



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

**USO DE RESÍDUO DE COURO COMO SUPORTE DA POLIANILINA REALIZADO
VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Ivan Carlos André

Ilha Solteira - SP

2023

Ivan Carlos André

**USO DE RESÍDUO DE COURO COMO SUPORTE DA POLIANILINA REALIZADO
VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Faculdade de Engenharia, campus de Ilha Solteira, UNESP, como requisito para obtenção do título de mestrado.

Ilha Solteira - SP

2023

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Devido à preocupação atual da sociedade científica e, organizações governamentais e não-governamentais com o impacto ambiental causado pela atividade humana, meios para reduzir e combater as diferentes ações humanas sobre o meio ambiente têm sido propostas. Por exemplo, tem se buscado reduzir o descarte discriminado de resíduos gerados por diferentes setores industrial e tecnológicos nos diferentes ecossistemas e em diferentes países ao redor do mundo. Um dos setores industriais que geram elevadas quantidades de resíduos é o setor da moda, em especial a indústria de artefatos de couro. A produção couro usa em manufatura diferentes agentes químicos para evitar a degradação da pele animal, melhorar as propriedades físicas e química, bem como melhorar a sua aparência. Entre os agentes químicos, destaca-se o uso sulfato básico de cromo trivalente (Cr-III) que em condições de descartes irregulares pode oxidar e se converter em cromo hexavalente (Cr-VI) que é altamente nocivo e danoso aos seres vivos. Devido a essa potencialidade nociva aos organismos vivos tem se buscado o descarte correto de resíduos de couro impregnados de Cr-III e exatamente a proposta desse trabalho que visa reutilizar o resíduo de couro como suporte da polianilina. Reutilizar o resíduo de couro como suporte da PANI tem como objetivo agregar valor a esse descarte, bem como obter um novo material com excelentes propriedades elétricas. Nesse sentido, o resíduo de couro recoberto com PANI tem potencialidade de ser utilizado como fase de reforço condutor em outras matrizes poliméricas ou ainda pode ser utilizado como sensor eletroquímico, como língua eletrônica.

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

A555u Andre, Ivan Carlos.
Uso de resíduo de couro como suporte da polianilina realizado via polimerização *in situ* / Ivan Carlos Andre. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023 74 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2023

Orientador: Michael Jones da Siva

Inclui bibliografia

1. Resíduo de couro . 2. Polianilina. 3. Compósito condutor. 4. Polimerização *in situ*.


Amanda Sertori dos Santos
Bibliotecária - CRB/8-9061
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: USO DE RESÍDUO DE COURO COMO SUPORTE DA POLIANILINAREALIZADO VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU

AUTOR: IVAN CARLOS ANDRE

ORIENTADOR: MICHAEL JONES DA SILVA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MICHAEL JONES DA SILVA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP



Documento assinado digitalmente

MICHAEL JONES DA SILVA
Data: 28/09/2023 15:38:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA (Participação Virtual) Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS



Documento assinado digitalmente

CICERO RAFAEL CENA DA SILVA
Data: 26/09/2023 16:26:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO GONÇALVES (Participação Virtual)
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia / Universidade Federal da Grande Dourados - UFGD



Documento assinado digitalmente

DANIEL ARAUJO GONCALVES
Data: 28/09/2023 14:31:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ilha Solteira, 26 de setembro de 2023

DEDICAÇÃO

Dedico esse trabalho ao meu pai (em memória), minha mãe, meu filho e minha esposa, por todo apoio, carinho e compreensão....

AGRADECIMENTOS

Para a realização desta dissertação de mestrado contei com o apoio e incentivos de pessoas e amigos muito importantes em minha vida, aos quais serei eternamente grato.

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois à Ele toda honra e toda glória sempre.

Agradeço ao meu orientador Professor Doutor Michael Jones da Silva, aos professores do departamento de pós-graduação em ciências dos materiais da Unesp em Ilha Solteira e aos colegas do grupo de materiais inteligentes e aplicações.

Agradeço também ao professor Dr. Cícero Rafael Cena da Silva e o prof. Dr. Daniel Araújo Gonçalves por participarem da banca examinadora.

Agradeço a minha família, esposa, filho, pais, irmãos e aos meus amigos.

Meus sinceros agradecimentos por todo apoio, pois sei que sozinho não seria possível a realização desse trabalho.

Agradeço ao PPGCM – FEIS da UNESP pela oportunidade e a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A crescente demanda de matéria prima para produção de novos produtos visando o conforto e desenvolvimento da sociedade mundial - vem acompanhado com a crescente degradação do meio ambiente, não somente pelo uso indiscriminado dos recursos natural, mas também pelos resíduos gerados pelas industriais durante a produção e manufatura dos mais variados produtos. Nesse sentido, o descarte correto desses diferentes resíduos gerados pelos diferentes setores industriais se faz necessário. Entre esses setores industriais, destaque a setor da moda, com especial a atenção as indústrias do couro e curtumes, devido aos variados resíduos gerados, entre eles: líquidos, gasosos e sólidos. Em relação aos resíduos sólidos, como a raspa de couro, esses estão impregnados com sulfato básico de cromo trivalente (Cr-III) que em condições de descartes irregulares pode oxidar e se converter em como hexavalente (Cr-VI) que é altamente nocivo e danoso aos seres vivos, incluído os humanos. Um caminho para superar essa problemática tem sido o reuso desses resíduos a base de couro na produção e obtenção de novos materiais. Nesse sentido, o presente estudo tem por objetivo utilizar o resíduo de couro (RC) como suporte da polianilina (PANI) com a finalidade de obter um compósito condutor RC-PANI. Para avaliar o efeito do recobrimento do RC por meio da PANI via polimerização *in situ* em dois meios ácido (DBSA e HCl), as amostras dos compósitos condutores RC-PANI foram avaliadas por meio técnicas de MEV, UV-VIS, FTIR, análise térmica (TG/DTG) e da condutividade elétrica *dc* (σ_{dc}) e *ac* ($\sigma^*(f)$) por meio do método de duas pontas. Por meio das análises de MEV foi possível observar que recobrimento do RC pela PANI nos dois meios ácidos ocorreu de forma eficiente. Análises de espectroscopia no UV-VIS demonstraram que PANI nas amostras RC-PANIDB e RC-PANIHC se encontra no estado de protonação sal esmeraldina (dopado) e os espectros de FTIR dos compósitos condutores apresentaram picos característico tanto do RC quanto da PANI. As amostras RC-PANIDB e RC-PANIHC apresentaram estabilidade térmica ligeiramente maior do que o RC. Após o recobrimento do RC pela PANI o valor da σ_{dc} teve um aumento de 4 ordens de magnitude para os compósitos RC-PANIDB e RC-PANIHC. As análises de impedância elétricas demonstraram que a condutividade elétrica real ($\sigma'(f)$) apresenta duas regiões bem definidas para todas as amostras, ou seja, uma região dependente e outra independente da frequência que são característicos de sólidos desordenados. Em regime de baixa frequência a amostra RC-PANIDB demonstrou ser mais condutora do que a amostra RC-PANIHC, que pode estar associado a uma pequena desdopagem da PANI durante o processo obtenção. Por fim, devido as excelentes propriedades elétricas dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC os mesmos podem ser utilizados como material de reforço para melhorar as propriedades mecânica e elétricas de matrizes poliméricas isolantes, bem como, serem utilizados como sensores eletroquímicos.

Palavras-chave: Resíduo de couro, Polianilina, Compósito condutor, polimerização *in situ*.

Abstract

The growing demand for raw materials to produce new products aimed at comfort and development of world society - coupled with the degradation of the environment - is a result of the discriminated use of natural resources and the waste generated by industrial companies during production and manufacture of the most varied products. The proper disposal of these different wastes generated by different industrial sectors is therefore necessary. As a result of the varied waste generated by these industrial sectors, especially in the leather and tanning industries, the fashion sector stands out because of the large volume of liquids, gases, and solids. In the case of solid residues, such as leather shavings, these are impregnated with basic trivalent chromium sulfate (Cr-III), which can oxidize and convert into hexavalent chromium (Cr-VI) under irregular disposal conditions, which is extremely harmful to both humans and other living organisms. Reusing these leather-based residues in the production of new materials has been one way to overcome this problem. The objective of the present study is to use leather residue (RC) as a support for polyaniline (PANI), in order to obtain a conductive composite RC-PANI. RC-PANI conductive composites were evaluated using SEM, UV-VIS, FTIR, thermal analysis (TG/DTG) and electric conductivity (dc) using the two-probe method to evaluate the effect of the RC coating using PANI via in situ polymerization in two acidic media (DBSA and HCl). SEM analysis revealed that PANI covered RC efficiently in both acidic media. In the RC-PANIDB and RC-PANIHC samples, PANI is in the emerald salt protonation state (doped) and the FTIR spectra show peaks characteristic of both RC and PANI. The thermal stability of samples RC-PANIDB and RC-PANIHC was slightly higher than that of RC. As a result of the PANI covering the RC, the dc conductivity value of the RC-PANIDB and RC-PANIHC increases by 4 orders of magnitude in comparison with the neat RC. According to the electrical impedance analysis, all samples exhibit a frequency-dependent and a frequency-independent electrical conductivity, which are typical of disordered solids. RC-PANIDB exhibited higher conductivity than RC-PANIHC at low frequencies, which may be the result of a small amount of NIBP undoping during the obtaining process. Finally, due to the excellent electrical properties of the conductive composites RC-PANIDB and RC-PANIHC, they can be used as reinforcement materials to improve mechanical and electrical properties of insulating polymer matrixes, as well as for electrochemical sensors.

Keywords: Leather waste, Polyaniline, Conductive composite, in situ polymerization.

SUMÁRIO

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA.....	3
RESUMO.....	9
1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Industria de couro	15
2.1.1. <i>Resíduos de Couros (RC)</i>	18
2.2. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI).....	21
2.2.1. <i>Polianilina (PANI)</i>	24
2.3 Compósitos	28
2.3.1. <i>Compósitos condutores baseado em PANI</i>	29
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivo Geral.	32
3.2. Objetivos específicos.	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Materiais utilizados.....	33
4.2. Obtenção dos resíduos de couro recobertos com PANI	33
4.3. Caracterização dos compósitos	36
4.3.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	36
4.3.2. <i>UV-Vis-NIR</i>	37
4.3.3. <i>Espectroscopia de infravermelho (FTIR)</i>	37
4.3.4. <i>Medidas da condutividade dc pelo método de duas e quatro pontas</i>	38
4.3.5. <i>Análises de impedância elétrica</i>	39
4.3.6. <i>Análises termogravimétricas (TG)</i>	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Análises de MEV	42
5.2. Análises de UV-VIS.....	44
5.3. Análises FTIR.....	46
5.4. Análises de Condutividade <i>dc</i>	50
5.5. Análises Térmica.....	58
6. CONCLUSÃO	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

Sumário de Figuras

Figura 1: Estrutura do complexo de cromo com a proteína do couro	20
Figura 2: Esquema ilustrativo da estrutura do poliacetileno apresentando as ligações fortes (σ) e fracas (π).	23
Figura 3: Estrutura química de alguns PCIs.	24
Figura 4: Estrutura química do monômero de anilina.	25
Figura 5: Representação da estrutura química da polianilina.....	26
Figura 6: Mecanismo da polimerização oxidativa da anilina.....	27
Figura 7: Fluxograma ilustrativo da obtenção das amostras das séries RC-PANIHC e RC-PANIDB.....	35
Figura 8: Esquete experimental do processo de obtenção do RC recoberto por PANI.	36
Figura 9: Esquema ilustrativo do método de quatro pontas utilizado nas medidas da condutividade dc	38
Figura 10: Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade dc	39
Figura 11: Imagens das análises de MEV das amostras RC e dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC.	43
Figura 12: Gráficos das análises de UV-VIS das amostras PANI e dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC.	44
Figura 13: Espectros de transmitância de FTIR das amostras RC, PANI e do compósito RC-PANI recobrimento da PANI em meio ácido DBSA.	46
Figura 14: Espectros de transmitância de FTIR das amostras RC, PANI e do compósito RC-PANI recobrimento da PANI em meio ácido HCl 1 M.	47
Figura 15: Análise da condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência do campo elétrico ac para o resíduo de couro puro.....	54
Figura 16: Análise da condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência do campo elétrico ac para a amostra do compósito condutor RC-PANIHC.	55
Figura 17: Análise da condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência do campo elétrico ac para a amostra do compósito condutor RC-PANIDB.	56
Figura 18: Diagrama de Nyquist para amostras (a) resíduo de couro puro e para os compósitos condutores (b) RC-PANIHC e (c) RC-PANIDB.....	58
Figura 19: Análise termogravimétrica das amostras PANIDB e PANIHC. (a) TG e (b) DTG.....	59
Figura 20: Análise termogravimétrica das amostras dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC e do RC puro. (a) TG e (b) DTG.....	62

Sumário de Tabelas

Tabela 1: Atribuições e número de onda das bandas características do espectro de FTIR das amostras de RC, PANIDB e RC-PANIDB. Onde *Q* representa quinóides e *B* benzenóides. .49

Tabela 2: Valores da σ_{dc} das amostras de RC, PANIDB e RC-PANIDB obtidas pelo método das pontas.51

1. INTRODUÇÃO

Desde o início da revolução industrial, no final do século XVIII, o impacto da atividade humana sobre o meio ambiente tem se tornado cada vez mais significativo e intenso. Isso porque, o aumento da população mundial, tem originado problemas ambientais e, devido a isso tem sido crescente os debates por pesquisadores e ambientalistas no mundo inteiro.

Nesse sentido, a preocupação com o meio ambiente, associada com o possível esgotamento de recursos naturais, tem feito a sociedade atual buscar alternativas para reduzir as emissões de carbono e ainda, reintroduzir resíduos gerados nas indústrias evitando danos ambientais ou mesmo realizar o descarte desses resíduos de forma correta (DE AZEVEDO et al., 2023). Isso porque os resíduos industriais, têm se tornando um grande problema de descarte e reciclagem ao longo dos anos, em diferentes partes do mundo.

Dentro do setor industrial, a indústria de manufatura de couro merece destaque de maneira negativa, isso porque esse tipo de indústria gera grandes quantidades de resíduos sólidos decorrente da preparação do couro (JOSEPH et al., 2017; SANTOS et al., 2021). Os resíduos gerados estão impregnados de sulfato básico de cromo III (Cr-III), e tal substância quando descartado de forma incorreta pode propiciar as condições ideais para o processo de oxidação elevando sua valência para Cr-VI, tornando-se um produto muito nocivo a vida, principalmente aos seres humanos, decorrente da sua alta toxicidade e a facilidade de penetrar nas células humanas (DESSIMON et al., 2020; SANTOS, 2014).

Desse modo, o descarte correto de resíduo impregnando com Cr-III, como os resíduos gerados pelas indústrias de couro, se faz necessário. Uma das metodologias

de descarte correto tem sido o reuso desse tipo de resíduo, como, por exemplo, na obtenção de novos materiais, tal como no reforço de matrizes poliméricas visando obtenção de materiais compósitos. A avaliação da potencialidade das características de reforços do resíduo de couro (RC) em matriz polimérica de borracha natural vulcanizada (BNV) tem sido investigada por Santos et al. (2015). Os autores observaram que dispersão de RC na matriz de BNV impactaram positivamente nas propriedades mecânicas do compósito o que torna possível sua aplicação como sola de calçados, sandália etc. (SANTOS et al., 2015). Cavalcante et al. (2017) visando avaliar os efeitos toxicológicos de compósitos de BNV/RC realizou estudos de citotoxicidade, adesão celular e genotoxicidade (CAVALCANTE et al., 2017). Por meio dos estudos, os autores verificaram que os resultados obtidos abrem a possibilidade da incorporação de resíduos sólidos do couro curtido com Cr-III, sem a necessidade de sua remoção do RC quando utilizado como reforço em compósitos (CAVALCANTE et al., 2017).

Outra possibilidade de aplicação do RC é a sua utilização como suporte de polímeros condutores visando obter compósitos condutores intrínsecos. Polímeros condutores, como, por exemplo, a polianilina (PANI) apresentam excelentes propriedades elétricas que podem ser controlados pelo processo de dopagem química; no entanto, quanto as propriedades mecânicas esse tipo de polímero condutor apresenta comportamento fraco quando comparado com polímeros isolantes convencionais (SILVA et al., 2012). É possível encontrar na literatura trabalhos utilizando diferentes matrizes como suporte para polímeros condutores (com destaque para a PANI), tal como: nanofibras de celulose (MARINS et al., 2014; SILVA et al., 2012), borracha natural (DA SILVA et al., 2014), materiais baseados em carbono (nanotubo de carbono, grafeno etc.) (MALIK et al., 2017; NEMADE; DUDHE;

TEKADE, 2018; SHA; KOMORI; BADHULIKA, 2017), entre outros. O uso de RC tem potencial de ser utilizado como suporte para a PANI, visando obter um novo material. Isso é possível, pois o processo de obtenção do RC recoberto por PANI pode ser realizado por meio da polimerização *in situ* em meio ácido. Trabalhos na literatura tem demonstrado essa possibilidade, como, por exemplo, usando nanofibras de celulose como suporte da PANI como apresentado em estudo realizado por Silva et al. (2012).

Além disso, como verificado em trabalhos na literatura sobre a potencialidade do uso do RC no reforço de matrizes poliméricas, a mesma potencialidade pode ter resíduo de RC recoberto com PANI, para melhorar além das propriedades mecânicas bem como as propriedades elétricas de matrizes poliméricas isolantes. Por exemplo, esse tipo de característica foi investigado para as nanofibras de celulosas recobertas com PANI no reforço de melhorar as propriedades mecânicas da matriz BNV e borracha natural, poliuretano etc. (AGREBI et al., 2017; CASADO et al., 2012; HAN et al., 2019). Os autores citados observaram que ao dispersar fibras de celulose recobertas com PANI melhoram as propriedades mecânicas e elétricas das matrizes poliméricas utilizadas.

Nesse sentido, no presente estudo foi realizado a obtenção de um compósito condutor baseado em resíduo de couro recoberto com polianilina via polimerização *in situ* em dois meio ácido diferentes: HCl e DBSA. Análises morfológicas, de espectroscopia na região do infravermelho e UV-VIS, bem como análises térmicas e elétricas em regime de corrente *dc* e *ac* foram realizadas para avaliar o efeito do recobrimento do resíduo de couro pela PANI nas suas propriedades químicas, morfológicas, térmicas e elétricas finais dos compósitos condutores. De acordo aos resultados obtidos, as amostras RC-PANI têm potencial para ser utilizadas como fase

de reforço em compósitos poliméricos, bem como podem ser usados como sensores eletroquímicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Indústria de couro

O couro pode ser definido, de forma simples, como a transformação da pele de animal por meio de processos químicos chamado de curtimento (NOGUEIRA et al., 2018; ROSA; JAHNO; AQUIM, 2020a). Nesse processo, o couro sofre processos físico-químico, usando principalmente, como agente químico o óxido de cromo, que transforma a pele em material rígido que permitem a elaboração de diversos objetos, como calçados, roupas, cintos, malas, carteiras, entre outros (ROSA; JAHNO; AQUIM, 2020b; SANTOS et al., 2015).

O setor de couros passou por importantes mudanças nos últimos decênios, tanto nacionalmente, como em outros países em diferentes continentes. A nível nacional, o setor de curtumes tem sido uma cadeia produtiva em plena mudança, ou seja, visando maior exposição ao comércio internacional, bem como objetivando o crescimento de novos ofertantes.

O Brasil tem se destacado como um dos maiores produtores de couro do mundo, isso porque possuem o maior rebanho bovino do mundo o que lhe proporciona matéria-prima abundante para essa finalidade industrial. Atualmente, no cenário mundial, o Brasil ocupa a 5ª posição na produção de couros bovinos, ficando atrás apenas dos EUA, Rússia, Índia e Argentina. A produção nacional conta com cerca de 33 milhões de toneladas de couros, representando em torno de 10 a 11% da produção mundial (SANTOS et al., 2002). Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB) as exportações brasileiras de couros em 2011 foram de 2,05 bilhões de dólares, esse montante foi equivalente a 17% de aumento em

relação a 2010 (ALLOMA S. GOSDAG; JUNIOR, 2018). Já em 2013 o relatório do CICB, apontaram que os principais destinos dos couros produzido no Brasil foram para China (36,1%), Itália (23,2%), e EUA (10,6%) (ALLOMA S. GOSDAG; JUNIOR, 2018). Já em 2020, as indústrias de couro brasileiras produziram 172 milhões de m³ de couro, sendo o maior comprador a China, seguidos pela Itália e EUA (SANTOS et al., 2021).

As indústrias de couros e curtumes nacionais tem fabricados vários tipos de artefatos a base de couro, entre eles: roupas, calçados, bolsas etc. Esse setor no Brasil tem sido formado por empresas de pequeno e médio porte e atualmente essas empresas se concentram, principalmente, nos seguintes estados: do Rio Grande do Sul, São Paulo, Goiás e Paraná.

Para que o couro possa ser utilizado em diferentes artefatos e produtos à base de couro, (como confecção de calçados, bolsas entre outros) - a pele animal deve passa por importantes processos químicos de tratamento, ou seja, desde a retirada do animal até estar pronta para a aplicação final. O processo de transformação de peles em couro pode ser dividido em três etapas principais, denominadas por: ribeira, curtimento e acabamento (MENDA, 2012).

Na etapa denominada de Ribeira, o processo consiste na remoção e limpeza de componentes indesejáveis para constituir o produto, como, por exemplo, resíduo de matéria orgânica (gordura e carnaça) (MENDA, 2012). Durante o curtimento, a pele já se encontra limpa das partes indesejáveis, no entanto, ainda está propensa à ação de agentes biológicos que podem causar sua degradação e putrefação. Desse modo, essa etapa é de extrema importância, isso porque o tratamento é feito no tecido de fibras de proteína da pele visando impedir a decomposição. O principal método, para manufatura do couro, utilizado ainda mundialmente é o “curtimento

mineral” – esse processo ainda é o que apresenta maior vantagens: (i) devido ao processamento ser realizado em um período curto e (ii) uma melhor qualidade conferida ao couro nas aplicações.

O último o processo de manufatura do couro é o acabamento. Nessa etapa, o processo tem por objetivo dar aspectos finais pretendidos ao couro pronto, de acordo com produto que será produzido a partir dele. Essa última etapa pode ser dividida em três partes ou estágios, sendo eles: (i) acabamento molhado, (ii) pré-acabamento e (iii) acabamento. O acabamento molhado tem por objetivo complementar o processo de curtimento. Esse processo confere uma melhoria nas propriedades mecânicas e físicas do couro, como, por exemplo: cor, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade. No pré-acabamento é realizado de forma manual ou por meio de máquinas apropriadas, com o intuito de agregar mais propriedades físicas - tal processo pode ser realizado por meio de recobrimento do couro com, por exemplo, polímeros termoplásticos. Por fim, no acabamento ocorre a forma definitiva do couro, tendo assim uma matéria-prima acabada e pronta visando atender as necessidades requeridas pelas mais diversas indústrias, tais como: de calçados, de acessórios, de móveis, de automotivo entre outras.

No entanto, uma das problemáticas do processo de produção de couro, principalmente no Brasil, está relacionado com procedimento de curtimento, no qual cerca de 98% da produção do couro ainda realiza os processos químicos usando sais de cromo ou sulfato básico de cromo no estado trivalente. O ponto negativo de realizar o curtimento usando sais de Cr III está relacionado com a dificuldade de descarte, isso porque esse elemento é altamente contaminante e que causa impacto ambiental negativo.

2.1.1. Resíduos de Couros (RC)

Muitos resíduos, gerados pelas diferentes industriais nacionais e internacionais, possuem no seu processo de manufatura elementos químicos danosos. Por exemplo, na indústria de couro tem sido utilizada o cromo trivalente (Cr III) para o curtimento do couro. No entanto, se descartado de forma incorreta e em situações favoráveis o Cr III pode sofrer oxidação tornando-se cromo hexavalente (Cr VI). No caso de produtos e resíduos utilizando no processo de produção do couro, o Cr III é classificado de acordo com ABNT – NBR 10004 como classe I, ou seja, perigoso. Além do cromo, outros elementos são utilizado durante as etapas de curtimento, tais como: o sulfato de cromo, os taninos, o alumínio (Al), o cádmio (Cd), o chumbo (Pb), o níquel (Ni), os corantes, óleos, o hidróxido de sódio (NaOH) etc. (COVINGTON; WISE, 2020; SIVARAM; BARIK, 2019).

Nas etapas de curtimento, como já mencionado, (ribeira, curtimento e acabamento) geram resíduos, como: (i) líquidos, (ii) gasosos e (iii) sólidos (COVINGTON; WISE, 2020). Os resíduos líquidos são provenientes do banho e lavagem das peles. Nesse tipo de resíduo é encontrado os sulfetos, sulfatos, cloretos, sódios, cálcios, amônios, proteínas e aminoácidos, aminas, conservantes e inseticidas, bem como, os componentes em suspensão como pelos, tecido muscular, gordura e sangue. Ainda nesse tipo de resíduo, dependendo do processo de produção do couro, pode haver ácido sulfúrico, ácido fórmico, cromo e/ou tanino (COVINGTON; WISE, 2020).

Já os resíduos gasosos são produzidos e liberados durante manufatura do couro. Nesse tipo de resíduo pode existir a amônia, gás sulfídrico e compostos orgânicos voláteis (COV) (COVINGTON; WISE, 2020; SIVARAM; BARIK, 2019). Por

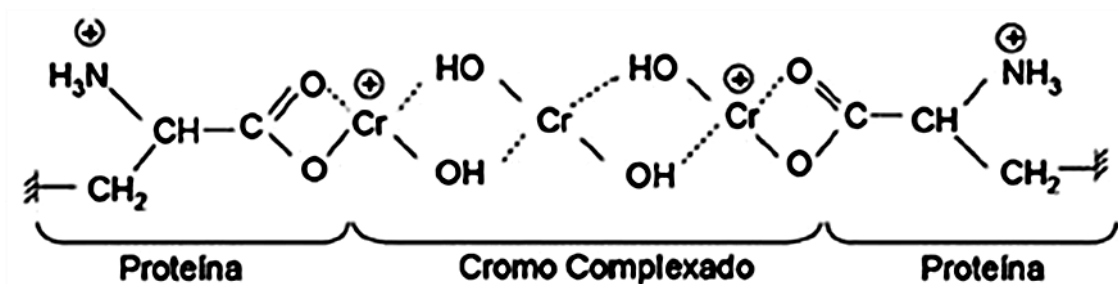
fim, os resíduos sólidos são formados basicamente por material não curtido e curtido, como por exemplo, aparas não caleadas e caleadas, raspas e carnaça, material curtido como pó de couro, serragem e tiras curtidas, o lodo proveniente da estação de tratamento da água etc. (COVINGTON; WISE, 2020).

O cromo, elemento químico mais utilizado no curtimento do couro, de acordo com a tabela periódica pertence à família VI-B, possui número atômico igual a 24 e massa atômica relativa 51,996 u e é definido como metal de transição - cujas propriedades são cristalinidade, baixa maleabilidade e ductibilidade. Esse elemento é encontrado na natureza em um minério denominada cromita (FeCr_2O_4 - óxido duplo de ferro e cromo) e sua extração ocorre de forma industrial por meio de processos térmicos ou eletrolíticos. Uma das desvantagens, principalmente do seu uso para produção de matéria prima têxtil tem sido sua toxicidade, ou seja, tem potencial de causar danos à saúde humana e animal, principalmente, na forma hexavalente que é mais tóxica quando comparada com o cromo trivalente (Cr-III) (CAVALCANTE et al., 2017; GONG et al., 2010; KUMAR; CHAKRABORTY; RAY, 2008). Por mais que o uso do Cr-III, durante o curtimento, propicia melhores propriedades ao couro, por outro lado, o descarte incorreto e exposição de materiais impregnados com sulfato básico de Cr-III pode propiciar as condições ideais para a sua oxidação convertendo-o no Cr-VI que é mais nocivo à saúde (GONG et al., 2010). A exposição a sistemas e materiais impregnados por cromo pode causar grave irritação das vias respiratórias quando inalados, e dependendo da quantidade absorvida pode ser cancerígena (WANG et al., 2011). Por esse motivo, o Cr-VI está inserido em listas nacionais e internacionais de materiais com alta toxicidade

O cromo durante ao processo de curtimento tem como um dos objetivos garantir a proteção da pele contra a decomposição contra organismos biológicos.

Isso ocorre devido ao fato de o cromo criar uma estrutura reticulada entre a proteína da pele (colágeno) com o agente curtente, ou seja, ocorre uma reorganização das cadeias de colágeno provocados pelos sais de cromo, resultando em uma maior estabilidade química e mecânica do couro (Figura 1)(COVINGTON; WISE, 2020).

Figura 1: Estrutura do complexo de cromo com a proteína do couro



Fonte: (RIBEIRO; YUAN; MORELLI, 2011)

Durante o processo de manufatura do couro, apenas 25% da pele bruta é convertida em matéria prima útil, para as diferentes aplicações nos diferentes setores industriais. Logo, os outros 75% da pele não convertida em couro durante o processo de manufatura se torna resíduo e se não gerenciado de maneira correta pode ocasionar um grande impacto ambiental. Isso porque, como já descrito, esses resíduos gerados possuem diferentes componentes químicos usados durante o processamento e manufatura do couro, como solventes e sulfato básico de cromo.

Durante o processo de curtimento a quantidade de sulfato básico de cromo utilizada pode variar entre 1 e 5% em massa em relação a pele bruta salgada que será processada. Após o curtimento o couro é submetido, ao chamado rebaixamento, que visa corrigir irregularidades em sua espessura, isto é, certas quantidades de couro são retiradas da peça e esse procedimento gera certa quantidade de pó de rebaxadeira. Nesse procedimento, cerca de 225 kg de resíduos são gerados para

cada tonelada de couro (WIONCZYK et al., 2011). Essa enorme quantidade de resíduo tem causado grande preocupação e pode causar grande impacto ambiental; isso porque esse tipo de resíduo, como mencionado, possui cromo na forma trivalente que é classificado como classe I (perigoso) e segundo a norma NBR 10.004/2004 (ALLOMA S. GOSDAG; JUNIOR, 2018).

Nesse sentido, seu descarte deve ser feito de forma adequada em aterros industriais controlados, objetivando evitar que o Cr-III atinja o lençol freático, reservatórios e rios. Além disso, no solo ele pode sofrer degradação e ser absorvido por plantas que servirão de alimento diretamente ao homem ou a animais (podendo ser um caminho secundário até o ser humano). Esse processo é conhecido por bioacumulação (KHAN et al., 2013; NOGUEIRA et al., 2010). Nesse sentido, o descarte correto de resíduo impregnado com Cr-III é de muita importância, devido ao fato que a sua toxicidade depende do estado de oxidação do cromo para a sua forma hexavalente altamente tóxica, reativa e forte agente oxidante, ou seja, possui grande capacidade de penetrar nas células, que por sua vez pode provocar mutações, sérios danos celulares, e alteração do DNA podendo provocar câncer (SUWALSKY et al., 2008)

2.2. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI)

Os materiais polímeros podem ser definidos e classificados como macromoléculas, que são formados por meio da união de muitas unidades repetitivas (poli) de pequenas moléculas (monômeros ou meros). Os materiais poliméricos podem ser divididos em duas classes principais: naturais e sintéticos. Entre os

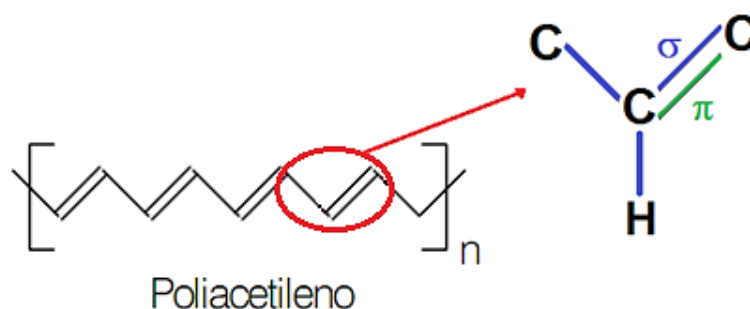
polímeros sintéticos, eles podem ser classificados quanto as propriedades elétricas, ou seja, entre duas classes: polímeros isolantes e condutores.

A primeira evidência de polímeros com caráter elétrico condutor foi datada em meados de 1977, por Hideki Shirakawa, no Instituto Tecnológico de Tóquio, Japão, quando obteve-se a síntese do poliacetileno (BHADRA et al., 2009; FAEZ et al., 2000; SHIRAKAWA et al., 1977). Devido as propriedades elétricas intrínsecas dos polímeros condutores intrínsecos (PCIs), inúmeros grupos de pesquisa em diferentes países têm estudados esses materiais, tanto pela importância científica quanto ao seu potencial em aplicações tecnológicas.

Estes polímeros podem combinar excelentes propriedades elétricas, leveza, fácil processabilidade e o controle da sua condutividade elétrica por meio de dopagem química. Tais característica faz com que os PCIs se enquadrem na dentro da categoria dos denominados “metais sintéticos”. Decorrente das excelentes propriedades elétricas a gama de aplicação tecnológica tais como: baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos, sensores químicos e térmicos, biosensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais (K; ROUT, 2021a).

Ainda, uma característica importante que classifica os PCIs é a sua facilidade de ser oxidado ou reduzido, ou seja, essa classe de polímeros possui cadeias insaturadas e conjugadas - possuindo segmentos feitos de unidades monoméricas contendo ligações simples (σ) e duplas (σ e π) alternadas como apresentado na Figura 2 (SUMDANI et al., 2022).

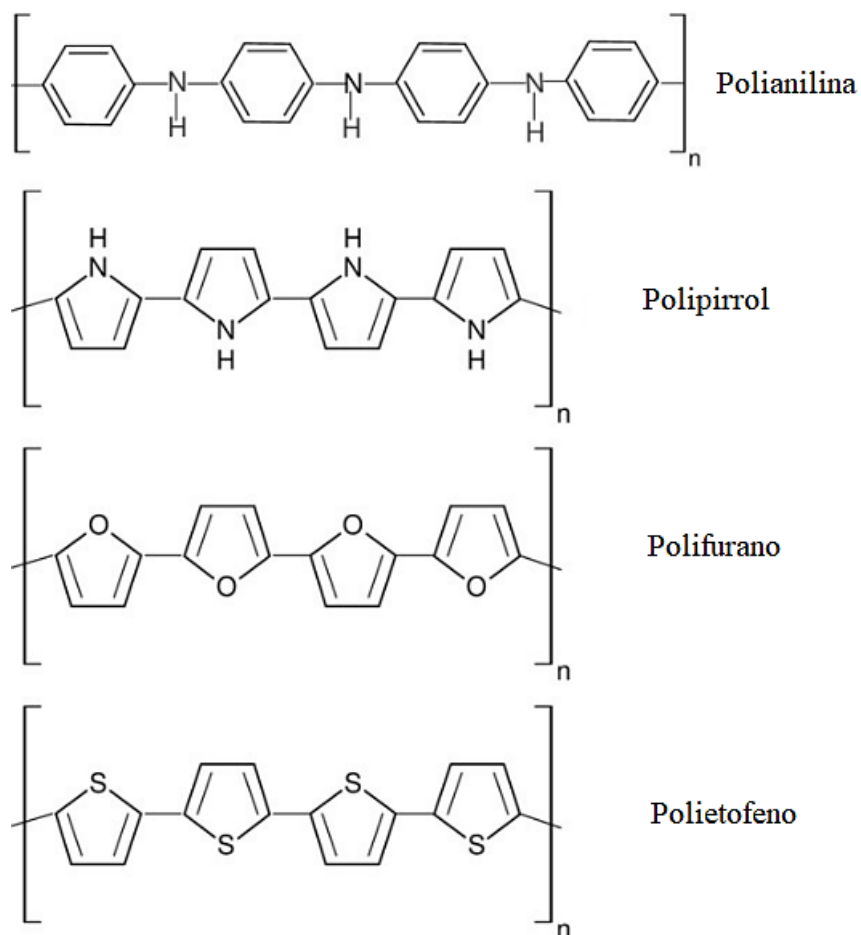
Figura 2: Esquema ilustrativo da estrutura do poliacetileno apresentando as ligações fortes (σ) e fracas (π).



Fonte: (MEDEIROS et al., 2012)

Por ser uma ligação fraca, as ligações π , por exemplo, na estrutura do poliacetileno, são elétrons fracamente ligados entre carbonos, que por sua vez atribuem as excelentes propriedades elétrica a esse polímero (SUMDANI et al., 2022). Desse modo, esses elétrons das ligações π , na cadeia principais dos PCIs, podem ser facilmente removidos ou adicionados durante o processo de redução ou oxidação, sem destruir as ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Características semelhantes tem sido evidenciado em vários PCIs, entre eles: o Polifenileno, o Polipirrol, os Politiofenos e a Polianilina e suas derivadas etc. Algumas estruturas químicas de alguns PCIs são apresentadas na Figura 3 (K; ROUT, 2021a; SUMDANI et al., 2022).

Figura 3: Estrutura química de alguns PCIs.



Fonte: (K; ROUT, 2021b)

Em termos das propriedades elétricas, os PCIs, podem apresentar valores da condutividade elétricas da ordem de 10^{-8} a 10^4 S/cm. Por exemplo, o valor experimental da condutividade elétrica do poliacetileno dopado é aproximadamente o valor do cobre, ou seja, 10^5 S/cm (K; ROUT, 2021a; SUMDANI et al., 2022).

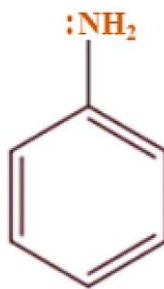
2.2.1. Polianilina (PANI)

Entre os PCIs mais amplamente estudado e aplicado, ao longo das últimas décadas, tem sido a polianilina (PANI) (RHODES, 2007). Isso ocorre devido a PANI

apresentar rota de síntese fácil, baixo custo do monômero da anilina, elevada condutividade elétrica e boa estabilidade térmica (KANG; NEOH; TAN, 1998; LASKA, 2004). Outras características que tornam a PANI atraente para aplicações tecnológicas são: a estabilidade química em condições ambientais, polimerização fácil, e controle da condutividade elétrica por meio do processo de dopagem química (BEYGISANGCHIN et al., 2021).

A obtenção da PANI se dá a partir do monômero de anilina que é conhecido desde 1862 como apresentado na Figura 4. Contudo, o interesse da comunidade científica e industrial surge somente após a descoberta, das características elétricas do poliacetileno dopado com iodo, iniciando a era dos polímeros condutores.

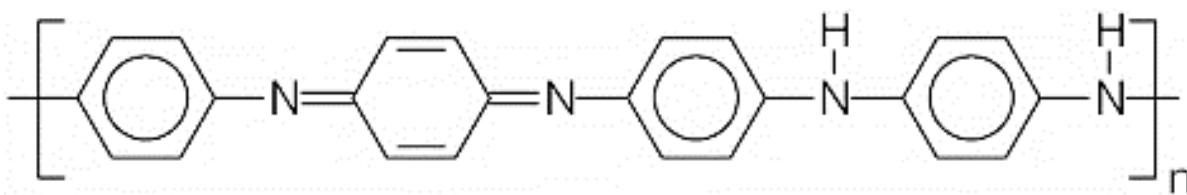
Figura 4: Estrutura química do monômero de anilina.



Fonte: (K; ROUT, 2021b)

Um aspecto que difere a PANI em relação aos outros PCIs está na presença de um átomo de nitrogênio entre os anéis fenílicos da cadeia principal que confere à cadeia do polímero uma flexibilidade química que pode lhe conferir diferentes estados de oxidação (Figura 5) (BEYGISANGCHIN et al., 2021).

Figura 5: Representação da estrutura química da polianilina

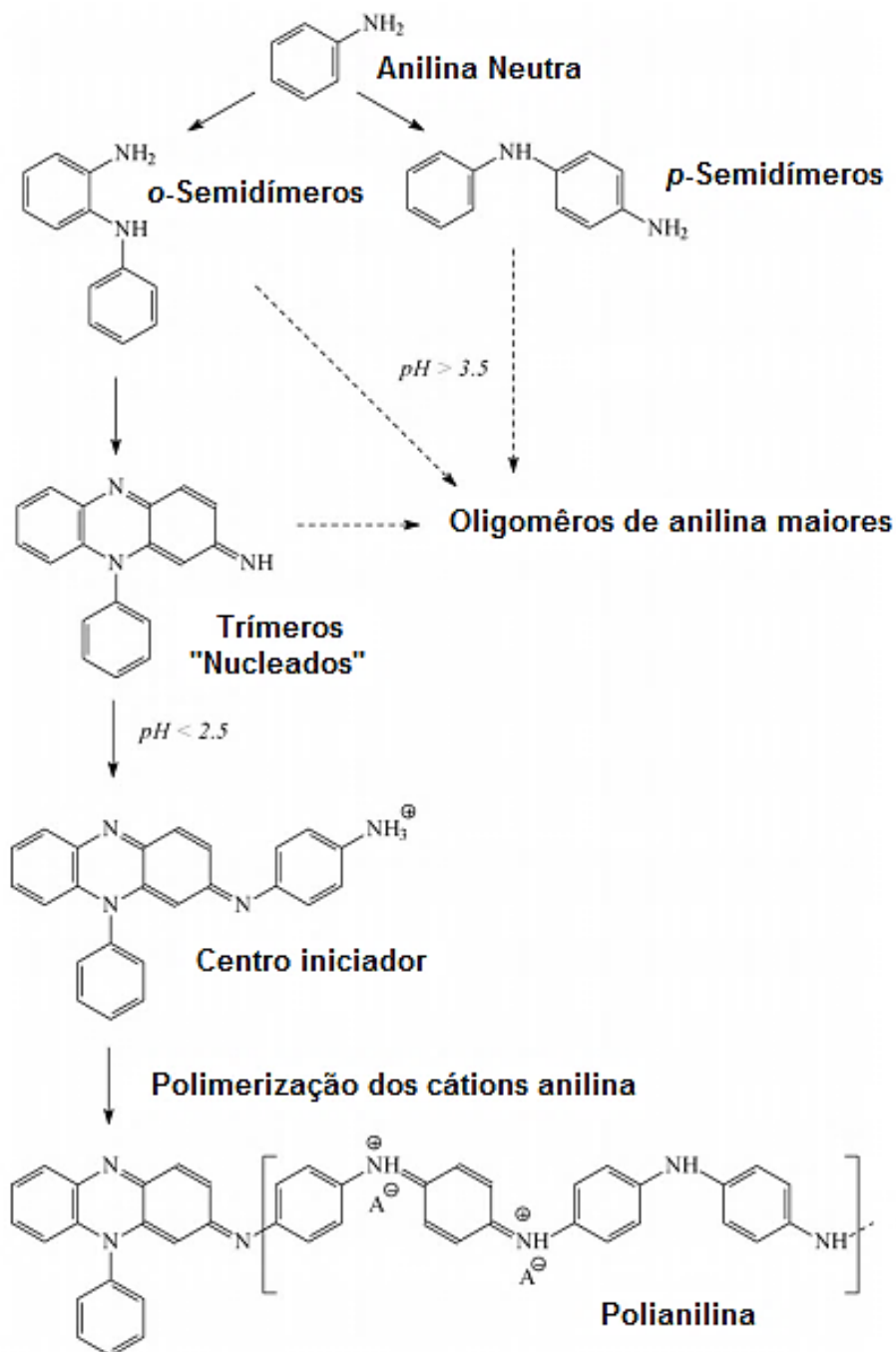


Fonte: (K; ROUT, 2021b)

A obtenção da síntese da PANI ocorre por meio a polimerização por adição, normalmente em meio ácido. A polimerização da PANI é iniciada a partir da oxidação do monômero da anilina pela remoção de um elétron do nitrogênio. Um ponto importante para que ocorra a polimerização da PANI, está relacionado com o pH do meio, quanto mais básico mais difícil a polimerização ocorrer. Desse modo, a PANI, como qualquer polímero, possui três importantes fases no seu processo de polimerização, sendo eles: a iniciação, a propagação e a terminação da cadeia (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010). Quando a anilina é adicionada em H₂O com pH médio e em seguida um iniciado, como o oxidante, as três fases da polimerização de oxidação da PANI podem ocorrer.

Na iniciação, ocorre oxidação exotérmica de forma rápida das moléculas de anilina neutra, como apresentada na Figura 6; nessa fase a temperatura da solução é aumentada rapidamente e ocorre o decréscimo do pH (pH > 3,5). O decréscimo do pH é devido a enorme quantidade de cátions gerados devido às ligações das moléculas de anilina para formar as cadeias da PANI. Também é nesse período que ocorre a formação de oligômeros de anilina isolantes como os semidímeros (*para* e *orto*), dímeros e trímeros de anilina (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010).

Figura 6: Mecanismo da polimerização oxidativa da anilina



Fonte: (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010)

Já período de indução (segundo estágio) ocorre uma mudança moderada no pH, ou seja, isso é um indicativo que a oxidação continua ocorrendo e se inicia o crescimento das cadeias de PANI. Também é nessa fase que ocorre o início da polimerização, no qual os trímeros ou nucleados com estrutura fenazina (moléculas

de anilinas ligadas na posição *orto*) tornam-se centros ativos, porque se ligam as moléculas de cátions de anilina na posição *para*. A ligação entre as moléculas *orto* e *para* formam um tetradímero iniciando o crescimento da cadeia da PANI em $\text{pH} > 2,5$ (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010). No terceiro e último estágio ocorre a polimerização rápida da anilina e o pH do meio pode ter valores inferiores a 2,5. Esse estágio também é conhecido como propagação da cadeia, no qual os cátions de anilina participam do processo de polimerização e a mudança na coloração é um indicativo que o processo está ocorrendo (STEJSKAL; SAPURINA; TRCHOVÁ, 2010).

Como mencionado, um dos fatores que pode influenciar diretamente na formação das cadeias da PANI durante o processo de polimerização é o pH do meio. Por exemplo, em pH elevados, pequenos oligômeros de anilina podem ser criados na forma de cristais e a coloração marrom/amarela torna-se evidente. Por outro lado, a PANI no estado sal de esmeraldina (polímero condutor) é gerado em meio ácido elevado.

2.3 Compósitos

Compósitos pode ser definido como a união de dois ou mais materiais distintos com o objetivo de formar um novo material que herda as características específicas dos materiais individuais. Outra definição de materiais compósitos é que eles são materiais multifásicos, onde uma das fases é a matriz e as demais fases são utilizadas objetivando melhorar certas propriedades das matrizes (química, física etc.) (EGBO, 2021; REBEQUE et al., 2019a). A matriz (fase contínua) podendo ser cerâmica, vítrea, metálica ou polimérica, enquanto a segunda fase pode ser partículas orgânicas e

inorgânicas tais como: material fibroso (fibras naturais, de vidro etc.), partículas metálicas condutoras e semicondutoras, materiais a base de carbono (nanotubo de carbono, negro de fumo etc.), polímeros, cerâmicos, vítreos etc. (EGB0, 2021).

Desde tempos remotos pode-se mencionar a utilização de compósitos pelo homem, uma vez que antigas civilizações já obtinham tijolos pela mistura úmida de barro e palha. Na atualidade, a utilização de um compósito estende-se de nosso cotidiano até a indústria, como na aeroespacial, destacando-se a fabricação de aviões (HSISSOU et al., 2021).

Alguns exemplos da aplicação dos compósitos estão no colete a prova de balas, na vara utilizada no salto com varas, em alguns tipos de barcos de lazer, nas pranchas de surf, nas pás de um helicóptero, nas raquetes de tênis, entre outros (EGB0, 2021; HSISSOU et al., 2021).

2.3.1. Compósitos condutores baseado em PANI

A busca de materiais capazes de modificar suas propriedades químicas e físicas quando submetidos a uns estímulos externos tem sido cada vez mais crescente nas últimas décadas. Isso porque esses materiais podem ser aplicados em variedades de áreas, entre eles: sensores, transdutores, indutores, proteção de interferência eletromagnética etc. Uma classe de materiais que se enquadra com essas características são os materiais compósitos; nesses materiais é possível você controlar suas propriedades finais porque é possível escolher as matrizes (podendo ser polimérica, vitrocerâmico, metálica etc.), bem como a fase reforço ou dispersa (segunda fase) que podem ser escolhidas de acordo com aplicação que se deseja.

Por exemplo, quando se pretende obter um material com propriedades condutoras, tem sido comum utilizar como segunda fase materiais condutores, tais como: materiais baseados em carbono (NTC, grafeno, negro de fumo, grafite etc.) (CHEN et al., 2017; GUO et al., 2018; HAREA et al., 2019), sólidos condutores (partículas de ouro, prata etc.) (MILIKIĆ et al., 2019; NAIM; ABDULLAH; HAMID, 2019), polímeros condutores (PANI, polipirrol etc.) (CHEN et al., 2019; SILVA et al., 2019a) entre outros. Entre os materiais destacado como segunda fase, os polímeros condutores, entres eles a PANI, apresenta excelentes propriedades elétricas - aliado ao fato que essa propriedade pode ser controlada por dopagem química. No entanto, uma desvantagem dos polímeros condutores está relacionada com a baixa propriedade mecânica e é nesse sentido que se faz a necessidade de utilizar uma matriz, por exemplo, polimérica como suporte para esses polímeros condutores (SILVA et al., 2019b).

Em estudo conduzido por Pan et al. foi avaliado compósitos condutores no qual foi utilizado tecidos tipo camurça (ASC) como suporte da polianilina visando aplicação de blindagem eletromagnética (PAN et al., 2020a). Os autores observaram que a PANI recobriu tecido formando uma rede condutiva tipo sanduíche tridimensional, o que tornou mais eficaz sua capacidade de blindagem EMI com valor aproximado de 25,90 dB (PAN et al., 2020b).

Em um outro estudo, Manjunatha et al. obteve um sensor de umidade estável à base de polianilina e dissulfeto de tântalo (TaS_2) operável em temperatura ambiente (MANJUNATHA et al., 2019a). Mudança na resistência do compósito PANI/ TaS_2 com o aumento da umidade, relativa tem evidenciado uma boa linearidade na faixa de umidade relativa o que demonstra boa sensibilidade como sensor de umidade (MANJUNATHA et al., 2019b).

Sensores baseado em PANI e nanotubo de carbono (CNT) visando detectar a penetração de ácido em compósito polimérico foi conduzido por Liu et al. (LIU et al., 2018a). Nesse estudo, os autores realizaram uma análise comparativa entre baseado em PANI (epóxi/PANI) e CNT (epóxi/CNT) e observaram que ambos tem apresentado alta sensibilidade; no entanto, o sensor baseado em PANI tem demonstrado melhor sensibilidade para rastrear a penetração do ácido ao longo do tempo (LIU et al., 2018b).

Em um trabalho conduzido por Nepomuceno et al. foi avaliado a condutividade elétrica de nanocristais de celulose/PANI nanoestruturado obtida via polimerização *in situ* (NEPOMUCENO et al., 2021a). Os resultados demonstraram que o recobrimento da PANI ocorreu de forma eficiente e que CNC cumpre o papel de ser uma matriz suporte para PANI, sem sofrer degradação nas propriedades elétricas (NEPOMUCENO et al., 2021b).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral.

Realizar a obtenção de compósitos poliméricos condutores de resíduo de couro recobertos com polianilina realizado via polimerização *in situ*.

3.2. Objetivos específicos.

- Realizar a polimerização *in situ* da PANI sobre o resíduo de couro utilizando dois meios ácidos diferentes: DBSA e HCl 1M.
- Estudar o estado de oxidação dos compósitos condutores por meio da técnica de espectroscopia de UV-VIS e a sua morfologia pela análise de MEV.
- Avaliar a estabilidade térmica e os eventos de decomposição do resíduo de couro antes e após a polimerização da PANI *in situ*.
- Realizar o estudo da condutividade elétrica em regime *dc* e *ac* do resíduo de couro antes e após o recobrimento com a PANI.
- Realizar análises de impedância elétrica para determinar a parte real e imaginária da condutividade elétrica complexa em função da frequência do campo elétrico *ac*.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1. Materiais utilizados

Nos procedimentos experimentais foram utilizadas as seguintes matérias primas: a anilina, o peroxidissulfato de amônia (oxidante), o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na concentração 70% em peso em 2-propanol adquiridos da Sigma-Aldrich. A raspa de couro foi coletada no Curtume Touro LTDA localizado na cidade de Presidente Prudente, SP. A raspa de couro foi micronizada num moinho micronizador da marca Schilling, localizado no laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações no Núcleo Morumbi no Campus II da UNESP em Presidente Prudente, SP.

4.2. Obtenção dos resíduos de couro recobertos com PANI

A obtenção do RC recobertos com PANI foi realizada em duas rotas de síntese diferentes, seguindo a metodologia proposta por Silva et al. (2012). Assim a polimerização da anilina sobre o RC foi realizada em dois meios ácidos diferentes: (a) em meio ácido HCl 1,0 M e (b) em meio ácido DBSA.

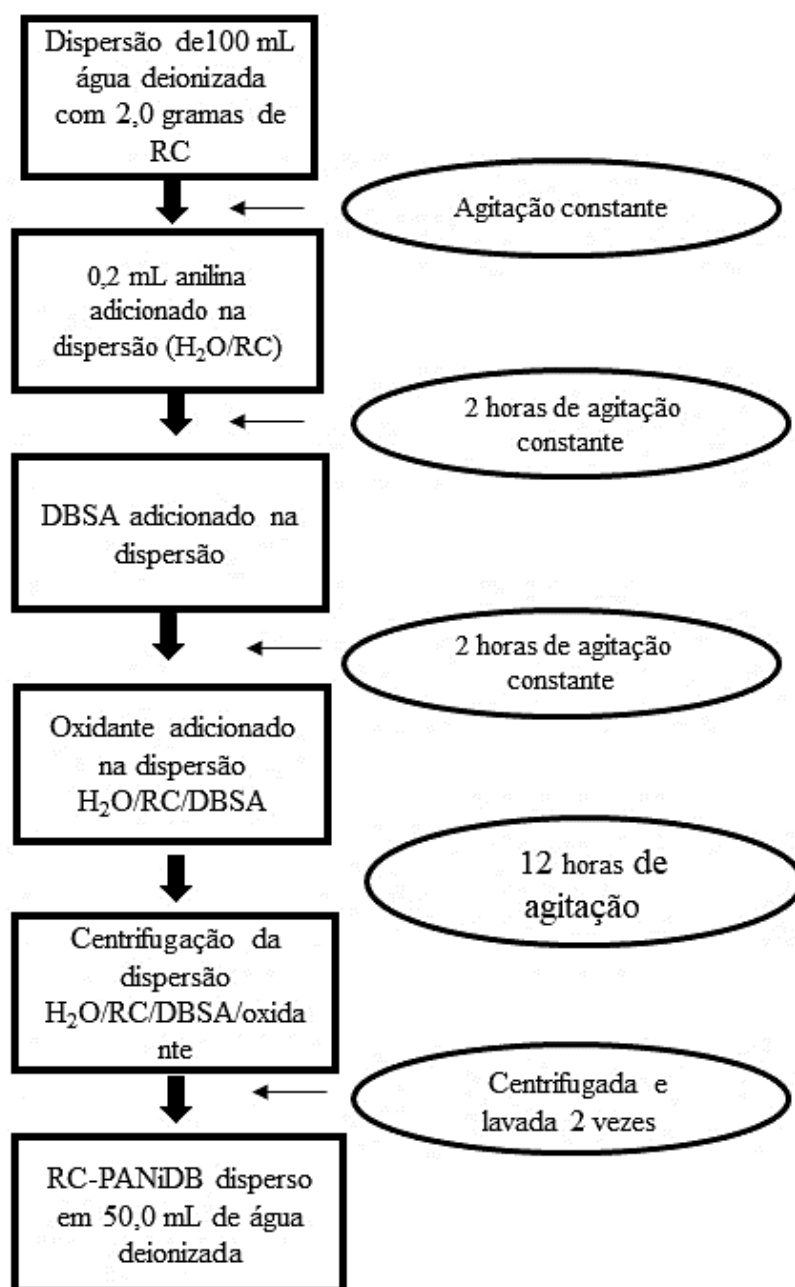
Rota (a): 2,0 gramas de RC foram dispersos em 50,0 mL de solução HCl 1,0 M, no qual foi mantida sob agitação vigorosa por 10 minutos. Em seguida foi adicionada 0,1 mL de anilina na dispersão RC/HCl e, então, mantida sob agitação constante por duas horas. Após esse tempo, o oxidante dissolvido em 10,0 mL de HCl 1,0 M foi adicionado na solução RC/HCl/anilina e mantidos agitando continuamente

por quatro horas a temperatura de aproximadamente 5 °C. Após a polimerização da PANI sobre o RC, o conteúdo foi centrifugado à 10.000 rpm por 10 min na temperatura de 5 °C. Em seguida, foi descartado sobrenadante e o conteúdo RC-PANIHC final, concentrado no fundo do recipiente, foi redisperso em 100,0 mL de água deionizada a temperatura ambiente. Em seguida, a dispersão foi novamente centrifugada nas mesmas condições anteriores. Este procedimento foi repetido duas vezes e ao final o concentrado de RC-PANIHC foram redisperso em 50,0 mL de uma solução aquosa de HCl 1,0 M e acondicionado em lugar seguro para uso posterior.

Rota (b): em 400,0 mL de água deionizada foram dispersos 5,0 gramas de RC e foi mantido sob agitação constante. Em seguida foi adicionada 0,75 mL de anilina na dispersão H₂O/RC, no qual foram mantidos por duas horas sob agitação constante à temperatura de 5 °C. Após este tempo, foi adicionado 8,5 mL do ácido DBSA e o sistema permaneceu por mais duas horas em agitação na mesma temperatura. Em seguida foi adicionada 0,4575 gramas do oxidante disperso em 10 mL de água deionizada na dispersão H₂O/RC/DBSA. Após iniciar a polimerização, a dispersão H₂O/RC/DBSA/oxidante foi mantida em agitação durante 12 horas. Após esse tempo, dispersão H₂O/RC/DBSA/oxidante foi centrifugada e lavada duas vezes seguindo as mesmas condições descritas na rota de síntese (a) e o conteúdo final RC-PANIDB foi redisperso em 50,0 mL de água deionizada.

A Figura 7 ilustra o fluxograma de obtenção dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC.

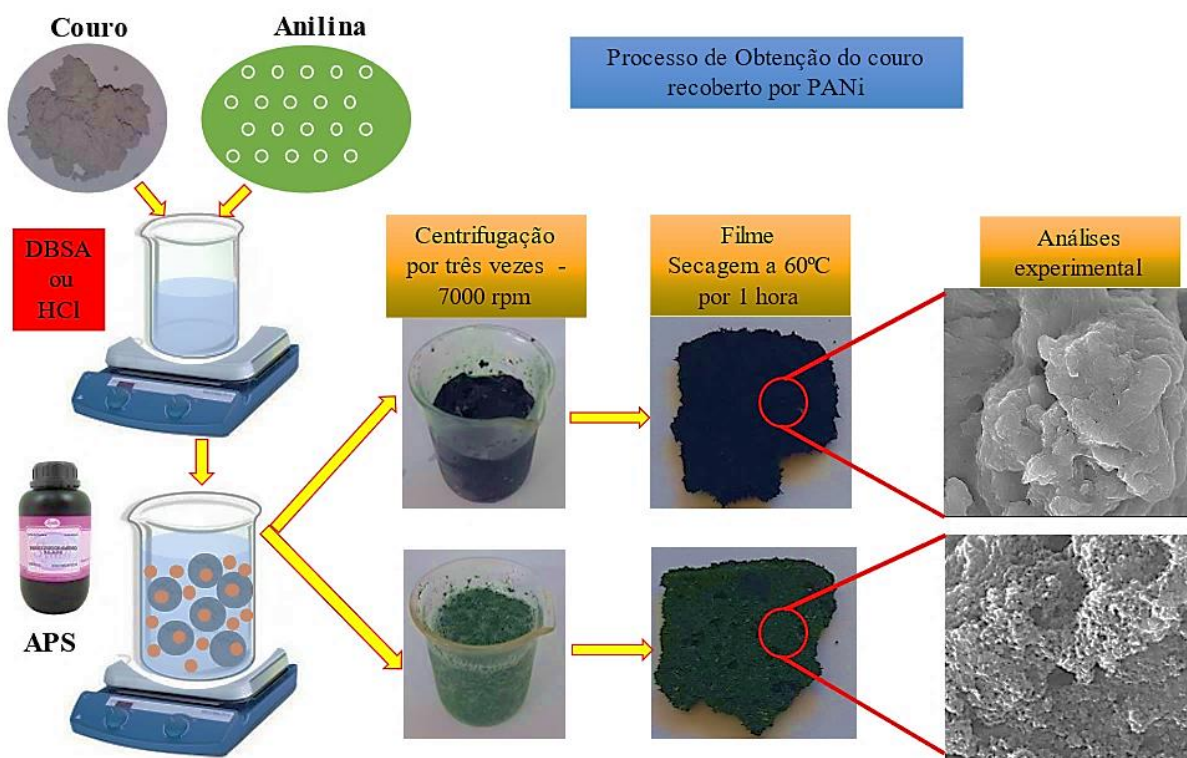
Figura 7: Fluxograma ilustrativo da obtenção das amostras das séries RC-PANIHC e RC-PANIDB.



Fonte: *Próprio autor.*

A Figura 8 ilustra um esquete do procedimento experimental de obtenção e síntese do recobrimento do RC pela PANI via polimerização *in situ* usando dois meios ácidos DSBA e HCl .1M

Figura 8: Esquete experimental do processo de obtenção do RC recoberto por PANI.



Fonte: *Próprio autor.*

Para a realização das análises experimentais as amostras RC-PANIHC e RC-PANI foram obtidas na forma de pastilha (após secagem a 60°C da dispersão RC-PANI) por meio da prensagem mecânica (6 MPa).

4.3. Caracterização dos compósitos

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC foram avaliadas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO LS15. Para avaliar o efeito do recobrimento da PANI sobre

o RC, as análises de MEV foram avaliadas na superfície das amostras RC-PANIDB e RC-PANIHC. Antes das análises amostras RC pura, RC-PANIDB e RC-PANIHC foram recobertas por uma fina camada de carbono usando um *Sputter Coater*.

4.3.2. UV-Vis-NIR

A verificação do estado de oxidação da polianilina nas amostras RC-PANI foi realizada pela absorção na região UV-Visível do espectro eletromagnético utilizando a técnica de UV-Vis-NIR. As análises foram realizadas entre a faixa de comprimentos de ondas de 300-1100 nm por meio do equipamento UV-Vis-NIR modelo *Cary 50* da *Varian*. As amostras RC-PANI foram dispersas em água deionizada para realização das medidas.

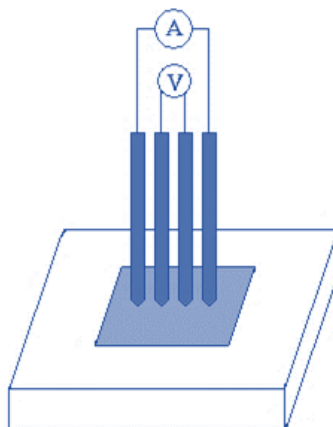
4.3.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras RC pura e RC-PANI foram obtidos com marca *Bruker* modelo *Vector 22*, para a técnica de espectroscopia FTIR modo ATR. A região que foi estudada está entre a faixa de 4000 e 400 cm^{-1} , sendo utilizados 32 scans com resolução espectral de 4 cm^{-1} , em que a energia do feixe utilizada foi toda aplicada sem que ocorra a divisão dela em fatias por meio de fendas.

4.3.4. Medidas da condutividade dc pelo método de duas e quatro pontas

Medidas de condutividade elétricas dc (σ_{dc}) foram realizadas utilizando o método de duas e quatro pontas, a temperatura ambiente. As medidas pelo método de quatro pontas foram realizadas usando uma fonte da *KEITHLEY* (*model 236 - Source measure unit*) no modo corrente-tensão para a faixa de corrente de 0,1-1,0 mA, a passo de 0,1 mA. Esse método consiste em aplicar uma corrente nas pontas externas e medir tensão entre as pontas internas como esquematizado na Figura 9.

Figura 9: Esquema ilustrativo do método de quatro pontas utilizado nas medidas da condutividade dc .

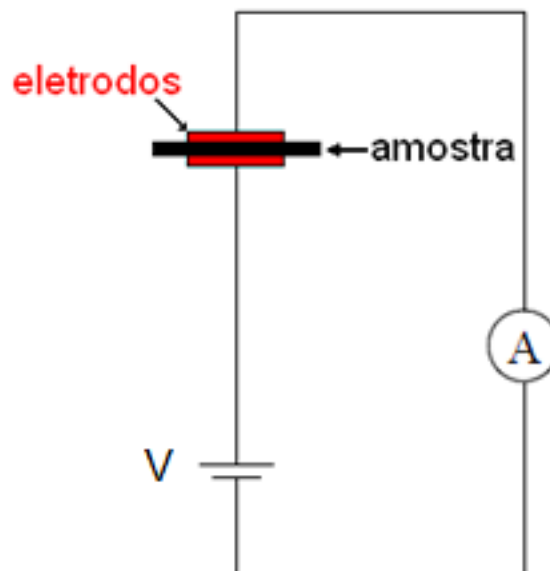


Fonte: Adaptado (ARAÚJO et al., 2003)

O método de duas pontas foi utilizado para medir a σ_{dc} das pastilhas de RC puro, visando realizar uma análise comparativa com os compósitos. Nesse tipo de sistema, uma voltagem foi aplicada na amostra e como resposta uma corrente é medida (Figura 10). Para realizar essa análise, eletrodos condutores foram pintados em ambas as faces das amostras com diâmetro de 9 mm. O sistema de medidas de duas pontas da *Toyko Seiki* foi acoplado a uma fonte de tensão-corrente (*KEITHLEY*

model 236) e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, para uma faixa de tensão de 0,1 a 1,0 V a passos de 0,1 V.

Figura 10: Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade dc.



Fonte: Adaptado (GIROTTI; SANTOS, 2002)

4.3.5. Análises de impedância elétrica

Medidas elétricas ac e dielétricas foram realizadas nos compósitos poliméricos condutores para faixa de frequência de 1 Hz a 10^6 Hz em temperatura ambiente, utilizando um equipamento de impedância da *Solartron*, modelo SI 1260. A impedância complexa é definida como $Z^* = Z' + jZ''$, onde a parte real é Z' e está relacionada a efeitos puramente resistivos (dissipação de energia), enquanto a parte imaginária Z'' está relacionada a efeitos puramente capacitivos (armazenamento de energia), j é número imaginário ($\sqrt{-1}$) (MACDONALD, 2005). Já resistividade complexa, ρ^* , é definida como:

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' = \frac{Z^* A}{L} \quad (1)$$

onde A é a área da amostra metalizada e L a espessura da amostra, sendo que as componentes real e imaginária da resistividade complexa são:

$$\rho' = \frac{Z' A}{L} \quad (2)$$

$$\rho'' = \frac{Z'' A}{L} \quad (3)$$

Como ρ' é proporcional a Z' , ele representa a parte resistiva do material. Enquanto ρ'' é proporcional a Z'' e representa a parte capacitiva do material.

A permissividade complexa, ε^* , matematicamente é definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (4)$$

sendo que C_0 é a capacitância para um capacitor com vácuo entre os eletrodos e é expresso por: $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{L}$, onde ε_0 é a permissividade no vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m).

As grandezas ε' e ε'' podem ser determinadas por meio das equações (5) e (6):

$$\varepsilon' = \frac{LZ''}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{LZ'}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (6)$$

ε' é a componente real da permissividade, também chamada de permissividade relativa, é uma medida da polarizabilidade do material através do campo aplicado e relaciona a capacidade de armazenar energia. ε'' é a componente imaginária, está relacionada ao fator de perda dielétrica ou dissipação de energia elétrica.

Lembrando que a condutividade complexa é o inverso da resistividade complexa ($\sigma^* = 1/\rho^*$). Assim σ^* é dada por:

$$\sigma^*(f) = \sigma'(f) - j\sigma''(f) = \frac{l}{AZ^*(f)} \quad (7)$$

onde $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ são as condutividades real e imaginária, respectivamente. Analogamente, $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ podem ser determinados pelas equações (8) na equação (9):

$$\sigma'(f) = \frac{LZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (8)$$

$$\sigma''(f) = \frac{LZ''}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (9)$$

4.3.6. Análises termogravimétricas (TG)

Para avaliar a estabilidade térmica e os eventos térmicos das amostras, análises termogravimétricas TG/DTG foram realizadas utilizando um equipamento Q500 da TA *Instruments*. Para isso, as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (fluxo 60 mL/min) na faixa de temperatura 25-600 °C a uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min. Para cada medida a quantidade de aproximadamente 10 mg de material foi utilizada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

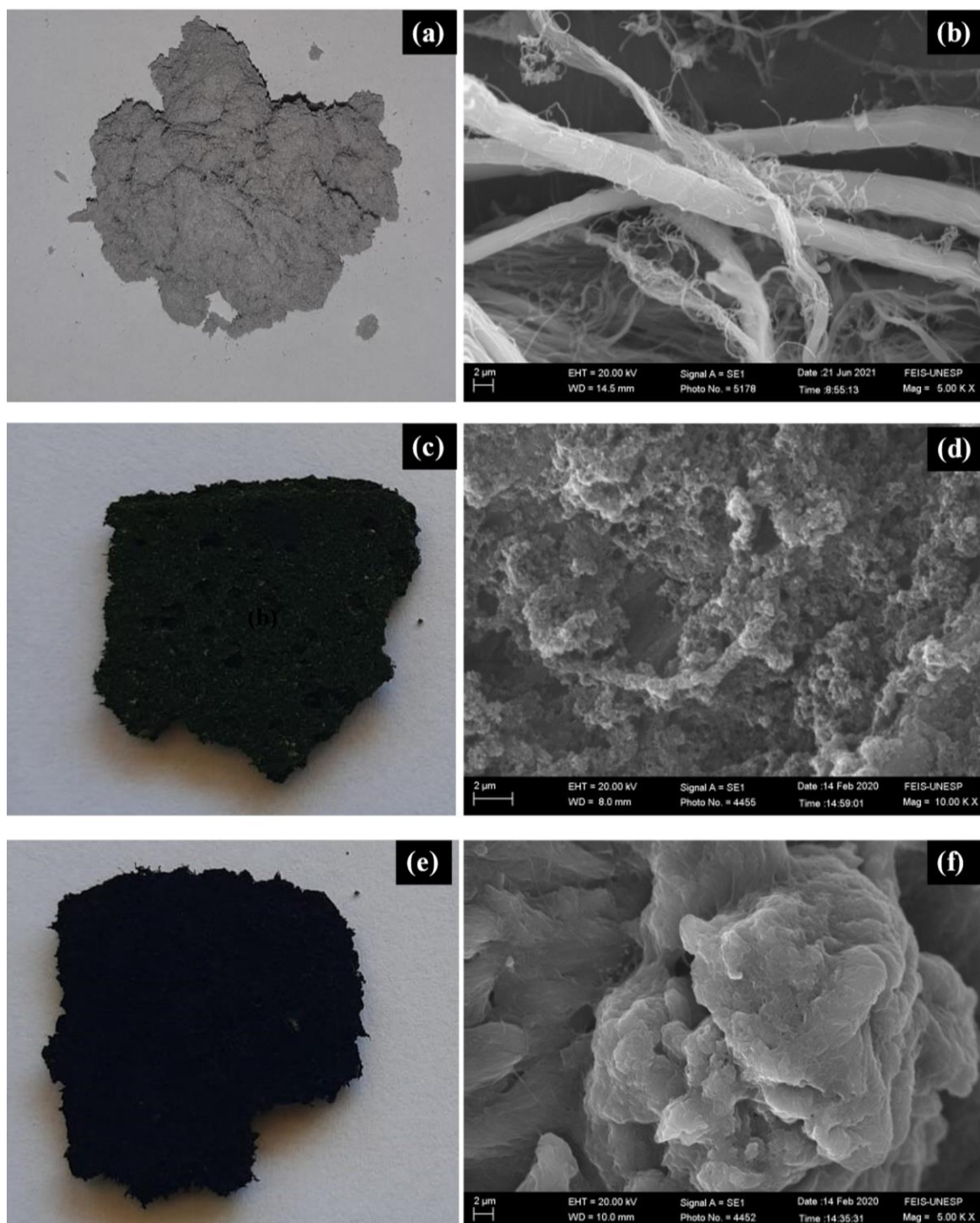
Nesse tópico será apresentado os resultados dos ensaios realizados nas amostras de RC e nos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC. O capítulo foi dividido em cinco partes, sendo elas: análises de MEV, UV-VIS-NIR, FTIR, TG/DTG e análise de elétrica em regime de corrente *dc* e *ac*.

5.1. Análises de MEV

As análises de MEV foram realizadas para estudar a morfologia do resíduo de couro antes e após o seu recobrimento com a PANI em meio ácido DBSA e HCl. Nas Figuras 11(a) e 11(b) são apresentadas a fotografia do RC e a sua microimagem obtida pela técnica de MEV. Observa-se na Figura 11(b) que o RC apresenta uma morfologia tipo fibra, com superfície bastante lisa. As fotografias dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC são ilustradas nas Figuras 11(c) e 11(e), respectivamente, no qual pode observar que após o recobrimento do RC com a PANI sua coloração é modificada de cinza para verde. As imagens de MEV dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC são ilustradas nas Figuras 11(d) e 11(f), respectivamente. É possível observar que após o recobrimento do RC com a PANI, a superfície do RC se torna mais rugosa. A aparência mais rugosa é um indicativo que o recobrimento ocorreu de forma eficiente no compósito condutor RC-PANI. Para o compósito RC-PANIDB, pode ser observado que a PANI polimerizada no meio DBSA forma estrutura do tipo novelo, por outro lado, a PANI no compósito RC-PANIHC forma um recobrimento tipo filme. Características semelhantes foram observadas por Silva

et al. (2012) que realizou o recobrimento de nanofibras de celulosas com PANI também em meio ácidos DBSA e HCl.

Figura 11: Imagens das análises de MEV das amostras RC e dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC.

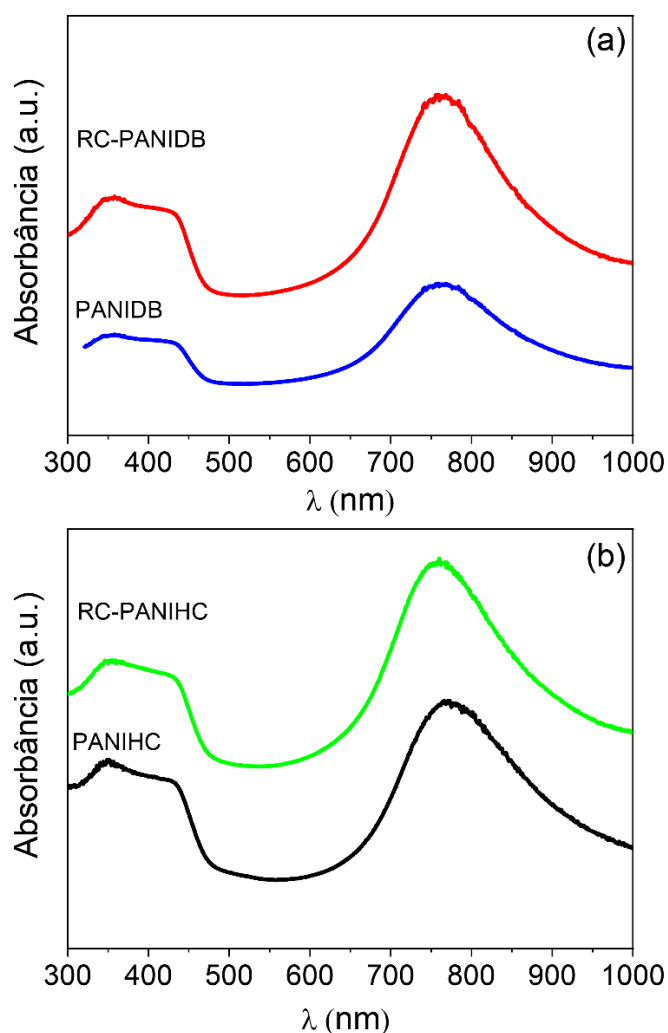


Fonte: *Próprio autor.*

5.2. Análises de UV-VIS

Uma outra forma de avaliar e verificar o estado de oxidação da PANI recobrindo o RC nas amostras dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC pode ser realizada por meio da técnica de absorção na região UV-VIS do espectro eletromagnético. As análises de UV-VIS foram realizadas entre a faixa de comprimentos de ondas de 300-1100 nm nos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC dispersos em solução de água deionizada.

Figura 12: Gráficos das análises de UV-VIS das amostras PANI e dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC.



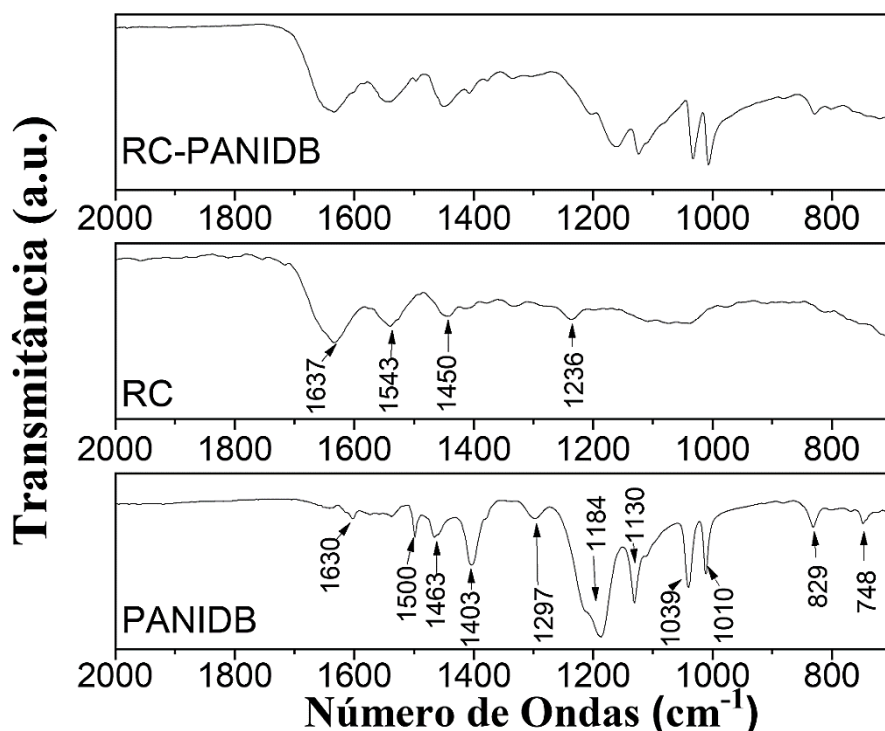
Fonte: *Próprio autor.*

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de absorbância na região UV-Vis para as amostras da PANI em meio DBSA e HCl, bem como dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC. Pode ser observado na Figura 12(a) que ambas as amostras PANIDB e RC-PANIDB apresentam bandas de absorção no UV-Vis, demonstrando que PANI se encontra no estado dopado ou sal esmeraldina. As curvas da PANIDB e RC-PANIDB exibem as bandas características no estado protonado (sal esmeraldina) nos comprimentos de ondas em 780 nm, 430 nm e 340 nm (CENA; MALMONGE; MALMONGE, 2016). As bandas de absorção em 780 e 430 nm são atribuídas à presença de polarons formados pela protonação da PANI no estado dopado (HAN et al., 2002). Já a banda em 340 nm é decorrente da transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides (HAN et al., 2002). Resultados semelhantes também foram observados para as amostras PANIHC e RC-PANIHC como pode ser observado na Figura 12(b), no entanto, em comparação com as amostras obtidas em meio DBSA o pico em 810 nm se deslocou para comprimento de onda menor. Na literatura, encontra-se que para a PANI dopada com HCl, a terceira banda ocorrem em torno de 810 nm, porém no presente trabalho observou-se que o pico está deslocado para 780 nm (MACDIARMID et al., 1987). Esse deslocamento pode ser atribuído a uma pequena desdopagem que ocorreu quando as amostras PANIHC e RC-PANIHC foram dispersas em água deionizada para a realização da medida de UV-VIS (SILVA et al., 2018). Isso é mais pronunciado para amostra RC-PANIHC devido o HCl ser um ácido mais forte do que no DBSA.

5.3. Análises FTIR

As análises de FTIR do RC, da PANIDB, da PANIHC e dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC são ilustrados na Figura 13 e 14. As atribuições das bandas de FTIR característicos do RC e PANI estão disponíveis nas Tabelas 1.

Figura 13: Espectros de transmitância de FTIR das amostras RC, PANI e do compósito RC-PANI recobrimento da PANI em meio ácido DBSA.

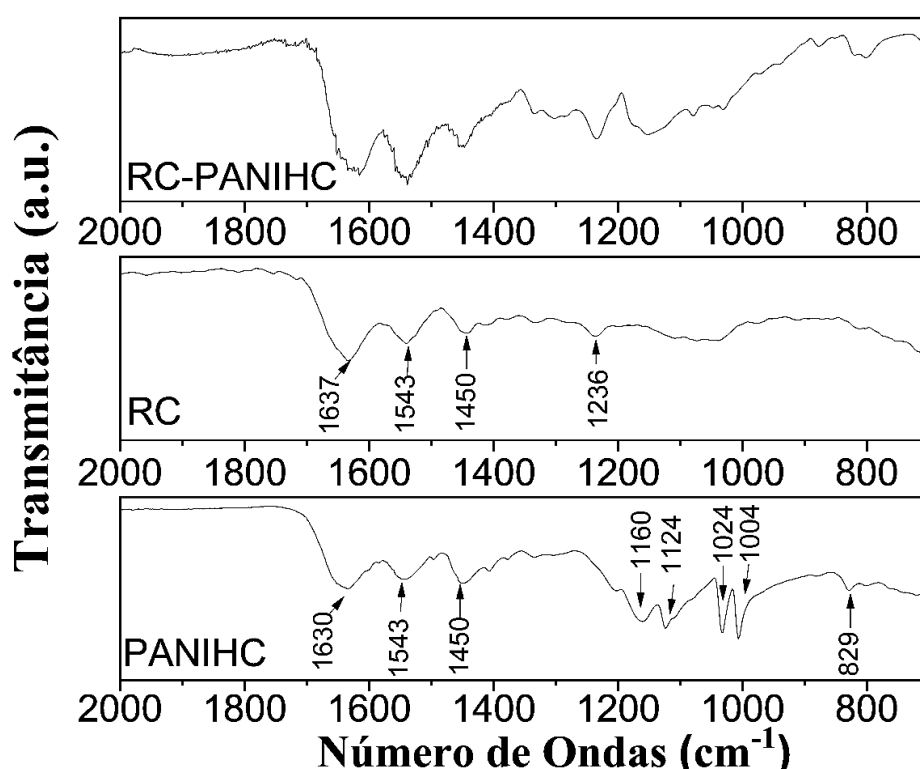


Fonte: *Próprio autor.*

Na Figura 13 e 14 é possível observar as bandas de transmitância características do RC. Pode ser observado uma banda de baixa intensidade localizada entre 720-800 cm⁻¹ atribuídas ao modo vibracional de deformação angular assimétrica fora do plano do NH do grupo amina (FALCÃO; ARAÚJO, 2013; PUI et al., 2006). Já as bandas entre 1000-1150 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao alongamento monomérico

de cromo (-Cr=O-) (RAKSAKSRI; PHUNPENG, 2022). A banda 1236 cm^{-1} está relacionada à flexão N-H da amida III, enquanto a banda em 1450 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações do tipo abano do grupo de metileno (CH_2). Em 1543 cm^{-1} a banda é atribuída à combinação da flexão N-H ou alongamento C-N da amida II e incluindo a interação do cromo com grupos de aminoácidos (-Cr-NH-). Em 1637 cm^{-1} a banda está relacionada flexão N-H do complexo amida I e ao cromo refletido com grupos de carboxilato (FALCÃO; ARAÚJO, 2013; PUI et al., 2006).

Figura 14: Espectros de transmitância de FTIR das amostras RC, PANI e do compósito RC-PANI recobrimento da PANI em meio ácido HCl 1 M.



Fonte: *Próprio autor.*

Na Figura 13 também é possível observar as bandas características da PANIDB no espectro de FTIR. Em 829 cm^{-1} a banda pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-H fora do plano nos anéis benzenóides (HU et al., 2011; LU et al., 2002;

MO et al., 2009). Em 1500 e 1463 cm^{-1} as bandas são atribuídas à vibração do estiramento dos anéis quinóides (Q) e benzenóides (B), respectivamente. Por fim, a banda em 1297 cm^{-1} corresponde à vibração do estiramento C-H da amina secundária da cadeia da PANI (LU et al., 2002; MO et al., 2009; PUI et al., 2006)

Para a amostra do compósito condutor RC-PANIDB é possível observar as bandas características tanto do RC quanto da PANI, demonstrando que ocorreu de forma eficiente a polimerização *in situ* da PANI sobre RC. Esse resultado corrobora com resultados de MEV e UV-VIS.

Na Figura 14 são apresentados os espectros de transmitância de FTIR das amostras RC, PANIHC e RC-PANIHC. As bandas da absorção do RC e PANI nos espectros de FTIR do compósito condutor RC-PANIHC também são observados, como ilustrado na Figura 14 bem como as suas atribuições dispostas na Tabela 1. Nesse sentido, para a amostra do compósito condutor RC-PANIHC pode ser observado as principais bandas da PANIHC (1630, 1543, 1450 e 829 cm^{-1}) e do RC (1236, 1450, 1543 e 1637 cm^{-1}).

Tabela 1: Atribuições e número de onda das bandas características do espectro de FTIR das amostras de RC, PANIDB e RC-PANIDB. Onde *Q* representa quinóides e *B* benzenóides.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Atribuições dos Picos	Amostras		
		RC-PANI	PANI	RC
748	deformação angular assimétrica fora do plano do NH			
830	Deformação por flexão fora do plano de C-H no anel aromático	√	√	
1012-1004	Estiramento da ligação S=O	√	√	
1039-1024	Estiramento da ligação S=O	√	√	
1060	Alongamento monomérico de cromo (-Cr=O-)	√		√
1136-1112	Alongamento monomérico de cromo (-Cr=O-)	√		√
1130-1124	Estiramento assimétrico do SO ₂	√	√	
1182-1160	Deformação por flexão de C-H	√	√	
1236	Flexão N-H da amida III	√		√
1299	Estiramento da ligação C-N no QBQ, QBB, BBQ*	√	√	
1450	vibrações do tipo abano do CH ₂	√		√
1450	Deformação dos anéis Q e B	√	√	
1463	Deformação da ligação N-B-N	√	√	
1543-1500	Deformação dos anéis Q e B	√	√	
1630	Deformação dos anéis B e Q	√	√	
1637	flexão N-H do complexo amida I	√		√

Fonte: *Próprio autor; Falcão; Araújo, 2013; Pui et al. 2006; Hu et al. (2011); Mo et al. (2009); Lu et al. (2002); Han et al. (2002).*

Uma análise qualitativa do nível de dopagem da PANI pura (HCL e DBSA) e das amostras dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC pode ser realizada comparando-se a razão entre intensidades das bandas em 1540 e 1465 cm⁻¹

¹. O decréscimo na intensidade da banda do anel quinóide (Q) (1540 cm⁻¹) em relação

a banda do anel benzenóide (B) (1465 cm^{-1}) representa nível de dopagem maior da PANI (Han, *et al.* (2002). Quando os valores da razão Q/B é menor que 1, a PANI está na forma protonada, sal esmeraldina, por outro lado, quanto maior o valor da razão Q/B em relação a unidade, ou seja, a 1, menos dopada estará a PANI. Os valores da razão Q/B para PANIDB e para o compósito RC-PANIDB foram 0,98 e 1,01, respectivamente. Já para as amostras PANIHC e para o compósito RC-PANIHC os valores da razão Q/B foram 1,02 e 0,87, respectivamente. O maior valor da razão Q/B da PANIHC e RC-PANIDB pode ser devido a maior desdopagem que ocorreu durante o processo de lavagem e centrifugação das amostras.

5.4. Análises de Condutividade dc

Medidas de condutividade elétricas dc (σ_{dc}) foram realizadas utilizando o método de duas e quatro pontas a temperatura ambiente nas amostras RC, RC-PANI e RC-PANIDB. Os dados da σ_{dc} são apresentadas na Tabela 2. Pode ser observado que a amostra RC apresenta valor de σ_{dc} da ordem de 10^{-7} S/m , ou seja, característica de materiais isolante.

Tabela 2: Valores da σ_{dc} das amostras de RC, PANIDB e RC-PANIDB obtidas pelo método duas pontas.

Amostras	RC	RC-PANIHCl	RC-PANIDB
σ (S/m)	$(2.1 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	$(20.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(22.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$

Fonte: *Próprio autor.*

Por outro lado, quando o resíduo RC foi recoberto com PANI em meio ácidos DBSA e HCl ocorreu um aumento no valor de σ_{dc} . Os valores de σ_{dc} na Tabela 2 para as amostras RC-PANHCl e RC-PANIDB foram de $(20,1 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ e $(22,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ S/m, respectivamente. Ambas as amostras do compósito condutor apresentarem condutividade de 4 ordens de grandeza maior do que o RC puro. Tal comportamento sugere que o recobrimento do RC via polimerização *in situ* da PANI em meio ácido DBSA e HCl ocorreu de forma eficiente, tornando o material mais condutor. O aumento do valor de σ_{dc} do RC recoberto com PANI abre a possibilidade do uso desse novo material como material de reforço em matrizes poliméricas visando melhorar suas propriedades mecânicas e elétricas. Comportamento semelhante foi observado por Silva et al. (2012) quando realizou o recobrimento de nanofibras de celulose com PANI por meio de polimerização *in situ* usando dois meios ácidos HCl e DBSA (SILVA et al., 2012). Após o sucesso de realizar a polimerização *in situ* da PANI sobre as nanofibras de celulose, os autores avaliaram a potencialidade desse material no reforço da borracha natural no seu estado não vulcanizado visando melhorar as propriedades mecânicas e elétricas do nanocompósito condutor (SILVA et al., 2014, 2020).

Do mesmo modo que quando um campo elétrico *dc* aplicado em material exerce um trabalho sobre os portadores de carga, fazendo-os deslocar entre dois pontos, e desse modo criar uma corrente elétrica – o mesmo ocorre quando um campo elétrico *ac* é aplicado sobre material. No entanto, quando um campo elétrico *dc* é

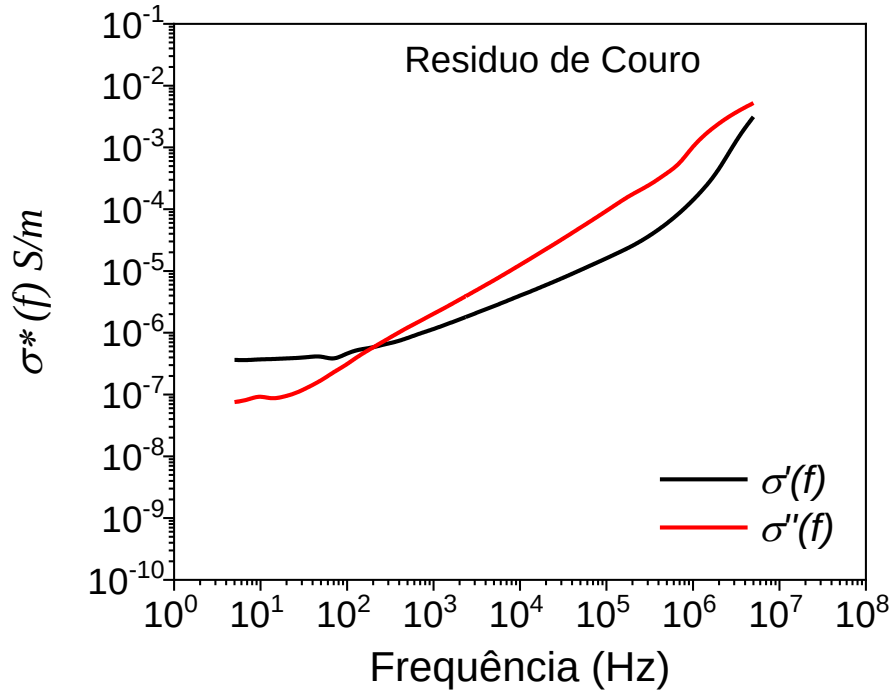
aplicado apenas elementos resistivos são considerados no volume do material, por outro lado, quando um campo elétrico ac é aplicado deve ser considerado também os elementos capacitivos e indutivos no volume do material estudado (CALLISTER, 1991). Em compósito condutores como o RC recoberto e não com PANi parte real da impedância complexa representa a parte resistiva do material, enquanto parte imaginária da impedância representa a parte capacitiva. Os elementos capacitivos em material compósitos estão diretamente relacionados com os portadores de cargas que participam do processo de polarização do sistema (REBEQUE et al., 2019b; SILVA et al., 2017). Na polarização total de um sistema compósito quatro processos principais de polarização podem ocorrer, sendo eles: a polarização de cargas espaciais, dipolar, iônica e eletrônica (CALLISTER, 1991). O que difere um processo de polarização do outro é o tipo do portador de carga, bem como do tempo de relaxação envolvidos, isso é, tempo de resposta do portador de carga em relação inversão da direção do campo elétrico ac .

Na Figuras 15 a 17 são apresentados os gráficos da parte real ($\sigma'(f)$) e imaginária ($\sigma''(f)$) da condutividade elétrica complexa ($\sigma^*(f)$) em função da frequência do campo elétrico ac . Como pode ser observado na Figura 15, o comportamento da $\sigma'(f)$ do RC apresentada duas regiões bem definidas, ou seja, um comportamento dependente e outro independente da frequência. O comportamento independente frequência da $\sigma'(f)$ apresenta valor aproximadamente igual ao valor da σ_{dc} , e isso decorre do fato dos portadores de carga ter um percurso livre de deslocamento sem barreiras de potencial onde os portadores de cargas ficariam aprisionados até adquirir a energia necessária para saltar, ou seja, eles não ficam presos nas interfaces no material.

Como o couro passa por processos químicos durante curtimento, usando principalmente, óxido de cromo, o processo de condução elétrica pode estar principalmente relacionado com condução de cargas espaciais e condução iônica. Já o comportamento dependente da frequência da $\sigma'(f)$ surge acima de 100 Hz, ou seja, acima da frequência crítica (f_{max}) que é a transição do comportamento independente para o dependente da frequência de $\sigma'(f)$ (SILVA et al., 2017). Pode ser observado que o comportamento dependente da frequência do valor da $\sigma'(f)$ aumenta à medida que frequência do campo elétrico externo *ac* aumenta. Isso ocorre devido ao fato do tempo de resposta dos portadores de carga e a inversão do campo elétrico serem bastante próximo (REBEQUE et al., 2019b; SILVA et al., 2017). Além disso, à medida que a frequência do campo elétrico aumenta os portadores de carga no interior do RC tendem a ficar confinado em regiões cada vez melhores saltando entre estados localizados com barreiras de potencial menores.

Por outro lado, o comportamento da $\sigma''(f)$ mostrou-se dependente para toda faixa de frequência estudada, como apresentado na Figura 15. A $\sigma''(f)$ está relacionada com perda elétrica do sistema, ou seja, são aqueles portadores de carga que deixam de participar do processo de condução elétrica à medida que a frequência aumenta (REBEQUE et al., 2019b). Além disso, a $\sigma''(f)$ é diretamente proporcional a permissividade dielétrica real, de modo que esses portadores que não participam do processo de condução devido ao aumento da frequência do campo elétrico alternado, é porque eles ficam presos nas interfaces no resíduo de couro formando centros de polarização.

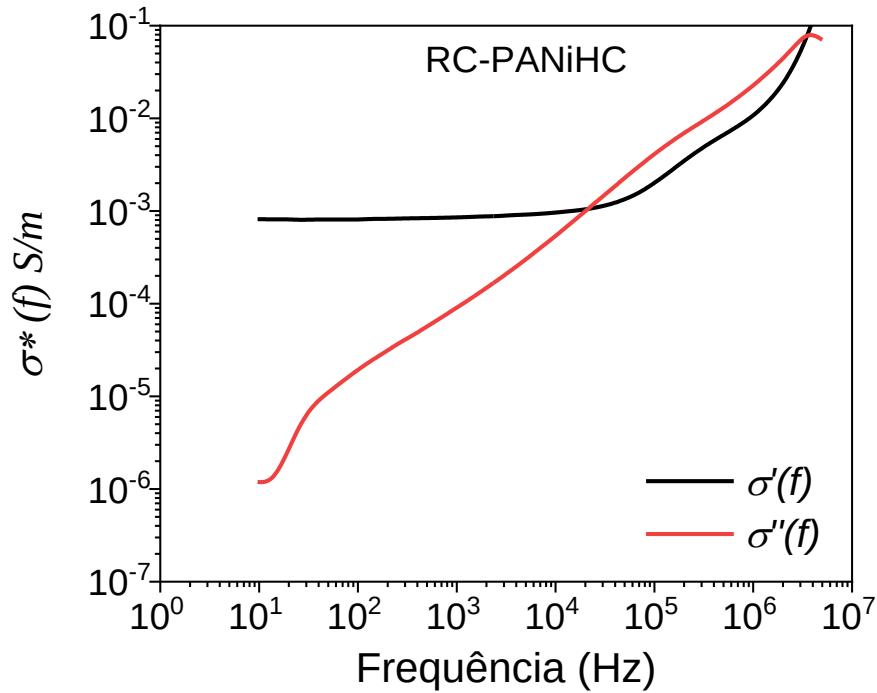
Figura 15: Análise da condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência do campo elétrico ac para o resíduo de couro puro.



Fonte: *Próprio autor.*

Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os gráficos de $\sigma'(f)$ em função da frequência para as amostras de RC-PANiHC e RC-PANiDB, respectivamente. Comportamento semelhante pode ser observado da $\sigma'(f)$ do RC puro, para as amostras RC-PANiHC e RC-PANiDB. No entanto, devido ao fato das amostras RC-PANiHC e RC-PANiDB serem mais condutoras o platô que representa o comportamento independente da frequência da $\sigma'(f)$ se estende para maiores valores de frequência, ou seja, quanto maior a condutividade da amostra maior será o valor da f_{max} no qual ocorre a transição do comportamento independente para o dependente da $\sigma'(f)$. Quanto maior o valor $\sigma'(f)$ da amostra menor será a quantidade de obstáculos (barreira de potencial) pelos quais os portadores de carga terão que saltar ao longo do percurso médio no interior do compósito condutor.

Figura 16: Análise da condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência do campo elétrico ac para a amostra do compósito condutor RC-PANiHC.

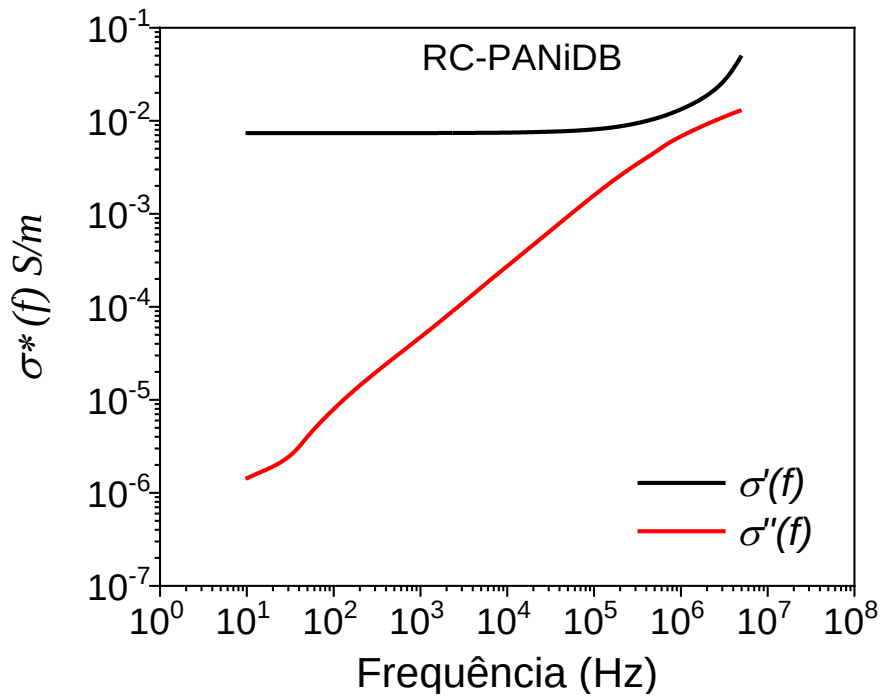


Fonte: *Próprio autor.*

Como o percurso médio apresenta menor resistência sobre a fase PANi, o tempo de resposta do portador de carga em relação ao campo elétrico ac, também será maior. No entanto, quando se compara RC-PANiHC e RC-PANiDB, tanto o valor de f_{max} quanto da $\sigma'(f)$ há diferenças. Por exemplo, o valor da f_{max} para RC-PANiHC ocorre em aproximadamente 10^4 Hz, enquanto para a amostra RC-PANiDB esse valor se desloca para 10^6 Hz. O valor da $\sigma'(f)$ para as amostras também apresenta um ligeira diferença, em baixa frequência (10 Hz), ou seja, o valor da $\sigma'(f)$ da amostra RC-PANiHC foi igual a $9,5 \times 10^{-4}$ S/m e para amostra da amostra RC-PANiDB foi $7,2 \times 10^{-3}$ S/m. Esse ligeira diferença na condutividade de ambas as amostras pode estar relacionado da desdopagem da amostra da amostra RC-PANiHC durante o processo de lavagem e centrifugação após a polimerização da PANi sobre o RC. O valor da

$\sigma'(f)$ para as amostras RC-PANiHC e RC-PANiDB foram três e quatro ordens de grandeza superior, respectivamente, ao RC puro.

Figura 17: Análise da condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência do campo elétrico ac para a amostra do compósito condutor RC-PANiDB.

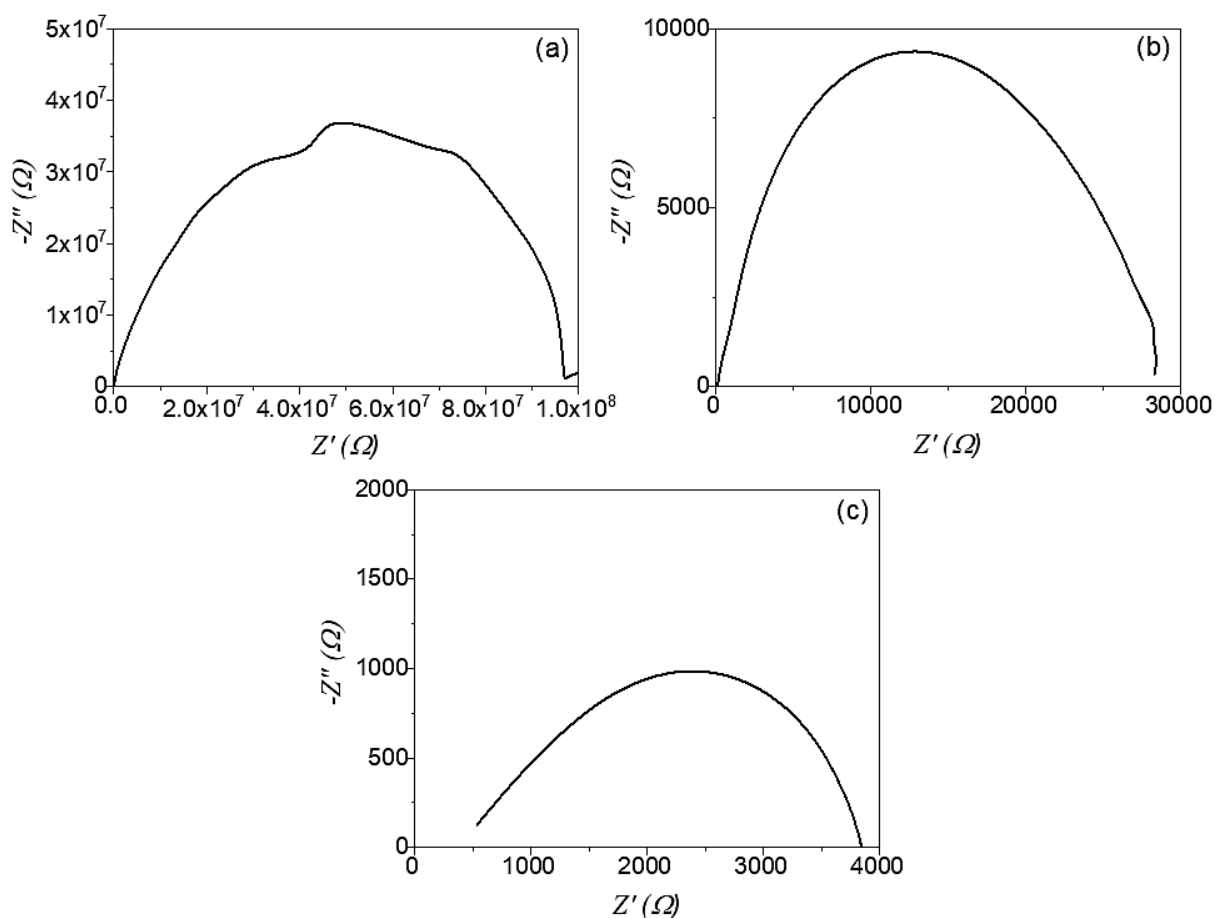


Fonte: *Próprio autor.*

Nas Figuras 16 e 17 também é possível observar e analisar o comportamento da $\sigma''(f)$ em função da frequência para as amostras de RC-PANiHC e RC-PANiDB, respectivamente. De forma semelhante ao comportamento da $\sigma''(f)$ apresentado pela amostra RC, os compósitos condutores RC-PANiHC e RC-PANiDB também apresentam comportamento dependente da frequência para toda faixa estudada. Tal comportamento se deve ao fato da perda elétrica apresentado pelas amostras decorrente ao maior número de portadores de carga que deixam de acompanhar a inversão do campo elétrico ac à medida que frequência aumenta.

Já na Figura 18 é apresentado o diagrama de Nysquist, que é gráfico da parte imaginária ($Z''(f)$) em função da parte real ($Z'(f)$) do complexo de impedância elétrica ($Z^*(f)$). Como pode ser observado, todas amostras (RC, RC-PANiHC e RC-PANiDB) apresentaram um semicírculo quase perfeito e isso se deve a heterogeneidade do sistema. Este comportamento sugere claramente o efeito de *bulk* presente nas amostras (a condutividade das fases e o efeito de interfaces entre as fases presentes nas amostras) devido à combinação paralela de resistência e capacitância de *bulk* (MOHARANA et al., 2017; REBEQUE et al., 2019b). A diminuição do arco do semicírculo das amostras dos compósitos condutores RC-PANiHC e RC-PANiDB em relação a amostra RC, demonstra um aumento na condutividade bem como em seu mecanismo de condução nessas amostras (FREIRE FILHO et al., 2023; MOHARANA et al., 2017).

Figura 18: Diagrama de Nyquist para amostras (a) resíduo de couro puro e para os compósitos condutores (b) RC-PANiHC e (c) RC-PANiDB.

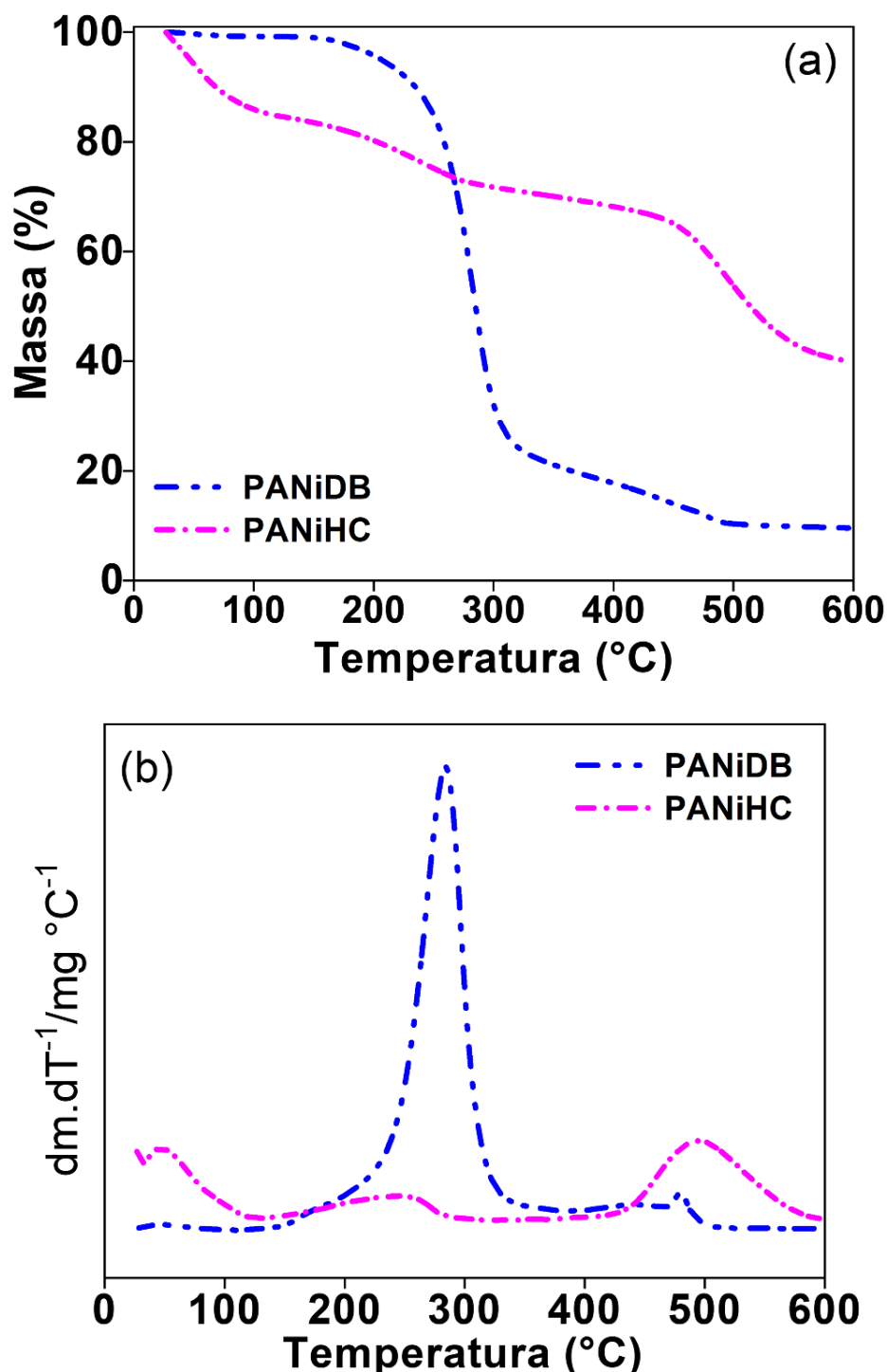


Fonte: *Próprio autor.*

5.5. Análises Térmica

Foi investigado o efeito do recobrimento PANI nas propriedades térmicas do RC. Pelas análises termogravimétricas apresentadas nas Figuras 19(a) e 19(b) é possível observar os eventos de perda de massa da PANi e dos seus componentes individuais.

Figura 19: Análise termogravimétrica das amostras PANIDB e PANIHC. (a) TG e (b) DTG.



Fonte: *Próprio autor.*

As amostras de PANI(DBSA) e PANI(HCl) apresentam três processos de perda de massa, porém em diferentes faixas de temperatura, como observado nas

Figuras 19(a) e 19(b). Para a amostra PANI(HCl) são observados três eventos de perda de massa. O primeiro, abaixo da temperatura de 100 °C é atribuído a perda de água e pequenas moléculas (16%). O segundo evento, ocorre entre 150-300 °C é decorrente da evaporação do dopante (HCl), com perda de massa em torno de 12,6% (RANNOU; NECHTSCHIEIN, 1997; TRAORE et al., 1991). O último evento está relacionado com decomposição estrutural da PANIHC entre a faixa de temperatura 350-550 °C (pico em 490 °C), a perda de massa nesse evento é de aproximadamente 27% (CHEN; LIN; WU, 2009). O resíduo final em 600°C da PANIHC foi de aproximadamente 41% em massa.

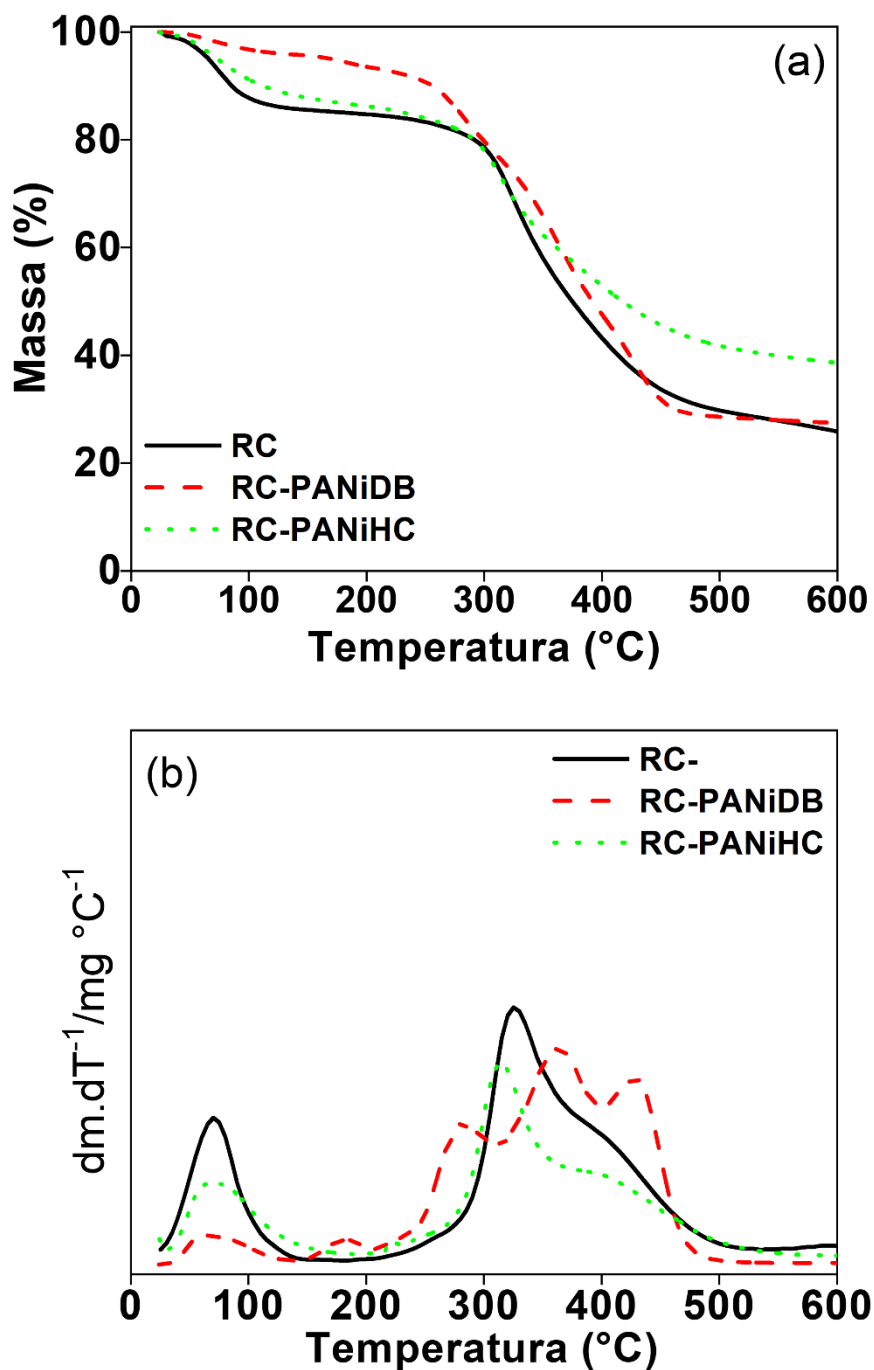
Para a PANIDB também pode ser observado três eventos de decomposição como observado nas Figuras 19(a) e 19(b). O primeiro evento ocorre no intervalo de 25-100 °C decorrente da evaporação de água, apresentando perda de massa em torno de 1%. A perda de massa principal ocorre entre a faixa de temperatura de 190-310 °C e com pico bem definido em 284 °C (como observado na curva DTG da PANIDB) e é decorrente da degradação PANI e evaporação do DBSA na amostra, a perda de massa decorrente a esse evento foi de aproximadamente 73%. Este comportamento também tem sido observado nas análises de TG e DTG das amostras de PANI(DBSA) estudadas pelos autores Han *et al.* (2005) e Lu *et al.* (2002). O pico em 480 °C está relacionado com a degradação estrutural da PANIDB que se degradaram em mais altas temperaturas, ou seja, moléculas mais isoladas que precisaram maior quantidade de energia para se decompor. A perda de massa no intervalo de 320-500 °C foi de aproximadamente 13% e resíduo final foi de 14% em 600 °C.

A curva TG/DTG da amostra de RC está apresentada na Figura 20(a) e 20(b). Nota-se que os eventos de degradação térmica desse material ocorrem em três

eventos, o primeiro acontece entre 30 e 150 °C, com perda de massa de 16% atribuído a remoção de água presente na estrutura do RC, em particular no colágeno. O segundo estágio, com perda de massa de 42% entre 200 e 450 °C, ocorre a degradação do colágeno e as demais estruturas presentes no couro que são formadas durante o processo de curtimento (SANTOS et al., 2015). Já o terceiro evento ocorre entre a faixa de temperatura de 500 e 600° C e pode estar relacionado com a degradação de material com maior estabilidade térmica que não degradou no segundo estágio, com perda de massa de 8%. O resíduo final foi de aproximadamente 18% atribuídos a materiais inorgânicos contidos na amostra, como óxido cromo e outros produtos utilizados no processo de curtimento.

Para as amostras dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC pode ser observado tanto os eventos decomposição da PANI quanto do RC (Figuras 20(a) e 20(b)). Pode ser observado que o recobrimento do RC com a PANI, independente do meio ácido, tem melhorado a estabilidade térmica do RC. Isso porque a PANI sobre a superfície do RC pode atuar como uma barreira protetora evitando a degradação do colágeno que forma a pele animal. No entanto, observa-se que amostras RC-PANIDB apresentou estabilidade térmica ligeiramente melhor do que da amostra RC-PANIHC. Tal comportamento pode estar relacionado a duas hipóteses, a primeira com o ácido utilizado durante a polimerização *in situ* – DBSA é um ácido mais fraco do que HCl 1M que podem degradar o colágeno da pele animal; segundo, o recobrimento do couro pela PANI em DBSA pode ocorrer de forma mais eficiente, isso porque as moléculas de PANIDB são maiores do que PANIHC (SILVA et al., 2012). O resíduo final em 600 °C das amostras RC-PANIDB e RC-PANIHC foram aproximadamente 30 e 40%, respectivamente.

Figura 20: Análise termogravimétrica das amostras dos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC e do RC puro. (a) TG e (b) DTG.



Fonte: *Próprio autor.*

6. CONCLUSÃO

Compósitos condutores usando resíduo de couro recobertos por PANI foram obtidos via polimerização *in situ* usando dois meios ácidos DBSA e HCl através de uma rota de síntese simples e baixo custo.

Análises de MEV revelaram que houve o recobrimento do resíduo de RC por meio da PANI nos dois diferentes meios ácidos. A superfície das fibras do RC que tinha aparência lisa se tornou rugosa após o recobrimento com PANI. Por meio da análise de UV-VIS foi possível constatar que a PANI recobrindo o resíduo RC encontra-se em estado oxidado sal esmeraldina. As análises de FTIR confirmaram a presença das bandas de absorção tanto RC quanto PANI nas amostras RC-PANIDB e RC-PANIHC.

A condutividade elétrica dc do RC teve aumento de 4 ordens de grandeza após seu recobrimento com PANI, o que demonstra a efetividade do processo de polimerização *in situ*. As análises de impedância elétricas revelaram que a $\sigma'(f)$ apresenta duas regiões bem definidas, uma dependente da frequência e a outra não. Tal comportamento é característico desordenados. Devido a uma pequena desdopagem da PANI no compósito RC-PANIHC, a sua $\sigma'(f)$ foi uma ordem de grandeza menor do que amostra RC-PANIDB, porém três ordens superior ao RC puro. Por meio do diagrama de Nyquist, todas as amostras apresentaram um semicírculo quase perfeito demonstrando heterogeneidade entre as fases, porém a amostra RC-PANIDB apresentou menor semicírculo devido ao fato de ser mais condutora.

Por fim, devido as excelentes propriedades apresentadas pelos compósitos condutores RC-PANIDB e RC-PANIHC abre a possibilidade de sua aplicação como agente de reforço de matriz polimérica visando melhorar suas propriedades

mecânicas e elétricas de materiais compósito. Além disso devido as suas excelentes propriedades elétricas decorrente da presença da PANI recobrindo o RC, esses novos materiais compósitos condutores podem ser utilizados como sensor eletroquímico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGREBI, F.; GHORBEL, N.; LADHAR, A.; BRESSON, S.; KALLEL, A. Enhanced dielectric properties induced by loading cellulosic nanowhiskers in natural rubber : Modeling and analysis of electrode polarization. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 200, p. 155–163, 2017.
- ALLOMA S. GOSDAG, J. K. M. dos S.; JUNIOR, J. P. T. TRANSFORMAÇÃO DE RESÍDUO DO COURO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTES. [s. l.], p. 1–19, 2018.
- ARAÚJO, O. A.; BOTTER JÚNIOR, W.; CARVALHO, J. F.; VERDE, E. L. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 754–756, 2003.
- BEYGISANGCHIN, M.; ABDUL RASHID, S.; SHAFIE, S.; SADROLHOSSEINI, A. R.; LIM, H. N. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 2003, 2021.
- BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.
- CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: An introduction (2nd edition). **Materials & Design**, [s. l.], 1991.
- CASADO, U. M.; QUINTANILLA, R. M.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Composite films based on shape memory polyurethanes and nanostructured polyaniline or cellulose-polyaniline particles. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 162, n. 17–18, p. 1654–1664, 2012.
- CAVALCANTE, D. G. S. M. S. M.; GOMES, A. S.; DOS REIS, E. A. P.; DANNA, C. S.; KERCHE-SILVA, L. E.; YOSHIHARA, E.; JOB, A. E.; AP, E.; DANNA, C. S.; SILVA, L. E. K.; YOSHIHARA, E.; JOB, A. E. In vitro cytotoxicity and genotoxicity of composite mixtures of natural rubber and leather residues used for textile applications. **Toxicology and Industrial Health**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 478–486, 2017.
- CENA, C. R.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A. Layer-by-layer thin films of polyaniline alternated with natural rubber and their potential application as a chemical sensor. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 24, n. 1, 2016.
- CHEN, E.-C.; LIN, Y.-W.; WU, T.-M. Fabrication, morphology and thermal degradation behaviors of conductive polyaniline coated monodispersed polystyrene particles. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 94, n. 4, p. 550–557, 2009.
- CHEN, J.; LIU, J.; THUNDAT, T.; ZENG, H. Polypyrrole-Doped Conductive Supramolecular Elastomer with Stretchability, Rapid Self-Healing, and Adhesive Property for Flexible Electronic Sensors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], 2019.

CHEN, J.; WANG, L.; GUI, X.; LIN, Z.; KE, X.; HAO, F.; LI, Y.; JIANG, Y.; WU, Y.; SHI, X.; CHEN, L. Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites. **Carbon**, [s. l.], v. 114, p. 1–7, 2017.

COVINGTON, A. D.; WISE, W. R. Current trends in leather science. **Journal of Leather Science and Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 28, 2020.

DA SILVA, M. J. M. J.; SANCHES, A. O. A. O.; MALMONGE, L. F. L. F.; MALMONGE, J. A. J. A. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-Dbpa composite. **Materials Research**, [s. l.], v. 17, n. suppl 1, p. 59–63, 2014.

DE AZEVEDO, C. G.; DOS SANTOS, R. J.; HIRANOBE, C. T.; ZANETTE, A. F.; JOB, A. E.; SILVA, M. J. The invasive *Egeria densa* macrophyte and its potential as a new renewable energy source: A study of degradation kinetics and thermodynamic parameters. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 856, p. 158979, 2023.

DESSIMON, D.; CHIKÁ, L.; SANTOS, L. M. Dos; EINLOFT, S.; MORISSO, F.; OLIVEIRA, C. T.; SCHEFFELS, L. F.; KUNST, S. R.; AQUIM, P. M. De; CARONE, C. L. P. Microcompósitos de poliuretano contendo resíduo wet blue da indústria coureira, por polimerização in situ. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, [s. l.], v. 17, n. 4, 2020.

EGBO, M. K. A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, [s. l.], v. 33, n. 8, p. 557–568, 2021.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. De; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. De. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, [s. l.], v. 11, p. 13–18, 2000.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. **Journal of Cultural Heritage**, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 499–508, 2013.

FREIRE FILHO, F. C. M.; SANTOS, J. A.; SANCHES, A. O.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; SILVA, M. J. Dielectric, electric, and piezoelectric properties of three-phase piezoelectric composite based on castor-oil polyurethane, lead zirconate titanate particles and multiwall carbon nanotubes. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 140, n. 9, 2023.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 4, 2002.

GONG, Y.; LIU, X.; HUANG, L.; CHEN, W. Stabilization of chromium: An alternative to make safe leathers. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 179, n. 1–3, p. 540–544, 2010.

GUO, Z.; LIAO, N.; ZHANG, M.; XUE, W. Theoretical approach to evaluate graphene/PANI composite as highly selective ammonia sensor. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 453, p. 336–340, 2018.

HAN, J.; LU, K.; YUE, Y.; MEI, C.; HUANG, C.; WU, Q.; XU, X. Nanocellulose-templated assembly of polyaniline in natural rubber-based hybrid elastomers toward flexible electronic conductors. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], 2019.

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**, [s. l.], v. 126, n. 1, p. 53–60, 2002.

HAREA, E.; STOČEK, R.; STOROZHUK, L.; SEMENTSOV, Y.; KARTEL, N. Study of tribological properties of natural rubber containing carbon nanotubes and carbon black as hybrid fillers. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, [s. l.], 2019.

HSISSOU, R.; SEGHIRI, R.; BENZEKRI, Z.; HILALI, M.; RAFIK, M.; ELHARFI, A. Polymer composite materials: A comprehensive review. **Composite Structures**, [s. l.], v. 262, p. 113640, 2021.

HU, W.; CHEN, S.; YANG, Z.; LIU, L.; WANG, H. Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 115, n. 26, p. 8453–8457, 2011.

JOSEPH, S.; AMBONE, T. S.; SALVEKAR, A. V.; JAISANKAR, S. N.; SARAVANAN, P.; DEENADAYALAN, E. Processing and characterization of waste leather based polycaprolactone biocomposites. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 38, n. 12, p. 2889–2897, 2017.

K, N.; ROUT, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 5659–5697, 2021. a.

K, N.; ROUT, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 10, p. 5659–5697, 2021. b.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 277–324, 1998.

KHAN, D. A.; MUSHTAQ, S.; KHAN, F. A.; KHAN, M. Q. A. Toxic effects of chromium on tannery workers at Sialkot (Pakistan). **Toxicology and Industrial Health**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 209–215, 2013.

KUMAR, P. A.; CHAKRABORTY, S.; RAY, M. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 141, n. 1–3, p. 130–140, 2008.

LASKA, J. Conformations of polyaniline in polymer blends. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 701, n. 1–3, p. 13–18, 2004.

LIU, C.; SERGEICHEV, I.; AKHATOV, I.; LAFDI, K. CNT and polyaniline based sensors for the detection of acid penetration in polymer composite. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 159, p. 111–118, 2018. a.

LIU, C.; SERGEICHEV, I.; AKHATOV, I.; LAFDI, K. CNT and polyaniline based sensors for the detection of acid penetration in polymer composite. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 159, p. 111–118, 2018. b.

LU, X.; NG, H. Y.; XU, J.; HE, C. Electrical conductivity of polyaniline–dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 128, n. 2, p. 167–178, 2002.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 18, n. 1–3, p. 285–290, 1987.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis. Em: SOLID STATE IONICS 2005, **Anais...** [s.l: s.n.]

MALIK, R.; ZHANG, L.; MCCONNELL, C.; SCHOTT, M.; HSIEH, Y.-Y.; NOGA, R.; ALVAREZ, N. T.; SHANOV, V. Three-dimensional, free-standing polyaniline/carbon nanotube composite-based electrode for high-performance supercapacitors. **Carbon**, [s. l.], v. 116, 2017.

MANJUNATHA, S.; MACHAPPA, T.; RAVIKIRAN, Y. T.; CHETHAN, B.; SUNILKUMAR, A. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 561, p. 170–178, 2019. a.

MANJUNATHA, S.; MACHAPPA, T.; RAVIKIRAN, Y. T.; CHETHAN, B.; SUNILKUMAR, A. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 561, p. 170–178, 2019. b.

MARINS, J. A.; SOARES, B. G.; FRAGA, M.; MÜLLER, D.; BARRA, G. M. O. Self-supported bacterial cellulose polyaniline conducting membrane as electromagnetic interference shielding material: Effect of the oxidizing agent. **Cellulose**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1409–1418, 2014.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores . **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

MENDA, M. Tratamento químico de couros e peles. **Conselho Regional de Química - IV Região**, [s. l.], p. 4–8, 2012.

MILIKIĆ, J.; STAMENOVIĆ, U.; VODNIK, V.; AHRENKIEL, S. P.; ŠLJUKIĆ, B. Gold nanorod-polyaniline composites: Synthesis and evaluation as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 328, p. 135115, 2019.

MO, Z.; ZHAO, Z.; CHEN, H.; NIU, G.; SHI, H. Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 75, n. 4, p. 660–664, 2009.

MOHARANA, S.; MISHRA, M. K.; BEHERA, B.; MAHALING, R. N. Enhanced dielectric properties of polyethylene glycol (PEG) modified BaTiO₃ (BT)-poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composites. **Polymer Science - Series A**, [s. l.], v. 59, n. 3, p. 405–415, 2017.

NAIM, N. M.; ABDULLAH, H.; HAMID, A. A. Influence of Ag and Pd Contents on the Properties of PANI–Ag–Pd Nanocomposite Thin Films and Its Performance as Electrochemical Sensor for E. coli Detection. **Electronic Materials Letters**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 70–79, 2019.

NEMADE, K.; DUDHE, P.; TEKADE, P. Enhancement of photovoltaic performance of polyaniline/graphene composite-based dye-sensitized solar cells by adding TiO₂ nanoparticles. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 83, p. 99–106, 2018.

NEPOMUCENO, N. C.; SEIXAS, A. A. A.; MEDEIROS, E. S.; MÉLO, T. J. A. Evaluation of conductivity of nanostructured polyaniline/cellulose nanocrystals (PANI/CNC) obtained via in situ polymerization. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], p. 122372, 2021. a.

NEPOMUCENO, N. C.; SEIXAS, A. A. A.; MEDEIROS, E. S.; MÉLO, T. J. A. Evaluation of conductivity of nanostructured polyaniline/cellulose nanocrystals (PANI/CNC) obtained via in situ polymerization. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], p. 122372, 2021. b.

NOGUEIRA, F. G. E.; DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A.; BASTOS, A. R. R.; LOPES, J. H.; DE CARVALHO, J. G. Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather waste (collagen): A new NcollagenPK-fertilizer with slow liberation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 176, n. 1–3, p. 374–380, 2010.

NOGUEIRA, G. E. S.; DA SILVA, K. H.; SACZK, A. A.; RIBEIRO, A. G. C. A GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR CURTUMES E ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO E REÚSO. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 51, 2018.

PAN, T.; ZHANG, Y.; WANG, C.; GAO, H.; WEN, B.; YAO, B. Mulberry-like polyaniline-based flexible composite fabrics with effective electromagnetic shielding capability. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 188, p. 107991, 2020. a.

PAN, T.; ZHANG, Y.; WANG, C.; GAO, H.; WEN, B.; YAO, B. Mulberry-like polyaniline-based flexible composite fabrics with effective electromagnetic shielding capability. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 188, p. 107991, 2020. b.

PUI, A.; FLORESCU, M. S.; MELNICIUC PUICĂ, N.; FLORESCU, M. **FTIR spectroscopy for the analysis of vegetable tanned ancient leather** **European Journal of Science and Theology**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/242147496>>.

RAKSAKSRI, L.; PHUNPENG, V. Leather-like composite materials prepared from natural rubber and two leather wastes: Wet blue leather and finished leather. **Journal of Elastomers & Plastics**, [s. l.], v. 54, n. 8, p. 1254–1276, 2022.

RANNOU, P.; NECHTSCHIEIN, M. Aging studies on polyaniline : conductivity and thermal stability. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 84, n. 1–3, p. 755–756, 1997.

REBEQUE, P. V.; SILVA, M. J.; CENA, C. R.; NAGASHIMA, H. N.; MALMONGE, J. A.; KANDA, D. H. F. Analysis of the electrical conduction in percolative

nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 7–15, 2019. a.

REBEQUE, P. V.; SILVA, M. J.; CENA, C. R.; NAGASHIMA, H. N.; MALMONGE, J. A.; KANDA, D. H. F. Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 7–15, 2019. b. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.24588>>

RHODES, S. M. Electrically conductive polymer composites. [s. l.], n. December, p. 1–250, 2007.

RIBEIRO, D. V.; YUAN, S. Y.; MORELLI, M. R. Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento Portland. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 979–983, 2011.

ROSA, M.; JAHNO, V. D.; AQUIM, P. M. De. VALORIZAÇÃO DOS PRODUTOS ORIUNDOS DO RESÍDUO DE COURO WET-BLUE HIDROLISADO. **Revista Tecnologia e Tendências**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 90, 2020. a.

ROSA, M.; JAHNO, V. D.; AQUIM, P. M. De. VALORIZAÇÃO DOS PRODUTOS ORIUNDOS DO RESÍDUO DE COURO WET-BLUE HIDROLISADO. **Revista Tecnologia e Tendências**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 90, 2020. b.

SANTOS, A. M. M. M.; CORREA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. Panorama do setor de couro no Brasil. **BNDES Setorial**, [s. l.], v. 16, p. 57–84, 2002.

SANTOS, R. J. Dos. **Obtenção de Compósitos de Borracha Natural com Resíduo Industrial de Couro Reticulados com Diferentes Peróxidos**. 2014. [s. l.], 2014.

SANTOS, R. J.; AGOSTINI, D. L. S.; CABRERA, F. C.; BUDEMBERG, E. R.; JOB, A. E. Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 36, n. 12, 2015.

SANTOS, R. J.; HIRANOBE, C. T.; DOGNANI, G.; SILVA, M. J.; PAIM, L. L.; CABRERA, F. C.; TORRES, G. B.; JOB, A. E. Using the Lorenz–Park, Mooney–Rivlin, and dynamic mechanical analysis relationship on natural rubber/leather shavings composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], p. 51880, 2021.

SHA, R.; KOMORI, K.; BADHULIKA, S. Graphene–Polyaniline composite based ultra-sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic detection of urea. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 233, p. 44–51, 2017.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene. **J.C.S. Chem. Comm**, [s. l.], p. 578–580, 1977.

SILVA, M. J.; CENA, C. R.; SANCHES, A. O.; MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, J. A. DBSA to improve the compatibility, solubility, and infusibility of cellulose nanowhiskers modified by polyaniline in reinforcing a natural rubber-based

nanocomposite. **Polymer Bulletin**, [s. l.], n. 0123456789, 2018. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00289-018-2556-y>>

SILVA, M. J.; CENA, C. R.; SANCHES, A. O.; MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, J. A. DBSA to improve the compatibility, solubility, and infusibility of cellulose nanowhiskers modified by polyaniline in reinforcing a natural rubber-based nanocomposite. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 76, n. 7, 2019. a.

SILVA, M. J.; CENA, C. R.; SANCHES, A. O.; MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, J. A. DBSA to improve the compatibility, solubility, and infusibility of cellulose nanowhiskers modified by polyaniline in reinforcing a natural rubber-based nanocomposite. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 76, n. 7, 2019. b.

SILVA, M. J.; REBEQUE, P. V.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, A.; NAGASHIMA, H. N.; HIROE, D.; KANDA, F. Influence of temperature on the electrical properties of conductive polymer composites. **SPE Plastics Research Online**, [s. l.], p. 1–3, 2017.

SILVA, M. J.; SANCHES, A. O.; CENA, C. R.; NAGASHIMA, H. N.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A. Study of the electrical conduction process in natural rubber-based conductive nanocomposites filled with cellulose nanowhiskers coated by polyaniline. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 1519–1529, 2020.

SILVA, M. J.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, L. F.; MEDEIROS, E. S.; ROSA, M. F.; MCMAHAN, C. M.; MALMONGE, J. A. Conductive nanocomposites based on cellulose nanofibrils coated with polyaniline-DBSA via in situ polymerization. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 319, n. 1, 2012.

SILVA, M. J.; SANCHES, A. O.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; MCMAHAN, C. M.; MALMONGE, J. A. Nanocomposites of natural rubber and polyaniline-modified cellulose nanofibrils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 117, n. 1, 2014.

SIVARAM, N. M.; BARIK, D. Toxic Waste From Leather Industries. Em: **Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation**. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 55–67.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 35, n. 12, p. 1420–1481, 2010.

SUMDANI, M. G.; ISLAM, M. R.; YAHAYA, A. N. A.; SAFIE, S. I. Recent advancements in synthesis, properties, and applications of conductive polymers for electrochemical energy storage devices: A review. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 62, n. 2, p. 269–303, 2022.

SUWALSKY, M.; CASTRO, R.; VILLENA, F.; SOTOMAYOR, C. P. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [s. l.], v. 102, n. 4, p. 842–849, 2008.

TRAORE, M. K.; STEVENSON, W. T. K.; MCCORMICK, B. J.; DOREY, R. C.; WEN, S.; MEYERS, D. Thermal analysis of polyaniline Part I. Thermal degradation of HCl-doped emeraldine base. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 137–153, 1991.

WANG, T.; JIA, G.; ZHANG, J.; MA, Y.; FENG, W.; LIU, L.; ZHANG, N.; YAN, L.; WANG, X.; ZHANG, X.; LIU, Z.; DU, X.; ZHEN, S. Renal impairment caused by chronic occupational chromate exposure. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, [s. l.], v. 84, n. 4, p. 393–401, 2011.

WIONCZYK, B.; CIERPISZEWSKI, R.; MÓL, A.; PROCHASKA, K. Studies on the kinetics and equilibrium of the solvent extraction of chromium(III) from alkaline aqueous solutions of different composition in the system with Aliquat 336. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 198, p. 257–268, 2011.