



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Obtenção e caracterização de nanocompósitos de
borracha natural reforçada com nanofibras de
celulose recobertas com polianilina**

MICHAEL JONES DA SILVA

Ilha Solteira – SP
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Obtenção e caracterização de nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanofibras de celulose recobertas com polianilina

MICHAEL JONES DA SILVA
Orientado

Prof. Dr. José Antonio Malmonge
Orientador

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

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

- S586o Silva, Michael Jones da.
Obtenção e caracterização de nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanofibras de celulose recobertas com polianilina / Michael Jones da Silva. – Ilha Solteira: [s.n.], 2013.
168 f. : il.
- Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2013
- Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia
1. Borracha 2. Borracha natural. 3. Celulose. 4. Nanowhisker. 5. Polianilina.
6. Nanocompósitos.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Obtenção e caracterização de nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanofibra de celulose recobertos com polianilina

AUTOR: MICHAEL JONES DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

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

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS

Dpartamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal Da Paraíba

Profa. Dra. MARIA ALICE MARTINS

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria - São Carlos

Prof. Dr. ALDO ELOÍZO JOB

Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente

Data da realização: 05 de setembro de 2013.

Dedico esse trabalho:

À Deus, que se fez presente em todos os momentos de minha vida me conduzindo e iluminando meu caminho pelas sombras, incertezas e escuridão.

Aos meus queridos pais que tanto amo, Sergio e Cleusa, que me educaram com sacrifício e dificuldades, mas acima de tudo com honestidade, força e muita luta.

Ao meu irmão Regian e minha irmã Pamela, que sempre me apoiarão nessa caminhada.

À Di meu amor, minha namorada, companheira e amiga. Poucas são as palavras para dizer o quanto te amo e te admiro. Obrigado por fazer parte da minha vida e dos meus Sonhos.

Utopia

Das muitas coisas
Do meu tempo de criança
Guardo vivo na lembrança
O aconchego de meu lar
No fim da tarde
Quando tudo se aquietava
A família se ajeitava
Lá no alpendre a conversar

Meus pais não tinham
Nem escola, nem dinheiro
Todo dia, o ano inteiro
Trabalhavam sem parar
Faltava tudo
Mas a gente nem ligava
O importante não faltava
Seu sorriso, seu olhar

Eu tantas vezes
Vi meu pai chegar cansado
Mas aquilo era sagrado
Um por um ele afagava
E perguntava
Quem fizera estrepolia
E mamãe nos defendia
Tudo aos poucos se ajeitava

O sol se punha
A viola alguém trazia
Todo mundo então pedia
Pro papai cantar com a gente
Desafinado
Meio rouco e voz cansada
Ele cantava mil toadas
Seu olhar ao sol poente

Passou o tempo
Hoje eu vejo a maravilha
De se ter uma família
Quanto muitos não a tem
Agora falam
Do desquite ou do divórcio
O amor virou consórcio
Compromisso de ninguém

E há tantos filhos
Que bem mais do que um palácio
Gostariam de um abraço
E do carinho entre seus pais
Se os pais amassem
O divórcio não viria
Chamam a isso de utopia
Eu a isso chamo paz

Padre Zezinho

A educação é forma mais democrática e eficiente de levar o sucesso a um maior número de pessoas, independente do nível social, da cor, do sexo e da raça.

AGRADECIMENTOS

Longos foram os anos da minha formação na Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP, e durante todo esse tempo fui aprendendo, a cada dia mais, com as pessoas que aqui encontrei. Não tenho palavras para expressar minha gratidão aos amigos e professores que contribuíram de forma direta ou indireta na realização desse Sonho; Em especial ao Prof. José Antônio Malmonge, pela valiosa orientação, paciência, dedicação e, principalmente, pela amizade, não medindo esforços para me proporcionar a oportunidade de adquirir novos conhecimentos.

Agradeço aos Professores Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima, Dr. Luis F. Malmonge e a Prof^a. Dra Darcy Hiroe Fujii Kanda, pelas valiosas sugestões para desenvolvido desse trabalho e pela paciência, dedicação, apoio e amizade. Meu respeito, gratidão e admiração.

Aos Professores Dr. Aldo Eloizo Job, Dr. Eliton Souto De Medeiros e Dra. Maria Alice Martins por aceitarem participar de minha banca de defesa e pelas sugestões de grande importância para o trabalho.

Aos todos os professores do DFQ, que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento como pessoa e profissional. Em especial aos professores: Claudio Luiz Carvalho, Edinilton M. Cavalcante, Fauze Ahmad Aouada, Fernando R. de Paula, Hermes A. de Aquino, Marcia R. M. Aouada, Walter K. Sakamoto.

A Solange e o Tiago funcionários da secretária do DFQ, pela atenção e serviços prestados.

Aos técnicos de laboratório, Gilberto, Mário, Erlon e Levi, pela amizade e serviços prestados.

Às secretárias e funcionários da seção de Pós-Graduação de Ilha Solteira: Onilda de Oliveira Akasaki, Ailton dos Reis, Márcia Regina Nagamachi Chaves, Rafael Sordi da Silva e Graciele Perez Viegas Nizo pela atenção fornecida em todas as ocasiões necessárias.

Aos servidores administrativos da biblioteca pelo atendimento e atenção.

Aos colegas e amigos da pós-graduação e graduação da Feis: Alex, Alexandre, Anderson Maurity, Anderson Justo, Ariane, Bacus, Banarji Behera, Daniela, Diego, Eduardo, Elvis, Eneias, Élton José, Fabio Alencar, Felipe, Fernanda, Gabriel, Glauco, Gilberto, Gisele, Guilherme Torsoni, Isaac, Lincon, Luis, Loanda, Marcio, Moises, Nair, Niléia, Paulo R., Paulo (*bob*), Rafael (Alemão), Regiane, Robson, Rodolfo, Tais, Tayla, Vivian, William pela feliz convivência e companheirismo no decorrer do curso.

Aos amigos (as) que aqui conquistei e tanto admiro: Angelo R. F. Pipi, Claudião, Cirço, Diego (biro), Edna, Fabrícia Lunas, Francine Bettio, Gilberto Fuzari, Giovana Salmazo, Alaison (*Lalo*), Leandro (GPP), Leili, Lilian Cardoso, Maira, Max, Moshen, Priscila, Salmo Sidel, Silvia (GPP), Suelino Gabriel, Reginaldo Naves, Renan Maciel, Ricardo Santim pelos os momentos de felicidade e alegria.

Aos amigos de Araraquara: Anderson (Pesadelo), Cibele, Dani, Eurípedes, Gisane, Guilhermina, Pedro, Vinicius, Tarek.

Aos amigos de republica: João Borges e Daniel.

Ao GOU (Grupo de Oração Universitário) e ao GPP (Grupo de Partilha dos Profissionais do Reino) que tem me apresentado um Deus maravilhoso que eu ainda não conhecia.

A família da minha noiva; Dona Maria, Edicarlos e Edevaldo.

Aos queridos amigos que ficaram em Álvares Florence (gapira), Simonsen e Votuporanga. Em especial, Cezar, Del, Denise, Edson C., Edson Lima, Eliamara, Érica, Genivaldo, Ivan C., Kelly, Luciane, Lucimara, Márcia R., Michele S., Nilton, Paula, Renato, Rita, Curtão.

Aos meus amados familiares que, mesmo à distância, contribuíram para o sucesso aqui conquistado.

Agradeço ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudo e reserva técnica para realização desse trabalho.

Enfim agradeço a PPGCM, PROAP e ao DFQ pelo apoio financeiro.

RESUMO

Nanowhiskers de celulose (CNF) foram obtidas de microfibras de algodão comercial (MFC) por meio de hidrólise ácida e recobertas com polianilina (PANI) via polimerização “*in situ*”, visando a obtenção de amostras condutoras (CNF-PANI). Nanocompósitos de Borracha Natural (BN) com nanowhiskers (nanofibras) recobertos e não recoberto com PANI também foram obtidos em diferentes proporções em massa, pelo método *casting*/evaporação, nas proporções em massa 97/03, 95/05, 93/07 e 90/10. Os nanocompósitos foram caracterizados utilizando as técnicas de espectroscopia UV-Vis-NIR, FTIR, DSC, TG/DTG, difratometria de raios-X, MEV-FEG, ensaios de mecânicos em tração e medidas elétricas *dc* e *ac*. Pelas análises elétricas as amostras de CNF-PANI, alcançaram condutividade da ordem de 10^{-1} S/cm independente do ácido dopante utilizado (DBSA ou HCl). As CNF-PANI também apresentaram estabilidade térmica maior do que as CNF não recobertas, pois a PANI atua como uma barreira protegendo as CNF. Nas análises de TG/DTG foi observado que a estabilidade térmica dos nanocompósitos de BN/CNF e BN/CNF-PANI apresentaram comportamento semelhantes ao da BN. A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos foi similar ao da BN (-63 °C) não sofrendo mudança com a introdução de CNF e de CNF-PANI. A introdução de CNF e CNF-PANI impactaram positivamente nas propriedades mecânicas da BN devido ao fenômeno de percolação mecânica dos nanowhiskers que formam uma rede contínua na matriz de nanopartículas unidas por meio de ligações de hidrogênio. Os nanocompósitos reforçados com CNF (BN/CNF) exibiram maior módulo de Young e resistência mecânica na ruptura, do que os nanocompósitos BN/CNF-PANI. Já as análises elétricas demonstraram que a condutividade elétrica dos nanocompósitos aumentou à medida que o conteúdo de CNF-PANI foi aumentado na matriz. Para a mesma proporção em massa de CNF-PANI, tem sido observado que os nanocompósitos obtidos com a CNF-PANI dopados com DBSA, apresentaram maior valor de condutividade elétrica, alcançando a ordem de 10^{-6} S/cm para 10% em massa de CNF-PANI. Foi desenvolvido um modelo de rede de resistores que simula estrutura e calcula condutividade elétrica alternada do nanocompósito BN/CNF-PANI pela aplicação de uma técnica de matriz de transferência. De acordo com os resultados das simulações, o processo de condução entre dois sítios da BN obedece ao modelo modificado de Dyre (RFEB), enquanto que o processo de condução entre dois sítios da PANI obedece ao modelo modificado de Drude. Por meio do ajuste teórico-experimental pode-se concluir que o processo de condução elétrica ocorre via *hopping* e tunelamento entre estados localizados na PANI, distribuída no volume do nanocompósito. Pelos resultados obtidos os

filmes dos nanocompósitos BN/CNF-PANI tem potencial para ser aplicados como manta anticorrosiva, proteção de descarga eletrostática (ESD), blindagem interferência eletromagnética (EMI), materiais eletroativos e transdutores.

Palavras-chave: Borracha natural. Nanowhiskers de celulose. Polianilina. Nanocompósitos.

ABSTRACT

Cellulose nanowhiskers (CNF) were isolated from cotton microfibrils (MCF) by acid hydrolysis and coated with polyaniline (PANI) by in situ polymerization of aniline onto CNF to produce conductive nanocomposite (CNF-PANI). Nanocomposites of natural rubber (NR) reinforced with CNF and CNF-PANI also were obtained by casting/evaporation method. The samples were characterized by ac and dc electrical conductivity, UV-Vis-NIR and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopies, X-ray diffraction, DSC, TGA/DTG, SEM and strain-stress technique. Electrical conductivity about 10^{-1} S/cm was achieved for the CNF-PANI nanocomposites independent of dopant acids (DBSA or HCl). The nanowhiskers coated with PANI shown to be more thermally stable than the uncoated CNF, because the PANI acts as a barrier protecting the CNF. The NR/CNF and NR/CNF-PANI nanocomposites and neat NR sample showed the same thermal profiles. The glass transition temperature of the NR was not affected by nanowhiskers content. The mechanical properties of natural rubber improved with nanofibrils incorporation. Young's modulus and tensile strength were higher for NR/CNF than the NR/CNF-PANI nanocomposites, probably because the CNF is more hydrophobic than CNF-PANI. The electrical conductivity of natural rubber increased five and seven orders of magnitude for NR with 10 wt% of CNF-PANI(HCl) and CNF-PANI(DBSA) content, respectively. A partial PANI dedoping might be responsible for the low electrical conductivity of the nanocomposites compared to CNF-PANI (HCL and DBSA). A statistical model of a resistor network was developed to simulate the structure and reproduced the ac conductivity of the NR/CNF-PANI nanocomposite by the application of a transfer-matrix technique. According to the simulation results, the conduction process between two sites of the BN obeys the Dyre's model (RFEB), while the conduction process between two sites of PANI obeys the Drude's model. Through the theoretical-experimental setting can be concluded that the electrical conduction process occurs via tunneling and hopping between localized states in PANI, distributed in the volume of the nanocomposite. The resulting NR/CNF-PANI films has potential to be used as anticorrosive, electrostatic discharge (ESD), and electromagnetic interference (EMI) shielding materials, electroactive materials and transducers.

Keywords: Natural rubber. Cellulose nanowhiskers. Polyaniline. Nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	<i>Estruturas químicas dos poli-isopreno na forma trans e cis.</i>	<i>27</i>
Figura 2:	<i>Estrutura química da celulose.....</i>	<i>30</i>
Figura 3:	<i>Arranjo das principais componentes da fibra de celulose.</i>	<i>30</i>
Figura 4:	<i>Arranjo da célula unitária da celulose proposto por Meyer e Misch (1937).</i>	<i>32</i>
Figura 5:	<i>Conversão da celulose nativa em diferentes polimorfos.....</i>	<i>32</i>
Figura 6:	<i>Difratogramas de raios-X dos diferentes polimorfos da celulose.....</i>	<i>33</i>
Figura 7:	<i>Célula unitária (a) triclinica característica da celulose I_{α} e (b) monoclinica característica da celulose I_{β}.</i>	<i>33</i>
Figura 8:	<i>Representação da célula unitária monoclinica e a conformação das moléculas da celulose no arranjo geométrico.....</i>	<i>34</i>
Figura 9:	<i>Estrutura química dos principais polímeros condutores de eletricidades intrínsecas.</i>	<i>35</i>
Figura 10:	<i>Esquema ilustrativo das ligações fortes (σ) e fracas (π) na estrutura do poliacetileno e do polipropileno.</i>	<i>36</i>
Figura 11:	<i>Tabela de condutividade elétrica de diferentes materiais.</i>	<i>37</i>
Figura 12:	<i>Moléculas da Anilina na forma neutra e íon.....</i>	<i>38</i>
Figura 13:	<i>Gráfico da fração molar da porcentagem de íons de anilina em função do pH da solução.</i>	<i>38</i>
Figura 14:	<i>Diferentes fases de oxidação da anilina em diferentes temperaturas e pH.</i>	<i>39</i>
Figura 15:	<i>Exemplo ilustrativo do processo reacional e formação da PANI.</i>	<i>40</i>
Figura 16:	<i>Estrutura da Polianilina.....</i>	<i>41</i>
Figura 17:	<i>Espectro de absorção de UV-Vis-NIR da PANI.....</i>	<i>42</i>
Figura 18:	<i>Estrutura da polianilina dopando com DBSA.....</i>	<i>43</i>
Figura 19:	<i>Exemplo de uma rede quadrada bidimensional; ocupada (A) por ligações e (B) de sítios ocupados.</i>	<i>47</i>
Figura 20:	<i>Exemplo da percolação de sítios de uma rede bidimensional entre eletrodos para concentrações de sítios p; (a) para $p < p_c$, (b) para $p = p_c$ e (c) para $p > p_c$.</i>	<i>48</i>
Figura 21:	<i>Comportamento da condutividade elétrica em função da concentração da fase condutora e determinação do limiar de percolação.</i>	<i>49</i>
Figura 22:	<i>Representação esquemática de barreira de energia de um sistema desordenado.</i>	<i>53</i>
Figura 23:	<i>Fluxograma ilustrativo da obtenção das amostras das séries C1 e C2.....</i>	<i>59</i>
Figura 24:	<i>Amostras dos nanocompósitos CNF-PANI (a) C3-4 (HCl) e (b) C1-2.....</i>	<i>60</i>
Figura 25:	<i>Fluxograma da obtenção das amostras dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCl).</i>	<i>62</i>
Figura 26:	<i>Filmes dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-90min nas proporções em massa (a) 90/10 e (b) 95/05.....</i>	<i>62</i>

Figura 27:	<i>Filmes dos nanocompósitos BN/CNF-60min nas proporções em massa (a) 85/15 e (b) 95/05</i>	<i>63</i>
Figura 28:	<i>Fotos dos corpos de prova das amostras dos nanocompósitos BN/CNF e BN/CNF-PANI para realização de ensaio mecânico.....</i>	<i>64</i>
Figura 29:	<i>Esquema ilustrativo do método de quatro pontas utilizado nas medidas da condutividade dc.</i>	<i>66</i>
Figura 30:	<i>Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade dc.</i>	<i>66</i>
Figura 31:	<i>Preenchimentos dos eletrodos na rede quadrada bidimensional, as linhas grossas representam os eletrodos.</i>	<i>70</i>
Figura 32:	<i>Simulação das nanowhiskers de celulose na rede quadrada bidimensional.</i>	<i>71</i>
Figura 33:	<i>Simulação do recobrimento da CNF com PANI. As linhas vermelhas representam as ligações entre dois sítios da CNF e as verdes entre dois sítios da PANI.</i>	<i>71</i>
Figura 34:	<i>Estágios da simulação do crescimento molecular da BN na rede quadrada bidimensional. As linhas azuis são ligações moleculares, enquanto as amarelas são saltos entre duas moléculas de BN.</i>	<i>72</i>
Figura 35:	<i>Tira bidimensional formada pela a justaposição de células quadradas bidimensional com dimensões LxL.....</i>	<i>73</i>
Figura 36:	<i>Espectros de difração de raios-X das amostras de CNF hidrolisadas à 45 °C e MFC.</i>	<i>76</i>
Figura 37:	<i>Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras CNFs e MFC.</i>	<i>77</i>
Figura 38:	<i>Imagem de FEG-MEV das amostras (a) CNF-30min, (b) CNF-60min e (c) CNF-90min.....</i>	<i>79</i>
Figura 39:	<i>Análise termogravimétrica (TG) das amostras CNF-30min, CNF-60min em pH = 6 e 1, CNF-90min e da amostra MFC.</i>	<i>80</i>
Figura 40:	<i>Gráfico da derivada da TG (DTG), para as amostras CNF-30min (pH 6), CNF-60min em pH = 6 e 1, CNF-90min (pH 1) e a amostra MFC.....</i>	<i>81</i>
Figura 41:	<i>Espectros de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos CNF-PANI(DBSA), das amostras C1-1e C1-2.</i>	<i>85</i>
Figura 42:	<i>Espectros de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos CNF-PANI(HCl), amostras C3-4 e C3-2.</i>	<i>86</i>
Figura 43:	<i>Espectros de FTIR das amostras: (a) CNF-60min, PANI-DBSA e C1-2; (b) das amostras CNF-60min e C3-4.</i>	<i>87</i>
Figura 44:	<i>Espectros de difração de raios-X (a) das amostras CNF, PANI(DBSA) e do nanocompósito C1-2 e (b) das amostras PANI(HCl) e do nanocompósito C3-4.....</i>	<i>89</i>
Figura 45:	<i>Micrografia de MEV-FEG das amostras (a) C3-4 e (b) C1-2.....</i>	<i>90</i>
Figura 46:	<i>Análise termogravimétrica (TG) (A) das amostras PANI(DBSA), CNF-PANI(DBSA) e CNF-60 min, e (B) das amostras PANI(HCl), CNF-60 min e CNF-PANI(HCl).....</i>	<i>91</i>

Figura 47:	<i>Análise termogravimétrica (DTG) (A) das amostras PANI(DBSA), CNF-60 min e CNF-PANI(DBSA), e (B) das amostras PANI(HCl), CNF-60 min e CNF-PANI(HCl).....</i>	<i>92</i>
Figura 48:	<i>Espectros de FTIR das amostras e (A) BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min nas proporções, (B) 95/05, (C) 90/10 e (D) 85/15.</i>	<i>95</i>
Figura 49:	<i>Espectros de FTIR (A) da amostra CNF-60min e dos nanocompósitos, (B) BN/CNF-90min, (C) BN/CNF-60min (D) e BN/CNF-30min, todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	<i>96</i>
Figura 50:	<i>Espectros de difração de raios-X das amostras, (A) CNF (60min.), (B) BN e do nanocompósito BN/CNF-60min nas proporções, (C) 95/05 e (D) 90/10.</i>	<i>97</i>
Figura 51:	<i>Espectros de difração de raios-X dos nanocompósitos, (A) BN/CNF-60min, (B) BN/CNF-30min (C) e BN/CNF-90min. Todas as amostras nas proporções em massa 90/10.</i>	<i>98</i>
Figura 52:	<i>Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos, (a) BN/CNF-30min, (b) BN/CNF-60min e (c) BN/CNF-90min, todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	<i>99</i>
Figura 53:	<i>Curva de tensão-deformação das amostras da matriz BN e do nanocompósito BN/CNF-60min.....</i>	<i>100</i>
Figura 54:	<i>Curva de tensão-deformação dos nanocompósitos, BN/CNF-90min, BN/CNF-60min e BN/CNF-30min, todos nas proporções em massa de 90/10.....</i>	<i>103</i>
Figura 55:	<i>Gráficos (a) do módulo de Young em função da porcentagem em massa de CNF do nanocompósito BN/CNF-60min e (b) módulo de Young em função do tempo de extração da CNF para os nanocompósitos BN/CNF nas proporções em massa de 90/10.</i>	<i>104</i>
Figura 56:	<i>Gráficos da TG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min, BN/CNF-90min todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	<i>105</i>
Figura 57:	<i>Gráficos DTG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min, BN/CNF-90min todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	<i>105</i>
Figura 58:	<i>Gráficos DSC da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min, BN/CNF-90min todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	<i>107</i>
Figura 59:	<i>Espectros de absorbância no UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) utilizando CNF-60min nas proporções 95/05 e 90/10.....</i>	<i>108</i>
Figura 60:	<i>Espectros de absorbância no UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) utilizando CNF-60min nas proporções 95/05 e 90/10.....</i>	<i>109</i>
Figura 61:	<i>Espectros de absorbância no UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCL) todos nas proporções em massa 90/10.</i>	<i>109</i>
Figura 62:	<i>Espectros de absorbância no UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/PANI(DBSA) nas proporções 95/05 e 90/10.</i>	<i>110</i>
Figura 63:	<i>Espectros de Transmitância de FTIR das amostras (A) CNF e (B) BN pura e dos nanocompósitos, (C) BN/CNF-PANI(DBSA)-30min (90/10), (D) BN/CNF-PANI(DBSA)-60min e (E) BN/CNF-PANI(DBSA)-90min todos na proporção 90/10.....</i>	<i>110</i>

Figura 64:	<i>Espectros de Transmitância de FTIR dos nanocompósitos, (A) BN/CNF-PANI(HCl)-30min (90/10), (B) BN/CNF-PANI(HCl)-60min e (C) BN/CNF-PANI(HCl)-90min todos na proporção 90/10.</i>	111
Figura 65:	<i>Difratogramas de raios-X (a) BN/CNF-PANI(DBSA)-60min nas proporções (95/05) e (90/10) e (b) dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-30min (BN/CNF-PANI(DBSA)-60min BN/CNF-PANI(DBSA)-90min todos nas proporções 90/10.</i>	112
Figura 66:	<i>Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) todos nas proporções 90/10.</i>	113
Figura 67:	<i>Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos, (a) BN/CNF-PANI(DBSA)-30min, (b) BN/CNF-PANI(DBSA)-60min e (c) BN/CNF-PANI(DBSA)-90min, todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	114
Figura 68:	<i>Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos, (a) BN/CNF-PANI(HCl)-30min e (b) BN/CNF-PANI(HCl)-60min, nas proporções em massa de 90/10.</i>	115
Figura 69:	<i>Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-30min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.</i>	116
Figura 70:	<i>Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-60min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.</i>	116
Figura 71:	<i>Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-90min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.</i>	117
Figura 72:	<i>Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl)-30min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.</i>	118
Figura 73:	<i>Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl)-60min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.</i>	119
Figura 74:	<i>Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl)-90min nas proporções em massa 95/05.</i>	119
Figura 75:	<i>Análise comparativa das propriedades mecânicas das amostras de BN/CNF-PANI(HCl)-60 min na proporção 90/10, com PANI (A) desdopada e (B) dopada.</i>	120
Figura 76:	<i>Curvas de tensão-deformação de todas as amostras na proporção em massa 90/10, utilizando nanofibras com tempos de extração de 60 minutos.</i>	121
Figura 77:	<i>Análise de TG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-60min BN/CNF-PANI(HCl)-60min e do compósito BN/PANI(DBSA), todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	123
Figura 78:	<i>Curvas de DTG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-60min BN/CNF-PANI(HCl)-60min e do compósito BN/PANI(DBSA), todos nas proporções em massa de 90/10.</i>	124

Figura 79:	<i>Condutividade elétrica dc em função da %massa de CNF-PANI(DBSA)-60min.....</i>	<i>128</i>
Figura 80:	<i>Condutividade elétrica dc em função da %massa de CNF-PANI(DBSA)-90min.....</i>	<i>129</i>
Figura 81:	<i>Condutividade elétrica dc em função da %massa de PANI(DBSA).</i>	<i>129</i>
Figura 82:	<i>Gráfico da condutividade elétrica ac (A) parte real e (B) parte imaginária em função frequência do campo elétrico aplicado para os nanocompósitos com diferentes concentrações de CNF-PANI(DBSA), (CNF-60min).</i>	<i>130</i>
Figura 83:	<i>Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura da BN pura. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas são os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas magentas são os saltos entre a BN e o eletrodo.</i>	<i>132</i>
Figura 84:	<i>Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 97/03. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmento moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos da PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.</i>	<i>133</i>
Figura 85:	<i>Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 95/05. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos da PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.</i>	<i>133</i>
Figura 86:	<i>Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 93/07. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos de PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.</i>	<i>135</i>
Figura 87:	<i>Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 90/10. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos da PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.</i>	<i>136</i>
Figura 88:	<i>Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 97/03.</i>	<i>137</i>
Figura 89:	<i>Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 95/05.</i>	<i>137</i>
Figura 90:	<i>Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 93/07.</i>	<i>137</i>
Figura 91:	<i>Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 90/10.</i>	<i>138</i>

Figura 92:	<i>Gráfico da Constante dielétrica em função da frequência para todas as amostras do compósito BN/CNF-PANI.....</i>	<i>141</i>
Figura 93:	<i>(a) Tira semi-infinita com N linhas, L colunas, onde N+1 representa o número de sítios. (b) Tira semi-infinita com acréscimo da coluna L+1, no qual uma voltagem é aplicada no sítio por meio de fonte de voltagem externas.</i>	<i>157</i>
Figura 94:	<i>Demonstração da construção de uma tira bidimensional, quando a matriz A é modificada ao adicionar um resistor horizontal R no sítio α e um resistor vertical R' no sítio β.....</i>	<i>161</i>
Figura 95:	<i>Diagrama de energia que demonstra o processo de condução hopping (em vermelho) e tunelamento (em verde) de um elétron com energia através da barreira de potencial.....</i>	<i>165</i>
Figura 96:	<i>Diagrama de barreiras de potencial para três diferentes temperaturas, onde $T_1 < T_2 < T_3$.....</i>	<i>166</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	<i>Substância presente no látex não concentrado.</i>	26
Tabela 2:	<i>Valores da razão molar DBSA/anilina e anilina/oxidante utilizadas na obtenção das amostras das séries C1 e C2, e da razão anilina/oxidante para amostras da série C3.</i>	60
Tabela 3:	<i>Índice de Cristalinidade das amostras de fibra de celulose tratada e não tratada com hidrólise ácida.</i>	77
Tabela 4:	<i>Bandas principais de absorção na região do infravermelho e suas atribuições nas amostras de CNF.</i>	78
Tabela 5:	<i>Comprimento e diâmetro médio das amostras de CNF e suas respectivas razão de aspecto.</i>	80
Tabela 6:	<i>Valores das razões molares utilizadas na preparação das amostras CNF/PANI(DBSA) e suas respectivas condutividades elétrica dc (σ).</i>	84
Tabela 7:	<i>Valores das razões molares utilizadas na preparação das amostras CNF/PANI(HCl) e suas respectivas condutividades dc.</i>	85
Tabela 8:	<i>Atribuições e número de onda dos picos característicos da PANI(DBSA) e CNF na amostras C1-2. *(Q) quinóide, (B) benzenóide.....</i>	88
Tabela 9:	<i>Atribuições dos picos de transmitância de FTIR da BN e CNF.....</i>	96
Tabela 10:	<i>Valores do módulo de Young (E), tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura, obtido das curvas de tensão-deformação.....</i>	101
Tabela 11:	<i>Comparação das propriedades mecânicas de nanocompósitos de BN reforçado com CNF de diferentes fontes, todos na proporção 90/10: módulo de Young (E), tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura.</i>	102
Tabela 12:	<i>Valores do módulo de Young, tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura, obtido das curvas de tensão-deformação das amostras BN/CNF-PANI(DBSA).....</i>	118
Tabela 13:	<i>Valores do módulo de Young, tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura, obtido das curvas de tensão-deformação das amostras BN/CNF-PANI(HCl).....</i>	121
Tabela 14:	<i>Valores da σ_{dc} dos nanocompósitos reforçados com CNF-PANI(HCl).....</i>	125
Tabela 15:	<i>Valores da condutividade elétrica dc dos nanocompósitos reforçados com CNF-PANI(DBSA).....</i>	125
Tabela 16:	<i>Comparação da condutividade elétrica dc de diferentes matrizes poliméricas reforçadas com CNF-PANI.</i>	127
Tabela 17:	<i>Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes teórico-experimentais da condutividade complexa em amostras do nanocompósito BN/CNF-PANI.</i>	139

SUMÁRIO

1	ESTADO DA ARTE	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	<i>Borracha natural</i>	24
2.1.1	<i>Breve Histórico</i>	24
2.1.2	<i>Látex de borracha natural</i>	25
2.1.3	<i>Estrutura e propriedades da Borracha Natural</i>	27
2.2	Celulose	28
2.2.1	<i>Composição da Fibra Celulose</i>	29
2.2.2	<i>Polimorfismo da Fibra de Celulose</i>	31
2.3	Polímeros Condutores elétricos intrínsecos.....	34
2.3.2.	<i>Síntese, estrutura e propriedades da PANI</i>	36
2.4	Compósitos	43
2.4.1	<i>Compósitos Poliméricos</i>	44
2.4.2	<i>Compósitos poliméricos condutores.....</i>	44
2.4.3	<i>A potencialidade da fibra de celulose na aplicação de reforço em compósito</i>	45
2.5	Teoria da Percolação	46
2.6	Processo de Condução Elétrica.....	51
3	OBJETIVO.....	55
3.1	Objetivos Específicos	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	Materiais utilizados	56
4.2	Síntese da Polianilina (PANI)	56
4.3	Obtenção dos nanowhiskers de celulose.	57
4.4	Obtenção dos nanowhiskers recobertos com PANI.....	58
4.5	Látex de borracha natural	60
4.6	Determinação do conteúdo de sólidos totais (TSC)	61
4.7	Obtenção dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCl)...	61
4.8	Obtenção dos compósitos BN/PANI e BN/CNF	62
4.9	Caracterização dos compósitos.....	64

4.9.1	UV-Vis-NIR.....	64
4.9.2	Ensaio de mecânicos em tração	64
4.9.3	Análises termogravimétricas (TG)	64
4.9.4	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	65
4.9.5	Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV).....	65
4.9.6	Medidas da condutividade dc pelo método de duas e quatro pontas	65
4.9.7	Espectroscopia de Impedância	66
4.9.8	Difratometria de Raios-X	68
4.9.9	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	68
4.10	Metodologia de simulação da estrutura e da condutividade do compósito BN/CNF-PANI(DBSA).....	68
4.10.1	Dados de entrada do Programa para simular a estrutura do compósito	69
4.10.2	Simulação da estrutura do nanocompósito	69
4.10.3	Cálculo da condutividade	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1	Nanowhiskers de Celulose.....	75
5.2	Nanocompósitos CNF-PANI	83
5.3	Nanocompósitos BN/CNF	93
5.4	Nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCl)	107
5.4.1	Análise da condutividade elétrica.....	124
6	CONCLUSÕES.....	142
	REFERÊNCIAS.....	144
	APÊNDICE A: MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA.....	157
	A1.1 Geometria A	157
	A1.2 Geometria B.....	161
	APÊNDICE B: MECANISMO DE CONDUÇÃO EM MATERIAIS DESORDENADOS.....	165

1 ESTADO DA ARTE

A humanidade, desde tempos remotos, sempre buscou na natureza recursos para sua sobrevivência e seu bem estar. Com o desenvolvimento de suas habilidades, o ser humano aprendeu a manipular os recursos naturais e desenvolver ferramentas e utensílios para seu uso cotidiano. Assim, a evolução do homem é caracterizada por diferentes períodos e em todos eles é clara a importância da manipulação dos recursos naturais na confecção de materiais.

A manipulação dos minerais, da madeira e dos metais, possibilitou ao ser humano confeccionar utensílios, ferramentas e armas, tornando a vida mais fácil e confortável. Assim como o ser humano evoluiu ao longo dos tempos, a sua habilidade em manipular os materiais em seu benefício também ocorreu no mesmo ritmo. No entanto, foi somente a partir da revolução industrial no século XVIII que o avanço na área de materiais teve grande impulso.

Com o desenvolvimento de máquinas cada vez mais avançadas e sofisticadas, a humanidade conseguiu obter materiais antes jamais imagináveis utilizando matéria prima de fontes que antes eram consideradas inesgotáveis. Entretanto, com o desenvolvimento das diferentes áreas tecnológicas e industriais, conjuntamente veio a degradação do meio ambiente, que levou a sociedade atual a refletir e a buscar alternativas diversificadas para mudar o cenário mundial.

Atualmente, a lista de materiais utilizados pela sociedade é ampla, desde materiais leves, flexíveis e maleáveis como os polímeros, até os materiais pesados, dúcteis e resistentes como os diferentes metais e ligas. No entanto, também é ampla a lista de materiais descartados no meio ambiente, contribuindo com a poluição e a degradação dos ecossistemas do planeta.

Nesse sentido, a preocupação com o meio ambiente associada ao possível esgotamento de recursos naturais, como por exemplo, o petróleo, a sociedade tem buscado alternativas para introduzir materiais naturais nos setores tecnológicos e industriais (DEEPA *et al.*, 2011). Estes materiais naturais são, na maioria das vezes, gerados pela agroindústria e, ao longo dos anos, quantidades relativamente grandes destes resíduos foram se tornando um problema de reciclagem. A atenção especial tem sido voltada à reutilização desses resíduos em novos produtos e subprodutos, ou seja, substituindo recursos não renováveis, iniciativa que vem aumentando nas últimas décadas. Em razão disso, a química verde, limpa e ambiental ou química auto-sustentável tem se tornado uma realidade bastante presente e com grande expansão em vários países (ROSA *et al.*, 2011).

Materiais provenientes de fontes naturais apresentam muitas vantagens sobre os sintéticos, como: custo de produção, fontes de matérias prima abundante e caráter biodegradável. Dentre os materiais naturais, o que mais se destaca é a celulose, sendo uma das mais abundantemente encontrados na natureza principalmente na maioria das plantas e também em organismos animais e algas.

A celulose é um homopolímero de alto peso molecular constituída de unidades repetitivas β -(1-4)-D-glicopirranose e possui como principais características o baixo custo, alta cristalinidade e boa propriedade mecânica (FAHMA *et al.*, 2011; MORÁN *et al.*, 2008). As dimensões como tamanho e espessura da celulose, podem ser reduzidas pela quebra das cadeias moleculares amorfas realizando hidrólise ácida, podendo obter microfibras (MF) e nanofibras (CNF) altamente cristalinas (MORÁN *et al.*, 2008; ROSA *et al.*, 2010).

Os avanços na química da fibra de celulose têm possibilitado a criação de novos materiais, bem como seu emprego em diferentes setores industrial e tecnológico. A modificação química da celulose possibilitou o desenvolvimento de ésteres e éteres de celulose, celulose regenerada, nitrato de celulose (o primeiro polímero termoplástico), viscose (fibras de rayon e filamento) etc. (KLEMM *et al.*, 2011). A gama de aplicação desse material vai desde revestimentos, filmes, membranas, materiais de construção, produtos farmacêuticos e de gêneros alimentícios, na indústria têxtil e de papel (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; KLEMM *et al.*, 2011).

Outro ramo que tem merecido a atenção é o emprego da fibra de celulose no reforço de compósitos (LU; HSIEH, 2010). Apresentando propriedades mecânicas excelentes e capacidade de reforço, combinadas com baixo peso e custo de produção, área superficial elevada e biodegradabilidade, faz da celulose uma excelente candidata para substituir reforço baseado em materiais sintéticos (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; SIQUEIRA *et al.*, 2010). Nas últimas décadas, uma variedade de trabalhos na literatura tem demonstrado o potencial de reforço da fibra de celulose em matrizes poliméricas variadas, como: elastômeros (BENDAHOU *et al.*, 2009; MARCOVICH *et al.*, 2006), termoplásticos (GAÑÁN; MONDRAGON, 2003) e termorrígidos (LEITE *et al.*, 2004).

A possibilidade de reduzir as dimensões, na escala nanométrica da fibra de celulose com hidrólise ácida, vem abrindo seu campo de aplicação em nanociência. As nanowhiskers de celulose (CNF) normalmente são obtidas em suspensão aquosa estável. A estabilidade da suspensão é decorrente dos grupos sulfatos sobre as superfícies das nanofibras adquiridas durante hidrólise ácida usando ácido sulfúrico. O caráter hidrofílico e a estabilidade na

dispersão da nanofibras é um fator importante para obtenção de nanocompósitos utilizando matriz polimérica solúveis em água.

Entre os polímeros solúveis, a borracha natural (BN) na forma de látex é a que mais tem sido utilizada na obtenção de compósitos reforçados com nanowhiskers de celulose (BENDAHOU *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2008; SIQUEIRA *et al.*, 2011). A borracha natural extraída do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) é um biopolímero linear composto de unidades isoméricas do tipo cis-1,4-isoprênica com configuração do tipo cabeça-cauda, de alto peso molecular.

As características superiores como elasticidade, flexibilidade e resiliência, fazem da borracha natural um dos polímeros mais utilizados no setor industrial. No entanto, é comum também a indústria de borracha utilizar cargas (materiais orgânico e/ou inorgânico) como a sílica, negro de fumo, carbonato de cálcio, argila etc., para melhorar o desempenho da borracha (VISAKH *et al.*, 2012). Porém, estes materiais são provenientes de fontes não renováveis, diferentes do que ocorre com a nanowhisquer de celulose.

Visakh *et al.* (2012) estudando as propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito de borracha natural reforçado com nanofibras extraídas de resíduos de bambu, observaram que a introdução de CNF na matriz BN teve impacto positivo nas propriedades da matriz. A dispersão de 10% em massa de CNF aumentou o módulo de Young do nanocompósito de $(1,7 \pm 0,2)$ MPa para $(3,8 \pm 0,2)$ MPa. Do mesmo modo Martins *et al.* (2008) obtiveram resultados semelhantes ao introduzir CNF extraído de fibra de açaí na borracha natural. Os autores observaram que não houve mudança significativa na estabilidade térmica do nanocompósito, mas em relação às propriedades mecânicas notou uma melhora significativa.

Resultados excelentes das propriedades mecânicas de nanocompósitos à base de BN e CNF foram obtidos por Siqueira *et al.* (2011) e Bendahou *et al.* (2010). Siqueira *et al.* (2010) que utilizaram a nanofibra extraída do capim dourado para reforçar a BN, observaram que o módulo da matriz que era de $(0,5 \pm 0,1)$ MPa passou a ser de $(1,6 \pm 0,2) \times 10^2$ MPa com a dispersão de 10% de CNF. Resultados muito semelhantes foram obtidos por Bendahou *et al.* (2010) que utilizaram nanofibra de *rachis* da árvore de palma data. Os autores obtiveram o aumento do módulo de Young da BN de $(0,5 \pm 0,2)$ MPa para $(1,18 \pm 0,06) \times 10^2$ MPa com adição de 10% de CNF. Os quatro trabalhos demonstram-se que as propriedades mecânicas de nanocompósitos à base de BN reforçados com nanowhisquer de celulose foram melhoradas com a dispersão de CNF na matriz. Entretanto, a diferença entre os valores do módulo de Young obtidos por Visakh *et al.* (2012) e Martins *et al.* (2008) contra os obtidos por Siqueira

et al. (2010) e Bendahou *et al.* (2010) é relativamente grande. Segundo os autores, o fator relevante que tem contribuído para essa diferença está relacionado com a razão de aspecto (razão do comprimento pelo diâmetro) da nanowhisker de celulose que varia bastante de acordo com a fonte de extração da celulose, ou seja, quanto maior a razão de aspecto, mais eficiente é a capacidade de reforço da CNF.

As nanowhiskers de celulose não são utilizadas apenas juntamente com matrizes poliméricas isolantes. Em anos recentes, vários trabalhos vêm propondo a mistura desse material com polímeros condutores intrínsecos (PCIs), cujo objetivo é obter nanocompósitos condutores que herdem as propriedades mecânicas da CNF e as propriedades elétricas do PCIs (MARINS *et al.*, 2011; MATTOSO *et al.*, 2008; MO *et al.*, 2009).

Na classe dos PCIs, a polianilina (PANI) é a mais estudada e utilizada comercialmente decorrente da sua boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e também das rotas de obtenção ser econômica e fácil (BHADRA *et al.*, 2009; SOARES *et al.*, 2006). Devido à boa condutividade elétrica, esse polímero condutor pode ser aplicado como proteção de interferência eletromagnética, baterias recarregáveis, adesivos e coberturas condutoras, sensores, dispositivos eletroquímicos e elétricos etc (LU *et al.*, 2002; SOARES *et al.*, 2010). Embora, a baixa solubilidade, infusibilidade em solventes orgânicos e pobre propriedade mecânica sejam as principais desvantagens da PANI para aplicações (AFZAL *et al.*, 2010; SOARES *et al.*, 2010).

A solubilidade e a infusibilidade podem ser melhoradas utilizando ácidos orgânicos como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e o ácido tolueno sulfônico (TSA) na rota de síntese e dopagem. Já as propriedades mecânicas podem ser melhoradas pela mistura da PANI com matrizes poliméricas hospedeiras formando um compósito (AFZAL *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2002; SOARES *et al.*, 2010). Como suportes para PANI, muitos polímeros podem ser utilizados, entre eles, elastômeros, plásticos e as nanowhiskers de celulose.

O emprego da CNF como suportes para PANI tem alcançado resultados satisfatórios, uma vez que vários trabalhos na literatura afirmam a boa interação entre as duas fases (HU *et al.*, 2011; MO *et al.*, 2009; MARINS *et al.*, 2011). Mattoso *et al.* (2008) realizaram a polimerização “*in situ*” na anilina sobre CNF e obteve um nanocompósito de CNF-PANI flexível com condutividade elétrica da ordem de 0,01 S/cm. Resultados semelhantes foram obtidos por Hu *et al.* (2011) com condutividade elétrica da ordem 0,05 S/cm e módulo de Young igual 5,6 GPa. Marins *et al.* (2011) objetivando estudar as propriedades elétricas da CNF-PANI, realizaram a polimerização da PANI em meio ácido DBSA e também obteve um nanocompósito condutor com condutividade da ordem $1,6 \times 10^{-4}$ S/cm.

O caráter de reforço de nanocompósitos CNF-PANI introduzido no polímero poliuretano (PU) foi investigado por Auad *et al.* (2011), a qual observaram que o recobrimento da CNF com PANI não afeta de forma significativa a capacidade de reforço da CNF. Os autores obtiveram melhora nas propriedades mecânicas da matriz PU com a dispersão de CNF-PANI, no entanto, não obteve bons resultados na condutividade elétrica decorrente da desdopagem da PANI. Já Araujo *et al.* (2011) produziram compósito de poliamida-6 reforçado com fibra de celulose recoberto com PANI, com condutividade elétrica três ordens de grandeza maior que a matriz de poliamida-6 pura. Os resultados das propriedades mecânicas também demonstraram aumento do módulo de Young com a adição CNF-PANI na matriz poliamida-6.

É grande a quantidade de trabalhos que tem utilizado CNF como reforço de nanocompósitos baseados em borracha natural (BENDAHOU *et al.*, 2009; CHUAYJULJIT *et al.*, 2009; SIQUEIRA *et al.*, 2011), entretanto, há poucos trabalhos que utilizam CNF-PANI como material de reforço (ARAUJO *et al.*, 2011; AUAD *et al.*, 2011; MICUSIK *et al.*, 2006) e até a presente data não há trabalho que tenha utilizado nanowhisker de celulose recoberta com PANI reforçando nanocompósitos baseados em borracha natural. Neste sentido, no presente trabalho foram obtidos nanocompósitos condutores baseados em borracha natural reforçadas com nanowhiskers de celulose recobertas com PANI, obtidas via polimerização “*in situ*” da anilina sobre as CNF em meio ácidos HCL e DBSA. Foram avaliadas a capacidade de reforço das CNF/PANI e sua influência nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do nanocompósitos por meio de medidas mecânicas, de condutividade elétrica *dc* e *ac*, de análises térmica e estrutural.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentar-se-á a revisão bibliográfica dos materiais utilizados para a obtenção dos diferentes nanocompósitos e suas principais características e propriedades.

2.1 Borracha natural

Materiais poliméricos são utilizados em grande escala em diversos setores da economia mundial, tais como nas indústrias automobilísticas, navais, aeroespaciais, farmacêuticas, eletrônicos e na construção civil. Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a obtenção e produção de novos materiais poliméricos que venham atender às necessidades requeridas por estes setores.

Dentre os polímeros usados no cotidiano, destacam-se a borracha natural e sintética. Na última década, a indústria pneumática utilizou cerca de 43% de borracha natural, contra 57% de borracha sintética, sendo a esse setor industrial o maior consumidor de borracha natural atingindo a cifra 75% (INSTITUTO AGRONÔMICO, 2012). A borracha natural também é usada em grandes quantidades na fabricação de artefatos leves tais como luvas cirúrgicas, preservativos e, também como biomaterial para aplicação médica (FRADE *et al.*, 2001; STEINBÜCHEL, 2003).

São conhecidas mais de 2000 espécies de plantas que produzem borracha natural, mas muitas delas não produzem polímeros com alto peso molecular ou não são viáveis economicamente (CORNISH, 2001; CORNISH; LYTLE, 1999). Atualmente o látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) é o único explorado comercialmente (INSTITUTO AGRONÔMICO, 2012).

2.1.1 Breve Histórico

No contexto histórico, a borracha natural já era conhecida por índios da América do Sul antes mesmo de Cristóvão Colombo chegar ao continente. Porém, deve-se o conhecimento dessa matéria prima ao padre d'Anghieria, que em 1525 descreveu ter visto indígenas brincando com um tipo de bola feito de uma goma ou resina retirado de uma árvore (WOLF; WOLF, 2009).

O primeiro estudo realizado sobre a borracha natural ocorreu em amostras obtidas de árvores do Peru, no ano de 1735, idealizado pelo francês Charles Marie de la Condamine

(WOLF; WOLF, 2009). No entanto, a entrada desse material na Europa ocorreu somente no século XVIII com a exportação de 50 toneladas de borracha natural proveniente da região amazônica (MARTIN; ARRUDA, 1993).

A primeira aplicação do material foi como apagador, o que originou emprego do nome borracha. Com o descobrimento da borracha natural e as poucas pesquisas realizadas, pouco era a aplicação desse material. Somente com o descobrimento, de modo acidental, da vulcanização por Charles Goodyear em 1840 que a borracha ganhou considerável atenção (WOLF; WOLF, 2009).

Decorrente do aumento do interesse pela comercialização da borracha natural, o Brasil se tornou o maior produtor mundial e em 1846 já estava exportando cerca de 10.000 toneladas para a Europa e Estados Unidos (MARTIN; ARRUDA, 1993; WOLF; WOLF, 2009). Porém este “*status*” não duraria muito tempo, pois em 1876, 70.000 sementes de seringueira foram coletadas na América do Sul e levadas para a Ásia por Henry Wiekhan (WOLF; WOLF, 2009).

Os países do sudoeste asiático tais como Indonésia, Tailândia e Malásia, possuem o clima tropical semelhante ao dos países sul-americanos, fazendo deles candidatos favoráveis para o plantio e o cultivo dessa cultura. Das 70.000 sementes, apenas 2.000 germinaram, apesar disso foram suficientes para tornar os países do sudoeste da Ásia os maiores produtores de borracha natural do mundo em meados de 1912 (MARTIN; ARRUDA, 1993; WOLF; WOLF, 2009).

A última exportação expressiva de borracha natural do Brasil aconteceu em 1947 e, a partir de então, se tornaria também um importador da própria matéria prima. Embora a *Hevea brasiliensis* seja uma planta nativa originária da Amazônia, desde a década de 1950, o Brasil importa de 50% a 60 % de borracha natural para seu próprio consumo (INSTITUTO AGRONÔMICO, 2012). Na produção interna, o estado de São Paulo é o maior produtor, participando com aproximadamente 55% de toda produção nacional, na última década (INSTITUTO AGRONÔMICO, 2012).

2.1.2 Látex de borracha natural

O látex, uma dispersão aquosa estável com aparência leitosa, é comumente definido como uma dispersão coloidal constituída de substâncias não borrachas e partículas de borracha (PIEROZAN, 2007; RIPPEL, 2005). Essa matéria prima pode ser encontrada em aproximadamente 2000 espécies de árvores, porém a que mais se destaca comercialmente na

produção do látex de borracha natural é *Hévea Brasiliensis* (JOSEPH; JACOB; THOMAS, 2005). O látex de seringueira se destaca em comparação as demais, pelo fato de por ela, possuir alto peso molecular (consequentemente boas propriedades mecânicas) e também pela sua produtividade, tornando viavelmente econômica em relação as demais fontes naturais de borracha.

A extração do látex ocorre por meio de circuncisão no tronco da árvore de seringueira, geralmente na forma espiral para baixo, com uma faca apropriada. O látex flui e escorre da circuncisão caindo dentro de potes plásticos. Dependendo do uso final da borracha, o látex pode ser deixado na vasilha para coagular naturalmente ou então coletado e tratado quimicamente (normalmente com amônia) para evitar a ação bacteriana e a coagulação. Esse processo de extração é comumente denominado sangria (PIEROZAN, 2007; RIPPEL, 2005).

Tabela 1: *Substância presente no látex não concentrado.*

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

Fonte: Pierozan (2007)

Na Tabela 1 são apresentados os valores das substâncias encontradas no látex e suas respectivas concentrações em massa. As substâncias denominadas “não borracha” são: aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucleicos, lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos etc. A maioria dessas substâncias é extraída por centrifugação em alta velocidade, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero (PERRELLA; GASPARI; 2002).

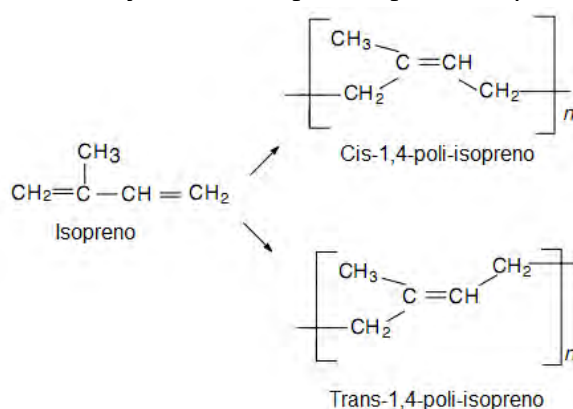
O teor de borracha seca no látex de seringueira está entre 30 e 45% e depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo, etc. (RAO; SARASWATHYAMMA; SETHURAJ, 1998). As partículas de borracha são envolvidas por uma casca mais interna de

fosfolipídios e outra mais externa de proteínas, que confere carga negativa às partículas. O diâmetro das partículas varia de 5,0 nm a 3,0 µm (RIPPEL, 2005).

2.1.3 Estrutura e propriedades da Borracha Natural

A borracha natural (BN) é um polímero de peso molecular elevado (~200.000) com cadeias lineares longas formadas por unidades repetitivas tipo isoprênica, conhecido como poli-isopreno (JOSEPH; JACOB; THOMAS, 2005). O poli-isopreno natural pode coexistir em duas formas estéreo-isoméricas, sendo elas, a *cis* 1,4-poli-isopreno e a *trans* 1,4-poli-isopreno. Conquanto, a estrutura química da BN extraída da seringueira é encontrada somente na forma *cis* 1,4-poli-isopreno. As duas estruturas estão ilustradas na Figura 1 (JOSEPH; JACOB; THOMAS, 2005).

Figura 1: Estruturas químicas dos poli-isopreno na forma *trans* e *cis*.



Fonte: Joseph, Jacob e Thomas, (2005).

As principais características que fazem a borracha natural ser tão atraente ao setor tecnológico e industrial é a sua excelente propriedades mecânicas, o custo de produção baixo e da sua matéria prima ser advinda de fontes renováveis (MARK *et al.*, 2003).

As propriedades mecânicas da borracha podem ser bastante melhoradas por processos químicos, como por exemplo, a vulcanização, bem como pela introdução de aditivos como o negro de fumo. No processo de vulcanização ocorre a formação de ligações cruzadas, formando uma estrutura tridimensional entre as moléculas do polímero ligadas ao agente de vulcanização, processo realizado através de uma reação química irreversível (AKIDA; HASHIM, 1997).

O agente de vulcanização mais utilizado é o enxofre, podendo também ser utilizado o Selênio, Telúrio, Monocloreto de enxofre, Dissulfeto de Tiurama e alguns Alquifenolsulfetos.

Outro processo comum na vulcanização é a utilização de aceleradores e ativadores, com intuito de reduzir o tempo e a temperatura necessários para obter as propriedades físicas desejadas da borracha (AKIDA; HASHIM, 1997).

A utilização de aditivos (materiais orgânicos e/ou inorgânicos) como a sílica, negro de fumo, argila etc., usados como reforços para melhorar o desempenho da borracha é usual. Alguns desses aditivos são utilizados como reforço para melhorar a resistência à tração, ao rasgo e à abrasão e para aumentar o módulo de elasticidade, enquanto outros são utilizados apenas para preenchimento, reduzindo o custo de produção.

No que se refere às propriedades elétricas, a borracha natural é classificada como isolante elétrico, possuindo uma condutividade da ordem de 10^{-14} S/cm (DAS *et al.*, 2000). Essa condutividade pode ser alterada significativamente, aumentando várias ordens de grandeza com a adição de cargas condutoras ou semicondutoras tais como: negro de fumo, nanotubo de carbono e polímeros condutores.

2.2 Celulose

Fibras baseadas em materiais naturais têm alcançado papel importante no desenvolvimento e na pesquisa de novos materiais, principalmente na confecção de compósitos e nanocompósitos. A utilização de fibras naturais contribui de forma direta não somente para o desenvolvimento de materiais ecológicos, mas também para o desenvolvimento social e econômico de países como o Brasil (região semiárida), a Índia, a China, países Africanos (BRADLEY; CASTLE; CHAUDHRY, 2011).

A Fibra de celulose tem apresentado propriedades (por exemplo, propriedades mecânicas) iguais ou superiores quando comparada com a fibra sintética, propriedades estas que despertam o interesse das indústrias e da comunidade científica. Além disso, a fibra de celulose é uma das matérias prima mais abundante na face da terra, com produção anual de aproximadamente 10^{11} toneladas, provenientes principalmente de resíduos agrícolas (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). Este material abundante é comumente encontrado na parede celular da maioria das plantas, podendo também ser produzida por organismos animais e algas (SANZ; RUBIO; LAGARON, 2011).

Suspensões aquosas de nanocristais de celulose, apresentando um comportamento coloidal, podem ser preparadas por hidrólise ácida da biomassa. Esses nanocristais, também denominados nanofibras ou “*whiskers*”, apresentam aspecto físico de finas hastes/bastões de dimensões nanométricas com razão comprimento/diâmetro (razão de aspecto) que variam de 1

a aproximadamente 100, dependendo da fonte de celulose (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005) e de condições de preparo (DONG; REVOL; DEREK, 1998).

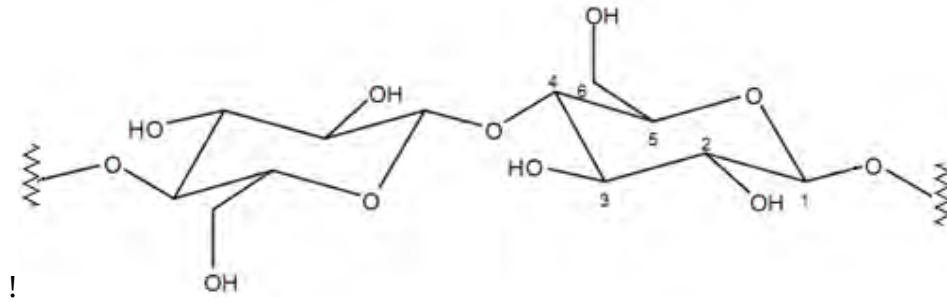
Por exibir propriedades mecânicas excelentes, similar do Kevlar, (ORTS *et al.*, 2005) e serem oriundas de fontes renováveis, as nanofibras têm despertado grande interesse da comunidade científica na obtenção de nanocompósitos puramente oriundos de fontes renováveis e biodegradáveis, visando setores como de embalagens (ANGLÈS; DUFRESNE, 2001; DUFRESNE; KELLERHALS; WITHOLT, 1999; GRUNERT; WINTER, 2002; OKSMAN *et al.*, 2006).

2.2.1 Composição da Fibra Celulose

No contexto histórico, a celulose foi descoberta em 1838 quando Anselme Payen realizou tratamento químico em tecidos de plantas e observou um resíduo pastoso parecido com amido (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; O'SULLIVAN, 1997). A definição celulose foi proposta por Payen para determinar tecido de plantas suficientemente puro (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

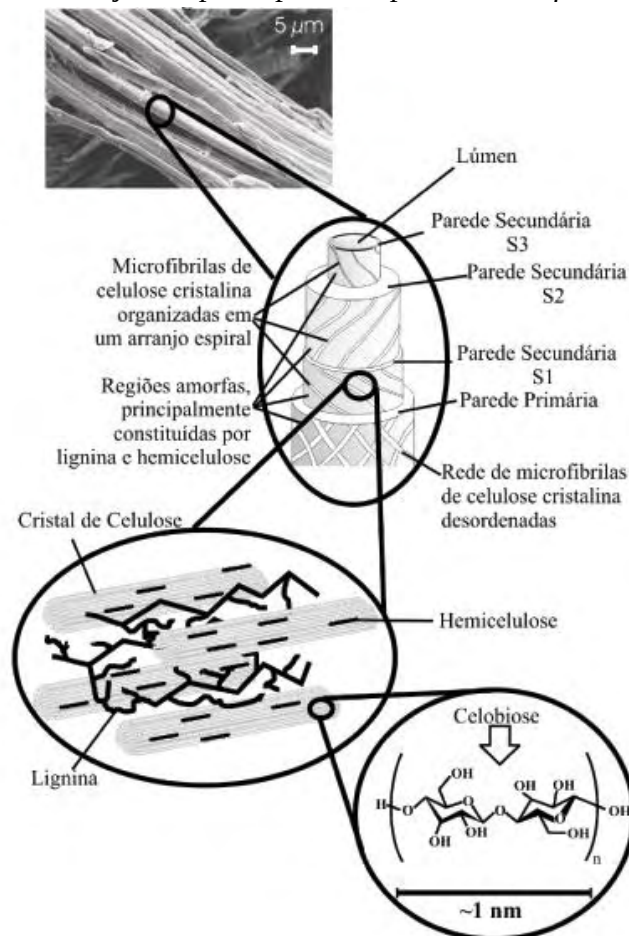
A composição da fibra de celulose é dividida em três componentes importantes, sendo eles: a lignina, a hemicelulose e a celulose. A quantidade de cada componente na estrutura da fibra depende da fonte de extração de que é extraída (ZUGENMAIER, 2008). A hemicelulose e a lignina tem papel importante na estrutura da fibra, uma vez que são elas quem mantém as fibrilas de celulose unidas agindo como barreira natural, evitando a sua degradação (KALIA *et al.*, 2011).

A mais estudada das três componentes é a celulose. Material que é definido como um homopolímero de cadeia linear e alto peso molecular, formado por unidades repetitivas de β -D-glucopirranose ligadas covalentemente por ligações β -1,4-glicosídicas, ou seja, ligações que ocorrem entre os carbonos do anel piranose nas posições C-1 e C-4 por meio de uma ponte de oxigênio, como ilustrado na Figura 2 (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; KALIA *et al.*, 2011). A celulose é um polímero altamente cristalino e o grau de cristalinidade também é outro fator dependente da fonte de extração.

Figura 2: Estrutura química da celulose.

Fonte: O'Sullivan (1997).

A hemicelulose é um polímero natural de baixo peso molecular conhecido como polissacarídeo. Esse polímero é altamente ramificado, hidrofílico e possui baixo grau de polimerização. Diferente da celulose que contém apenas um tipo de unidade repetitiva (β -1,4-glicosídicas) e alto grau de cristalinidade, a hemicelulose contém diferentes unidades de açúcares e é altamente amorfa (ZUGENMAIER, 2008).

Figura 3: Arranjo das principais componentes da fibra de celulose.

Fonte: Silva et al. (2009).

A lignina é um polímero constituído por arranjos irregulares de várias unidades fenilpropano, muito ramificada e hidrofóbica (ZUGENMAIER, 2008). A lignina tem papel importante nas fibras de celulose, pois atua como um cimento ou agente de endurecimento entre as fibrilas. Ela também age como uma barreira contra o processo de degradação, protegendo as fibrilas de ação enzimática dos organismos vivos (KALIA *et al.*, 2011). Uma representação esquemática da estrutura e dos principais componentes da fibra de celulose é ilustrada na Figura 3.

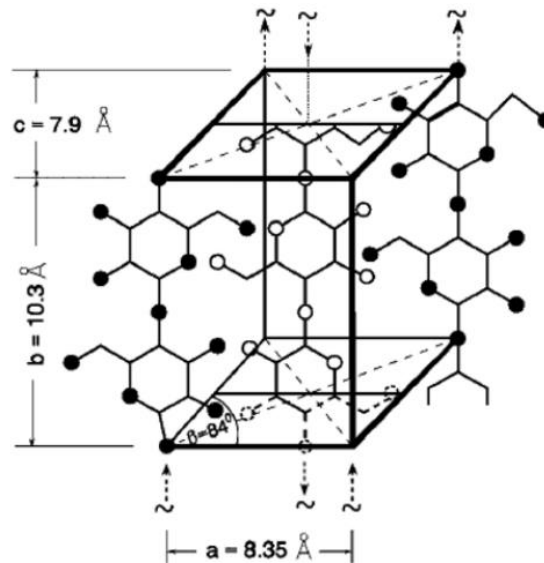
O processo de separação das regiões cristalinas e amorfas da fibra de celulose é realizado por meio de hidrólise ácida. Tal procedimento consiste na destruição das regiões amorfas em condições controladas, por exemplo, o tempo, a temperatura, a razão da solução ácida/matéria prima, a concentração e o tipo de ácido. Enquanto as regiões amorfas são destruídas, os domínios cristalinos são mantidos intactos por serem menos acessíveis à solução ácida (SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

O alto grau de cristalinidade confere à celulose uma ordenação regular das cadeias ao longo do seu eixo principal, constituído por um arranjo geométrico com dimensões bem definidas (célula unitária). No entanto, no caso da celulose não existe uma dimensão e empacotamento único para a célula unitária, esse material apresenta diferentes polimorfos dependendo da fonte de extração e do método de obtenção utilizado (O'SULLIVAN, 1997; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; THOMAS, 2011).

2.2.2 Polimorfismo da Fibra de Celulose

A celulose é um material polimorfo, porém o primeiro modelo de estrutura cristalina da celulose nativa foi proposta somente em 1937 por Meyer e Misch utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX) (O'SULLIVAN, 1997; ZUGENMAIER, 2008). Meyer e Misch propuseram que a celulose nativa, denominada celulose I, possuía uma estrutura monoclinica formada por duas cadeias de polissacarídeos antiparalelas como ilustrada na Figura 4 (O'SULLIVAN, 1997; THOMAS, 2011; ZUGENMAIER, 2008). Décadas mais tarde, em 1984, Atalla e Vanderchart estudando celulose de diferentes fontes com a técnica Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução, observaram que a celulose nativa possuía duas estruturas cristalinas distintas, posteriormente denominadas celulose I_α e I_β (O'SULLIVAN, 1997; THOMAS, 2011; ZUGENMAIER, 2008).

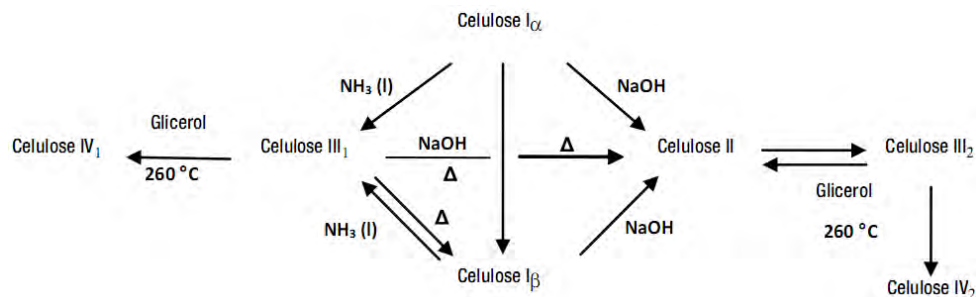
Figura 4: Arranjo da célula unitária da celulose proposto por Meyer e Misch (1937).



Fonte: Zugenmaier (2008).

A partir da celulose I, cinco tipos de polimorfos são obtidos de acordo com o tratamento realizado, que pode ser químico ou térmico. Quando a celulose I é submetida a um tipo de tratamento ocorrem alterações nas dimensões da célula unitária, na qual a estrutura cristalina é modificada, o que resulta em diferentes polimorfos, são eles: *II*, *III*₁, *III*₂, *IV*₁, *IV*₂ (O'SULLIVAN, 1997; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; THOMAS, 2011). Na Figura 5 está ilustrada a transformação da celulose I nos demais polimorfos e na Figura 6 são apresentados os seus respectivos difratogramas de raios-X.

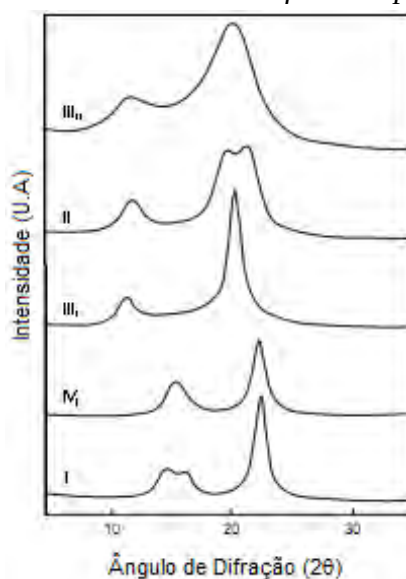
Figura 5: Conversão da celulose nativa em diferentes polimorfos.



Fonte: Silva e D'Almeida (2009); O'Sullivan (1997).

Dentre os polimorfos mais estudados no decorrer das últimas décadas, se destacam os polimorfos *I*_α, *I*_β e *II*. A celulose I é a mais estudada, pois é a forma da celulose encontrada na natureza, enquanto que a celulose II é obtida da celulose I por dois processos: a regeneração e a mercerização.

Figura 6: Difratomogramas de raios-X dos diferentes polimorfos da celulose.

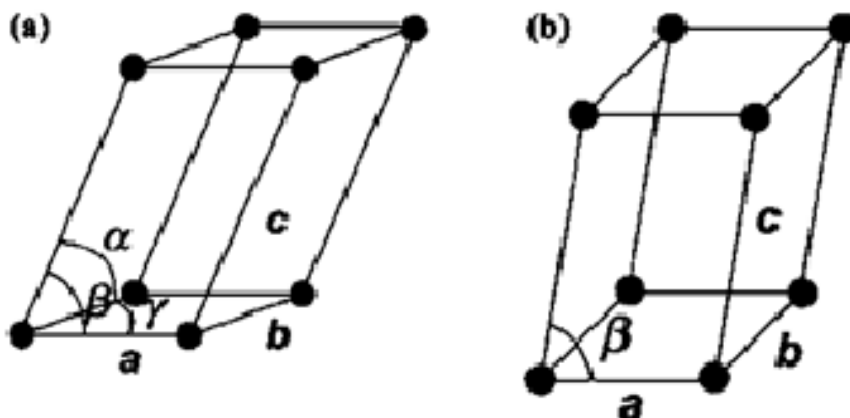


Fonte: Zugenmaier (2008).

Celulose I

A celulose nativa, como já discutido, é um polimorfo que possui duas estruturas cristalinas distintas, a celulose I_β e I_α . A celulose I_β possui uma célula unitária monoclinica e existe em maior proporção em plantas, já a I_α possui célula unitária triclinica e é mais predominante nas celulosas proveniente de algas e bactérias (Figura 7) (O'SULLIVAN, 1997). A proporção dos polimorfismos I_β e I_α está diretamente relacionada com a fonte de extração da celulose (O'SULLIVAN, 1997; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Figura 7: Célula unitária (a) triclinica característica da celulose I_α e (b) monoclinica característica da celulose I_β .



Fonte: Zugenmaier (2008).

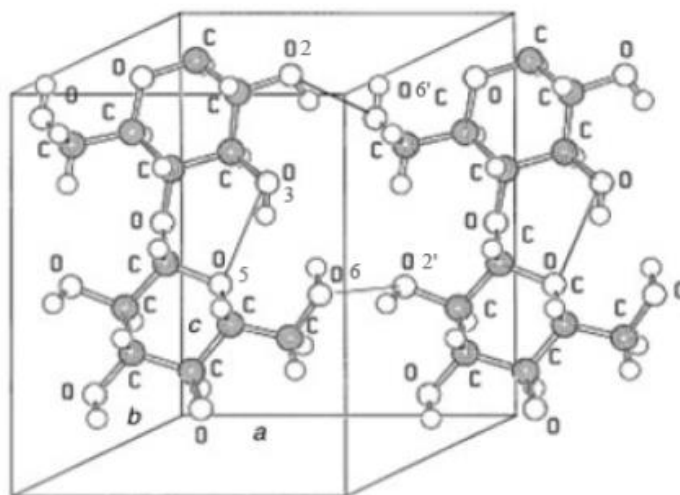
Mesmo I_β e I_α possuindo células unitárias diferentes, as cadeias celulósicas adotam configurações paralelas, mas diferem em suas ligações de hidrogênio, tornando-as diferentes em estrutura cristalina (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010). No entanto, a celulose I_α é uma fase metaestável e pode ser convertida por recozimento na forma mais estável I_β .

Celulose II

A celulose II, o segundo polimorfo mais estudado é obtido por meio do processo de regeneração e de mercerização. Na regeneração química, a celulose I é dissolvida em solvente e reprecipitada em água. Já na mercerização, a celulose I é dissolvida em solução de hidróxido de sódio concentrado e após a remoção da solução obtém-se a II (O'SULLIVAN, 1997; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Assim como a celulose I_β , a celulose II possui célula unitária monoclinica, porém o arranjo das cadeias celulósicas dentro da célula é paralelo para I_β e antiparalelo para II (O'SULLIVAN, 1997; SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005).

Figura 8: Representação da célula unitária monoclinica e a conformação das moléculas da celulose no arranjo geométrico



Fonte: Zugenmaier (2008).

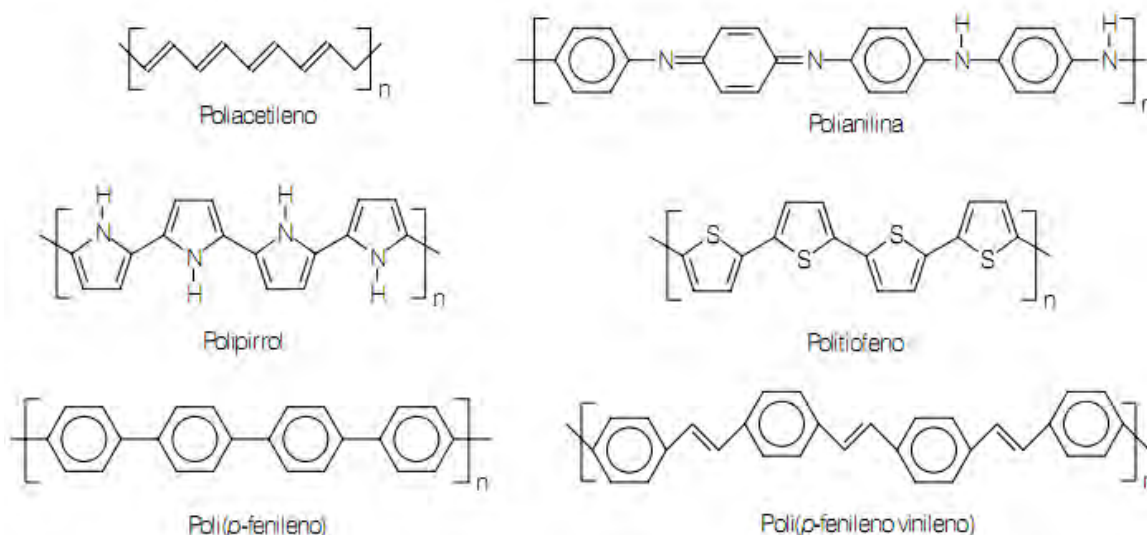
2.3 Polímeros Condutores elétricos intrínsecos

Historicamente, os polímeros condutores de eletricidade intrínsecos foram descobertos em meados de 1970 no Japão. No laboratório dirigido pelo professor Hideki Shirakawa, no Instituto Tecnológico de Tóquio, um de seus alunos obtendo a síntese do

poliacetileno, produziu de modo acidental um filme flexível com aparência prateada (BHADRA *et al.*, 2009; FAEZ *et al.*, 2000). Anos mais tarde, Shirakawa *et al.* (1977) descobriu que a condutividade do poliacetileno poderia ser aumentada em várias ordens de grandeza utilizando dopagem química (SHIRAKAWA *et al.*, 1977).

Após a descoberta do poliacetileno, surgiu uma nova classe de polímeros, conhecida como polímeros condutores de eletricidade intrínsecos (PCIs). Desde então, houve a possibilidade de obtenção de outros polímeros condutores, entre eles, a polianilina, o polipirrol, o politiofeno, o poli(p-fenileno) e o poli(p-fenileno vinileno). Algumas estruturas de PCIs são mostradas na Figura 9.

Figura 9: Estrutura química dos principais polímeros condutores de eletricidades intrínsecas.



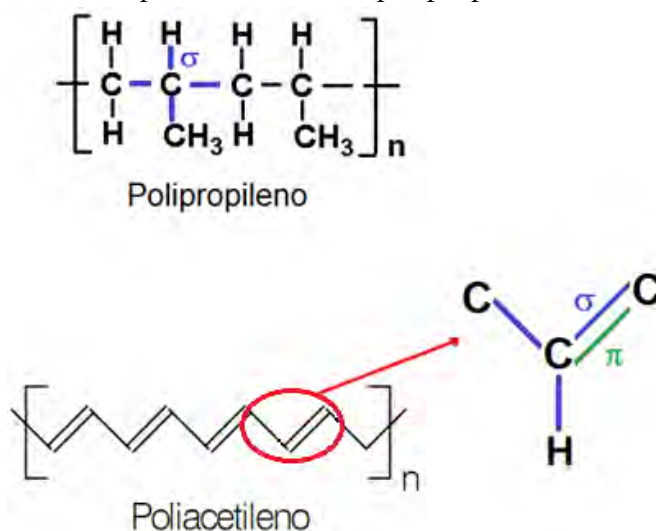
Fonte: Faez *et al.* (2000).

Os PCIs são polímeros conjugados que se constituem de ligações simples e duplas alternadas, formando um sistema π ao longo da cadeia principal, (BHADRA *et al.*, 2009). Em polímeros isolantes, como por exemplo, o polipropileno, todos os elétrons de valência participam da ligação covalente σ entre seus vizinhos, propiciando um gap de energia relativamente grande entre a banda de valência e condução (INZELT, 2008).

Diferentemente dos polímeros saturados ou isolantes, os PCIs são formados por ligações duplas conjugadas, constituídas por ligações fortes σ e também por ligações π consideradas fracas (INZELT, 2008). Nesse tipo de configuração estrutural, átomos de carbono que participam da formação da estrutura principal (*backbone*) do polímero possuem quatro elétrons na subcamada p que se ligam covalentemente entre átomos vizinhos mais

próximos. Três dos quatro elétrons fazem fortes ligações covalentes com três átomos vizinhos (ligações σ), enquanto que, o elétron restante liga-se fracamente a um dos átomos vizinhos (ligações π), como ilustrado na Figura 10.

Figura 10: Esquema ilustrativo das ligações fortes (σ) e fracas (π) na estrutura do poliacetileno e do polipropileno.



Fonte: Inzelt (2008).

A polianilina e o poliacetileno são dois bons exemplos desse tipo de configuração. No caso da polianilina, átomos de nitrogênio estão envolvidos no caminho de conjugação, enquanto que no poliacetileno, cada átomo de carbono está ligado a dois átomos de carbono vizinho e a um átomo de hidrogênio. Esses elétrons fracamente ligados ou deslocalizados participam do processo de condutividade elétrica dos PCIs através do sistema conjugado ou por meio de saltos (*hopping*) entre estados localizados ao longo da cadeia principal (INZELT, 2008). Uma tabela ilustrativa mostrando a condutividade elétrica vários materiais é ilustrada na Figura 11, onde é observada a faixa de condutividade no qual os PCIs estão contidos.

2.3.2 Síntese, estrutura e propriedades da PANI

Entre os polímeros condutores citados, a polianilina é um dos mais estudados (KANG; NEOH; TAN, 1998). Sua condutividade elétrica, comparado ao poliacetileno é relativamente inferior, porém em termos de estabilidade térmica e processamento, a PANI é mais vantajosa (BHADRA et al., 2009). A superioridade da PANI no processamento da sua síntese é devido ao baixo custo dos monômeros, além da rota de obtenção de síntese ser relativamente fácil (BHARA et al., 2010).

A polianilina já era conhecida antes mesmo do poliacetileno ser estudado por Shirakawa em 1970 e era utilizada como corante de fios de algodão em confecção de roupas no século XIX (ELSCHNER, 2011). No entanto, os primeiros estudos das suas propriedades foram realizados somente anos antes da Primeira Guerra Mundial por Green e Woodhead que propuseram a primeira estrutura da anilina, conhecida como octâmero e também a existência de vários estados de oxidação (ELSCHNER, 2011). Entretanto, apenas em meados de 1980, estudos expressivos da PANI foram realizados, onde MacDiarmid *et al.* (1987) descobriram a condutividade elétrica da PANI na forma Sal Esmeraldina (SE).

Figura 11: Tabela de condutividade elétrica de diferentes materiais.

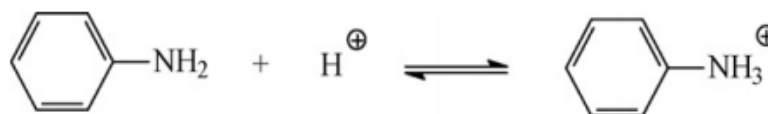
	Condutividade Elétrica (S/cm)	Materiais
Condutores	10^6	Cobre
	10^4	Ferro
		Grafite
		Bismuto
Semicondutores	10^2	
	10^0	Índio/Antimônio
	10^{-2}	Gálio/Arsênio
	10^{-4}	Germânio
	10^{-6}	Silício
	10^{-8}	
Isolantes	10^{-10}	Vidro
	10^{-12}	
	10^{-14}	Diamante
	10^{-16}	Enxofre
	10^{-18}	Poliétileno
		Poliestireno
	10^{-20}	Teflon
		Quartz

Fonte: ELSCHNER, (2011).

A síntese da polianilina (PANI) é realizada pela oxidação química do monômero de anilina em solução ácida, utilizando comumente como iniciador um oxidante, como por exemplo, o peroxidissulfato de amônia. No processo reacional, o pH da solução decresce ocasionando a perda de átomos de hidrogênio que são removidos das moléculas da anilina durante a ligação com oligômeros e estrutura polimérica (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010).

Dependendo do meio reacional em que os monômeros são introduzidos, as moléculas de anilina podem coexistir de duas formas: neutra e cátions de anilina (Figura 12).

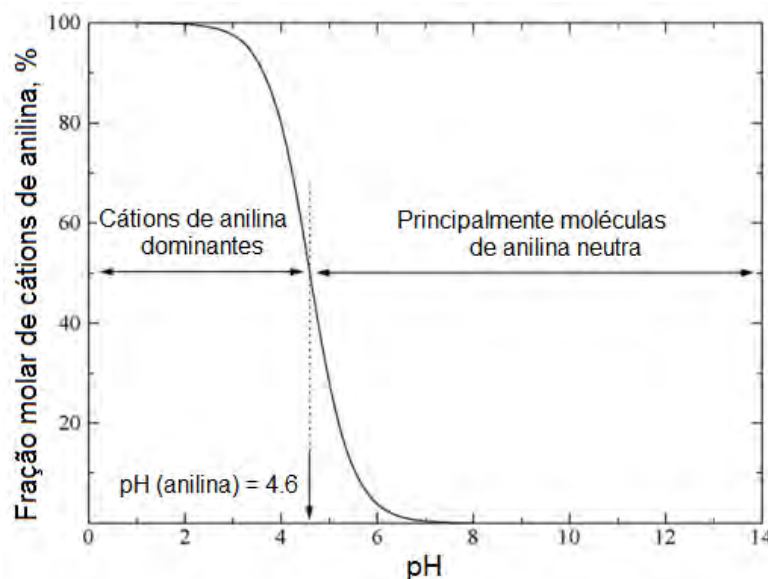
Figura 12: Moléculas da Anilina na forma neutra e íon.



Fonte: Stejskal, Sapurinab e Trchová (2010).

Em $\text{pH} < 4,6$ as moléculas da anilina no estado catiônico estão presentes em maior quantidade, enquanto em $\text{pH} > 4,6$ as moléculas de anilina neutra são dominantes. Na Figura 13, adaptada do trabalho de Stejskal, Sapurinab e Trchová (2010), apresenta-se o valor de $\text{pH} = 4,6$, no qual ambas as formas de anilina estão presentes, aproximadamente, na mesma quantidade. As duas formas de moléculas de anilina possuem estado de oxidação diferente, sendo mais fácil a oxidação da anilina neutra.

Figura 13: Gráfico da fração molar da porcentagem de íons de anilina em função do pH da solução.

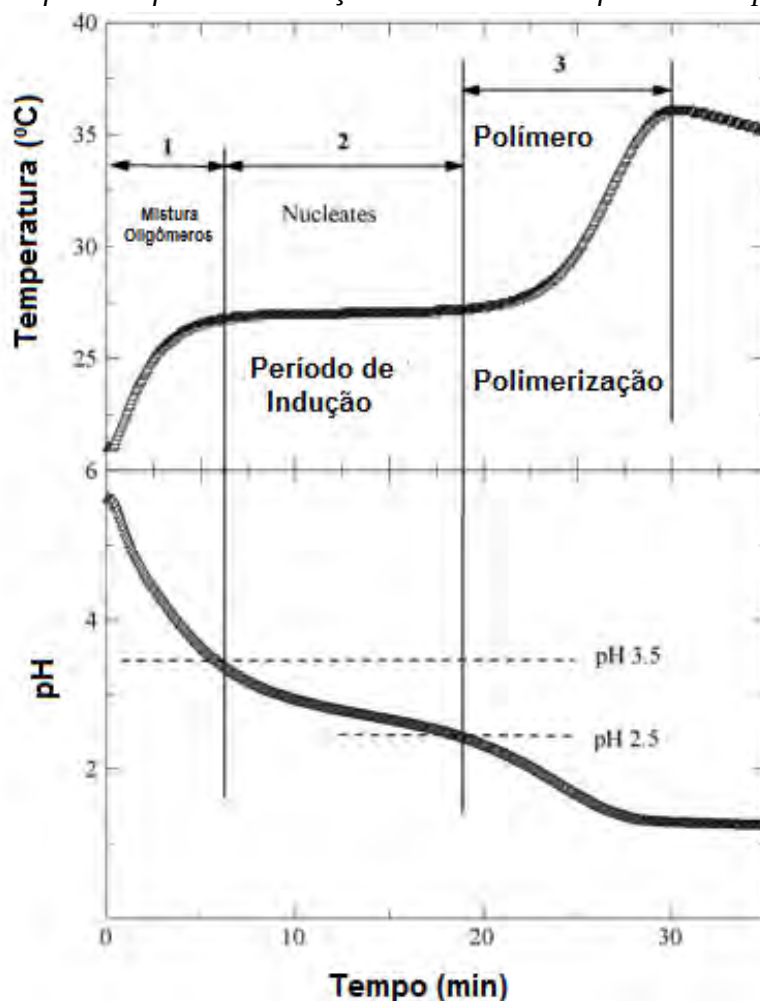


Fonte: Stejskal, Sapurinab e Trchová (2010).

A PANI, como qualquer polímero, produzido por poliadição, possui três importantes fases na sua formação: a iniciação, a propagação da cadeia e a terminação.

Um processo simples de obtenção da síntese da PANI foi proposto por Stejskal, Sapurinab e Trchová (2010) para ilustrar os processos químicos que ocorrem na sua formação e será descrito a seguir. Ao adicionar anilina em água com pH médio ($\text{pH} \cong 7,0$) e em seguida o oxidante, as três fases de oxidação podem ser observadas (Figura 14).

Figura 14: Diferentes fases de oxidação da anilina em diferentes temperaturas e pH.



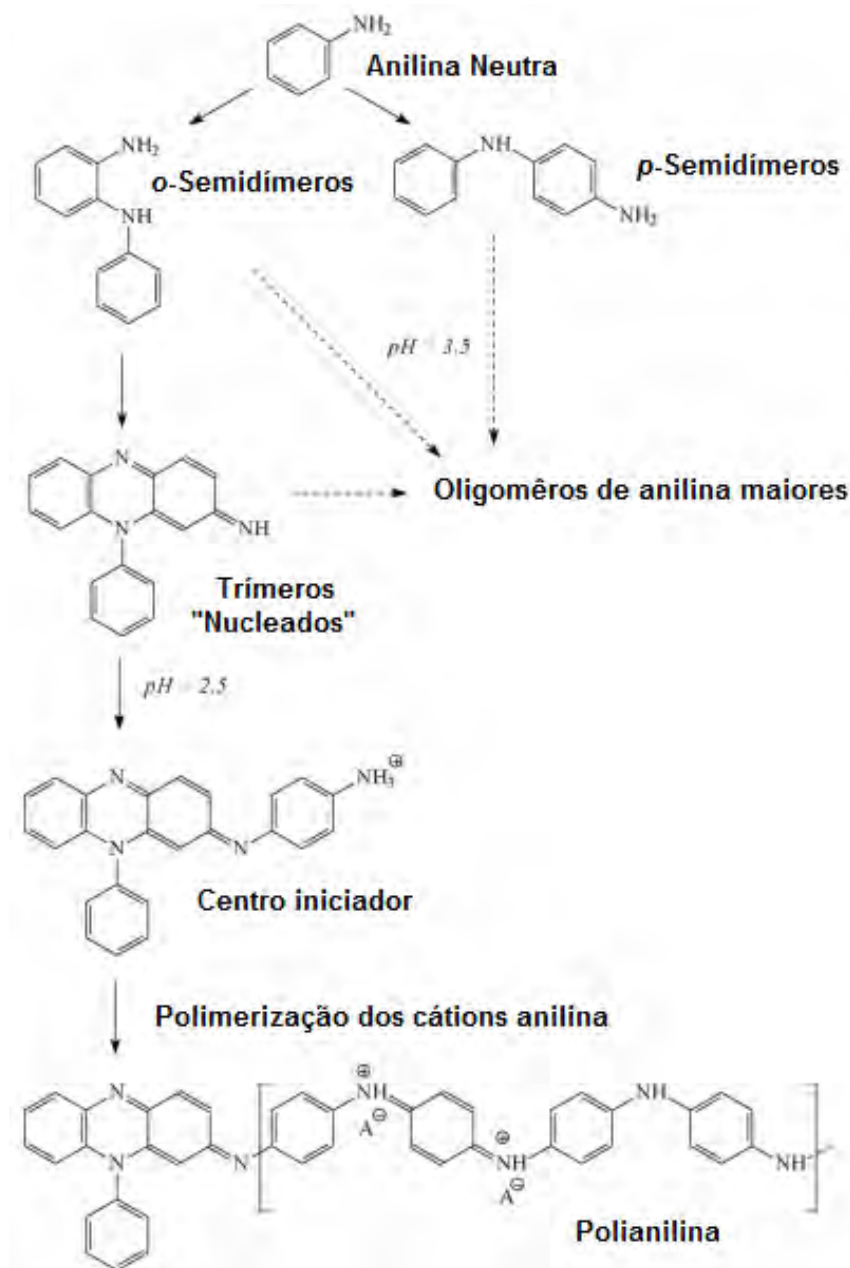
Fonte: Stejskal, Sapurinab e Trchová (2010).

No primeiro estágio ocorre oxidação exotérmica rápida das moléculas de anilina neutra, aumentando a temperatura e consequentemente o decréscimo do pH ($\text{pH} > 3,5$), decorrente da enorme quantidade de prótons gerados devido às ligações das moléculas de anilina para formar as cadeias da PANI. Nessa fase, ocorre a formação de oligômeros de anilina isolantes como os semidímeros, dímeros e trímeros de anilina (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010).

No segundo estágio, também chamado de período de indução, o pH muda moderadamente, indicando que a oxidação continua ocorrendo, iniciando-se o crescimento das cadeias de PANI. No período de indução, ocorre a iniciação da polimerização, em que os trímeros com estrutura fenazina, ou seja, moléculas de anilinas ligadas na posição *orto* tornam-se centros ativos pela ligação com as moléculas de cátions de anilina na posição *para*, formando um tetradímero e, a partir de então, iniciando o crescimento da cadeia da PANI em $\text{pH} > 2,5$ (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010).

A polimerização rápida da anilina acontece no terceiro e último estágio em $\text{pH} < 2,5$, nessa fase os cátions de anilina participam do processo de polimerização e a mudança na coloração da solução torna-se visível, estágio este conhecido como propagação da cadeia (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010). A ilustração deste processo de polimerização simples é apresentada na Figura 15.

Figura 15: Exemplo ilustrativo do processo reacional e formação da PANI.



Fonte: Stejskal, Sapurinab e Trchová (2010).

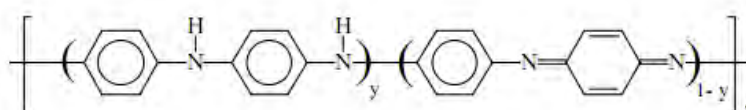
Algumas fases do processo de oxidação da PANI podem desaparecer dependendo do pH inicial da solução. Em pH relativamente alto, pequenos oligômeros de anilina são criados

na forma de cristais e a coloração marrom/amarela é observada. Normalmente, o polímero condutor é gerado em meio ácido muito forte, o que torna o período de indução bem menor (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010).

Outro fator que influencia o período de indução é a temperatura. Em baixa temperatura, a polimerização exotérmica é menor, acarretando a formação do polímero condutor com cadeia e peso molecular maior, assim como maior grau de cristalinidade (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010). O período de indução também pode ser influenciado quando sólidos inertes, com área superficial grande são introduzidos no meio reacional. Os nucleados ou trímeros que são formados nesse estágio (moléculas constituídas de três ou mais monômeros de anilina), conectam-se à superfície dos sólidos inertes, tornando o processo de polimerização mais rápido, esse método é utilizado no recobrimento ou modificação da superfície de um sólido inerte (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010).

A estrutura química da polianilina está ilustrada na Figura 16, no entanto, sua estrutura pode ser obtida em quatro formas principais, sendo elas: leucoesmeraldina, sal de esmeraldina, base esmeraldina e pernigranilina, dependendo do estado de oxidação (KANG; NEOH; TAN, 1998).

Figura 16: Estrutura da Polianilina.



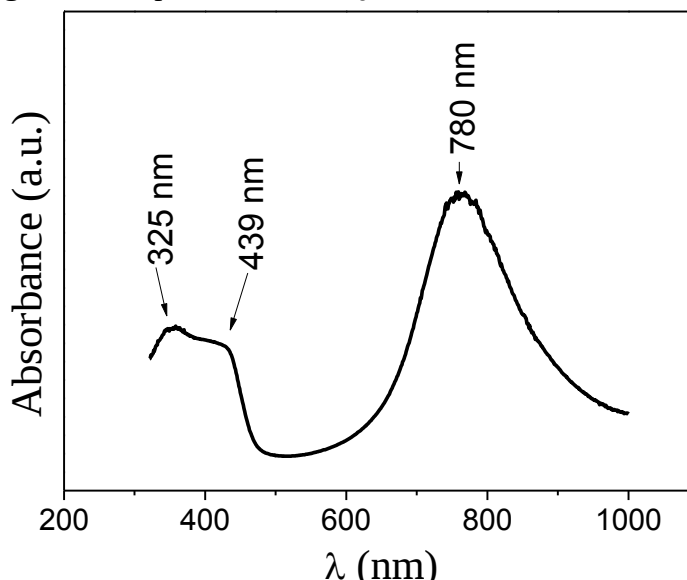
Fonte: Soares et al. (2006).

Na Figura 16, as letras y e $(1-y)$, correspondem à fração das unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente, onde o valor de y pode variar continuamente de 0 a 1 (JOB et al., 2003; SOARES et al., 2006). Quando y assumir o valor 1 tem-se o polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênio amina ($-N-$), conhecido como base leucoesmeraldina. Se o polímero estiver completamente oxidado, apresentando apenas nitrogênio imina ($-N=$), ($y = 0$) e será denominado como base pernigranilina (KANG; NEOH; TAN, 1998).

O estado mais estável da PANI apresenta valor de y igual a 0,5, que é conhecido como base esmeraldina (EB) e apresenta a cor azul escuro. O seu espectro de absorção na região UV-visível apresenta duas bandas de absorção, uma em 320 nm (3,87 eV) atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides e a segunda em torno de 620 nm (2,0 eV) devido à

transição da excitação molecular que está relacionada à transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides (MACDIARMID *et al.*, 2001).

Figura 17: Espectro de absorção de UV-Vis-NIR da PANI.

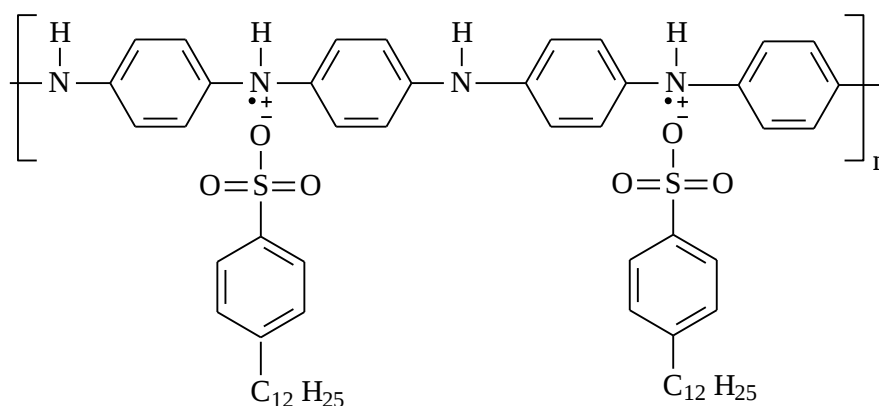


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A dopagem da polianilina e seus derivados é um processo reversível que ocorre por meio de protonação, quando na presença de ácidos. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) resulta na formação de defeitos na cadeia (polarons). O espectro da polianilina dopada apresenta bandas de absorção em aproximadamente: 325 nm (3,8 eV) atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, em 439 nm (2,9 eV) e acima de 800nm (1,5 eV), correspondentes às bandas que são interpretadas como excitação para a banda de polarons formados pela protonação (Figura 17) (MACDIARMID *et al.*, 1987; WAN, 1992).

Em alguns casos acima de 800 nm, o espectro apresenta uma “cauda”, que está relacionada com a conformação da cadeia da PANI. O aparecimento desta cauda vai depender do ácido utilizado e do solvente. Este efeito é denominado de dopagem secundária (MACDIARMID *et al.*, 2001). No estado dopado, a polianilina apresenta a cor verde escuro e sua estrutura química pode ser representada como na Figura 18, em que o ácido utilizado é o dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) (GALIANI *et al.*, 2007; SOARES *et al.*, 2006).

Figura 18: Estrutura da polianilina dopando com DBSA.



Fonte: Galiani et al. (2007).

No processo convencional de obtenção da polianilina é usualmente utilizando um oxidante forte como peroxidissulfato de amônio e solução aquosa ácida de HCl 1M (HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986). Contudo, pesquisas focalizando outros ácidos e oxidantes são citados na literatura, na maioria das vezes procura-se obter uma polianilina mais solúvel com alto valor de condutividade, como é no caso da utilização de ácidos orgânicos como o DBSA, TSA etc. (GALIANI et al., 2007; SOARES et al., 2006).

Pelo método de síntese química, a polianilina é geralmente obtida na forma de pó com tamanho de grãos irregulares (HUANG; KANER, 2006). Recentemente, tem-se obtido polianilina nanoestruturada basicamente utilizando quatro métodos: *hard template*, *soft template* ou *automontado (self-assembly)*, eletrofiação (*electrospinning*) e polarização interfacial (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010; ZHANG; WANG, 2006). O primeiro consiste essencialmente na polimerização da polianilina em poros ou canais como, por exemplo, membranas. No segundo, a síntese da polianilina é realizada num meio contendo moléculas com estruturas direcionais como os surfactantes. O terceiro consiste em aplicar uma alta tensão na solução do polímero para carregá-lo eletricamente de tal modo a promover um jato da solução em direção a um substrato condutor (catodo) e o quarto consiste na polimerização na interface de uma solução aquosa bifásica (MACDIARMID et al., 2001). Em anos recentes, pesquisadores têm obtido PANI sintetizada num meio bifásico, com condutividade próxima a 800 S/cm, à temperatura ambiente (LEE et al., 2005).

2.4 Compósitos

A busca por novos materiais inteligentes e avançados que possuem propriedades (químicas e físicas) superiores aos materiais convencionais e com baixo custo de produção

tem sido um dos focos dos setores industrial, tecnológico e científico. A mistura de dois ou mais materiais convencionais que combinem as propriedades distintas de cada um, formando um novo material é conhecido como compósito, tem sido uma estratégia comumente utilizada pelos pesquisadores.

Compósitos são definidos simplesmente como materiais multifásicos, nos quais uma das fases é considerada a matriz, que pode ser polímeros, vidros etc., e a outra fase definida como o reforço ou carga.

2.4.1 Compósitos Poliméricos

A boa propriedade mecânica e características como a leveza, a flexibilidade, a facilidade de obtenção e baixo custo de produção, tornam os polímeros muito atraentes como matrizes para obtenção de compósitos.

Compósitos poliméricos obtidos pela mistura de dois ou mais polímeros também constitui uma área bastante estudada, em que os reforços utilizados podem ser polímeros sintéticos e polímeros naturais. Ainda nesta mesma linha de discussão, outra classe de compósito polimérico que merece atenção é a formada pela combinação de polímeros isolantes e condutores. Os polímeros condutores normalmente possuem propriedades mecânicas pobres, o que faz necessária a sua dispersão em uma matriz polimérica hospedeira.

2.4.2 Compósitos poliméricos condutores

Os compósitos extrinsecamente condutores despertam grande interesse nos projetos de engenharia devido a possibilidade de aplicação principalmente como dissipadores eletrostáticos (ESD), blindagem contra interferência eletromagnética (EMI) e de rádio frequência (EFI), eletrodos, sensores etc. (HOPKINS *et al.*, 2004; RAO *et al.*, 2004).

Compósitos poliméricos condutores podem ser obtidos pela combinação de uma matriz polimérica isolante e de partículas condutoras e semicondutoras, polímeros condutores etc.. Polímeros condutores, em particular a polianilina, são utilizados para obtenção de compósito/blendas condutores' com a vantagem de ter sua condutividade elétrica controlada (MATTOSO; MALMONGE; MATTOSO, 1995; MALMONGE, 1999; SILVA; TORRESI; TORRESI, 2007). Isto permite obter materiais para uma aplicação específica, como por exemplo, no emprego de sensores (ALVES *et al.*, 2007; MALMONGE *et al.*, 2001; MALMONGE *et al.*, 2006; SEGAL *et al.*, 2005).

Na literatura há vários trabalhos sobre compósitos poliméricos condutores com elastômeros (FAEZ; DE PAOLI, 2001; YONG *et al.*, 2006; SCHMIDT, *et al.*, 2004; SOARES *et al.*, 2006; SREEJA *et al.*, 2006), porém poucos com borracha natural (CAMILLO *et al.*, 2005; JOB *et al.*, 2003; GALIANI *et al.*, 2007; SUKITPANEENIT *et al.*, 2007). A dificuldade em misturar polímeros condutores com a borracha natural pode ser um dos motivos da pouca quantidade de trabalhos científicos já publicados, contra os muitos onde se constata a utilização de partículas condutoras dispersas na matriz BN.

2.4.3 A potencialidade da fibra de celulose na aplicação de reforço em compósito

A utilização da fibra de celulose como reforço de compósito é umas das áreas em crescente expansão, além de ser muito abundante na natureza, outros fatores que a tornam atraente são: sua natureza biodegradável e renovável, baixo custo de obtenção, baixa densidade, alta resistência mecânica, alta cristalinidade, boa dispersão em meio aquoso, estabilidade térmica, elevada razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) na escala nanométrica (BLEDZKI *et al.*, 1999; SAMIR *et al.*, 2004). Com essas propriedades, a fibra de celulose tem substituído outros materiais utilizados em reforços de compósitos, como as fibras de vidro, o negro de fumo, a sílica e o carbono, etc. (ANGLÈS; DUFRESNE, 2000; ASHORI *et al.*, 2010; DUBIEF; SAMAIN; DUFRESNE *et al.*, 1999; LJUNGBERG; CAVAILLE; HEUX, 2006; SRIUPAYO *et al.*, 2005).

Na indústria automotiva, a Ford tem sido pioneira no emprego de compósitos poliméricos reforçados com fibras de celulose para a produção de peças de carros (FORD MOTOR COMPANY, 2008). Em artigo de divulgação disponível na página da empresa, a Ford em parceria com a Universidade Federal de São Carlos, desenvolveu um compósito utilizando 50% de prolipropileno (PP) biodegradável, 30% de fibra de sisal e 20% de PP virgem. As peças foram apresentadas no 25º salão do automóvel de São Paulo, no ano de 2008, equipando o automóvel modelo *Ford Ka Beautiful & Beast*.

Trabalhos utilizando fibras de celulose reforçando polímeros biodegradáveis e biocompatíveis é outra linha de pesquisa crescente. Essa classe de compósito pode ser aplicada como dispositivos de entrega (ou liberador controlado) de fármacos, regeneração de tecidos, engenharia de tecido e curativo (CHEUNG *et al.*, 2008). Compósitos biodegradáveis utilizando matriz poli(ácido láctico) (PLA) reforçado com fibras de celulose foram estudados por Cheung *et al.*, 2008) com objetivo de aplicá-lo na engenharia de tecido. Segundo os autores, a introdução da fibra aumentou a dureza, o módulo de Young, além de melhorar a

estabilidade térmica da matriz PLA, fazendo deste material um excelente candidato para a aplicação na engenharia de tecido.

Outra aplicação, como anteriormente mencionada, das fibras de celulose é da obtenção de nanocompósitos poliméricos condutores utilizando as fibras recobertas com polímeros condutores (DING *et al.*, 2010; MARINS *et al.*, 2011; MATTOSO *et al.*, 2008).

Nyström *et al.* (2010) estudando o recobrimento da nanowhisker de celulose com polipirrol, observaram que é possível a polimerização “*in situ*” sobre as nanofibras individuais para obter um nanocompósito de área superficial e condutividade elétrica elevada. Os resultados indicaram que o nanocompósito possui área superficial de aproximadamente 90 m²/g, condutividade 1,5 S/cm, fazendo-o candidato para aplicações em dispositivos de armazenagem de energia.

Fibras de celulose apresentam muitas vantagens no reforço de compósito, porém seu caráter hidrofílico e a tendência à aglomeração tem sido um ponto fraco para a dispersão em polímeros não solúveis em água (DONG; REVOL; DEREK, 1998; DUFRESNE *et al.*, 1999). Contudo, na literatura encontram-se trabalhos mostrando que há possibilidade de melhorar a dispersão das nanowhiskers de celulose, por meio da modificação superficial utilizando processos químicos ou físicos para aprimorar a interação fibra-polímero (ARAKI; WADA; KUGA, 2001; GOUSSÉ *et al.*, 2002; HEUX; CHAUVE; BONINI, 2000; MENEZES *et al.*, 2009).

John e Anandjiwala, (2008) em um trabalho de revisão literária propuseram alguns mecanismos de modificação química como: o tratamento alcalino, acetilação (onde os grupos hidroxilas (OH) da fibra reagem com grupos acetila (CH₃CO) e o tratamento silano. No tratamento com silanos, estruturas silanóis são adsorvidas na superfície das fibras, tornando-as mais hidrofóbicas e melhorando a dispersão em matrizes poliméricas.

2.5 Teoria da Percolação

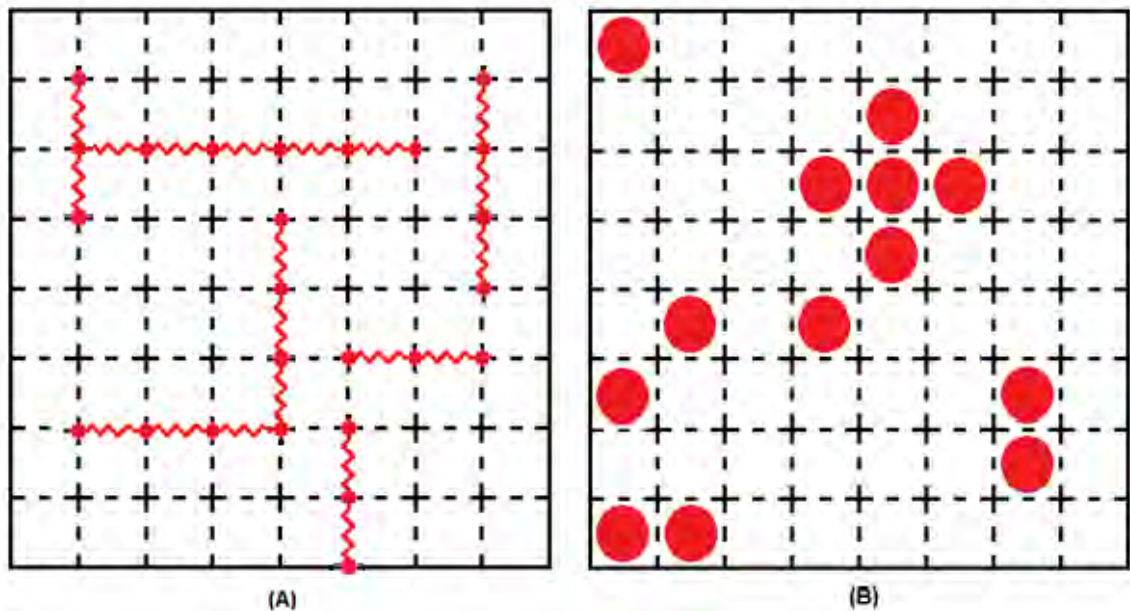
Broadbent e Hammersly, na década de 50, propuseram um conceito para estudar e entender os fenômenos da passagem de um fluido em um meio desordenado, denominado teoria de percolação. Este conceito ao longo de décadas tem ganhado atenção de pesquisadores de diferentes áreas da ciência e engenharia (BERKOWITZ, 1998; NAGASHIMA, 2000; STAUFFER; AHARONY, 1994).

Para exemplificar a teoria da percolação, dois modelos podem ser utilizados; a percolação por sítios e a por ligação (BERKOWITZ, 1998; NAGASHIMA, 2000;

STAUFFER; AHARONY, 1994; STRÜMLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999). A percolação por sítios, pode ser melhor entendido, utilizando uma rede quadrada formada por S sítios vazios, todos separados pela mesma distância entre seus vizinhos mais. Uma rede quadrada formada por S sítios pode ser imaginada como um compósito, onde a matriz isolante são os sítios vazios (com probabilidade $1-p$), e os grãos condutores têm a probabilidade p de preencher os sítios dessa matriz (Figura 19(b)). Os aglomerados são definidos como os sítios vizinhos preenchidos mais próximos na matriz.

De modo a tornar mais fácil a compreensão da teoria de percolação apresentada na Figura 19, imagina-se que o material representado seja submetido a uma diferença de potencial. Devido à tensão aplicada entre os eletrodos nas faces da amostra, pode ocorrer a passagem de uma corrente elétrica através da mesma. Contudo, um dos fatores que determina o fluxo de corrente está diretamente relacionado com a quantidade e a forma que a segunda fase está dispersa na matriz. A corrente elétrica somente poderá fluir de um sítio condutor para outro, se ambos forem vizinhos laterais próximos.

Figura 19: Exemplo de uma rede quadrada bidimensional; ocupada (A) por ligações e (B) por sítios.



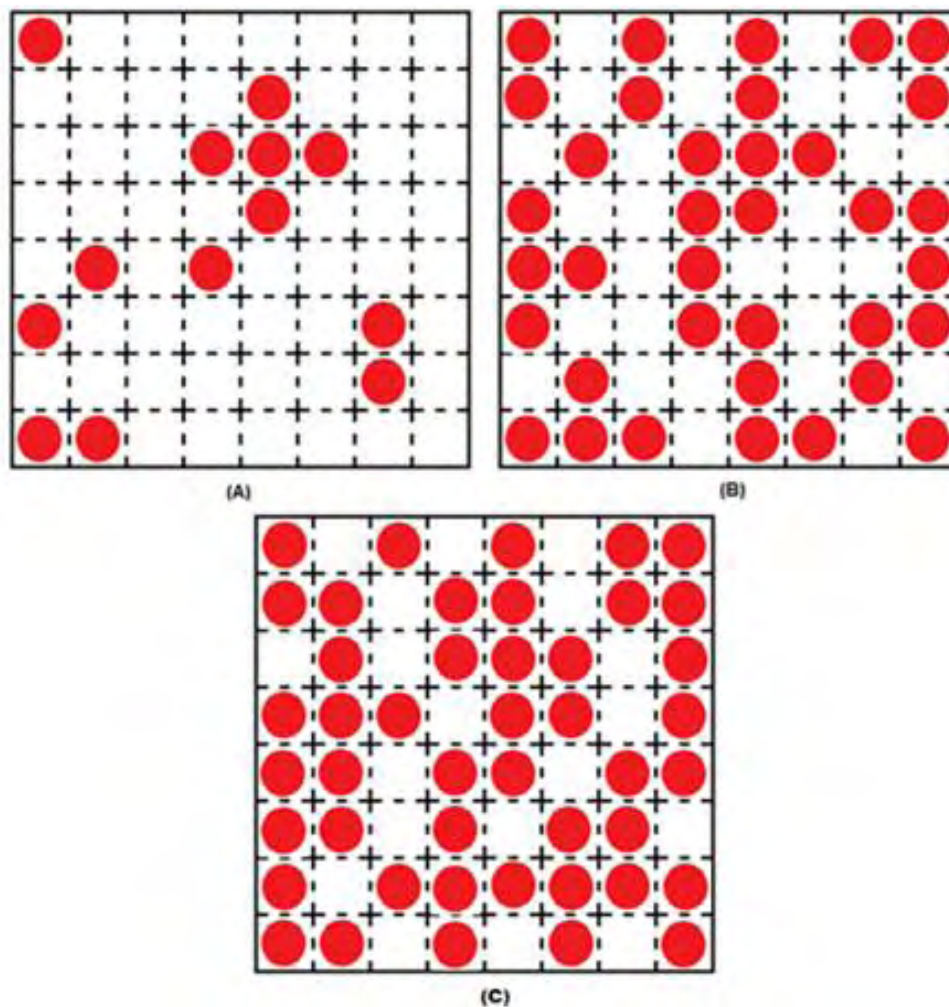
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Uma corrente fluindo pelo o material, segundo a teoria da percolação, se a quantidade de sítios preenchidos (grãos condutores) na rede quadrada for igual à uma determinada concentração crítica p_c de sítios ocupados, denominada limiar de percolação. Logo, quando a concentração critica é alcançada, ou seja, quando a concentração de sítios

ocupados p na rede quadrada for igual ao limiar de percolação p_c , o primeiro caminho ininterrupto de sítios condutores é formado na matriz, como mostrado na Figura 20(b). Dessa maneira, a corrente poderá fluir entre os eletrodos nas faces da amostra.

Quando a concentração de sítios p for inferior a p_c não haverá uma corrente fluindo pela rede, porque a quantidade de sítios preenchidos (partículas condutoras) na matriz é pequena e a distância entre eles é grande (Figura 20(a)). Já para concentrações de sítios ocupados superiores a p_c uma grande quantidade de caminho ininterrupto surge na matriz tornando mais fácil passagem de corrente (Figura 20(c)).

Figura 20: Exemplo da percolação de sítios de uma rede bidimensional entre eletrodos para concentrações de sítios p ; (a) para $p < p_c$, (b) para $p = p_c$ e (c) para $p > p_c$.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

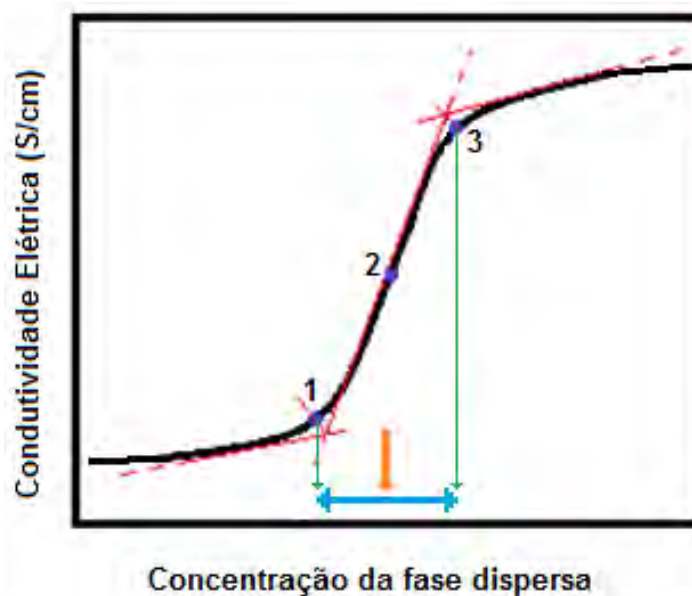
Quando a concentração de sítios p for inferior a p_c não haverá uma corrente fluindo pela rede, porque a quantidade de sítios preenchidos (partículas condutoras) na matriz é pequena e a distância entre eles é grande (Figura 20(a)). Já para concentrações de sítios

ocupados superiores a p_c uma grande quantidade de caminho ininterrupto surge na matriz tornando mais fácil passagem de corrente (Figura 20(c)). O limiar de percolação por sítios de rede uma quadrada é aproximadamente 0.593.

O modelo de percolação por ligação segue o mesmo raciocínio anterior, entretanto, para esse modelo, os sítios da rede quadrada bidimensional serão conectados por ligações (Figura 19(A)). Pode-se imaginar que essas ligações sejam resistores com resistência R e que somente haverá condutividade no sistema se a concentração de ligações p (resistores) for igual ou maior que p_c , (onde o limiar de percolação para ligação entre sítios é de 50%) .

Ao atingir o limiar de percolação, o que se observa no comportamento da condutividade elétrica do compósito é o aumento abrupto do seu valor. No caso de compósito poliméricos condutores, a condutividade elétrica pode aumentar mais de 10 ordens de grandeza, quando a quantidade de material condutor atinge o limiar de percolação. A Figura 21 ilustra esse comportamento característico da condutividade em função da concentração da fase dispersa, no qual a região entre as setas verdes indicam a região de percolação, enquanto o limiar de percolação é indicado pela seta laranja e o ponto 2. A seta azul representa a região de percolação.

Figura 21: Comportamento da condutividade elétrica em função da concentração da fase condutora e determinação do limiar de percolação.



Fonte: Cardoso (2012).

Os pontos 1 e 3 na Figura 21, representam as regiões abaixo e acima do limiar de percolação respectivamente. O ponto 1 é a concentração na qual a condutividade elétrica

começa a aumentar com o aumento da quantidade da fase condutora. Já o ponto 3 está acima do limiar de percolação e é acima desse ponto que a condutividade alcança um valor máximo. O ponto 2 é a meia distância entre os pontos 1 e 3, e é esse o ponto que determina a concentração crítica p_c . Segundo a teoria clássica da percolação, as propriedades de um meio desordenado que apresenta uma fase dispersa aleatoriamente, obedece a uma lei de potência de acordo com a eq. (1) (NAN; SHEN; MA, 2010; STAUFFER; AHARONY, 1994):

$$\sigma = k(p - p_c)^t \quad (1)$$

onde k é uma constante, t corresponde ao expoente crítico, p é a concentração da fase dispersa e p_c é concentração correspondente ao limiar de percolação.

O expoente crítico que aparece na eq. (1) apresenta valor universal, que depende da dimensionalidade da rede. Para redes bidimensionais, t assume valores entre 1,1 e 1,5, enquanto que para redes tridimensionais valores estão entre 1,6 e 2,0 (NAN; SHEN; MA, 2010; STAUFFER; AHARONY, 1994). Contudo, a teoria clássica da percolação é limitada a sistemas heterogêneos que apresentem uma fase (dita isolante) com uma condutância nula e uma fase (caracterizada como condutora) com uma resistividade nula, sendo que ambas as fases consideradas apresentam geometrias esféricas (STRÜMLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999).

Alguns trabalhos encontrados na literatura têm apresentados resultados de valores do expoente crítico semelhantes aos da teoria clássica da percolação, para análise da condutividade (BALBERG; BOZOWSKI, 1982; SONG *et al.*, 1989). A teoria clássica da teoria da percolação prediz que a percolação em sistema heterogêneo, ocorre através do contato físico entre as partículas com geometria esférica.

Porém, também têm sido encontrados trabalhos onde os valores de t divergem da teoria clássica da percolação (KALASAD; RABINA, 2009; SHEN *et al.*, 2011). Segundos aos autores, os valores discrepantes de t , podem ser decorrentes da formação de uma rede de percolação elétrica, onde as partículas condutoras não estão em contato geométrico. Quando o expoente crítico diverge da teoria clássica da percolação, a percolação em sistemas heterogêneos ocorre por meio da percolação elétrica entre as partículas condutoras que estão próximas, formando um caminho ininterrupto no volume do material pelo qual os portadores de carga poderão se deslocar por meio de saltos ou tunelamento.

2.6 Processo de Condução Elétrica

Há muitos fatores importantes que contribuem para condutividade elétrica de polímeros condutores e compósitos poliméricos condutores (CPC). Em PCIs o fator mais importante é a dopagem química. Por meio do processo de oxidação/redução os PCIs podem ganhar ou perder elétrons, no entanto, as propriedades de transporte de carga envolvida na condutividade também dependem fortemente da desordem estrutural desses materiais (BELJONNE *et al.*, 2007; INZELT, 2008).

Já em compósitos poliméricos com uma fase condutora dispersa, fatores tais como: as fases dos materiais constituintes, quantidade da fase condutora, o tamanho das partículas condutoras, a forma e a fração do volume, influenciam diretamente nas propriedades elétricas do material (STAUFFER; AHARONY, 1994).

Nesse sentido, modelos de condutividade elétrica têm sido propostos para estudar e compreender o processo de condução elétrica nos PCIs e nos CPCs. Na literatura vários trabalhos têm utilizado modelos de condução, para compreender o processo de condução em materiais desordenados quando submetido a um campo elétrico variável (DYRE, 1988; KOHLMAN *et al.*, 1995; PRIGODIN; EPSTEIN, 2002). Entre esses modelos podem ser destacados os modelos modificados de Drude e Dyre.

Outro modelo muito utilizado para estudar o processo de condução em PCIs foi proposto por PRIGODIN e EPSTEIN (2002), denominado tunelamento quântico ressonante. O modelo propõe que o processo de condução em polímeros desordenados altamente condutores e não homogêneos ocorre via saltos (hopping) dos portadores de cargas entre estados localizados (estado metálico ou grãos condutores). Os grãos metálicos são representados pelos domínios cristalinos com elétrons deslocalizados incorporados em regiões amorfas.

2.4.5.1 Modelo de Drude

Drude em 1900 desenvolveu um modelo de condução elétrica baseado na teórica cinética dos gases, onde os elétrons ligados fracamente ao núcleo podiam se deslocar pelo material sob a ação de um campo elétrico (PÉREZ, 2000). O modelo de Drude é utilizado principalmente para análise da condutividade elétrica em metais, mas esse modelo também tem sido adaptado para polímeros condutores e compósitos poliméricos condutores (KOHLMAN *et al.*, 1995). O modelo ainda explica a alta condutividade independente da

frequência, em frequências muito altas. Logo, em um metal tradicional o modelo de Drude modificado para a condutividade *ac* é descrito pela seguinte equação (JOO *et al.*, 1994):

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau_{tr}} \quad (2)$$

no qual ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), τ_{tr} é o tempo de relaxação e σ_0 é uma constante dada por:

$$\sigma_0 = \frac{\omega_p^2 \tau_{tr}}{4\pi} \quad (3)$$

onde ω_p^2 é a frequência de plasma escrita como:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m_e} \quad (4)$$

sendo, n a densidade de portadores de cargas, m_e é massa do elétron. Substituindo (4) em (3) e depois na eq. (2) obtém-se:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{1 - i\omega\tau_{tr}} = \frac{ne^2\tau_{tr}}{m_e} \frac{1}{1 - i\omega\tau_{tr}} \quad (5)$$

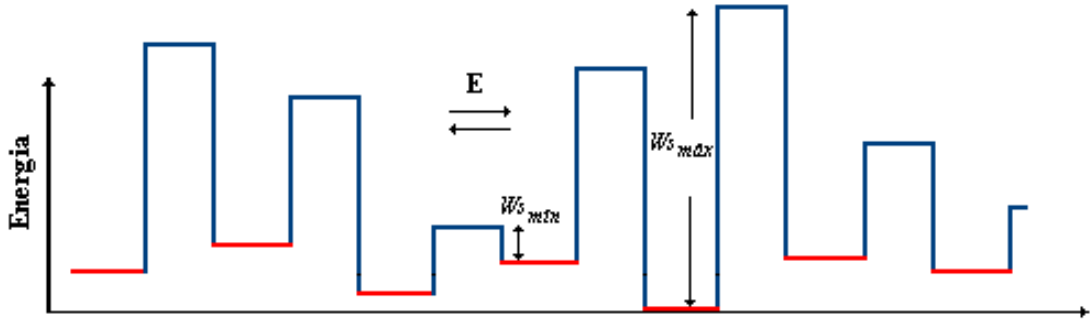
A eq. (5) é conhecida como modelo modificado de condução metálico (condutividade *dc*) de Drude.

2.4.5.2 Modelo de Dyre

O modelo de barreira de energia livre aleatória (*random free-energy barrier - RFEB*) proposto por Dyre (1988) é outro modelo muito utilizado no estudo do processo de condução dos PCIs. A proposta de Dyre é que o processo de condução em sólidos desordenados ocorre via saltos dos portadores de carga (hopping) que estão sujeitas a barreira de energia de tamanhos aleatórios e variados. Dyre em seu modelo considera uma distribuição contínua e uniforme de barreiras de energia ao longo do volume material, variando entre um valor de energia máxima $W_{m\acute{a}x}$ e um valor de energia mínima $W_{m\acute{i}n}$, no qual os relaciona, com a frequência de saltos mínima e máxima, respectivamente, ao longo do caminho de condução.

Na Figura 22 é apresentado um diagrama de distribuição de barreiras de potenciais W_s com uma pequena dispersão $\rho(W_s)$ e uma distribuição de níveis de energia $\rho(\Delta\epsilon)$.

Figura 22: Representação esquemática de barreira de energia de um sistema desordenado.



Fonte: Nagashima (2002).

A probabilidade de um portador de carga saltar de um estado localizado para outro, transpondo a barreira de potencial é um processo independente do tempo, mas dependente da energia das barreiras e pode ser descrita segundo o processo de Arrhenius:

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (6)$$

onde γ_0 corresponde a um fator de frequência que depende da distância entre os estado de energia $W_{\min} \leq E \leq W_{\max}$, ($W_{\min}$ é o mais baixo valor de energia da barreira e $W_{\max}$ é o mais alto valor da energia da barreira), k_b é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Assim, a frequência mínima de saltos (que corresponde à frequência do pico de perda dielétrica) está relacionada com a barreira de maior energia, enquanto a frequência máxima de saltos com a barreira de menor energia (DYRE, 1988), e ambas podem ser escrita segundo o comportamento de Arrhenius como representado pelas as eq. (7) e (8):

$$\gamma_{\min} = \gamma_0 e^{-\frac{W_{\min}}{k_b T}} \quad (7)$$

$$\gamma_{\max} = \gamma_0 e^{-\frac{W_{\max}}{k_b T}} \quad (8)$$

Utilizando uma abordagem matemática sofisticada e considerando que os saltos dos portadores de cargas são termicamente ativados, Dyre (1985) deduziu a seguinte expressão para a condutividade elétrica de sólidos desordenados:

$$Z_{Dyre}^* = K \left\{ -i\omega + i\omega \ln \lambda \left(\ln \left[\frac{1 + i\omega}{\frac{\gamma_{\min}}{1 + i\omega}} \right] \right) \right\} \quad (9)$$

no qual, $\gamma_{\min}$ é a frequência mínima de saltos e $\gamma_{\max}$ é a frequência máxima de saltos, λ é a razão $\gamma_{\max}/\gamma_{\min}$, ω é a frequência angular do campo elétrico e K a constante de Dyre. A constante K de Dyre depende de grandezas como: a densidade de portadores de carga, da carga do elétron, da massa efetiva do portador, do tempo de espera e da distância entre os

sítios. Entretanto no modelo de Dyre (eq. (9)) é considerado apenas o processo de condução eletrônica, dessa forma apresenta um bom ajuste da parte real da condutividade elétrica em comparação aos resultados experimentais de sistemas desordenados. Contudo, para uma melhor compreensão e análise da condutividade complexa de um material desordenado é necessário levar em conta, a contribuição dielétrica da amostra analisada, como proposto por Bianchi *et al.* (1999), que modificou a equação de Dyre (eq. (9)) acrescentando a permissividade dielétrica ε' no modelo RFEB, como:

$$Z_{Dyre}^* = K \left\{ -i\omega + i\omega \ln \lambda \left(\ln \left[\frac{\frac{1+i\omega}{\gamma_{min}}}{\frac{1+i\omega}{\gamma_{min}}} \right] \right) \right\} + i\omega \varepsilon' \quad (10)$$

3 OBJETIVO

Obtenção de um nanocompósitos condutor de borracha natural reforçado com nanowhiskers de celulose recobertas com polianilina.

3.1 Objetivos Específicos

Realizar a extração de nanowhiskers de celulose por meio de hidrolise ácida utilizando o ácido sulfúrico, variando o tempo de extração em 30, 60 e 90 minutos na temperatura de 45°C.

Realizar o recobrimento das CNF com PANI via polimerização “*in situ*” da anilina sobre a CNF, utilizando dois meios ácidos diferentes: HCl e DBSA. Avaliar as propriedades elétricas, térmicas, estruturais e ópticas das duas séries de amostras obtidas.

Avaliar e estudar o caráter de reforço das CNF, CNF/PANI(DBSA) e CNF/PANI(HCl) dispersas na matriz BN por meio de análise comparativa entre as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e estruturais de cada nanocompósito.

Desenvolver um modelo estatístico de rede de resistores, em linguagem Fortran-90, que simula a estrutura e reproduz a condutividade elétrica *ac* do nanocompósito BN/CNF-PANI(DBSA), aplicando uma técnica de matriz de transferência e modelos teóricos de condução elétrica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para obtenção e caracterização dos nanocompósitos.

4.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados nos procedimentos experimentais foram, a anilina, o peroxidissulfato de amônia, o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) na concentração 70% em peso em 2-propanol adquiridos da Sigma-Aldrich. As fibras de algodão de alta pureza, Cellulose type 50 com diâmetro de 50 μm , foram adquiridas da Sigma-Aldrich. A membrana utilizada para diálise foi da Spectra/Por Dialysis Membrane, Houston, TX, EUA, com as seguintes características: Membrana tipo tubo, MWCO: 12-14.000, largura achatada de 75 mm, vol/comprimento = 18 mL/cm, comprimento = 15 mm. O hidróxido de amônia e os ácidos clorídrico e sulfúrico foram adquiridos da MERCK.

4.2 Síntese da Polianilina (PANI)

Para a obtenção da Polianilina utilizou-se monômero anilina previamente destilado sob vácuo dinâmico.

Na obtenção da PANI, duas rotas diferentes de síntese foram realizadas: a primeira utilizando (a) solução HCl 1,0 molar e a segunda (b) solução de DBSA 0,03 molar. A razão molar anilina/oxidante foi igual 1 para a solução contendo HCl e igual a 4 para a solução contendo DBSA.

Rota síntese (a): adicionou-se 0,5 mL de anilina em 100,0 mL de solução aquosa de HCl 1,0 M (solução 1), no qual a temperatura da solução foi abaixada para aproximadamente 5 °C. Paralelamente foi preparada uma solução (solução 2) de oxidante (1,22 g) em 10,0 mL de HCl 1,0 M, sob agitação continua por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se lentamente à solução 1 a solução 2, mantendo a agitação continua. A solução final foi então mantida na temperatura de aproximadamente 5 °C em agitação constante por 4 horas. Após esse tempo a dispersão contendo PANI foi centrifugada a 7.000 rpm por 10 minutos e depois lavada com água deionizada. O procedimento de lavagem e centrifugação foi realizado três vezes e o conteúdo final (pós-centrifugação) foi redisperso em solução contendo 25,0 mL de água deionizada e 25,0 mL de HCl 1,0 M.

Rota da síntese (b): adicionou-se em um béquer com 500 mL de água deionizada 1,0 mL anilina e 7,7 mL de DBSA, mantendo a solução em agitação constante por 1 hora. Decorrido esse tempo, adicionou-se 0,61 g de oxidante dissolvido em 10,0 mL de água deionizada (agitado por 30 minutos) na solução H₂O/anilina/DBSA. A polimerização ocorreu durante 12 horas em temperatura aproximada de 5 °C sob agitação constante de 25 rpm. Ao final da polimerização, a dispersão contendo PANI-DBSA foi centrifugada (7.000 rpm) por 10 minutos e lavada com água deionizada. Este procedimento foi repetido três vezes e o conteúdo final redisperso em 50,0 mL de água deionizada.

Filmes de PANI(DBSA) foram obtidos pelo método *casting*, derramando a dispersão sobre substrato de vidro e levada a estufa em temperatura de 60 °C por 12 horas para secagem. Para as amostras PANI(HCl) seguiu-se o mesmo procedimento de secagem, no entanto, as amostras foram obtidas na forma de pastilhas, utilizando prensa hidráulica aplicando pressão de 2 MPa por 10 minutos. As espessuras de ambas as amostras variou-se entre 100 e 200 µm e os filmes foram utilizados para a realização das medidas elétricas, DRX, TGA e DSC.

4.3 Obtenção dos nanowhiskers de celulose

Os nanowhiskers foram obtidos de fibras de algodão por hidrólise ácida com base no trabalho de Dong *et al.* (1998) e Medeiros *et al.* (2008). As microfibras de celulose de algodão foram dispersas em solução de ácido sulfúrico (concentração de 64% p/v) à temperatura de 45 °C usando a razão de ácido/celulose microfibras igual 1:7,1 g mL⁻¹. Os tempos de extração foram de 30, 60 e 90 minutos.

A hidrólise foi interrompida adicionando a dispersão de CNF em 700,0 mL de água deionizada (temperatura de aproximadamente 5 °C) sob agitação vigorosa de 900 rpm por 5 minutos. Em seguida realizou-se a centrifugação da dispersão em 10.000 rpm por 10 minutos na temperatura de 5 °C. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes e o conteúdo final, redisperso em 250,0 mL de água deionizada. As dispersões de nanowhiskers foram colocadas em membranas para realização de diálise em sistema fechado, formado por recipiente (20,0 L) com água e agitador mecânico (água trocada duas vezes ao dia), para obter uma solução com valor do pH constante (aproximadamente entre 5 e 6). Após a diálise a dispersão foi armazenada em recipientes de vidros e levada ao refrigerador para uso posterior.

4.4 Obtenção dos nanowhiskers recobertos com PANI

A obtenção dos nanowhiskers recobertos com PANI foi realizada em duas rotas de síntese diferentes, polimerizando a anilina sobre a CNF (a) em meio ácido HCl 1,0 M e (b) em meio ácido DBSA. Em ambos os casos utilizou-se as CNF extraída com hidrólise ácida igual a 30, 60, 90 minutos.

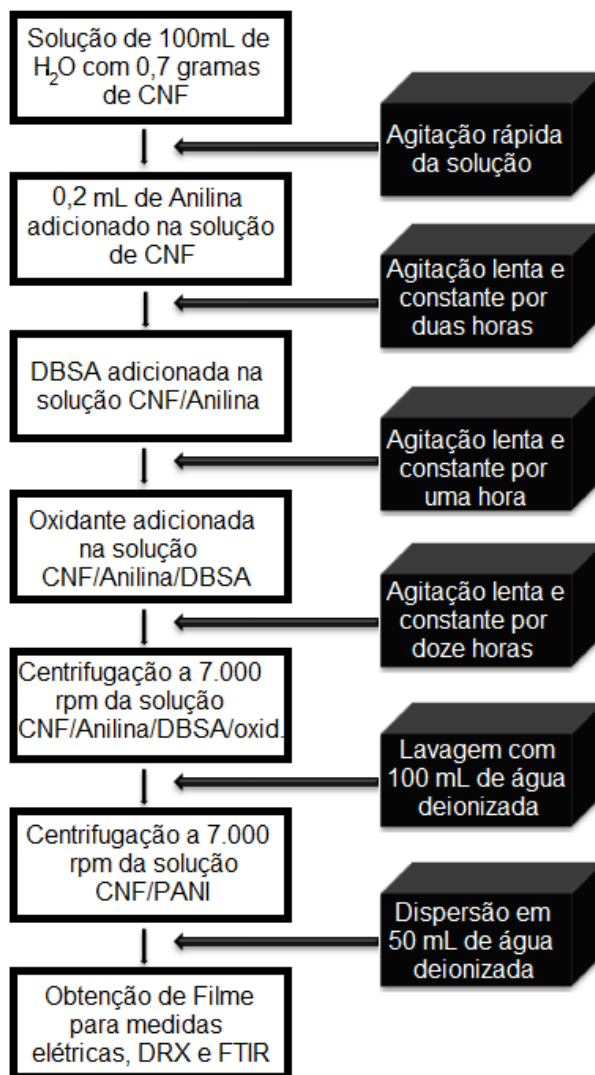
Rota I: 0,7 gramas de CNF em dispersão foram dispersas em 50,0 mL de água deionizada e mantida sob agitação vigorosa por 10 minutos. Em seguida adicionou-se 50,0 mL de solução HCl 1,0 M e 0,1 mL de anilina na solução CNF/H₂O e deixou-se sob agitação constante por duas horas. Após esse tempo, o oxidante dissolvido em 10,0 mL de HCl 1,0 M foi adicionado na solução CNF/ H₂O/HCl/Anilina e então mantida agitando continuamente por quatro horas a temperatura de aproximadamente 5 °C. A solução final, apresentando a cor verde escuro foi centrifugada a 7.000 rpm por 10 min à temperatura de 5 °C. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e a CNF-PANI(HCl) concentrada no fundo do recipiente foi dispersa em 100,0 mL de água deionizada a temperatura ambiente. Novamente a dispersão foi centrifugada nas mesmas condições anteriores. Este procedimento foi repetido duas vezes e ao final o concentrado de CNF-PANI foi disperso em 50,0 mL de uma solução aquosa de HCl 1,0 M, resultando numa concentração de 50 v%. Por este método foi obtida a série de amostras C3, no qual variou-se a razão molar anilina/oxidante mantendo fixa a quantidade em volume de HCl 1,0 M.

Rota II: em 100,0 mL de água deionizada foram dispersos 0,7 gramas de nanowhiskers de celulose em solução aquosa sob agitação constante. Em seguida adicionou-se 0,2 mL de anilina na solução (H₂O/CNF), permanecendo sob agitação constante por duas horas a temperatura de 5 °C. Decorrido este tempo, adicionou-se o ácido DBSA e o sistema permaneceu por mais duas horas em agitação na mesma temperatura. Em seguida foi adicionada a solução aquosa de oxidante. Após doze horas da adição do oxidante, a solução apresentando a cor verde escura foi centrifugada e lavada duas vezes nas mesmas condições descritas na rota de síntese (I) e o conteúdo final redisperso em 50,0 mL de água deionizada, ficando a dispersão final numa concentração de aproximadamente 5% em massa.

Na rota de síntese (II) duas séries de amostras foram obtidas. Na série C1 foi variada a razão molar DBSA/anilina e manteve-se fixa a razão anilina/oxidante e na série C2 foi realizado o inverso.

A Figura 23 mostra o fluxograma da rota de obtenção da síntese das amostras das séries C1 e C2, sendo que as amostras da série C3 seguem aproximadamente o mesmo procedimento mudando apenas o ácido utilizado.

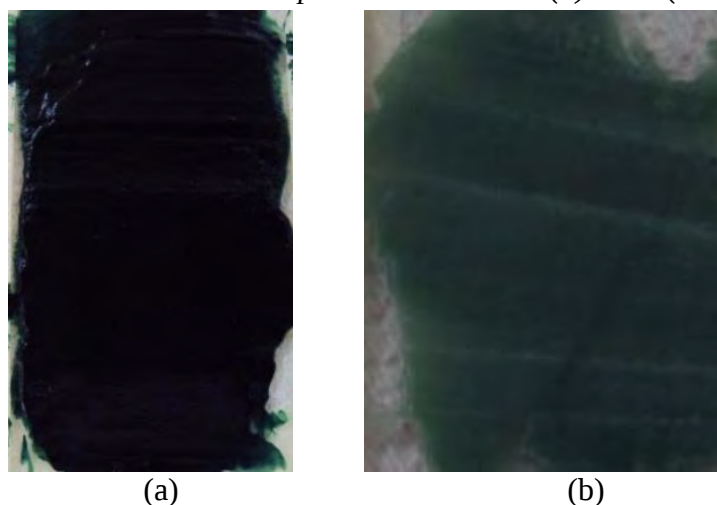
Figura 23: Fluxograma ilustrativo da obtenção das amostras das séries C1 e C2.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Para a realização das medidas elétricas e de DRX foram obtidos filmes da dispersão de CNF-PANI pelo método “*casting*” com espessura variando entre 100-200 μm . Para tanto, as dispersões foram derramadas em superfícies de vidros (lâminas de microscópio) e deixadas secando em uma estufa à temperatura de 60 °C por 12 horas. As imagens ilustrativas dos nanocompósitos obtidas nesse procedimento experimental são apresentadas na Figura 24.

Figura 24: Amostras dos nanocompósitos CNF-PANI (a) C3-4 (HCl) e (b) C1-2.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os valores da razão molar utilizada na obtenção das diferentes amostras são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores da razão molar DBSA/anilina e anilina/oxidante utilizadas na obtenção das amostras das séries C1 e C2, e da razão anilina/oxidante para amostras da série C3.

Amostras	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C2-1	C2-3	C2-4	C3-4 (HCl)	C3-2 (HCl)
Anilina/oxidante	4	4	4	4	5	2	1	1	4
DBSA/anilina	1	2	3	4	2	2	2	0	0

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.5 Látex de borracha natural

O látex de borracha natural foi coletado das árvores de seringueira (clones RRIM 600), localizadas na fazenda experimental da Universidade Estadual Paulista – UNESP, campus de Ilha Solteira – SP. Após a coleta, o látex foi estabilizado com hidróxido de amônia (NH_4OH) utilizando 4,7 mL NH_4OH (na concentração em massa de 37%) para cada 100 mL de látex. Para armazenagem, o látex foi filtrado com peneira e mantido em local refrigerado à temperatura de aproximadamente 5 °C.

4.6 Determinação do conteúdo de sólidos totais (TSC)

O conteúdo de sólidos totais no látex foi determinado calculando a razão massa/volume (m/v), por meio de ensaios de pesagem do conteúdo da dispersão inicial e conteúdo seco final. Em recipientes previamente pesados foram depositados 2,0 g de látex estabilizado e então a massa resultante foi medida. Em seguida os recipientes foram colocados na estufa e mantidos à temperatura de 60°C por aproximadamente 24 horas para adquirir massa seca estabilizada. O teor de sólidos totais foi determinado por meio da eq. (11).

$$TSC = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (11)$$

onde m_1 é a massa do material seco e m_0 é a massa inicial de látex.

As concentrações das dispersões CNF, CNF-PANI e PANI também foram determinadas utilizando esse método.

4.7 Obtenção dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCl)

Os nanocompósitos BN/CNF-PANI foram obtidos utilizando as melhores condições de síntese da nanowhisker de celulose (30, 60 e 90 minutos) recoberta com PANI segundo as rotas de síntese (a) e (b), descritas no item 4.4.

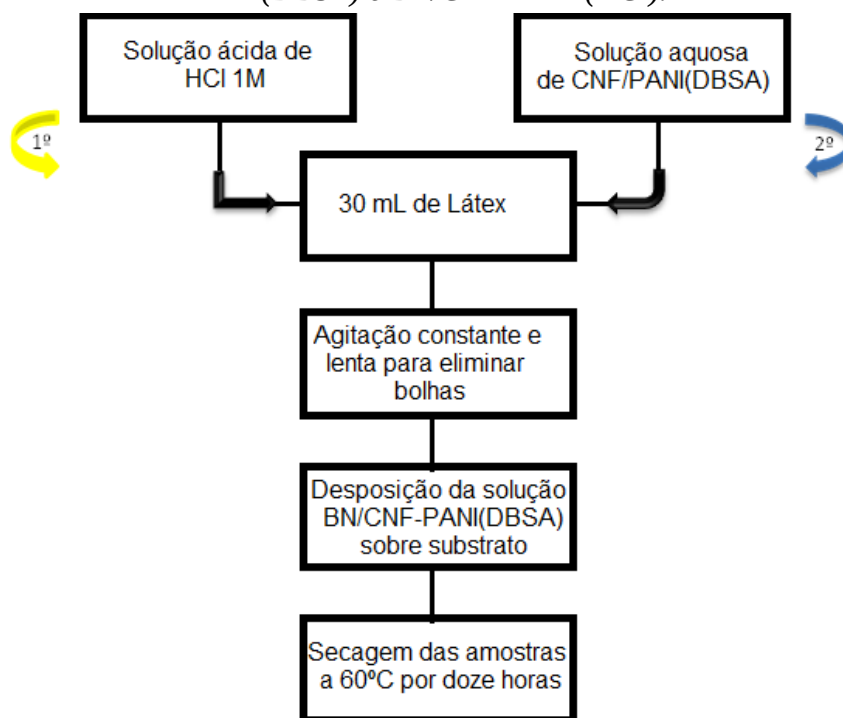
Para a obtenção de nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA), primeiramente ajustou-se o pH do látex entre 7,0 e 8,0 com auxílio de HCl 1,0 molar. Em seguida, adicionou ao látex, sob agitação, as nanofibras recobertas com PANI (CNF-PANI(DBSA) que se encontravam num pH entre 2,5-3,0.

A dispersão látex/CNF-PANI(DBSA) permaneceu sob agitação constante à 25 rpm por duas horas para homogeneizar a dispersão e também para eliminar bolhas. Após este tempo, a dispersão foi depositada sobre substrato de vidro a temperatura ambiente e então colocada numa estufa em 60 °C por 24 horas para a evaporação da água. Os filmes foram destacados dos substratos e colocados entre folhas de sulfite para serem guardados.

Para a obtenção dos filmes dos nanocompósitos de BN/CNF-PANI(HCl), o procedimento utilizado foi o mesmo procedimento com exceção do pH da dispersão CNF-PANI(HCl) que se encontrava entre 1,0-2,0 e o do látex que foi mantida em pH entre 9-10. No fluxograma da Figura 25 apresenta-se o procedimento adotado para a obtenção dos nanocompósitos. As amostras foram obtidas variando as quantidades em massa das nanofibras

recobertas com PANI, para quantidade fixa de látex igual a 30,0 mL. As frações mássicas (BN/CNF-PANI) obtidas foram: 90/10, 93/07, 95/05 e 97/03.

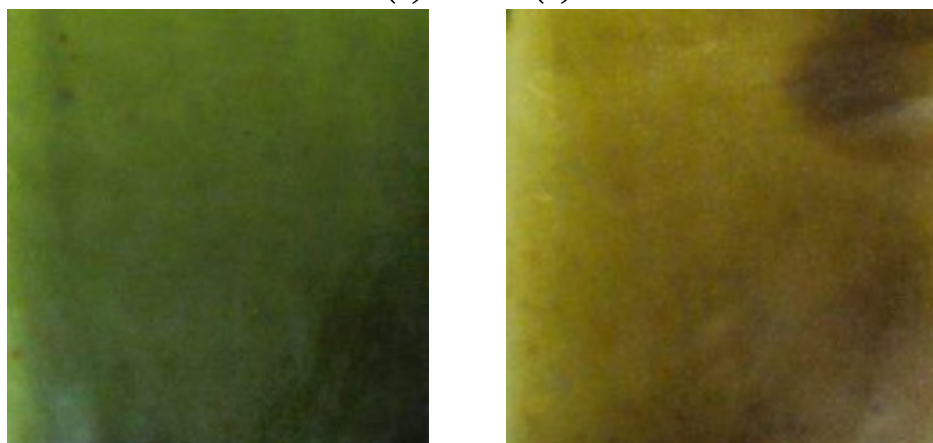
Figura 25: Fluxograma da obtenção das amostras dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCl).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Nas Figuras 26(a) e (b) estão apresentadas as imagens das amostras BN/CNF-PANI(DBSA) (CNF-90min) nas proporções em massa 90/10 e 95/05.

Figura 26: Filmes dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-90min nas proporções em massa (a) 90/10 e (b) 95/05



(a)

(b)

Fonte: Elaboração do próprio autor.

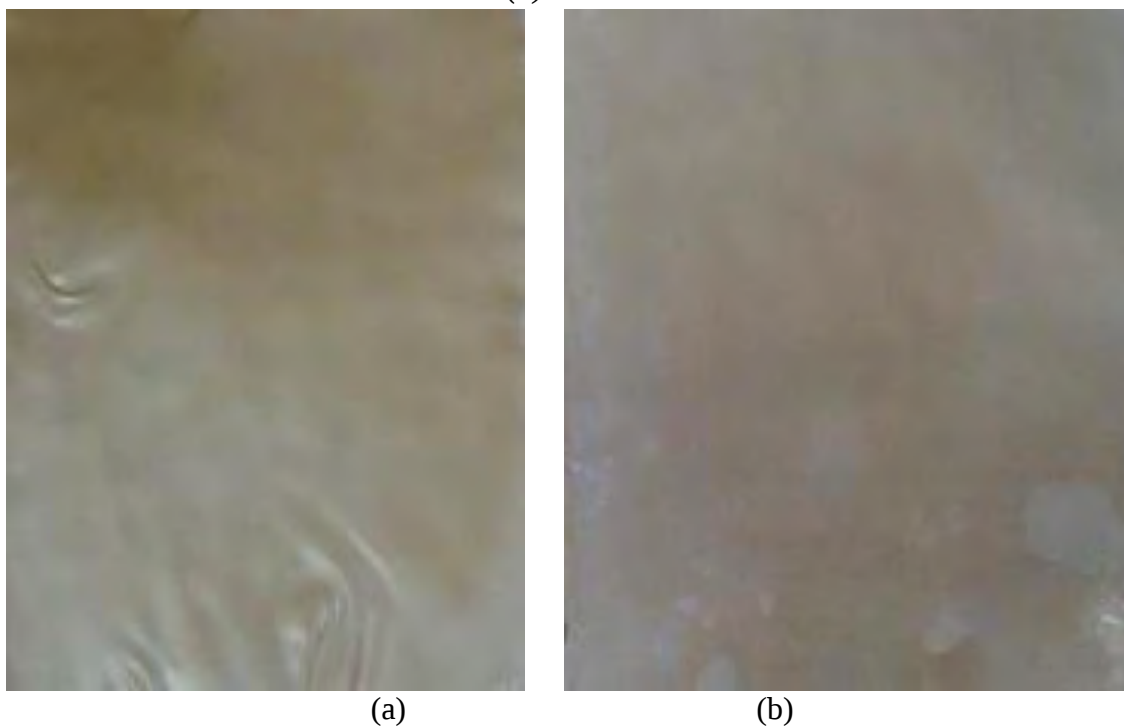
4.8 Obtenção dos compósitos BN/PANI e BN/CNF

Amostras de borracha natural reforçadas com CNF e PANI também foram obtidas. Para a obtenção do compósito BN/PANI(DBSA) utilizou-se o mesmo procedimento experimental das amostras BN/CNF-PANI(DBSA), como ilustrado na Figura 25. Já os compósitos BN/CNF foram obtidos utilizando o látex com pH de aproximadamente 9,5, uma vez que não é necessário ajustar o pH do látex para obtenção desse compósito.

As amostras BN/CNF foram obtidas nas proporções em massa: 85/15, 90/10 e 95/05. Já as amostras BN/PANI(DBSA), nas proporções: 90/10, 93/07, 95/05 e 97/03.

No presente trabalho foram obtidas nanowhiskers de celulose variando os tempos de extração (30, 60 e 90 minutos). Neste sentido, para a obtenção dos nanocompósitos BN/CNF e BN/CNF-PANI todas as CNFs foram utilizadas como reforço e verificou-se a influência da mesma na propriedade (mecânica e térmica) da matriz BN. As imagens das amostras BN/CNF utilizando a CNF-60min como reforço, nas proporções (a) 85/15, (b) 95/15 são apresentadas na Figura 27.

Figura 27: Filmes dos nanocompósitos BN/CNF-60min nas proporções em massa (a) 85/15 e (b) 95/05



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.9 Caracterização dos compósitos

4.9.1 UV-Vis-NIR

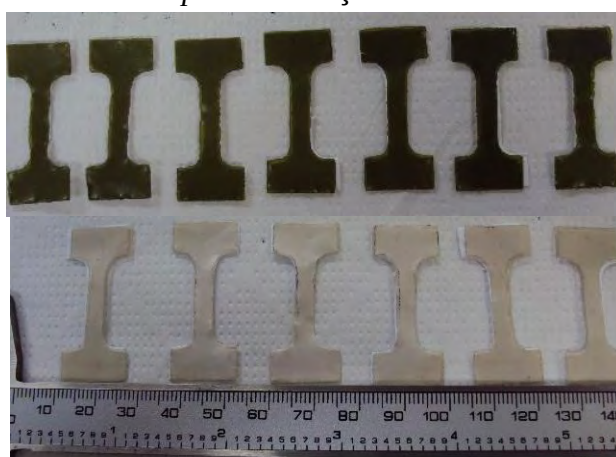
A verificação do estado de oxidação da polianilina nas amostras CNF-PANI e BN/CNF-PANI foi realizada pela absorção na região UV-visível do espectro eletromagnético utilizando a técnica de UV-vis-NIR. Realizaram-se as análises entre a faixa de comprimentos de ondas de 300-1100 nm por meio do equipamento UV-vis-NIR modelo *Cary 50* da *Varian*. As amostras CNF-PANI e PANI foram dispersas em água deionizada para realização das medidas. Enquanto que para as amostras dos nanocompósitos BN/CNF-PANI as medidas foram realizada nos filmes.

4.9.2 Ensaios de mecânicos em tração

Ensaios de mecânicos em tração foram realizados para avaliar a influência das nanofibras nas propriedades mecânicas da borracha.

Os ensaios de mecânicos em tração foram realizados à temperatura ambiente utilizando uma máquina de ensaio universal da EMIC modelo DL 3000. Realizaram-se os ensaios utilizando uma célula de carga de 100 N, com distância inicial entre as garras do equipamento de 23 mm e velocidade de 500 mm/min. As amostras foram preparadas na forma de gravatas (molde no formato gravata nas normas ASTM-1708), num total de oito corpos de prova para cada amostra (Figura 28) seguindo as normas ASTM D882-95^a.

Figura 28: Fotos dos corpos de prova das amostras dos nanocompósitos BN/CNF e BN/CNF-PANI para realização de ensaio mecânico.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.9.3 Análises termogravimétricas (TG)

Para avaliar a estabilidade térmica dos componentes individuais e dos nanocompósitos, análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Q500 da *TA Instruments*.

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.

4.9.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no intervalo de temperatura entre -100 °C a 150 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min no modo padrão e em atmosfera de nitrogênio, utilizando o equipamento da *TA Instruments*, modelo MDSC 2920.

4.9.5 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)

As nanowhiskers de celulose, as amostras CNF-PANI e também os nanocompósitos BN/CNF-PANI e BN/CNF foram analisados microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para realização das medidas, 2,5 µL das dispersões de CNF e CNF-PANI foram diluídas em 1 mL de álcool iso-propílico, e então gotejadas sobre substrato de silício, deixadas secar a temperatura ambiente e finalmente por método *sputtering* recobertas com carbono.

As amostras na forma de filmes (compósitos BN/CNF-PANI, BN/CNF e BN/PANI) foram clivadas em nitrogênio líquido para realização de análise frutográfica. As imagens foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV) da Zeiss, modelo Supra 35.

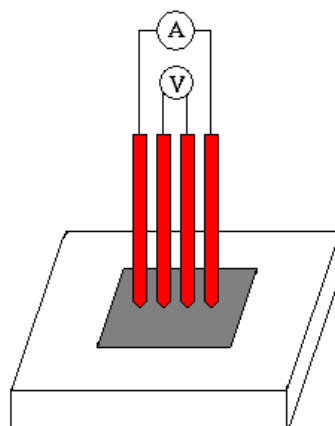
4.9.6 Medidas da condutividade dc pelo método de duas e quatro pontas

Medidas de condutividade *dc* foram realizadas utilizando o método de duas e quatro pontas, a temperatura ambiente.

As medidas pelo método de quatro pontas foram realizadas num sistema produzido pela *Signatone* acoplado a uma fonte no modo corrente-tensão da *KEITHLEY* (model 236 -

Source measure unit) conectado a um computador. Este método consiste em aplicar uma corrente nas pontas externas e medir tensão entre as pontas internas como esquematizado na Figura 29. As medidas foram realizadas no intervalo de corrente elétrica de $1,0 \times 10^{-7}$ A a $5,0 \times 10^{-7}$ A aumentando de $0,5 \times 10^{-7}$ A.

Figura 29: Esquema ilustrativo do método de quatro pontas utilizado nas medidas da condutividade dc.

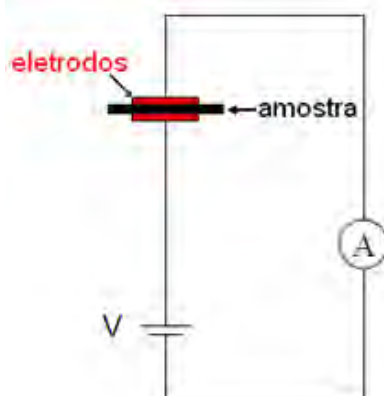


Fonte: Elaboração do próprio autor.

O método de duas pontas consiste em aplicar uma voltagem na amostra e medir a corrente que circula no circuito externo, como ilustrado na Figura 30. Os eletrodos de ouro, em ambas as faces das amostras, foram depositados por evaporação numa evaporadora da HHV, modelo AUTO 360.

O sistema de medidas de duas pontas utilizado foi produzido pela Toyko Seiki acoplado a uma fonte de tensão-corrente (KEITHLEY model 236) e a um computador. 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 30: Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade dc.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.9.7 Espectroscopia de Impedância

As medidas de impedância foram realizadas utilizando um analisador de impedância da *Hewlett Packard* modelo 4192A, acoplado a um sistema de medida formado por um computador (armazenagem e aquisição dos dados) e um porta amostra contendo eletrodos da *Toyo Seiki*.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na faixa de frequência de 100 Hz até 1 MHz, com amplitude de 0,5 V e na temperatura ambiente.

As grandezas obtidas nas medidas foram parte real e imaginária da impedância em função frequência do campo elétrico. Por meio de equações simples, pode-se relacionar a impedância elétrica do sistema estudado com a sua condutividade elétrica (σ^*), pela equação:

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{\sigma^*} \frac{l}{A} \quad (12)$$

onde l é a espessura das amostras e A é a área metalizada ou eletrodos nas faces, $V(t)$ é voltagem e $I(t)$ a corrente. A eq. (12) pode ser escrita em termos admitância Y^* que é recíproca da impedância Z^* , logo a eq. (12) pode ser rearranjada para calcular a condutividade elétrica, como:

$$\sigma^* = Y^* \frac{l}{A} \quad (13)$$

Onde a parte real (Y') e imaginária (Y'') do complexo conjugado da admitância é dada por:

$$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (14)$$

$$Y'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (15)$$

Agora substituído as eq. (14) e (15) na eq. (13) obtém-se as componentes real e imaginária da condutividade elétrica, das amostras estudadas, sob ação de um campo elétrico alternado:

$$\sigma' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \frac{l}{A} \quad (16)$$

e

$$\sigma'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \frac{l}{A} \quad (17)$$

4.9.8 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro da *Shimadzu* modelo XDR-6000, usando radiação em Cu-K α de comprimento de onda igual a 1,5418 Å. O grau de cristalinidade das amostras CNF, foi determinado utilizando o método empírico proposto por SEGAL, *et al.* (1959) e apresentado na eq. (18):

$$IC = 100 \cdot \frac{(I_{200} - I_{amorfa})}{I_{200}} \quad (18)$$

onde IC representa o índice de cristalinidade em %, I_{200} a intensidade máxima do pico do plano 200 em $2\theta = 22,6^\circ$ e I_{amorfa} a intensidade de difração da contribuição amorfa no ângulo $2\theta = 19^\circ$.

4.9.9 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos com um espectrofotômetro Nexus 670 da *Nicolet Instrument Corporation*. As análises de espectroscopia das amostras CNF e CNF-PANI foram realizadas nas amostras em forma de pastilhas com KBr (secas por 1 hora na estufa a 100 °C). Já nas amostras a base de BN as medidas foram realizadas no modo transmitância nas amostras na forma de filme.

4.10 Metodologia de simulação da estrutura e da condutividade do compósito BN/CNF-PANI(DBSA)

A metodologia utilizada para simulação da estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI(DBSA), será apresentada neste tópico para ilustrar como o programa desenvolvido em linguagem *Fortran-90* gera a estrutura e calcula a condutividade elétrica *ac* do nanocompósito BN/CNF-PANI. O programa tem como objetivo simular as características reais do nanocompósito BN/CNF-PANI(DBSA), utilizando para isso rede ou célula quadrada de rede de resistores.

A estrutura do nanocompósito foi gerada utilizando uma matriz quadrada com dimensões de $L \times L$ de sítios como apresentada na Figura 31. Foi levado em conta a estrutura

real do nanocompósito, que é formada por regiões ordenadas de CNF recoberta com PANI(DBSA), dispersa em uma matriz polimérica de borracha natural que é altamente desordenada e amorfa.

4.10.1 Dados de entrada do Programa para simular a estrutura do compósito

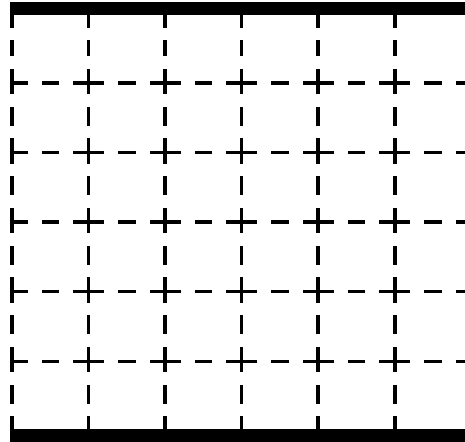
O modelo se inicia adicionando os dados de entrada, como: dimensões da matriz quadrada, quantidade de sítios e de ligações total na matriz, porcentagem de ligações reservadas para CNF-PANI, porcentagem de ligações para BN, densidade de ligações, tamanho das moléculas de CNF e BN. A densidade total de ligações para uma rede quadrada bidimensional deve ser maior ou igual 50% que corresponde do valor do limiar de percolação para esse tipo de rede, garantindo a conectividade entre os sítios da rede de um eletrodo a outro.

4.10.2 Simulação da estrutura do nanocompósito

O programa que gera a estrutura da nanocompósito BN/CNF-PANI leva em conta a estrutura ordenada CNF, bem como seu recobrimento com PANI. As características amorfas da BN, com segmentos moleculares altamente desordenados também foram levados em conta, com o objetivo de reproduzir as características morfológicas do material estudado.

Com os dados de entrada previamente escolhido é iniciado a construção da primeira célula quadrada. O primeiro passo na construção da estrutura é a ocupação dos sítios da primeira e última linha horizontal, que representa os eletrodos, representados na Figura 31 pelas linhas pretas grossas.

Figura 31: Preenchimentos dos eletrodos na rede quadrada bidimensional, as linhas grossas representam os eletrodos.



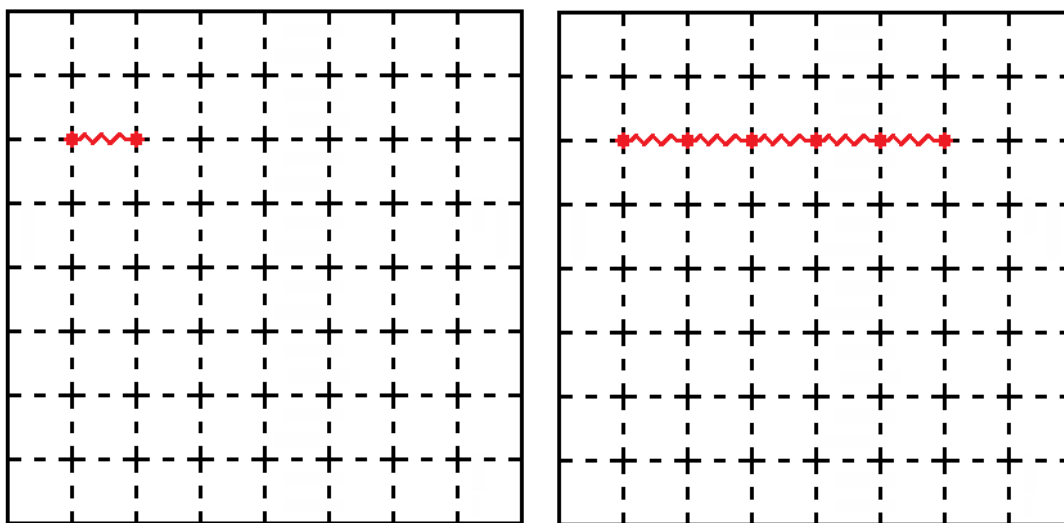
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O segundo passo é o crescimento molecular da CNF, que é iniciado sorteando de forma aleatória a semente (primeiro sítios que representa a CNF). Ao preencher um sítio um valor numérico (entre 1 e 9) é atribuído a ele (esse valor numérico permite que programa reconheça e identifique qual das fases os sítios pertencem). Após o sorteio e o preenchimento da semente é realizado o crescimento molecular, o tamanho (L) da molécula é calculado utilizando uma equação de distribuição gaussiana centrada em L_0 com dispersão ΔL (NAGASHIMA, 2000). A distribuição gaussiana é dada pela equação:

$$L = \sqrt{-2 \times \Delta L \times \ln(R_1)} \times \cos[2\pi \times \Delta L \times (R_2)] + L_0 \quad (19)$$

sendo R_1 e R_2 números aleatórios variando entre 0 e 1. Após o preenchimento da semente, o crescimento molecular é iniciado preenchendo os sítios vizinhos de forma ordenada e uma única direção, como mostrado na Figura 32. À medida que o crescimento da molécula vai acontecendo é realizada a ligação (resistor) entre o sítio atual e o sítio anterior ocupado (assim como acontece quando um novo sítio da rede é preenchido, atribuindo um a valor a ele, o mesmo acontece com as ligações entre dois sítios). Tanto os sítios, quanto as ligações são contadas no programa por um contador para controle de tamanho e quantidade das moléculas de CNF no programa.

Figura 32: Simulação das nanowhiskers de celulose na rede quadrada bidimensional.

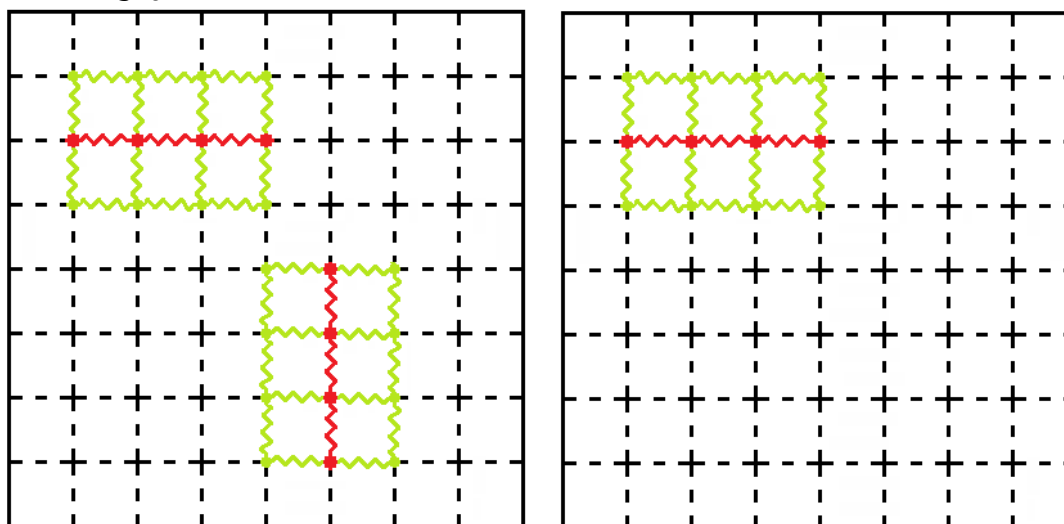


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Terminado o crescimento de uma molécula da CNF, o programa então, realiza o caminho inverso ocupando os sítios vizinhos vazios laterais. Esses sítios laterais representam as moléculas de PANI que recobre a nanowhisker de celulose. No decorrer do preenchimento dos sítios da PANI, também são realizadas ligações entre o sítio atual com os sítios vizinhos anteriores da PANI e da CNF, como ilustrado pelas linhas verdes da Figura 33.

O procedimento de crescimento molecular da CNF e seu recobrimento são realizados até que a quantidade de ligações seja igual ao valor da densidade de ligações, para a CNF-PANI, atribuído no início do programa.

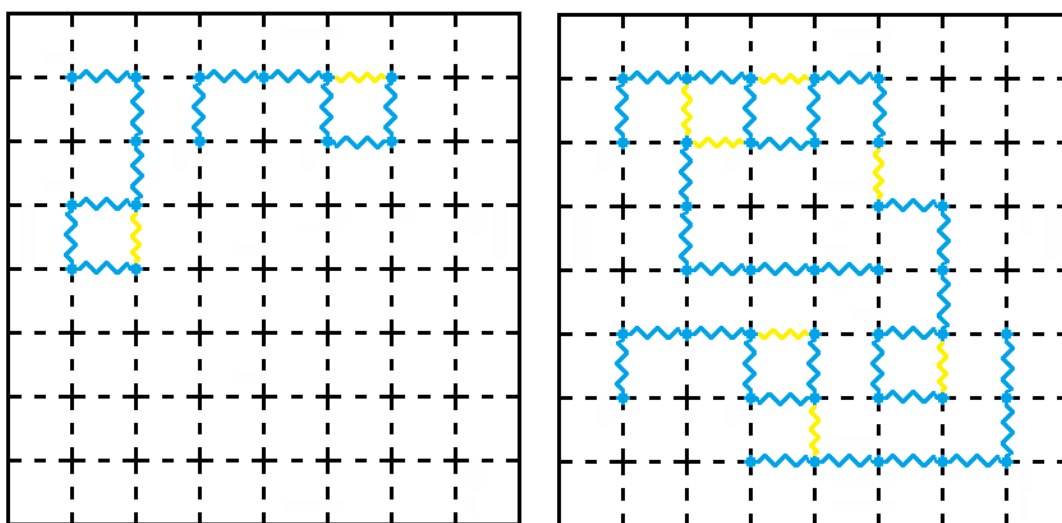
Figura 33: Simulação do recobrimento da CNF com PANI. As linhas vermelhas representam as ligações entre dois sítios da CNF e as verdes entre dois sítios da PANI.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Após a construção da fase da CNF recoberta com PANI, o próximo passo é o crescimento molecular da borracha natural. Assim como com a CNF, a semente (primeiro sítio) da BN é sorteada por meio de um gerador de número aleatório que escolhe os elementos i e j da matriz (sítio i,j). Com a semente previamente ocupada é iniciado o crescimento molecular da borracha natural, ocupando os sítios vazios que ainda permaneceram na matriz.

Figura 34: Estágios da simulação do crescimento molecular da BN na rede quadrada bidimensional. As linhas azuis são ligações moleculares, enquanto as amarelas são saltos entre duas moléculas de BN.



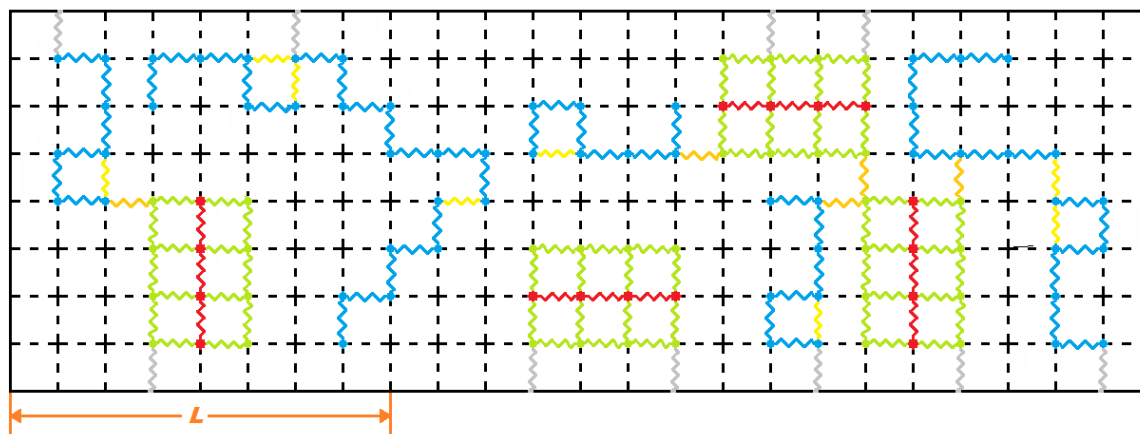
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Para o crescimento da BN, um gerador de número aleatório foi dividido em quatro partes, com a finalidade de escolher a direção que a molécula deverá crescer de forma aleatória na rede quadrada (entre 0 e 0,25 crescimento para cima, de 0,25 a 0,50 para baixo, de 0,50 a 0,75 para a direita e 0,75 a 1 para esquerda). Imediatamente após ocupar um sítio vazio da rede no crescimento molecular, o programa realiza a ligação do sítio atual com sítio vizinho ocupado anteriormente, como representado pela linha azul na Figura 34, formando conectividade entre os sítios da BN. Ainda no crescimento molecular, também pode ocorrer ligações (saltos) entre duas moléculas de BN (linhas amarelas), ou entre uma molécula de BN com uma molécula de PANI (linhas laranja). De modo semelhante ao apresentado no crescimento molecular da CNF, um contado de ligações e de sítios da BN foi introduzido no programa para controlar o tamanho e quantidade de moléculas na matriz quadrada.

O crescimento molecular é interrompido, somente quando o número de sítios preenchido, computado pelo contador, for igual ou menor ao valor do tamanho da molécula calculado pela equação de probabilidade gaussiana (eq. 19). Outro processo que pode

interromper o crescimento molecular é o truncamento da molécula, isso ocorre quando todos os sítios vizinhos mais próximos estão ocupados e a molécula não tem para onde crescer. Caso o tamanho da molécula de BN seja atingido ou ocorra o truncamento, uma nova semente é escolhida dando início a um novo crescimento molecular da BN.

Figura 35: Tira bidimensional formada pela justaposição de células quadradas bidimensional com dimensões $L \times L$.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O crescimento molecular na rede quadrada ocorre até a quantidade máxima de ligações preenchidas na rede seja igual a densidade máxima de ligação dada no início do programa. Quando o número de ligações preenchidas for igual à densidade de ligações máxima, uma nova célula quadrada é criada e inicia-se novamente todo o processo descrito até aqui. Na Figura 35 está ilustrada uma tira formada com várias células quadradas cada uma com dimensões L .

4.10.3 Cálculo da condutividade

Após a construção de cada célula bidimensional o modelo estatístico realiza o cálculo da condutividade alternada para uma determinada frequência. Para isso utilizou a técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida (1984) que permite calcular a condutividade de uma rede bidimensional de resistores disposto aleatoriamente (Anexo A1).

Gerada a primeira célula quadrada, o programa realiza uma varredura sobre a mesma, identificando as ligações pertencentes a cada fase. As ligações isolantes representam as conexões entre dois sítios da BN ou dois sítios da CNF, no qual é atribuído para ambas o valor de impedância Z^*_{Dyre} dado pela equação de Dyre.

$$Z_{Dyre}^* = K \left\{ -i\omega + i\omega \ln \lambda \left(\ln \left[\frac{1+i\omega}{\frac{\gamma_{min}}{1+i\omega}} \right] \right) \right\} + i\omega \varepsilon' \quad (20)$$

Já as ligações das regiões condutoras (PANI(DBSA)) são atribuídas valores de impedância Z_{Drude}^* dado pela equação modificada de Drude.

$$Z_{Drude}^* = \frac{1 - i\omega\tau}{\sigma_0} \quad (21)$$

Se essa ligação identificada for horizontal, a matriz condutância é atualizada devido ao acréscimo dessa ligação:

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{Z^* A_{i\alpha} A_{\alpha j}}{1 + Z^* A_{\alpha\alpha}} \quad (22)$$

A atualização da matriz condutância também ocorre quando um resistor (ligação) é adicionado na vertical pela eq. (23):

$$A''_{ij} = A'_{ij} + \frac{1}{Z^*} (\delta_{\alpha i} - \delta_{\beta j}) (\delta_{\alpha j} - \delta_{\beta i}) \quad (23)$$

Imediatamente após adição de novo resistor todos os elementos da matriz condutância é atualizado e a sua condutividade calculada pela eq. (24):

$$\sigma^* = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L(1,1)}{L} \quad (24)$$

Após o termino do cálculo da condutividade o programa inicia a construção de uma célula quadrada, onde todas as etapas discutidas anteriormente são realizadas novamente (crescimento molecular das fases constituintes do compósito e cálculo da condutividade).

Para simular as características morfológicas do compósito é formada então uma tira bidimensional, formada pela justaposição de células quadradas (redes) conectadas entre si, como ilustrada na Figura 35.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse tópico foi dividido em quatro partes: a primeira inicia-se com os resultados e a discussão acerca dos dados obtidos das fibras de celulose antes e depois do processo de hidrólise ácida. A segunda descreve os resultados obtidos das condições de recobrimento da CNF com PANI tanto em meio HCl 1,0M quanto em DBSA. A terceira parte teve como objetivo verificar o caráter de reforço da CNF na matriz borracha. Por fim, a quarta parte, avalia o caráter de reforço da CNF-PANI na matriz BN, além de analisar se o recobrimento, afeta as características de reforço da CNF. Ainda na quarta parte é apresentado os resultados obtidos do modelo estatístico de rede de resistores do nanocompósito BN/CNF-PANI.

5.1 Nanowhiskers de Celulose

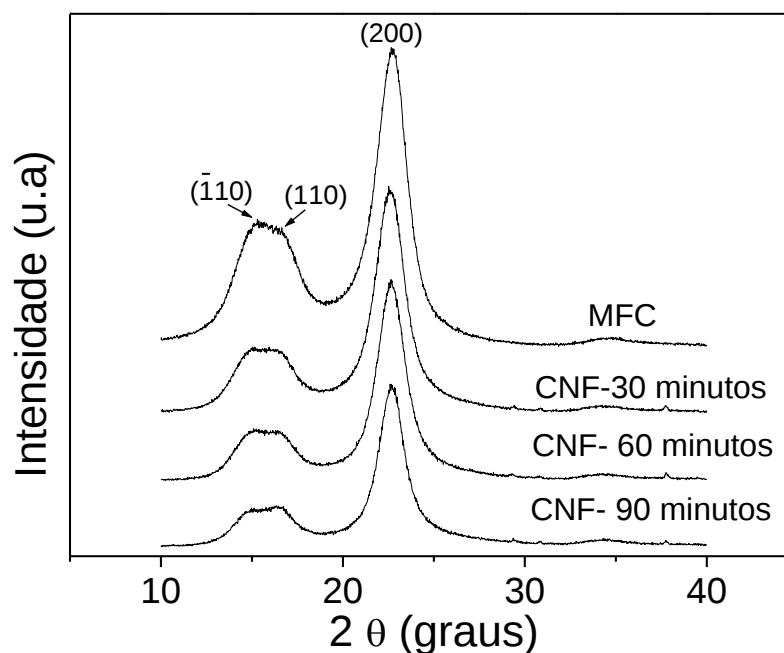
As fibras de celulose quando submetida à hidrólise ácida, utilizando ácidos fortes, como os ácidos sulfúrico e clorídrico podem sofrer mudanças em sua composição química. No processo de hidrólise, as regiões amorfas são removidas, enquanto as regiões cristalinas permanecem. Quando o ácido sulfúrico é utilizado no processo de hidrólise, a protonação dos oxigênios glicosídeos ou cíclicos pode ocorrer, causando a ruptura das ligações glicosídicas pela adição de H₂O formando dois fragmentos (LU *et al.*, 2010). Neste processo, ocorre a quebra da estrutura pela hidrólise ácida que não afeta a estrutura principal da celulose.

Na hidrólise da fibra de celulose, o ácido sulfúrico não age somente na incisão das cadeias, ele também esterifica os grupos hidroxilas formando grupos sulfatos na superfície da celulose (LU *et al.*, 2010). Esses grupos sulfatos atribuem às moléculas uma força repulsiva decorrente do seu caráter elétrico negativo, conferindo boa dispersão quando a celulose está presente em dispersão aquosa mesmo em pH neutro (LU *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2011).

Desse modo, para investigar e analisar as propriedades físicas e químicas dos nanowhiskers de celulose, técnicas como a difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, análises térmicas (TG/DTG) e MEV-FEV foram utilizadas para a verificação desse material antes e depois do processo de hidrólise ácida.

Na Figura 36 estão ilustrados os difratogramas de raios-X das amostras hidrolisadas na temperatura de 45 °C nos tempos de 30, 60 e 90 minutos e da fibra de celulose sem tratamento ou celulose comercial (MFC).

Figura 36: Espectros de difração de raios-X das amostras de CNF hidrolisadas à 45 °C e MFC.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os difratogramas apresentam espectro de raios-X característicos da celulose I_β ou celulose nativa e estão de acordo com dados reportados da literatura (LU, *et al.* (2010). Os picos característicos desse polimorfismo ocorrem nos ângulos de $2\theta = 15^\circ$, $16,7^\circ$ e $22,7^\circ$ e são referentes aos planos cristalográficos $(\bar{1}10)$, (110) e (200) , respectivamente. Pode ser observado que todas as amostras com ou sem tratamento apresentaram espectro de difração de raios-X semelhantes.

O índice de cristalinidade (IC) para todas as amostras foram calculadas utilizando a eq. (18) proposto por Segal *et al.* (1959). Para determinar o IC foram coletados do gráfico, os valores da intensidade máxima referente à fase cristalina (I_{fc}) ($2\theta = 22,5^\circ$) e à fase amorfa (I_{fa}) ($2\theta = 18,8^\circ$). Os resultados do cálculo do IC estão dispostos na Tabela 3.

Observa-se que as CNFs apresentaram alto grau de cristalinidade, independente do tempo da extração ou da hidrólise ácida. Isso ocorre porque as fibras de algodão são compostas de 80-85% de celulose em sua composição e o restante é composto de hemicelulose e outros constituintes (CHU *et al.*, 2011). Ainda para efeito de comparação, a hidrólise ácida utilizando H_4SO_2 causou um aumento significativo no índice de cristalinidade das CNF hidrolisadas em relação MFC, provavelmente decorrente da eliminação da hemicelulose e outros constituintes remanescentes. Resultados parecidos foram obtidos por Martins *et al.* (2011) que extraíram e caracterizaram “whiskers” de celulose de algodão comercial e obtiveram cristalinidade superior a 90% após a hidrólise ácida.

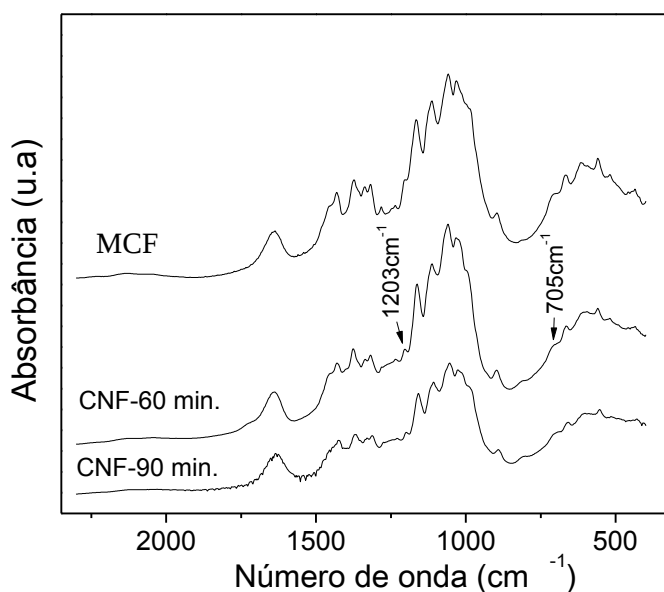
Tabela 3: Índice de Cristalinidade das amostras de fibra de celulose tratada e não tratada com hidrólise ácida.

	MFC	CNF (30 min)	CNF (60 min)	CNF (90 min)
IC (%)	82,42	88,71	88,70	88,84

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 37 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para as amostras CNF-60min, CNF-90min e também da MCF. Analisando as curvas, pode-se verificar que a MFC e as CNFs apresentam as mesmas bandas de absorção, com exceção de uma pequena banda em 1203 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação S=O nas amostras de CNF que é característica dos grupos sulfatos decorrentes da hidrólise ácida (H_4SO_2) realizada neste material, esse resultados estão em concordância com os trabalhos reportados na literatura (FAHMA *et al.*, 2011; ROSA *et al.*, 2010).

Figura 37: Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras CNFs e MFC.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Segundo Lu *et al.* (2010) é possível confirmar por meio das curvas de FTIR o tipo de polimorfismo da celulose que se pretende estudar. Segundo os autores, a celulose com polimorfismo I_β possui uma banda de absorção em 710 cm^{-1} , enquanto que para a celulose I_α , esta banda desloca-se para números de onda maiores (750 cm^{-1}). Nas curvas da Figura 37 observa-se um pico de absorção em 705 cm^{-1} que é característico do polimorfismo I_β , corroborando com os dados de difração de raios-X da Figura 36.

As principais bandas de absorção da celulose e suas atribuições são apresentadas na Tabela 4. Os picos característicos principais são: o estiramento da ligação C-O para os picos

na ampla faixa (1000-1100) cm^{-1} , o estiramento do anel glucose e aromático em 1116 cm^{-1} e 896 cm^{-1} , as deformações da ligação C-H em 1375 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} e, em 1643 cm^{-1} devido a deformação da ligação O-H decorrente das moléculas de água (FAHMA *et al.*, 2011; ROSA *et al.*, 2010).

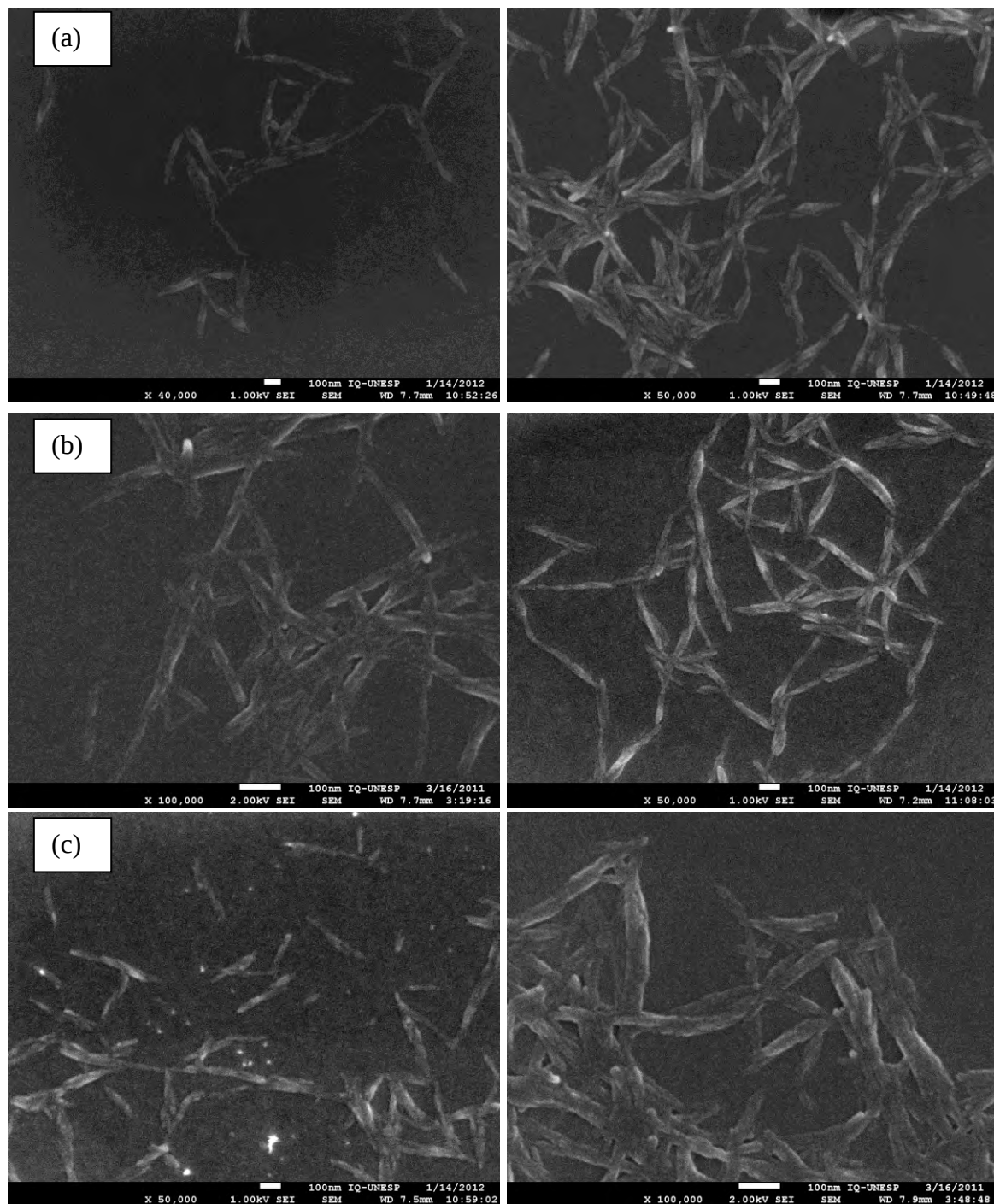
Tabela 4: Bandas principais de absorção na região do infravermelho e suas atribuições nas amostras de CNF.

Banda de Absorção experimental (cm^{-1})	Atribuição das bandas de absorção
705	Deformação da ligação O-H fora do plano
896	Estiramento do anel glucose
1030	Estiramento da ligação C-O
1058	Estiramento da ligação C-O
1112	Estiramento do anel glucose e aromático
1162	Estiramento assimétrico C-O-C
1205	Estiramento da ligação S=O
1375	Deformação da ligação C-H
1430	Deformação da ligação C-H
1643	Deformação O-H devido H_2O

Fonte: Elaboração do próprio autor; Fahma *et al.* (2011); Rosa *et al.* (2010).

As Figuras 38(a), (b) e (c) ilustram as micrografias de MEV-FEG das amostras de CNF com tempos de hidrólise de 30, 60 e 90 minutos, respectivamente. Todas as amostras apresentaram formato cilíndrico tipo bastão característico deste tipo de material.

Figura 38: Imagem de FEG-MEV das amostras (a) CNF-30min, (b) CNF-60min e (c) CNF-90min.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os valores do diâmetro e do comprimento das CNFs apresentados na Tabela 5 ficaram relativamente maiores se comparados às nanowhiskers de celulose de algodão encontrados na literatura, cujos valores estão da ordem de 10-15 nm e 100-300 nm do diâmetro e comprimento médio, respectivamente (KALIA *et al.*, 2011). O tamanho de nanowhiskers de celulose é dependente de fatores, como por exemplo, condições da hidrólise

ácida (temperatura, tempo concentração do ácido e razão ácido/matéria prima) e também da fonte de obtenção da celulose (MARTINS *et al.*, 2011).

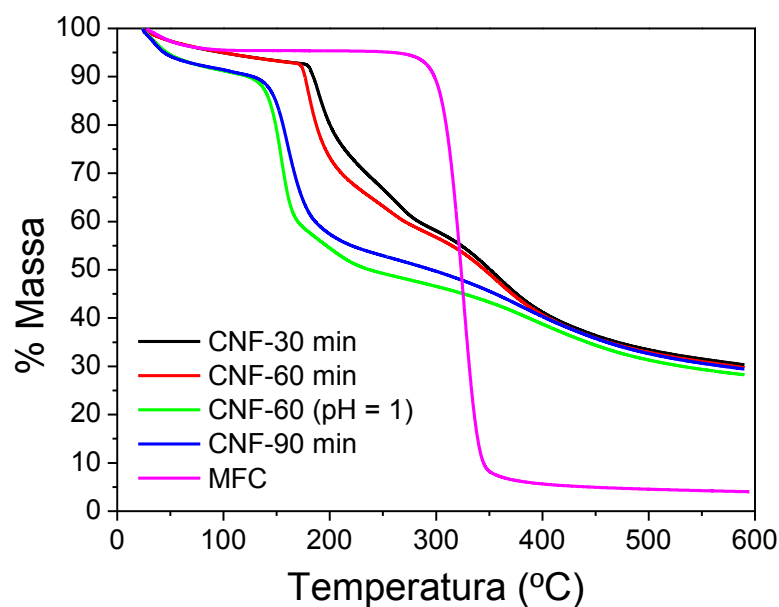
Tabela 5: Comprimento e diâmetro médio das amostras de CNF e suas respectivas razão de aspecto.

	CNF-30min.	CNF-60min.	CNF-90min.
Diâmetro médio (nm)	48±5	36±3	34±2
Comprimento médio (nm)	(4,3±0,4)×10 ²	(3,7±0,2)×10 ²	(3,7±0,1)×10 ²
Razão de aspecto (comprimento/diâmetro)	9,0±0,2	10,4±0,3	10,9±0,4

Fonte: Elaboração do próprio autor.

O efeito do tempo de hidrólise e a influência do pH final nas propriedades térmicas das nanofibras de algodão, obtidas por diferentes tempos de hidrólise ácida (H₄SO₂) foram estudados. As Figuras 39 e 40 ilustram as curvas TG/DTG das amostras CNF e das fibras comercial (MFC).

Figura 39: Análise termogravimétrica (TG) das amostras CNF-30min, CNF-60min em pH = 6 e 1, CNF-90min e da amostra MFC.



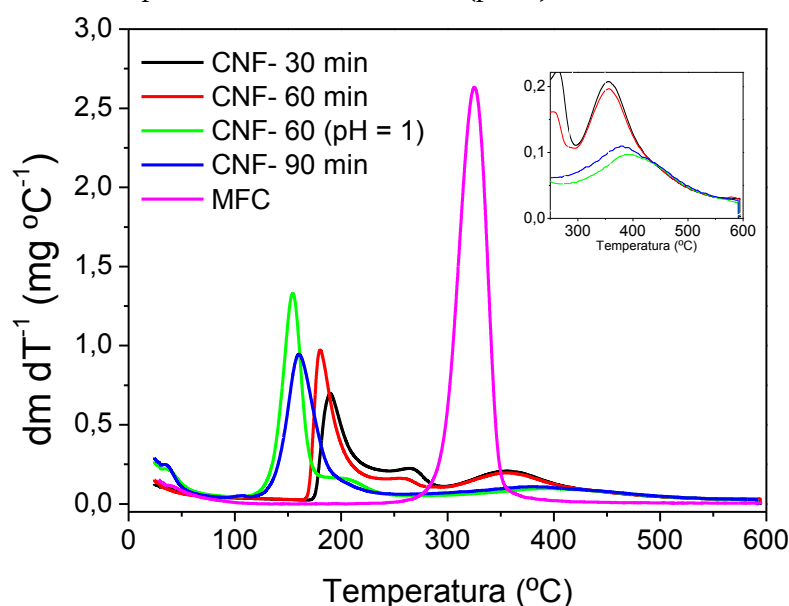
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Como observado na Figura 39, a MFC apresenta maior estabilidade térmica em relação as CNF, por não ter sido submetida à hidrólise ácida mantendo a sua composição inicial. A curva de TG da MFC apresenta dois eventos de perda de massa, o primeiro com aproximadamente 5% de perda ocorre no intervalo temperatura entre 25-100 °C e é decorrente

da evaporação de moléculas de água. Já a perda de massa de 87,6% ocorrida entre 300-350 °C é atribuída às reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas da MFC (TEIXEIRA *et al.*, 2010). O único evento de degradação da MFC é observado na Figura 40, com pico bem definido na temperatura de 325 °C.

Diferente da amostra MFC, as amostras hidrolisadas (CNF) apresentam perda de massa em intervalos de temperatura diferentes como observado nas Figuras 39 e 40. Para melhor análise, as amostras foram divididas em dois grupos. O grupo 1 das amostras que permaneceram em pH mais básico após o processo de extração (CNF-30 min e CNF-60 min) e o grupo 2 das amostras que permaneceram em pH mais ácido (CNF-90 min e CNF-60 (pH=1)).

Figura 40: Gráfico da derivada da TG (DTG), para as amostras CNF-30min (pH 6), CNF-60min em pH = 6 e 1, CNF-90min (pH 1) e a amostra MFC.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Pela análise das curvas de TG e DTG, as amostras CNF-30 min e CNF-60 min, apresentaram temperaturas de degradação inicial bastante próxima, em torno de 175 °C. Nas Figuras 39 e 40 observa-se um pico inicial entre 25-100 °C que é devido à vaporização dos líquidos voláteis. Nesse primeiro evento a perda de massa das amostras CNF-30 min e CNF-60 min é em torno de 6%. O segundo evento, ocorre na faixa de temperatura mais elevadas (165-215 °C), com perda de massa de aproximadamente 27% e um pico bem definido em torno de 182 °C. Esse pico pode ser atribuído à degradação de regiões mais acessíveis das nanowhiskers de celulose, ou seja, nanofibras que perderam sua barreira de proteção (por exemplo, a hemicelulose e a lignina) no processo de hidrólise e estão altamente sulfonadas

(SANZ; RUBIO; LAGARON, 2011). Já o terceiro e quarto eventos, observados entre as faixas de temperatura de 230-290 °C e 300-450 °C são decorrentes da degradação de regiões que não sofreram ou sofrem menos ataque ácido durante o processo de hidrólise, como por exemplo, hemicelulose residual ou aglomerados de celulose mal dispersos durante o processo de extração (SANZ; RUBIO; LAGARON, 2011; ROSA *et al.*, 2010). A porcentagem da perda de massa no terceiro e quarto eventos foi de 8,5% e 21%, respectivamente.

As amostras em meio ácido, CNF-90 min e CNF-60(pH = 1), apresentaram três eventos de perda massa. O primeiro evento é decorrente da evaporação de água que ocorreu entre 25-100 °C, com perda de massa de aproximadamente 8%. A degradação da CNF hidrolisada ocorreu no segundo evento, entre as temperaturas de 120 °C e 200 °C com pico bem definido em aproximadamente 155 °C (Figura 40), a perda de massa nesse intervalo de temperatura é em torno de 34 %. Já o terceiro evento ocorre para ampla faixa de temperatura de 250-500, com pico em aproximadamente 380 °C (Figura 40) e perda de massa 18%. O terceiro evento está relacionado com regiões que não tiveram contato com ácido ou sofreram ataque ácido menor durante o processo de hidrólise.

Verifica-se ainda que o conteúdo de cinzas em 600 °C, nas curvas de TG, tem demonstrado o mesmo percentual em massa para todas as amostras hidrolisadas com valor de aproximadamente 30%. Devido a esta característica das CNF hidrolisadas, em gerarem grande quantidade de cinzas, os grupos sulfatos podem atuar como retardantes de chamas (TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Por meio de uma análise comparativa entre as amostras CNF-60 min e CNF-60(pH = 1), pode ser observado que amostras em pH básico (CNF-60 min) possui maior estabilidade térmica e maior temperatura de decomposição que a amostra em pH ácido (CNF-60(pH = 1)). Isto porque, quando mantida em pH ácido, após o término da extração, a CNF ainda continua em contato com a solução ácida (mesmo após a lavagem) ocorrendo a decomposição, destruindo as regiões mais externas, tornando as nanofibras cada vez menores e termicamente menos estáveis (JULIEN; CHORNET; OVEREND, 1993). Este mesmo comportamento também é observado nas amostras de CNF com tempo de extração maior, uma vez que a CNF fica em contato com o ácido por um período de tempo maior, propiciando não só a quebra das regiões amorfas, mas também das regiões cristalinas, mais externas. Os grupos sulfatos também influenciam diretamente no comportamento térmico das CNF. Quanto maior o tempo de hidrólise ácida, maior é a quantidade de grupos sulfatos sobre a superfície das nanofibras que por sua vez exercem um efeito catalítico degradando termicamente a celulose, por meio

de eventos que envolvem reações de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídica (TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Fahma *et al.* (2010) estudando o efeito do tempo de extração da hidrólise usando ácido sulfúrico, observou que a estabilidade térmica das nanofibras derivadas da folha da árvore de palma (OPEFB) decrescia com o aumento do tempo de hidrólise. Segundo os autores, o longo tempo de interação entre as nanofibras e o ácido sulfúrico no processo de extração, causa o decréscimo da estabilidade térmica, porque os grupos sulfatos mudam a negatividade da superfície das nanofibras, exercendo um efeito catalítico no material. Outros trabalhos utilizando fibras derivadas de outras fontes de matéria prima e utilizando o procedimento de hidrólise, empregando ácido sulfúrico, observaram o mesmo comportamento (ROSA *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Rosa *et al.* (2010) ao estudar o efeito do tempo de hidrólise utilizando ácido sulfúrico, observou que não houve redução significativa na estabilidade térmica das CNF de diferentes tempos de extração, no entanto em relação à fibra celulose não tratada houve redução de 80 °C na temperatura inicial de decomposição. De acordo com Teixeira *et al.* (2010) que realizou estudo da influência das diferentes condições de hidrólise da fibra de celulose de algodão, observou que a CNF obtida com ácido sulfúrico apresentou menor estabilidade térmica do que a CNF obtida em HCl e a não hidrolisada. Os autores descreveram que tal comportamento decorre do efeito catalítico que surge devido à introdução de grupos sulfatos ligado à CNF.

5.2 Nanocompósitos CNF-PANI

Nesse tópico são apresentados os resultados da melhor condição de obtenção do recobrimento das CNF via polimerização “*in situ*” da anilina em meios ácidos de HCl 1M e DBSA.

A obtenção do nanocompósito CNF-PANI seguiu duas rotas experimentais: (I) em meio ácido utilizando DBSA e (II) em meio ácido HCl 1M, em ambas as rotas foram utilizadas o peroxidissulfato de amônia como oxidante.

Na rota experimental (i) foram obtidas duas séries de amostras denominadas C1 e C2. Na série C1 foram variados os valores das razões molares DBSA/anilina, mantendo fixa a razão anilina/oxidante. Já na série C2 foi mantido fixo o valor da razão molar DBSA/anilina e variou-se o valor da razão anilina/oxidante. Os nomes das amostras e os valores da

condutividade elétrica (σ), obtidas pelo método de quatro pontas, e seus respectivos valores de razão molar são apresentados na Tabela 6.

Analisando os valores da Tabela 6, as amostras da série *C1* (C1-2, C1-3 e C1-4), apresentaram valores de condutividade elétrica da mesma ordem de magnitude, no entanto, a amostra C1-1 apresentou condutividade da ordem de material isolante. Fato atribuído à não formação de cadeias poliméricas da PANI, também reforçado pela observação da cor amarelada da solução durante e após o processo de obtenção (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010). A não formação das cadeias da PANI está relacionada ao meio reativo no qual os monômeros de anilina foram inseridos. Em casos como esse, o meio reacional é alcalino e não propicia a polimerização da PANI, em vez disso, formam pequenas cadeias poliméricas denominadas dímeros e trímeros (STEJSKAL; SAPURINAB; TRCHOVÁ, 2010). Além da confirmação visual do estado de protonação da PANI, decorrente da sua coloração, o estado de protonação pode ser confirmado pela técnica de UV-Vis-NIR com bandas de absorção bem definidas na região UV-visível. Tais resultados estão apresentados na Figura 41.

As amostras da série *C2* (C2-1, C2-3 e C2-4), apresentaram condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza das amostras *C1*, verificou-se também que não houve variação significativa na condutividade elétrica, entre as amostras da série *C2* como observado na Tabela 6, cuja condutividade elétrica foi da ordem de 1×10^{-1} S/cm.

Tabela 6: Valores das razões molares utilizadas na preparação das amostras CNF/PANI(DBSA) e suas respectivas condutividades elétrica dc (σ).

Amostras	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C2-1	C2-3	C2-4
Anilina/oxidante	4	4	4	4	5	2	1
DBSA/anilina	1	2	3	4	2	2	2
σ (S/cm) (1×10^{-1})	-	2.1 ± 0.5	2.2 ± 0.5	1.5 ± 0.6	1.8 ± 0.7	3.0 ± 0.5	1.5 ± 0.6

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Estudo semelhante foi realizado para as amostras obtidas em meio ácido de HCl 1M (rota ii). Nesse procedimento experimental, variou-se a razão molar anilina/oxidante e manteve-se fixa a quantidade em volume de HCl 1M. Na Tabela 7 estão listados os valores da razão molar das amostras da série *C3* e suas respectivas condutividades elétricas.

Tabela 7: Valores das razões molares utilizadas na preparação das amostras CNF/PANI(HCl) e suas respectivas condutividades dc.

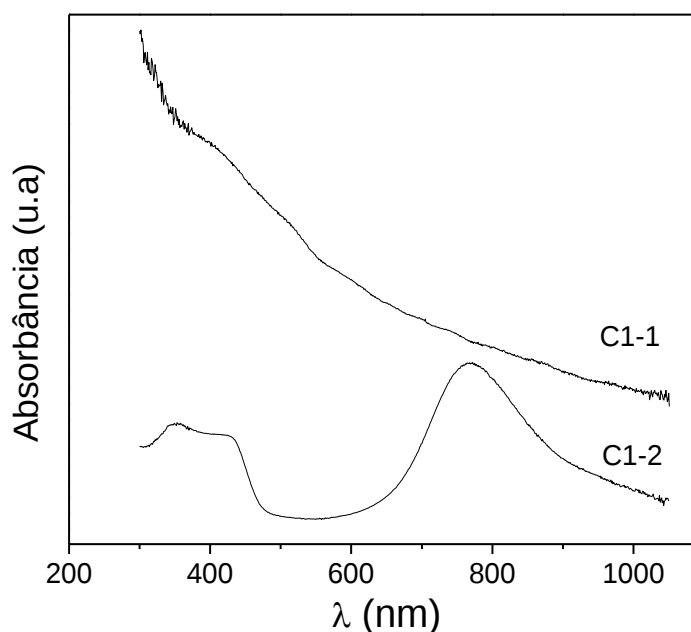
Nome da amostra	C3-2	C3-4
Razão Anilina/oxidante	4	1
σ (S/cm)	$(3,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-1}$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

As amostras com maior condutividade elétrica das rotas (i) e (ii) foram escolhidas para serem utilizadas no reforço da borracha natural. Entre as amostras da rota de obtenção (i), a C1-2 foi escolhida porque apresentou condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} S/cm, semelhante as demais, contudo foi a que menos utilizou material para síntese de obtenção. Já a amostra C3-4 (rota ii) obtida em meio HCl 1M foi escolhida por apresentar maior condutividade elétrica em relação a C3-2.

Com as amostras previamente escolhidas pelas as suas condutividades elétricas, análises complementares (ópticas, estruturais e térmicas) foram realizadas para avaliar a presença e a influência da PANI ancorada sobre a superfície da CNF.

Figura 41: Espectros de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos CNF-PANI(DBSA), das amostras C1-1e C1-2.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

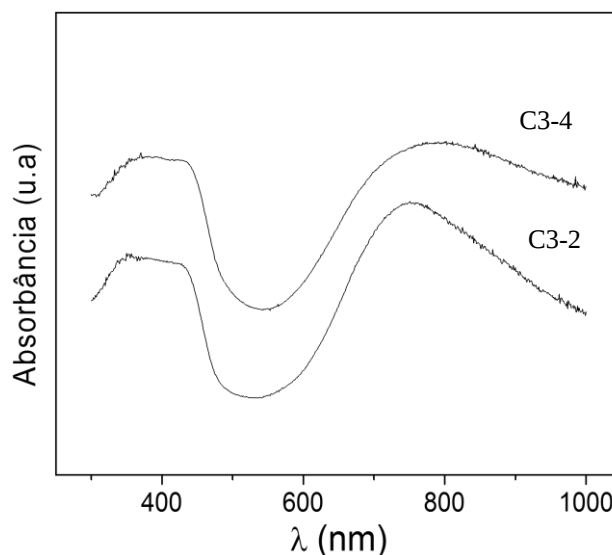
O estado de oxidação da PANI sobre a CNF foi confirmado por meio de medida óptica na região do espectro eletromagnético UV-Vis-NIR. Os espectros de absorção dos nanocompósitos CNF-PANI(DBSA) estão ilustrados na Figura 41. A amostra C1-2

apresentou bandas de absorção, característica da PANI na forma sal esmeraldina, em 780 e 430 nm atribuídas à presença de polarons formados pela protonação da PANI no estado dopado. A banda em 340 nm é decorrente da transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides.

O espectro de absorção da amostra C1-1 não apresenta bandas características da PANI, confirmando a não formação de cadeias poliméricas durante a preparação do nanocompósito.

Bandas de absorção da PANI no estado dopado também foram observadas nas curvas das amostras C3-2 e C3-4 (Figura 42). As curvas exibem os picos característicos da PANI no estado protonado (sal esmeraldina) com comprimentos de ondas em 780 nm, 430 nm e 340 nm. Na literatura, encontra-se que para a polianilina dopada com HCl, a terceira banda (780 nm) ocorrem em torno de 810 nm (MACDIARMID, *et al.* (1987), no presente trabalho observou-se que o pico está deslocado para 780 nm. Esse deslocamento pode ser atribuído a uma pequena desdopagem da PANI que ocorreu quando o nanocompósito foi disperso em água deionizada para a realização da medida.

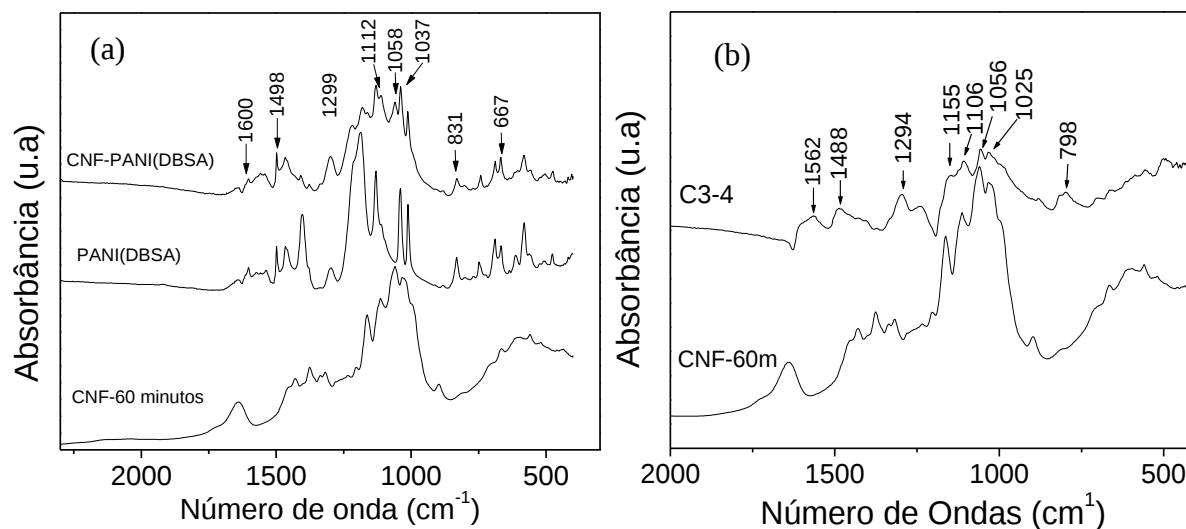
Figura 42: Espectros de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos CNF-PANI(HCl), amostras C3-4 e C3-2.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Nas Figuras 43(a) e (b) são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho do nanocompósito CNF-PANI(DBSA) (C1-2), das amostras CNF-60min, PANI(DBSA) e da CNF-PANI(HCl) (C3-4).

Figura 43: Espectros de FTIR das amostras: (a) CNF-60min, PANI-DBSA e C1-2; (b) das amostras CNF-60min e C3-4.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

No espectro de FTIR da amostra C1-2 foi evidenciado a presença dos picos característicos da PANI(DBSA) e da CNF. Os picos principais da celulose são observados no espectro de absorvância do nanocompósito C1-2, com bandas bem definidas em 1064 cm^{-1} e 898 cm^{-1} atribuídas à deformação das ligações C-O e a deformação da ligação C-H. O pico em 1164 cm^{-1} é decorrente da deformação assimétrica das ligações C-O-C da celulose.

Semelhantemente, os picos característicos da PANI também foram evidentes no espectro de absorção do nanocompósito. O pico em 669 cm^{-1} é atribuído ao estiramento dos anéis aromáticos e em 830 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H fora do plano nos anéis benzenóides (HAN *et al.*, 2002; HAN *et al.*, 2005; LU *et al.*, 2002; MO *et al.*, 2009). Os picos em 1540 e 1465 cm^{-1} correspondem à vibração do estiramento dos anéis quinóides (Q) e benzenóides (B). Já o pico em 1297 cm^{-1} é atribuído à vibração do estiramento C-H da amina secundária da cadeia da PANI (HAN *et al.*, 2002; HAN *et al.*, 2005; LU *et al.*, 2002; MO *et al.*, 2009).

Uma análise qualitativa do nível de dopagem da PANI(DBSA) pura e no nanocompósito pode ser realizada comparando-se a razão entre intensidades dos picos 1540 e 1465 cm^{-1} . O decréscimo na intensidade do pico do anel quinóide (Q) (1540 cm^{-1}) em relação ao pico 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, se a razão Q/B for maior ou igual a 1 o estado protonado é base esmeraldina. Os valores da razão Q/B para PANI(DBSA) e para a amostra C1-2 foram 0.69 e

0.81, respectivamente. Estes valores indicam nível de dopagem maior para PANI(DBSA) do que para a amostra C1-2.

Tabela 8: Atribuições e número de onda dos picos característicos da PANI(DBSA) e CNF na amostras C1-2. *(Q) quinóide, (B) benzenóide.

Atribuições dos Picos	Número de onda (cm ⁻¹)		
	C1-2	PANI-DBSA	CNF
Deformação por flexão fora do plano do N-H	503	503	
Deformação de flexão de C-C	580	580	
Estiramento da ligação S=O	667	667	
Deformação de flexão de C-C	688	688	
Deformação por flexão fora do plano de C-H no anel aromático	830	830	
Estiramento da ligação S=O	1012	1012	
Estiramento da ligação S=O	1037	1039	
Estiramento da ligação C-O	1060		1060
Estiramento do anel glucose	1112		1112
Estiramento assimétrico do SO ₂	1130	1130	
Estiramento assimétrico da ligação C-O-C	1162		1162
Deformação por flexão de C-H	1180	1182	
Estiramento da ligação C-N no QBQ, QBB, BBQ*	1299	1299	
Deformação da ligação C-H	1376		1376
Deformação da ligação N-B-N	1465	1465	
Deformação dos anéis Q e B	1498	1498	
Deformação da ligação N-Q-N	1540	1540	
Deformação dos anéis B e Q	1600	1600	
Deformação da ligação O-H da H ₂ O	1637		1637

Fonte: Elaboração do próprio autor; Hu et al. (2011); Mo et al. (2009); Lu et al. (2002); Han et al. (2002).

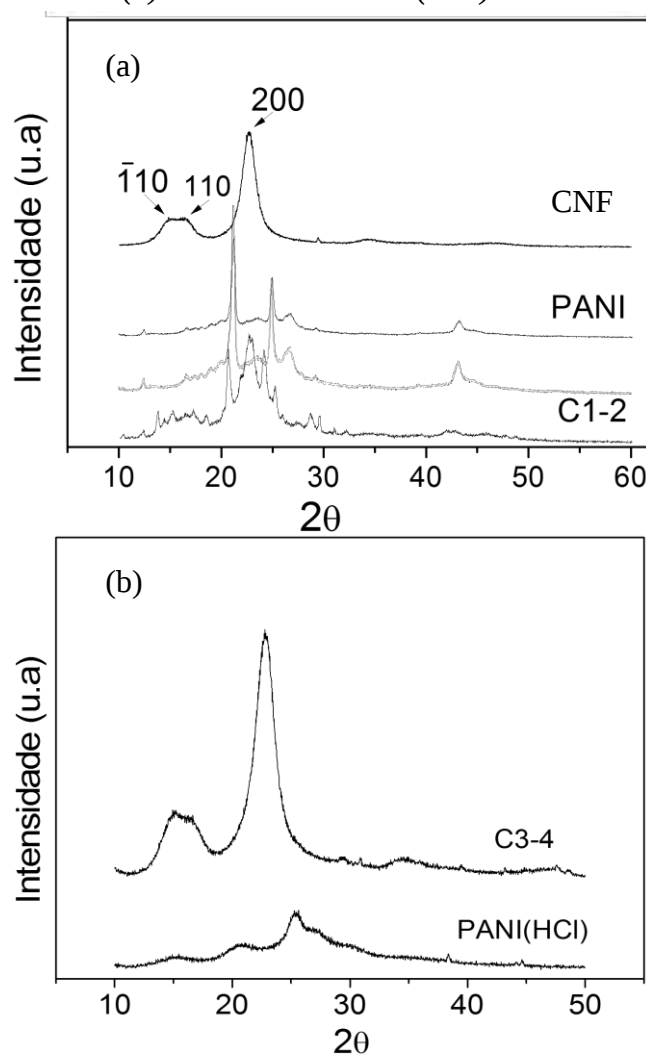
Os picos característicos da PANI(HCl) e CNF também são observados na curvas de FTIR da amostra C3-4. Os picos da PANI em 1560 e 1488 cm⁻¹ são atribuídos à vibração do estiramento dos anéis quinóides (Q) e benzenóides (B), respectivamente (HU, et al. (2011); MO, et al. (2009). As bandas de absorbância em 1294 cm⁻¹ corresponde a vibração da ligação C-H no anel benzenóide e em 798 cm⁻¹ é atribuído deformação por flexão fora do plano de C-H no anel aromático (HU et al., 2011; MO et al., 2009). O cálculo da razão Q/B também foi

calculado para a amostra C3-4 e seu valor é igual a 0,91, confirmando que PANI está no estado sal esmeraldina.

Os picos característicos da CNF também são observados no espectro de absorvância da amostra C3-4 e aparecem na ampla faixa de $(1000-1200) \text{ cm}^{-1}$. Na Tabela 8 estão listados todos os picos observados nas Figuras 43(a) e (b) e suas respectivas atribuições.

Os difratogramas de raios-X da CNF, PANI(DBSA), PANI(HCl) e do nanocompósito CNF/PANI (amostras C1-2 e C3-4) são apresentados na Figura 44 (a) e (b).

Figura 44: Espectros de difração de raios-X (a) das amostras CNF, PANI(DBSA) e do nanocompósito C1-2 e (b) das amostras PANI(HCl) e do nanocompósito C3-4.



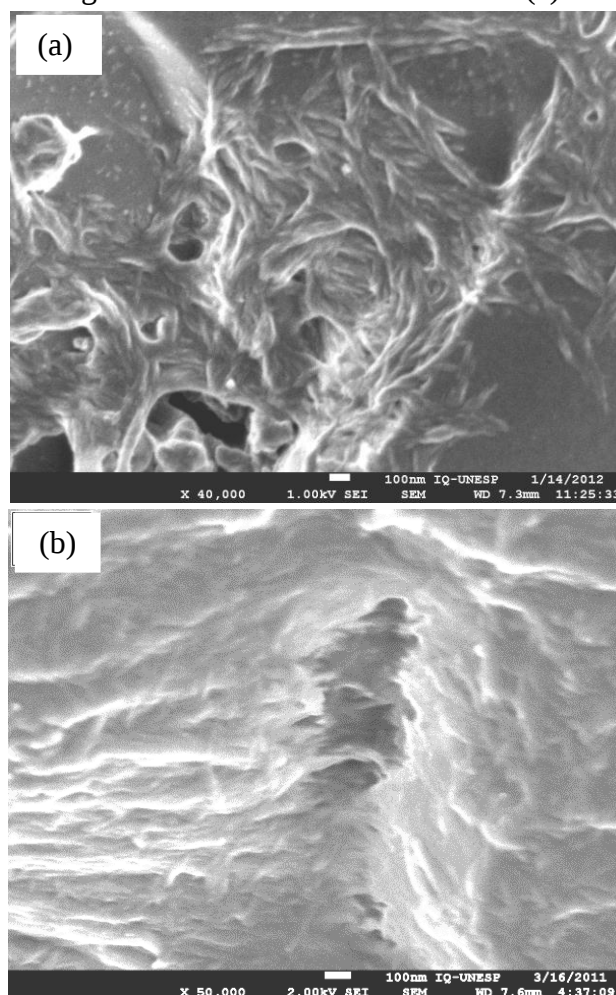
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os picos característicos da celulose de polimorfismo I_β , nos ângulos de $2\theta = 15^\circ$, $16,7^\circ$ e $22,7^\circ$, são bem evidentes nas curvas de difração dos nanocompósitos C1-2 e C3-4. Os picos de difração da CNF nos nanocompósitos corroboram com os dados da FTIR, confirmando a presença dessa fase.

A PANI(DBSA) apresentou três picos intensos e podem ser observados em $2\theta = 21.1^\circ$, 24.9° e 26.7° , todos atribuídos à cristalinidade de PANI(DBSA) (HAN *et al.*, 2002; SOARES *et al.*, 2006). No nanocompósitos aparecem vários picos de difração, entre eles os picos característicos da PANI(DBSA) observado na amostra pura, no entanto, também são observados outros picos entre $2\theta = 25^\circ$ a 35° que podem corresponder ao DBSA, uma vez que o mesmo possui estrutura bastante cristalina.

A morfologia das amostras C1-2 e C3-4 foram investigadas com a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e estão ilustradas na Figura 45.

Figura 45: Micrografia de MEV-FEG das amostras (a) C3-4 e (b) C1-2.

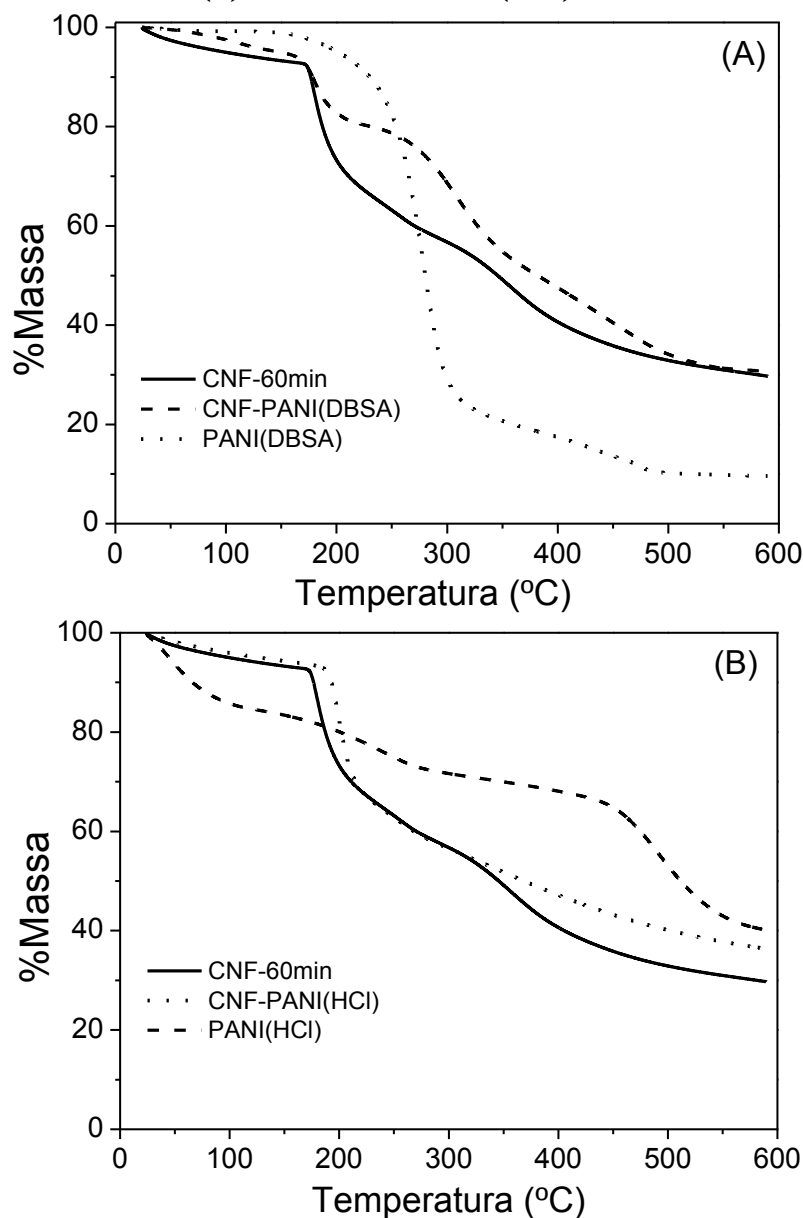


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Nas micrografias pode-se confirmar o recobrimento da CNF via polimerização da PANI em meio ácido HCl (1 M) e DBSA. A aparência rugosa da PANI sobre a superfície lisa das nanowhiskers de celulose é bem evidente na Figura 45. Como esperado, as nanowhiskers

de celulose foram completamente cobertas durante a polimerização “*in situ*”, formando um nanocompósito com boa interação entre as fases.

Figura 46: Análise termogravimétrica (TG) (A) das amostras PANI(DBSA), CNF-PANI(DBSA) e CNF-60 min, e (B) das amostras PANI(HCl), CNF-60 min e CNF-PANI(HCl).

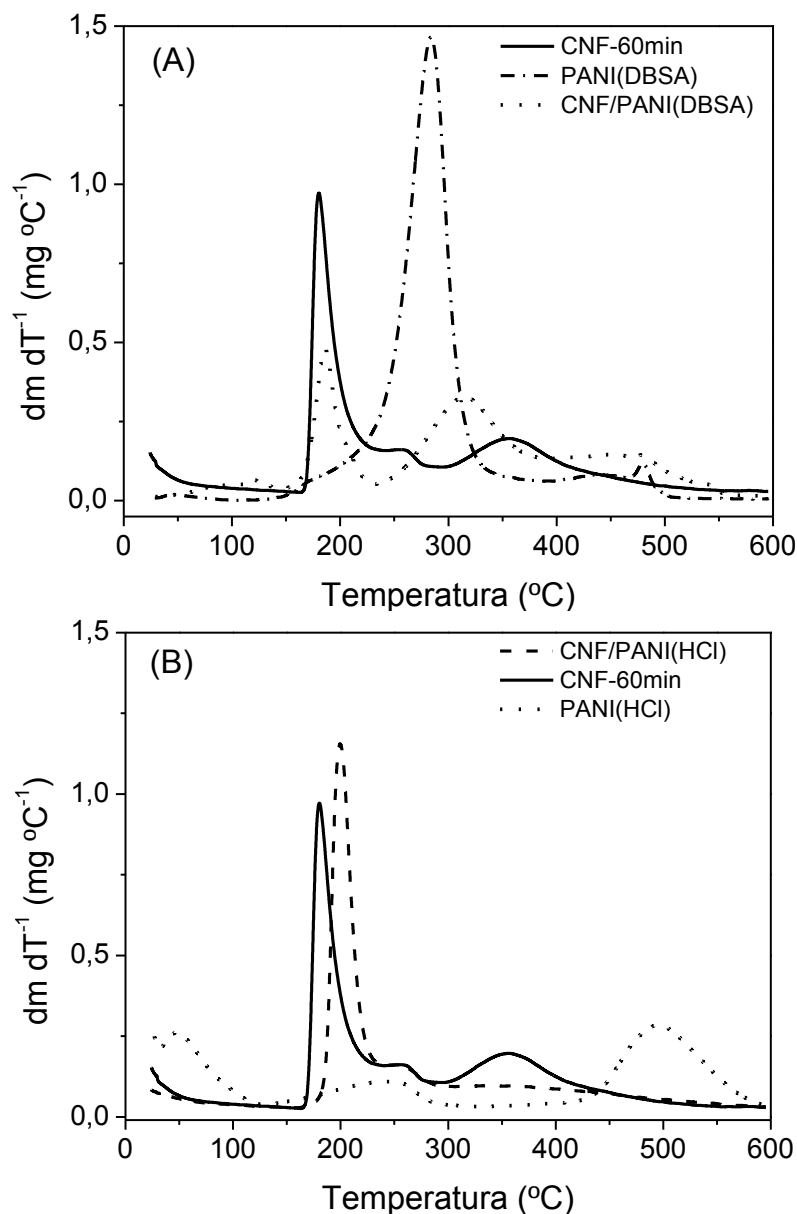


Fonte: Elaboração do próprio autor.

O efeito do recobrimento nas propriedades térmicas da CNF também foi investigado. Pelas análises termogravimétricas apresentadas nas Figuras 46 (a) e (b) é possível observar os eventos de perda de massa dos nanocompósitos e dos seus componentes individuais. O recobrimento com PANI, independente do meio ácido, tem melhorado a estabilidade térmica da CNF. Isso porque a PANI sobre a superfície da CNF atua como uma barreira protetora

evitando a degradação da celulose. Este mesmo comportamento foi observado por MÜLLER, *et al.* (2011) em nanocompósitos de CNF recobertos por polipirrol.

Figura 47: Análise termogravimétrica (DTG) (A) das amostras PANI(DBSA), CNF-60 min e CNF-PANI(DBSA), e (B) das amostras PANI(HCl), CNF-60 min e CNF-PANI(HCl).



Fonte: Elaboração do 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 46 e 47. O primeiro evento ocorre no intervalo de 25-100 $^\circ C$, apresentando perda de massa em torno de 16% e 1% para a PANI(HCl) e a PANI(DBSA), respectivamente.

A perda de massa de aproximadamente 73% entre a faixa de temperatura de 190-310 $^\circ C$ e com pico bem definido em 284 $^\circ C$, como observado nas curvas TG e DTG da

PANI(DBSA) (Figuras 46(a) e 47(a), é decorrente da degradação e evaporação do DBSA na amostra. 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 PANI(DBSA) e a perda de massa no intervalo de 320-500 °C é de aproximadamente 13%

Na amostra PANI(HCl) também são observados eventos de perda de massa (Figuras 46 (B) e 47 (B)). O primeiro, abaixo da temperatura de 100 °C é atribuído a perda de água e pequenas moléculas (16%) (RANNON; NECHTSCHIEIN, 1997; TRAORE *et al.*, 2001). O segundo evento, ocorre entre 150-300 °C é decorrente da evaporação do dopante (HCl), com perda de massa em torno de 12,6%. O último evento está relacionado com decomposição estrutural da PANI(HCl) entre a faixa de temperatura 350-550 °C (pico em 490 °C) (CHEN; LIN; WU, 2009), a perda de massa nesse evento é de aproximadamente 27%.

Os eventos de decomposição associados à PANI e à CNF são observados nos nanocompósitos CNF-PANI(DBSA) (C1-2) e CNF-PANI(HCl) (C3-4), como ilustrados na Figura 47. A perda de massa decorrente da evaporação de água, ocorre no intervalo de 25-100 °C. Os picos intensos na faixa de temperatura 150-250 °C são atribuídos à degradação estrutural da nanofibra celulose em ambos os nanocompósitos e as perdas de massa devido a esse evento são de 31% e 16% para C3-4 e C1-2, respectivamente.

A degradação estrutural da PANI no nanocompósito C1-2, tem sido observado nas curvas de TG e de DTG e ocorre em intervalos de temperatura de 350-550 °C, com aproximadamente 21% de perda de massa. Já na amostra C3-4 o pico de degradação da PANI(HCl) não tem sido observado, no entanto, quando comparado ao resíduo gerado na faixa de temperatura de 500-600 °C, entre as curvas de TG das amostras CNF-60 min e C3-4, observa-se que nesse intervalo o resíduo da amostra C3-4 é maior do que da CNF-60 min, e provavelmente está relacionado com quantidade de PANI sobre a superfície da CNF.

5.3 Nanocompósitos BN/CNF

As propriedades inerentes das nanowhiskers de celulose têm atraído a atenção da comunidade científica e industrial nas últimas décadas. Além de ser uns dos materiais mais abundantes na natureza, provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, a celulose apresenta propriedades mecânicas iguais, ou melhores, que as das fibras sintéticas. Com módulo de Young variando entre 1-15 GPa, dependendo da fonte de extração, o baixo custo de produção e matéria prima abundante, as fibras de celulose têm substituído as fibras

sintéticas no reforço de compósitos. No entanto, o seu uso como reforço em compósitos poliméricos tem como principal dificuldade e desafio obter boa dispersão e a adesão com a matriz polimérica. Uma vez que a boa dispersão e a adesão das fases constituintes são desejáveis para que as propriedades inerentes de ambos os materiais sejam herdadas.

Nanowhiskers de celulose obtidas via hidrólise ácida com ácido sulfúrico, adquirem grupos sulfatos na superfície com carga superficial negativa, torna-as mais estáveis e com boa dispersão em meio aquoso. Outro fator importante é o caráter hidrofílico das CNF, característica importante para sua adesão com polímeros solúveis em água. Por possuir estas propriedades, as nanowhiskers de celulose têm se tornadas atrativas como reforço, principalmente, em borracha natural que na forma de látex apresenta-se entre 50-60% de água em seu volume.

Tem sido encontrado na literatura, muitos trabalhos, tendo a borracha natural como material utilizada na preparação de nanocompósitos com nanowhiskers de celulose extraídas de diferentes fontes de matéria prima (BRAS *et al.*, 2010; SIQUEIRA *et al.*, 2010). Independente da fonte de extração, os autores têm observado que as propriedades térmicas e mecânicas da BN têm sofrido influências significativas com a introdução da fibra de celulose. Fatores como razão de aspecto, método de extração e fonte da matéria prima são características que influenciam o caráter de reforço das fibras em compósitos.

A razão de aspecto pode variar entre 10-100 e depende da fonte de extração da nanowhiskers de celulose. Siqueira *et al.* (2010) utilizaram nanowhisquer de celulose extraída do capim dourado, cultura muito cultivada no estado de Tocantins, região central do Brasil, como reforço da borracha natural e segundo os autores, a razão de aspecto de fibra de celulose extraída do capim dourado foi em torno de 67, um valor relativamente alto comparado a de outras fibras de celulose extraídas de fontes diferentes, empregando o mesmo procedimento de hidrólise. Bras *et al.* (2010) com o intuito de melhorar as propriedades da borracha natural, utilizaram como reforço fibra de celulose extraída de bagaço de cana de açúcar, obtendo nanofibras fibras com razão de aspecto em torno de 13. Comparando os dois trabalhos, nas amostras obtidas por Siqueira *et al.* (2010) o módulo de Young da BN pura aumentou de 0,64 MPa para 165 MPa com a introdução de 10% de nanowhisquer de celulose, enquanto que, Bras *et al.* (2010) obteve o módulo de Young relativamente inferior (igual a 6,3 MPa) para o nanocompósito com a mesma composição. Analisando os valores tornou-se evidente que a razão de aspecto, assim como, a fonte de extração da celulose são fatores que influenciam diretamente quanto ao reforço propiciado pela nanowhisquer de celulose em matrizes poliméricas solúveis em água.

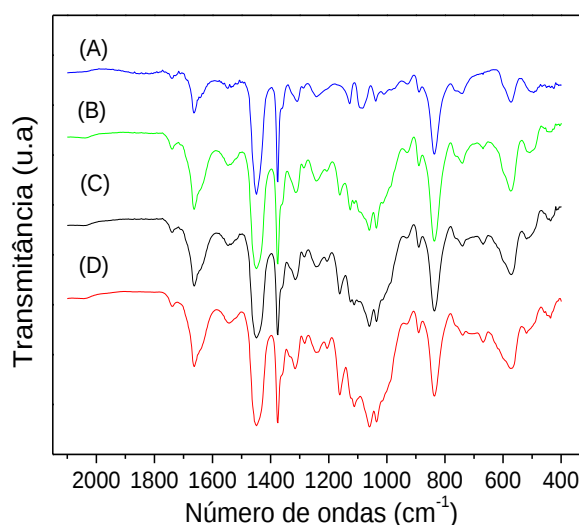
O ponto “fraco” das nanowhiskers de celulose, nesses nanocompósitos, é sua incompatibilidade com matrizes poliméricas insolúveis em água, decorrente de seu caráter hidrofílico. Porém esta dificuldade pode ser contornada por metodologias, como: modificação química da superfície da celulose, o uso de surfactantes para facilitar a dispersão das nanofibras em solventes orgânicos etc.

Do modo semelhante aos autores citados, o presente trabalho também teve como uns dos objetivos, estudar o efeito do reforço das nanowhiskers de celulose extraídas de algodão nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de borracha natural. As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X e MEV-FEG foram utilizadas para analisar as interações entre componentes e morfologia dos nanocompósitos.

Os gráficos apresentados na Figura 48 ilustram o espectro de absorção na região do infravermelho, no modo transmitância, dos nanocompósitos reforçados com CNF (com tempo de hidrólise ácida de 60 minutos). As principais bandas da CNF são confirmadas nas curvas de FTIR das amostras do nanocompósito BN/CNF-60min. Os picos característicos da CNF, na ampla faixa de $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, são visíveis e tornam-se mais evidentes à medida que a quantidade em massa de CNF foi aumentada na matriz BN.

As principais bandas de transmissão na região do infravermelho da BN também são observadas nos espectros de FTIR dos nanocompósitos e, seus respectivos valores e atribuições estão dispostos na Tabela 9.

Figura 48: Espectros de FTIR das amostras e (A) BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min nas proporções, (B) 95/05, (C) 90/10 e (D) 85/15.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

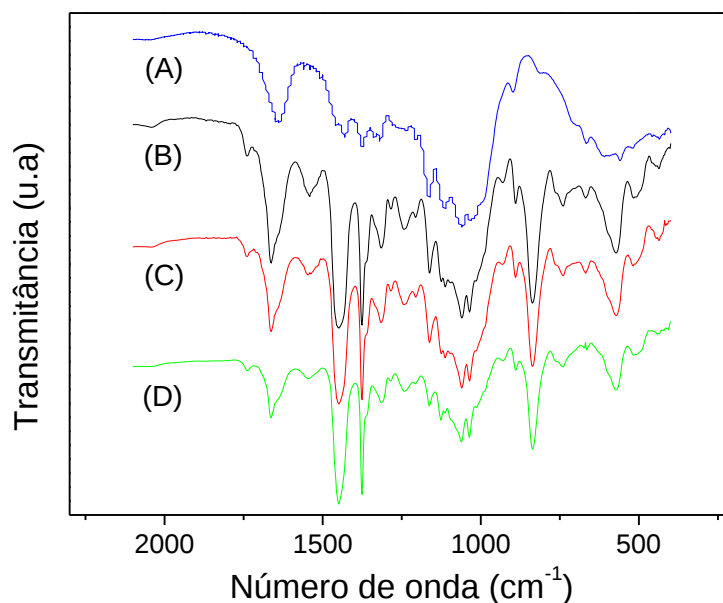
Tabela 9: Atribuições dos picos de transmitância de FTIR da BN e CNF.

Atribuições dos picos	Número de onda (cm ⁻¹)		
	BN/CNF	BN	CNF
Estiramento C=C	1662	1663	
Deformação CH do CH ₂	1450	1448	
Deformação da ligação C-H	1376	1375	
Deformação CH do CH ₃	1315	1315	
Estiramento assimétrico C-O-C	1162		1162
Deformação C-H	1125	1125	
Estiramento do anel glucose e aromático	1112		1112
Estiramento da ligação C-O	1058		1058
Estiramento da ligação C-O	1030		1030
Wagging C=CH	830	830	

Fonte: Elaboração do próprio autor; Healy, Hendra e West (1996).

Os nanocompósitos de BN reforçadas com CNF, com tempos de extração de 30 e 90 minutos também foram analisados pela técnica de FTIR e as curvas de transmitância estão ilustradas na Figura 49. Pode ser observado que todas as amostras BN/CNF apresentaram bandas de transmitância característicos da BN.

Figura 49: Espectros de FTIR (A) da amostra CNF-60min e dos nanocompósitos, (B) BN/CNF-90min, (C) BN/CNF-60min (D) e BN/CNF-30min, todos nas proporções em massa de 90/10.



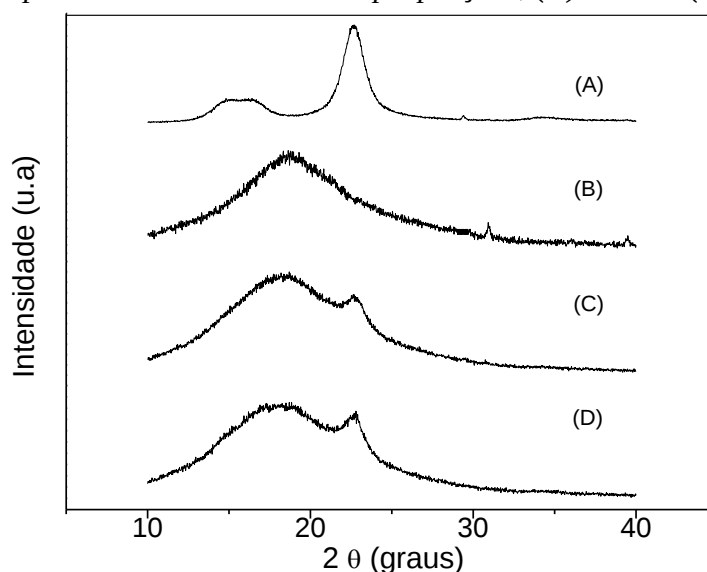
Fonte: Elaboração do próprio autor.

De modo semelhante à amostra BN/CNF-60min, os picos característicos na faixa de $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ da CNF também foram observados nas amostras BN/CNF-30min e BN/CNF-90min, confirmando a presença da fase CNF nesses nanocompósitos.

A presença da fase CNF nos nanocompósitos também pôde ser confirmada por meio da técnica de difração de raios-X, para as amostras do nanocompósito BN/CNF-60min, nas proporções 95/05 e 90/10. Na Figura 50 são apresentados os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos, bem como, os espectros de difração da CNF e BN.

Observa-se nos difratogramas de DRX dos nanocompósitos o pico em $2\theta = 22,7^\circ$ atribuído à presença da CNF, que aumenta relativamente ao halo amorfo à medida que aumenta o conteúdo de celulose na borracha. Essas análises estão corroborando com os dados de FTIR na Figura 48, confirmando a presença das CNF nos nanocompósitos.

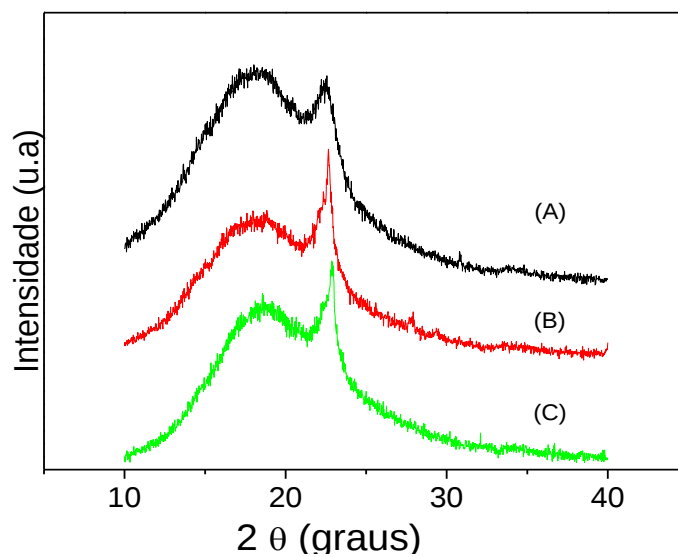
Figura 50: Espectros de difração de raios-X das amostras, (A) CNF (60min.), (B) BN e do nanocompósito BN/CNF-60min nas proporções, (C) 95/05 e (D) 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As amostras dos nanocompósitos BN/CNF-30min e BN/CNF-90min também apresentaram o pico de difração característica na CNF em $22,7^\circ$. Na Figura 51 estão ilustradas as curvas de difração para as três amostras dos nanocompósitos BN/CNF todos nas proporções 90/10.

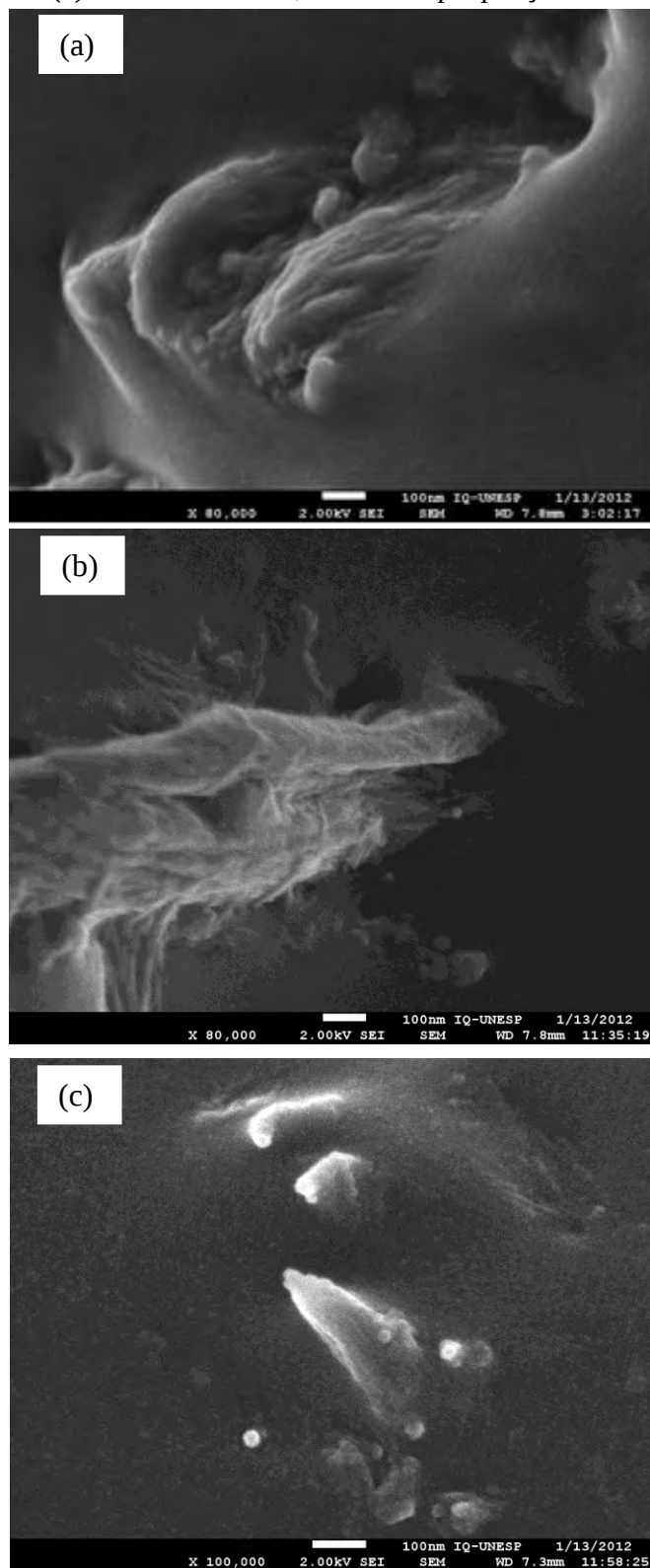
Figura 51: Espectros de difração de raios-X dos nanocompósitos, (A) BN/CNF-60min, (B) BN/CNF-30min (C) e BN/CNF-90min. Todas as amostras nas proporções em massa 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Análises da morfologia utilizando MEV-FEG foram realizadas para observar a adesão interfacial entre a matriz e a nanofibra. As medidas foram realizadas na superfície transversal fraturada dos nanocompósitos, reforçados com CNF extraídas nos tempos 30, 60 e 90 minutos, todos nas proporções 90/10.

Figura 52: Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos, (a) BN/CNF-30min, (b) BN/CNF-60min e (c) BN/CNF-90min, todos nas proporções em massa de 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

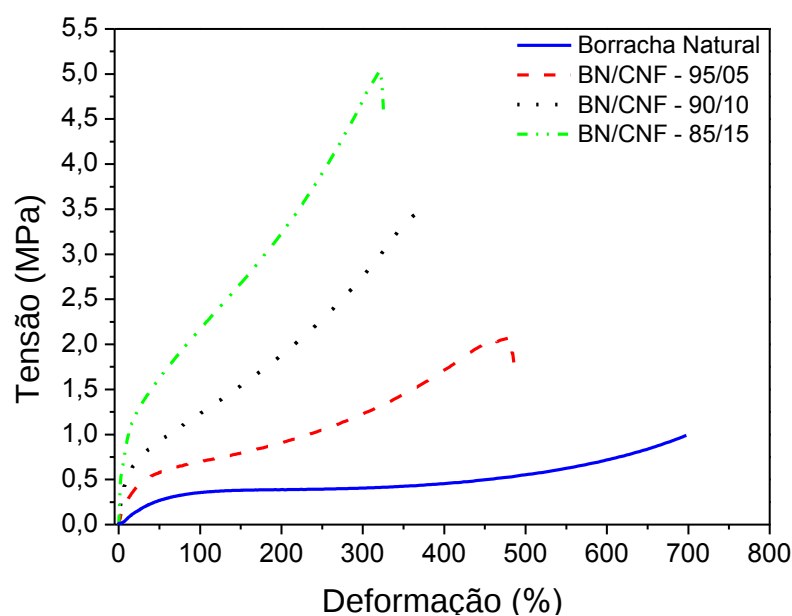
Observa-se que há um bom “molhamento” entre as fibras e a BN, como mostrado nas micrografias da Figura 52, pois não é observado vazio entre os componentes BN e CNF. Nas

micrografias é possível observar que não há buracos causados pela remoção da nanofibra na superfície fraturada, essa observação pode ser um indício da boa adesão entre ambas as fases.

Estudos semelhantes na literatura demonstraram o grande potencial entre a adesão da nanowhisker de celulose e a BN. Segundo Abdelmouleh *et al.* (2007), a presença de água na BN em forma de látex, faz desse material um excelente candidato para ser reforçado com nanofibras, devido ao seu caráter hidrofílico. Em seu estudo, os autores demonstraram a excelente adesão da BN-CNF, comparando-a ao compósito LPDE/CNF que necessita de modificação superficial para melhorar a adesão entre as duas fases.

A boa adesão entre a matriz e a CNF também pode ser avaliada por medidas de ensaios mecânicos em tração. Na Figura 53 são apresentadas as curvas típicas de tensão-deformação do nanocompósito BN/CNF(60min.) nas proporções em massa de 95/05, 90/10 e 85/15. A BN pura é usada como referência no gráfico de tensão-deformação e apresenta comportamento não linear altamente elástico, típico de elastômeros. A elasticidade dos nanocompósitos diminui à medida que a quantidade de CNF foi aumentada na matriz, indicando a sua influência nas propriedades mecânica do material.

Figura 53: Curva de tensão-deformação das amostras da matriz BN e do nanocompósito BN/CNF-60min.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A curva de tensão-deformação permite adquirir informações importantes acerca das propriedades mecânicas do material estudado, sendo as principais delas: o módulo de Young ou elástico, o valor da tensão (σ_r) e deformação (ϵ_r) no momento da ruptura. Os valores dessas

principais propriedades mecânicas estão dispostos na Tabela 10, onde todos os dados foram obtidos a partir dos gráficos de tensão-deformação das amostras estudadas.

Tabela 10: Valores do módulo de Young (E), tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura, obtido das curvas de tensão-deformação.

Amostras	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%) (10^2)
BN	0,68 $\pm$ 0,05	1,36 $\pm$ 0,04	7,70 $\pm$ 0,09
BN/CNF-95/05(60)	3,1 $\pm$ 0,3	2,7 $\pm$ 0,2	5,3 $\pm$ 0,3
BN/CNF-90/10(60)	8,2 $\pm$ 0,9	4,0 $\pm$ 0,3	3,9 $\pm$ 0,1
BN/CNF-85/15(60)	25 $\pm$ 3	6,8 $\pm$ 0,6	4,0 $\pm$ 0,2
BN/CNF-95/05(30)	2,9 $\pm$ 0,2	2,6 $\pm$ 0,3	5,1 $\pm$ 0,2
BN/CNF-90/10(30)	3,1 $\pm$ 0,2	2,1 $\pm$ 0,1	5,0 $\pm$ 0,07
BN/CNF-95/05(90)	2,3 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,2	4,9 $\pm$ 0,3
BN/CNF-90/10(90)	10,6 $\pm$ 0,5	5,4 $\pm$ 0,4	4,5 $\pm$ 0,2

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A deformação no momento da fratura (ε_r) da BN foi superior a (7,70 $\pm$ 0,09) $\times 10^2$ % e módulo de Young igual a (0,65 $\pm$ 0,05) MPa. Os valores do módulo de Young e da resistência à tração tornaram-se maiores à medida que a quantidade de CNF foi aumentada no nanocompósito, enquanto a deformação no momento da fratura decresceu.

Segundo Siqueira *et al.* (2010), tal comportamento é atribuído ao fenômeno de percolação mecânica dos nanocristais de celulose, que formam uma rede contínua na matriz de nanopartículas de celulose unidas por meio de ligações de hidrogênio. Dessa forma, as CNF agem como barreiras dificultando o estiramento da BN. Ainda segundo os autores, o limiar de percolação mecânica é fortemente dependente de fatores como a razão de aspecto das nanopartículas do reforço no formato bastão e da origem da celulose. De acordo com os resultados da literatura, o valor do limiar de percolação para as partículas no formato bastão está entre 5-6 %massa o que está de acordo com os dados obtidos.

O aumento no módulo de Young e no σ_r , demonstra que houve boa adesão e dispersão da CNF nos nanocompósitos. A boa adesão entre a BN e a CNF faz com que o estresse que surge na matriz, devido ao agente externo, seja transferido de forma eficiente para a CNF aumentando a resistência mecânica do nanocompósito.

Os dados da Tabela 10 foram comparados aos dados da literatura (Tabela 11), no qual os autores estudaram o efeito de reforço da CNF, extraídos de diferentes fontes de

celulose, utilizando como matriz a BN. Analisando os dados, pôde-se verificar que os nanocompósitos obtidos nesse trabalho apresentam propriedades semelhantes às amostras obtidas BRAS, *et al.* (2010), no entanto, diferentes das propriedades obtidas por Siqueira *et al.* (2010).

A explicação para a diferença entre as propriedades mecânicas dos diferentes nanocompósitos pode estar relacionada com a razão de aspecto das nanofibras utilizadas em cada trabalho, pois as nanofibras obtidas do capim dourado por Siqueira *et al.* (2010) possuem razão de aspecto igual a 67, enquanto que Bras *et al.* (2010) as obteve, do bagaço de cana de açúcar, com razão de aspecto igual a 13.

Tabela 11: Comparação das propriedades mecânicas de nanocompósitos de BN reforçado com CNF de diferentes fontes, todos na proporção 90/10: módulo de Young (E), tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura.

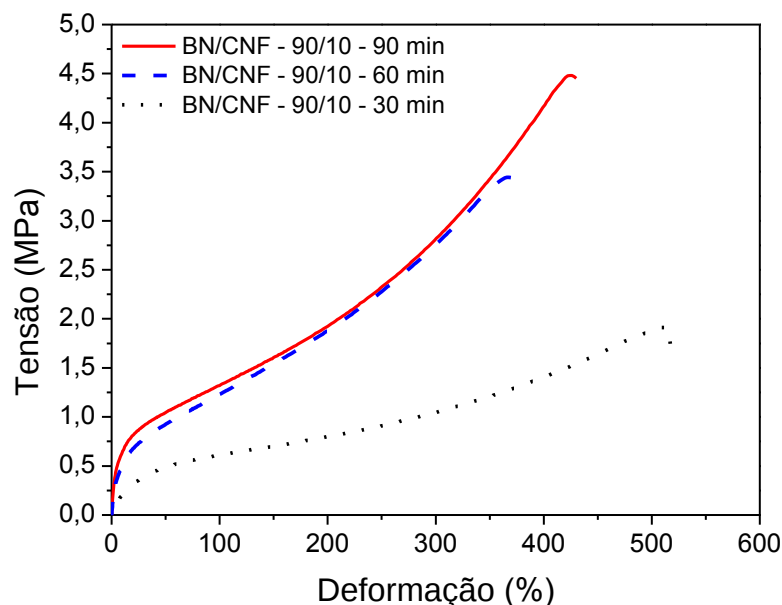
Amostras	E (MPa)	ε_r (%)	σ_r MPa)	Referência
BN/CNF - bagaço de cana	6,3	420	4,7	Bras <i>et al.</i> (2010)
BN/CNF - capim dourado	165,3	51	7,2	Siqueira <i>et al.</i> (2010)
BN/CNF – algodão	10,64	426	4,47	Presente trabalho

Fonte: Elaboração do próprio autor e outras referências.

A razão de aspecto das nanofibras extraídas de algodão pode variar entre 5-20 (KALIA *et al.*, 2011). Pelas microimagens de MEV-FEG, as nanofibras de algodão obtidas nesse estudo possuem razão de aspecto entre 8-9 que está de acordo com a literatura. Por apresentar valor de razão de aspecto bem inferior as nanofibras obtidas por Siqueira *et al.* (2010), as propriedades mecânicas dos nanocompósitos BN/CNF é inferior às amostras dos autores mencionados.

Para efeito de comparação, a Figura 54 exibe as curvas de tensão-deformação para os nanocompósitos de BN/CNF com o mesmo conteúdo de CNF, mas com tempos de extração diferentes. Observa-se um aumento na tensão de ruptura em função do tempo de extração da CNF.

Figura 54: Curva de tensão-deformação dos nanocompósitos, BN/CNF-90min, BN/CNF-60min e BN/CNF-30min, todos nas proporções em massa de 90/10.

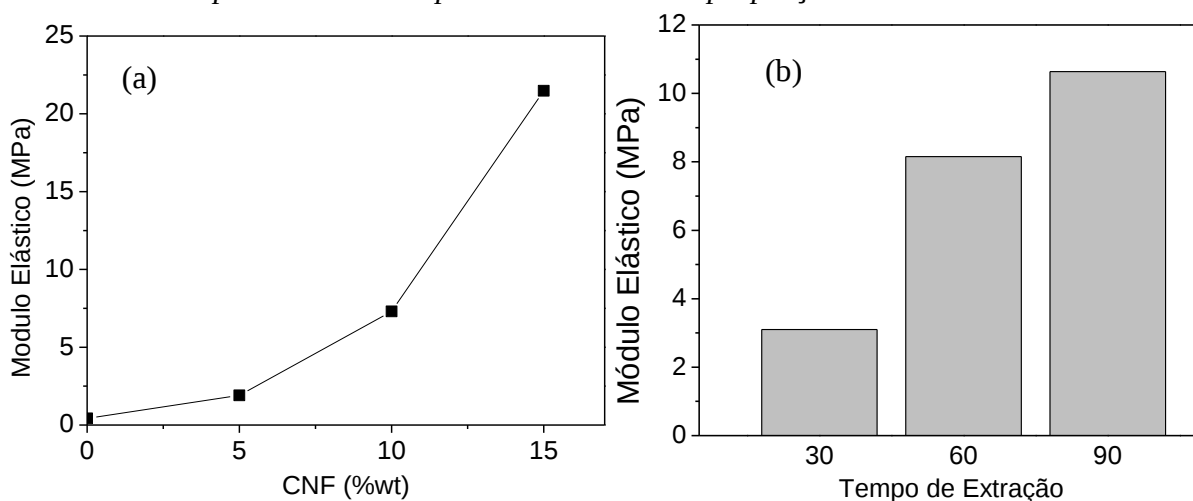


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Como já discutido em tópicos anteriores, o tempo de extração influencia nas dimensões das nanofibras, tornando-as menores para tempos de extração maiores e, conseqüentemente, aumentando a razão de aspecto da CNF. O aumento da razão de aspecto confere maior área superficial e decresce o limiar de percolação mecânica, sendo necessárias quantidades menores de nanofibra para formar a rede contínua na matriz. Além disso, a área superficial confere maior interação da CNF com a BN, o que faz com que haja um aumento no módulo e no platô entre 100-300%. Observa-se também que a tensão de ruptura e o módulo de Young são mais pronunciados quando se compara as amostras reforçadas com as CNF de 30min em relação as amostras de 60 minutos. Esta diferença está relacionada com a razão de aspecto das nanofibras que é maior para a CNF de 60 min. Comparando a CNF-60 min com a CNF-90 min esta diferença não é grande. Isto ocorre porque a diferença da razão de aspecto entre elas é pequena.

Um gráfico do módulo de Young em função da quantidade em massa de CNF dispersa no nanocompósito BN/CNF-60min é apresentado na Figura 55(a). Observou-se que o módulo de Young do nanocompósito aumenta consideravelmente com o conteúdo de CNF. Logo pode ser constatado que a proporção 85/15 é 37 vezes maior que da BN pura.

Figura 55: Gráficos (a) do módulo de Young em função da porcentagem em massa de CNF do nanocompósito BN/CNF-60min e (b) módulo de Young em função do tempo de extração da CNF para os nanocompósitos BN/CNF nas proporções em massa de 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

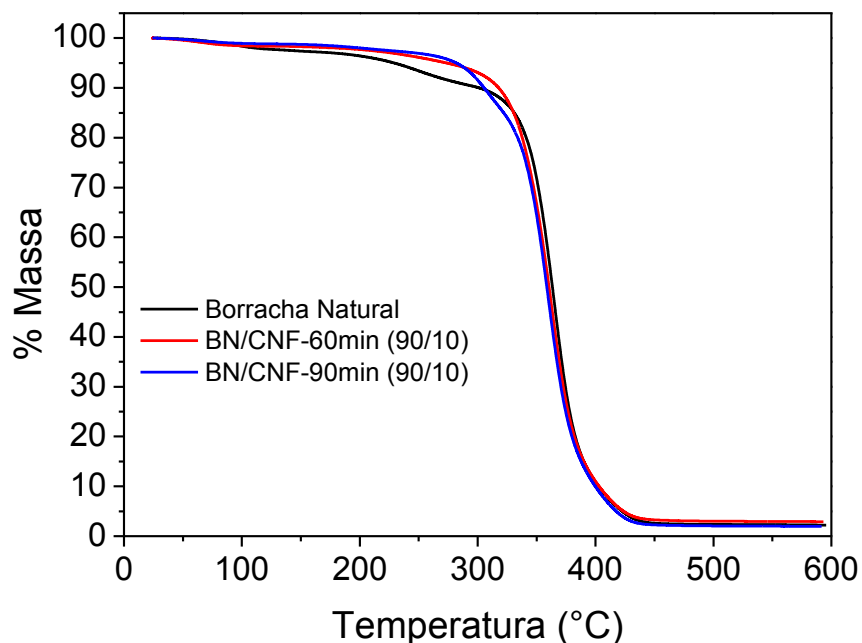
Na Figura 55(b) é apresentada uma análise comparativa entre o módulo de Young dos nanocompósitos na proporção 90/10 em função do tempo de extração das nanofibras. Quanto maior o tempo de extração das CNF, maior é o módulo de Young. Este fato, como já mencionado, está relacionado com a razão de aspecto das nanofibras, quanto maior, maior será o módulo de Young dos nanocompósitos. Outra explicação pode estar no aumento da área superficial das CNF que aumentam para tempos de extração maiores, o que confere maior interação da CNF com a BN.

As curvas de tensão-deformação indicaram que as nanofibras têm grande influência nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. De forma semelhante, trabalhos na literatura têm demonstrado que as nanowhiskers de celulose também influenciam nas propriedades térmicas das matrizes hospedeiras.

As análises termogravimétricas são ferramentas importantes para investigar as propriedades térmicas de materiais em geral. Por meio dessa técnica é possível investigar a perda de massa de um material em função da temperatura e retirar informações importantes, como os diferentes eventos de perda de massa, a estabilidade térmica e a temperatura inicial de degradação.

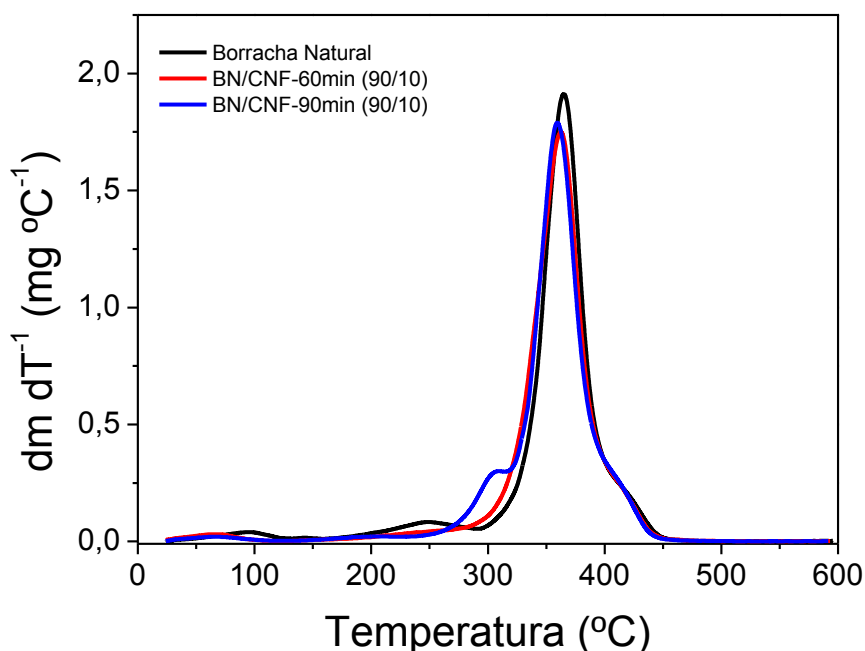
As curvas de TG e DTG para os nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanowhiskers de celulose (BN/CNF-60min e BN/CNF-90min) e da matriz pura são ilustradas nas Figuras 56 e 57. Pela a análise observou-se que a introdução de 10% em massa de CNF aumenta a estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação a BN pura.

Figura 56: Gráficos da TG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min, BN/CNF-90min todos nas proporções em massa de 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 57: Gráficos DTG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min, BN/CNF-90min todos nas proporções em massa de 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Visakh *et al.* (2012) observaram o mesmo comportamento em nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanowhiskers de celulose proveniente de resíduo de bambu. Os autores explicam que o aumento da estabilidade térmica à medida que o conteúdo de CNF é aumentado no nanocompósito, decorre do decréscimo da mobilidade das cadeias

poliméricas da BN na interface entre os dois materiais. Essa perda de mobilidade das cadeias poliméricas resulta em menor difusão dos produtos de degradação do sistema. Isto pode ser observado na Figura 57, onde os picos de degradação mais intensos se deslocam para temperaturas menores com a introdução de nanofibras na matriz BN.

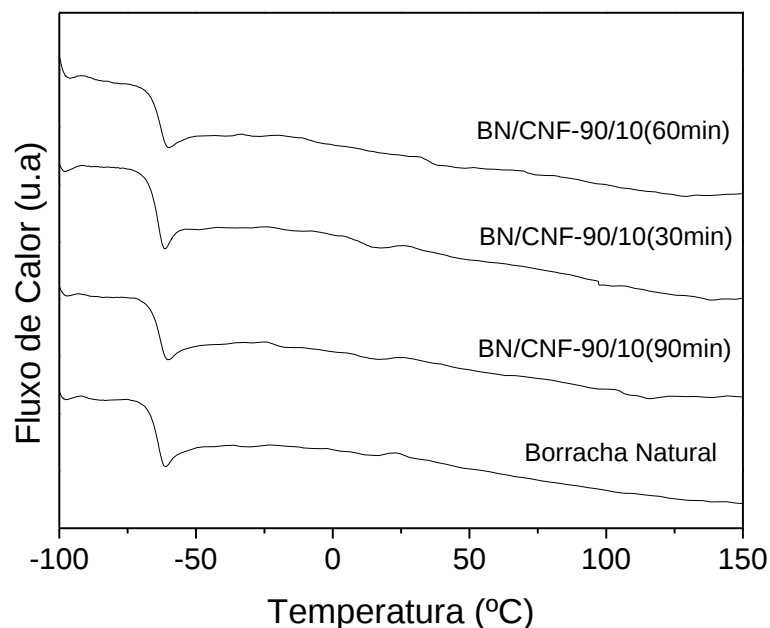
A borracha natural apresenta dois eventos de perda de massa acima de 150 °C, abaixo dessa temperatura, a perda de massa é atribuída à evaporação de água, apresentando perda de aproximadamente 3%. O primeiro evento, de baixa intensidade, no intervalo de 150 °C a 290 °C é atribuído à perda de componentes não borracha, como por exemplo, os ácidos graxos, a perda de massa correspondente a esse evento é em torno de 7% (OLIVEIRA *et al.*, 2003). O segundo evento, bastante intenso e com pico em 365 °C (Figura 57) é atribuído à decomposição estrutural da BN e no intervalo de temperatura que ocorre a decomposição estrutural da borracha a perda de massa é de aproximadamente 88% (Figura 56). De modo análogo, o comportamento térmico dos nanocompósitos é semelhante ao observado para a BN.

No nanocompósito BN/CNF-90min além dos eventos de perda de massa como aqueles observados na BN pura, surgiu também um evento de perda massa entre 270-320 °C, com um pico em aproximadamente 306 °C e perda de massa de 12%. Esse comportamento pode estar relacionado com a degradação das nanowhiskers de celulose no nanocompósito. O motivo do aparecimento desse pico na amostra BN/CNF-90min e não na amostra BN/CNF-60min, pode estar relacionado com o pedaço de amostra escolhido para realização da medida de TG/DTG. Provavelmente o pedaço escolhido possuía regiões com grandes aglomerados de nanofibras decorrente do preparo do nanocompósito.

O resíduo permanente após decomposição térmica é semelhante para todas as amostras é aproximadamente de 2% em massa, como observado na Figura 56.

O efeito da introdução das nanowhiskers de celulose na temperatura de transição vítrea da BN também foi avaliado. Para essa análise a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada e os dados são apresentados na Figura 58.

Figura 58: Gráficos DSC da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-60min, BN/CNF-90min todos nas proporções em massa de 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Analisando a Figura 58 observa-se que a introdução da CNF na matriz não alterou de forma significativa a temperatura de transição vítrea (T_g) da BN, com o valor de aproximadamente -63 °C. A temperatura de transição vítrea de materiais poliméricos é uma propriedade importante, pois ela caracteriza a temperatura na qual o material muda do estado vítreo para o borrachoso e no caso de elastômeros como BN essa temperatura é relativamente baixa.

5.4 Nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCl)

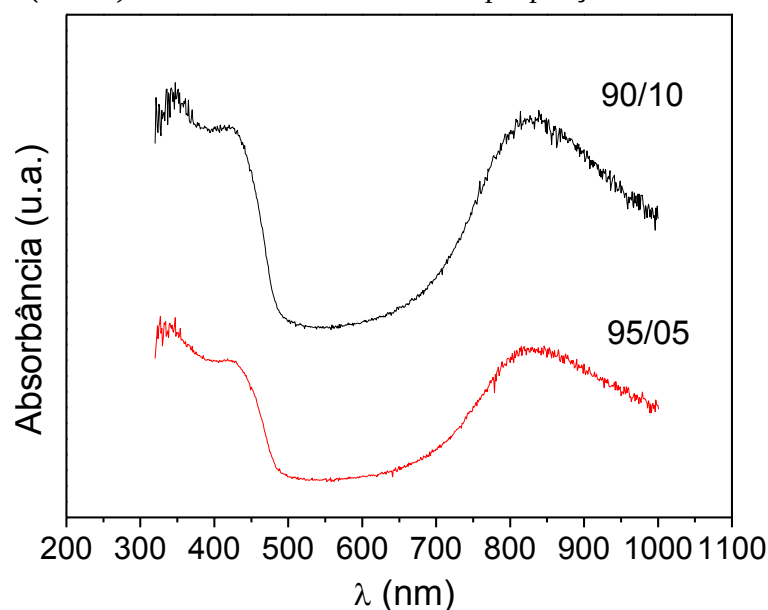
Em tópicos anteriores, foi observado que o recobrimento da CNF com PANI resulta em um nanocompósito com condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} S/cm. Em outro estudo foi possível avaliar o caráter de reforço das nanofibras na matriz BN, o que possibilitou obter um nanocompósito baseado em borracha natural com propriedades mecânicas superiores à matriz pura. As informações colhidas nesses estudos mostraram que é possível combinar as propriedades elétricas advindas da PANI e as propriedades mecânicas da CNF para obter um nanocompósito baseado em borracha natural com propriedades elétricas e mecânicas melhoradas.

A mistura do nanocompósito CNF-PANI (meio ácido DBSA e HCl 1molar), na matriz borracha (em meio básico) foi a grande dificuldade encontrada no decorrer desse

trabalho. Uma vez que a condutividade elétrica e o estado de oxidação da PANI são controlados pelo seu pH, torna-se difícil obter nanocompósitos baseados em BN com condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza da PANI pura (em meio ácido). Tal dificuldade foi parcialmente contornada controlando o pH de ambas as fases, o que possibilitou a obtenção das amostras na forma de filme pelo método “*casting*”.

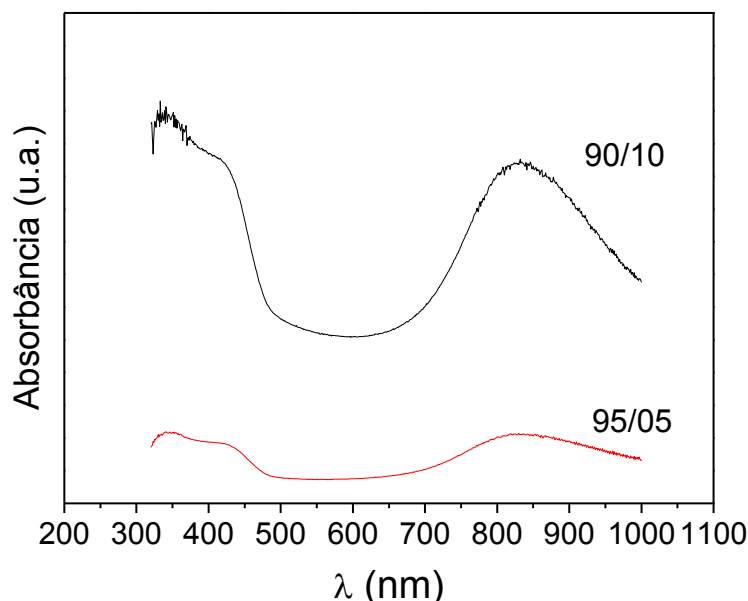
Nas Figuras 59 e 60 são apresentados os espectros na região UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(BDSA) e BN/CNF-PANI(HCl) (CNF 60min) nas proporções 95/05 e 90/10. Observa-se que todas as amostras apresentaram bandas de absorção característica da PANI no estado sal esmeraldina, essas bandas são em 340 nm atribuídas à transição π - π^* e em 800 e 430 nm decorrentes da presença das bandas polarônicas.

Figura 59: Espectros de absorbância no UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) utilizando CNF-60min nas proporções 95/05 e 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

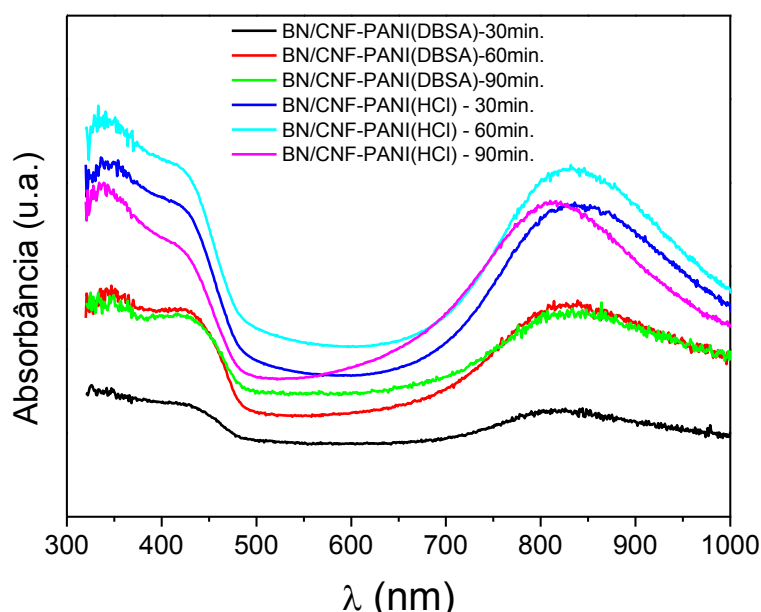
Figura 60: Espectros de absorvância no UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) utilizando CNF-60min nas proporções 95/05 e 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Análises semelhantes também foram realizadas para os nanocompósitos de BN reforçados com nanofibras de 30 e 90 minutos recobertas com PANI, dopada com DBSA e HCl 1M. Da mesma forma, foram observadas bandas características da PANI no estado protonado (sal esmeraldina) nas curvas de UV-Vis-NIR apresentados na Figura 61.

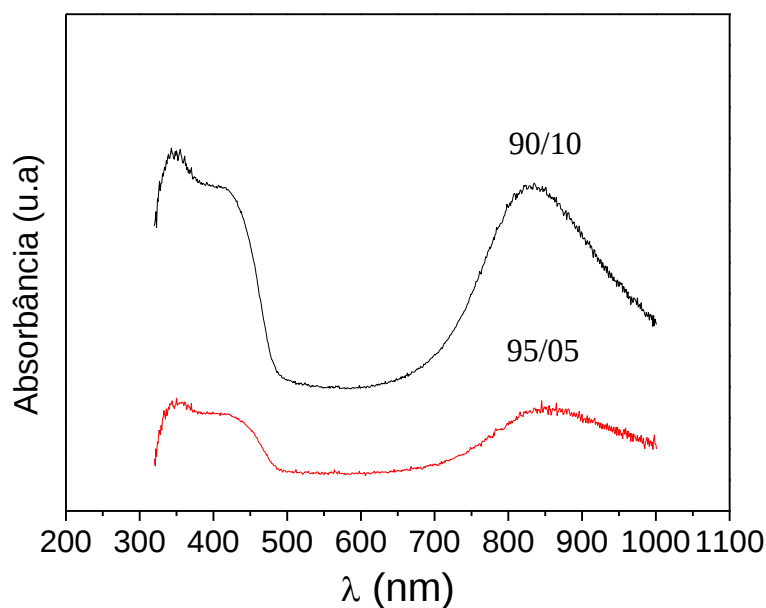
Figura 61: Espectros de absorvância no UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCL) todos nas proporções em massa 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

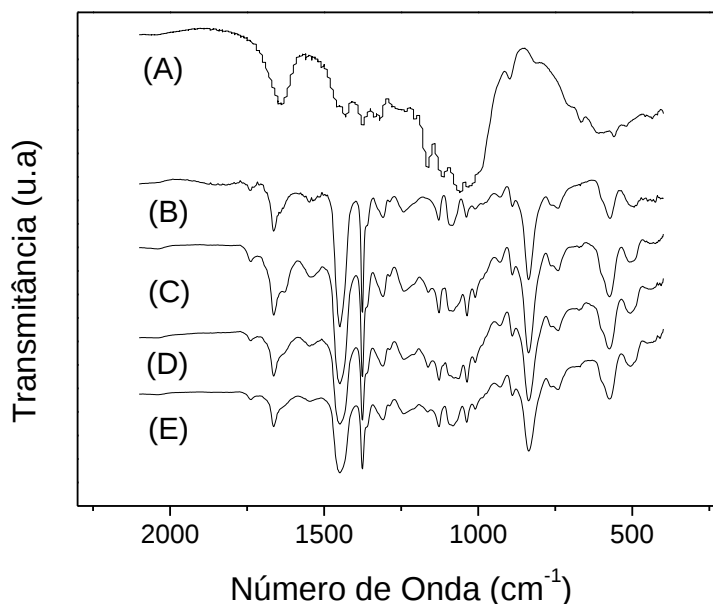
Os gráficos de absorvância dos compósitos BN reforçados apenas com PANI(DBSA) apresentados na Figura 62, também mostraram as bandas de absorção característica da PANI no estado sal esmeraldina.

Figura 62: Espectros de absorvância no UV-Vis-NIR dos compósitos BN/PANI(DBSA) nas proporções 95/05 e 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 63: Espectros de Transmitância de FTIR das amostras (A) CNF e (B) BN pura e dos nanocompósitos, (C) BN/CNF-PANI(DBSA)-30min (90/10), (D) BN/CNF-PANI(DBSA)-60min e (E) BN/CNF-PANI(DBSA)-90min todos na proporção 90/10.

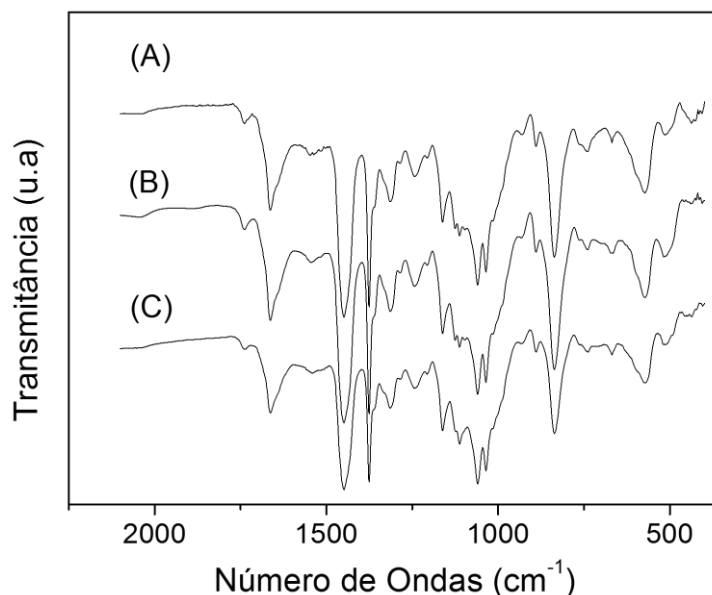


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na Figura 63 são apresentados os espectros de transmitância de FTIR das amostras BN/CNF-PANI(DBSA), todas nas proporções em massa 90/10. Observa-se que os picos de absorbância característicos da CNF são evidentes na região de $1000-1200\text{ cm}^{-1}$. Entretanto, não é possível observar os picos característicos da PANI(DBSA), que podem estar mascarados ou sobrepostos pelos picos característicos da BN que está presente em maior quantidade nos nanocompósitos.

Na Figura 64 são ilustradas as curvas de transmitância para as amostras reforçadas com CNF, 30, 60 e 90 minutos, recobertas com PANI(HCl) ((BN/CNF-PANI(HCl)) na proporção em massa 90/10. Por meio dos gráficos observa-se que os picos característicos da CNF são mais intensos nos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl), que nos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) (Figura 63). Esse comportamento é um indicativo que a quantidade de CNF é maior nos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl), uma vez que a quantidade de anilina utilizada para a polimerização da PANI sobre a CNF em meio HCl (0,1 mL de anilina para cada 0,70 gramas de CNF) foi menor que a utilizada para amostras CNF-PANI(DBSA) (0,2 mL de anilina para cada 0,70 gramas de CNF).

Figura 64: Espectros de Transmitância de FTIR dos nanocompósitos, (A) BN/CNF-PANI(HCl)-30min (90/10), (B) BN/CNF-PANI(HCl)-60min e (C) BN/CNF-PANI(HCl)-90min todos na proporção 90/10.

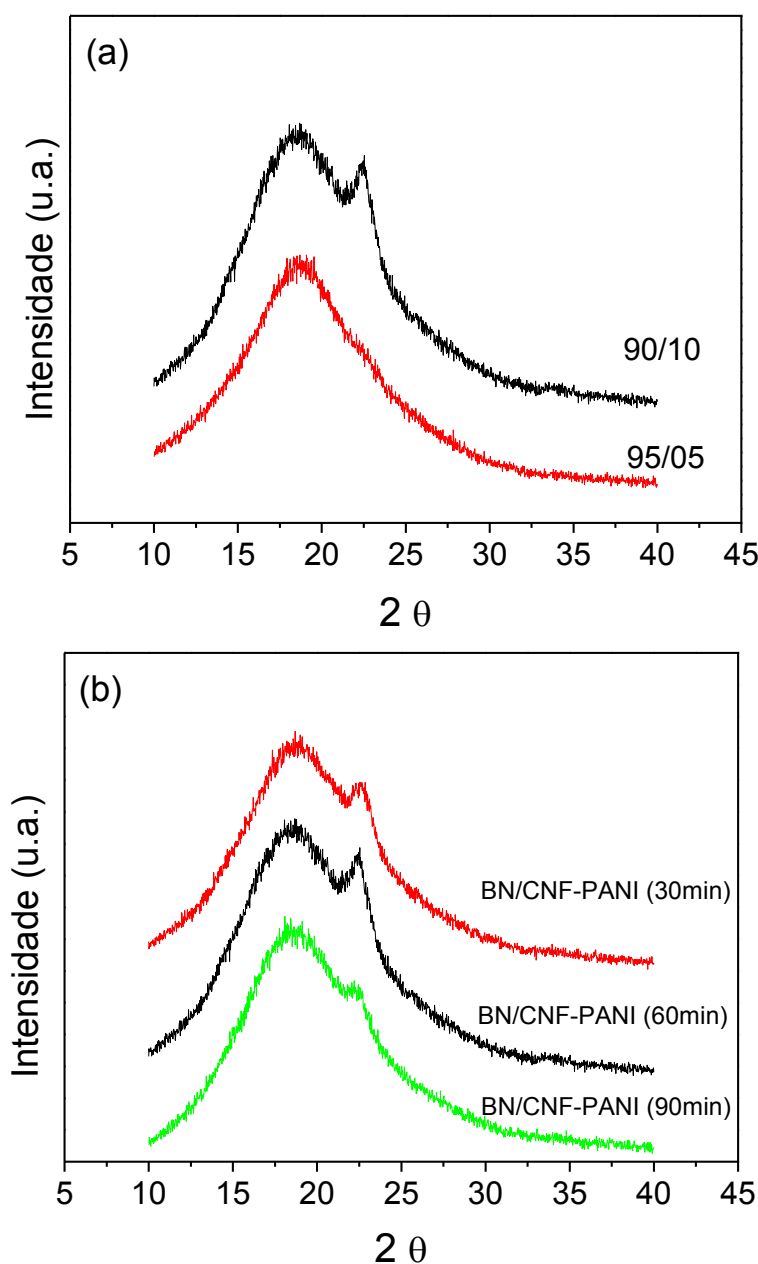


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Nas Figuras 65 e 66 são apresentados os difratogramas de DRX para os diversos nanocompósitos de borracha natural com a CNF-PANI. Observa-se o halo amorfo característico da borracha e também o pico de difração característico da CNF em $2\theta = 22,7^\circ$.

No entanto, assim como nas análises de FTIR (Figuras 63 e 64), nos gráficos de difração de raios-X, também não foram observados os picos cristalinos da PANI dopada, independentemente do ácido e da quantidade de CNF-PANI na matriz. Este fato provavelmente está associado em parte pela quantidade de PANI e em parte pela desdopagem da mesma.

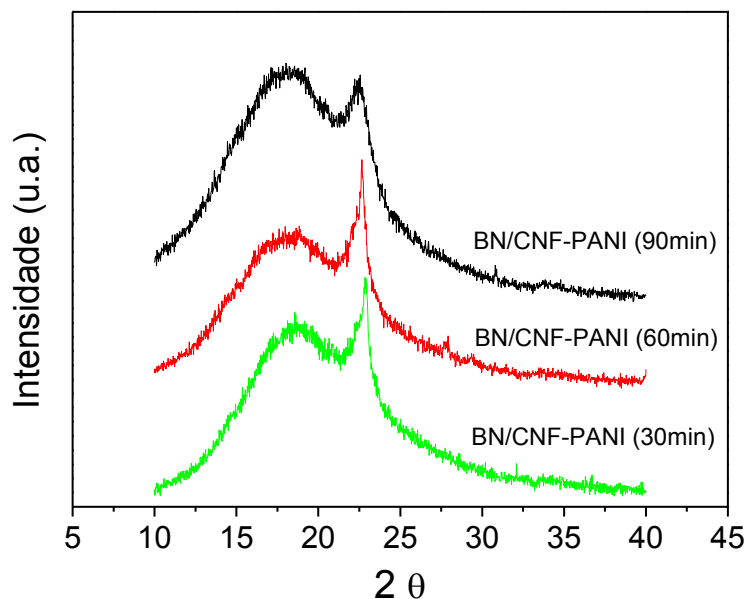
Figura 65: Difratomogramas de raios-X (a) BN/CNF-PANI(DBSA)-60min nas proporções (95/05) e (90/10) e (b) dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-30min (BN/CNF-PANI(DBSA)-60min BN/CNF-PANI(DBSA)-90min todos nas proporções 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os picos em $2\theta = 22,7^\circ$ são mais intensos nas amostras BN/CNF-PANI(HCl) (Figura 66) do que nas amostras BN/CNF-PANI(DBSA) (Figura 65). Este resultado é um indicativo que a quantidade de CNF no nanocompósito BN/CNF-PANI(HCl) é maior, concordando com as análises de FTIR.

Figura 66: Difratomogramas de raios-X dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) todos nas proporções 90/10.

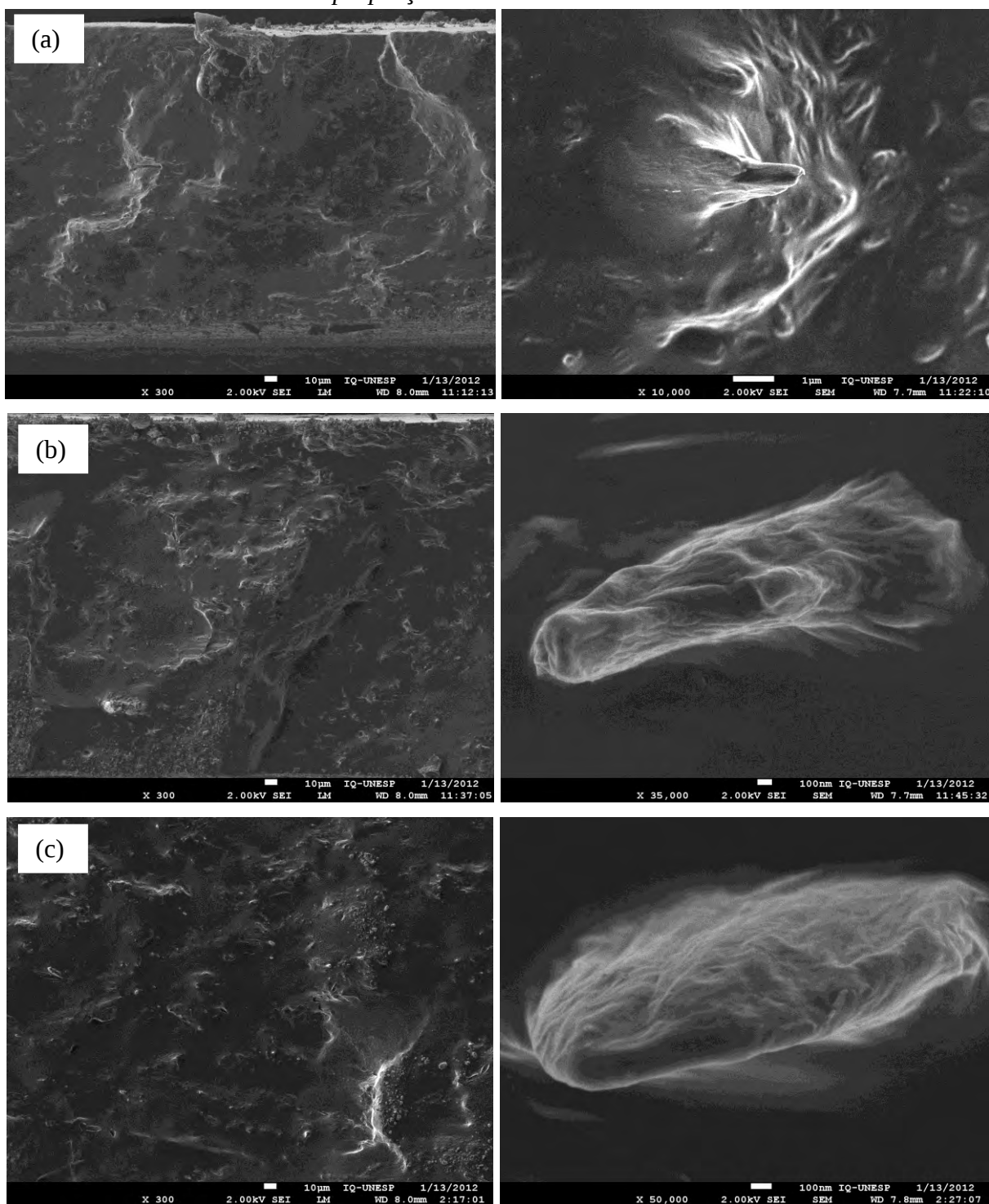


Fonte: Elaboração do próprio autor.

No tópico 5.3 foi observado, por meio das microimagens de MEV-FEG, que as fases CNF e BN possuíam boa interação, fato notado pela ausência de buraco entre a matriz e a CNF. Os nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/CNF-PANI(HCl) também foram analisados por essa técnica e as micrografias são apresentadas na Figura 67 e 68.

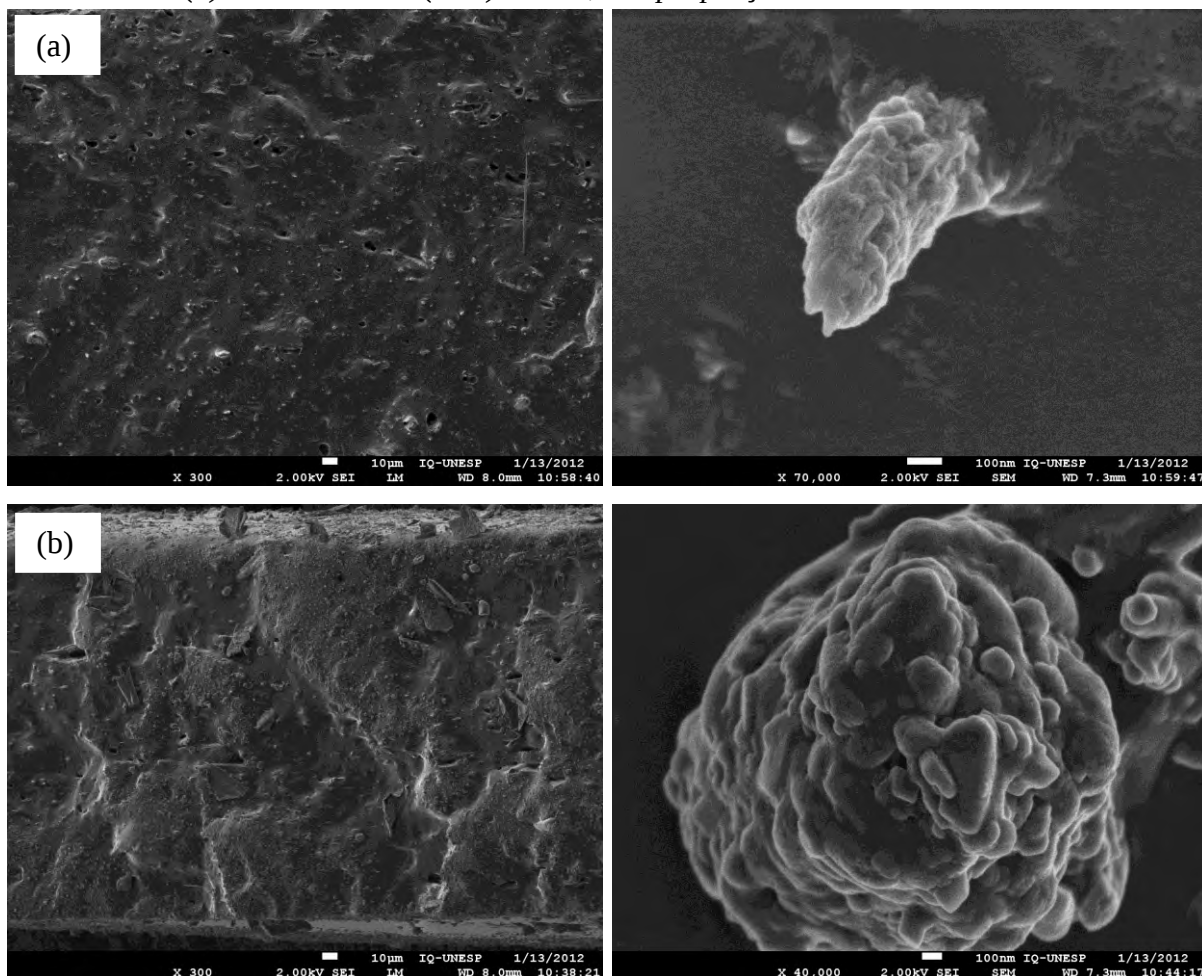
Na Figura 67 são observadas as micrografias das amostras BN reforçadas com CNF-PANI(DBSA), utilizando as nanowhiskers de celulose com tempos de hidrólise 30, 60 e 90 minutos. Pode ser confirmado que o recobrimento não afetou a adesão e a boa interação entre a matriz BN e a CNF-PANI(DBSA).

Figura 67: Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos, (a) BN/CNF-PANI(DBSA)-30min, (b) BN/CNF-PANI(DBSA)-60min e (c) BN/CNF-PANI(DBSA)-90min, todos nas proporções em massa de 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 68: Micrografias de MEV-FEG dos nanocompósitos, (a) BN/CNF-PANI(HCl)-30min e (b) BN/CNF-PANI(HCl)-60min, nas proporções em massa de 90/10.



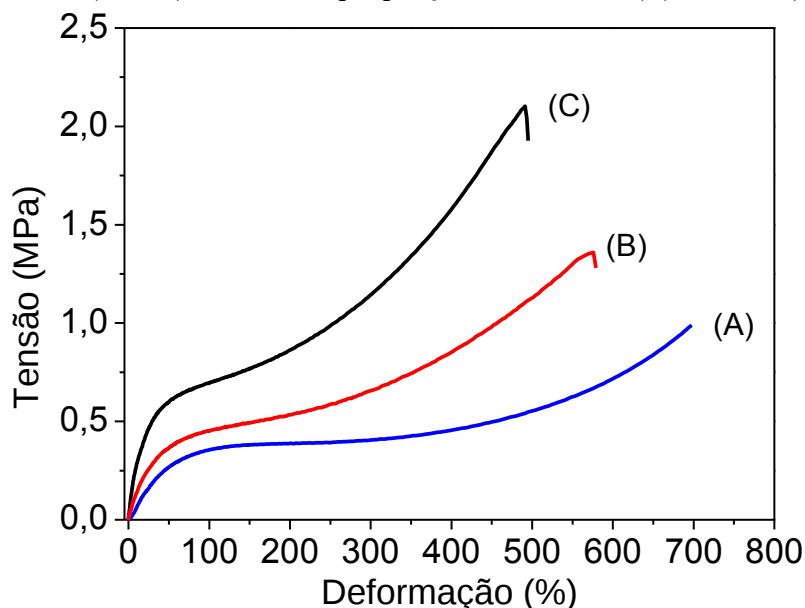
Fonte: Elaboração do próprio autor.

De modo semelhante, as amostras BN/CNF-PANI(HCl) têm demonstrado boa dispersão e distribuição homogênea, fato observado nas microimagens de MEV-FEG (Figura 68), no entanto a quantidade de buracos na superfície é grande, evidenciando a má interação entre matriz-reforço.

A diferença entre os dois nanocompósitos está relacionada ao ácido utilizado para realizar o recobrimento da nanofibra com PANI. Sabe-se que o DBSA, diferentemente do HCl, é um ácido fraco e pode atuar como um surfactante, modificando a superfície da nanofibra melhorando a compatibilização entre a fibra e a matriz polimérica.

O efeito de reforço dos nanocompósitos CNF-PANI(DBSA) e CNF-PANI(HCl) na matriz BN, pode ser avaliado realizando ensaios mecânicos de tensão-deformação. As Figuras 69-71 ilustram as curvas típicas de tensão-deformação, obtidas para os nanocompósitos de BN/CNF-PANI(DBSA).

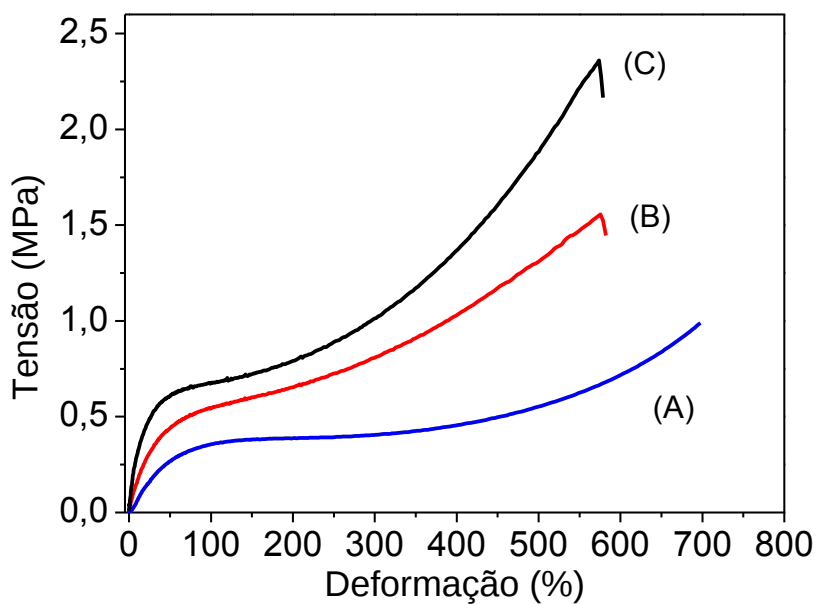
Figura 69: Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-30min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Observa-se que a introdução de CNF-PANI(DBSA) na matriz BN melhorou de forma significativa as propriedades mecânicas da borracha natural, atuando como reforço e não somente como preenchimento.

Figura 70: Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-60min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.

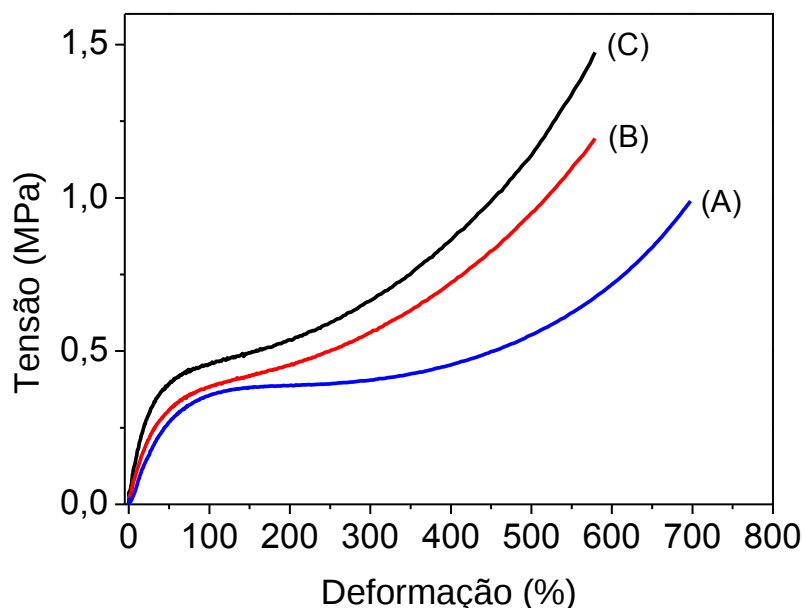


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A tensão de ruptura e o módulo de Young aumentaram com o aumento do conteúdo de CNF-PANI(DBSA) na matriz BN, fato observado para todos os três nanocompósitos

BN/CNF-PANI(DBSA). Esse comportamento é um indicativo que a transferência de tensão da matriz para o reforço está ocorrendo do mesmo modo que nos nanocompósitos utilizando CNF sem recobrimento. Ainda, pelos gráficos apresentados nas Figuras 69-71 pode-se constatar que mesmo após o recobrimento da CNF com PANI(DBSA) as características de reforço da CNF foram mantidas, demonstrando que o nanocompósito de CNF-PANI(DBSA) pode ser utilizado para tal finalidade.

Figura 71: Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-90min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os valores das principais propriedades mecânicas foram calculados por meio dos dados retirados dos gráficos de tensão-deformação e foram dispostos na Tabela 12. O módulo de Young foi calculado por meio do coeficiente angular da região mais linear da curva de tensão-deformação.

Analisando os valores listados na Tabela 12 pode-se averiguar que o nanocompósito BN/CNF-PANI(DBSA)-60min e BN/CNF-PANI(DBSA)-30min possuem valores do módulo de Young relativamente próximo e superiores às amostras BN/CNF-PANI(DBSA)-90min. No entanto, todas as amostras apresentaram módulo de Young superior à matriz BN pura, demonstrando que mesmo com o recobrimento a CNF ainda é um bom agente de reforço.

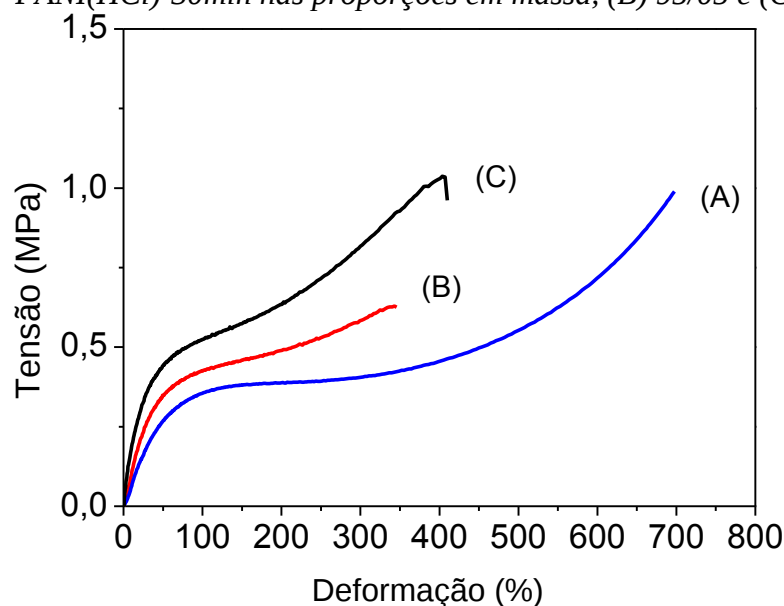
Tabela 12: Valores do módulo de Young, tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura, obtido das curvas de tensão-deformação das amostras BN/CNF-PANI(DBSA).

Amostras	Módulo de Young (MPa)	σ_r (MPa)	$\varepsilon_r(\%) 10^2$
BN	0,68±0,05	1,36±0,04	7,66±0,09
BN/CNF-PANI(30) 90/10	3,5±0,1	3,1±0,3	5,9±0,3
BN/CNF-PANI(30) 95/05	1,31±0,08	1,5±0,2	6,0±0,4
BN/CNF-PANI(60) 90/10	3,9±0,3	2,8±0,2	6,1±0,2
BN/CNF-PANI(60) 95/05	1,3±0,1	1,7±0,2	6,4±0,4
BN/CNF-PANI(90) 90/10	1,5±0,2	1,9±0,3	6,9±0,4
BN/CNF-PANI(90) 95/05	1,07±0,08	2,3±0,2	7,6±0,4
BN/ PANI(DBSA) 90/10	1,5±0,2	3,0±0,1	7,8±0,1
BN/ PANI(DBSA) 95/05	0,96±0,05	2,2±0,1	7,2±0,2

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Medidas de tensão-deformação também foram realizadas para os nanocompósitos BN/PANI(DBSA) e os dados estão dispostos na Tabela 12. Assim como a CNF, a PANI(DBSA) tem demonstrado potencial de reforço, melhorando as propriedades mecânicas da matriz. Contudo, comparando os nanocompósitos reforçados com CNF-PANI na mesma concentração, verifica-se que a CNF (Tabela 10) é mais efetiva do que a PANI (Tabela 12) no reforço da matriz.

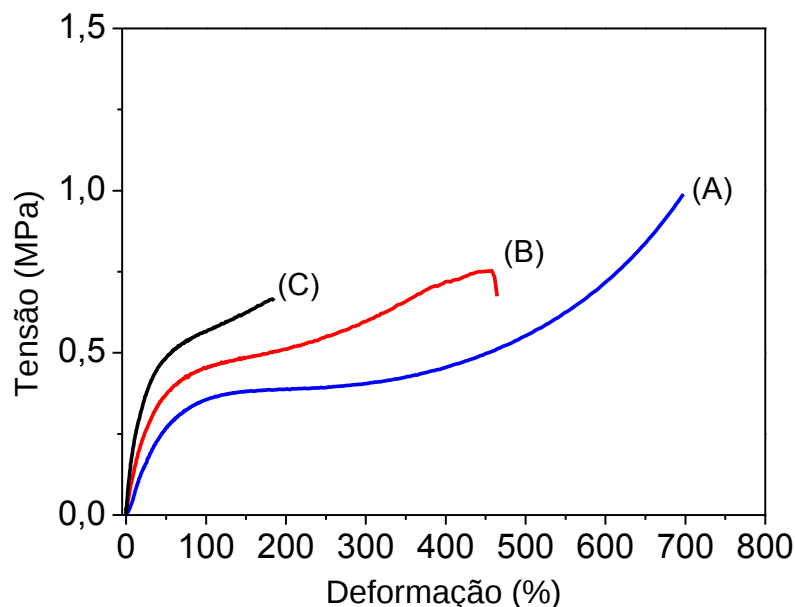
Figura 72: Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl)-30min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

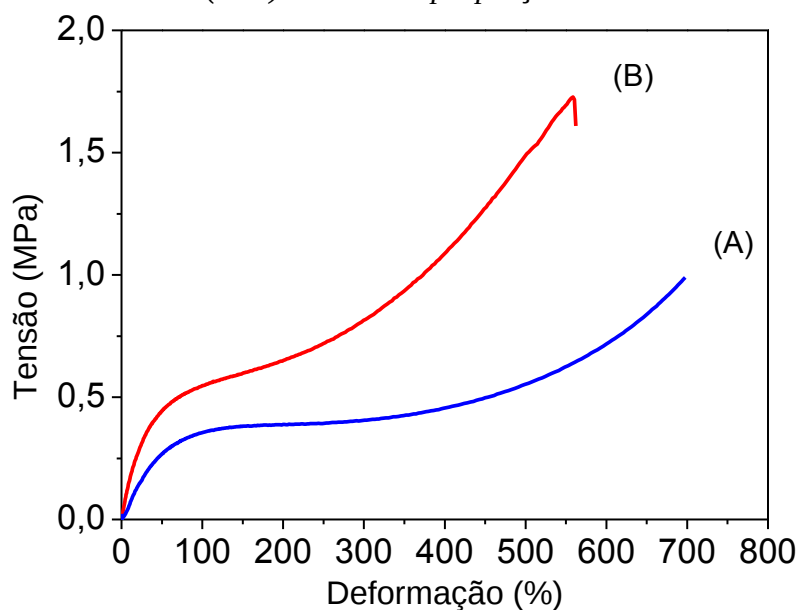
De forma semelhante, medidas de tensão-deformação foram realizadas para os nanocompósitos de BN reforçados com CNF-PANI(HCl). As curvas estão ilustradas nas Figuras 72-74 e também apresentam maior módulo de Young quando comparadas a matriz BN pura, porém menor tensão e deformação de ruptura.

Figura 73: Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl)-60min nas proporções em massa, (B) 95/05 e (C) 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 74: Curva de tensão-deformação da amostra (A) BN pura e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl)-90min nas proporções em massa 95/05.

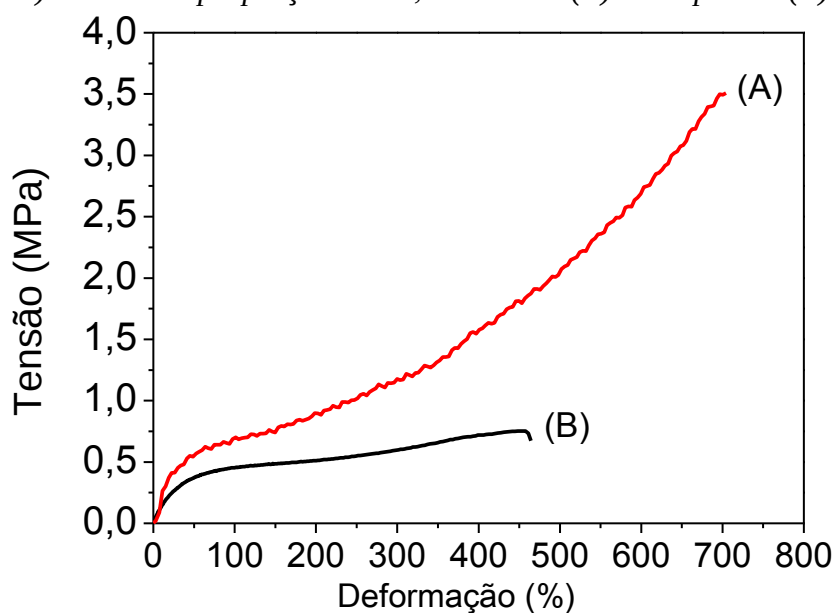


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Comparando os valores das propriedades mecânicas entre as amostras BN/CNF-PANI(HCl) e BN/CNF-PANI(DBSA), evidenciou-se que as amostras BN/CNF-PANI(HCl) apresentaram propriedades mecânicas inferiores. Como já discutido, isso pode estar relacionado à pobre dispersão das CNF-PANI(HCl) e também a fraca interação entre a PANI-HCl com a borracha.

Comparando as amostras BN/CNF-PANI(HCl) (CNF-30min, CNF-60min e CNF-90min) todas na proporção 95/05, observa-se que as amostras com CNF-90min recoberta com PANI(HCl), possuem melhor propriedade mecânica em relação as demais, o que provavelmente decorre da dispersão mais homogênea da segunda fase no nanocompósito e também das CNF-90min possuírem maior razão de aspecto, fato esse que contribui muito nas propriedades mecânicas dos materiais.

Figura 75: *Análise comparativa das propriedades mecânicas das amostras de BN/CNF-PANI(HCl)–60 min na proporção 90/10, com PANI (A) desdopada e (B) dopada.*



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Com objetivo de avaliar a influência do ácido nas propriedades mecânicas, do nanocompósito, foi obtida uma amostra com 10% de dispersão de CNF-PANI(HCl) desdopada em solução de hidróxido de amônia 1,0 M. Como observado na Figura 75 e nos dados da Tabela 13, a amostra com CNF-PANI(HCl) desdopada apresentou propriedades mecânicas superiores as amostras com CNF-PANI(HCl) dopada. Esse comportamento confirma que ocorre a cisão das cadeias polimérica da BN decorrente do ataque ácido ocasionado pelo HCl, que por sua vez degrada as propriedades mecânicas do nanocompósito. Já a CNF-PANI desdopada atua como partículas de reforço contribuindo e melhorando as

propriedades mecânicas da matriz, como constado por meio dos dados dispostos na Tabela 13 e na Figura 75.

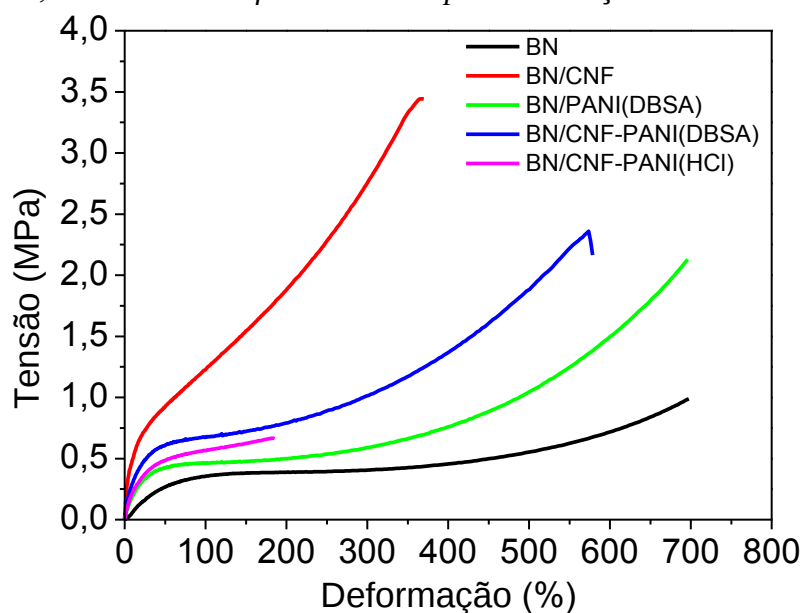
Tabela 13: Valores do módulo de Young, tensão (σ_r) e deformação (ε_r) no momento da ruptura, obtido das curvas de tensão-deformação das amostras BN/CNF-PANI(HCl).

Amostras	E (MPa)	σ_r (MPa)	ε_r (%) 10^2
BN	$0,68 \pm 0,05$	$1,36 \pm 0,04$	$7,7 \pm 0,09$
BN/CNF-PANI(30) 90/10	$2,2 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,5$
BN/CNF-PANI(30) 95/05	$1,10 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,4$
BN/CNF-PANI(60) 90/10	$1,7 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$
BN/CNF-PANI(60) 90/10 – desdopada	$2,6 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,1$
BN/CNF-PANI(60) 95/05	$1,24 \pm 0,07$	$0,79 \pm 0,02$	$4,4 \pm 0,3$
BN/CNF-PANI(90) 95/05	$1,6 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,2$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Uma análise comparativa entre os diferentes nanocompósitos estudados nesse trabalho é exibida na Figura 76. As amostras escolhidas foram todas nas proporções em massa 90/10 dos nanocompósitos reforçados com CNF recobertas e não recobertas com PANI.

Figura 76: Curvas de tensão-deformação de todas as amostras na proporção em massa 90/10, utilizando nanofibras com tempos de extração de 60 minutos.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Por meio da análise das curvas da Figura 76, observou-se que o nanocompósito reforçado com CNF pura possui maior módulo de Young e resistência a tração na ruptura, seguida pelos nanocompósitos reforçados com CNF-PANI(DBSA), CNF-PANI(HCl) e por fim o compósito BN/PANI(DBSA).

A explicação está na quantidade de nanofibra atuando como agente de reforço na matriz e também à boa dispersão e a interação matriz-fase dispersa. Lembrando que a quantidade em massa equivalente a 10% é a medida da quantidade de massa seca da segunda fase em dispersão. As amostras CNF-PANI(DBSA) e CNF-PANI(HCl) possuem em seu volume tanto a CNF quanto a PANI, ou seja, a quantidade de CNF em massa, introduzida na matriz BN é menor quando comparado com CNF sem recobrimento.

A redução na deformação de ruptura dos corpos de prova também é observada. As amostras BN/CNF apresentaram maior rigidez decorrente da maior quantidade de CNF dispersa na matriz. Os nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) também apresentaram deformação de ruptura muito inferior as demais amostras, isso se deve à dispersão ruim das CNF-PANI(HCl) na matriz e a interação ruim entre BN e CNF-PANI(HCl), como observado na imagem de MEV-FEG.

O caráter de reforço da CNF não é afetado quando recoberta com PANI em meio DBSA, como observado na Figura 76. Caso bastante diferente ocorre quando a CNF é recoberta com a PANI em meio HCl.

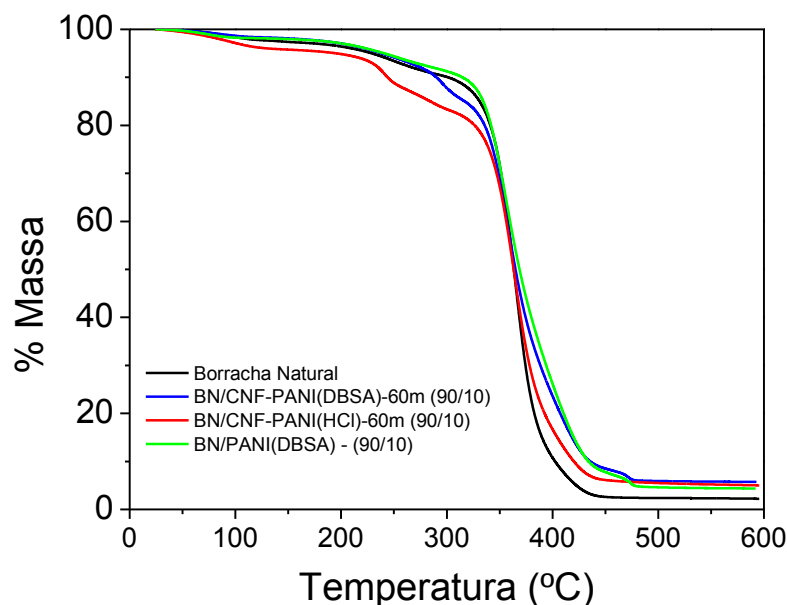
Levando em conta todas as amostras aqui estudadas, as amostras de BN reforçadas com CNF-PANI(DBSA), foram as que apresentaram melhor comportamento mecânico, pois além de aumentar o módulo de Young e a resistência à tração na ruptura com adição da fase dispersa (CNF-PANI(DBSA)), ainda essas amostras conseguiram manter uma deformação relativamente alta (~600%) em comparação as demais amostras. Isso sugere que a utilização do ácido orgânico como o DBSA, além de conferir um alto grau de dopagem da PANI, ainda atua como agente surfactante que ajuda na dispersão e na interação entre as fases CNF-PANI e a matriz BN.

As medidas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras BN/CNF-PANI(HCl), BN/CNF-PANI(DBSA), BN/PANI(DBSA) e BN pura são ilustradas nas Figuras 77 e 78. As amostras reforçadas com PANI(DBSA) e CNF-PANI(DBSA) são mais estáveis termicamente que as amostras reforçadas CNF-PANI(HCl).

O decréscimo na estabilidade térmica das amostras reforçadas com CNF-PANI(HCl) pode ser atribuído ao meio ácido forte. A quantidade de ácido na BN com a introdução de

CNF-PANI(HCl) e a evaporação do hidróxido de amônia durante a secagem do filme faz com que o nanocompósito torne-se menos estável termicamente.

Figura 77: *Análise de TG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-60min BN/CNF-PANI(HCl)-60min e do compósito BN/PANI(DBSA), todos nas proporções em massa de 90/10.*



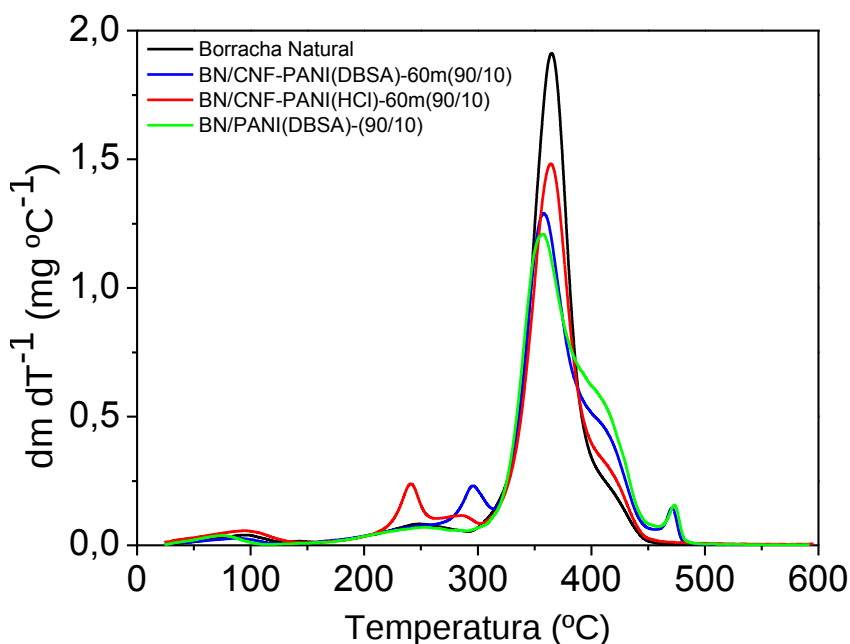
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A perda de massa entre 25-100 °C, em todas as curvas da Figura 77, é atribuída à evaporação da água e de produtos voláteis, com perda de massa em torno de 2%. Nos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) e BN/CNF-PANI(DBSA) observam-se duas etapas de decomposição em temperaturas inferiores a 450 °C. A primeira, no intervalo de 220-320 °C é decorrente da degradação térmica das CNF recobertas com PANI, com perdas de massa em torno de 10% e 7% para os nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) e BN/CNF-PANI(DBSA) respectivamente. A segunda entre 350-400 °C é atribuída à decomposição estrutural da borracha natural, também observada no compósito BN/PANI(DBSA). A perda de massa no intervalo de temperatura 350-400 °C das amostras BN/CNF-PANI(HCl), BN/CNF-PANI(DBSA) e BN/PANI(DBSA) são de 74%, 73,5% e 80% respectivamente.

Um terceiro evento de decomposição, com pico em 473 °C surge apenas para amostras que utilizaram PANI(DBSA) e é decorrente da decomposição térmica das cadeias da PANI dopada com DBSA (Figura 78). A perda de massa decorrente da decomposição, nesse terceiro evento, é em torno de 4,5% para ambas as amostras.

A quantidade de cinza residual após 500 °C foram iguais a 5,77%; 5,1%; 2,3%; 4,39%; para as amostras BN/CNF-PANI(DBSA), BN/CNF-PANI(HCl), BN/PANI(DBSA) e BN, respectivamente.

Figura 78: Curvas de DTG da BN e dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA)-60min BN/CNF-PANI(HCl)-60min e do compósito BN/PANI(DBSA), todos nas proporções em massa de 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

5.4.1 Análise da condutividade elétrica

5.4.1.1 Condutividade elétrica dc

A dispersão da CNF-PANI na matriz BN, além de melhorar as propriedades mecânicas da borracha natural também pode resultar em um aumento da condutividade elétrica dos nanocompósitos. A introdução de uma fase condutora na matriz isolante pode formar um caminho condutor, quando a concentração da fase condutora for igual ou maior ao limiar de percolação. O processo de condução nos nanocompósitos condutores ocorre entre as cadeias poliméricas da PANI, por meio de saltos de portadores de carga entre regiões condutoras, bem como o tunelamento assistido por fônons quando a distância entre as ilhas condutoras forem menor à 20 nm (STRÜÈMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999). Os valores experimentais da condutividade elétrica *dc* (σ_{dc}) dos nanocompósitos BN/CNF-PANI estão apresentados na Tabela 14 e 15.

Tabela 14: Valores da σ_{dc} dos nanocompósitos reforçados com CNF-PANI(HCl).

Amostras	Proporção	σ_{dc} (S/cm)
BN	100/0	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-14}$
BN/CNF-PANI(HCl)-30min	97/03	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
	95/05	$(4,7 \pm 0,1) \times 10^{-12}$
	93/07	$(7,60 \pm 0,05) \times 10^{-10}$
	90/10	$(2,10 \pm 0,02) \times 10^{-9}$
BN/CNF-PANI(HCl)-60min	97/03	$(5,0 \pm 0,6) \times 10^{-12}$
	95/05	$(3,20 \pm 0,01) \times 10^{-10}$
	93/07	$(4,80 \pm 0,04) \times 10^{-10}$
	90/10	$(1,30 \pm 0,03) \times 10^{-9}$
BN/CNF-PANI(HCl)-90min	97/03	$(2,90 \pm 0,03) \times 10^{-11}$
	95/05	$(2,30 \pm 0,01) \times 10^{-10}$
	93/07	$(6,50 \pm 0,06) \times 10^{-10}$
	90/10	$(3,50 \pm 0,05) \times 10^{-9}$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 15: Valores da condutividade elétrica dc dos nanocompósitos reforçados com CNF-PANI(DBSA).

Amostras	Proporção	σ_{dc} (S/cm)
BN	100/0	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-14}$
BN/CNF-PANI(DBSA)-60min	97/03	$(5,90 \pm 0,05) \times 10^{-11}$
	95/05	$(8,30 \pm 0,04) \times 10^{-11}$
	93/07	$(8,2 \pm 0,2) \times 10^{-7}$
	90/10	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-7}$
BN/CNF-PANI(DBSA)-90min	97/03	$(4,80 \pm 0,06) \times 10^{-11}$
	95/05	$(4,3 \pm 0,2) \times 10^{-10}$
	93/07	$(7,60 \pm 0,04) \times 10^{-8}$
	90/10	$(2,90 \pm 0,03) \times 10^{-6}$
BN/PANI(DBSA)	97/03	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-9}$
	95/05	$(5,40 \pm 0,05) \times 10^{-7}$
	93/07	$(2,20 \pm 0,04) \times 10^{-6}$
	90/10	$(6,9 \pm 0,2) \times 10^{-6}$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Pelas análises dos dados da Tabela 15, observa-se que as amostras BN/CNF-PANI(DBSA) têm demonstrado valores da condutividade elétrica dc relativamente superior as amostras BN/CNF-PANI(HCl), tal comportamento é observado em todas as composições. Como a quantidade de anilina foi maior na obtenção dos nanocompósitos CNF-PANI(DBSA) do que dos nanocompósitos CNF-PANI(HCl), é esperado que as amostras CNF-PANI(DBSA) tenham maior quantidade de PANI, diminuindo a distância entre as partículas de CNF-PANI e decrescendo a resistência no caminho de condução, ao longo do volume do material.

Nas análises de FTIR e DRX foi possível observar que as amostras BN/CNF-PANI(HCl) apresentaram bandas de transmitância e picos de difração característicos da CNF mais intensos que nas amostras BN/CNF-PANI(DBSA), confirmando que as amostras BN/CNF-PANI(HCl) podem possuir menos quantidade de PANI sobre a superfície da CNF.

Outro fator muito importante é o pH do meio. No caso da PANI obtida em meio DBSA a condutividade elétrica da ordem de 0,1-10 S/cm é obtida em pH entre 3-4. Para obter a mesma ordem de condutividade para as amostras com PANI(HCl), normalmente, o pH do meio é entre 0-1 (MACDIARMID *et al.* 1987).

A CNF-PANI obtida em DBSA apresenta condutividade elétrica da ordem 10^{-10} S/cm em pH entre 3-4. Quando a CNF-PANI(DBSA) é adicionada na BN, o pH final da dispersão permanece entre 5-6 que confere à PANI condutividade elétrica da ordem 10^{-6} S/cm. O pH final do nanocompósito BN/CNF-PANI(DBSA) em dispersão é aproximadamente três vezes maior que a amostra CNF-PANI(DBSA), caso bastante diferente das amostras BN/CNF-PANI(HCl) em que o pH final torna-se mais básico (de 1 para 6) tornando a PANI mais isolante.

Quando a dispersão de CNF recoberta com a PANI(HCl) (pH = 1,2) foi adicionada na BN (pH = 9,5), o pH final da dispersão permaneceu entre 5-6. Normalmente, nesse pH, a PANI(HCl) possui condutividade elétrica da ordem de 10^{-9} S/cm, que é característico do seu estado base esmeraldina (MACDIARMID *et al.*, 1987). No entanto, pelas análises de UV-Vis é observado que a PANI(HCl) nos nanocompósitos BN/CNF-PANI(HCl) se encontra no estado dopado (sal esmeraldina).

A obtenção do nanocompósito BN/CNF-PANI(HCl) foi realizada por “*casting*” e a secagem ocorreu por 24 horas à temperatura de 60 °C. Ao final da secagem, as amostras que antes apresentavam coloração azul (desdopada devido ao meio básico) tornaram-se verdes (redopagem da PANI, provavelmente, decorrente da evaporação do hidróxido de amônia). Entretanto, mesmo com a coloração verde as amostras BN/CNF-PANI(HCl) apresentaram

condutividade elétrica relativamente inferior às amostras de CNF-PANI e BN/CNF-PANI(DBSA). Acredita-se que esta redopagem não seja eficiente, ou seja, que a evaporação do hidróxido de amônia tenha ocorrido apenas na superfície do material, enquanto o interior permaneceu ainda desdopado. Essa redopagem não eficiente pode criar um caminho condutor com barreiras de potencial elevada (regiões não dopadas na cadeia), pelo qual os portadores de cargas se deslocaram entre os estados localizados na PANI. Outra explicação pode estar relacionada com o tamanho das cadeias de PANI(HCl), que por sua vez são relativamente pequenas quando comparadas as cadeias da PANI(DBSA) e quando dispersas na matriz BN estão distantes, propiciando barreiras de potencial maiores que os portadores de carga terão que superar.

Contudo, mesmo que a condutividade das amostras BN/CNF-PANI(HCl) não seja da mesma ordem de grandeza dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA), ainda apresentaram condutividade elétrica cinco ordens de grandeza maior que a BN pura. Os resultados da Tabela 14 também estão bem próximos aos valores obtidos por Auad *et al.* (2011) e Araujo *et al.* (2011) que utilizaram CNF-PANI(HCl) e CF-PANI(TSA) respectivamente, para reforçar as matrizes poliméricas poliuretano e poliamida-6. Para efeito de comparação, os valores obtidos pelos autores e as amostras BN/CNF-PANI(HCl) na proporção 90/10 obtida nesse trabalho estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Comparação da condutividade elétrica *dc* de diferentes matrizes poliméricas reforçadas com CNF-PANI.

Amostras	σ_{dc} (S/cm)	Referências
PU/CNF-PANI(HCl)-90/10	$2,20 \times 10^{-10}$	AUAD, <i>et al.</i> (2011)
Matriz PU puro	$\sim 1,0 \times 10^{-11}$	AUAD, <i>et al.</i> (2011)
PA-6/CF-PANI(TSA)-90/10	$6,02 \times 10^{-8}$	ARAUJO, <i>et al.</i> (2011)
Matriz PA-6	$7,80 \times 10^{-10}$	ARAUJO, <i>et al.</i> (2011)
BN/CNF-PANI(HCl)-90/10	$2,10 \times 10^{-9}$	Presente Trabalho
Matriz BN	$1,30 \times 10^{-14}$	Presente Trabalho

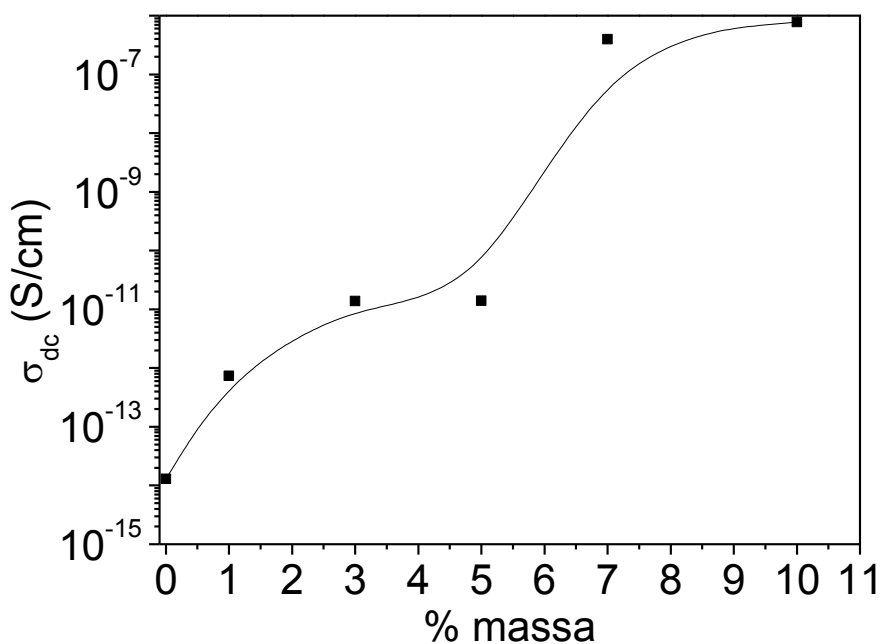
Fonte: Elaboração do próprio autor; Auad *et al.* (2011); Araujo *et al.* (2011).

Os gráficos da condutividade elétrica *dc* em função da quantidade em massa de CNF-PANI(DBSA) e PANI(DBSA) são apresentados nas Figuras 79-81. Pelas as análises nas Figuras 79-81, os nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA) apresentaram limiar de percolação em aproximadamente 6,3% em massa, contra 3,1% em massa para os compósitos

BN/PANI(DBSA). Tal diferença é bastante aceitável porque os nanocompósitos possuem em sua composição CNF e PANI, diferente do que ocorre com as amostras de BN/PANI(DBSA). Ou seja, a quantidade de PANI nas amostras CNF-PANI é inferior às amostras de PANI pura, pois o limiar de percolação foi maior para os nanocompósitos BN/CNF-PANI.

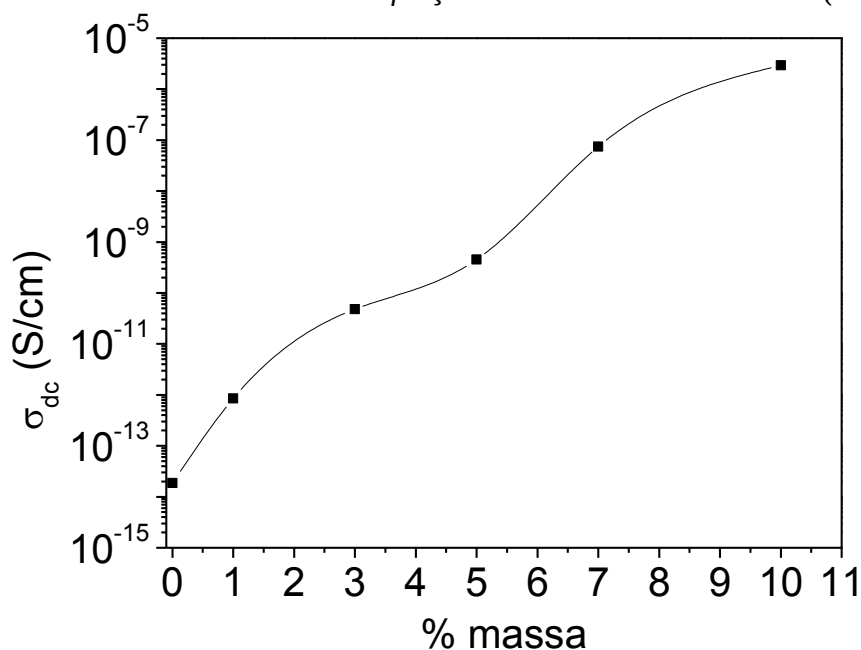
Ainda nas Figuras 79 e 80 é observado dois eventos de percolação, o primeiro ocorre no intervalo de 0 e 3% em massa com o aumento na condutividade elétrica em torno de três ordens de grandeza e o segundo entre 5 e 10% em massa com aumento da condutividade de 5 ordens de grandeza. No intervalo entre 0 e 3% em massa ocorre a percolação elétrica, na qual as partículas de CNF-PANI não estão em contato geométrico, mas estão próximas o suficiente para permitir que ocorra o mecanismo de transporte via tunelamento e saltos. Já entre 5 e 10% em massa de CNF-PANI, ocorre a percolação geométrica, na qual as partículas de CNF-PANI não estão em contato geométrico formando um caminho ininterrupto condutor no volume do nanocompósito, nesse caso as portadores de cargas se deslocam através das ilhas condutoras.

Figura 79: Condutividade elétrica dc em função da %massa de CNF-PANI(DBSA)-60min



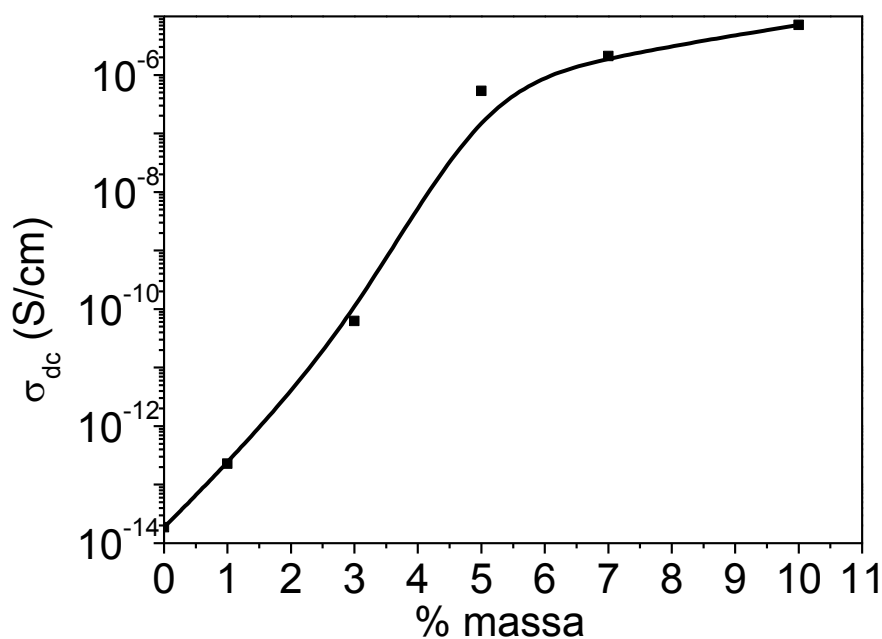
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 80: Condutividade elétrica dc em função da %massa de CNF-PANI(DBSA)-90min



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 81: Condutividade elétrica dc em função da %massa de PANI(DBSA).



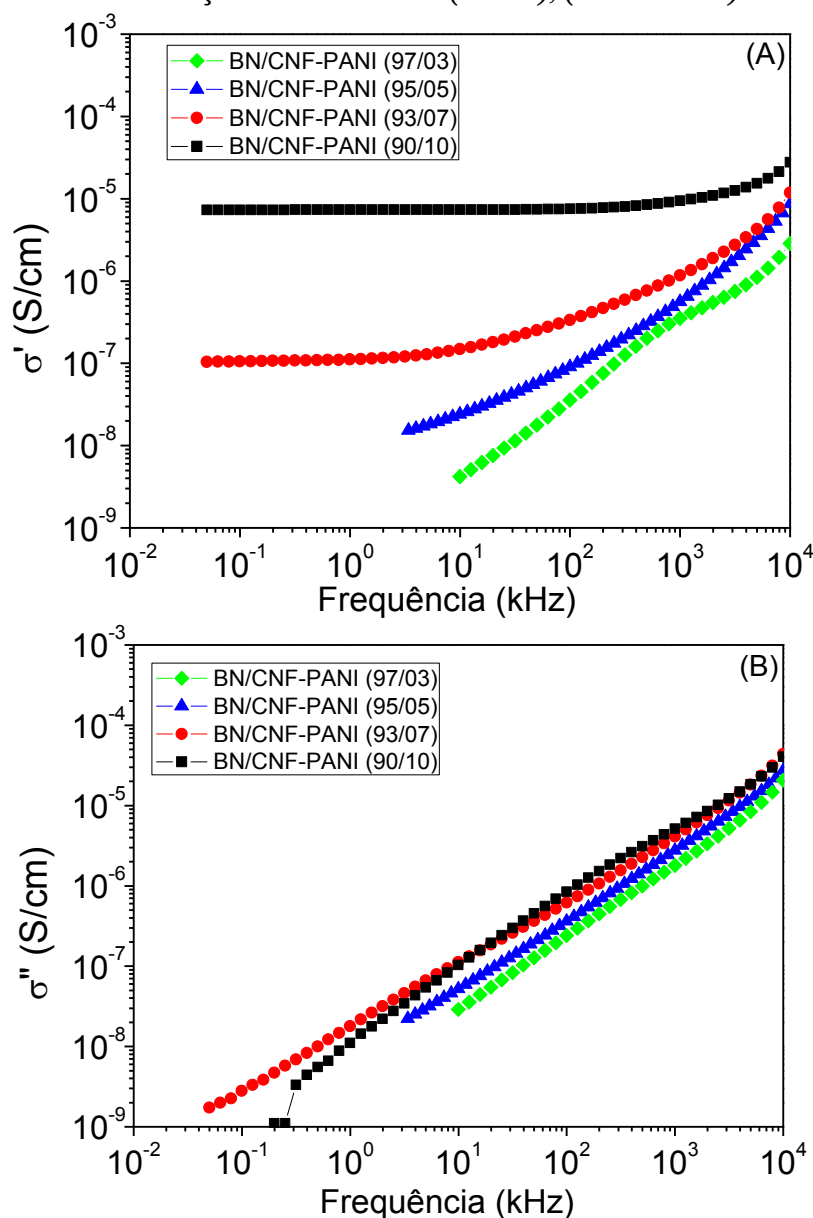
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Com os resultados obtidos fica evidente a superioridade das amostras reforçadas com CNF-PANI(DBSA) sobre as amostras reforçadas com CNF-PANI(HCl), nas propriedades dos nanocompósitos. Isso confirma o potencial da obtenção da PANI em meio ácido DBSA, que além de atuar como um surfactante, ainda melhora a dispersão do nanocompósito CNF-PANI na matriz BN, podendo ser utilizado tanto como agente de reforço quanto partículas semicondutoras.

5.4.1.2 Condutividade elétrica ac

As medidas da condutividade elétrica ac $\sigma^*(f)$ em função da frequência do campo elétrico são apresentadas nas Figuras 82 (A) e (B).

Figura 82: Gráfico da condutividade elétrica ac (A) parte real e (B) parte imaginária em função frequência do campo elétrico aplicado para os nanocompósitos com diferentes concentrações de CNF-PANI(DBSA), (CNF-60min).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Pelas análises da Figura 82, observa-se que o valor da parte real de $\sigma^*(f)$ tornou-se maior com o aumento da quantidade de CNF-PANI na matriz BN, corroborando com os dados das análises da σ_{dc} apresentada na Figura 79. Outro comportamento que pode ser

destacado, principalmente para as amostras mais condutoras, é o platô em baixas frequências, cujo valor da condutividade nessa região é bastante próximo aos valores de σ_{dc} . É importante notar que esse platô se estende para mais altas frequência à medida que a quantidade de CNF-PANI aumenta no nanocompósito.

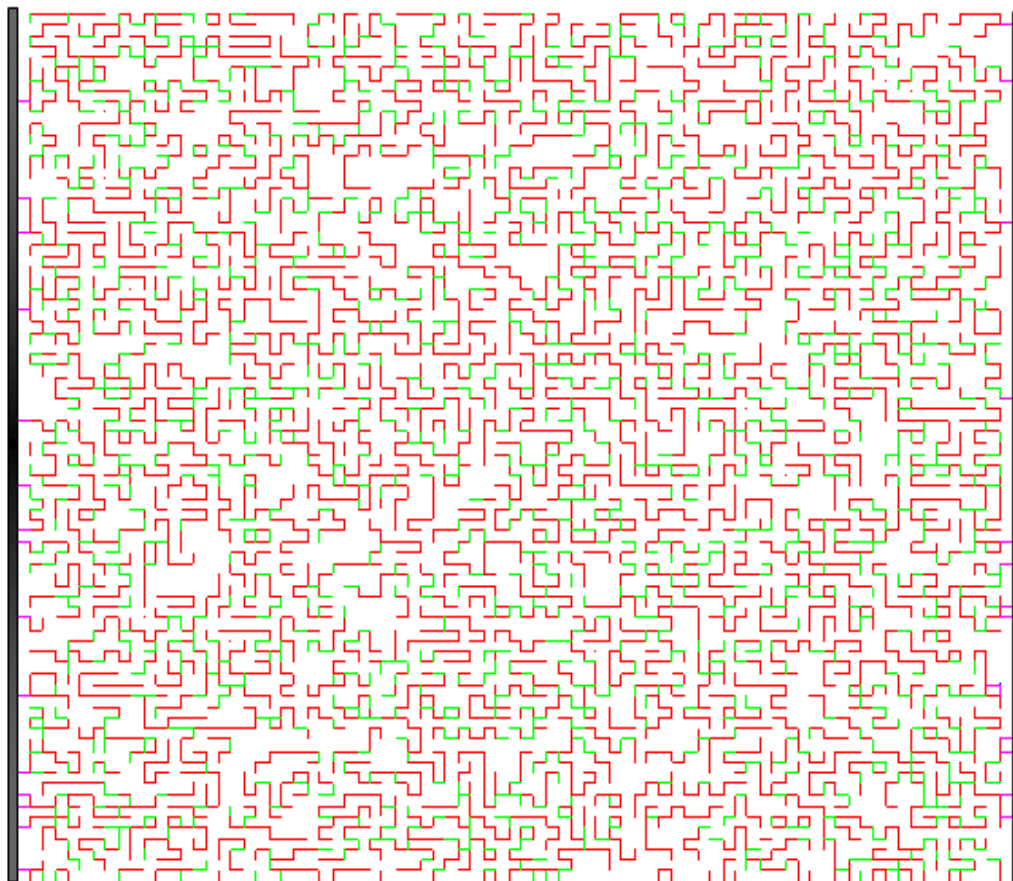
O comportamento da parte imaginária de $\sigma^*(f)$ é semelhante para todas as amostras, demonstrando a forte dependência com a frequência. A parte imaginária está relacionada com dissipação de energia dos portadores de cargas no interior do material, que não conseguem acompanhar o campo elétrico à medida que a frequência vai aumentando. Quanto maior a frequência, maior será a quantidade de portadores de carga que não conseguem acompanhar campo elétrico e que deixarão de contribuir com parte real da condutividade.

5.4.1.3 *Simulação da estrutura e da condutividade elétrica ac do nanocompósito BN/CNF-PANI.*

O modelo estatístico desenvolvido em linguagem Fortran-90 gera as estruturas do nanocompósito BN/CNF-PANI, levando em conta as características estruturais da matriz BN e as cadeias altamente ordenadas das CNF recobertas com PANI e dispersas aleatoriamente na matriz. As estruturas foram geradas utilizando a justaposição de células quadradas com dimensões de 80x80 sítios, sendo 55% das ligações preenchidas. O valor de 55% está acima do limiar de percolação por ligação para as estruturas quadradas bidimensionais que é de 50%. As células quadradas apresentadas nas Figuras 83-87 representam a estrutura morfológica dos nanocompósitos BN/CNF-PANI, nas proporções em massa de 97/03, 95/05, 93/07 e 90/10. As linhas de diferentes cores que unem dois sítios representam os segmentos moleculares de cada fase presente no nanocompósito.

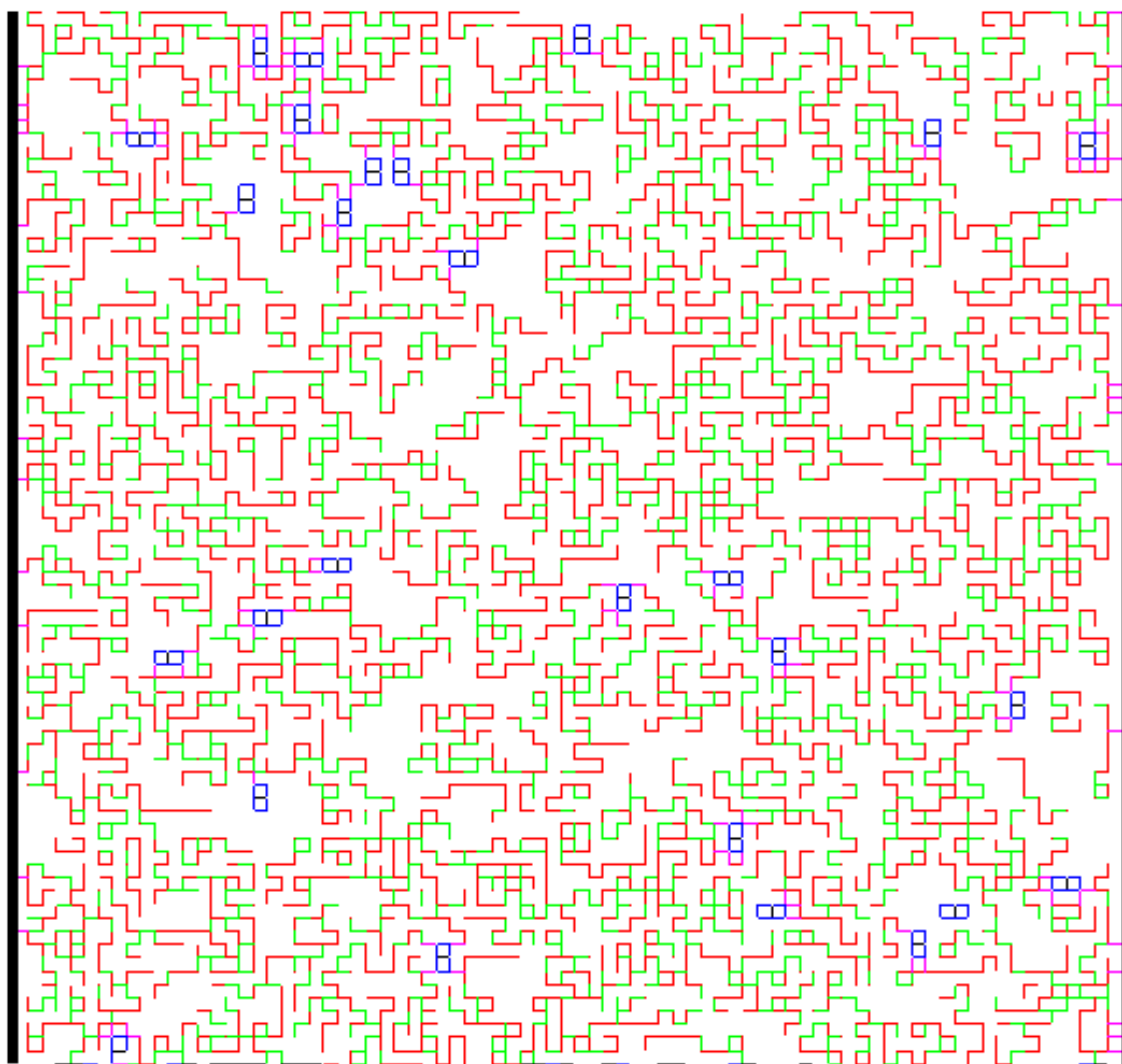
As linhas grossas e pretas na vertical representam os eletrodos sobre as faces do material, onde é aplicada a diferença de potencial. Já as linhas vermelhas representam as ligações intramoleculares da BN, enquanto que as linhas verdes os saltos intermoleculares entre duas moléculas de BN distintas. As linhas pretas envolvidas pelas linhas azuis são as ligações intramoleculares da CNF, de modo que as linhas azuis representam as ligações entre os segmentos de PANI. Já os segmentos em magenta são saltos entre as moléculas de BN e PANI e, entre a BN e o eletrodo.

Figura 83: *Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura da BN pura. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas são os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas magentas são os saltos entre a BN e o eletrodo.*



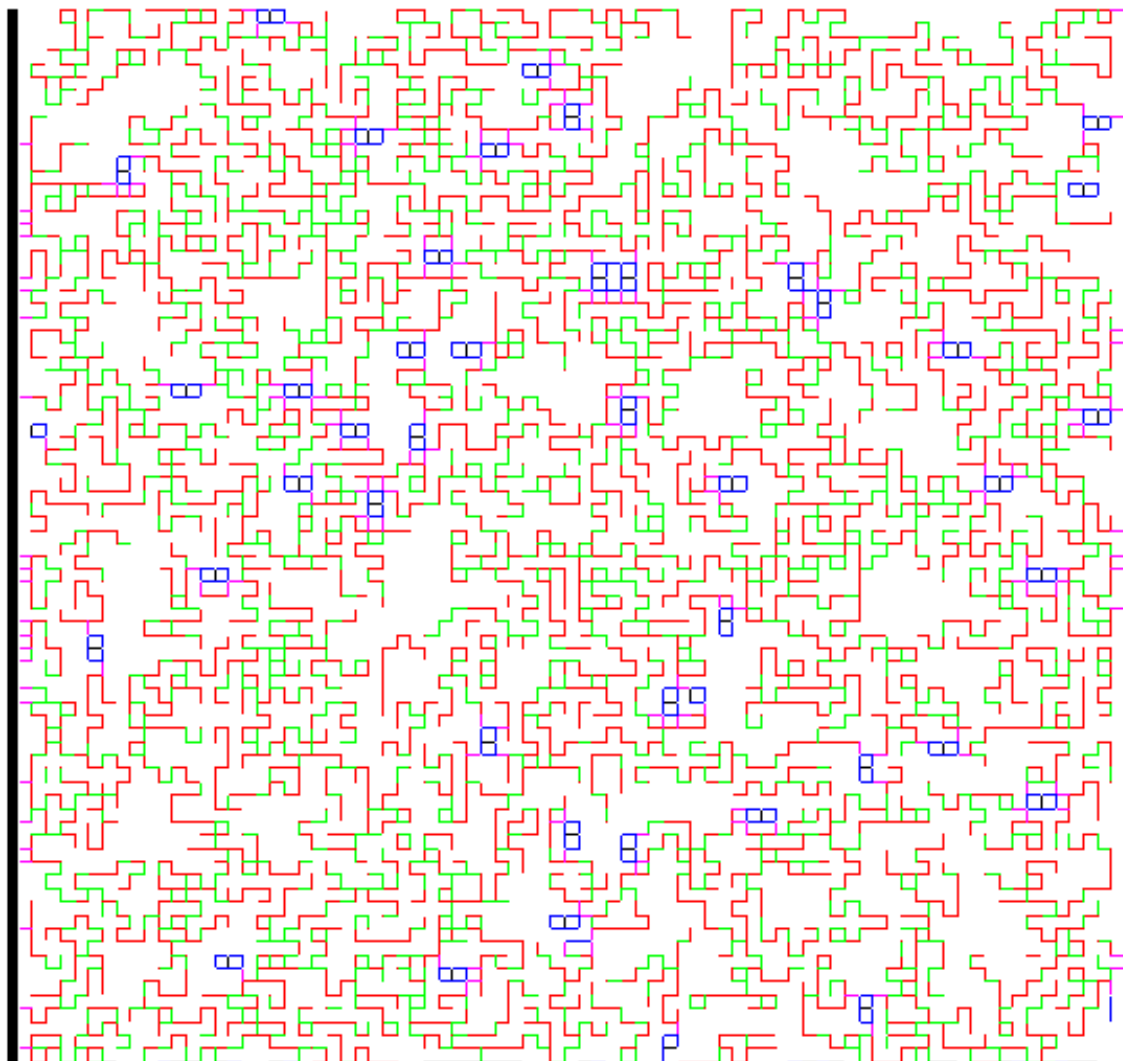
Fonte: *Elaboração do próprio autor.*

Figura 84: Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 97/03. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmento moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos da PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.



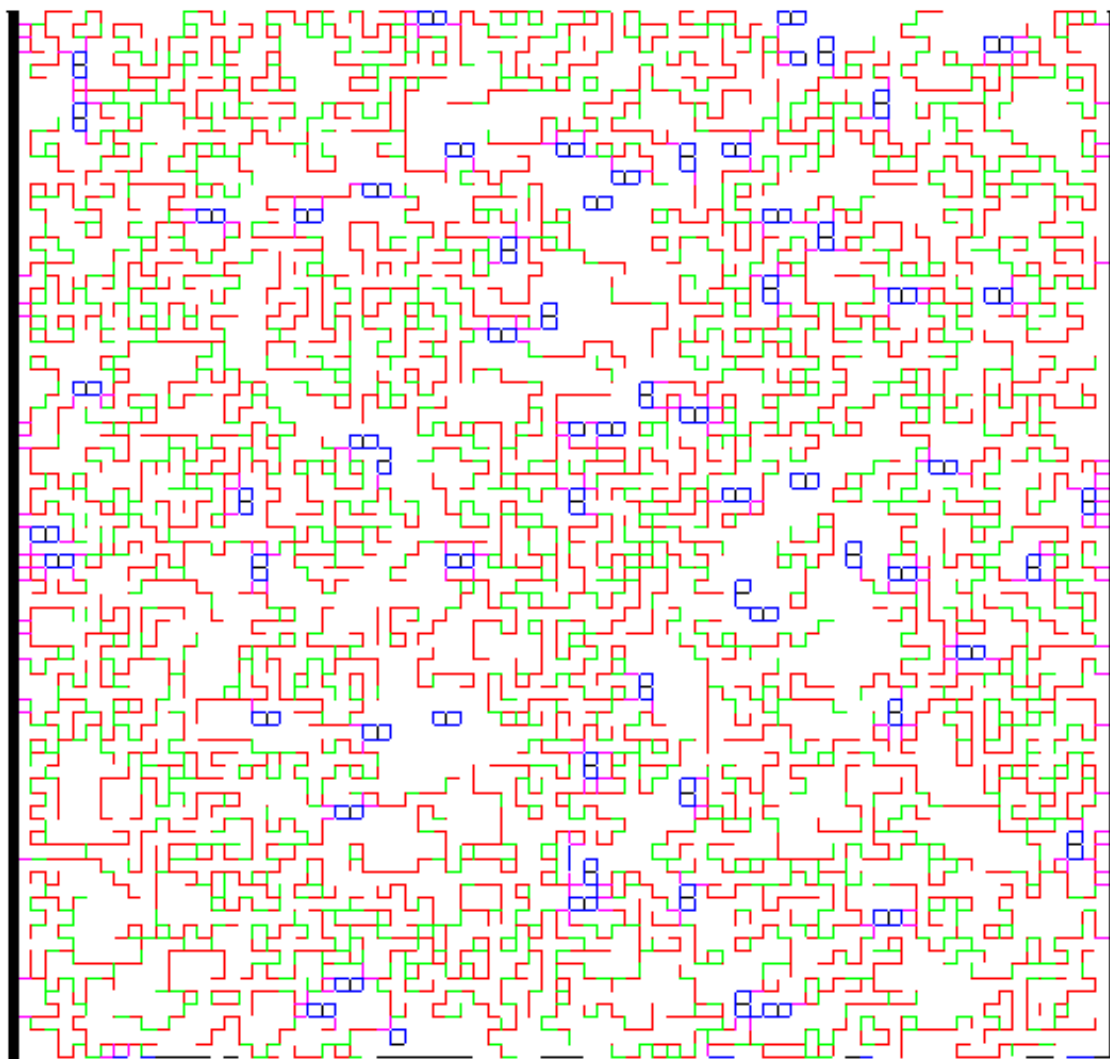
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 85: Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 95/05. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos da PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.



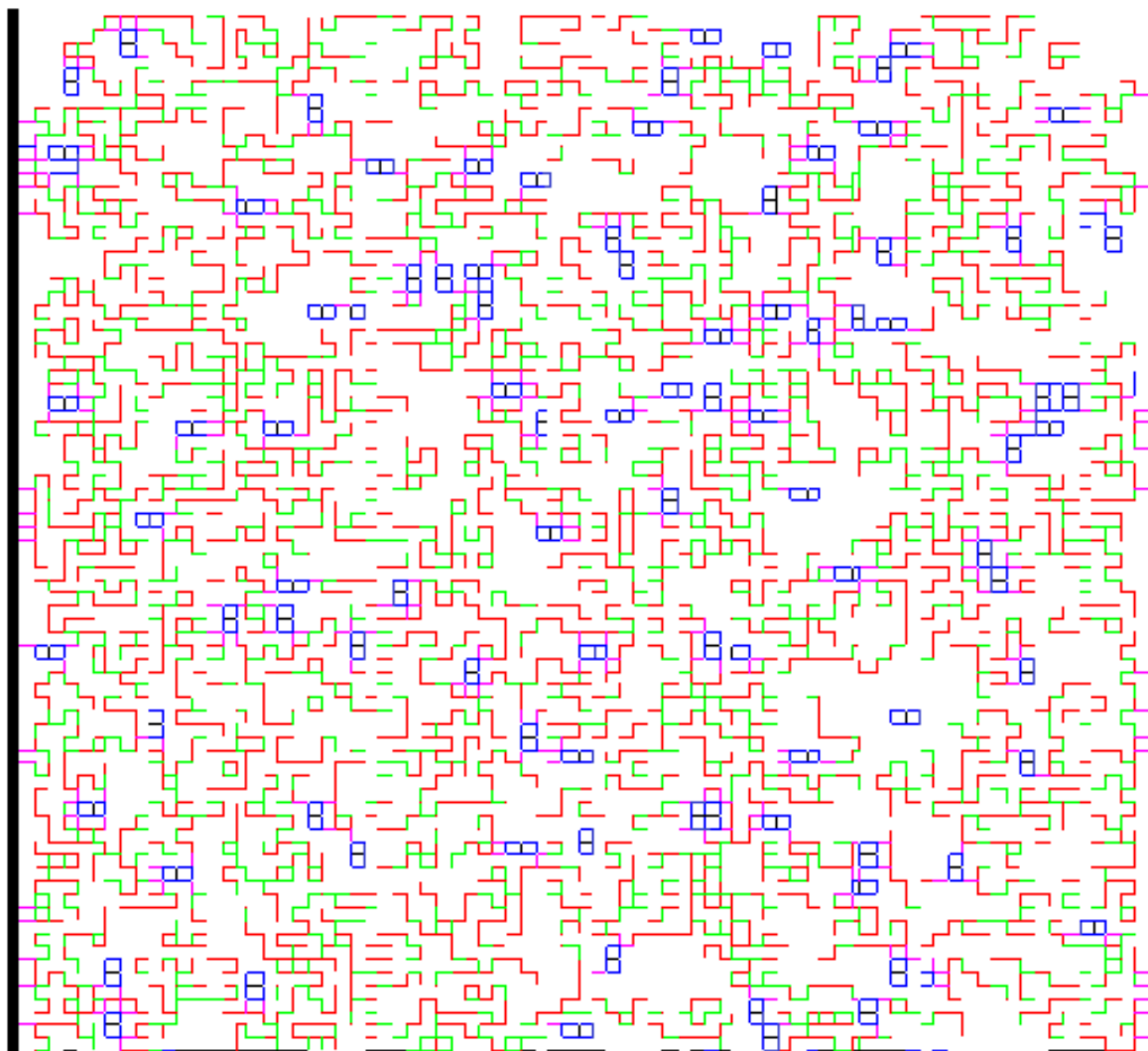
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 86: Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 93/07. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos de PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 87: Célula bidimensional formada por 80x80 sítios que representa a estrutura do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 90/10. Linhas pretas e grossas são os eletrodos; linhas vermelhas os segmentos moleculares da BN; linhas verdes os saltos entre duas moléculas de BN; linhas azuis são os segmentos da PANI; linhas pretas envolvidas pelas as linhas azuis são os segmentos da CNF; linhas magentas são os saltos entre a BN e a PANI e entre a BN e o eletrodo.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

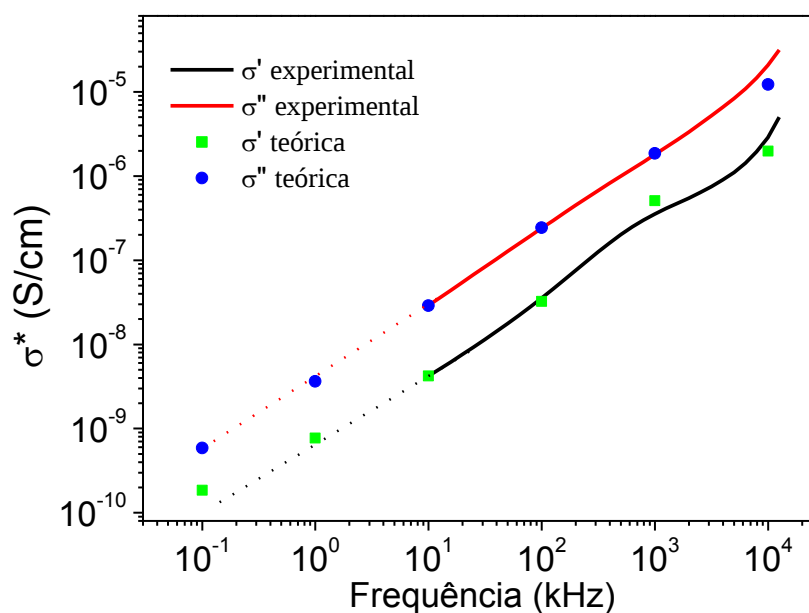
Pelas análises das Figuras 83-87 constata-se que o modelo estatístico conseguiu reproduzir bem as características estruturais e morfológicas de ambas as fases que constituem as amostras do nanocompósito BN/CNF-PANI.

O modelo estatístico foi utilizado para realizar o ajuste teórico-experimental em medidas da condutividade alternada dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA). Os resultados são apresentados nas Figuras 88-91.

A simulação da condutividade complexa foi realizada em redes bidimensionais formadas pela justaposição de 100 células quadradas com dimensões 30x30 sítios. Pelas

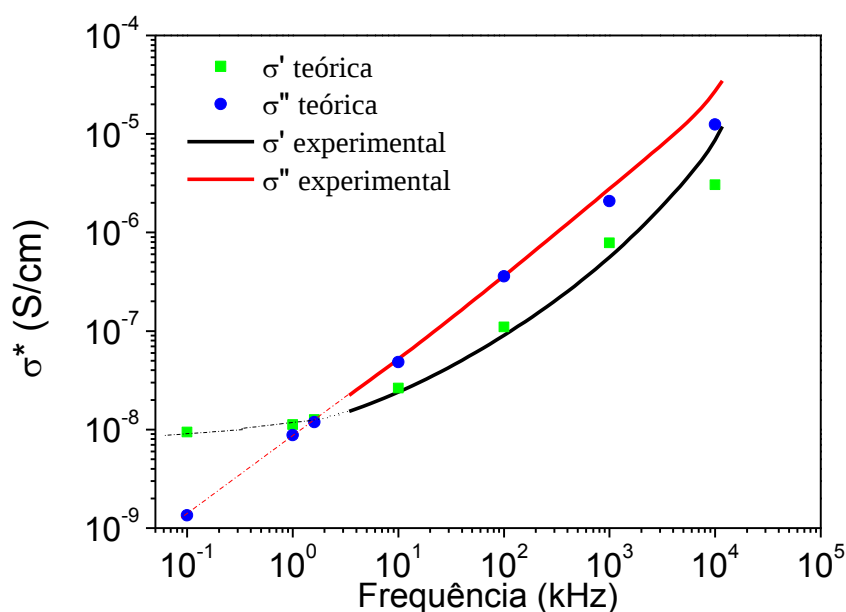
análises dos dados obtidos nos ajustes, observa-se que o programa reproduziu bem os dados experimentais para a faixa de frequência estudada. Desta forma, observa-se que os nanocompósitos apresentaram um comportamento característico de sólidos desordenados.

Figura 88: Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 97/03.



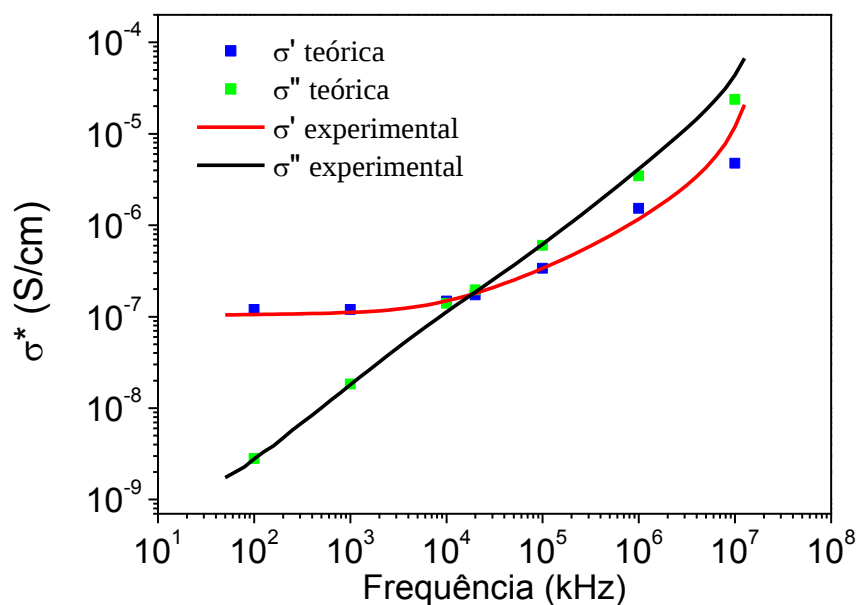
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 89: Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 95/05.



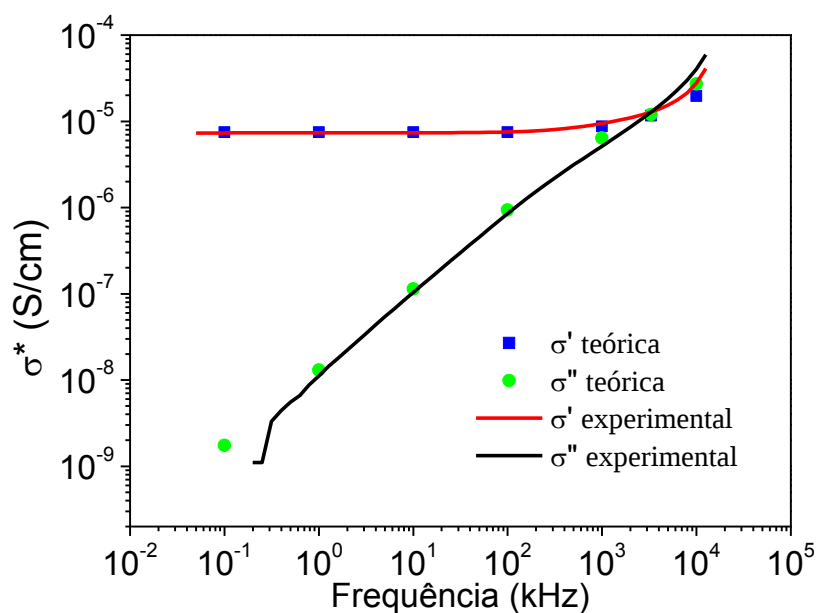
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 90: Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 93/07.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 91: Ajuste da condutividade elétrica real e imaginária do nanocompósito BN/CNF-PANI na proporção 90/10.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os ajustes teórico-experimental da condutividade complexa foram realizados em amostras do nanocompósito BN/CNF-PANI. Os valores dos parâmetros utilizados na simulação como: frequência máxima γ_{max} e mínima de saltos γ_{min} , as constantes de Dyre

(C_{Dyre}) e de Drude (C_{Drude}) e o tempo de relaxação de Drude (τ_{drude}) estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes teórico-experimentais da condutividade complexa em amostras do nanocompósito BN/CNF-PANI.

Amostras	C_{Dyre}	γ_{min} (Hz)	γ_{max} (Hz)	C_{Drude}	τ_{drude} (s)
97/03	$1,0 \times 10^{-12}$	$1,8 \times 10^1$	$1,0 \times 10^{12}$	$6,17 \times 10^6$	$4,5 \times 10^{-12}$
95/05	$1,4 \times 10^{-12}$	$2,9 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{12}$	$6,17 \times 10^6$	$4,5 \times 10^{-12}$
93/07	$1,6 \times 10^{-12}$	$4,1 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{12}$	$6,17 \times 10^6$	$4,5 \times 10^{-12}$
90/10	$2,2 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{12}$	$6,17 \times 10^6$	$4,5 \times 10^{-12}$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Dos parâmetros na Tabela 17, a constante C_{Drude} e o tempo de relaxação τ_{drude} permaneceram inalterados para todas as amostras. Diferente dos parâmetros do modelo de Drude que permaneceram inalterados para toda série de frequência e para todas as amostras, alguns dos parâmetros do modelo de Dyre sofreram alterações tanto em função da variação da quantidade de CNF-PANI, quanto em função da frequência do campo elétrico (Tabela 17).

O aumento da constante de Dyre com a concentração de CNF-PANI na matriz está relacionado com o aumento do número de portadores de carga que migram das regiões condutoras (PANI) para a interface com a matriz (BN).

O γ_{min} está associado com frequência de transição na qual a condutividade real passa a ser dependente da frequência do campo elétrico. Esse comportamento está relacionado com o valor máximo das barreiras de energia presentes no volume da matriz polimérica (BN). No regime de baixa frequência, os portadores de carga se deslocam na direção do campo elétrico e encontram altas barreiras de energia e a frequência de salto passa a ser menor. Os portadores de carga podem saltar de um sítio para o outro com uma frequência dada pela equação $\gamma_{min} = \gamma_o \exp(-E_{max}/kT)$, onde γ_o é a frequência de escape, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e E_{max} é a energia máxima da distribuição de barreiras de energia.

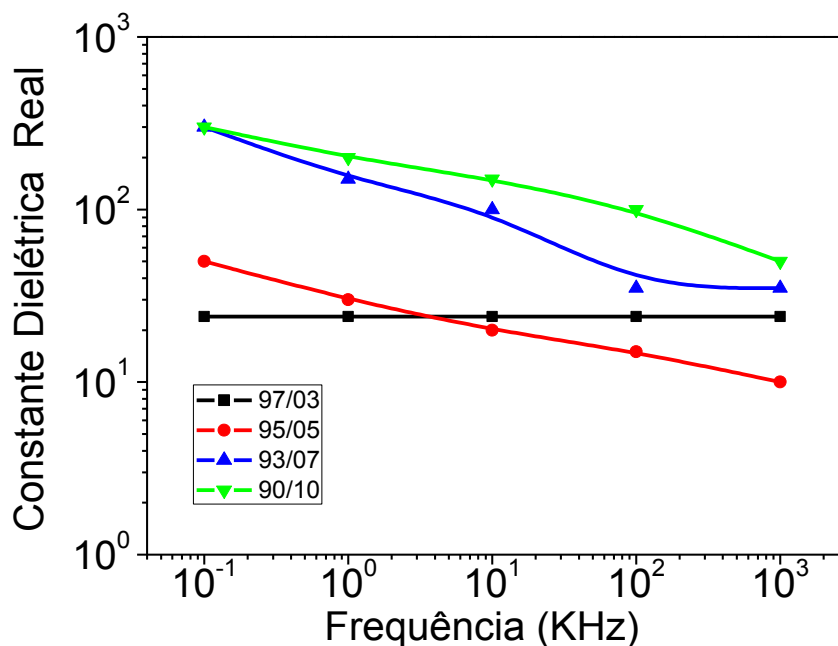
O aumento da frequência mínima de saltos γ_{min} como função do conteúdo de CNF-PANI no nanocompósito foi de 5 ordens de grandeza, na região do limiar de percolação. Este aumento é relacionado com o decréscimo das barreiras de energia presentes nas regiões poliméricas da matriz, localizadas entre os agregados de CNF-PANI. Estas estruturas formam pequenos capacitores onde o campo elétrico local é suficientemente intenso para permitir o transporte de carga por salto ou por tunelamento (SIMOES *et al.*, 2009; SIMOES *et al.*,

2010). Neste caso é observado um fluxo de corrente por meio da percolação elétrica que flui por um caminho condutor contínuo entre os eletrodos mesmo na ausência de uma conexão física entre as ilhas condutoras.

Nas interfaces entre a matriz BN e as ilhas condutoras de CNF-PANI ocorre o acúmulo de portadores de carga devido à diferença de condutividade entre os dois materiais. Estas cargas podem produzir um intenso campo elétrico local como um pequeno capacitor carregado. Este campo local abaixa as barreiras de potencial (efeito Poole-Frenkel) aumentando a mobilidade dos portadores de carga.

Outro parâmetro da equação de Dyre que varia tanto em função da quantidade da fase condutora, quanto em função da frequência do campo elétrico aplicado é a constante dielétrica real $\varepsilon'(f)$ (ou permissividade relativa). Essa grandeza é uma medida da polarizabilidade do material sob a ação de um campo elétrico externo. Na Figura 92 estão ilustradas as curvas de $\varepsilon'(f)$ em função da frequência, de todas as amostras, onde podem ser observados dois comportamentos. O primeiro é o aumento de $\varepsilon'(f)$ em função do aumento da quantidade de CNF-PANI na matriz BN. Como discutido em parágrafos anteriores, à medida que a fase condutora é adicionada no nanocompósito, há um aumento da quantidade de portadores de carga que participam do processo de condução, deixando o material mais condutor. No entanto, muito desses portadores também ficam presos nas interfaces BN-PANI (cargas espaciais), participando do processo de polarização sob a ação do campo elétrico externo. Quanto maior a quantidade de CNF-PANI na matriz BN, maior será a quantidade de portadores de cargas presos na interface e maior será a polarização na amostra. Esse fato também está corroborando com aumento de C_{Dyre} para as amostras com maior quantidade de CNF-PANI, devido ao aumento da densidade de cargas na matriz proveniente da fase condutora. O segundo comportamento observado na Figura 92 é associado com a dependência de $\varepsilon'(f)$ em função da frequência. Como a $\varepsilon'(f)$ representa a habilidade de um material ser polarizado sob a ação de um campo elétrico externo, quatro mecanismos básicos de polarização, com diferentes tempos de relaxação (τ), podem ocorrer, sendo eles: a polarização eletrônica ($\tau = 10^{-15}$ s), a polarização iônica ($\tau = 10^{-13}$ s), dipolar ($\tau = 10^{-9}$ s) e de cargas espaciais ($\tau \leq 10^{-6}$ s). Quando a frequência do campo elétrico é maior que o tempo de reorientação das entidades polarizada, eles param de contribuir na polarização do material, fazendo o valor da constante dielétrica decrescer. Normalmente em compósitos poliméricos, os mecanismos de polarização mais comuns são decorrentes da polarização de cargas espaciais e de dipolos ocorrendo principalmente em regime de baixa frequência.

Figura 92: Gráfico da Constante dielétrica em função da frequência para todas as amostras do compósito BN/CNF-PANI.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O aumento significativo do campo elétrico local, produzidos pelos pequenos capacitores dentro do volume do nanocompósito, promove a migração e o acúmulo de portadores de carga na interface entre a fase condutora e a matriz, próximo do limiar de percolação. Os grandes valores da constante dielétrica são atribuídos ao acúmulo de cargas nas interfaces dentro do volume da amostra bem como nas interfaces entre a amostra e os eletrodos. Compósitos com altos valores de constante dielétrica têm sido intensivamente estudados devido ao seu potencial para serem aplicados em capacitores para armazenamento de cargas, materiais eletroativos e portas dielétricas utilizadas em transistores de efeito de campo (BAUER; FOUSSON; ZHANG, 2006; CHU *et al.*, 2006; FACCHETTI; YOON; MARKS, 2005).

6 CONCLUSÕES

Nanowhiskers de celulose (CNF) recobertas com polianilina foram obtidas via polimerização “*in situ*” da anilina na presença da nanofibras. As razões molares de DBSA/anilina e anilina/oxidante iguais a 4 e 2, respectivamente, foram utilizadas para produzir nanocompósitos com condutividade elétrica da ordem de 10^{-1} S/cm. A mesma ordem de grandeza da condutividade elétrica foi encontrada para os nanocompósitos utilizando a razão molar oxidante/anilina igual a 1, sintetizado em meio aquoso de HCl 1,0M.

As Nanowhiskers de celulose recobertas com PANI demonstrou estabilidade termicamente maior do que as CNF não recobertas. Esse comportamento ocorre porque a PANI atua como uma barreira protetora sobre a CNF, retardando a sua decomposição.

Filmes de nanocompósitos de borracha natural reforçados com nanowhiskers de celulose recobertas e não recobertos com polianilina foram obtidos com sucesso pelo método *casting*. Em ambos os casos a adição das nanofibras, impactaram nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. O módulo de Young e a tensão na ruptura aumentaram significativamente com a adição de CNF e CNF-PANI na matriz BN. Em contrapartida a deformação na ruptura diminuiu. Em relação à borracha pura (BN), as CNFs apresentaram melhor propriedades de reforço, seguidas pelas amostras de CNF-PANI(DBSA), CNF-PANI(HCl) e PANI(DBSA).

Os nanocompósitos BN/CNF e BN/CNF-PANI apresentaram boa estabilidade térmica até aproximadamente 200 °C. A transição vítrea da borracha natural não foi afetada com a adição das CNF e da CNF-PANI, permanecendo em torno de -63 °C.

A condutividade elétrica dos nanocompósitos aumentou com o aumento do conteúdo de CNF-PANI. Para a mesma proporção em massa de CNF-PANI, os nanocompósitos obtidos com a PANI dopada com o ácido DBSA, apresentaram maior valor de condutividade elétrica alcançando a ordem de 10^{-6} S/cm para 10% em massa de CNF-PANI, o que é cerca de 7 ordens de grandeza maior do que a BN pura. O limiar de percolação dos nanocompósitos BN/CNF-PANI(DBSA), com CNF-60 e 90 minutos foram 6,2% e 6,4% em massa de CNF-PANI, respectivamente. Já o compósito de BN/PANI(DBSA), com 10% em massa de PANI-DBSA, atingiu uma condutividade da ordem de 10^{-6} S/cm e a percolação encontrada foi em torno de 3,14%.

Foi desenvolvido um modelo estatístico de rede de resistores para estudar e analisar os mecanismos de condução elétrica que ocorrem nos nanocompósitos BN/CNF-PANI sob ação de um campo elétrico variável. Por meio dos resultados pode-se constatar que modelo

simulou as características morfológicas do nanocompósito e reproduziu bem as curvas da condutividade elétrica *ac* experimental das amostras estudadas. Foi observado que processo de condução na matriz BN obedece ao modelo modificado de Dyre (RFEB), e o mecanismo de condução via *hopping* é predominante, principalmente abaixo de limiar de percolação. Por outro lado a condução elétrica no nanocompósito CNF-PANI obedece ao modelo de Drude. Para as amostras mais condutoras com concentração de CNF-PANI acima do limiar de percolação, tanto o mecanismo de condução *hopping* quanto o de tunelamento podem contribuir no processo de condução elétrica.

Dos parâmetros do modelo modificado de Dyre foi observado o aumento da frequência mínima de saltos (γ_{min}) com o aumento da concentração de CNF-PANI no nanocompósito. Este comportamento está relacionado com a diminuição das alturas das barreiras de potencial devido à ação de campos elétricos locais mais intensos entre duas regiões condutoras separadas pela matriz BN facilitando o salto do portador de carga.

Pelos resultados obtidos os filmes do nanocompósitos de borracha natural reforçado com nanowhiskers recobertos com polianilina tem potencial para aplicações como manta anticorrosiva, proteção de descarga eletrostática (ESD), blindagem interferência eletromagnética (EMI), materiais eletroativos e transdutores.

REFERÊNCIAS

- ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading. **Composites Science and Technology**, Kidlington, v. 67, n. 7-8, p. 1627-1639, 2007.
- AFZAL, A. B.; AKHTAR, M. J.; AHMAD, M. Morphological studies of DBSA-doped polyaniline/PVC blends. **Journal of Electron Microscopy**, Tokyo, v. 59, n. 5, p. 339-344, 2010.
- AKIDA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, London, v. 22, n. 3, p. 475-521, 1997.
- ALVES, W. F.; KANDA, D. H. F.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation and Characterization of Castor Oil-Based Polyurethane/Poly(o-methoxyaniline) blend film. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 105, n. 2, p. 706-709, 2007.
- ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized Starch/Tunicin whiskers nanocomposite materials. 2: mechanical behavior. **Macromolecules**, Washington-DC, v. 34, n. 9, p. 2921-2931, 2001.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. **Langmuir**, Washington-DC, v. 17, p. 21-27, 2001.
- ARAUJO, J. R.; ADAMO, C. B.; DE PAOLI, M. A. Conductive composites of polyamide-6 with polyaniline coated vegetal fiber. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 174, n. 1, p. 425-431, 2011.
- ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. **Composites: Part B, Engineering**, Kidlington, v. 41, n. 7, p. 578-581, 2010.
- AUAD, M. L.; RICHARDSON, T.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; MOSIEWICKI, M. A.; MARCOVICHE, N. E.; ARANGUREN, M. I. Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane. **Polymer International**, Chichester, v. 60, n. 5, p. 743-750, 2011.
- BALBERG, I.; BOZOWSKI, S. Percolation in a composite of random stick-like conducting particles. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 44, n. 4, p. 551-554, 1982.
- BAUER, F.; FOUSSON, E.; ZHANG, Q. M. Recent advances in highly electrostrictive P(VDF-TrFE-CFE) terpolymers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 13, n. 5, p. 1149-1154, 2006.

BELJONNE, D.; CORNIL, J.; COROPCEANU, V.; SILVA FILHO, D.A.; GESKIN, V.; LAZZARONI, R.; LECLÈRE, P.; BRÉDAS, J. L. On the transport, optical, and self-assembly properties of p-conjugated materials: a combined theoretical/experimental insight. In: SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. (Eds.). **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization**. 3. ed. New York: CRC, 2007. p. 3-46.

BENDAHOU, A.; HABIBI, Y.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Physico-chemical characterization of palm from phoenix dactylifera-l, preparation of cellulose whiskers and natural rubber-based nanocomposites. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, Valencia, v. 3, n. 1, p. 81-90, 2009.

BENDAHOU, A.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 46, n. 4, p. 609-620, 2010.

BERKOWITZ, B.; EWING, R. P. Percolation theory and network modeling applications in soil physics. **Surveys in Geophysics**, Dordrecht, v. 19, p. 23-72, 1998.

BHADRA, S.; KHAISTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, London, v. 34, n. 8, p. 783-810, 2009.

BIANCHI, R. F.; FERREIRA, G. F.; LEPIENSKI, C. M.; FARIA, R. M. Alternating electrical conductivity of polyaniline. **Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 110, n. 9, p. 4602-467, 1999.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, London, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

BRADLEY, E. L.; CASTLE, L.; CHAUDHRY, Q. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. **Trends in Food Science and Technology**, Kidlington, v. 22, n. 11, p. 604-610, 2011.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 32, n. 3, p. 627-633, 2010.

CAMILLO, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; TERUYA, M. Y.; ALVES, N.; MATTOSO, L. H. C.; JOB, A. E. Dependence of the electrical conductivity and elastomeric properties on sample preparation of blends of polyaniline and natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 97, n. 4, p. 1498-1503, 2005.

CARDOSO, L. S. **Modelo estatístico de rede de resistores para o estudo de processos de condução em nanocompósitos poliméricos**. 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

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**, London, v. 94, n. 4, p. 550-557, 2009.

CHEUNG, H. Y.; LAU, K. T.; TAO, X. M., HUI, D. A potential material for tissue engineering: Silkworm silk/PLA biocomposite. **Composites: Part B, Engineering**, Kidlington, v. 39, n. 6, p. 1026-1033, 2008.

CHU, C. Y.; WU, S. Y.; TSAI, C. Y.; LIN, C. Y. Kinetics of cotton cellulose hydrolysis using concentrated acid and fermentative hydrogen production from hydrolysate. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 36, n. 14, p. 8743-8750, 2011.

CHU, B. J.; ZHOU, X.; REN, K. L.; NEESE, B.; LIN, M. R. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. **Science**, Washington-DC, v. 313, p. 334–336, 2006.

CHUAYJULJIT, S.; SU-UTHAI, S.; TUNWATTANASEREE, C.; CHARUCHINDA, S. Preparation of Microcrystalline Cellulose from Waste-Cotton Fabric for Biodegradability Enhancement of Natural Rubber Sheets. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, London, v. 28, n. 10, p. 1245-1254, 2009.

CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species. **Phytochemistry**, Kidlington, v. 57, n. 7, p. 1123-1134, 2001.

CORNISH, K.; LYTLE, C. D. Viral impermeability of hypoallergenic, low protein, guayule latex films. **Journal of Biomedical Materials Research**, Hoboken, v. 47, n. 3, p. 434-437, 1999.

DAS, N. C.; KHASTGIR, D.; CHAKI, A.; CHAKRABORTY, T. K.; Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites. **Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 31, n. 10, p. 1069-1081, 2000.

DEEPA, B.; ABRAHAMA, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J. J.; POTHAN, L. A.; LEAO, A. L.; SOUZA, S. F.; KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, n. 2, p. 1988–1997, 2011.

DERRIDA, B.; ZABOLITZKY, J. G.; VANNIMENUS, J.; STAUFFER, D. A transfer matrix program to calculate the conductivity of random resistor network. **Journal of Statistical Physics**, New York, v. 34, p. 31-41, 1984.

DERRIDA, B.; VANNIMENUS, J. A transfer-matrix approach to random resistor networks. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, Bristol, v. 15, p. 557-564, 1982

DING, C.; QIAN, X.; YU, G.; AN, X. Dopant effect and characterization of polypyrrole-cellulose composites prepared by in situ polymerization process. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 6, p. 1067-1077, 2010.

DONG, X. M.; REVOL, J. F.; DEREK, G. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, Dordrecht, v. 5, n. 1, p. 19-32, 1998.

DUBIEF, D.; SAMAIN, E.; DUFRESNE, A. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(β -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. **Macromolecules**, Washington-DC, v. 32, p. 18, p. 5765-5771, 1999.

DUFRESNE, A.; KELLERHALS, M. B.; WITHOLT, B. Transcrystallization in Mcl-PHAs/cellulose whiskers; composites. **Macromolecules**, Washington-DC, v. 32, n. 22, p. 7396-7401, 1999.

DYRE, C. J. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1988.

ELSCHNER, A.; KIRCHMEYER, S.; LÖVENICH, W.; MERKER, U.; REUTER, K. **PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer**. New York: CRC Press, 2011. 343 p.

FACCHETTI, A.; YOON, M. H.; MARKS, T. J. Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 17, p.1705-1725, 2005.

FAEZ, R.; DE PAOLI, M. A. Elastic polyaniline with EPDM and dodecylbenzenesulfonic acid as plasticizers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 82, n. 7, p. 1768-1775, 2001.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, São Carlos, v. 11, p. 13-18, 2000.

FAHMA, F.; IWAMOTO, S.; HORI, N.; IWATA, T.; TAKEMURA, A. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 2, p. 443-450, 2011.

FORD MOTOR COMPANY. **FORD é pioneira em utilizar sisal no interior dos veículos**. São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.ford.com.br/sala_imprensa_noticia.asp?id_noticia=94>. Acesso em: 20 jun. 2011.

FRADE, A. A.; VALVERDE, R. V.; ASSIS, R. V.; COUTINHO-NETTO, J.; FOSS, N. T. Chronic phlebopathic cutaneous ulcer: a therapeutic proposal. **International Journal of Dermatology**, Chichester, v. 40, n. 3, p. 238-240, 2001.

GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; SANTOS, D. P.; MALMONGE, L. F. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

GAÑÁN, P.; MONDRAGON, I. Thermal and degradation behavior of fique fiber reinforced thermoplastic matrix composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 73, n. 3, p. 783-795, 2003.

GOUSSÉ, C.; CHANZY, H.; EXCOFFIER, G.; SOUBEYRAND, L.; FLEURY, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. **Polymer**, London, v. 43, n. 9, p. 2645-2651, 2002.

GRUNERT, M.; WINTER, W. T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 10, n. 1-2, p. 27-30, 2002.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Review**, Washington-DC, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

HAN, D.; CHU, Y.; YANG, L.; LIU, Y.; LV, Z. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam v. 259, n. 1-3, p. 179-187, 2005.

HAN, G. M.; CHO, S. K.; OH, S. G.; IM, S. S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.

HEALY, A. M.; HENDRA, P. J.; WEST, Y. D. A fourier-transform raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber. **Polymer**, London, v. 37, p. 4009-4024, 1996.

HEUX, L.; CHAUVE, G.; BONINI, C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose. Microcrystals suspensions in nonpolar solvents. **Langmuir**, Washington-DC, v. 16, n. 21, p. 8210-8212, 2000.

HOPKINS, A. R.; SAWALL, D. D.; VILLAHERMOSA, R. M.; LIPELES, R. A., Interfacial synthesis of electrically conducting polyaniline nanofiber composites. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 469-470, p. 304-308, 2004.

HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. D. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Faraday Transactions 1, Journal of the Chemical Society**, Cambridge, v. 82, p. 2385-2400, 1986.

HUANG, J.; KANER, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. **Chemical Communications, Journal of the Chemical Society**, Cambridge, v. 28, n. 4, p. 367-376, 2006.

HU, W.; CHEN, S.; YANG, Z.; LIU, L.; WANG, H. Flexible electrically conductive nanocomposite membrane based on bacterial cellulose and polyaniline. **Journal of Physical Chemistry B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical**, Washington-DC, v. 115, n. 26, p. 8453-8457, 2011.

INSTITUTO AGRONÔMICO. **A importância da borracha natural**. Campinas, 2012. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/importancia>>. Acesso em: 21 jul. 2011.

INZELT, G. **Conducting polymers**: a new era in electrochemistry. Berlin: Springer, 2008. 282 p.

JOB, A. E.; CONSTANTINO, C. J. L.; MENDES, T. S. G.; TERUYA, M. Y.; ALVES, N.; MATTOSO, L. H. C. Effect of natural rubber latex on the conducting state of polyaniline blends determined by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, Chichester, v. 34, n. 10, p. 831-836, 2003.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

JOO, J.; PRIGODIN, V. N.; MIN, Y. G.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Phonon-induced nonmetal-metal transition of a doped polyaniline. **Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics**, College Park, v. 50, n. 16, p. 12226-12229, 1994.

JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS, S. Natural fiber-rubber composites and their applications. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Eds.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. New York: Taylor & Francis, 2005. 852 p.

JULIEN, S.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P. Influence of acid pretreatment (H₂SO₄, HCl, HNO₃) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 2, p. 25-43, 1993.

KALASAD, M. N.; RABINA, M. K. Tunnelling conductivity in conducting polymer composites: a manifestation of chemical interaction. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 42, p. 1-5, 2009.

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B. S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio and nanocomposites: a review. **International Journal of Polymer Science**, New York, v. 20, p. 1-35, 2011.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, London, v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

KOHLMAN, R. S.; JOO, J.; WANG, Y. Z.; POUGET, J. P.; KANEKO, H.; ISHIGURO, T.; EPSTEIN, A. J. Drude metallic response of polypyrrole. **Physics Review Letters**, College Park, v. 74, n. 5, p. 773-777, 1995.

LEE, S. H.; LEE, D. H.; LEE, K.; LEE, C. W. High-performance polyaniline prepared via polymerization in a self-stabilized dispersion. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 15, n. 9, p. 1495-1500, 2005.

LEITE, J. L.; PIRES, A. T. N.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. Characterization of a phenolic resin and sugar cane pulp composite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 253-260, 2004.

LIANG, J.; YANG, Q. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon black conductive composite. **Journal Applied of Physics**, New York, v. 102, p. 083508-1 – 083508-5, 2007.

LJUNGBERG, N.; CAVAILLE, J. Y.; HEUX, L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. **Polymer**, London, v. 47, n. 18, p. 6285-6292, 2006.

LU, P.; HSIEH, Y. L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 82, n. 2, p. 329-336, 2010.

LU, X.; NG, H. Y.; XU, J.; HE, C. Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**, Lausanne, 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**, Lausanne, v. 18, n. 1-3, p. 285-290, 1987.

MACDIARMID, A. G.; JONES, W. E.; NORRIS, I. D.; GAO, J.; JOHNSON, A. T.; PINTO, N. J.; HONE, J.; HAN, B.; KO, F. K.; OKUZAKI, H.; LLAGUNO, M. Eletrostatically-generated nanofibers of electronic polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 119, n. 1-3, p. 27-30, 2001.

MACDIARMID, A. G. Nobel lecture: “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers. **Reviews of Modern Physics**, College Park, v. 73, n. 3, p. 701-712, 2001.

MALMONGE, J. A.; CAMPOLI, C. S.; MALMONGE, L. F.; KANDA, D. H. F.; MATTOSO, L. H. C.; CHIERICE, G. O. Effect of the doping medium on blends of polyurethane and polyaniline. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 119, n. 1-3, p. 87-88, 2001.

MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Electroactive blends of Poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatieves. **Polymer**, London, v. 36, n. 2, p. 245-249, 1995.

MALMONGE, L. F.; LOPES, G. A.; LANGIANO, S. C.; MALMONGE, J. A.; CORDEIRO, J. M. M.; MATTOSO, L. H. C., New route to obtain PVDF/PANI conducting blends. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 42, n. 11, p. 3108-3113, 2006.

MARCOVICH, N. E.; AUAD, M. L.; BELLESI, N. E.; NUTT, S. R.; ARANGUREN, M. I. Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. **Journal of Materials Research**, New York, v. 21, n. 4, p. 870-881, 2006.

MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OBERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2003. v. 9, 3112 p.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 15, n. 1, p.149-59, 2008.

MARINS, J. A.; SOARES, B. G.; DAHMOUCHE, K.; RIBEIRO, S. J. L.; BARUD, H.; BONEMER, D. Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 5, p. 1285-1294, 2011.

MARTIN, N. B.; ARRUDA, S. T. A produção brasileira de borracha natural: situação atual e perspectivas. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 23, n. 9, p. 9-55, 1993.

MARTINS, M. A.; PESSOA, J. D. C.; GONÇALVES, P. S.; SOUZA, F. I.; MATTOSO, L. H. C. Thermal and mechanical properties of the açaí fiber/natural rubber composites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 43, n. 19, p. 6531-6538, 2008.

MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L. H. C. Extraction and characterization of cellulose whisker from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, New York, v. 46, n. 24, p. 7858-7864, 2011.

MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, L. F. Morphology variation as a function of composition for blends of PVDF and a polyaniline derivative. **Polymer**, London, v. 40, n. 2, p. 513-518, 1999.

MATTOSO, L. H. C.; MEDEIROS, E. S.; BAKER, D. A.; AVLONI, J.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Electrically conductive nanocomposites made from cellulose nanofibrils and polyaniline. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 8, n. 5, p. 2917-2922, 2008.

MENEZES, A. J.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S; GANDINI, A. Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 76, n. 3, p. 437-442, 2009.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; BERNARDES FILHO, R.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. Self-assembled films of cellulose nanofibrils and poly(o-ethoxyaniline). **Colloid and Polymer Science**, Heidelberg, v. 286, n. 11, p. 1265-1272, 2008.

MICUSIK, M.; OMASTOVA, M.; PROKES, J.; KRUPA, I. Mechanical and electrical properties of composites based on thermoplastic matrices and conductive cellulose fibers. **Journal Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 101, n. 1, p. 133-42, 2006.

MO, Z. L.; ZHAO, Z. L.; CHEN, H.; NIU, G. P.; SHI, H. F. Heterogeneous preparation of cellulose-polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 75, n. 4, p. 660-664, 2009.

MOTT, N. F. **Metal-insulator transitions**. 2.ed, London: Taylor e Francis, 1990. 290 p.

MÜLLER, D.; RAMBO, C. R.; RECOUVREUX, D. O. S.; PORTO, L. M.; BARRA, G. M. O. Chemical in situ polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 161, n. 1-2, p. 106-111, 2011.

NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos**. 2000. 155 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

NAN, C. W. ; SHEN, Y. ; MA, J. Physical properties of composites near percolation. **Annual Review of Materials Research**, Palo Alto, v. 40, p. 131-151, 2010.

NISHINO, T. Natural fibre sources. In: BAILLIE, C. (Ed.). **Green composites: polymer composites and the environment**. Boston: CRC Press, 2005. 308 p.

NYSTRÖM, G.; MIHRANYAN, A.; RAZAQ, A.; LINDSTRÖM, T.; NYHOLM, L.; STRØMME, M. A nanocellulose polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from wood. **The Journal of Physical Chemistry Part B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical**, Washington-DC, v. 114, n. 12, p. 4178-4182, 2010.

OLIVEIRA, L. C. S.; ARRUDA, E. J.; COSTA, R. B.; GONÇALVES, P. S.; DELBEN, A. Evaluation of latex from five Hevea clones grown in São Paulo State, Brazil. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 398, n. 1-2, p. 259-263, 2003.

OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposite. **Composites Science and Technology**, Kidlington, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006.

ORTS, W. J.; SHEY, J.; IMAM, S. H.; GLENN, G. M.; GUTTMAN, M. E.; REVOL, J. F. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 13, n. 4, p. 301-306, 2005.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, Dordrecht, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.

PERRELLA, F. W.; GASPARI, A. A. Natural rubber latex protein reduction with an emphasis on enzyme treatment. **Methods**, Maryland Heights, v. 27, n. 1, p. 77-86, 2002.

PÉREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de Drude completa 100 anos. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, Florianópolis, v. 17, n.3, p. 348-359, 2000

PIEROZAN, N. J. **Fabricação de artefatos de látex**. São Leopoldo, Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas; SENAI-RS; Centro Tecnológico de Polímeros, 2007. 24 p. (Dossiê Técnico). Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico?dossie=MTc0>>. Acesso em: 20 nov. 2011.

PRIGODIN, V. N.; EPSTEIN, A. J. Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers. **Synthetic metals**, Lausanne, v. 125, n. 1, p. 43-53, 2002.

RAO, P. S.; SUBRAHMANYA, S.; SATHYANARAYANA, D. N. Polyaniline–polycarbonate blends synthesized by two emulsion pathways. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 143, n. 3, p. 323-330, 2004.

RAO, P. S.; SARASWATHYAMMA, C. K.; SETHURAJ, M. R. Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of rubber tree (*Hevea brasiliensis*). **Agricultural and Forest Meteorology**, Amsterdam, v. 90, n. 3, p. 235-245, 1998.

RANNON, P.; NECHTSCHIEIN, M. Aging studies on polyaniline: conductivity and thermal stability. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 84, n. 1-3, p. 755-756, 1997.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAS, 1., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SIGERA, 2011. p. 98-105.

RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 316 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington-DC, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymer**, London, v. 45, n. 12, p. 4149-4157, 2004.

SANZ, M. M.; RUBIO A. L.; LAGARON, J. M. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 85, n. 1, p. 228-236, 2011.

SCHMIDT, V.; DOMENECH, S. C.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; SOLDI, V. Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 83, n. 3, p. 519-527, 2004.

SEANOR, D. A. **Electrical properties of polymer**. Orlando: Academic Press, 1982.

SEGAL, E.; TCHOUDAKOV, R.; NARKIS, M.; SIEGMANN, A.; WEI, Y. Polystyrene/polyaniline nanoblends for sensing of aliphatic alcohols. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 104, n. 1-3, p. 140-150, 2005.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN Jr, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, London, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SHEN, L.; WANG, F. Q.; YANG, H.; MENG, Q. R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. **Polymer Testing**, London, v. 30, p. 442-448, 2011.

SHENG, P.; ABELES, B. Voltage-induced tunneling conduction in granular metals at low temperatures. **Physical Review Letters**, New York, v. 28, n. 1, p. 34-37, 1972.

SHENG, P.; SICHEL, E. K.; GITTLEMAN, J. I. Fluctuation-Induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. **Physical Review Letters**, New York, v. 40, p. 1197-1200, 1978.

SHENG, P. Hopping conduction in granular metals. **Physical Review Letters**, New York, v. 31, p. 44-47, 1973.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, Cambridge, v. 16, p. 578-580, 1977.

SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C.; TORRESI, R. M. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 58, n. 1, p. 33-39, 2007.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, São Paulo, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SIMOES, R.; SILVA, J.; LANCEROS-MENDEZ, S.; VAIA, R. Influence of fiber aspect ratio and orientation on the dielectric properties of polymer-based nanocomposites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 45, n. 1, p. 268-270, 2010.

SIMOES, R.; SILVA, J.; VAIA, R.; SENCADAS, V.; COSTA, P.; GOMES, J.; LANCEROS-MENDEZ, S. Low percolation transitions in carbon nanotube networks dispersed in a polymer matrix: dielectric properties, simulations and experiments. **Nanotechnology**, Bristol, v. 20, n. 3, p. 35703, 2009.

SIQUEIRA, G.; ABDILLAH, H.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 2, p. 289-298, 2010.

SIQUEIRA, G.; TAPIN-LINGUA, S.; BRAS, J.; PEREZ, D. S.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 18, n. 1, p. 57-65, 2011.

SOARES, B. G.; AMORIM, G. S.; SOUZA JR, F. G.; OLIVEIRA, M. G.; SILVA, J. E. P. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 156, n. 2-4, p. 91-98, 2006.

SOARES, B. G.; CELESTINO, M. L.; MAGIOLI, M.; MOREIRA, V. X.; KHAISTGIR, D. Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline. DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 160, p. 1981-1986, 2010.

SOARES, B. G.; LEYVA, M. E.; BARRA, G. M. O.; KHAISTGIR, D. Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 42, n. 3, p. 676-686, 2006.

SONG, Y.; NOH, T. W.; LEE, S.; GAINES, J. R. Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold. **Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics**, College Park, v. 33, n. 2, p. 904-909, 1986.

SREEJA, R.; SHARMA, P. D.; NAJIDHA, S.; JAYAN, S. R.; PREDEEP, P. Semi-interpenetrating conducting elastomer composite thin films from polyaniline. **Polymers and Polymers Composites**, Shrewsbury, v. 14, n. 3, p. 261-269, 2006.

SRIUPAYO, J.; SUPAPHOL, P.; BLACKWELL, J.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment. **Polymer**, London, v. 46, n. 15, p. 5637-5644, 2005.

STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2. ed. rev. London: Taylor & Francis, 1994. 192 p.

STEJSKAL, J.; SAPURINAB, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, London, v. 35, n. 12, p. 1420-1481, 2010.

STEINBÜCHEL, A. Production of rubber-like polymers by microorganisms. **Current Opinion in Microbiology**, Kidlington, v. 60, n. 3, p. 261-270, 2003.

STRÜEMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, New York, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.

SUKITPANEENIT, P.; THANPITCHA, T.; SIRIVAT, A.; WEDER, C.; RUJIRAVANIT, R. Electrical conductivity and mechanical properties of polyaniline/natural rubber composite fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 106, n. 6, p. 4038-4046, 2007.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 20, n. 4, p. 264-268, 2010.

THOMAS, S.; PAUL, S. A.; POTHAN, L. A.; DEEPA, B. Natural fibres: structure, properties and applications. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Eds.). **Cellulose fibers: bio and nano-polymer composites**. Berlin: Springer, 2011. p. 3-42.

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**, Lausanne, v. 40, n. 2, p. 137-153. 1991.

VISAKH, P. M.; THOMAS, S.; OKSMAN, K.; MATHEW, A. P. Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: processing and mechanical/thermal properties. **Composites: Part A, Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 43, n. 4, p. 735-774, 2012.

WAN, M. X. Absorption-spectra of thin film of polyaniline. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 30, n. 4, p. 543-549, 1992.

WOLF, H.; WOLF, R. **Rubber**: a story of glory and greed. New York: Smithers, 2009. 442 p.

YAZDANI, A. Watching an atom tunnel. **Nature**, London, v. 409, p. 471-472, 2001.

YONG, K. C.; FOOT, P. J. S.; MORGAN, H.; COOK, S.; TINKER, A. J. Conductive poly(butadiene-co-acrylonitrile)-polyaniline dodecylbenzenesulfonate (NBR-PAni.DBSA) blends prepared in solution. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 42, n. 8, p. 1716-1727, 2006.

ZHANG, D.; WANG, Y. Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: an overview. **Materials Science and Engineering: B, Advanced Functional Solid-state Materials**, Lausanne, v. 134, n. 1, p. 9-19, 2006.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and derivatives**: characterization and structures. Berlin: Springer, 2008. 285 p.

Todavia, para caracterizar os efeitos de uma tira semi-infinita entre as colunas L e $-\infty$ é necessário introduzir a matriz A_L . Feito isso, aplica-se uma voltagem U_i no sítio i da coluna L , que é conectada a uma fonte de voltagem externa por meio de um fio (Figura 93). Logo o sítio da última linha ($(N+1)$ -ésimo) estará sempre a uma voltagem $U_{N+1} = 0$, no qual haverá uma corrente I_i em cada fio da coluna L . Sendo assim, a matriz A_L dá a definição da corrente I_i em função da U_i :

$$I_N = A_L U_N \Rightarrow \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \end{pmatrix} = A_L \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \\ U_N \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Por meio dessa definição, pode-se observar como a matriz A_L é transformada na matriz A_{L+1} , quando um novo resistor horizontal h_i e vertical v_i é adicionado:

$$\begin{pmatrix} I'_1 \\ I'_2 \\ \vdots \\ I'_N \end{pmatrix} = A_{L+1} \begin{pmatrix} U'_1 \\ U'_2 \\ \vdots \\ U'_N \end{pmatrix}. \quad (26)$$

No entanto, para obter a matriz A_{L+1} , inicialmente é considerada somente a introdução de um resistor horizontal h_i , onde uma tensão é aplicada no sítio i da coluna $L+1$ por uma fonte de tensão externa, logo U_i é dado pela eq. (27):

$$U_i = U'_i - h_i I_i. \quad (27)$$

Entretanto, como foi adicionado apenas um resistor horizontal h_i , então, em vez da matriz A_{L+1} que envolve ambos os resistores, vertical e horizontal, será adotada a matriz B_{L+1} representando apenas o acréscimo de um resistor horizontal. Nessa nova matriz também fluirá uma corrente I quando uma voltagem U' for aplicada no sítio i da coluna $L+1$:

$$(I) = B_{L+1}(U'). \quad (28)$$

A equação definida (27) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$U = U' - H(I), \quad (29)$$

onde a matriz H é uma matriz diagonal:

$$H_{ij} = h_i \delta_{ij}, \quad (30)$$

e $h_1 = 0$ porque todos os sítios da primeira linha estão conectados por ligações com resistência zero (a primeira fileira é constituído pelo eletrodo).

Pela definição das equações (25) e (29), pode-se chegar a uma nova equação para U :

$$U' = U + H(I) \rightarrow U' = U + H(A_L U) \rightarrow U' = U(1 + HA_L),$$

$$U' = U(1 + HA_L)$$

Agora colocando U' em evidência chega-se na equação para U ,

$$U = (1 + HA_L)^{-1} U' \quad (31)$$

Com a expressão de U e as eqs. (25) e (28), obtém-se a expressão da matriz B_{L+1} , quando é adicionado um resistor horizontal h_i . Substituindo a eq. (28) em (25) chega-se:

$$I = A_L U \rightarrow B_{L+1} U' = A_L U$$

$$U' = \frac{A_L U}{B_{L+1}} \quad (32)$$

Agora, substituindo (31) em (32), encontra-se a equação para a matriz B_{L+1} .

$$U = \frac{B_{L+1} U'}{A_L} \rightarrow (1 + HA_L)^{-1} (U') = \frac{B_{L+1} U'}{A_L}$$

$$B_{L+1} = A_L (1 + HA_L)^{-1}. \quad (33)$$

Logo, a eq. (33) é a definição da matriz de transferência quando um resistor horizontal é adicionado na matriz A_L .

O mesmo procedimento é adotado quando um resistor é adicionado na vertical e uma voltagem U' é aplicada no sítio i da coluna $L+1$. A corrente j_i que flui pelo o resistor vertical v_i é dado por:

$$j_i = \frac{[U'_{i+1} + U'_i]}{v_i}. \quad (34)$$

De acordo com a lei dos nós, a corrente I'_i no fio conectado ao sítio i da coluna $L+1$ (para uma voltagem imposta) é dada por:

$$I'_i = I_i + j_{i-1} - j_i \quad (35)$$

Sendo:

$$j_{i-1} = \frac{U'_i + U'_{i-1}}{v_{i-1}}$$

$$j_i = \frac{U'_{i+1} + U'_i}{v_i}$$

substituindo j_{i-1} e j_i na eq. (35) e rearranjando os termos, encontra-se a expressão para I'_i

$$I'_i = I_i + \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_i - \left[\frac{1}{v_i} \right] U'_{i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_{i-1} \quad (36)$$

Essa equação permanece válida para $i = 1$ quando se toma $1/v_0 = 0$. Sendo assim a eq. (36) tem novamente a forma de uma matriz:

$$(I') = (I) + V(U'), \quad (37)$$

onde V é uma matriz tridiagonal a qual representa o efeito das cadeias verticais na coluna $L+1$:

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{j,i-1} \quad (38)$$

Usando as equações (28), (33) e (37), pode-se encontrar um expressão para a matriz A_{L+1} . Substituindo (28) em (33), encontra-se:

$$I = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U'), \quad (39)$$

rearranjando a eq. (37) e substituindo em (39), obtém-se a expressão para a matriz A_{L+1} :

$$I' - V(U') = I \rightarrow I' - V(U') = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U'),$$

como é sabido que $I' = A_{L+1} U'$, então I' é substituído na expressão acima

$$A_{L+1} U' - V(U') = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U')$$

$$\rightarrow U' (A_{L+1} - V) = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U')$$

$$\rightarrow \frac{U' (A_{L+1} - V)}{U'} = \frac{A_L (1 + HA_L)^{-1} (U')}{U'}$$

$$A_{L+1} = V + A_L (1 + HA_L)^{-1} \quad (40)$$

Logo, pode-se constatar que a estrutura das matrizes H e V é tal que a matriz A_{L+1} permanece sempre simétrica. Assim, A_L contém $N(N+1/2)$ termos independentes que

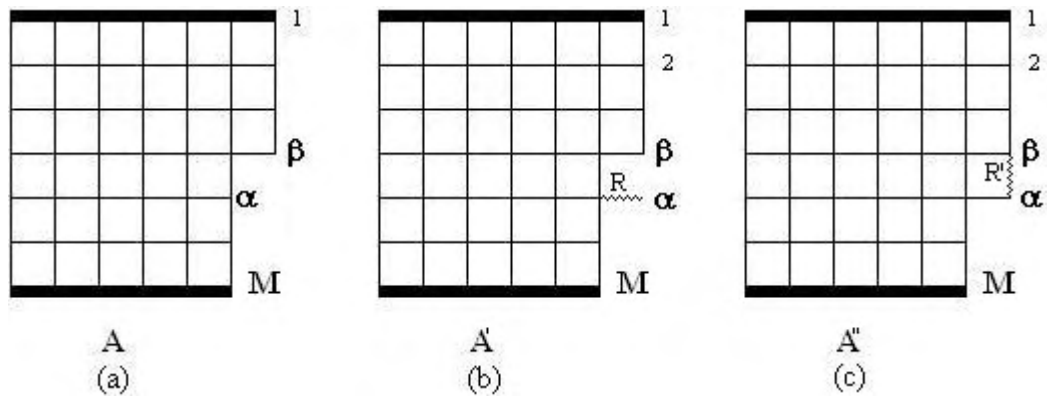
caracteriza a tira semi-infinita e que equivalem a $N(N+1/2)$ resistores, sendo um para cada par de sítios. Logo, a condutividade Σ_N da tira de comprimento L e espessura N é dada por:

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L(1,1)}{L} \quad (41)$$

A1.2 Geometria B

Como discutido anteriormente, Derrida desenvolveu uma técnica que consiste em calcular a condutividade elétrica de uma rede de resistores aleatória. Derrida propôs um novo método baseado na matriz de transferência, onde em cada estágio da construção de uma tira horizontal, uma voltagem unitária é aplicada em seu eletrodo superior e uma voltagem igual a zero no eletrodo inferior.

Figura 94: Demonstração da construção de uma tira bidimensional, quando a matriz A é modificada ao adicionar um resistor horizontal R no sítio α e um resistor vertical R' no sítio β .



Fonte: Derrida et al. (1984).

Quando se pretende calcular a condutividade elétrica de uma tira em construção, apenas a parte esquerda da tira é considerada. Para medir a condutância da matriz A , um fio é ligado em todos os sítios da seção e uma voltagem V_α é aplicada no sítio α dessa matriz (Figura 94) e em resposta uma corrente I_β fluirá pelo fio ligado no sítio β , como expressa pela equação:

$$I_{\beta} = \sum_{\alpha} A_{\beta\alpha} V_{\alpha} . \quad (42)$$

Ao adicionar uma ligação horizontal (resistor), os efeitos desse acréscimo influem na condutividade da tira. Pela eq. (40), fazendo $V = 0$, pode-se chegar a uma expressão da condutividade quando um novo resistor horizontal é adicionado,

$$A_{L+1} = A_L (1 + HA_L)^{-1} \quad (43)$$

tornando-se $A_{L+1} \rightarrow A'$ e $A_L \rightarrow A$, e substituindo na eq. (43) tem-se:

$$A = A' (1 + HA_L)^{-1} \quad (44)$$

Colocando o elemento i,j na eq. (44), obtém-se:

$$\begin{aligned} \left[A' (1 + HA)^{-1} \right]_{ij} &= A_{ij} = \sum_{u=1}^N A'_{iu} (1 + HA)_{uj}^{-1} \\ &= A'_{ij} + \sum_{u=1}^N A'_{iu} (HA)_{uj} \rightarrow \\ &\rightarrow A_{ij} = A'_{ij} + \sum_{u=1}^N A'_{iu} (HA)_{uj} \end{aligned} \quad (45)$$

Entretanto, como foi introduzido um resistor horizontal R no sítio α , a matriz diagonal H é expressa da seguinte forma:

$$H_{um} = R \delta_{\alpha u} \delta_{\alpha m}$$

onde os índices do somatório u e m estão relacionados com a matriz, isto é, $u = m = \alpha$ quando uma resistência é colocada entre dois sítios ($ij = (iu).(uj)$), logo:

$$A_{i\alpha} = \sum_{u=1}^N \delta_{u\alpha} A_{iu}$$

e

$$A_{\alpha j} = \sum_{m=1}^N \delta_{\alpha m} A_{mj}$$

portanto,

$$\sum_{u=1}^N A'_{iu} \sum_{m=1}^N H_{um} A_{mj} = R A_{i\alpha} A_{\alpha j}$$

Deste modo, a eq. (45) pode ser reescrita como (NAGASHIMA, 2000):

$$A_{ij} = A'_{ij} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha j} \quad (46)$$

Fazendo, $j = \alpha$ e rearranjando a eq. (46), obtêm-se (NAGASHIMA, 2000):

$$\begin{aligned} A_{i\alpha} &= A'_{i\alpha} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha\alpha} \rightarrow A_{i\alpha} = A'_{i\alpha} (1 + RA_{\alpha\alpha}) \rightarrow \\ &\rightarrow A'_{i\alpha} = \frac{A_{i\alpha}}{(1 + RA_{\alpha\alpha})}. \end{aligned} \quad (47)$$

Agora substituindo (47) em (46), chega-se à expressão quando um resistor horizontal R é adicionado no sítio α , ou seja, quando a matriz A se transforma na nova matriz A' .

$$A_{ij} = A'_{ij} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha j} \leftrightarrow A'_{i\alpha} = \frac{A_{i\alpha}}{1 + RA_{\alpha\alpha}}$$

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{RA_{i\alpha} A_{\alpha j}}{1 + RA_{\alpha\alpha}}. \quad (48)$$

Similarmente, o mesmo procedimento é feito quando um resistor vertical R' é adicionado entre os sítios α e β . Fazendo $A_{L+1} \rightarrow A''$ e $A_L \rightarrow A'$ e $H = 0$ na eq. (40), a mesma pode ser reescrita como:

$$A'' = V + A' \quad (49)$$

agora, colocando os elementos ij na expressão acima, obtém-se:

$$A''_{ij} = V_{ij} + A'_{ij} \quad (50)$$

onde, V_{ij} é dado pela eq. (38),

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{j,i-1}.$$

Adicionando uma resistência vertical R' entre os sítios α e β (Figura 94), onde $\beta = \alpha - 1$, tem-se:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{R'} \delta_{i+1,\alpha} = \frac{1}{R'} \delta_{i,\beta} \quad (50)$$

e,

$$\frac{1}{V_{i-1}} = \frac{1}{R'} \delta_{i,\alpha} . \quad (51)$$

Substituindo (50) e (51) na eq. (38), encontra-se uma nova expressão para V_{ij} :

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} \left[\delta_{i,\beta} + \delta_{i,\alpha} \right] \delta_{i,j} - \delta_{i,\beta} \delta_{j,i+1} - \delta_{i,\alpha} \delta_{j,i-1} \quad (52)$$

rearranjando a equação acima, chega-se:

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,j})(\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}) \quad (53)$$

Agora substituindo a eq. (53) em (49), obtém-se a equação para A''_{ij} :

$$A''_{ij} = V_{ij} + A'_{ij} \leftrightarrow V_{ij} = \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,j})(\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j})$$

$$A''_{ij} = A'_{ij} + \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,j})(\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}) \quad (54)$$

Logo, a condutividade da tira de comprimento L e largura N é dado por:

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L(1,1)}{L} \quad (55)$$

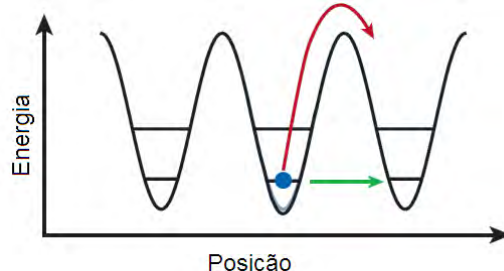
Para medidas da condutividade da tira, calcula-se a corrente que flui quando uma voltagem é aplicada entre a primeira e última linha da matriz A . $A_L(1,1)$ define a corrente quando uma unidade de voltagem é aplicada na primeira linha da matriz. Logo a eq. (55) fornece a condutividade quando $L \rightarrow \infty$.

APÊNDICE B - MECANISMO DE CONDUÇÃO EM MATERIAIS DESORDENADOS

O comportamento elétrico de materiais desordenados pode ser entendido a partir de um modelo de distribuição aleatória de barreiras livres proposta por Dyre (1988) que oferece um tratamento realista para a condução iônica e eletrônica. Este modelo é baseado em mecanismos de condução *hopping* e tunelamento assistido por fônon.

A condutividade por tunelamento ocorre quando elétrons possuem uma probabilidade de transpor uma barreira de potencial mesmo que a sua energia seja menor que a altura da barreira (Figura 95). Para ocorrer esse processo de condução a distância entre os estados localizados tem que ser menor que 10 nm (STRÜMLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999).

Figura 95: Diagrama de energia que demonstra o processo de condução *hopping* (em vermelho) e tunelamento (em verde) de um elétron com energia através da barreira de potencial.



Fonte: Yazdani (2001).

A condutividade por tunelamento é um processo que depende apenas de fatores como a altura e espessura das barreiras de potencial, podendo ser dependente ou independente da temperatura (SHENG; SICHEL; GITTLEMAN, 1978). A condutividade por tunelamento em função da temperatura é dada pela seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{(T + T_0)}\right), \quad (56)$$

onde T_0 e T_1 são constantes que dependem da altura e espessura da barreira de potencial e σ_0 é uma constante do material. Para baixas temperaturas e campo elétrico elevado, o tunelamento induzido pelo campo elétrico se torna importante e a resistividade tem um comportamento exponencial (SHENG; ABELES, 1972):

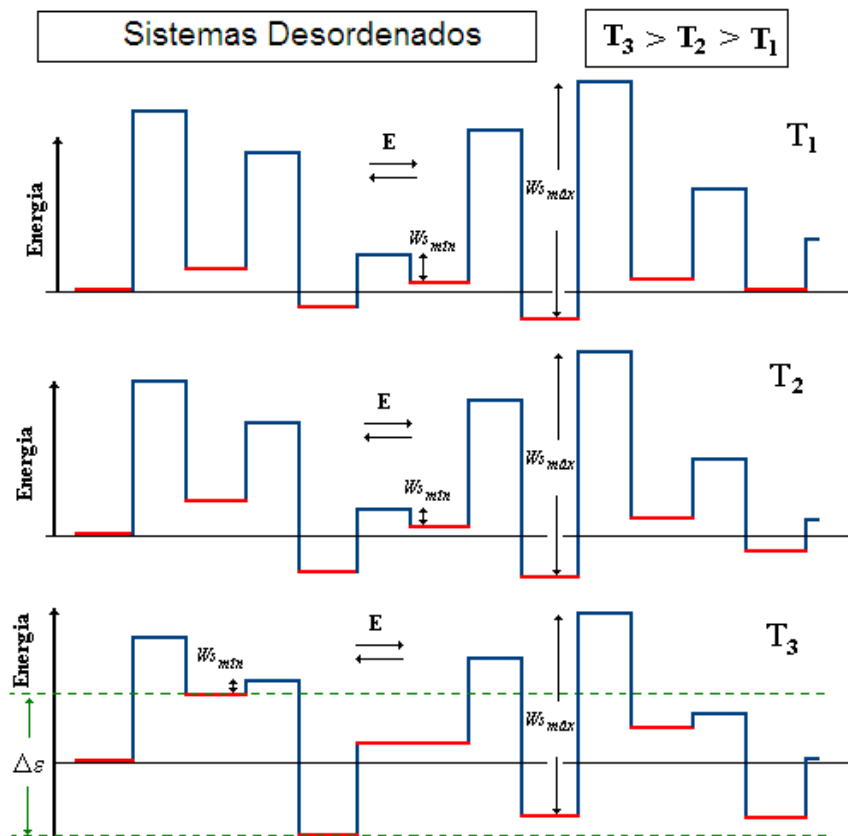
$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right), \quad (57)$$

onde E_0 , assim como T_0 está relacionado com o tamanho da barreira de potencial.

A condutividade por saltos (*hopping*) ocorre quando portadores de cargas saltam barreiras de potencial de um estado localizado para outro absorvendo ou emitindo fônons (MOTT, 1990; PRIGODIN; EPSTEIN, 2002). Fônons são ondas de vibração moleculares produzidos pelo deslocamento térmico dos átomos do material.

A Figura 96 apresenta três diagramas de distribuição de barreiras de potenciais W_S com uma pequena dispersão $\rho(W_S)$ e uma distribuição de níveis de energia $\rho(\Delta\varepsilon)$, para três temperaturas diferentes. A altura média das barreiras de potencial diminui à medida que a temperatura aumenta, enquanto que, $\Delta\varepsilon$ aumenta.

Figura 96: Diagrama de barreiras de potencial para três diferentes temperaturas, onde $T_1 < T_2 < T_3$.



Fonte: Nagashima (2000).

Diferentemente da condutividade por tunelamento, a condutividade por *hopping* é um mecanismo totalmente dependente da temperatura. Em baixas temperaturas, o número de portadores ativados termicamente diminui devido ao decréscimo na quantidade de fônons com

o decréscimo da temperatura. Para um portador de carga saltar de um estado localizado para outro, esse requer certa quantidade energia (SHENG, 1973). Segundo Mott, se a diferença de energia ΔE entre dois estados localizados for muito grande, a distância do salto entre dois estados ocorrerá somente entre estados vizinhos mais próximos, isto é, a condutividade será proporcional a kT (k constante de Boltzmann e T é temperatura) como mostra a eq. (58):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (58)$$

no qual ΔE é a variação da energia entre dois estados localizados mais próximos. Já para uma quantidade de energia menor, o portador de carga poderá saltar para estados localizados mais distantes.

Mott observou que à medida que a temperatura diminui, a energia de ativação E_C também decresce, ocasionando o aumento na distância do salto e favorecendo o salto entre estados localizados mais distantes no material. Sendo assim, a relação entre a temperatura e a condutividade é dada por:

$$\sigma = A \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\nu\right], \quad (59)$$

onde T_0 é uma constante do material (conhecida como temperatura característica de Mott) e A uma constante que está relacionada com a interação fônon-elétron (ou a condutividade em função da temperatura T). O expoente ν está relacionado com a condutividade em diferentes dimensões, isto é, para a condutividade: tridimensional $\nu = 1/4$, bidimensional $\nu = 1/3$ e unidimensional $\nu = 1/2$ (SHENG, 1973).

O mecanismo de condução em compósitos polímero/sólido condutor depende criticamente da fração do volume e também da geometria do material condutor introduzido no material (STRÜMLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999). Em baixas quantidades, a distância entre as partículas ou agregados é grande e a condutividade é limitada pela matriz polimérica (LIANG; YANG, 2007). No entanto, quando a quantidade do material condutor atinge o limiar de percolação, a condutividade aumenta abruptamente (STRÜMLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999). Em quantidades suficientemente grandes de material condutor, as partículas ou agregados tornam-se próximos o bastante para ligarem uns aos outros produzindo caminhos de condução por todo material (STAUFFER; AHARONY, 1994; STRÜMLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999).

Considerando que o compósito polimérico possui uma estrutura desordenada com morfologia bastante complexa, quatro aspectos básicos de condução podem ser levados em conta: (i) a condução na matriz polimérica, (ii) nas regiões condutoras, (iii) entre as regiões condutoras adjacentes e (iv) entre a matriz polimérica e as regiões condutoras (SEANOR, 1982; STRÜMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999).

Devido à estrutura desordenada desses materiais, o movimento de portadores de cargas é dificultado por barreiras de potencial existentes ao longo da sua trajetória. Essas barreiras podem ser associadas à dificuldade do portador de carga saltar de um estado localizado para o outro no interior da matriz polimérica, de transpor a interface entre a região isolante e a região condutora, de transpor as regiões isolantes entre dois agregados condutores, entre outros (SHENG; SICHEL; GITTLEMAN, 1978).

O conceito de *hopping* foi utilizado por Sheng (SHENG, 1973) para investigar o transporte de elétrons e buracos em metais granulados, quando portadores de cargas saltam de um grão condutor para um grão neutro. O modelo *hopping* também é aplicado em compósito polimérico condutor, no qual portadores de cargas podem saltar de grãos condutores para grãos condutores adjacentes, entre grãos condutores e moléculas, entre moléculas adjacentes etc (STRÜMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999).