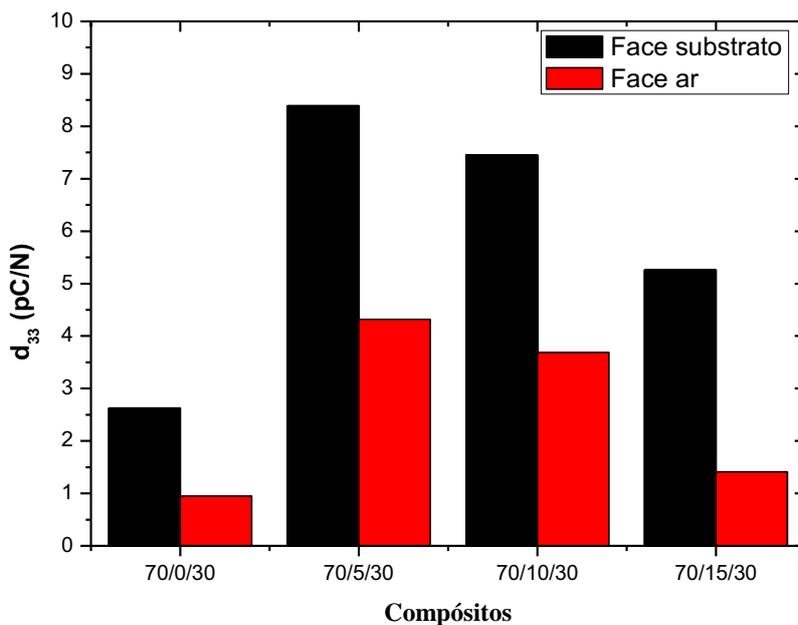
Os valores médios do coeficiente piezoelétrico de compósitos 70/30 obtidos em função da incorporação em porcentagem em massa de nanofibras de celulose estão ilustrados por meio da Figura 51. Em primeiro momento, podemos afirmar que as grandes reduções nos valores observados para o  $d_{33}$  apresentados na Figura 47, já não são mais notadas. Tal fato reforça a hipótese de que as diminuições do coeficiente piezoelétrico observadas anteriormente estejam relacionadas a fenômenos de relaxação da matriz polimérica. Neste caso, para a composição 70/30, a incorporação de nanofibras na matriz atua não apenas como um elemento de reforço gerando uma melhor transferência de forças aplicadas no compósito aos grãos cerâmicos, mas também inibe possíveis processos de relaxação, permitindo que o coeficiente piezoelétrico não decaia acentuadamente após 1 semana de decorrida a polarização. Tal fato acarreta em valores para o mesmo até 400% maiores (de acordo com a face) que os observados em compósitos de mesma composição sem a presença das nanoestruturas, como exemplificado por meio da Figura 52, que apresenta os valores comparativos para o  $d_{33}$  dos compósitos medidos após uma semana de polarização para ambas as faces com e sem a presença de nanofibras. Por outro lado, a inserção cada vez maior de nanofibras provoca uma diminuição acentuada nos valores do coeficiente piezoelétrico para a face ar, o que está relacionado a maior presença de água na preparação do material, exigindo maiores tempos de secagem, e portanto, os grãos de PZT terão um maior tempo para decantação. O maior valor de  $d_{33}$  foi obtido através da inserção de 5% em massa de nanofibras, a adição de valores superiores a este provoca uma redução gradual nos valores finais do coeficiente piezoelétrico. A Tabela 9 resume os resultados alcançados para o coeficiente piezoelétrico apresentados na Figura 51 para mais fácil apreciação.

**Figura 51** – Coeficiente piezoelétrico de compósitos BN/PZT na composição 70/30 em função da incorporação em massa de nanofibras de celulose.



Fonte: Sanches (2012)

**Figura 52** - Coeficiente Piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 70/30 medidos após 1 semana de polarização para ambas as faces em função da porcentagem de incorporação de nanofibras na matriz.



Fonte: Sanches (2012)

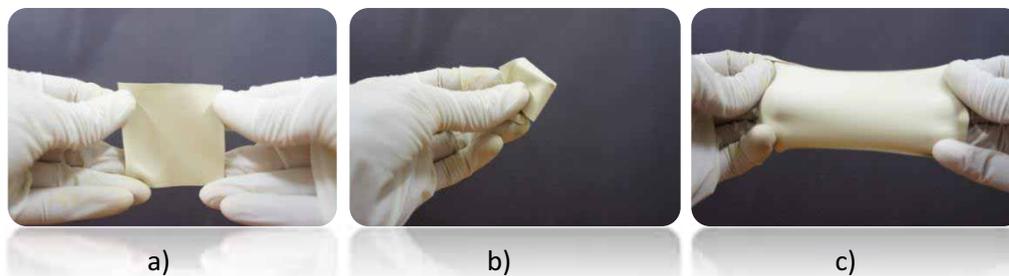
**Tabela 9** – Coeficiente piezoelétrico de compósitos BN/NFC/PZT medidos para cada face em função do período pós-polarização.

% Fibras (massa) (70/f/30)	Face Substrato			Face ar		
	d <sub>33</sub> (pc/N)			d <sub>33</sub> (pc/N)		
	Inst. Pol.	24h	1 semana	Inst. Pol.	24h	1 semana
5	7,49	8,78	8,39	4,6	4,6	4,32
10	5,59	9,64	7,45	1,73	4,51	3,67
15	5,36	6,67	5,26	0,97	3,48	1,41

Uma segunda questão a se considerar, é que a presença das nanofibras de celulose atue como fase condutiva na BV. Como constatado, a condutividade DC dessas nanoestruturas atinge a ordem dos semicondutores, cerca de 4 ordens de grandeza maior que a da borracha natural, mesmo quando não se observam grandes mudanças nos valores da permissividade elétrica da matriz como um todo. Tal fato isolado não é o suficiente para clarificar os aumentos obtidos para o coeficiente piezoelétrico dos compósitos com a inclusão das nanofibras, uma vez que, segundo a literatura, são esperados aumentos de 50 a 80% nos valores finais do  $d_{33}$  a medida que uma fase condutora é acrescida em compósitos polímero/cerâmica piezoelétrica.

Em termos das características originais da matriz polimérica, a incorporação da cerâmica em conjunto com a inserção de nanofibras para compósitos 70/30, ainda mantêm as características de elasticidade e de flexibilidade da mesma, fator importante comparativamente a outros tipos de polímeros empregados neste tipo de estudo como o PU, PVC, PVDF entre outros. Por sua vez volumes de cerâmica superiores a 30% nos compósitos restringem a movimentação das cadeias poliméricas fazendo com que estes percam as características elásticas, embora ainda mantenham a flexibilidade. A Figura. 53 ilustra o comportamento elástico e de flexibilidade desses compósitos.

**Figura 53** – Compósito 70/5/30 (a) sendo dobrado (b) e esticado (c) demonstrando a alta flexibilidade e elasticidade conseguida através da matriz empregada.

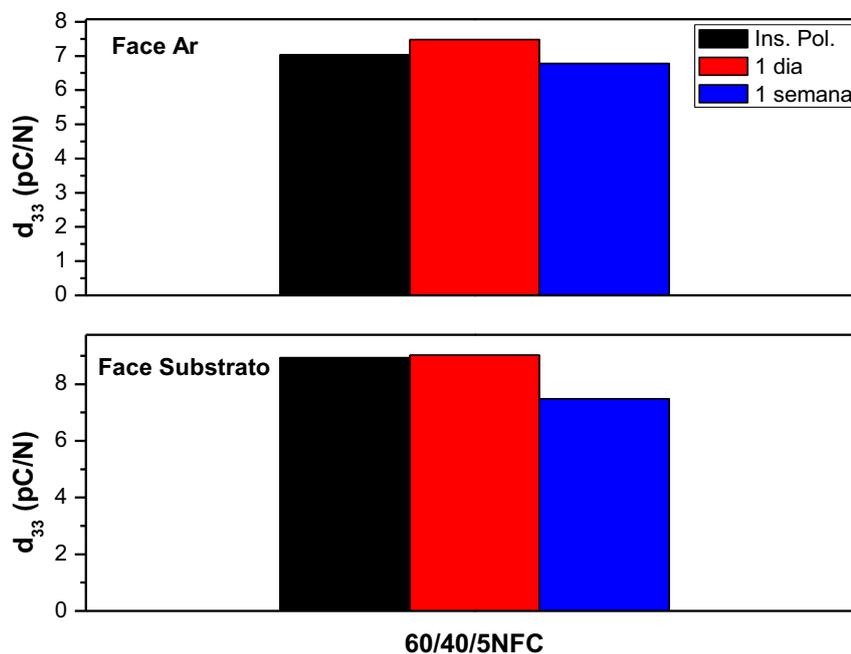


Fonte: Sanches (2012)

A baixa mobilidade das cadeias poliméricas para compósitos 60/40 é agravada pela inserção dos nanocristais de celulose, isto acarreta em uma redução na qualidade final dos compósitos, decorrente da incapacidade do polímero de preencher espaços vazios deixados por bolhas na prensagem, ou através da retração das cadeias do mesmo durante o processo de secagem. Tal fato resulta na impossibilidade de polarização das amostras com quantidade de nanofibras superior a 5%. Por outro lado, a polarização de compósitos com teor de 5% em fibras só pode ser realizada a um campo externo inferior ao até então utilizado que foi de 6 MV/m. A Figura 54 ilustra os valores do coeficiente piezoelétrico obtidos para tais compósitos em função do tempo de pós polarização. Podemos notar que os valores do  $d_{33}$  em ambas as faces já não é tão homogêneo quanto o apresentado para compósitos de mesma composição sem a presença de nanofibras decorrente da maior decantação dos grãos cerâmicos. Embora os valores em ambas as faces difiram em menos de 1 pC/N.

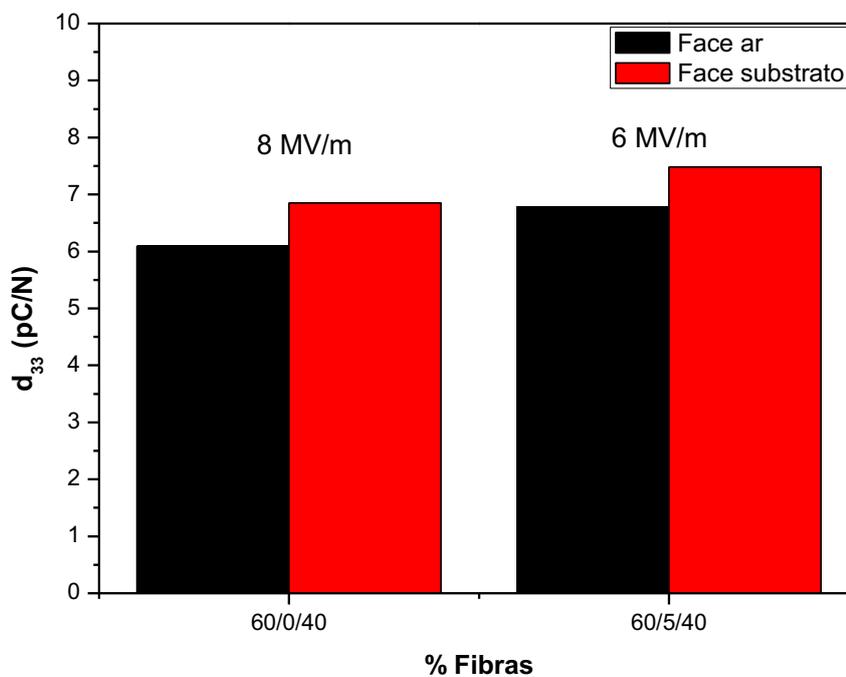
A Figura. 55 apresenta um comparativo entre compósitos 60/40 preparados com e sem a presença de nanofibras. Podemos observar, que mesmo polarizados com um campo inferior, os compósitos em que houveram as inserções dos nanocristais na matriz obtiveram um aumento de 9,2 a 12,5% dependendo da face após 1 semana de polarização. De fato, um aumento inferior nos valores do  $d_{33}$  para compósitos 60/40 através da incorporação de nanocristais de celulose já era esperado em comparação a composição 70/30 devido a inobservância de fortes processos de relaxação para tal volume cerâmico.

**Figura 54-** Coeficiente piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 60/40 em função da incorporação em massa de nanofibras de celulose.



Fonte – Sanches (2012)

**Figura 55 -** Coeficiente Piezoelétrico de compósitos BN/PZT na composição 60/40 medidos após 1 semana de polarização para ambas as faces em função da porcentagem de incorporação de nanofibras na matriz.

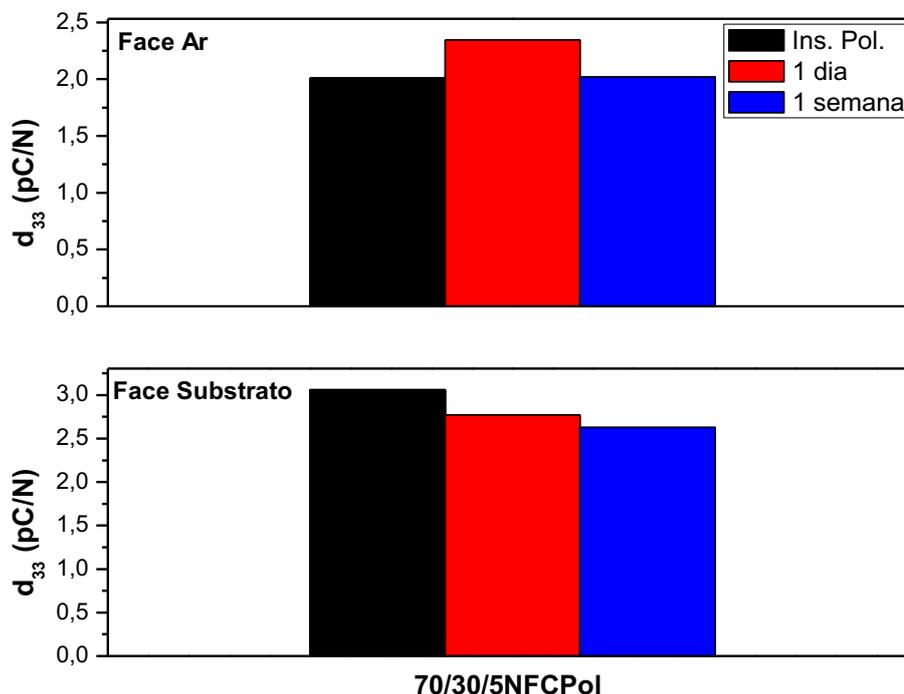


Fonte: Sanches (2012)

Em relação ao aumento nos valores do coeficiente piezoelétrico para compósitos BV/PZT e BV/NFC/PZT após 24h de decorrida a polarização, acredita-se que se originam de fenômenos de acúmulo de cargas.

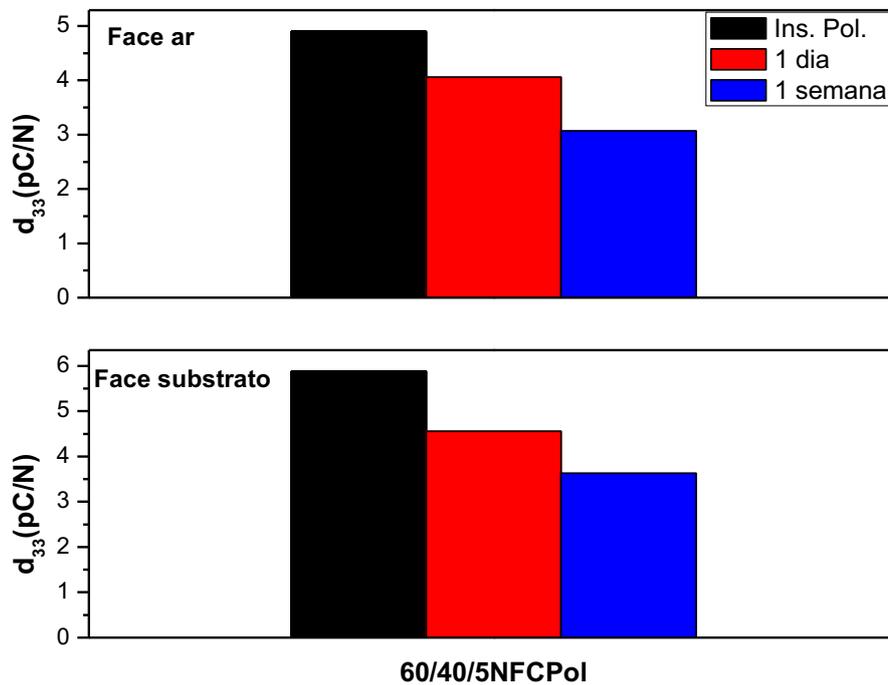
Quanto a inserção de nanofibras recobertas com polianilina na matriz, devido as condutividades elevadas para as composições com 10 e 15% em massa de NFCPol estes não puderam ser polarizados como esperado. Para 5% em massa de NFCPol, a diferença entre os valores do coeficiente piezoelétrico das faces se mantiveram, embora ao contrário do esperado, uma diminuição dos valores do mesmo foi observado independentemente do volume cerâmico empregado como ilustrado nas Figuras 56 e 57. Como foi apresentado na Tabela 7, o compósito com 5% de fibra recoberta apresentou uma condutividade da ordem de  $10^{-9}$ S/cm. Acredita-se que em algumas regiões dos compósitos, grãos cerâmicos poderiam estar circundados (ou parcialmente) pelas fibras, formando assim uma “gaiola de Faraday” diminuindo, portanto, o campo elétrico sobre o grão e com isso prejudicando sua polarização.

**Figura 56** - Coeficiente piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 70/30 com a inserção de 5% de NFCPol.



Fonte: Sanches (2012)

**Figura 57** - Coeficiente piezoelétrico de compósitos BV/PZT na composição 60/40 com a inserção de 5% de NFCPol.

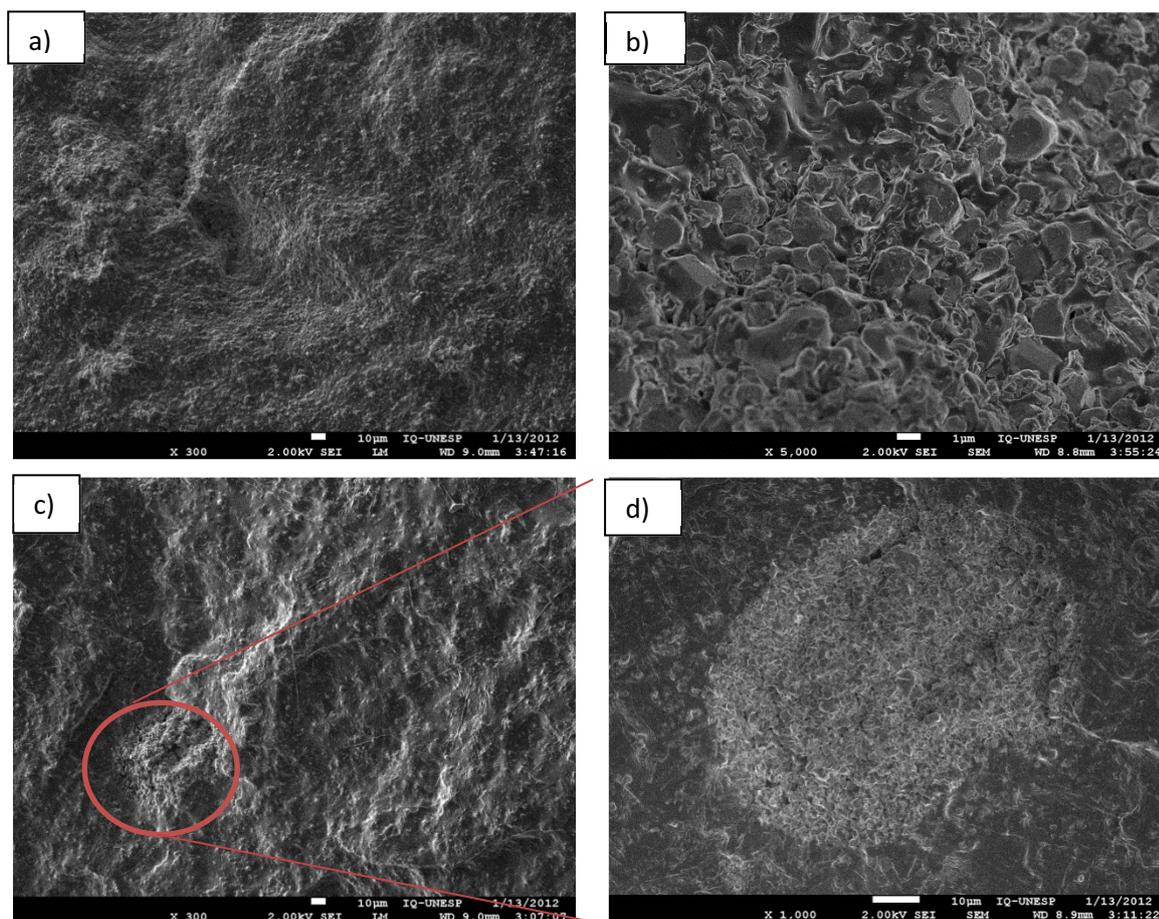


Fonte: Sanches (2012)

### 9.3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 58 ilustra as micrografias obtidas da seção fraturada dos compósitos 70/30 e 60/40, observa-se uma boa dispersão dos grãos cerâmicos ao longo da superfície fraturada, mas também a existência de formação de agregados.

**Figura 58** – (a) micrografia da fratura de um compósito 60/40 para 1 camada (b) ampliação da região apresentada na micrografia anterior demonstrando o envolvimento das partículas cerâmicas pela BV (c) micrografia da fratura de um compósito 70/30 para 1 camada (d) Ampliação de uma região contendo um “cluster”.



Fonte: Sanches (2012)

## 10 - Conclusão.

Compósitos de borracha natural vulcanizada e PZT foram obtidos através da incorporação de cerâmica na matriz polimérica a partir do látex pré-vulcanizado. A melhor condição de pré-vulcanização do látex utilizando um agente vulcanizador comercial (vulcatex 2218), obtida por ensaios de inchamento, foi pelo recozimento do látex na temperatura e tempo de 80 °C por 4h. O coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  sofreu um aumento com o conteúdo de cerâmica na borracha, atingindo o valor de aproximadamente 6 pC/N. Observou-se um decaimento da atividade piezoelétrica do compósito, atribuído à relaxação da matriz borracha, até uma semana após a polarização dos compósitos quando atingiu um valor estável. A sobreposição de camadas para os compósitos 70/30 e 60/40 promoveu um aumento no coeficiente piezoelétrico provavelmente devido à melhora da dispersão dos grãos na matriz. A inserção de nanofibras de celulose para composição 70/30 nas proporções 5,10 e 15% em massa, inibiu o processo de relaxação sofrido pela matriz além de contribuir para o aumento do coeficiente piezoelétrico. Por outro lado, para composição 60/40 a incorporação de nanofibras reduziu a qualidade dos filmes, acarretando na impossibilidade de polarização de amostras preparadas com uma inserção de nanofibras superior a 5%. Para compósitos com 5% em massa de nanofibras a polarização se mostrou realizável, porém a um campo externo máximo inferior ao até então utilizado de 6MV/m. A incorporação das nanofibras com polianilina nos compósitos cerâmicos promoveu um aumento de até 6 ordens de grandeza na condutividade dos mesmos dependendo do teor de nanofibras presentes. Ao contrário do esperado, uma redução nos valores do coeficiente piezoelétrico foi observado para os compósitos com 5% da inserção dos nanocristais semicondutores, o que foi atribuído a um efeito de blindagem elétrica dos grãos cerâmicos.

## 11 – Referências

- [1] REECE, P. L. **Smart materials and structures: new research**. 2. ed. New York: Science Publishers, 2006. 292 p.
- [2] YI, Q. I. et al. Piezoelectric ribbons printed onto rubber for flexible energy conversion. **Nano Letters**, Washington, v. 10, n. 2, p. 524-528, 2010.
- [3] GALLEGO-JUAREZ, J. A. Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducer. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, Bristol, v. 22, n.10, p. 804-816, 1989.
- [4] WALTER, H. **Piezoelectricity: evolution and future of a technology**. Berlin: Wolfram Wersing, 2008. 580 p.
- [5] SALAEH, S. et al. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix – ceramic BaTiO<sub>3</sub> composite. **J Mater Sci**, Budapest, v. 2, n.10, p. 1723-1731, 2008.
- [6] SALAEH, S. et al. Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. **J Mater Sci**, New York, v. 22, n. 6, p. 1723-1731, 2011.
- [7] CARRETERO–GONZÁLEZ, J. et al. Molecular dynamics of natural rubber as revealed by dielectric spectroscopy: The role of natural cross–linking. **Soft Matter**, Cambridge, v. 6, n. 15, p. 3636-3642, 2010.
- [8] LAU, S. T. et al. A poling study of lead zirconate titanate/polyurethane 0–3 composites. **Journal Of Applied Physics**, College Park, v. 102, n. 4, p. 44104-44104-4, 2007.
- [9] RAJU, G. G. **Dielectrics in electric fields**. New York: Marcel Dekker, 2003. 569 p.
- [10] XIAOFANG, L. et al. Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black. **Journal of Wuhan University of Technology**, Wuhan, v. 20, n. 4, p. 60-64, 2005.
- [11] RENXIN, X. et al. Dielectric and piezoelectric properties of 0-3 PZT/PVDF composite doped with polyaniline. **Journal Of Wuhan University Of Technology - Mater. Sci. Ed**, Wuhan, v. 21, n. 1, p. 84-87, 2006.
- [12] RUJIANAGUL, G.; JOMPRUAN, S.; CHAIPANICH, A. Influence of graphite particle size on electrical properties of modified PZT–polymer composites. **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 8, n. 3, p. 359-362, 2008.
- [13] RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 316 f. Tese (Doutorado)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas- Unicamp, 2005. 316 p.
- [14] RIPPEL, M. M. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 1024-1030, 2009.
- [15] INTERNATIONAL rubber study group, statistics-quarstat. Singapore: [s.n.], 2009. Disponível em: <<http://www.rubberstudy.com/statistics-quarstat.aspx>>. Acesso em: 12 Junho de 2009.

- [16] BEILEN, J. B. V.; POIRIER, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. **Trends In Biotechnology**, London, v. 25, n. 11, p. 522-529, 2007.
- [17] CYR, D. R. Natural rubber. In: **ENCYCLOPEDIA of chemical technology: kirk-othmer**, New York: [s.n.], 1991. v. 20, p. 468-491.
- [18] RAO, P. S. SARASWATHYAMMA, C. K.; SETHURAJ, M. R. Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of para rubber tree (*Hevea brasiliensis*). **Agricultural and Forest meteorology**, Amsterdam, v. 90, n. 3, p. 235-245, 1998.
- [19] TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. **Rubber Chem. Technol.**, Akron, v. 64, n. 3, p. 325-385, 1991.
- [20] AKIDA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997.
- [21] TARACHIWIN, L. et al. Structural characterization of  $\alpha$ -terminal group of natural rubber. 1. decomposition of branch-points by lipase and phosphatase treatments. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 4, p. 1851-1857, 2005.
- [22] MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. (Ed.). **The science and technology of rubber**. 3. ed. New York: Elsevier Academic, 2005. 751 p.
- [23] SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2006. 880 p.
- [24] AKIDA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, Hoboken, v. 22, n.3, p. 475-521, 1997.
- [25] PERES, A. C. C. et al. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Amsterdam, v. 16, n. 3, p. 61-65, 2006.
- [26] PINHEIRO, E. G. **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus**. 2001. 124 f. Dissertação (Mestrado)– Escola Politécnica, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2001.
- [27] SÁNCHEZ, B. V. **New Insights in vulcanization chemistry using microwaves as heating source**. 2006. 200 f. Thesis (Doctor) - Universitat Ramon Liull, Barcelona, 2006.
- [28] SASIDHARAN, K. K. et al. Room temperature prevulcanization of natural rubber latex using xanthate. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 94, n. 3, p. 1164-1174, 2004.
- [29] VARKEY, J. T.; RAO, S. S.; THOMAS, S. Effect of prevulcanization on the rheological behavior of natural rubber/styrene butadiene rubber latex blends. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 62, n. 12, p. 2169-2180, 1996.

- [30] SASIDHARAN, K. K. et al. Effect of the vulcanization time and storage on the stability and physical properties of sulfur-prevulcanized natural rubber latex. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 62, n. 5, p. 1804-1811, 2005.
- [31] CLARAMMA, N. M.; MATHEW, N. M. Effect of temperature on sulfur prevulcanization of natural rubber latex. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 65, n. 10, p. 1913-1920, 1997.
- [32] RIANDE, E. et al. **Polymer viscoelasticity**. New York: Marcel Dekker, 2000. 879 p.
- [33] LIN, F.; Meier, D.J. A study of latex film formation by atomic force microscopy. 1. a comparison of wet and dry conditions. **Langmuir: American Chemical Society**, Washington, v. 11, n. 7, p. 2726-2733, 1995.
- [34] CYNTHIA, M. G. et. al. Annealing effects on the surface structure of latex films studied by atomic force microscopy. **Langmuir: American Chemical Society**, Washington v. 9, n. 5, p. 1319-1322, 1993.
- [35] REYES, Y.; VÁZQUEZ, F.; DUDA, Y. The simplest model of the latex film formation through evaporation deposition: monte carlo study. **Azomomo: Jornal of Materials**, [S.l.], v. 1, n. 2, p. 1-7, 2005. Disponível em: <  
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3120> >. Acesso em: 23/04/2011.
- [36] STEWARD, P. A.; HEARN, J.; WILKINSON, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. **Adv. Colloid Interfac.**, Amsterdam, v. 86, n. 3, p. 195-267, 2000.
- [37] A WINNIK, M. Latex film formation. **Current Opinion In Colloid & Interface Science**, Oxford, v. 2, n. 3, p. 192-199, 1997.
- [38] SANTOS, J. P. et al. Heterogeneity in styrene-butadiene latex films. **Langmuir**, Washington, v. 20, n. 3, p. 10576-10582, 2004.
- [39] CORRÊA, A. N. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Dordrecht, 17, n. 6, p. 1118-1192, 2010.
- [40] EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **J. Mater Sci.**, Secaucus, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- [41] KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: FUPEF, 2006. 86 p. (Série Didática).
- [42] O'SULLIVAN, A. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, Dordrecht, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.
- [43] SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- [44] SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

- [45] HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Blodgett films of cellulose nanocrystals: preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 316, n. 2, p. 388-397, 2007.
- [46] THOMAS, S.; STEPHEN, R. (Ed.). **Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 2010. 896 p.
- [47] ROSA, M.F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 81, n.1, p. 83-92, 2010.
- [48] SILVA., R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p.661-671, 2009.
- [49] SIQUEIRA, G.; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, Oxford, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.
- [50] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF SCIENCE. **Genomics: GTL roadmap**. [S.l.: s. n., 200-]. Disponível em: <<http://genomics.energy.gov/gallery/gtl/detail.np/detail-36.html>>. Acesso em: 22 maio 2011.
- [51] KAMEL, S. Nanotechnology and its application in lignocellulosics composites, a mini review. **Exp. Polym. Lett**, Budapest, v.1, n. 9, p. 546-575, 2007.
- [52] CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Dordrecht v. 17, n. 6, p. 1183-1192, 2010.
- [53] CELULOSE torna plástico até 3.000 vezes mais resistente. Campinas: [s.n.], 2006. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160061020>>. Acesso em: 27 abr. 2011
- [54] ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008.
- [55] SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.
- [55] FAHMA, F. et al. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 2 p. 443-450, 2011.
- [56] HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chem. Rev.**, Washington, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.
- [57] ARAKI, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids And Surfaces**, Amsterdam, v. 142, n. 1 p. 75-82, 1998.

- [58] DONG, X. M.; Revol, J. F.; Derek, G. G; Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, Dordrecht, v. 5, n. 1, p. 19-32, 1998.
- [59] ELAZZOUZI-HAFRAOUI, S. et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 1, p. 57-65, 2008.
- [60] WALLACE, G. G. **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**. 3. ed. New York: Crc Press, 2009. 263 p.
- [61] SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal Of The Chemical Society: Chemical Communications**, Amsterdam, v. 1, n. 16, p. 578-580, 1977.
- [62] SKOTHEM, T. A. (Ed.). **Conducting polymers with micro or nanometer structure**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 1073 p.
- [63] WAN, M. **Conducting polymers with micro or nanometer structure**. New York: Springer, 2008. 292 p.
- [64] MAIA, D. J.; PAOLI, M.-A. de; ALVES, O. L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- [65] MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 13. ed. Lisboa: Prentice - Hall, 1992. 1510 p.
- [66] ORBITAL hybridization. Ohio: Grandinetti Laboratory, 2011. Disponível em: <<http://www.grandinetti.org/comment/18>>. Acesso em: 28 dez. 2011.
- [67] PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress In Polymer Science**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 135-190, 2002.
- [68] MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers (nobel lecture). **Angew. Chem. Int. Ed**, Weinheim, v. 40, n. 1, p. 2581-2590, 2001.
- [69] WEB OF KNOWLEDGE. **Results analysis**. New York: [s.n., 200-]. , Disponível em: <[http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?APP\\_RETURN\\_URL=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com%2Fsummary.do%3FSID%3D2CC8GmnieN2jD4h4B95%26product%3DWOS%26qid%3D3%26search\\_mode%3DGeneralSearch&SID=2CC8GmnieN2jD4h4B95&product=WOS&PRODUCT=WOS&canRun=yes&mode=Analyze&viewType=summary&parentQid=3&db\\_id=&resultSetID=3&ua\\_url=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com&maxRecs=100000&maxSave=100000&HISTORY=&field=PY\\_Publication+Years\\_PublicationYear\\_en&maxRows=500&threshold=2&sortType=Value&x=67&y=10](http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?APP_RETURN_URL=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com%2Fsummary.do%3FSID%3D2CC8GmnieN2jD4h4B95%26product%3DWOS%26qid%3D3%26search_mode%3DGeneralSearch&SID=2CC8GmnieN2jD4h4B95&product=WOS&PRODUCT=WOS&canRun=yes&mode=Analyze&viewType=summary&parentQid=3&db_id=&resultSetID=3&ua_url=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com&maxRecs=100000&maxSave=100000&HISTORY=&field=PY_Publication+Years_PublicationYear_en&maxRows=500&threshold=2&sortType=Value&x=67&y=10)>. Acesso em: 28 dez. 2011.
- [70] WEB OF KNOWLEDGE. **Results Analysis**. New York: [s.n., 200-], Disponível em: <[http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?APP\\_RETURN\\_URL=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com%2Fsummary.do%3FSID%3D2CC8GmnieN2jD4h4B95%26product%3DWOS%26qid%3D3%26search\\_mode%3DGeneralSearch&SID=2CC8GmnieN2jD4h4B95&product=WOS&PRODUCT=WOS&canRun=yes&mode=Analyze&viewType=summary&parentQid=3&db\\_id=&resultSetID=3&ua\\_url=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com&maxRecs=100000&maxSave=100000&HISTORY=&field=PY\\_Publication+Years\\_PublicationYear\\_en&maxRows=500&threshold=2&sortType=Value&x=67&y=10](http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?APP_RETURN_URL=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com%2Fsummary.do%3FSID%3D2CC8GmnieN2jD4h4B95%26product%3DWOS%26qid%3D3%26search_mode%3DGeneralSearch&SID=2CC8GmnieN2jD4h4B95&product=WOS&PRODUCT=WOS&canRun=yes&mode=Analyze&viewType=summary&parentQid=3&db_id=&resultSetID=3&ua_url=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com&maxRecs=100000&maxSave=100000&HISTORY=&field=PY_Publication+Years_PublicationYear_en&maxRows=500&threshold=2&sortType=Value&x=67&y=10)>. Acesso em: 28 dez. 2011.

ieN2jD4h4B95&product=WOS&PRODUCT=WOS&canRun=yes&mode=Analyze&viewType=summary&parentQid=3&db\_id=&resultSetID=3&ua\_url=http%3A%2F%2Fapps.webofknowledge.com&maxRecs=100000&maxSave=100000&HISTORY=&field=CU\_Countries%2FTerritories\_CountryTerritory\_en&maxRows=500&threshold=2&sortType=Value&x=75&y=5> Acessado em: 28 de Dezembro de 2011.

- [71] KANG, E.T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Prog. Polym. Sci.**, Oxford, v. 23, n. 2 , p. 277-324, 1998.
- [72] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- [73] PUD, A. et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress In Polymer Science**, Oxford, n. 2, v. 28, p. 1701-1753, 2003.
- [74] MACDIARMID, A. G. et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 19, n. 1, p. 285-290, 1987.
- [75] SMITH, R. C. **Smart materials: model development**. 2. ed. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2005. 488 p.
- [76] HEYWANG, W.; LUBITZ, K.; WERSING, W. **Piezoelectricity: evolution and future of a technology**. Berlin: Springer Editora, 2008. 493 p.
- [77] TANDON, R. P. et al. Particle size dependence of piezoelectric and acoustical response of a composite hydrophone, **Ferroelectrics**, Philadelphia, v. 156, n. 1, p. 61-66, 1994.
- [78] PAES, C. **Transições de fases estruturais do sistema Pzt, estudados por espectroscopia no infravermelho**. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- [79] GUARANY, C. **Comportamento ferroelétrico**. Ilha Solteira: UNESP, 2008. Disponível em: <[http://ferroeletricos.com/comportamento\\_ferroeletrico.html](http://ferroeletricos.com/comportamento_ferroeletrico.html)>. Acesso em: 14 fev. 2012.
- [59] SHACKELFORD, J.F. **Introducion to materials sciense for engineers**. 3. ed. Oxford: Macmillan, 1992, 896 p.
- [80] AZEVEDO, E.C. **Síntese e caracterização de compósitos piezoelétricos polímero-cerâmica 0-3**. 1999. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
- [81] GASPAROTTO, G. **Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com estrôncio e com nióbio e estrôncio**. 2002 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 2002.
- [82] JAFFE B; COOK W. R; JAFFE H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, ,1971. 317 p.

- [83] IBRAHIM, R. C. **Caracterização de propriedades físicas de um material cerâmico ferroelétrico do sistema PZT**. 1991. 144 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, Campinas, 1991.
- [84] SILVA, M. S. **Estudo da cerâmica PZT sob o ponto de vista microestrutural e propriedades eletro-ópticas**. 2004. 90 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- [85] MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo**. 3. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2000. 600 p.
- [86] LABORATÓRIO DE MATERIAIS. **Materiais elétricos**. [S.l.: s.n. 2011?] Disponível em: <[www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf](http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf)>. Acesso em : 10 maio 2011.
- [87] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 598 p.
- [88] ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 3307-3307-9, 2008.
- [89] KOWALSKI, E. L. **Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos**. 2006. 164 f. Tese (Doutorado) - UFPR, Curitiba, 2006.
- [90] ISOLANTES/dielétricos. São Paulo: Alchemist Engenharia,, 2006. Disponível em: <<http://geocities.ws/afonsobejr/isolantes.html>>. Acesso em: 10 maio 2011.
- [91] CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: a introduction**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002, 408 p.
- [92] COSTA, C. M. S. **Influência da percentagem de cerâmico, tamanho de grão e matriz polimérica nas propriedades dielétricas e mecânicas de compósitos PZT-PVDF**. 2007. 120 f. Tese (Doutorado)- Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2007.
- [93] DÁVILA, A. M. Curativo de celulose pode substituir a pele. **Jornal Folha de São Paulo**, São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/equilibrio/noticias/ult263u3772.shtml>>. Acesso em: 4 maio 2011.
- [94] DUFRESNE, A.; KELLERHALS, M. B.; WITHOLT, B. Transcrystallization in Mcl-PHAs/cellulose whiskers; composites. **Macromolecules**, Washington, v. 32, n. 22, p. 7396-7401, 1999.
- [95] HABIBI, Y.; DUFRESNE, A.; HIGHLY, F. Bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n.7, p. 1974-1980, 2008.
- [96] STURCOVA, A.; DAVIES, G. R.; EICHHORN, S. J. The elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, n. 2, p.1055-1061, 2005.

- [97] YANG, Q.; PAN, X. A facile approach for fabricating fluorescent cellulose. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken v. 117, n. 6, p. 3639-3644, 2010.
- [98] BERG, O. V. D. et al. Nanocomposites based on cellulose whiskers and (semi)conducting conjugated polymers. **Journal Of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 17, n. 26, p. 2746-2753, 2007.
- [99] MATTOSO, L. H. C. et al. Electrically conductive nanocomposites made from cellulose nanofibrils and polyaniline. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, Valencia, v. 8, n. 5, p.1-6, 2008.
- [100] LI, D. et al. Magnetic alignment of cellulose nanowhiskers in an all-cellulose composite. **Polym. Bull.**, Heidelberg, v. 65, n. 6, p. 635-642, 2010.
- [101] EBELING T, et al. Shear-induced orientation phenomena in suspensions of cellulose microcrystals, revealed by small angle X-ray scattering. **Langmuir**, Washington v. 15, n. 19, p.123–6126, 1999.
- [102] BORDEL, D; PUTAUX, J. L; HEUX, L. Orientation of native cellulose in an electric field. **Langmuir**, Washington v. 22, n. 11, p. 4899–4901, 2006.
- [103] MARIANO, R. M. et al. Preparation, structure, and properties of montmorillonite/cellulose II/natural rubber nanocomposites. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken v. 120, n.1, p. 458-465, 2011.
- [104] ZINE, C. L. G. et al. Styrene–butadiene rubber/cellulose II/Clay nanocomposites prepared by cocoagulation—mechanical properties. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 120, n.1, p.1468-1474, 2011.
- [105] SAKTHIVEL, M.; AROCKIARAJAN, A. An effective matrix poling characteristics of 1-3-2 piezoelectric composites. **Sensors And Actuators**, Lausanne, v. 167, n.1, p.34-43, 2011.
- [106] ZHANG, G.; WU, M. S. Connectivity and shape effects on the effective properties of piezoelectric–polymeric composites. **International Journal Of Engineering Science**, Philadelphia, v. 48, n.1, p. 37-51, 2010.
- [107] MENDES, S. F. et al. Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride)/Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> composites. **Appl Phys A**, Heidelberg, v. 96, n. 4, p. 899-908, 2009.
- [108] THONGSANITGARN, P.; WATCHARAPASORN, A.; JIANSIRISOMBOON, S. Electrical and mechanical properties of PZT/PVDF 0–3 composites. **Surface Review And Letters**, Singapore, v. 17, n.1, p.1-7, 2010.
- [109] PRASAD, K. et al. Electrical conduction in 0–3 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composites. **Integrated Ferroelectrics**, Philadelphia, v. 117, n.1, p. 55-67, 2010.
- [110] DONG, L. et al. Effect of heat treatment on the electrical properties of lead zirconate titanate/poly (vinylidene fluoride) composites. **Polym Int**, West Sussex, v. 59, n. 6, p.756-758, 2010.

- [111] SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. Polymer–ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: a review. **International Journal Of Applied Ceramic Technology: Ceramic Product Development and Commercialization**, Malden, v. 7, n. 4, p. 415-434, 2010
- [112] GREESHMA, T. et al. The influence of individual phases on piezoelectric coefficient of PZT-PVDF composites. **Ferroelectrics**, Philadelphia, v. 393, n.1, p. 88-93, 2009.
- [113] GREESHMA, T.; BALAJI, R.; JAYAKUMAR, S. Effect of nano sized reinforcement in PZT based composites. **Integrated Ferroelectrics**, Philadelphia, v. 116, n. 1, p. 145-150, 2010.
- [114] MALMONGE; J. A. et al. Piezo and dielectric proprieties of PHB-PZT composites. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 30, n. 9, p. 1333-1337, 2009.
- [115] WONG, C. K.; WONG, Y. W.; SHIN, F. G. Effect of interfacial charge on polarization switching of lead zirconate titanate particles in lead zirconate titanate/polyurethane composites. **Journal Of Applied Physics**, College Park, v. 92, n.7, p. 39754-3978, 2002.
- [116] SUPMAK, W.; PETCHSUK, A.; THANABOONSOMBUT, A. Influence of ceramic particle sizes on electrical properties of lead zirconate titanate (PZT)/nylon57 composites. **Journal Of Metals**, v. 18, n.1, p.147-151, 2008.
- [117] ENDE, D. A. V. D. et al. Improving the d33 and g33 properties of 0-3 piezoelectric composites by dielectrophoresis. **Journal Of Applied Physics**, College Park, v. 107, n. 2, p.024107-024107-8, 2010.
- [118] SAKAMOTO, W. K. et al. PTCa/PEEK composite acoustic emission sensors. **Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation**, Piscataway, v. 13, n. 5, p.1177-1182, 2006.
- [119] MARTIN, C. F. P. **Estudo da biodegradabilidade e envelhecimento de filmes de borracha obtidos por processos de vulcanização do látex por radiação induzida de fonte gama**. 2005. 50 f. Dissertação (Mestre) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- Ipen, São Paulo, 2005.
- [120] MARZOCC, A. J. Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter  $\nu$  for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 43, n. 6, p. 2682-2689, 2007.
- [121] SU, B. **Novel fabrication processing for improved lead zirconate titanate (PZT) ferroelectric ceramic materials**. 2011. 204 f. Thesis (Doctor) - Faculty Of Engineering, University Of Birmingham, Birmingham, 1997.
- [122] FARAH et al. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 2, p. 443-450, 2011.

- [123] SEGAL, J. J. L.; CREELY JUNIOR, A. E. M.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using x-ray diffractometer, **Tex. Res. J.**, London, v. 29, n.10, p. 786-794, 1959.
- [124] HAN, M. G.; CHO, S. K., OH, S. G.; IM, S. S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synth. Met.**, Lausanne, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002
- [125] YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Oxford, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.
- [126] FAHMA, F. et al. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 12, p. 443-450, 2011.
- [127] ZUN-LI, M. O. et al. Heterogeneous preparation of cellulose-polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 75, n. 4, p. 660-664, 2009.
- [128] STEJSKA, J. et al. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress In Polymer Science**, Oxford, v. 35, n. 12, p. 1420-1481, 2010.
- [129] RAY, S. et al. Structure and properties of melt-processed PVDF/PMMA/polyaniline blends. **Materials Chemistry And Physics**, Lausanne, v. 113, n. 2, p. 829-838, 2009.
- [130] LU, X. et al. Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 128, n. 2, p. 167-178, 2002.
- [131] SHAKOOR, A. et al. Electronic properties of polyaniline doped with dodecylbenzenesulphonic acid (PANI-DBSA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends in the presence of hydroquinone. **J Mater Sci: Secaucus**, v. 21, n. 6, p. 603-607, 2010.
- [132] HU, W. et al. Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. **The Journal Of Physical Chemistry**, Washington, v. 115, n. 6, p. 8453-8457, 2011.
- [133] SOUZA, R. C. C. L. de et al. Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n.1, p.1285-1294, 2011.
- [134] XIA, Y. Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method. **Chem. Mater**, Washington, v. 7, n. 24, p. 443-445, 1995.
- [135] MOULTON, S. et al. Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions. **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 4, n. 2, p. 402-406, 2004.
- [136] HAN, M. G.; CHO, S. K.; OH, S.G.; IM, S.S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.

- [137] RODRIGUEZ, N. L. G. de; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A.. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, Dordrecht, v. 13, n. 3, p. 261-270, 2006.
- [138] BANNO et al. **Piezoelectric Composite Material**. United States patente US 5,320,910. 1994 Jun. 14.
- [139] CROSS et al. **Flexible Piezoelectric Composite Transducers**. United States patent US 4,227,111. 1980 Oct. 7.
- [140] OLIVEIRA, S. M. de. **Estudo da interatividade de cargas de látex para uso em material de linha viva**. 2004. 78 f. Dissertação (Mestrado)- Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2004.
- [141] HERNÁNDEZ, M. et al. Molecular dynamics of natural rubber/layered silicate nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy. **Macromolecules**, Washington, v. 43, n. 2, p. 643-651, 2010.
- [142] SALAEH, S. et al. Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. **Journal Of Materials Science**, Secaucus , v. 46, n. 6, p. 1723-1731, 2011.
- [143] ORTIZ-SERNA et al. Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites. **Journal Of Non-crystalline Solids**, Amsterdam, v. 357, n. 2, p. 598-604, 2011.
- [144] SINGH, V.; KULKARN, A. R.; MOHA, T. R. R. Dielectric properties of aluminum-epoxy composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 90, n.13, p. 3602-3608, 2003.
- [145] CHOUDHURY, A. Dielectric and piezoelectric properties of polyetherimide/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites. **Materials Chemistry And Physics**, Lausanne, v. 121, n.1, p. 280-285, 2010.
- [146] HUANG, X. et al. Electrical, thermophysical and micromechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer composites with surface modified BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 42, n. 24, p. 245-407, 2009.
- [147] PATSIDIS, A. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix – ceramic BaTiO<sub>3</sub> composites. **Express Polymer Letter**, Budapest, v. 2, n. 10, p.718-726, 2008.
- [148] GIMENES, R. **Preparação e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial de aplicações médicas**. 2001. 111 f. Dissertação (Mestre) – Instituto de Química,- Universidade Estadual Paulista- Unesp, Araraquara, 2007.
- [149] KOFOD, G. et al. Electroelastic optical fiber positioning with submicrometer accuracy: Model and experiment. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 94, n. 20, p. 202901-202901-3, 2009.

- [150] KOFOD, G. The static actuation of dielectric elastomer actuators: how does pre-stretch improve actuation? **J. Phys. D: Appl. Phys.**, Bristol, v. 94, n. 20, p. 215405-215405-11, 2008.
- [151] KOFOD, G; PAAJANEN, M.; BAUER, S. Self-organized minimum-energy structures for dielectric elastomer actuators. **Appl. Phys. A**, Heidelberg, v. 85, n. 2, p. 141-146, 2006.