

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – (UNESP)
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – (FEIS)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS – (PPGCM)
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA (DFQ)



Ricardo Hidalgo Santim

**Síntese e caracterização de blendas borracha natural/polianilina e
borracha natural/polipirrol obtidas por polimerização *in situ***

Ilha Solteira – SP
2015

RICARDO HIDALGO SANTIM

**Síntese e caracterização de blendas borracha natural/polianilina e
borracha natural/polipirrol obtidas por polimerização *in situ***

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia –
UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Professor Dr. José Antônio Malmonge

Ilha Solteira – SP
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S235s Santim, Ricardo Hidalgo.
Síntese e caracterização de blendas borracha natural/polianilina e borracha natural/polipirrol obtidas por polimerização *in situ* / Ricardo Hidalgo Santim. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
110 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada , 2015

Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Borracha natural. 2. Látex prevulcanizado. 3. Polianilina. 4. Polipirrol. 5. Blendas.



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

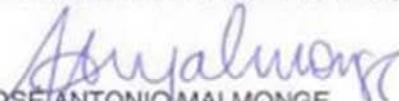
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e Caracterização de blendas Borracha natural/Polianilina e Borracha natural/Polipirrol obtido por polimerização in situ

AUTOR: RICARDO HIDALGO SANTIM

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

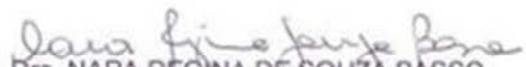
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


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


Profa. Dra. DARCY HIROE FUJII KANDA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. CRISTIANE REIS MARTINS
Departamento de Ciências Exatas e Da Terra / Universidade Federal de São Paulo - Unifesp


Profa. Dra. NARA REGINA DE SOUZA BASSO
Departamento de Química Pura / Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Data da realização: 15 de abril de 2015.

À memória de Adelino Santim, meu avô, que não teve a oportunidade de estudar, mas nos deixou um grande legado, que a escola da vida lhe ensinou: “estude para ir além... o seu sucesso será do tamanho do seu esforço... o conhecimento é algo que ninguém pode tirar de você.”

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida, oportunidade, fé, força, calma e todas as graças e bênçãos a mim concedidas.

A minha amada esposa Máira P. A. Santim, minha companheira, que sempre me incentivou, foi compreensiva em minhas ausências em casa e sempre esteve em oração por mim.

Pelos meus pais Sebastião Santim e Neusa H. B. Santim, minha irmã Jaqueline B. Santim, meu irmão Adalberto J. Santim e sua esposa Franciele G. Santim que me apoiaram sempre.

Agradeço ao apoio e orações do meu sogro Francisco A. Alves, minha sogra Marilena Ap. Peres Alves, meus cunhados(as) Rafael P. Alves, Aline Oliveira e Gisele P. Alves.

Ao professor José Antonio Malmonge que me concedeu essa oportunidade e acreditou no meu trabalho.

Aos professores: Luiz F. Malmonge, Walter Sakamoto, Darcy H. Kanda, Haroldo N. Nagashima, Hermes A. de Aquino, Edinilton M. Cavalcante, Márcia R. de Moura Aouada, Fauze A. Aouada e Rafael Zadorosny.

Aos amigos do GPol: Alex O. Sanches, Lincon Zadorosny, Gabriel Dias, Tiago Gimenes, Michael Jones da Silva, Cícero R. Cena, Leila, Willian Bastos que proporcionaram momentos agradáveis de discussões e amadurecimento científico.

Aos técnicos: Élton, Gilberto, Mário, Levi e Erlon.

Aos secretários: Thiago e Solange.

Aos amigos do Grupo de Partilha de Profissionais (GPP) de Ilha Solteira, especialmente a Dona Pierina, Diego, Daniel, Michael Jones, Leandro Costa e Família e Renan e Família.

Aos amigos do Grupo de Profissionais do Reino (GPR) de Montes Claros, especialmente, Jeanete, Leda, Willian, Denise, Ana Clara, Thiago, Mady, Felipe, Thaisa, Léo, Vanessa, Rachel, Gustavo, Douglas, Mariana, Douglinhas, Tatyana, Jhonny, Renata e Família.

Aos amigos do GOU Ângelus da Unesp e do GOU da UFMG.

As agências de financiamento CAPES, CNPQ e FAPEMIG que tornaram essa pesquisa possível.

Ao Instituto de Ciências Agrárias da UFMG que me concedeu o afastamento para concluir essa tese.

Em fim, a todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

“Eu me vejo naquilo que faço, não naquilo que penso.”
(Qual é a tua obra? – Mário Sergio Cortella)

RESUMO

Os polímeros geralmente são muito conhecidos por serem materiais leves, flexíveis e de fácil processamento. Cada vez mais a área tecnológica tem a demanda dessas propriedades associadas a condutividade elétrica ajustável. Nessa perspectiva, há trabalhos que se empenham em associar Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI) com matrizes de boa propriedade mecânica. Entre os PCI, o polipirrol (PPy) e a polianilina (PAni) têm se destacado devido à fácil síntese, alta estabilidade ambiental, alta condutividade (10^2 S/cm) e baixo custo dos monômeros. Uma das limitações nas aplicações tecnológica desses polímeros condutores está na sua pobre propriedade mecânica e baixa solubilidade. Uma das alternativas para contornar esses problemas é fazer a polimerização *in situ* dos polímeros condutores na presença de um polímero com boas propriedades mecânicas. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi preparar blendas de borracha natural (BN) com PAni e BN com PPy através da polimerização *in situ* da anilina e do pirrol, respectivamente, no látex de seringueira, natural e prevulcanizado. Foram estudadas as propriedades morfológicas, estruturais, elétricas, mecânicas e térmicas dessas amostras. As análises dos espectros de infravermelho e UV-Vis-NIR evidenciaram a síntese, em meio látex, da polianilina no estado sal de esmeraldina (dopada) e do polipirrol no estado dopado. As blendas apresentaram condutividade elétrica na faixa de 10^{-14} a 10^{-2} S/cm que variou em função da razão borracha/monômero. Na maioria dos casos, obteve-se maior condutividade elétrica quando utilizou-se o látex prevulcanizado. A tensão na ruptura aumentou com a diminuição da razão de BN/monômero para as blendas obtidas a partir de látex natural e também de látex prevulcanizado. Para a mesma condição de síntese, a tensão de ruptura foi superior para as blendas obtidas a partir do látex prevulcanizado. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ficou evidente em alguns casos, a ocorrência de encapsulamento das partículas de borracha natural prevulcanizada com a PAni e com o PPy.

Palavras-Chave: Polímeros Condutores Intrínsecos. Polianilina. Polipirrol. Borracha Natural. Látex prevulcanizado. Blendas. Polimerização *in situ*.

ABSTRACT

The polymers are generally known to be very lightweight materials, flexible and easy processing. Each year, more and more the technology area has the demand for these properties associated with adjustable electrical conductivity. From this perspective, there are studies that seek to associate intrinsically conducting polymers (ICP) with polymer matrices that has good mechanical property. Among those ICP, polypyrrole (PPy) and polyaniline (PAni) has received much attention due to easy of synthesis, high environmental stability, high conductivity (10^2 S/cm) and low cost of monomers. However, they have poor mechanical property and low solubility. An alternative to overcome these problems is to make *in situ* polymerization of the conductive polymer in the presence of another polymer that possesses good mechanical properties. In this way, the aim of this study was to obtain natural rubber (NR) composites with PAni and NR with PPY by *in situ* polymerization of aniline and pyrrole, respectively, in the natural and prevulcanized natural rubber latex. Morphological, structural, electrical, mechanical and thermal properties these samples were studied. Analysis of infrared and UV-Vis-NIR spectra showed the polyaniline and polypyrrole are in doped state. The electrical conductivity of the composites showed to be dependent on the ratio rubber/ monomer, staying in the range of 10^{-14} to 10^{-2} S/cm. In most cases, higher conductivity occurred when prevulcanized latex was used. The strain at break of the composites increases with decreasing rubber/monomer ratio. For the same synthesis conditions the strain at break was higher to the composites obtained from prevulcanized latex. In some polymerization condition it was evident the occurrence of encapsulation of prevulcanized rubber particles with the conducting polymers mainly to low rubber/monomer ratio.

Keywords: Intrinsically Conducting Polymers. Polyaniline. Polypyrrole. Natural rubber. Prevlcanized latex. Composite. Polymerization *in situ*.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de partículas de borracha, (A) modelo mais conhecido e (B) modelo proposto considerando a ligação entre os grupos terminais com as proteínas e fosfolipídios.....	19
Figura 2: Estrutura dos fosfolipídios mais encontrados no látex de BN, (A) α -fosfatidilcolina e (B) fosfatidiletanolamina, onde R e R' são longas cadeias alquilas.....	19
Figura 3: Panorama mundial da produção e consumo de borracha natural.	21
Figura 4: Relação entre produção, importação e consumo de borracha natural no Brasil nas duas últimas décadas.....	22
Figura 5: Perspectiva da produção e do consumo de borracha natural no Brasil até 2020.....	22
Figura 6: Estrutura química da molécula de borracha natural.....	23
Figura 7: Esquema do emaranhamento para borracha natural (BN) não-vulcanizada (esquerda) e vulcanizada (direita).....	24
Figura 8: Mecanismo proposto de prevulcanização de látex.	26
Figura 9: Possíveis aplicações de polímeros condutores.	28
Figura 10: Configuração da ligação dupla carbono-carbono.	29
Figura 11: Esquema da formação das ligações π e σ , através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2	29
Figura 12: Diagrama de orbitais moleculares ligantes e antiligantes de uma ligação dupla entre carbonos.	30
Figura 13: Formação de bandas de energia em PCI a partir da combinação dos orbitais moleculares (OM) π e σ , devido às interações intramoleculares das cadeias poliméricas.	31
Figura 14: Esquema para exemplificar a formação de um pólaron na estrutura polimérica: (A) oxidação; (B) defeito carregado; (C) pólaron e (D) mobilidade do pólaron.....	32
Figura 15: Estrutura de bandas da cadeia de um polímero condutor elétrico: (a) estado pólaron, (b) estado bipólaron e (c) banda bipolarônica.	33
Figura 16: Fórmula geral da estrutura básica da PANi.....	34
Figura 17: Os três estados de oxidação da PANi: (a) base leucoesmeraldina (LEB), (b) base pernigranilina (PEB) e (c) base esmeraldina (EB).	34

Figura 18: Fórmula química do DBSA.	35
Figura 19: Formação da PAni no estado dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA): (a) base esmeraldina (EB), (b) PAni dopada com DBSA e (c) camadas organizadas de PAni dopada com DBSA. B = Anéis Benzenóides e Q = Anéis Quinóides.	35
Figura 20: Espectro de UV-Vis da polianilina na forma base esmeraldina (EB) e sal esmeraldina (ES).....	36
Figura 21: Aumento de publicações que envolvam a PAni nas pesquisas desenvolvidas nos últimos 5 anos.....	37
Figura 22: Estrutura heterogênea da PAni: cristalina (ordenada) amorfa (desordenada).	39
Figura 23: Espectroscopia de UV-Vis de amostras de PAni dopada.....	40
Figura 24: Escala de condutividade elétrica de materiais que vão de isolantes a supercondutores.....	42
Figura 25: Aumento de publicações que envolvam o PPy nas pesquisas desenvolvidas nos últimos 5 anos.....	42
Figura 26: Estrutura aromática do polipirrol.	43
Figura 27: Estruturas para o polipirrol: (a) polímero neutro na forma aromática; (b) pólarons e (c) bipólarons nas formas quinóides.	43
Figura 28: Estrutura química do dodecil sulfato de sódio (SDS).	46
Figura 29: Polimerização do PPy pelo processo químico em microemulsão com micelas esféricas.....	46
Figura 30: Clones RRIM 600 da plantação de seringueira (<i>Hevea brasiliensis</i>) da Fazenda experimental da Unesp (esquerda) e coleta do látex da seringueira (direita).....	51
Figura 31: (A) Aparato experimental para prevulcanização do látex: sistema convencional (70 °C – 2 h) e (B) sistema de agitação mecânica do látex antes e após prevulcanização.....	54
Figura 32: Aparato experimental para destilação de anilina e pirrol.	55
Figura 33: Etapas da síntese química da PAni.	55
Figura 34: Etapas da síntese química do PPy em microemulsão.	57
Figura 35: Mudança de coloração da solução imediatamente após adicionar o oxidante APS na blenda BNPVAn8.....	58

Figura 36: Etapas da síntese das blendas (A) BNAn e BNPVAn e (B) BNPpy e BNPVpy	59
Figura 37: (A) Processo de agitação na síntese das blendas e (B) blenda obtida após a secagem.	60
Figura 38: Mudança de coloração da solução imediatamente após adicionar o oxidante APS na blenda BNPpy8.	61
Figura 39: Pastilha de PPy feita na prensa para medidas de condutividade elétrica.	62
Figura 40: Prensa hidráulica MA 098 da MARCONI utilizada para fazer as pastilhas de PANi e PPy e filmes das blendas.	62
Figura 41: Blenda BNPVpy12 antes (esquerda) e depois (direita) da prensagem.	63
Figura 42: Circuito com um resistor R composto por um fio de comprimento L e área de seção transversal de área A.	67
Figura 43: Foto de cinco corpos de provas da blenda BNPVpy12 com as respectivas espessuras em milímetros.....	67
Figura 44: Imagens de MEV dos polímeros condutores (A) PANi e (B) PPy (C) Imagem ampliada do PPy.	69
Figura 45: Imagens de MEV das fraturas dos filmes (A) BN e (B) BNPV e das blendas (C) BNAn4, (D) BNPVAn4, (E) BNAn8, (F) BNPVAn8, (G) BNAn12 (H) BNPVAn12.	71
Figura 46: Imagens de MEV da fratura das blendas (A) BNPpy4, (B) BNPVpy4, (C) BNPpy8, (D) BNPVpy8 (E) BNPpy12 e (F) BNPVpy12.	72
Figura 47: Espectros de FTIR dos filmes de BN e BNPV.	74
Figura 48: Espectros de FTIR das blendas de BNAn, da PANi e do filme de BN.	75
Figura 49: Espectros de FTIR das blendas de BNPVAn, da PANi e do filme de BNPV.	76
Figura 50: Espectros de FTIR das blendas de BNPpy, da PPy e do filme de BN.	78
Figura 51: Espectros de FTIR das blendas de BNPVpy, da PPy e do filme de BNPV.	79
Figura 52: Espectro no UV-Vis-NIR (A) da PANi; e das blendas (B) BNAn4; (C) BNPVAn4 e (D) BNPVAn8	81
Figura 53: Espectro no UV-Vis-NIR (A) do polipirrol e (B) da blenda BNPpy4.	82
Figura 54: Condutividade elétrica das blendas de borracha natural e prevulcanizada com polianilina, (BNAn e BNPVAn).	84

Figura 55: Condutividade elétrica das blendas de borracha natural e prevulcanizada com polipirrol (BNPy e BNPVPy).....	85
Figura 56: Comparação da condutividade elétrica das blendas: BNAn, BNPy, BNPVAn e BNPVPy.....	86
Figura 57: Curvas representativas de tensão-deformação dos filmes de BN e BNPV.....	88
Figura 58: Comportamento da Tensão (MPa) e da Deformação (%) no momento da ruptura em função da razão das blendas (A) BNAn e (B) BNPVAn.	89
Figura 59: Comportamento da Tensão (MPa) e da Deformação (%) no momento da ruptura em função da razão das blendas (A) BNPy e (B) BNPVPy.....	90
Figura 60: Comportamento do Módulo elástico a 100% de deformação em função da Razão borracha/monômero.....	91
Figura 61: Termograma de DSC das blendas: (A) BNAn e BNPVAn; (B) BNPy e BNPVPy.	92
Figura 62: Curvas de TG das blendas (A) BNAn e (C) BNPVAn. Curvas de DTG das blendas (B) BNAn e (D) BNPVAn.	94
Figura 63: Curvas de TG das blendas (A) BNPy e (C) BNPVPy. Curvas de DTG das blendas (B) BNPy e (D) BNPVPy.....	96
Figura 64: Comportamento do resíduo a 550 °C em função da razão das blendas.	97

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição média do Látex recém-coletado.....	20
Tabela 2: A estrutura, condutividade, estabilidade e processabilidade de alguns PCI dopados.	27
Tabela 3: Propriedades das amostras de PAni dopadas com diferentes dopantes.....	40
Tabela 4: Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas.....	52
Tabela 5: Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas.	52
Tabela 6: Dispersão de ZDEC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas.	53
Tabela 7: Formulação utilizada para prevulcanizar o látex proveniente de seringueira.....	53
Tabela 8: Blendas obtidas e suas respectivas razões (m/m) borracha natural e monômeros...	61
Tabela 9: Porcentagem dos sólidos totais do látex antes e depois da prevulcanização.	61
Tabela 10: Principais bandas de absorção de FTIR da PAni, da BN e das blendas BNAn.	75
Tabela 11: Principais bandas de absorção de FTIR da PAni, da BNPV e das blendas BNPVAn.	77
Tabela 12: Principais bandas de absorção de FTIR da BN, do PPy e das blendas BNPpy.	78
Tabela 13: Principais bandas de absorção de FTIR da BNPV, do PPy e das blendas BNPVpy.	80
Tabela 14: Resumo da condutividade elétrica das blendas obtidas.	83
Tabela 15: Valores da tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r) e o módulo de força a 100% de deformação obtido dos ensaios de tensão-deformação.	87
Tabela 16: Valor da temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas.	92
Tabela 17: Resumo dos processos de decomposição dos filmes e das blendas BNAn e BNPVAn.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

An	Anilina
APS	Persulfato de Amônia
BN	Borracha Natural
BNAn	Blenda de borracha natural com polianilina a partir da razão BN/An
BNPV	Borracha natural Prevulcanizada
BNPVAn	Blenda de borracha natural prevulcanizada com polianilina a partir da razão BNPV/An
BNPVPy	Blenda de borracha natural prevulcanizada com polipirrol a partir da razão BNPV/Py
BNPy	Blenda de borracha natural com polipirrol a partir da razão BN/Py
CV	Sistema convencional de vulcanização
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico
DRC	<i>Dry rubber content</i> (conteúdo de borracha seca)
HCl	Ácido clorídrico
LA	Ácido láurico
LN	Látex Natural
LPV	Látex Prevulcanizado
ME	Microemulsão
PAni	Polianilina
PCI	Polímeros Condutores Intrínsecos
PPy	Polipirrol
PTSA	Ácido p-tolueno sulfônico
Py	Pirrol
SDS	Dodecil sulfato de sódio
ZDEC	dietilditiocarbamato de zinco
ZnO	óxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 O LÁTEX	18
2.2 BORRACHA NATURAL E SUA PRODUÇÃO	21
2.3 PREVULCANIZAÇÃO DO LÁTEX.....	24
2.4 POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS (PCI) E SUAS PERSPECTIVAS.....	27
2.5 ESTRUTURA DOS PCI E O MODELO DE BANDAS	29
2.6 PÓLARONS E BIPÓLARONS	32
2.7 A POLIANILIA (PANI).....	34
2.8 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA PANI	38
2.9 O POLIPIRROL (PPY).....	41
2.10 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO PPY	45
2.11 BLENDS POLIMÉRICAS E SUA IMPORTÂNCIA	48
3. OBJETIVO GERAL.....	50
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
4. MATERIAL E MÉTODO	51
4.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS	51
4.2 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	51
4.3 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE BORRACHA SECA NO LÁTEX (DRC)...	52
4.4 PREVULCANIZAÇÃO.....	52
4.5 DESTILAÇÃO DOS MONÔMEROS ANILINA E PIRROL.....	54
4.6 SÍNTESE DA POLIANILINA	55
4.7 SÍNTESE DO POLIPIRROL.....	56
4.8 OBTENÇÃO DAS BLENDS	57
4.9 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS NA FORMA DE FILME	62
4.10 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	64
4.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
4.10.2 Espectroscopia de infravermelho (<i>FTIR-ATR Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance</i>)	64
4.10.3 Espectroscopia no ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR)	65
4.10.4 Condutividade Elétrica pelo método de duas pontas	66
4.10.5 Ensaios de Tração.....	67
4.10.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
4.10.7 Medidas Termogravimétricas.....	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1 ESTUDO DA MORFOLOGIA	69
5.2 ANÁLISE ESTRUTURAL	74

5.3 ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	83
5.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	87
5.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO.....	92
6. CONCLUSÕES.....	98
7. REFERÊNCIAS.....	100

1. INTRODUÇÃO

A importância do estudo e desenvolvimento de materiais foi fortemente motivada pelas necessidades sentidas pelo homem no seu dia a dia. O homem começou a dominar técnicas para a utilização dos materiais encontrados na natureza como borrachas, cerâmicas e metais e assim, evoluiu no sentido de produzir materiais sintéticos, como por exemplo, os polímeros. Constituídos por unidades químicas repetitivas chamadas meros, os polímeros são muito conhecidos por suas características físicas e estruturais: leves, flexíveis e isolantes.^{1, 2} Um avanço importante nessa área foi o desenvolvimento de blendas e compósitos poliméricos. No que se refere a condutividade elétrica, foram desenvolvidos os compósitos condutores extrínsecos, dado pela adição de carga condutora a matrizes isolantes.^{3, 4} O desenvolvimento de polímeros condutores intrínsecos teve início na década de 70, quando o poliacetileno submetido a vapores de iodos apresentou uma condutividade elétrica da ordem de até 10^5 S/cm. Os estudos desse polímero renderam o prêmio Nobel de Química no ano de 2000 para os pesquisadores Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa. Essa descoberta foi um avanço importante para se obter e entender os vários polímeros condutores atuais.^{3, 5}

Nos últimos anos, o desenvolvimento de polímeros condutores tem sido muito promissor no ramo tecnológico, inclusive na proteção de equipamentos eletrônicos a interferência eletromagnética, principalmente na região de microondas, sensores etc.^{6, 7, 8} Dentre os polímeros condutores intrínsecos, a polianilina (PAni) e o polipirrol (PPy) se destacam, principalmente pela alta estabilidade química, baixo custo dos monômeros e por apresentarem valores de condutividade elétrica variável, de 10^{-10} a 10^3 S/cm, que pode ser controlada pela rota de síntese e/ou dopagem.⁹ O PPy, por exemplo, faz parte dos avançados instrumentais utilizados na engenharia biomédica como sensores em exames de glicose, colesterol, L-lactato, uréia e hibridização de DNA.¹⁰ Uma das limitações nas aplicações tecnológicas dos polímeros condutores está na sua pobre propriedade mecânica e baixa solubilidade. Uma maneira de contornar esses problemas é através da mistura desses polímeros com outros que apresentem boas propriedades mecânicas, obtendo assim as conhecidas blendas condutoras. Existem alguns métodos de se obter blendas, tais como, eletroquímico, por solução (*casting*), polimerização do monômero dentro da matriz polimérica (polimerização *in situ*) entre outros. Por *casting* resulta em filmes finos tendo em vista a baixa solubilidade desses polímeros. A polimerização *in situ* é um método bastante

eficiente que contorna o problema de baixa solubilidade e também permite obter-se uma grande quantidade de material, que depois pode ser processado.

Dentre os polímeros que possuem boa propriedade mecânica e estabilidade química, encontra-se a borracha natural (BN) extraída da seringueira (*Hevea brasiliensis*). Composta pela estrutura poli(*cis*-1,4-isopreno), a BN é um elastômero que se destaca por apresentar boa flexibilidade, elasticidade, resistência à corrosão e à abrasão, impermeabilidade e por ser um produto natural. Todas essas características permitem várias aplicações que se fazem indispensáveis no cotidiano como luvas, material cirúrgico, preservativos, pneus, adesivos, pisos, revestimentos e impermeabilização de tecidos e materiais elétricos etc.^{11, 12} Quando a aplicação tecnológica demanda boas propriedades mecânicas e ao mesmo tempo moldes complexos, a prevulcanização do látex é uma alternativa. Esse método promove a reticulação das partículas de borracha e ao mesmo tempo, mantém a dispersão do látex em solução, podendo assim obter peças complexas e resistentes.

Assim, uma solução possível na perspectiva de desenvolver materiais poliméricos condutores flexíveis, é associar as vantagens da borracha natural com as propriedades elétricas da polianilina¹³ ou do polipirrol¹⁴, a fim de favorecer o avanço tecnológico principalmente na área de sensores, dissipadores eletrostáticos entre outros.^{15, 16, 17} Diante dessa perspectiva, nesse trabalho obteve-se blendas de borracha natural com polianilina e borracha natural com polipirrol, por meio da polimerização *in situ* da anilina ou do pirrol em solução de látex antes e depois da prevulcanização. Utilizar a borracha natural como matriz foi motivada por ser elastomérica e apresentar boas propriedades mecânicas, e por ser um produto natural de origem renovável. As blendas obtidas foram caracterizadas segundo as propriedades morfológicas, estruturais, elétricas, mecânicas e térmicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O LÁTEX

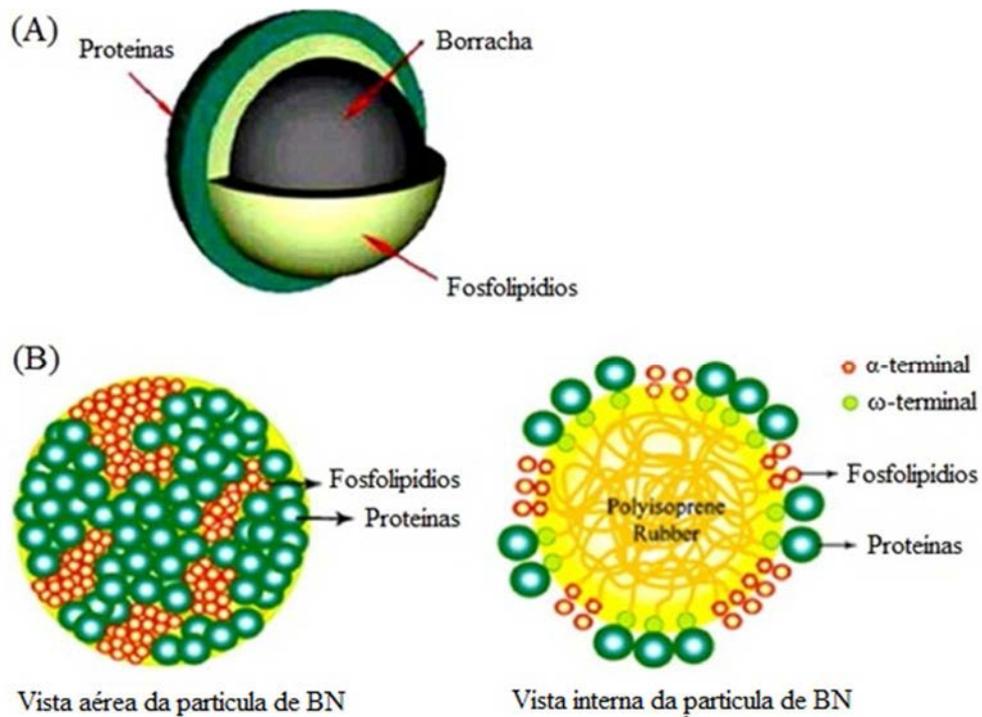
Existem mais de 2500 espécies de plantas que produzem látex. Dentre essas, a *Hevea brasiliensis*, também conhecida como seringueira, destaca-se por ser a principal fonte comercial devido à excelente qualidade, à alta produtividade e à quantidade de borracha natural, que a torna responsável por quase toda produção mundial.¹⁸ O látex provém de minúsculos vasos no córtex interno da casca da árvore, logo abaixo do córtex externo. A coleta do látex é feita por um processo chamado sangria (*tapping*). Neste processo, uma faca específica é usada para arrancar fatias da superfície da casca a uma profundidade de cerca de 1,0 mm do câmbio vascular da planta, camada depois do Floema. No caso da *Hevea*, o látex é uma solução coloidal polidispersa, na qual partículas negativamente carregadas de vários tamanhos estão dispersas em um meio aquoso. A borracha se encontra nas partículas de borracha citoplasmáticas. Após a coleta, o látex pode coagular espontaneamente ou com o auxílio de coagulantes como soluções ácidas. Porém, para armazenar o látex em solução deve-se adicionar solução básica para elevar o pH e assim evitar a coagulação.¹⁹

O modelo mais conhecido dessas partículas de borracha está ilustrado na Figura 1 (A), dado por uma camada interna de fosfolipídios e outra externa de proteínas, que determina a carga elétrica negativa da partícula. Seu diâmetro varia de 5 a 3000 nm, sendo que para maioria delas se encontram na faixa de 1000 nm.^{18, 20, 21} No látex são encontrados cerca de 3-5% m/v de substâncias “não borracha” tais como: aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucleicos, lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos etc. A maioria destas substâncias é extraída por centrifugação a alta velocidade, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero.^{22, 23} Na Figura 1 (B) é proposto um novo modelo que considera os grupos terminais α e ω ligados com os fosfolipídios e proteínas, respectivamente.²¹

Os grupos α são constituídos por unidades mono ou difosfato, ligados a fosfolipídios que são principalmente os α -fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina, em destaque na Figura 2 (A) e (B) respectivamente, que atuam como protetor na estabilização do terminal fosfato.²¹ O grupo ω é constituído de um dimetilalil modificado e ligado a grupos funcionais que interagem com as proteínas formando ligações cruzadas resultantes de ligações de hidrogênio.^{24, 25} As partículas de borracha também estão associadas com outros grupos químicos como

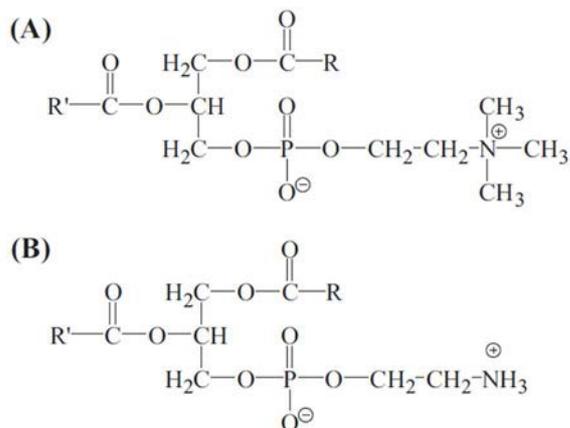
triglicerídeos, esteróis e outros lipídios integradas aos fosfolipídios, α -fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina.²⁵ A molécula de borracha natural é composta por um terminal- ω , duas unidades trans-1,4-isopreno, cerca de 1000 a 3000 unidades *cis*-1,4-isopreno e a cadeia termina com um terminal- α .^{26, 27, 28}

Figura 1: Esquema de partículas de borracha, (A) modelo mais conhecido e (B) modelo proposto considerando a ligação entre os grupos terminais com as proteínas e fosfolipídios.



Fonte: Adaptado de NAWAMAWAT (2011).²¹

Figura 2: Estrutura dos fosfolipídios mais encontrados no látex de BN, (A) α -fosfatidilcolina e (B) fosfatidiletanolamina, onde R e R' são longas cadeias alquílicas.



Fonte: NAWAMAWAT (2011).²¹

No caso do látex de seringueira, o teor de borracha seca geralmente se encontra em torno de 25 a 45%, o que depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo etc.

^{12, 29} O maior constituinte do látex é a água, variando entre 49 a 71% m/v, como resume a Tabela 1. Os demais são substâncias solúveis chamadas de não-borracha que são os aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucleicos, carboidratos, ácidos graxos etc.

Tabela 1: Composição média do Látex recém-coletado.

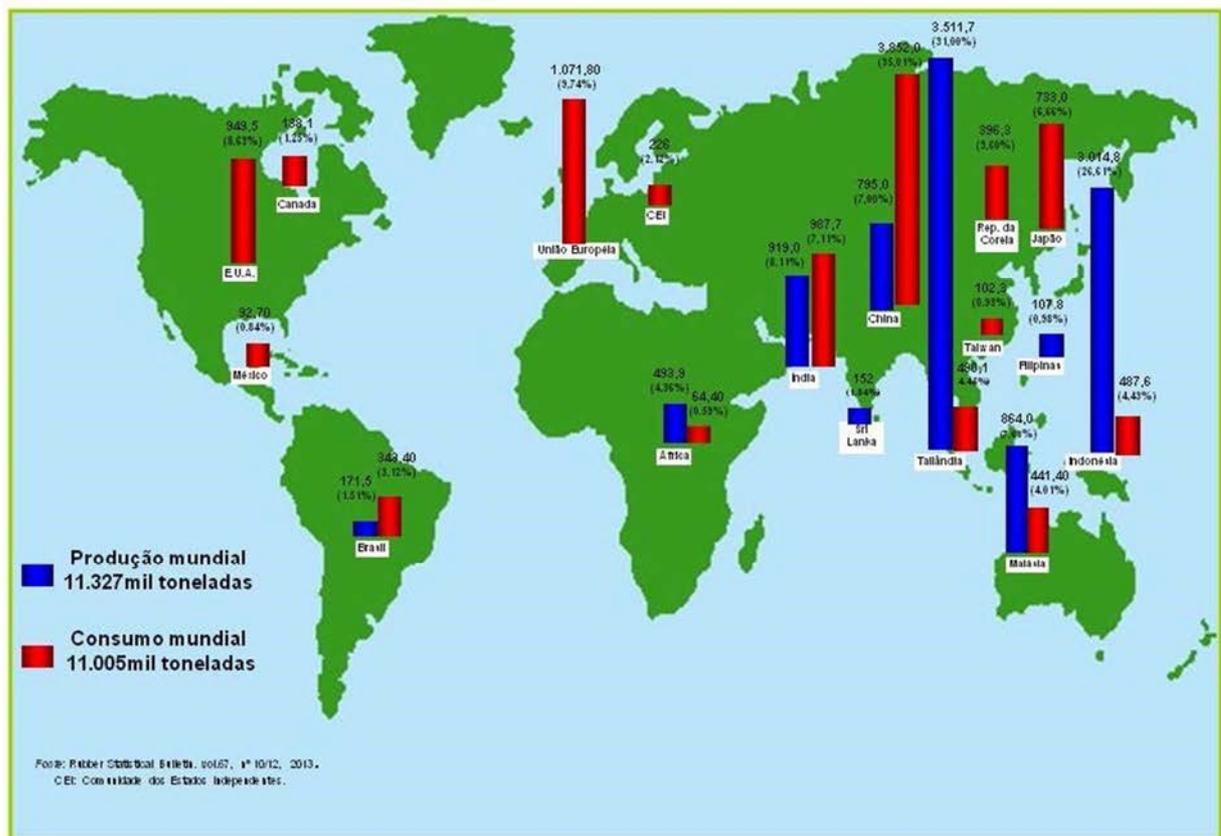
Constituinte	Proporção/%em massa no látex
Borracha	25-45
Proteína	1-1,8
Carboidratos	1-2
Lipídios neutros	0,4-1,1
Lipídios polares	0,5-0,6
Inorgânicos	0,4-0,6
Aminoácidos, amins etc.	0,4
Água	49-71

Fonte: RIPPEL (2005).¹²

2.2 BORRACHA NATURAL E SUA PRODUÇÃO

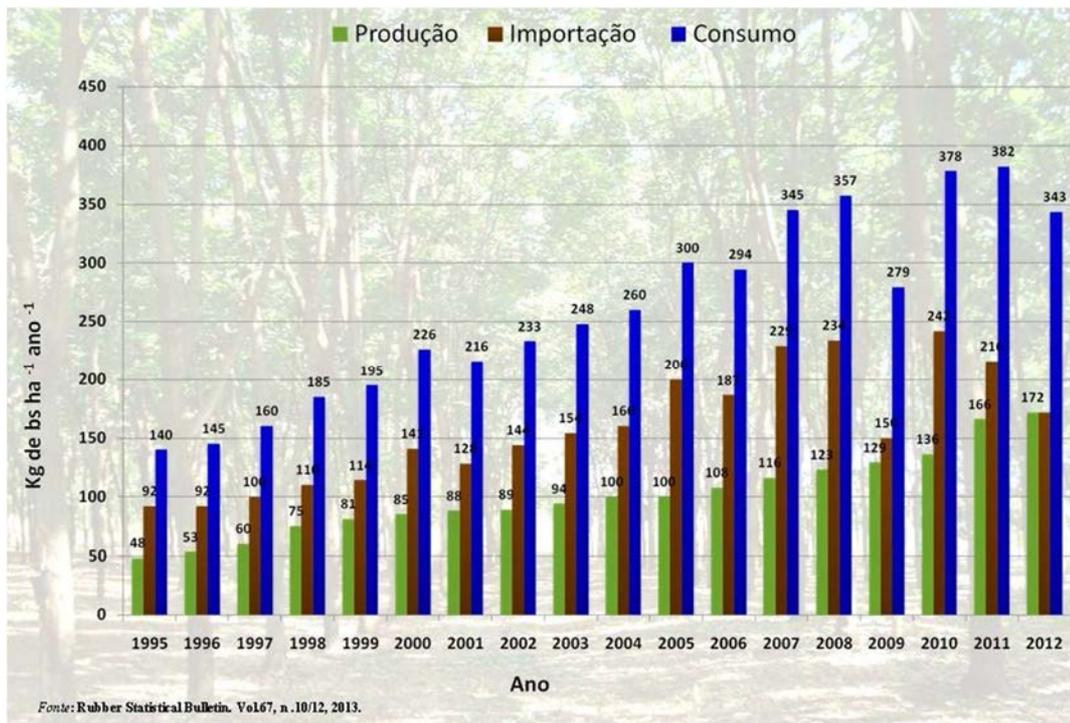
A Borracha Natural (BN) é um produto de interesse mundial e seu consumo está crescendo ano após ano e para tanto, os países como Tailândia, Malásia, Indonésia, Índia e China suprem grande parte dessa demanda, como indicado na Figura 3. Esses dados são referentes a principal fonte de BN, o látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*), responsável por 99% da produção mundial.³⁰ Pode-se verificar também, por esses dados que o Brasil apresenta um déficit na produção de borracha natural, de onde entende-se que, atualmente tem necessidade de importar boa parte do que é consumido, apesar do aumento do cultivo de seringueira *Hevea brasiliensis* nos últimos anos ter permitido uma redução na importação de BN desde o ano de 2011, como é possível observar na Figura 4.

Figura 3: Panorama mundial da produção e consumo de borracha natural.



Fonte: Instituto Agrônomo de Campinas (2014).³⁰

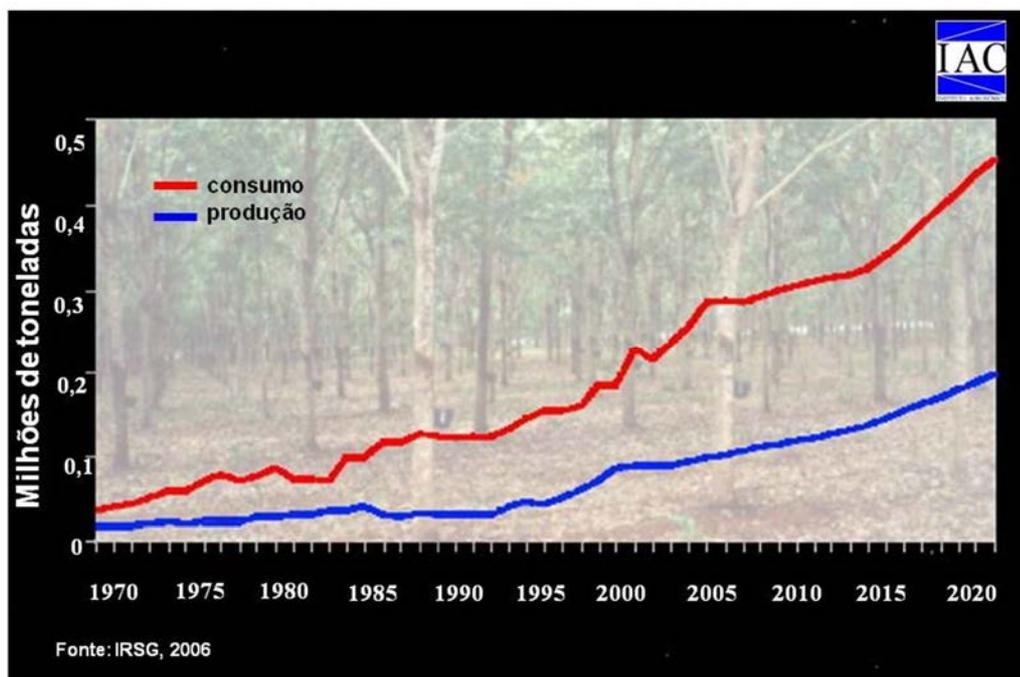
Figura 4: Relação entre produção, importação e consumo de borracha natural no Brasil nas duas últimas décadas.



Fonte: Instituto Agrônomo de Campinas (2014).³⁰

Ainda assim, de acordo com o gráfico da Figura 5, a perspectiva é que após 2015, haverá outro aumento do consumo no Brasil de BN em função de novas tecnologias desenvolvidas a partir da borracha e que a produção não irá acompanhar.

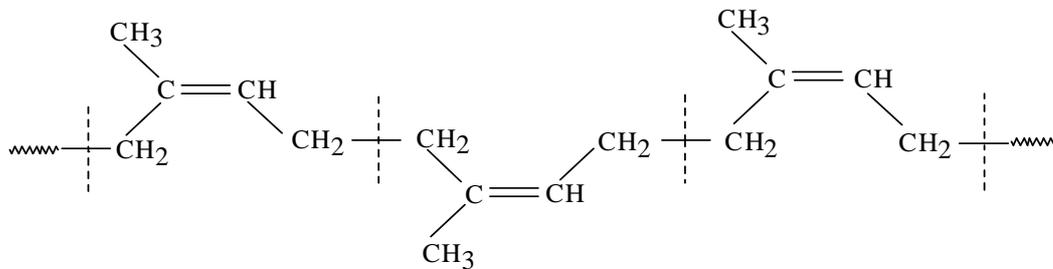
Figura 5: Perspectiva da produção e do consumo de borracha natural no Brasil até 2020.



Fonte: Instituto Agrônomo de Campinas (2014).³⁰

A BN extraída do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) é um polímero linear, composto essencialmente de poli(*cis*-1,4-isopreno), com configuração do tipo cabeça-cauda de alta massa molecular é um hidrocarboneto insaturado de fórmula $(C_5H_8)_n$, com n de até 3000, Figura 6.³¹

Figura 6: Estrutura química da molécula de borracha natural.



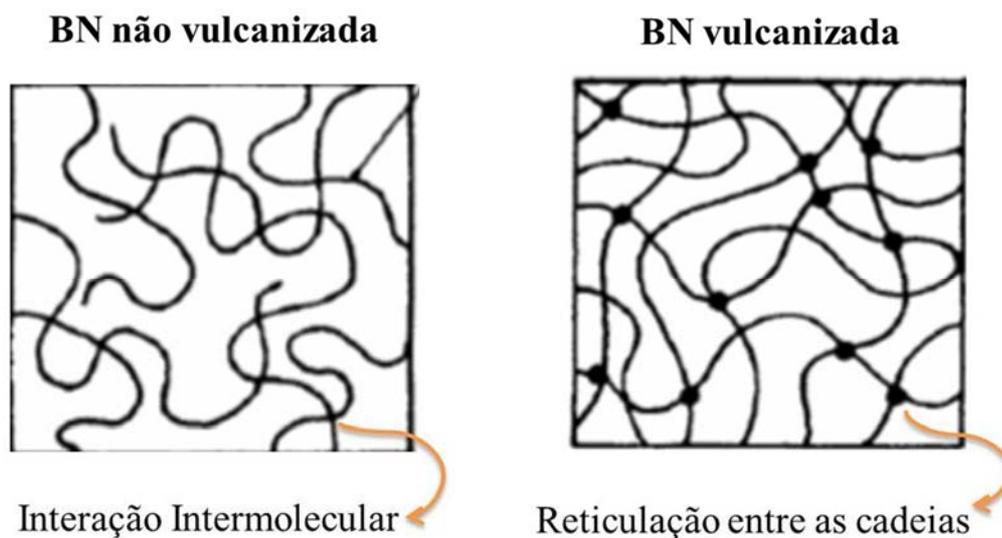
Fonte: TANAKA (1991).³¹

A elevada massa molecular e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de $-64\text{ }^\circ\text{C}$ confere alta flexibilidade às cadeias na temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Quanto a condutividade, ela é considerada um bom isolante elétrico, com valores em torno de 10^{-15} S/cm ¹³. Por ser um produto natural, favorece a biocompatibilidade com animais e seres humanos. A alta aderência com metais e outros materiais favorece a interação para revestimentos de superfícies como, por exemplo, pisos, adesivos e proteção anti-impacto.²⁰ A resistência a tração e altas deformações podem ser conseguidas ao trabalhar com a vulcanização das cadeias.^{32, 33} Por isso, a borracha natural é muito utilizada na indústria pneumática, automobilística, construção civil, medicina etc. Existem estudos da BN como biomaterial em procedimentos médicos, ou seja, a fim de ser colocada em contato ou até mesmo dentro do corpo humano visando a regeneração de pele e em angiogênese (mecanismo de crescimento de novos vasos sanguíneos a partir dos já existentes).³⁴ Essas e outras aplicações são possíveis devido a propriedades específicas da BN.

2.3 PREVULCANIZAÇÃO DO LÁTEX

A borracha natural crua é pegajosa à temperatura ambiente e sofre degradação quando submetida a variações climáticas abruptas. Esses fatores exigem tratamentos prévios para viabilizar muitas das aplicações. Nesse sentido, utiliza-se o procedimento de vulcanização e inserção de aditivos. A vulcanização é o processo de formação de ligações químicas cruzadas entre as cadeias poliméricas da borracha, formando uma rede tridimensional de ligações covalentes, intermoleculares e intramoleculares.^{11, 35} Na Figura 7 é apresentado um esquema representativo do emaranhamento da borracha natural não vulcanizada (a esquerda) e um outro para a borracha vulcanizada (a direita), em que os pontos escuros representam a reticulação entre as cadeias de borracha após a vulcanização.²⁴

Figura 7: Esquema do emaranhamento para borracha natural (BN) não-vulcanizada (esquerda) e vulcanizada (direita).



Fonte: Adaptado de CARDOSO (2010).³⁶

Os avanços de pesquisas relacionadas à vulcanização de borracha permitiram chegar a três principais sistemas de vulcanização que essencialmente controlam a natureza das ligações cruzadas com a relação entre as quantidades de enxofre e de acelerador: Sistema Eficiente (EV), Sistema Semi-Eficiente (SEV) e Sistema Convencional (CV).^{37, 38}

O sistema EV, utiliza alta quantidade de acelerador (2,0 a 6,0 phr) e relativamente baixa quantidade de enxofre (0,3 a 1,0 phr). Esse sistema induz principalmente a formação de ligações mono e dissulfídicas que aumentam a resistência ao envelhecimento térmico e reduz o tempo de vulcanização. No sistema SEV utiliza-se um teor de enxofre entre 1,0 e 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 e 2,5phr. Este sistema apresenta maior numero de ligações mono e dissulfídicas do que ligações polissulfídicas, mas diferentemente do sistema EV, as ligações

polissulfídicas são mais elevadas. Nesse trabalho foi empregado o sistema CV, pois utiliza menor teor de acelerador (0,5 a 1,0 phr) e maiores teores de enxofre (2,0 a 3,5 phr).^{37, 38, 39} A vantagem deste sistema é que ocorre uma melhora principalmente nas propriedades mecânicas, ocasionada pela maior densidade de ligações cruzadas do vulcanizado devido à maior quantidade de enxofre empregada.⁴⁰

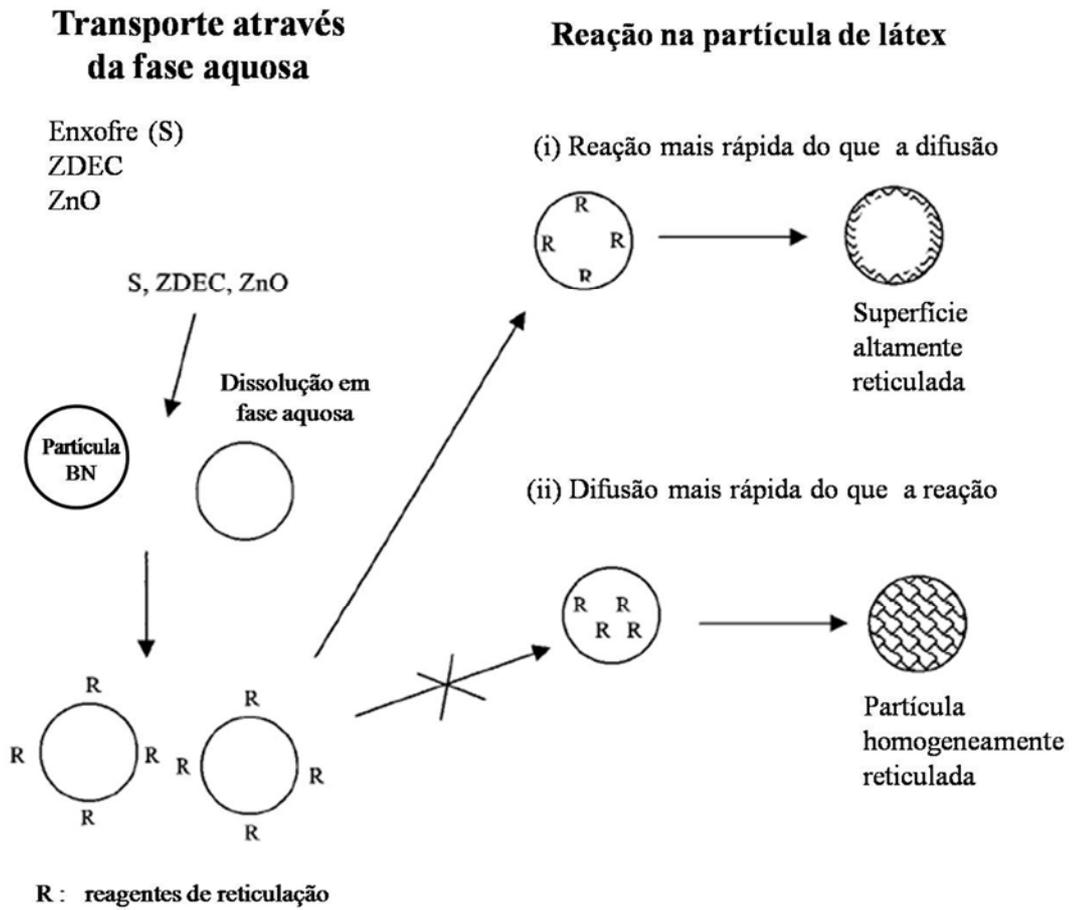
A prevulcanização é um sistema utilizado industrialmente, que consiste de uma solução de látex, em que as partículas de borracha são quimicamente reticuladas de modo que, após a secagem do látex, um filme vulcanizado é obtido sem mais aquecimento.⁴¹ Este processo é empregado na fabricação de chupetas, luvas, bexigas, preservativos, adesivos, espumas e tecidos. A prevulcanização apresenta algumas vantagens quando se trata de certas particularidades como: as características iniciais do látex permanecerem inalteradas, por exemplo, o estado de dispersão que facilita a produção dos produtos descritos acima; e ainda, o baixo custo de energia devido o processo ocorrer em baixas temperaturas, 20 °C a 90 °C, quando comparado com a vulcanização, entre 140 e 230 °C, que influencia diretamente no grau de reticulação das cadeias de borracha.^{39, 42}

O processo de formação das ligações cruzadas durante a prevulcanização ocorre dentro das partículas de borracha que estão dispersas na solução de látex. Estudos iniciais sugeriam que a prevulcanização ocorria devido o contato direto entre os agentes de vulcanização e as partículas de borracha, considerando que os agentes de vulcanização utilizados como o enxofre, o óxido de zinco e o dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) são todos insolúveis em água. No entanto com a evolução dos estudos, observou-se que o enxofre e o ZDEC reagem inicialmente na fase aquosa para formar, assim como no processo da vulcanização, intermediários reativos antes de serem transportadas para as superfícies das partículas de borracha através de difusão, sendo desta maneira, o início da formação das ligações cruzadas.⁴³ Em 1999, Ho e Khew notaram experimentalmente que a formação de ligações cruzadas é mais rápida do que a taxa de difusão dos reagentes, as ligações cruzadas se formam inicialmente na superfície da partícula da BN e posteriormente no núcleo dela, acarretando diferentes concentrações de ligações na partícula da BN, além da existência de partículas com o núcleo não-vulcanizado rodeado por uma camada com um alto valor de ligações cruzadas.⁴³ Na Figura 8 ilustra-se esse processo.

Vale ressaltar que, as proteínas e os fosfolipídeos, influenciam significativamente no processo de formação de filmes de látex de BN.²¹ Dado que, a presença do acelerador ZDEC, durante a prevulcanização, provoca a hidrólise das proteínas e dos fosfolipídeos adsorvidos sobre a superfície das partículas de borracha, produzindo assim, sabões e ácidos graxos

superiores.⁴¹ Isso pode influenciar diretamente na interação físico-química desses produtos com surfactantes, eventualmente inseridos em meio látex para uma reação *in situ*.

Figura 8: Mecanismo proposto de prevulcanização de látex.

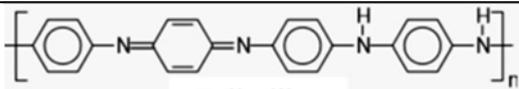
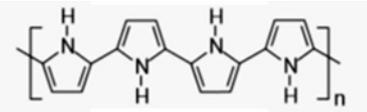
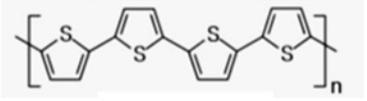


Fonte: Adaptado de HO (1999).⁴³

2.4 POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS (PCI) E SUAS PERSPECTIVAS

Os PCI são uma classe de polímeros condutores que está sendo bastante estudada nos últimos anos, devido à boa propriedade de condução elétrica inerente ao material. Tendo como referência o poliacetileno que apresenta alta condutividade, comparável com a do cobre, considera-se os PCI como de alto potencial tecnológico. No entanto, a baixa estabilidade química e as propriedades mecânicas do poliacetileno^{10, 44} deixam a desejar, Tabela 2⁴⁵. Isso tem direcionado a pesquisa em busca de outros materiais que apresentem melhores propriedades.

Tabela 2: A estrutura, condutividade, estabilidade e processabilidade de alguns PCI dopados.

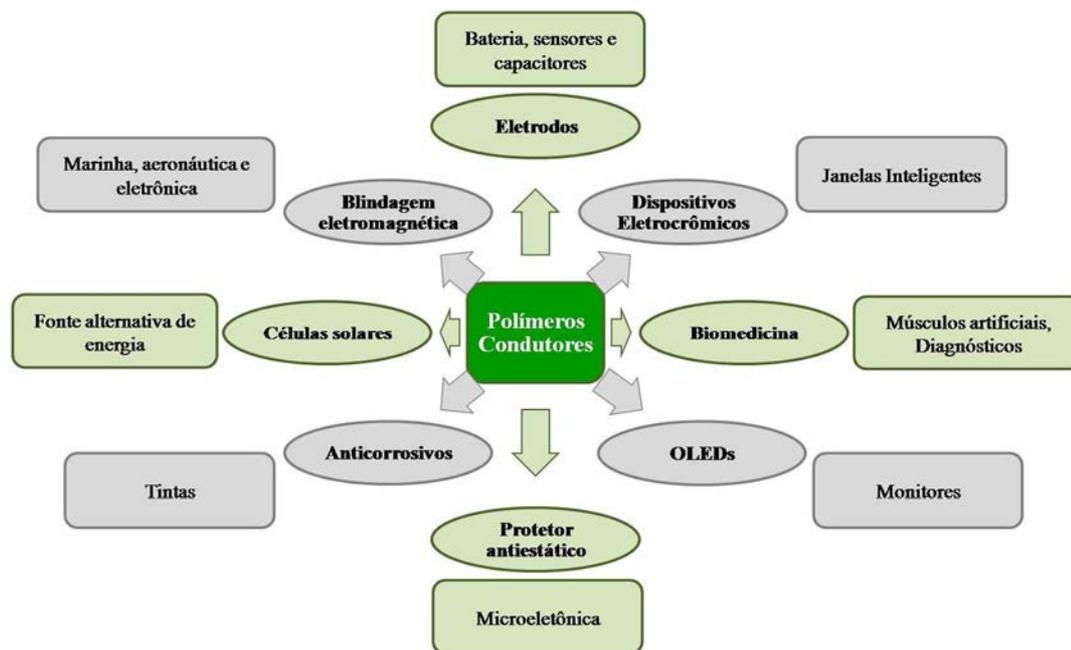
Polímero	Condutividade (S/cm)	Estabilidade	Processabilidade
 Poliacetileno	$10^3 - 10^6$	Pobre	Limitada
 Polianilina	$10 - 10^3$	Bom	Bom
 Polipirrol	$10 - 10^2$	Bom	Bom
 Polítiofeno	$10 - 10^2$	Bom	Excelente

Fonte: Adaptado de FAEZ (2000) e BHADRA (2009).^{3, 45}

Além do poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno são os PCI mais conhecidos. A estrutura molecular e a condutividade desses polímeros estão apresentados na Tabela 2.³ Esses PCI são muito versáteis quanto a obtenção, de tal forma que, podem ser sintetizados em forma de partículas, fibras, filmes, com porosidade, sozinhos ou com vários outros polímeros para formar blendas e compósitos com diferentes propriedades.⁴⁶

Assim, como destacado na Figura 9, essas propriedades dos PCI possibilitam várias aplicações tecnológicas como blindagem a interferência eletromagnética^{47, 48}, sensores químicos e biológicos, camadas de proteção a corrosão, diagnósticos e tratamentos na biomedicina, microeletrônica, diodo emissor de luz orgânico (OLEDs), entre outras áreas^{49, 50, 51}.

Figura 9: Possíveis aplicações de polímeros condutores.



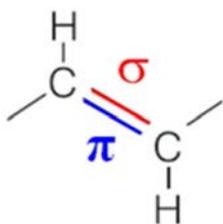
Fonte: Adaptado DE ABREU (2010)⁵².

2.5 ESTRUTURA DOS PCI E O MODELO DE BANDAS

A conformação alternada das ligações duplas e simples em PCI é a principal responsável por suas propriedades ópticas e elétricas. Essa estrutura caracteriza esses materiais como “polímeros conjugados”⁵³.

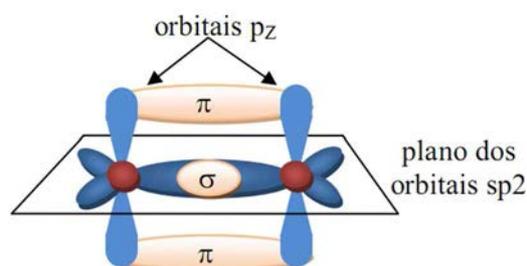
Ao longo da cadeia principal de um PCI conjugado, a ligação dupla carbono-carbono apresenta pelo menos uma ligação “sigma” (σ), que forma uma ligação química forte e uma ligação “pi” (π) mais fraca, conforme a Figura 10⁵⁴. Para o átomo de carbono isolado, em seu estado fundamental, a configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^2$, mas em sistemas conjugados a configuração de menor energia é aquela no qual o átomo de carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 (com três elétrons por orbital) e um orbital remanescente p_z que se localiza perpendicularmente ao plano dos orbitais sp^2 , como ilustrado na Figura 11. Este fenômeno de hibridização ocorre devido à diferença de energia ser muito pequena entre os orbitais $2s$ e $2p$. Com a sobreposição desses orbitais ocorre a formação de orbitais híbridos com configurações: sp , sp^2 e sp^3 .^{55,56}

Figura 10: Configuração da ligação dupla carbono-carbono.



Fonte: ROCHA-FILHO (2000).⁵³

Figura 11: Esquema da formação das ligações π e σ , através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2 .

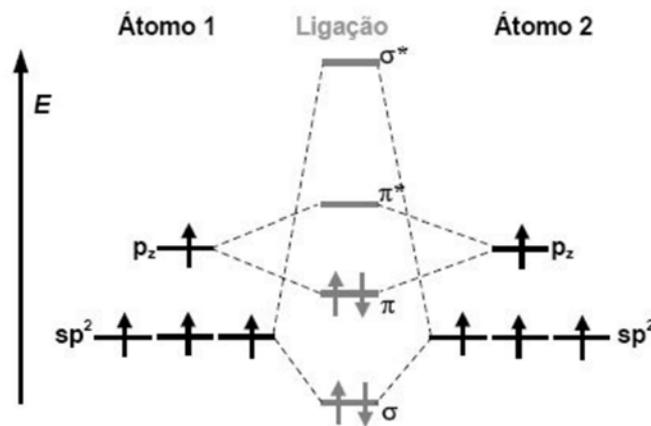


Fonte: DEICHMANN (2010).⁴

Ao analisar o diagrama de orbitais ligantes e antiligantes de dois átomos, representados na Figura 12, verifica-se que as ligações π são mais fracas que as σ devido à menor sobreposição dos orbitais atômicos (OA) do tipo p em comparação aos OA do tipo s , durante a formação dos respectivos orbitais moleculares (OM) π e σ . No caso da formação da ligação do tipo π a sobreposição dos orbitais p ocorre lateralmente, enquanto que naquela do tipo σ a sobreposição ocorre no eixo internuclear, embora os orbitais p também possam formar ligação do tipo σ . A diferença de energia entre os OM (ligante (π) e antiligante (π^*)) numa ligação π é menor àquela da ligação σ que estão mais espaçadas, e por isso, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ precisam de uma energia menor para ocorrerem se comparadas com as

transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Dessa forma, os orbitais mais afastados são conhecidos como HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*), para o orbital molecular ocupado de maior energia, e LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), para o orbital molecular desocupado de menor energia. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é conhecida como *gap* (intervalo de energia). Em materiais que contêm somente ligações do tipo σ (onde o HOMO = σ e LUMO = σ^*) o *gap* será grande, comparando àqueles contendo ligações do tipo π (onde o HOMO = π e LUMO = π^*), ou seja, o *gap* dependerá da disposição das ligações.⁴ A configuração mais estável é aquela em que dois elétrons ocupam os orbitais moleculares σ e π .⁵⁷

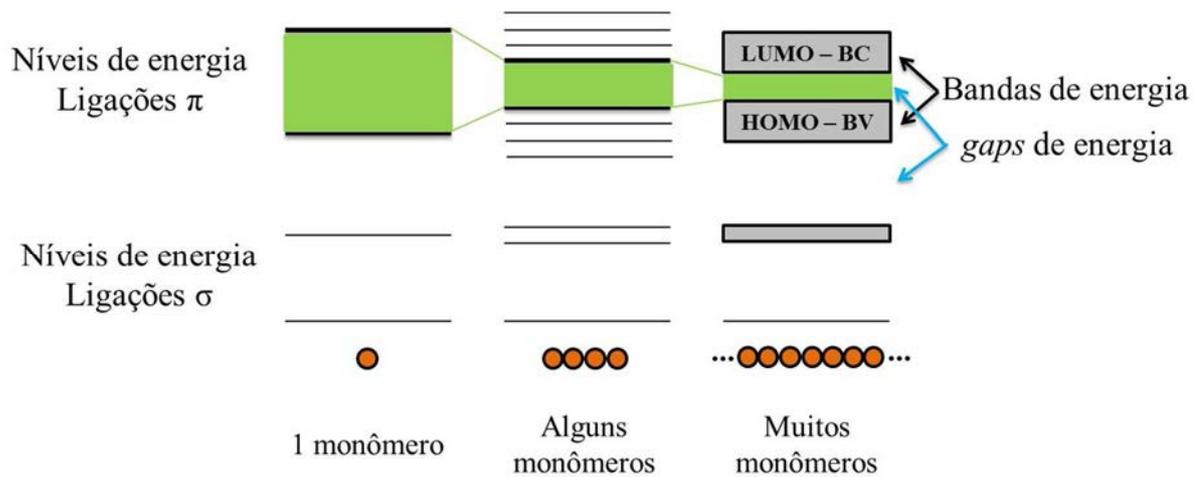
Figura 12: Diagrama de orbitais moleculares ligantes e antiligantes de uma ligação dupla entre carbonos.



Fonte: MACHADO (2008).⁵⁴

Os polímeros conjugados são muito organizados a nível molecular, o que possibilita estudar o mecanismo de condução em PCI pelo modelo de bandas. As interações intramoleculares, dos átomos de carbono ao longo da cadeia polimérica, formam um sistema com N ligações do tipo π que estão deslocalizadas ao longo dessa cadeia, formando as bandas de energia, conforme mostrado na Figura 13. As bandas formadas pelos orbitais ocupados de maior energia recebem o nome de banda de valência (BV, formada a partir dos orbitais ligantes, ou níveis eletrônicos ocupados de maior energia – HOMOs) e banda de condução (BC, formada a partir dos orbitais antiligantes, ou níveis eletrônicos desocupados de menor energia – LUMOs). Esses níveis são separados por um intervalo de energia proibida (E_g) chamado *band gap*. A largura dessa faixa proibida determina as propriedades elétricas intrínsecas do material, ou seja, quanto mais espaçada mais isolante é o material e à medida que o espaçamento diminui o material passa a ter condutividade cada vez maior.^{3, 52}

Figura 13: Formação de bandas de energia em PCI a partir da combinação dos orbitais moleculares (OM) π e σ , devido às interações intramoleculares das cadeias poliméricas.



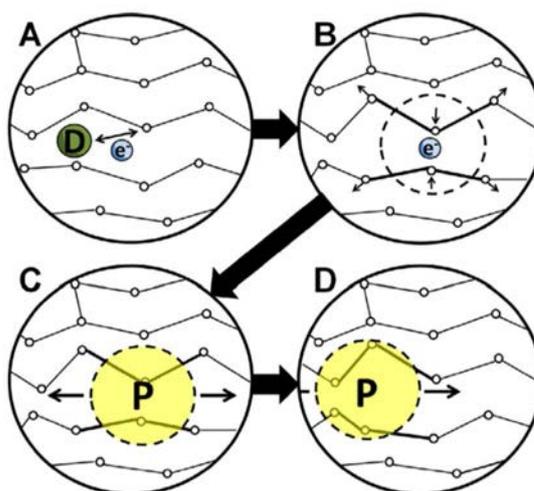
Fonte: Próprio autor.

2.6 PÓLARONS E BIPÓLARONS

Somente o modelo de bandas não é suficiente para explicar a condutividade em PCI. É necessário um modelo complementar, baseado na existência de defeitos estruturais, como distorções ocasionadas durante a polimerização, com formação de radicais no estado não dopado.³ Esses defeitos surgem durante a oxidação da cadeia (remoção de elétrons). Para balancear a carga polimérica, há a inserção de contraíons (dopantes).^{3, 46} Esse processo é conhecido como dopagem, que será discutido com detalhes mais adiante no caso da PAni e do PPy.

A remoção de um elétron da estrutura polimérica por oxidação, Figura 14 (A e B), ocasiona a formação de um pólaron, Figura 14 (C), definido como um íon radical com carga unitária $\pm e$ e $spin = 1/2$, associado à distorção do retículo e a presença de estados localizados no *band gap*, Figura 15 (a). Este pode ser interpretado como a redistribuição dos elétrons π , que polariza a cadeia polimérica localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. O pólaron pode se deslocar ao longo da cadeia, permitindo a condutividade elétrica, Figura 14 (D).⁵¹ Ao remover um segundo elétron da cadeia polimérica pode originar um novo estado pólaron ou ainda um estado bipólaron, Figura 15 (b), caso o elétron seja removido de um estado pólaron já existente. O bipólaron é definido como um par de cargas iguais $\pm 2e$, dicátions de $spin = 0$, associadas a uma forte distorção da rede.³

Figura 14: Esquema para exemplificar a formação de um pólaron na estrutura polimérica: (A) oxidação; (B) defeito carregado; (C) pólaron e (D) mobilidade do pólaron.

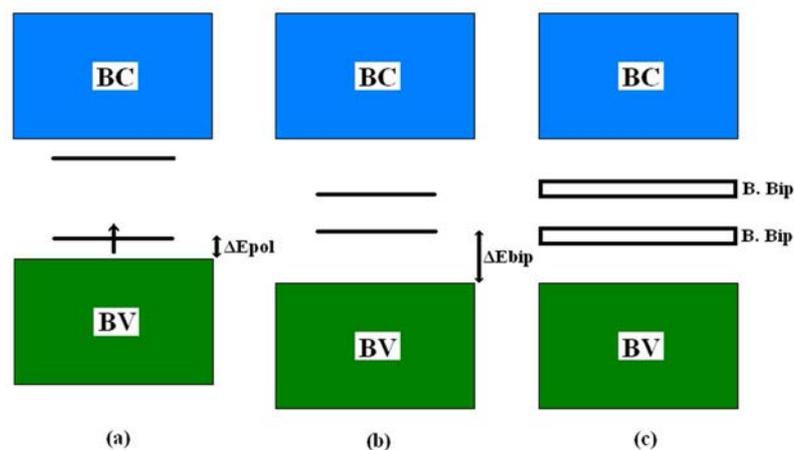


Fonte: BALINT (2014).⁵¹

A sobreposição de estados bipólarons leva a formação de bandas bipolarônicas no interior do *gap*, Figura 15 (c). Com isso, há um aumento da largura do *band gap* no estado dopado em relação ao estado fundamental. No caso de uma alta concentração de dopante, essa

estrutura da banda justifica o fato de que, ao aplicar um campo elétrico, os bipólarons (que possuem duas cargas) podem tornar-se móveis, devido à atração coulômbica em resposta ao campo elétrico aplicado. Os bipólarons podem ser entendidos como portadores de cargas *spinless* ($spin = 0$), por não apresentarem um momento de dipolo resultante em regime de alta condutividade (Figura 15 (b)). Assim, se as bandas estão totalmente preenchidas ou vazias, o transporte de corrente acontecerá pela mobilidade dos bipólarons e não simplesmente dos elétrons como se está acostumado a atribuir em semicondutores inorgânicos.⁵⁸

Figura 15: Estrutura de bandas da cadeia de um polímero condutor elétrico: (a) estado pólaron, (b) estado bipólaron e (c) banda bipolarônica.



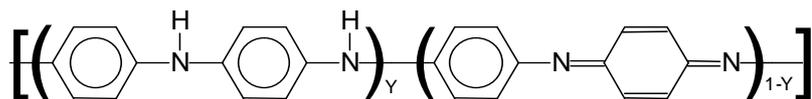
Fonte: Adaptado de FAEZ (2000) e BREDAS (1995).^{3,58}

Dessa forma, quando se trata de PCI os portadores de carga não são apenas elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os pólaron e bipólarons, localizados no *gap* devido às distorções da cadeia polimérica. Essa deformação local da cadeia associada a um pólaron ou bipólaron consiste do alongamento das ligações duplas e encurtamento das ligações simples. O alongamento da dupla ligação faz com que a ligação π , que é mais fracamente ligada, fique suscetível a uma perturbação externa (campo elétrico, por exemplo) e encontre outra forma de ressonância para a cadeia polimérica, de tal maneira que a outra ligação σ (simples), mais curta, acomodará a ligação π como π^* , esse processo é conhecido como o aparecimento das transições $\pi - \pi^*$, ou seja, a excitação de orbitais ligantes π para orbitais antiligantes π^* . Quando aumenta a dopagem há um aumento da intensidade das transições $\pi - \pi^*$, detectado em espectros ópticos associados a essas energias de transição, algo em torno de 2,7 eV.^{7,59}

2.7 A POLIANILIA (PAni)

A polianilina destaca-se dentre os polímeros condutores devido a sua estabilidade química no estado dopado em condições ambientais e também por ser facilmente sintetizada quimicamente.⁶⁰

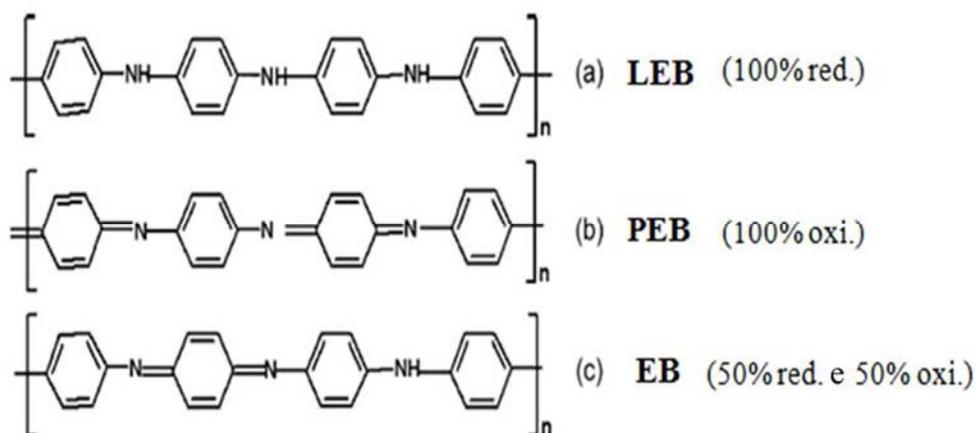
Figura 16: Fórmula geral da estrutura básica da PAni.



Fonte: KANG (1998).⁶⁰

As condições Y e (1-Y) da Figura 16, correspondem à fração das unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de Y pode variar continuamente de 0 a 1. Quando Y assumir o valor 1 tem-se o polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênio amina (-N-), conhecido como base leucoesmeraldina. No caso do polímero estar completamente oxidado, Y = 0, apresentando apenas nitrogênio imina (-N=), ele é conhecido como base pernigranilina.⁶⁰ O estado mais estável e que apresenta maior condutividade elétrica depois de protonado é quando Y é igual a 0,5, que é conhecido como base esmeraldina (EB). Esses estados de oxidação da polianilina estão destacados na Figura 17. A PAni apresenta a cor azul escuro quando está na base esmeraldina. 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 do éxciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides.⁶¹

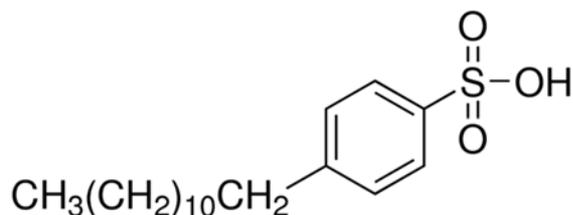
Figura 17: Os três estados de oxidação da PAni: (a) base leucoesmeraldina (LEB), (b) base pernigranilina (PEB) e (c) base esmeraldina (EB).



Fonte: BHADRA (2009).⁴⁵

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) ocorre na presença de ácidos como: ácido clorídrico (HCl) ou ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), com fórmula molecular, ilustrado na Figura 18.¹³

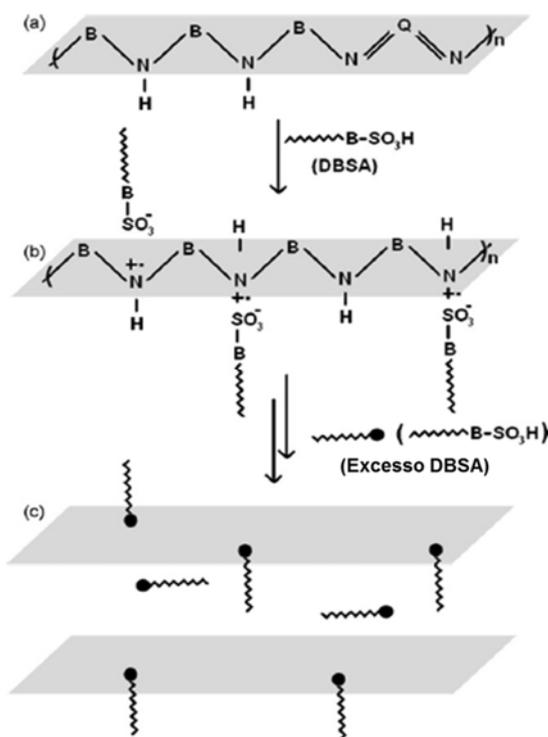
Figura 18: Fórmula química do DBSA.



Fonte: SIGMA-ALDRICH (2015).⁶²

Na Figura 19 (a) tem-se a PANi no estado EB e com a adição de DBSA na solução ocorre a liberação de íons H^+ que quebram as ligações dos nitrogênios imina, resultando na formação de defeitos na cadeia (pólarons), como em (b), que atraem contraíons $B-SO_3^-$ (B = anel Benzênico) para essas regiões, esse efeito é conhecido como dopagem da PANi com DBSA. Em (c) o excesso de DBSA leva a formação de camadas organizadas de PANi dopada com DBSA, tal organização localizada é conhecida como regiões cristalinas que apresentam alta condutividade.⁶³

Figura 19: Formação da PANi no estado dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA): (a) base esmeraldina (EB), (b) PANi dopada com DBSA e (c) camadas organizadas de PANi dopada com DBSA. B = Anéis Benzenóides e Q = Anéis Quinóides.

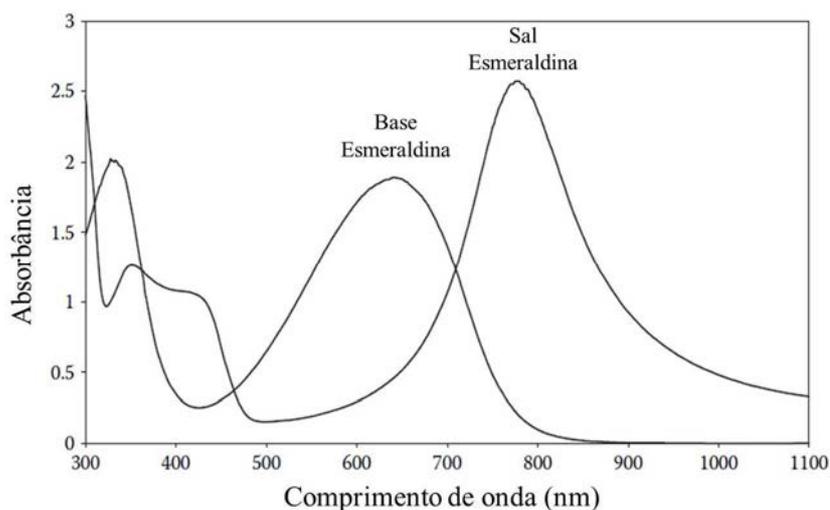


Fonte: RAY (2009).⁶³

No caso do ácido HCl ocorre algo semelhante; os íons H^+ dispersos na solução quebram as ligações dos nitrogênios imina e os contraíons Cl^- são atraídos para os defeitos carregados.

O espectro da polianilina dopada apresenta bandas de absorção em 325 nm (3,8 eV) atribuídas à transição $\pi - \pi^*$ dos anéis benzenóides e em 439 nm (2,9 eV) e em 860 nm (1,5 eV), correspondentes às bandas que são interpretadas como excitação para a banda de pólarons formados pela protonação.^{64, 65} A energia necessária para ocorrer às transições $\pi - \pi^*$ estão intimamente ligadas ao *band gap*. O deslocamento relativo dessas bandas significa que amostras de PANi, no estado de oxidação sal esmeraldina, desempenha melhor condutividade quanto maior for o comprimento de onda associado as bandas de absorção. No estado dopado a polianilina apresenta a cor verde escura.⁶⁶ A Figura 20 apresenta os espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético para a polianilina no estado sal esmeraldina. A característica desse perfil para a PANi é de ser melhor condutora do que no estado base esmeraldina.⁶⁷

Figura 20: Espectro de UV-Vis da polianilina na forma base esmeraldina (EB) e sal esmeraldina (ES).



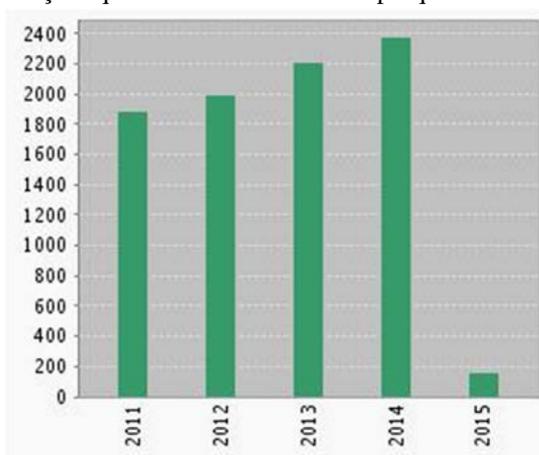
Fonte: WALLACE (2009).⁶⁷

A polianilina é usualmente obtida por meio da síntese química oxidativa da anilina usando um oxidante forte como persulfato de amônio (APS) em solução aquosa ácida de HCl 1,0 mol/L.⁶⁸ Pesquisas focando outros ácidos e oxidantes sempre aparecem relatados nas revistas científicas, onde na maioria das vezes procura-se obter uma polianilina mais solúvel com alto valor de condutividade. Pelo método de síntese química, a polianilina é obtida na forma de pó com tamanho de grãos irregulares⁶⁹. Filmes de PANi sintetizada num meio bifásico, a temperatura ambiente, apresentaram condutividade próxima a 800 S/cm.⁷⁰

A polianilina destaca-se por certas características superiores quando comparadas as de outros PCI como: fácil síntese, baixo custo de monômeros, propriedades ajustáveis, melhor estabilidade (oxidação) que lhe possibilita numerosas aplicações dentre as destacadas na Figura 9.⁴⁵

Em uma busca feita no site *Web of Knowledge* sobre trabalhos que apresentem no título a palavra *Polyaniline* obteve-se o gráfico da Figura 21, que apresenta um aumento do número da produção bibliográfica envolvendo a PANi nos últimos 5 anos. Dado que motiva o desenvolvimento de novos materiais que utilizam esse polímero.⁷¹

Figura 21: Aumento de publicações que envolvam a PANi nas pesquisas desenvolvidas nos últimos 5 anos.



Fonte: WEB OF KNOWLEDGE (2015).⁷¹

2.8 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA PANI

Existem estudos que destacam alguns fatores que influenciam diretamente na condutividade elétrica da PANi como: massa molecular; cristalinidade e separação intercadeias; nível de oxidação e arranjo molecular; dopagem e tipo de dopante.

Massa Molecular

Quando a massa molecular é muito baixa não há formação de ligações duplas conjugadas e no caso de massa molecular muito alta ocorrem muitas distorções na cadeia. Nessas duas situações a condutividade elétrica do material é baixa.⁴⁵

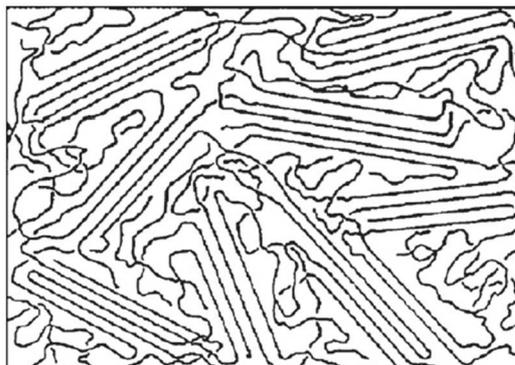
De maneira geral, condutividade elétrica total da PANi é dada pelas contribuições intramolecular, intermolecular e entre os domínios condutores como mostrado na equação 1. A contribuição intramolecular da condutividade é dependente dos defeitos na estrutura que dificulta a mobilidade dos portadores ao longo da cadeia. A condutividade intermolecular depende da organização das cadeias, de tal maneira que, quanto melhor for a organização menor será a energia necessária para os portadores saltarem de um cadeia polimérica a outra. E por fim, a quantidade e organização dos domínios condutores influenciam diretamente na magnitude da condutividade total da PANi.⁴⁵

$$\sigma_{bulk} = \sigma_{intra} + \sigma_{inter} + \sigma_{domínios} \quad (1)$$

Cristalinidade e separação intercadeias

Em PCI, como é o caso da PANi, a cristalinidade está associada a regiões em que as cadeias estão organizadas paralelamente uma em relação à outra, Figura 22. Assim, quanto maior for a cristalinidade melhor será o empacotamento das cadeias, o que proporciona maior mobilidade dos portadores de carga intra e intercadeias. Associado a esse fator, o distanciamento cada vez menor entre as cadeias aumenta a probabilidade de saltos (*hopping*) dos portadores de carga intercadeias, o que proporciona um aumento da condutividade. Esses fatores podem ser determinados com medidas de difração de raios-X (DRX).⁴⁵

Figura 22: Estrutura heterogênea da PANi: cristalina (ordenada) amorfa (desordenada).



Fonte: BHADRA (2009)⁴⁵.

Nível de oxidação e arranjo molecular

Um dos fatores mais importantes para se obter a PANi com alta condutividade é controlar o nível de oxidação para se obter a estrutura base esmeraldina (50% oxidada e 50% reduzida), destacada na Figura 17 (c), e arranjo alternado de anéis quinóides e benzenóides com 50% de dopagem da região cristalina. Esses fatores contribuem significativamente para a equação 01, associado à condutividade intramolecular (σ_{intra}).⁴⁵

Para determinar o nível de oxidação são feitas análises dos espectros na região do infravermelho (FTIR), comparando as bandas 1600 e 1500 cm^{-1} referentes as vibrações dos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente. No caso da PANi dopada com DBSA os picos dessas bandas associadas as vibrações dos anéis são deslocadas para valores em torno de 1564 e 1458 cm^{-1} , respectivamente.⁶³

Dopagem e tipo de dopante

A dopagem da PANi é o segundo mais importante fator que proporciona altas condutividades e pode ser feita de diversas maneiras, inclusive durante a polimerização por métodos de síntese: química, eletroquímica, térmica ou radiação.^{10, 45}

A protonação da PANi ajuda na estruturação da forma dos pólarons, onde a corrente é dada por buracos (portadores de cargas).¹⁰ Quando a PANi tem a forma EB, 50% de dopagem resultarão na protonação de todo anel quinóide. Isso levará a formação de pólarons e conjugação perfeita da cadeia, importante para obter altas condutividades. Porém, com o aumento do grau de dopagem para além de 50% levará à redução da condutividade devido à

formação de bipólarons. O grau de dopagem pode ser determinado por análise termogravimétrica (TGA) para as diferentes perdas de massa para dopante e PANi.⁴⁵

Na Tabela 3 destaca-se alguns fatores associados à PANi que influenciam diretamente na condutividade como é o caso do tipo de dopante: HCl, PTSA (ácido p-tolueno sulfônico), DBSA e LA (ácido láurico). Para esses quatro tipos de dopante foram obtidos valores diferentes de condutividade. Quanto maior a cristalinidade, assim como é o caso da separação intercadeias, observa-se na tabela que a condutividade aumenta. Outro fator é o *band gap* que está diretamente associado aos deslocamentos das bandas dos espectros de UV-Vis da Figura 23, de tal maneira que, quanto menor o *gap* de energia maior será a condutividade.⁷²

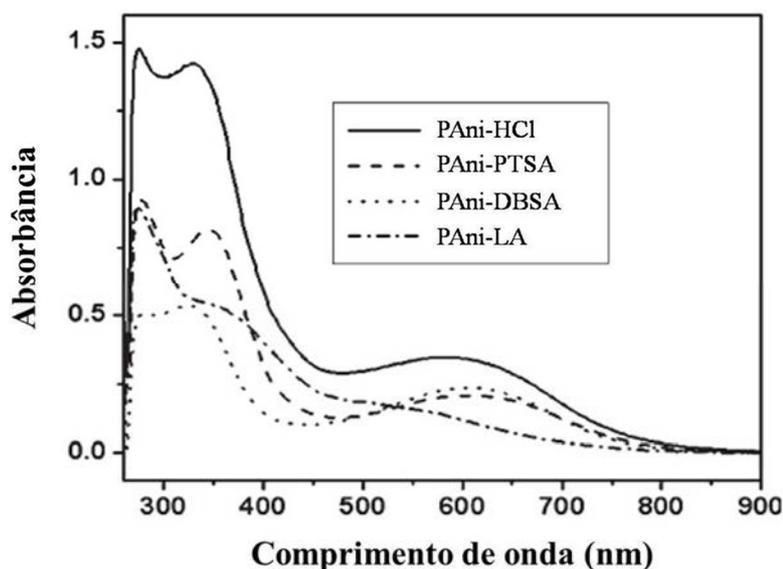
Tabela 3: Propriedades das amostras de PANi dopadas com diferentes dopantes.

Propriedades	PAni-HCl	PAni-PTSA	PAni-DBSA	PAni-LA
Condutividade DC (S/cm)	$1,6 \times 10^{-1}$	$4,8 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$
<i>Band gap</i> (eV)	4,48	4,50	4,51	4,53
Cristalinidade (%)	59	47	39	42
Separação intercadeias (Å)	4,36	4,37	4,42	4,40
Solubilidade em DMF a T.a.* (G/L)	3	11	16	13

* T.a = Temperatura ambiente

Fonte: Adaptado de SINHA (2009).⁷²

Figura 23: Espectroscopia de UV-Vis de amostras de PANi dopada.



Fonte: Adaptado de SINHA (2009).⁷²

2.9 O POLIPIRROL (PPy)

O polipirrol (PPy) é um PCI bastante conhecido. Ele foi sintetizado pela primeira vez em 1916 pela oxidação do pirrol em água oxigenada (H_2O_2), originando um pó amorfo chamado “pirrol *black*”.⁷³ Em 1968, foi sintetizado, eletroquimicamente, em solução de ácido sulfúrico pelo físico nuclear francês Attílio Dall'olio.⁷⁴ Porém, somente em 1979 os filmes de PPy crescidos eletroquimicamente pelo americano A. F. Diaz receberam certa atenção devido a obtenção de melhores condutividades e estabilidade.⁷³ Em 1973 o químico italiano Gian Piero Gardini foi o primeiro a obter o PPy pela síntese química.⁷⁵ Para os dois estudos foi obtido como produto final PPy em forma de pó preto insolúvel e infusível devido as interações inter e intramolecular, como a formação de ligações cruzadas.^{76,77}

Atualmente são consideradas como principais, duas formas de sintetizar o PPy: a polimerização eletroquímica e a química. A primeira permite obter a polimerização *in situ* (importante na confecção de biossensores), maior condutividade elétrica, porém a produção em grande escala é limitada pela área do eletrodo. Com a síntese química é possível a produção em larga escala por um baixo custo, facilidade na preparação de blendas com outros polímeros e melhor processabilidade. Embora o produto final seja o mesmo e os mecanismos de polimerização semelhantes, a morfologia depende da rota de síntese.⁷⁶

A síntese do PPy na presença de surfactantes é uma rota que permite obter um polímero condutor por meio de um processamento mais fácil e melhor controle de suas propriedades como condutividade, estrutura e morfologia.^{78,79} Nesse caso, também é possível realizar a polimerização química *in situ* em matrizes isolantes, como é o caso de algumas blendas de condutividade controlada.¹⁴

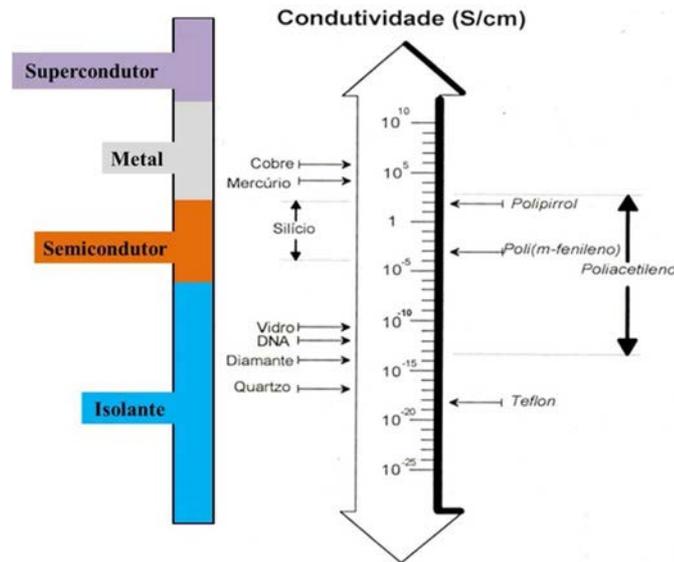
No entanto, vem sendo desenvolvida nos últimos anos, pesquisas voltadas a uma terceira forma de síntese para o PPy, conhecida como síntese fotoquímica.⁸⁰ Esse método é muito interessante numa perspectiva ecológica pelo fato de que é possível poupar o uso de alguns reagentes que podem ser prejudiciais ao ser humano e à natureza, se não forem manuseados e descartados corretamente. Porém, a condutividade nesse caso, ainda é muito baixa em relação à síntese eletroquímica e química.⁸¹

Vários estudos são realizados com PPy na tentativa de viabilizar algumas aplicações tecnológicas em diversas áreas da ciência, devido a alta condutividade, Figura 24, e a boa estabilidade química comparadas com outros materiais.

O polipirrol é bastante citado, dentre outros PCI, em perspectivas tecnológicas como telecomunicações, protegendo os sinais de interferências eletromagnéticas; armazenamento de

energia com baterias orgânicas e diodos poliméricos eletrônicos emissores de luz na microeletrônica etc.^{3, 59, 82}

Figura 24: Escala de condutividade elétrica de materiais que vão de isolantes a supercondutores.

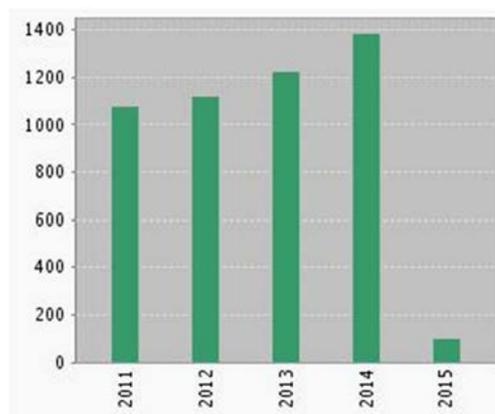


Fonte: Adaptado de LIRA (2007).⁸³

Na área médica, por exemplo, o PPy tem despertado interesse considerável, devido as suas potencialidades em aplicações como biossensores, que possibilitam diagnosticar doenças *in vivo* como o câncer, que apresenta diferentes respostas elétricas em relação as células saudáveis, na detecção de glicose e colesterol;^{49, 50, 76} imobilização de enzimas, anticorpos e ácido nucleicos e liberação controlada de medicamentos.^{84, 85}

A importância desse PCI no desenvolvimento de novos materiais, pode ser constatado pelo aumento do número de publicações que apresentem a palavra *polypyrrole* em seus títulos, observado no gráfico da Figura 25 gerado a partir do site *Web of Knowledge*, onde se nota um aumento da produção bibliográfica envolvendo o PPy nos últimos 5 anos.⁸⁶

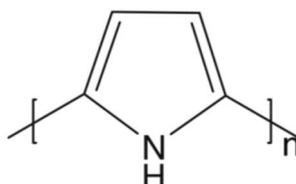
Figura 25: Aumento de publicações que envolvam o PPy nas pesquisas desenvolvidas nos últimos 5 anos.



Fonte: WEB OF KNOWLEDGE (2015).⁸⁶

O polipirrol é um tipo de polímero cíclico que possui duas possíveis formas de ressonância: aromática e quinônica, que não são energeticamente equivalentes, conhecidas como não-degenerados. Análoga a PANi, a condutividade elétrica do PPy no estado não-degenerado, se dá via pólarons e bipólarons.⁸⁷ A Figura 26 apresenta a estrutura aromática primária da unidade de repetição (monômero pirrol) do PPy.

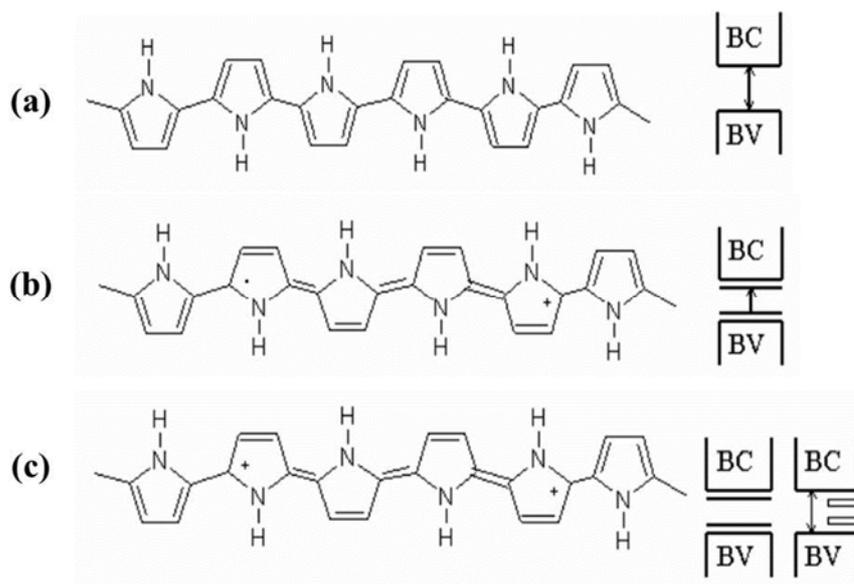
Figura 26: Estrutura aromática do polipirrol.



Fonte: XIA (2010).⁸⁸

Assim, para que o PPy torne-se condutor é necessário que ele passe por processos reversíveis de remoção de elétrons (oxidação) ou inserção de elétrons (redução) do sistema π conjugado.⁵³ No caso da dopagem por oxidação da cadeia aromática neutra do polipirrol, Figura 27 (a), ocorre a formação de um estado eletrônico denominado pólaron, associado à distorção da cadeia e redistribuição dos elétrons π , produzindo uma modificação na distribuição espacial dos elétrons ao longo de quatro meros, Figura 27 (b). À medida que mais elétrons são retirados da cadeia principal do PPy, próximo a região do estado pólaron, mais provável será criar um estado bipólaron (Figura 27 (c)) do que um novo pólaron, pois a estrutura quinóide possui energia de ionização menor e mais afinidade eletrônica do que a aromática.⁴⁶

Figura 27: Estruturas para o polipirrol: (a) polímero neutro na forma aromática; (b) pólarons e (c) bipólarons nas formas quinóides.



Fonte: ZOPPI (1993).⁴⁶

Dessa forma, dado que os portadores de carga são os defeitos carregados do PPy na forma quinóide, ao aplicar uma diferença de potencial em uma amostra obtém-se como resposta uma corrente elétrica gerada pelo movimento dos pólarons e/ou bipólarons ao longo das cadeias, por meio do rearranjo das ligações duplas e simples (as transições π - π^*). É possível também, que ocorra o movimento de cargas elétricas entre as cadeias de PPy por *hoppings*, ou seja, saltos intermoleculares, que contribuem para a condutividade elétrica.^{46, 89,}

90

2.10 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO PPy

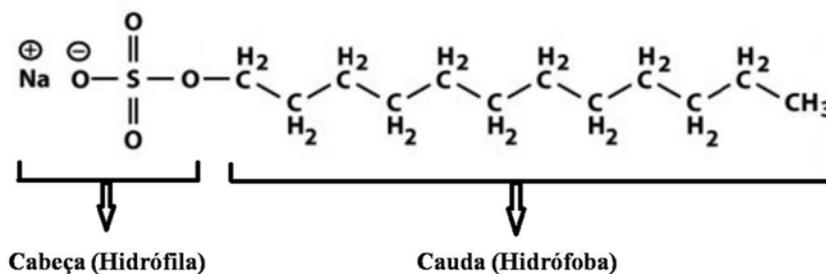
Quanto maior o nível de dopagem do polipirrol maior será a condutividade elétrica resultante. Existem trabalhos com amostras de PPy dopadas que chegaram a condutividade de até 10^3 S/cm.⁹¹

Em polímeros condutores, a condutividade elétrica é uma propriedade que depende de quatro fatores principais: as condições de síntese como a temperatura de polimerização, o iniciador (oxidante), o dopante e o estabilizador da cadeia polimérica. A temperatura influencia diretamente no tamanho das partículas por causa da energia termodinâmica da solução. A quantidade de iniciador provoca variações estruturais quanto ao tamanho e a conjugação da cadeia. O dopante, que também funciona como surfactante, fornece contraíons aos defeitos carregados do polímero, além de controlar a morfologia da amostra pela emulsificação. Os estabilizadores que, alguns são utilizados como co-surfactante geralmente possuem grupos hidroxilas que interagem com a cadeia principal do polímero condutor, aumenta o nível de dopagem e conseqüentemente a condutividade elétrica. Outros estabilizadores são utilizados como matriz, para contribuir significativamente nas propriedades mecânicas, porém, desempenham menor condutividade.⁹²

Para ajustar a morfologia de acordo com o interesse de pesquisa, o PPy pode ser sintetizado pelo processo de polimerização química em microemulsão (ME), afim de obter nanocápsulas, nanopartículas, nanofitas, nanocompósitos e estruturas mesoporosas, devido o controle da automontagem gerada pelas micelas.⁷⁸ Nesse processo de microemulsão existem três principais fatores que influenciam a condutividade elétrica do PPy: o surfactante (que também funciona como dopante), condições de polimerização e estabilizador (ou matriz).^{52, 93}

Os surfactantes ou tensoativos são compostos orgânicos, constituídos por moléculas anfifílicas contendo partes polares (cabeça) e apolares (cauda), como é o caso do dodecil sulfato de sódio (SDS), em destaque na Figura 28. Suas propriedades de atividade superficial e interfacial de substâncias emulsificam matérias orgânicas em solução aquosa, devido a parte hidrófila das moléculas, atraída pelo ambiente aquoso (polar), e uma parte hidrófoba, que não tem afinidade com as moléculas de água, mas interagem com a matéria orgânica, ou simplesmente se volta para dentro da micela, a fim de distanciar da superfície de contato com a água.⁹⁴

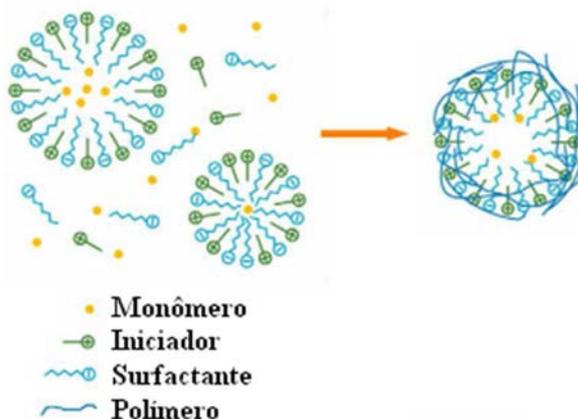
Figura 28: Estrutura química do dodecil sulfato de sódio (SDS).



Fonte: DA SILVA (2009).⁹⁵

Para a síntese em ME do PPy, o surfactante mais utilizado é o SDS, de fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 28, um surfactante aniônico, que fornece contraíons para balancear os defeitos carregados na cadeia do PPy. Em solução aquosa, essa molécula se dissocia em ânion $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$ e cátion Na^+ . A parte hidrófoba é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ e a hidrófila é o grupo OSO_3^- .⁹⁶ Essa estrutura favorece a formação de agregados, chamados de micelas, formadas em solução aquosa, a partir da concentração micelar crítica (CMC),⁹⁷ que é de 0,008 mol/L à temperatura de 25 °C, para o surfactante SDS.^{92, 95} Nesse caso, os ânions dodecil sulfato se agregam em micelas esféricas, carregadas negativamente, devido a repulsão eletrostática ser superada entre os grupos de cabeça iônica, os quais estabilizam a micela.⁹⁶ Quando adicionado monômeros de Py nesse tipo de solução (>CMC), as micelas os envolvem. Ao adicionar o oxidante a polimerização ocorrerá dentro da micela. Isso influencia diretamente na morfologia e geometria das partículas do PPy. A Figura 29 representa esse processo com micelas esféricas.^{88, 98, 99}

Figura 29: Polimerização do PPy pelo processo químico em microemulsão com micelas esféricas.



Fonte: Adaptado de XIA (2010).⁸⁸

A polimerização do pirrol em microemulsão proporciona uma polimerização bastante efetiva e com produção de partículas com tamanho e geometria controlados, no caso de partícula esféricas, o diâmetro pode ser obtido entre 2 e 100 nm.^{100, 101} O surfactante em

solução pode gerar algumas formas distintas de micelas como: esféricas, cilíndricas ou fitas. Essas geometrias dependem de alguns fatores básicos, como o tamanho, a forma e a concentração do surfactante.^{96, 102} O tamanho e a geometria das partículas do polímero condutor podem ser influenciados pela temperatura da emulsão, devido a mobilidade das cadeias do surfactante.^{92, 103}

A condutividade do polímero condutor é diretamente influenciada pelo surfactante (dopante). O tamanho do contraíon utilizado na dopagem define a distância intermolecular das cadeias. Se este for grande, a ponto de dificultar o salto eletrônico (*hopping*) entre as cadeias, prejudicará a condução elétrica.³

2.11 BLENDA POLIMÉRICAS E SUA IMPORTÂNCIA

Blendas poliméricas podem ser definidas como a mistura física de dois ou mais polímeros, a fim de associar as propriedades características de cada polímero individual. As misturas poliméricas podem gerar sistemas homogêneo (unifásico) ou heterogêneo (multifásico), contudo, as propriedades dependem da compatibilidade entre os sistemas, da forma de processamento e da morfologia das fases. De maneira geral, o objetivo é desenvolver novos materiais, com propriedades superiores a dos materiais utilizados, através do efeito cooperativo decorrente da mistura polimérica.^{104, 105, 106}

Assim, estudar a condutividade elétrica da polianilina e do polipirrol é de fundamental importância para entender os efeitos desse polímero, como fase condutora, em blendas poliméricas, a base de Borracha Natural (BN).

A PANi é um PCI, que assim como o PPy, apresenta ótimas propriedades de blindagem a interferência eletromagnética (IE),^{107, 108} também são promissores para uso em sensores como a língua eletrônica, músculos artificiais, além de revestimentos antiestáticos, baterias, diodos emissores de luz (LEDs), células solares etc.¹⁰⁹ Porém, esses PCI não apresentam boas propriedades mecânicas, limitando assim a sua aplicação tecnológica. Na literatura existe alguns trabalhos de blendas que abordam as características elétricas, dielétrica e mecânicas da PANi em matrizes como poliuretano (PU), politereftalato de etileno (PET), polipropileno (PP), silicone, entre outros.^{110, 111, 112, 113} Visto que esses materiais são de fontes não renováveis, matrizes a base de borracha natural, também têm sido estudadas utilizando a PANi como fase condutora, no qual observou-se resultados tão bons quanto em matrizes sintéticas.^{13, 14, 114}

Na literatura encontra-se também alguns trabalhos que visam associar as vantagens da BN com as propriedades elétricas do PPy,¹⁴ a fim de favorecer o avanço tecnológico principalmente na área de sensores, que combinam a boa processabilidade e excelentes propriedades mecânicas com a condutividade elétrica controlada.¹¹⁵ Em 2012, Omastová e Mičušík fizeram uma revisão de trabalhos sobre os materiais orgânicos e inorgânicos recobertos com PPy e a importância disso no desenvolvimento de dispositivos flexíveis e inteligentes, novas categorias de sensores em elementos de próteses, no caso de deformação (atuadores mecânicos), dentre outras aplicações na engenharia e medicina.⁹¹ Vários trabalhos utilizaram do PPy para o recobrimento de materiais orgânicos como poliacrilatos, poliuretanos, poli(cloreto de vinila), poliestireno, polietileno e polipropileno. Em 2002, Bunsomsit e colaboradores discutiram a adsorção de Py e SDS pelas partículas de BN, porém,

o recobrimento dessas partículas não ficou evidente.¹¹⁶ Em 2009, Pojanavaraphan e colaboradores utilizaram da síntese eletroquímica para recobrir as partículas de BN com PPy e camadas de silicato (Na-MMT), no qual obteve melhorias das propriedades mecânicas do compósito.¹⁵ De maneira geral, na literatura não há trabalhos que evidenciem o recobrimento das partículas de Borracha Natural utilizando da síntese química em microemulsão *in situ* do PPy. O que fica bastante evidente nesses trabalhos é que a rota de síntese e as razões molares favorecem muito as características elétricas e mecânicas desses compósitos, mas, a maioria desses artigos que estudam blendas BN/PAni e BN/PPy concentra-se nos estudos dessas propriedades^{117, 118} e não chegam a desenvolver blendas com a polimerização *in situ* da PAni e do PPy em solução de látex prevulcanizado.

Nessa perspectiva, esse trabalho teve como objetivo, desenvolver blendas condutoras via polimerização *in situ* dos monômeros de anilina e de pirrol, na presença do látex natural e também prevulcanizado. Várias condições de síntese foram estudadas e as blendas obtidas foram avaliadas segundo as propriedades morfológicas, estruturais, elétricas, mecânicas e térmicas.

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi obter blendas Borracha Natural/Polianilina e Borracha Natural/Polipirrol por meio da polimerização *in situ* da anilina e do pirrol na presença do látex natural (LN) e do látex prevulcanizado (LPV). Caracterizar essas blendas quanto as propriedades morfológicas, estruturais, elétricas, mecânicas e térmicas.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter blendas de Borracha Natural/Polianilina (BNAn) por meio da polimerização *in situ* da anilina no meio látex variando as diferentes razões mássica BN/Anilina;

Obter blendas de Borracha Natural/Polipirrol (BNPy) por meio da polimerização *in situ* do pirrol no meio látex variando as diferentes razões mássica BN/Pirrol;

Prevulcanizar o látex de Borracha Natural utilizando o sistema convencional;

Obter blendas de BNPVAn e BNPVPy por meio da polimerização *in situ* da anilina e do pirrol no meio látex prevulcanizado, respectivamente, variando as diferentes razões mássica BNPV/Anilina e BNPV/Pirrol;

Estudar as propriedades morfológicas, estruturais, elétricas, mecânicas e térmicas das blendas obtidas, utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia no ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR), condutividade elétrica pelo método de duas pontas, ensaios de tensão-deformação, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA e DTG).

4. MATERIAL E MÉTODO

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados nos processos de síntese e caracterização das blendas de borracha natural (BN) e borracha natural prevulcanizada (BNPV) com os PCI polianilina e polipirrol.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS

Para as sínteses das amostras foram utilizados os reagentes: anilina (An), pirrol (Py), ácido dodecil benzenosulfônico (DBSA), dodecil sulfato de sódio (SDS) e persulfato de amônia (APS) adquiridos da Sigma-Aldrich e o hidróxido de amônia (NH_4OH) adquirido da MERCK.

O látex foi extraído das seringueiras (*Hevea brasiliensis*), clone RRIM 600, da Fazenda Experimental da Unesp, campus de Ilha Solteira, situada na cidade de Selvíria-MS.

Para a prevulcanização foram utilizados os reagentes químicos: enxofre (S), bentonita, óxido de zinco (ZnO) e o dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC), os quais foram cedidos pela empresa ORBITALL Aditivos para Látex Ltda. O agente dispersante Emulvin AS foi cedido pela LANXESS Ind. de Produtos Químicos e Plásticos Ltda.

4.2 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

O látex de borracha natural coletado das seringueiras, clones RRIM 600 da Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Unesp, Figura 30, foi estabilizado com hidróxido de amônia em pH entre 10,20 e 10,30, filtrado em peneira para eliminar possíveis impurezas da coleta e armazenado em um refrigerador a temperatura de aproximadamente 5 °C.

Figura 30: Clones RRIM 600 da plantação de seringueira (*Hevea brasiliensis*) da Fazenda experimental da Unesp (esquerda) e coleta do látex da seringueira (direita).



Fonte: Próprio autor.

4.3 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE BORRACHA SECA NO LÁTEX (DRC)

O conteúdo de sólidos totais, o qual adotamos como sendo igual a de borracha seca, no látex foi determinado pela relação massa/volume (m/v). Para determinar o DRC, do inglês *dry rubber content*, foram realizados ensaios da massa inicial de 2,0 mL de látex em recipientes previamente pesados utilizando uma balança analítica. Essas amostras, em triplicata, foram levadas a uma estufa a 60 °C por 24 h. Após a secagem as massas dos sólidos totais foram medidas e o DRC foi determinado a partir da equação 2:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{m_{fs} * 100}{2,0} \quad (2)$$

onde a m_{fs} é a massa final dos sólidos após 24 h de secagem a 60°C.

O conteúdo de borracha seca foi a referência para preparação das blendas com os polímeros condutores: polianilina e polipirrol.

4.4 PREVULCANIZAÇÃO

As dispersões de enxofre (S), óxido de zinco (ZnO) e dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) foram preparadas, cada qual, em um moinho de bolas com rotação constante e utilizando dezesseis bolas de alumina, sendo metade delas com massa de 7,53 g e a outras oito com massa de 3,36 g. A quantidade de cada reagente e o tempo utilizado para a produção de cada dispersão estão indicados nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4: Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas.

Produto	Peso (g) – seco
Enxofre (S)	50,00
Emulvin AS (dispersante)	2,00
Bentonita	0,50
Água destilada	47,50

Fonte: GOMES (2013).⁴⁰

Tabela 5: Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas.

Produto	Peso (g) – seco
Oxido de Zinco (ZnO)	50,00
Emulvin AS (dispersante)	1,50
Amônia	0,15

Água destilada	48,85
Fonte: GOMES (2013). ⁴⁰	
Tabela 6: Dispersão de ZDEC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas.	
Produto	Peso (g) – seco
Dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC)	50,00
Emulvin AS (dispersante)	2,00
Bentonita	0,75
Água destilada	47,50

Fonte: GOMES (2013).⁴⁰

Preparou-se o sistema convencional de vulcanização (CV) para a prevulcanização do látex de seringueira com diferentes quantidades de reagentes, conforme a segunda coluna da Tabela 7.⁴⁰ Esses valores foram ajustados para as medidas obtidas dos sólidos totais de borracha seca, que variaram entre 42 e 47%. Essa mudança ocorreu em função do clima e da época do ano em que foi realizada a coleta do látex.

Tabela 7: Formulação utilizada para prevulcanizar o látex proveniente de seringueira.

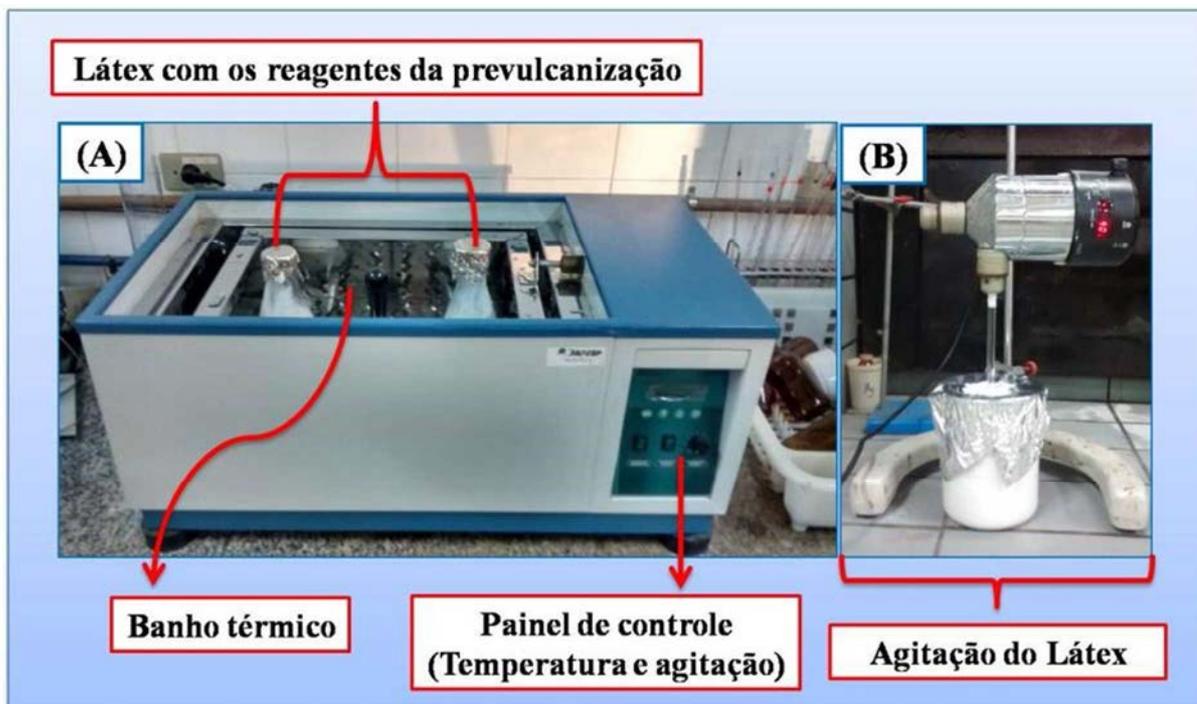
Reagentes	Sistema Convencional (CV) (phr)*
Sólidos totais (BN seca)	100
ZnO – 50%	1,50
Enxofre – 50%	2,80
ZDEC – 50%	0,80

*Valores dados em phr (*parts per hundred rubber* = parte por cem de borracha)

Fonte: GOMES (2013).⁴⁰

As dispersões de Enxofre, ZnO e ZDEC foram adicionadas no látex, estabilizado em pH entre 10,20 e 10,30, antes do aquecimento, Figura 31 (B), de acordo com as quantidades indicadas na Tabela 7, onde ficou sob agitação de 90 rpm por 15 minutos. Em seguida, a solução foi aquecida em banho-maria a base de água, a uma temperatura de 70 °C, por 2 horas, sob agitação (linear horizontal) de 80 ciclos por minuto. Na Figura 31 (A) ilustra-se o aparato para a prevulcanização do látex. Após esse tempo cessou o aquecimento e sob temperatura ambiente (28 °C) foi iniciado o resfriamento com agitação de 90 rpm, Figura 31 (B). Em seguida o látex prevulcanizado foi armazenado em recipiente hermeticamente fechado e sob temperatura de 5 °C no refrigerador.

Figura 31: (A) Aparato experimental para prevulcanização do látex: sistema convencional (70 °C – 2 h) e (B) sistema de agitação mecânica do látex antes e após prevulcanização.

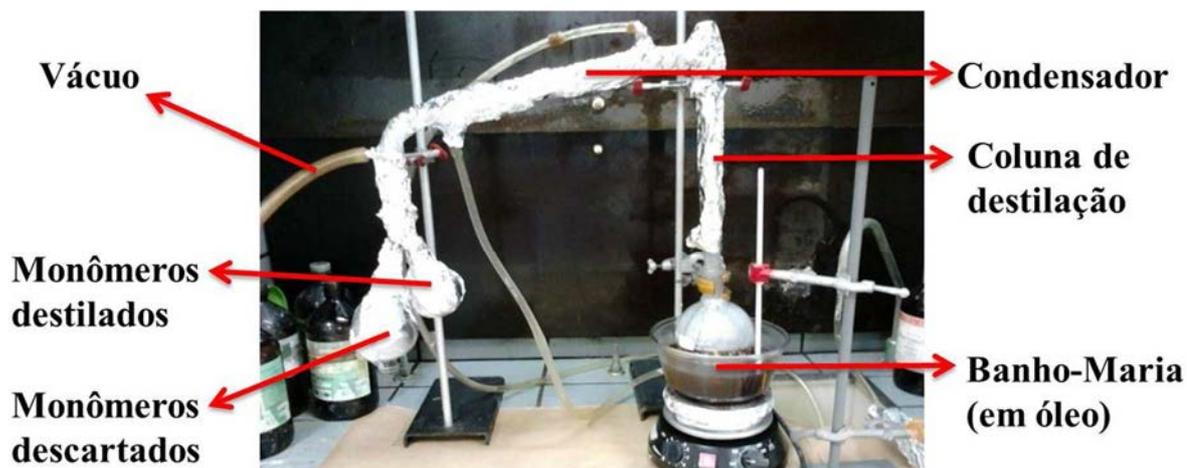


Fonte: Próprio autor.

4.5 DESTILAÇÃO DOS MONÔMEROS ANILINA E PIRROL

Os monômeros de anilina (An) de pureza 99,50 %, com estrutura química $C_6H_5NH_2$, temperatura de fusão $-6\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de ebulição $182\text{ }^\circ\text{C}$ e pirrol (Py) de pureza 99,98 %, com estrutura química C_4H_5N , temperatura de fusão $-23\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de ebulição $131\text{ }^\circ\text{C}$ foram destilados, separadamente, antes da polimerização. Para tal, utilizou-se uma coluna de destilação acoplada a um condensador. A coluna também foi acoplada a um balão e o condensador a outros dois, como ilustrado na Figura 32. No balão da direita foram inseridos os monômeros como recebidos, e este por sua vez, foi submetido a banho-maria com óleo. A temperatura desse óleo foi de $65\text{ }^\circ\text{C}$ para a anilina e de $70\text{ }^\circ\text{C}$ para o pirrol. Foi inserida água corrente, a temperatura ambiente ($28\text{ }^\circ\text{C}$), no condensador. A esquerda há uma mangueira que foi acoplada a uma bomba de vácuo. Na extremidade esquerda do aparato foram utilizados dois pequenos balões; um para armazenar os monômeros do início da destilação, ainda com impurezas e outro para estocar os monômeros destilados. Ao fim do processo, esse último balão foi desacoplado do sistema, envolvido com papel alumínio para proteger os monômeros da luminosidade e levado a um refrigerador com temperatura de aproximadamente $-10,0\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 32: Aparato experimental para destilação de anilina e pirrol.

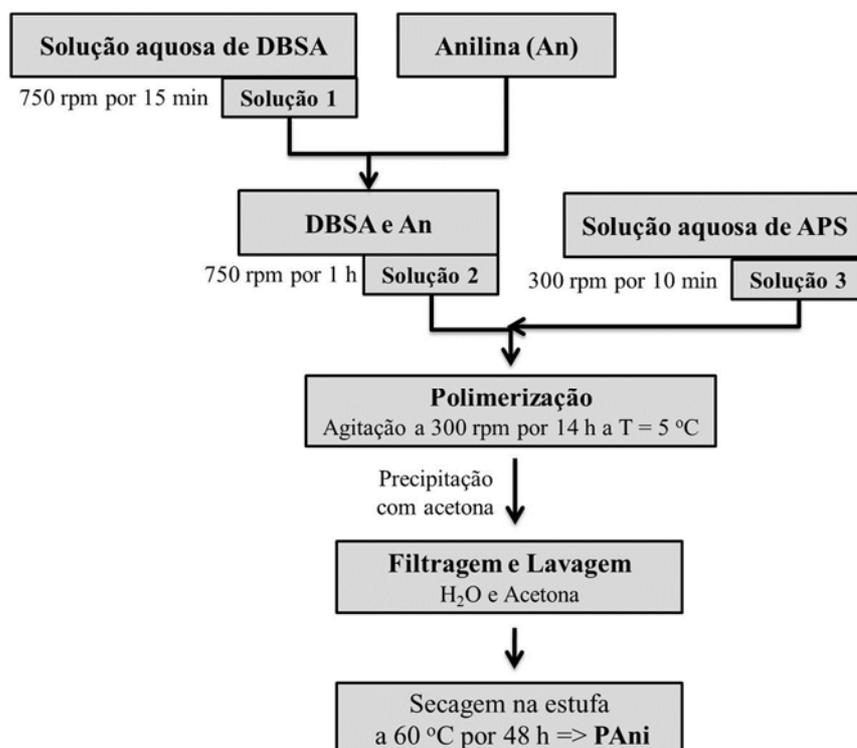


Fonte: Próprio autor.

4.6 SÍNTESE DA POLIANILINA

Na síntese da PANi, utilizou-se o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) como surfactante e dopante e o persulfato de amônia (APS) como oxidante. A razão molar monômero/oxidante/dopante foi de 1:1,5:1 (An/APS/DBSA), proporções obtidas em trabalhos anteriores.¹¹⁹ Na Figura 33 ilustra-se o procedimento utilizado.

Figura 33: Etapas da síntese química da PANi.



Fonte: Próprio Autor.

Inicialmente preparou-se uma solução (solução 1) adicionado 7,60 mL de DBSA em 42,60 mL de H₂O, que ficou sob agitação de 750 rpm por 15 min, a temperatura ambiente (28°C). Em seguida, adicionou-se 2,0 mL de anilina na solução 1 e esta (solução 2) foi mantida em um refrigerador sob agitação mecânica constante (~750 rpm) por mais 1 hora e a temperatura de aproximadamente 5°C. Paralelamente foi preparada outra solução (solução 3) dissolvendo 7,01 g de APS (oxidante) em 15 mL de H₂O. Para iniciar a polimerização, diminuiu-se a agitação da solução 2 para 500 rpm e adicionou-se lentamente a solução 3 na solução 2. Em seguida, a agitação foi ajustada em 300 rpm, e deu-se o início a contagem do tempo da síntese. Nesse processo, evidenciou-se o início da polimerização com a transição de cores, desde o branco da emulsão, passando por uma verde clara até a cor verde escura. Após aproximadamente 14 horas, a PANi foi precipitada com a adição de 100 mL de acetona.

Depois disso, a solução final foi filtrada e lavada em um funil de Buchner, aplicando-se água e acetona alternadamente com duas pissetas. A acetona tem a função de retirar os resíduos de matéria orgânica (oligômeros e resíduo do DBSA) e a água solubilizar os resíduos do oxidante.

A PANi obtida foi levada a estufa para secar a 60 °C durante 48 h, tempo suficiente para estabilizar a perda de massa (água e acetona). A Pani assim obtida, na forma de um pó escuro, foi então armazenada para posterior caracterização.

4.7 SÍNTESE DO POLIPIRROL

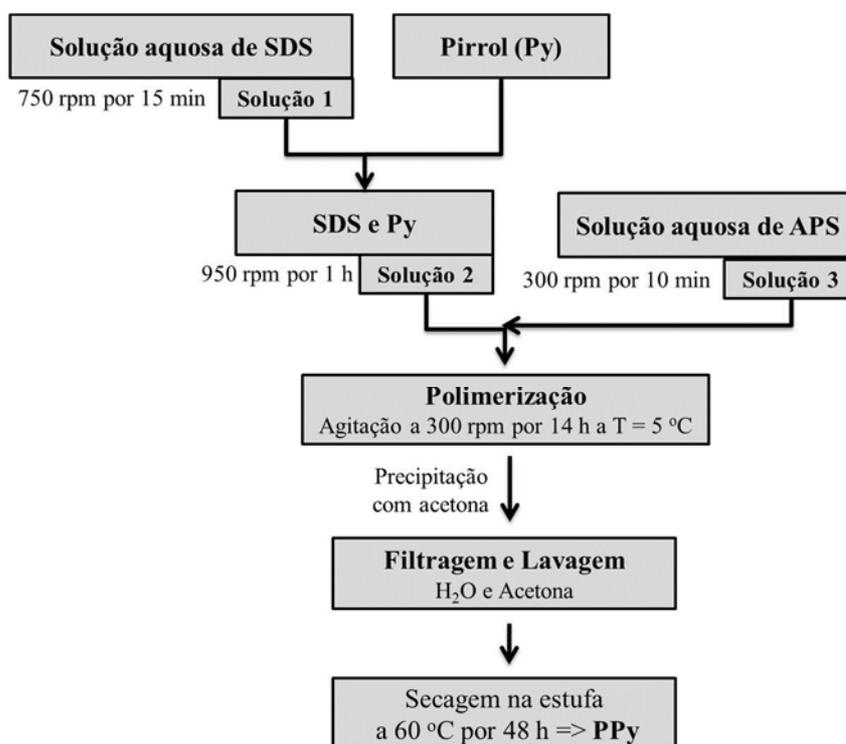
A polimerização do polipirrol foi realizada pelo processo químico em microemulsão^{47, 50, 92} e o procedimento utilizado foi similar ao descrito na síntese da PANi. Baseado em estudos anteriores,^{103, 120} a razão molar monômero/oxidante/dopante (Py/APS/SDS) foi ajustada para 1,0:1,0:0,5, a fim de se adequar a situação de polimerização *in situ* no látex. As etapas desse processo estão ilustradas na Figura 34.

Inicialmente preparou-se uma solução adicionado 4,12 g de SDS em 50,60 mL de H₂O (solução 1), que ficou sob agitação de 750 rpm por 15 min, a temperatura ambiente (28 °C), dando início a emulsão. Em seguida, adicionou-se 2,0 mL de monômero pirrol na solução, agitou-se essa solução por mais 1 h a 950 rpm (solução 2). Paralelamente, foi preparada outra solução com 6,57 g de APS (oxidante) em 20 mL de H₂O, sob agitação de 300 rpm (solução 3). Para iniciar a polimerização, baixou-se a agitação da solução 2 para 750 rpm em ambiente refrigerado (5 °C) e adicionou-se lentamente a solução 3 com o oxidante. Nesse processo,

evidenciou-se o início da polimerização com a transição de cores, desde o branco da emulsão, passando por uma verde clara, escurecendo até chegar à cor preta. Após aproximadamente 14 horas, sob agitação de 300 rpm, o PPy foi precipitado com a adição de 100 mL de acetona, obtendo-se um pó preto em solução, desestabilizando a emulsão. Depois disso, essa solução final foi filtrada e lavada em um funil de Buchner, aplicando-se água e acetona alternadamente com duas pissetas. Assim como explicado anteriormente, a acetona teve a função de retirar os resíduos de matéria orgânica e a água solubilizar os resíduos do oxidante.

O PPy obtido foi levado a estufa para secar a 60 °C durante 48 h, tempo suficiente para estabilizar a perda de massa (água e acetona), para posteriormente ser caracterizado.

Figura 34: Etapas da síntese química do PPy em microemulsão.



Fonte: Próprio autor.

4.8 OBTENÇÃO DAS BLENIDAS

As blendas foram preparadas a partir da polimerização *in situ* da An e do Py no látex de Borracha Natural, antes e depois da prevulcanização. O procedimento adotado está ilustrado na Figura 36 (A) e (B). Em (A) está indicado os procedimentos realizados para obter as blendas de An em látex natural (BNAN) e em látex prevulcanizado (BNPVAN). Essas siglas provêm da razão, em massa, de borracha seca, natural (BN) ou prevulcanizada (BNPV),

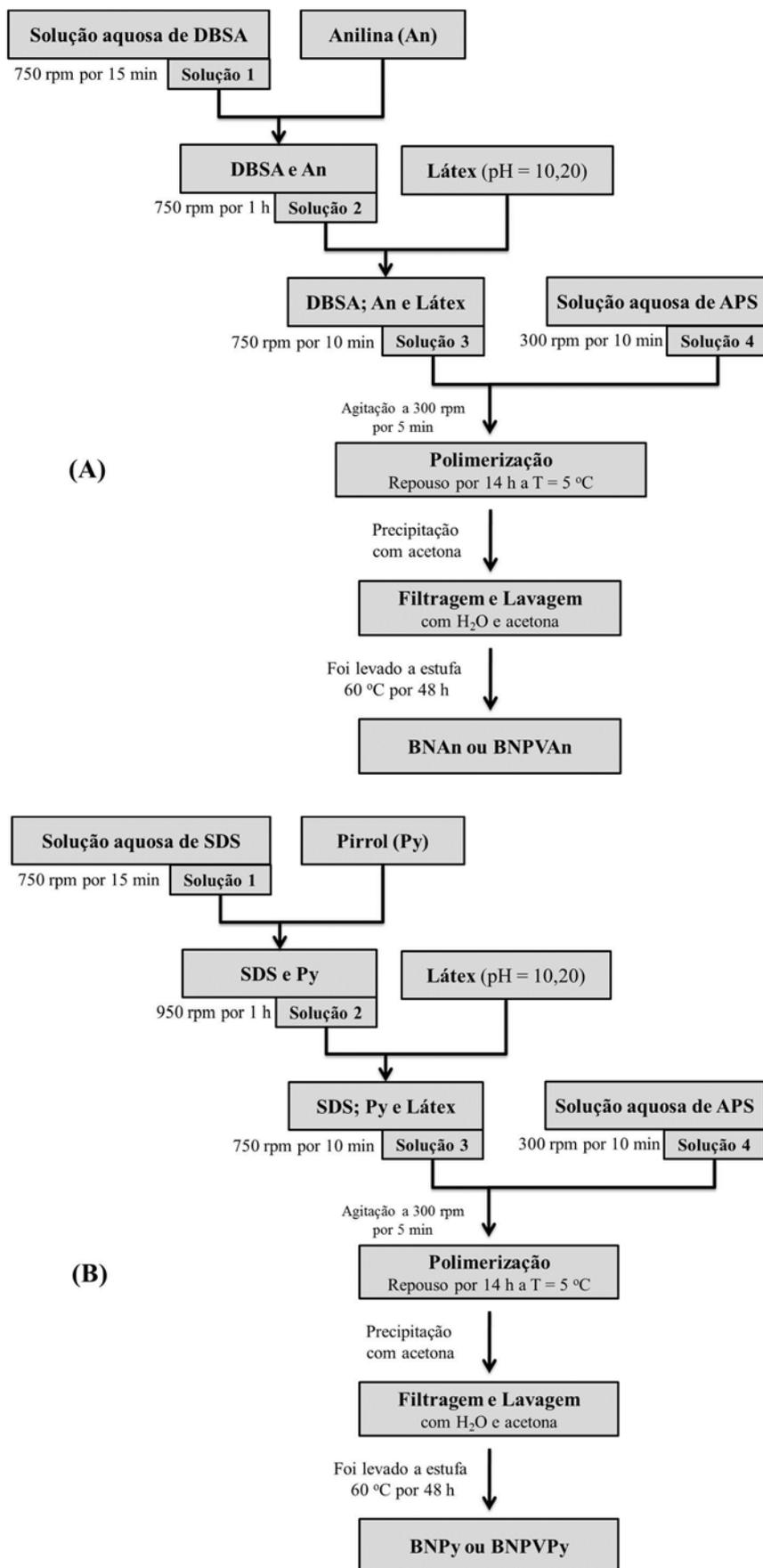
em relação a massa de anilina (An). Inicialmente preparou-se uma solução com 7,60 mL de DBSA em 42,60 mL de água destilada, que ficou sob agitação de 750 rpm por 15 min. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL de monômeros anilina, previamente destilados, na solução 1 (DBSA/H₂O) e ficou por mais 1 h sob agitação de 750 rpm (solução 2). Após esse tempo, a solução 2 foi adicionada lentamente, com uma espátula, no látex sob agitação de 750 rpm (solução 3). Paralelamente, foi preparada outra solução com 7,01 g de APS (oxidante) em 15 mL de H₂O, misturou-se por 10 min a 300 rpm até a homogeneização da solução (solução 4). Em seguida, a solução 4 foi adicionada lentamente na solução 3, sob agitação de 300 rpm por aproximadamente 5 minutos, para iniciar a polimerização. Em ambas as sínteses da Figura 36 utilizaram-se o processo de agitação mecânica controlada com uma haste de vidro (altura de 26 cm e base de 7,5 cm), como ilustrado na Figura 37 (A). Cessada a agitação, a solução foi refrigerada a 5 °C por aproximadamente 14 horas para que a polimerização da anilina acontecesse lentamente. Após adicionar o oxidante observou-se a mudança de cores, desde o branco da emulsão, passando por uma verde clara, até a cor verde escura, Figura 35. Após esse tempo de 14 h a blenda foi precipitada e coagulada com a adição de cerca de 100 mL de acetona. Utilizando uma espátula, agitou-se a solução em torno de 1 min para misturar a acetona. Depois de 30 minutos de repouso esse precipitado (coagulado) foi filtrado e lavado utilizando um funil de Buchner, aplicando-se água e acetona alternadamente com duas pissetas, até que esses solventes saíssem translúcidos pelo funil. A blenda coagulada e lavada, obtida na forma circular (moldada pelo funil) com espessura entre 5 e 10 mm (Figura 37 (B)), foi seca na estufa a 60 °C por 48 h.

Figura 35: Mudança de coloração da solução imediatamente após adicionar o oxidante APS na blenda BNPVAn8.



Fonte: Próprio autor.

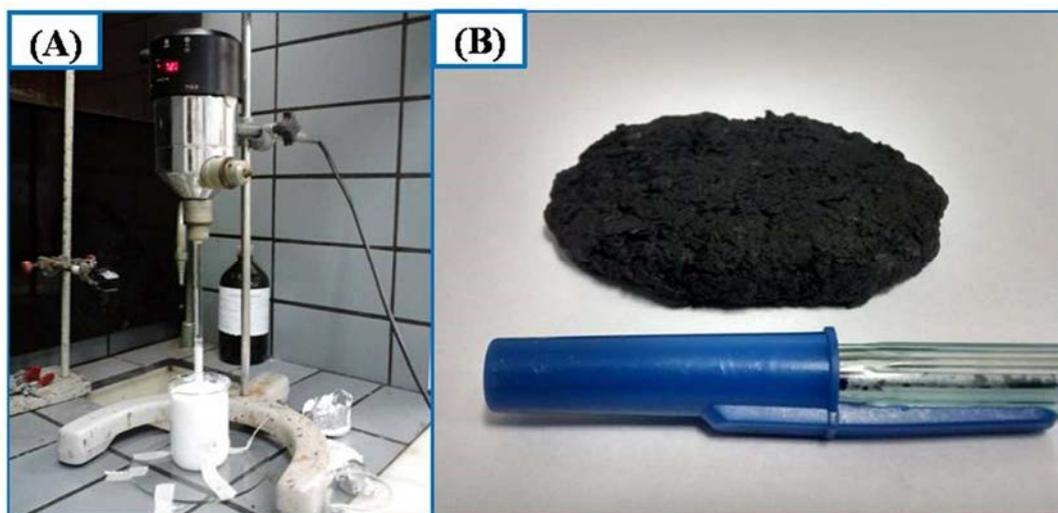
Figura 36: Etapas da síntese das blends (A) BNA_n e BNPVAn e (B) BNPy e BNPVPy



Fonte: Próprio autor.

No caso da Figura 36 (B) está indicado os procedimentos realizados para obter as blendas de Py em látex natural (BNPy) e em látex prevulcanizado (BNPVPy). Inicialmente preparou-se uma solução aquosa com SDS (solução 1), que ficou sob agitação de 750 rpm por 15 min. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL de monômeros de pirrol, previamente destilados, na solução 1 e agitou-a por mais 1 h a 950 rpm (solução 2). Após esse tempo, a solução 2 foi adicionada lentamente no látex (solução 3), sob agitação de 750 rpm. Paralelamente, foi preparada outra solução com 6,57 g de APS (oxidante) em 20 mL de H₂O, misturou-se por 10 min a 300 rpm até a homogeneização da solução (solução 4). Para iniciar a polimerização, ajustou-se a rotação da solução 3 para 300 rpm e adicionou-se lentamente a solução 4 com o oxidante. Nesse processo, evidenciou-se o início da polimerização com a transição de cores, desde o branco da emulsão, passando por alguns tons de verde, escurecendo até chegar à cor preta, como pode ser observado na Figura 38. Cessada a agitação, a solução foi refrigerada a 5 °C por aproximadamente 14 horas para que a polimerização do pirrol acontecesse lentamente. Após esse tempo a blenda foi precipitada e coagulada com a adição de cerca de 100 mL de acetona. Utilizando uma espátula agitou-se a solução em torno de 1 minuto para misturar a acetona. Depois de 30 minutos de repouso esse precipitado (coagulado) foi filtrado e lavado utilizando um funil de Buchner, aplicando-se água e acetona alternadamente com duas pissetas, até que esses solventes saíssem translúcidos pelo funil. A blenda coagulada e lavada, obtida na forma circular (moldada pelo funil) com espessura entre 5 e 10 mm, foi seca na estufa a 60 °C por 48 h.

Figura 37: (A) Processo de agitação na síntese das blendas e (B) blenda obtida após a secagem.



Fonte: Próprio autor.

Figura 38: Mudança de coloração da solução imediatamente após adicionar o oxidante APS na blenda BNP₈.

Fonte: Próprio autor.

Mantendo a relação molar An/APS/DBSA igual a 1:1,5:1 e de Py/APS/SDS igual a 1:1:0,5, variou-se a razão BN/An e BN/Py conforme indicado na Tabela 8. Para facilitar a escrita e a identificação das amostras, substituiu-se as razões pelos seguintes nomes: BN/An = BNA_n; BNPV/An = BNPVAn; BN/Py = BNPy e BNPV/Py = BNPVPy. Devido as limitações laboratoriais não foi possível processar as blendas BNPVAn₂₀ e BNPVPy₂₀.

Tabela 8: Blendas obtidas e suas respectivas razões (m/m) borracha natural e monômeros.

Amostras	BNA _n	BNPy	BNPVAn	BNPVPy
razão (m/m)	4	4	4	4
razão (m/m)	8	8	8	8
razão (m/m)	12	12	12	12
razão (m/m)	16	16	16	16
razão (m/m)	20	20	Improcessável	Improcessável

Fonte: Próprio autor.

As razões de borracha natural e prevulcanizada em relação aos monômeros foram determinadas a partir dos sólidos totais do látex antes e depois da prevulcanização. Na Tabela 9 apresenta-se o *DRC* (% de sólidos totais) do látex antes e depois da prevulcanização, em uma das coletas. Esses valores foram importantes para determinar a quantidade de látex na obtenção das blendas.

Tabela 9: Porcentagem dos sólidos totais do látex antes e depois da prevulcanização.

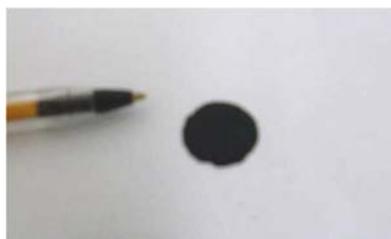
Látex	cru (natural)	prevulcanizado
% Sólidos Totais	(42,0 ± 0,5) %	(43,0 ± 0,5) %

Fonte: Próprio autor.

4.9 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS NA FORMA DE FILME

As amostras de PAni e PPy em forma de pó (após secagem) foram compactadas, Figura 39, para as medidas de condutividade elétrica, utilizando um pastilhador com uma prensa hidráulica MA 098 da MARCONI na qual foi aplicada 3 toneladas durante 5 minutos, Figura 40.

Figura 39: Pastilha de PPy feita na prensa para medidas de condutividade elétrica.



Fonte: Próprio autor

Figura 40: Prensa hidráulica MA 098 da MARCONI utilizada para fazer as pastilhas de PAni e PPy e filmes das blendas.



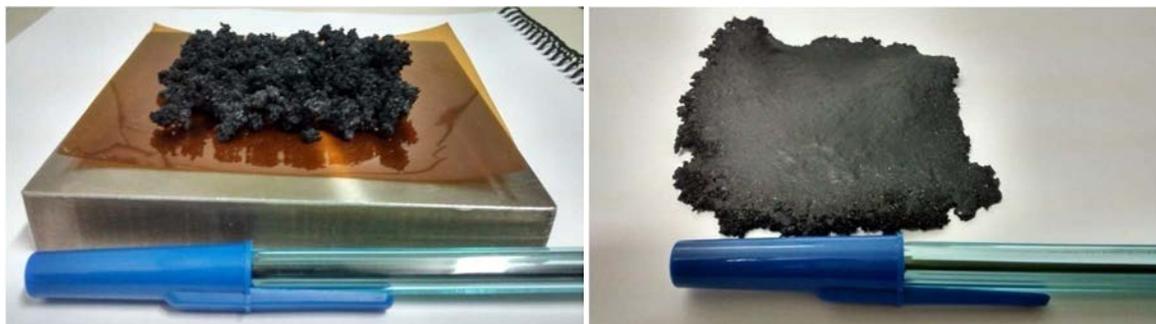
Fonte: Próprio autor

Após a secagem, as blendas devidamente secas foram prensadas para homogeneização. Para isso, utilizou-se a prensa da Figura 40 colocando as amostras entre folhas de *Kaptons*[®] e chapas de aquecimento, como ilustrado na Figura 41. Para controlar a espessura utilizou-se um molde com altura de 1,0 mm.

Para as blendas BNAn e BNPy aqueceu-se as chapas até a temperatura de 110 °C, em seguida aplicou-se uma carga de 3 toneladas por 15 minutos. Após esse tempo, desligou-se o aquecedor e manteve-se a carga até que a chapa resfriasse a temperatura de 30 °C.

No caso das blendas BNPVAn e BNPVPy o aquecimento foi a temperatura de 150 °C, depois foi aplicada uma carga de 3 toneladas por 5 minutos, seguida por 6 toneladas durante 10 minutos na mesma temperatura. Por fim, desligou-se o aquecimento manteve-se a carga até a temperatura de 30 °C.

Figura 41: Blenda BNPVPy12 antes (esquerda) e depois (direita) da prensagem.



Fonte: Próprio autor.

Todas as blendas obtidas após a prensagem apresentaram característica autossustentável. Observou-se que quanto maior as razões borracha/monômero mais irregular foram a superfície das blendas, ou seja, a presença da borracha em maior quantidade proporcionou rugosidades, a ponto de provocar deformações localizadas, devido a formação de ligações cruzadas, principalmente no sistema com látex prevulcanizado. Assim, devido a limitações laboratoriais (prensa apropriada com resfriamento e maior pressão), não foi possível processar blendas BNPV/monômero acima da razão 16. No caso de razões menores, as blendas ficaram mais lisas e planas, principalmente no caso do sistema BNPV/monômero.

4.10 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um equipamento da marca ZEISS, modelo EVO LS15, acoplado com EDS da marca OXFORD *Instruments*, modelo INCAx-act.

As imagens de MEV são ideais para análises de homogeneidade, dispersão, aglomerados e defeitos macroscópicos das amostras.¹²¹

Para analisar a distribuição dos polímeros condutores na matriz BN, as blendas foram resfriadas com nitrogênio líquido e em seguida clivadas. Posteriormente, essas amostras foram mergulhadas em toluol para promover o inchamento da borracha natural, a fim de deixar mais evidente a configuração da superfície de fratura das blendas. Após a secagem por 10h a temperatura ambiente (28 °C), as amostras foram então fixadas em porta amostras (*stubs*) utilizando uma fita dupla face de carbono. Uma camada de ouro foi depositada por meio de uma metalizadora da marca *Quarum*, modelo Q150T E, para evitar o acúmulo de cargas elétricas nas amostras durante o registro das imagens.

4.10.2 Espectroscopia de infravermelho (*FTIR-ATR Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance*)

Na técnica de FT-IR, um feixe de radiação eletromagnética infravermelha é incidido na amostra. Sempre que a radiação tiver a mesma frequência de modos de vibração normal da molécula, a radiação será absorvida. Dessa forma, o espectro de absorção da amostra no infravermelho é obtido fazendo a razão da intensidade de radiação absorvida para cada frequência.

As bandas de absorção dos espectros de FT-IR podem ser apresentadas em transmitância ou absorbância. A transmitância é definida como a razão entre o feixe de radiação transmitido pela amostra e o feixe de radiação emitido pela fonte de infravermelho. A definição de absorbância é dada pelo logaritmo de base 10 do inverso da transmitância. Por questões de facilidade, os picos de absorção são indicados no espectro em número de onda (cm^{-1}), que é dado por $1/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro Agilent Technologies, modelo: Cary 600 (*Series FTIR spectrometer*) utilizando um acessório ATR do inglês *Attenuated Total Reflectance* que significa Refletância Total Atenuada, com faixa de análise de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} em 128 varreduras. Essa é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como: pastas, adesivos, fimes e pó que não podem ser analisados como pastilhas. Esse equipamento é do Laboratório de Química Instrumental do Instituto de Ciências Agrárias da UFMG, campus de Montes Claros – MG.

4.10.3 Espectroscopia no ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR)

A espectrometria no ultravioleta visível é geralmente limitada a sistemas conjugados, pois depende da estrutura eletrônica da molécula. Quando exposta a essa radiação a molécula absorve energia quantizadamente, o que leva a passagem de elétrons do estado fundamental para o estado excitado.

As transições dos elétrons de valência da molécula produzem modificações de sua energia eletrônica. Essas modificações estão associadas a excitação eletrônica de um orbital molecular totalmente ocupado (orbital ligante ou orbital π ligante) a um orbital de energia superior (na maioria das vezes o primeiro orbital antiligante π^* ou σ^*).¹²²

A energia absorvida pela molécula é quantizada, porém o espectro obtido não é uma linha discreta para cada transição, pois a absorção eletrônica sobrepõe os subníveis rotacionais e vibracionais que são de menor energia. Dessa forma, são obtidas bandas de absorção ao longo do espectro e a largura destas depende no nível de complexidade da molécula. Nas moléculas com maiores números de átomos, a grande quantidade de subníveis vibracionais e a proximidade destes subníveis provocam a superposição das bandas discretas, resultando em bandas largas de absorção. Associado a isso o alargamento das bandas também pode ser atribuído aos altos níveis de dopagem da amostra.¹²²

Os espectros de ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR) foram obtidos com um espectrofotômetro da marca Varian modelo CARY na faixa de 300 e 1100 nm.

As amostras de PANi e PPy foram analisadas em solução ao fim da polimerização, logo após a precipitação. Para que não houvesse absorção total de radiação pelas partículas de

PAni ou PPy, as amostras foram diluídas em água destilada em uma razão volumétrica de 1:20 de amostra/água.

Para as blendas de razão 4 e 8 foi possível obter os espectros através da deposição de uma fina camada, utilizando uma espátula para espalhar sobre substratos de vidro.

Com esta técnica foi possível averiguar o estado de oxidação do polipirrol e da polianilina nas amostras e relacioná-lo com a condutividade das blendas.

4.10.4 Condutividade Elétrica pelo método de duas pontas

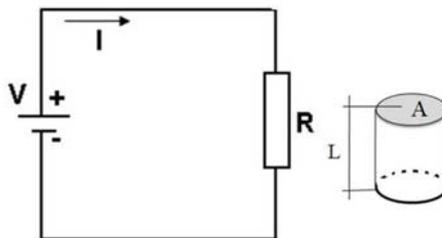
As pastilhas de PAni e PPy foram acomodadas cuidadosamente em máscaras, para impressão dos eletrodos, circulares com diâmetros de 9 mm, utilizando tinta prata. Em seguida, foram secas a temperatura ambiente (28 °C) por 6 h e levadas ao equipamento para realização das medidas de condutividade elétrica.

As blendas prensadas foram colocadas em máscaras com orifícios de mesmo diâmetro (9 mm) e em seguida metalizadas com ouro, utilizando uma Metalizadora da marca HHV Ltd., modelo AUTO 306.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas pelo método de duas pontas, com o objetivo de avaliar a variação da condutividade em relação à razão borracha/monômero. Esse sistema foi utilizado de duas maneiras. Em uma, o sistema foi acoplado a fonte de tensão e corrente programável Keithley modelo 236, para medir a corrente em função da tensão aplicada nas pastilhas de PAni e PPy e, nas blendas de razão 4, 8 e 12. Para os filmes de BN e BNPV e, para as blendas de razão 16 e 20, o sistema de duas pontas foi acoplada a uma fonte Keithley 247 *High Voltage Supply* e um eletrômetro 610C Solid State. No caso da fonte Keithley modelo 236, as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (28 °C), variando a tensão entre 0,01 até 1,0 V, ao passo de $2 \cdot V_i$, em que V_i é a medida anterior. Já para o caso do eletrômetro e fonte, a tensão foi variada entre 25 e 150 V, ao passo de 25 V.

Os valores da condutividade elétrica (σ) foram calculados a partir da equação (3), em termos dos parâmetros da amostra, Figura 42, em que L é a espessura da amostra (cm); A é a área circular (cm²) do eletrodo de diâmetro 9 mm (cm²); I a corrente elétrica medida, em ampère (A) e V a diferença de potencial aplicada em volts (V).

Figura 42: Circuito com um resistor R composto por um fio de comprimento L e área de seção transversal de área A.



Fonte: Adaptado de HALLIDAY (2003).¹²³

A condutividade σ é uma grandeza física associada a facilidade com que os portadores de carga se deslocam ao longo de um material, ou seja, é uma medida inversa da resistividade (ρ). Assim, podemos escrever σ como:¹²³

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{LI}{AV} \quad (3)$$

A unidade de medida de condutividade é $(\Omega \cdot m)^{-1}$ ou $S \cdot m^{-1}$, pois S (Simens) = Ω^{-1} . A maioria dos trabalhos com PCI utilizam a unidade $S \cdot cm^{-1}$, pois se trata de amostras pequenas, da ordem de centímetros (cm) de espessura.

4.10.5 Ensaios de Tração

A propriedade mecânica é uma importante propriedade quando trabalhamos com borracha, especialmente no caso de blendas poliméricas, pois uma grande expectativa é a possibilidade de submetê-la a grandes cargas, não sofrendo rasgos ou deformações consideráveis¹²⁴.

Neste trabalho os ensaios de tensão-deformação foram realizados em 5 corpos de prova (D1708-2010) de cada amostra, Figura 43, utilizando um equipamento da marca Instron modelo 3369 acoplado a um computador para registrar os dados. Antes de cada ensaio de tração, as amostras ficaram num dessecador com sílica gel dessecante e sob vácuo durante 15 h, a fim de padronizar a humidade relativa. O ensaio seguiu conforme a norma ASTM-D412, com uma cela de carga de 500 N, velocidade de deformação de 500 mm/min e sob temperatura ambiente (28 °C).

Figura 43: Foto de cinco corpos de provas da blenda BNPVPy12 com as respectivas espessuras em milímetros.



Fonte: Próprio autor.

4.10.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é utilizada para medir o fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo sob atmosfera inerte. Essas medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sob mudanças químicas e físicas, envolvendo processos endotérmicos, exotérmicos e mudança de capacidade calorífica. Com os termogramas de DSC é possível verificar processos físicos e químicos como: transição vítrea, pontos de fusão e ebulição, temperatura e cinética de cristalização, porcentagem de cristalinidade, transição de capacidade calorífica, pureza, desidratação, degradação oxidativa, reações redox, polimerização, entre outras informações.¹²⁵

O equipamento utilizado para o estudo térmico foi o MDSC da TA *Instruments*, modelo MDS2920. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura -100 a 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de gás nitrogênio em 50 mL min⁻¹.

As amostras foram adicionadas em panelas de alumínio, próprias para essa técnica, e em seguida, utilizou-se uma prensa específica para selá-las com uma tampa de alumínio.

As medidas tiveram como objetivo avaliar as transições termodinâmicas das blendas e compará-las com a da borracha natural e prevulcanizada. Foi possível avaliar, por exemplo, a influência do conteúdo de polímero condutor e do tipo de matriz, na temperatura de transição vítrea das blendas.

4.10.7 Medidas Termogravimétricas

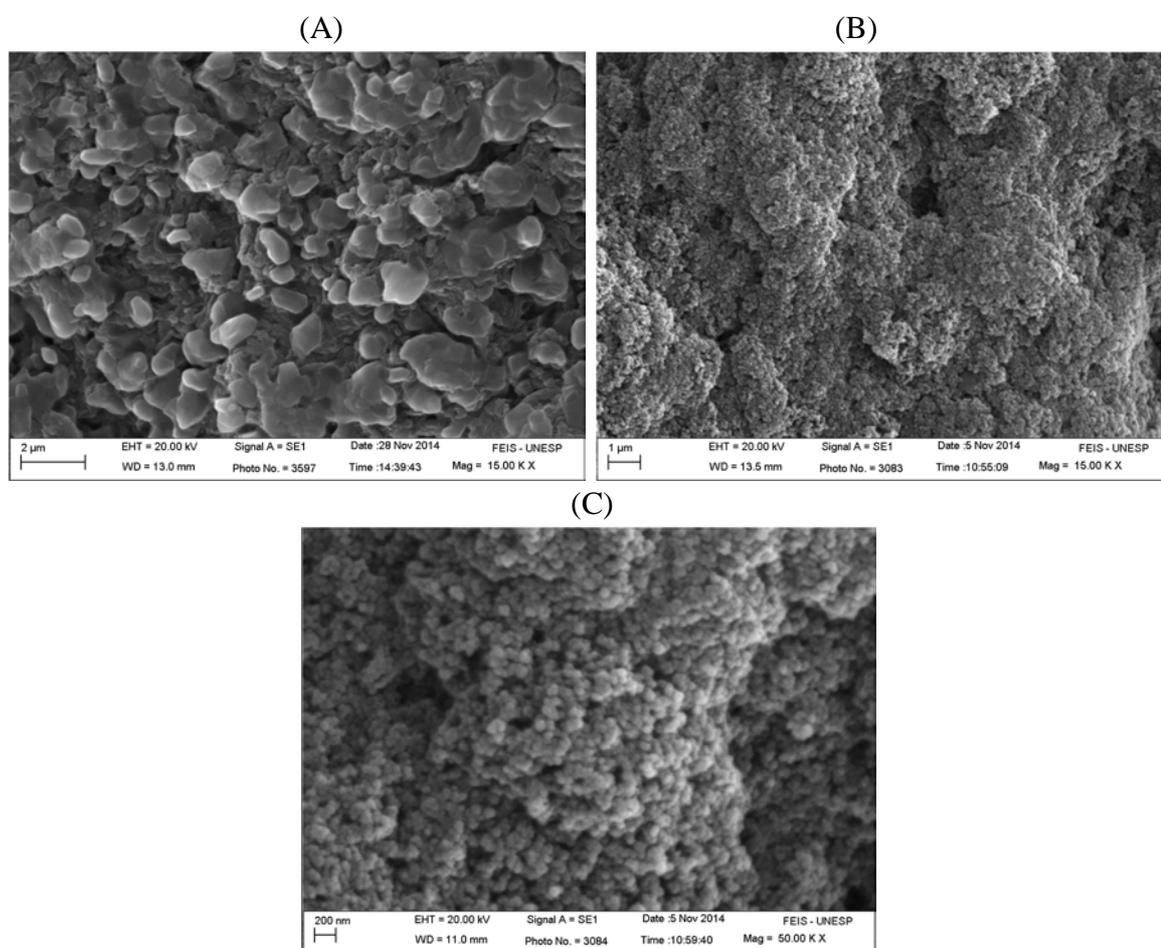
Para estudar a estabilidade térmica dos filmes, blendas e PCI, ensaios termogravimétricos foram realizados em um equipamento SDT modelo Q600 da TA *Instruments*. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (fluxo 60 mL/min) na faixa de temperatura entre 30 e 800 °C a uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min. Para cada medida a quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 miligramas (*mg*). A partir de cada medida de TG foi possível obter as respectivas derivadas (DTG), de cada uma das amostras, utilizando o *software TA Universal Analysis*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO DA MORFOLOGIA

Com as imagens de MEV foi possível avaliar a morfologia dos polímeros condutores e a dispersão destes nas blendas. Na literatura é possível encontrar trabalhos que apresentem as possíveis nanoestruturas da PANi (granular, nanofibras, nanotubos, partículas coloidais, nanoesferas, microesferas e outras morfologias) ao variar as condições de polimerização.¹²⁶ Na imagem da Figura 44 (A) é observado partículas de PANi granular, com geometria bastante irregular e tamanhos que variam entre 50 nm e 2 µm. No caso do PPy, observa-se a possibilidade de também desenvolver partículas em nanoescala variadas, em função da velocidade de agitação e tipo de surfactante.¹²⁷ Dentre elas, as condições de polimerização desse trabalho, proporcionaram obter polimerização de nanopartículas esféricas de PPy com diâmetro médio em torno de 35 nm, Figura 44 (B) e (C).^{96, 103}

Figura 44: Imagens de MEV dos polímeros condutores (A) PANi e (B) PPy (C) Imagem ampliada do PPy.

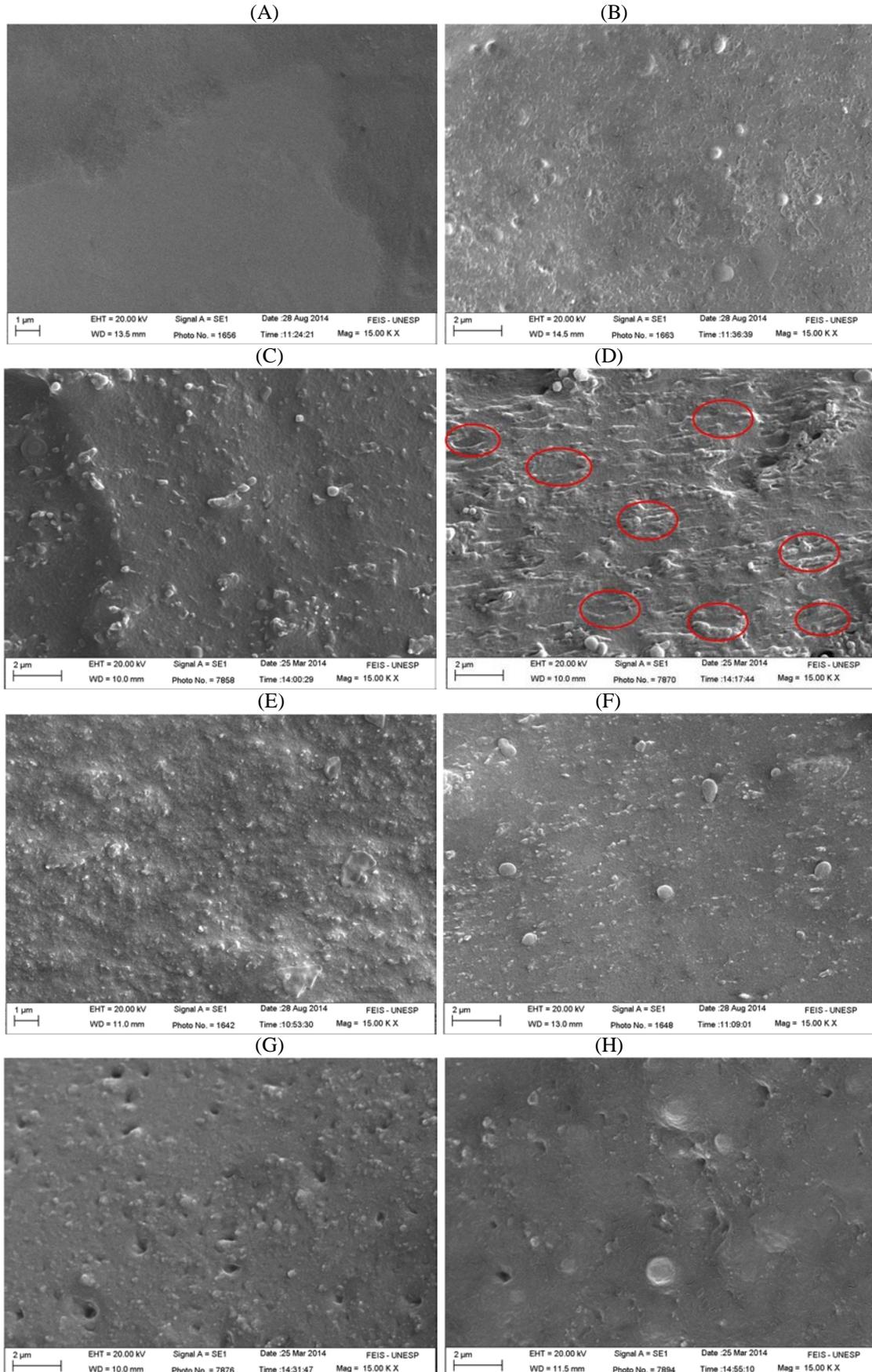


Fonte: Próprio autor.

As imagens (A) e (B) da Figura 45 são da superfície de fratura dos filmes de borracha natural (BN) e borracha natural prevulcanizada (BNPV), respectivamente. Verifica-se que o filme de BN possui uma morfologia mais lisa do que a do filme de BNPV. Isto está relacionado ao fato de que com a prevulcanização as partículas de BN ficaram mais estáveis devido ao inter cruzamento ocorrido nas cadeias. Na literatura, isso também foi evidenciado utilizando análises por microscopia de força atômica (AFM) em filmes de látex de borracha natural prevulcanizado.⁴³ Na Figura 45 (C) ficou evidente a distribuição uniforme das partículas de PANi ao longo da blenda BNA_n4, enquanto que para a blenda BNPVA_n4 (D) a distribuição da PANi ocorreu em forma lamelar e elíptica. Observa-se nos destaques em vermelho da Figura 45 (D) que há evidências de recobrimento das partículas de borracha com a PANi, dado por contornos elípticos. Nessa amostra, a prensagem transformou as esferas de BNPV recobertas em elipses e lamelas. De forma análoga a essas blendas de razão 4, na Figura 45 (E) e (F) estão as imagens das blendas BNA_n8 e BNPVA_n8, respectivamente, porém, de forma menos evidente devido ao aumento da razão borracha/anilina de 4 para 8. Na imagem (G) (BNA_n12) as partículas estão distribuídas em densidade menor, quando comparada com as outras razões. O mesmo ocorre com a imagem da superfície fraturada da blenda BNPVA_n12 em (H).

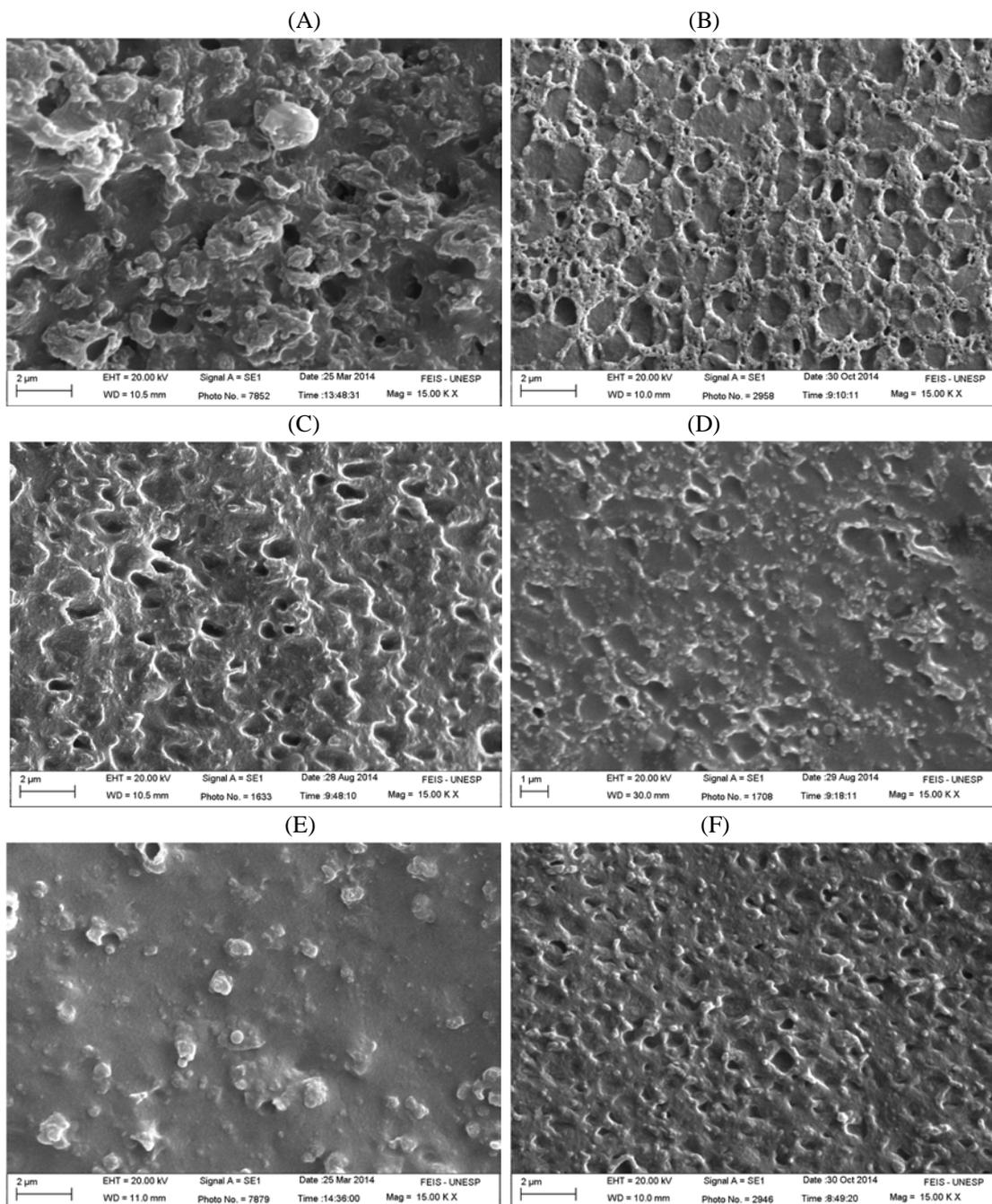
De maneira geral, foi possível observar o aumento do número de partículas de PANi por área, quando é diminuída a razão da blenda. Ao comparar as blendas BNA_n e BNPVA_n, nas razões 4 e 8, é possível observar que ao utilizar o látex prevulcanizado houve melhor distribuição e ordenação das partículas de borracha com a PANi, visto que na blenda BNPVA_n4, a PANi está distribuída em camadas após a prensagem da blenda, devido ao recobrimento das partículas de borracha com PANi. Esse tipo de ordenação favorece o contato entre os domínios condutores da PANi, que certamente influenciará na condutividade elétrica dessa blenda. Essa interação ocorreu provavelmente em função da interação do DBSA, dopante e surfactante da PANi, com a superfície das partículas de BNPV modificadas com a prevulcanização. Como apresentado na seção 2.3, o acelerador ZDEC é responsável pela hidrólise das proteínas e dos fosfolípidos, transformados em sabões e ácidos graxos superiores na superfície da BN.^{41, 43} Acredita-se então, que a presença do ZDEC promoveu a interação físico-química das micelas de DBSA com esses produtos da hidrólise, o que resultou no recobrimento das partículas de BNPV com PANi, evidenciado na blenda BNPVA_n4.

Figura 45: Imagens de MEV das fraturas dos filmes (A) BN e (B) BNPV e das blendas (C) BNA_n4, (D) BNPVAn₄, (E) BNA_n8, (F) BNPVAn₈, (G) BNA_n12 (H) BNPVAn₁₂.



Fonte: Próprio autor.

Figura 46: Imagens de MEV da fratura das blindas (A) BNPpy4, (B) BNPVpy4, (C) BNPpy8, (D) BNPVpy8 (E) BNPpy12 e (F) BNPVpy12.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 46 apresenta as imagens de MEV do perfil das blindas de polipirrol com BN e BNPV após a prensagem. Ao comparar a imagem (A) com (B), a diferença da forma de distribuição traz evidências da interação de PPy com a matriz. No caso da blanda BNPVpy4 (B), observa-se que provavelmente as partículas de borracha prevulcanizada foram encapsuladas com o polímero condutor, visto que o perfil dessa amostra apresentou contornos circulares ao longo de toda a amostra. Essa geometria foi mantida mesmo após a prensagem. Algo análogo é observado ao analisar as imagens (C) e (D), quando comparamos as blindas

BNPy8 e BNPVPy8, respectivamente. Em (D) também se observa a formação de contornos circulares da mesma ordem de grandeza, associados ao encapsulamento das partículas de BNPV com PPy. O diâmetro médio das partículas encapsuladas foi de 789 nm e 762 nm para as blendas BNPVPy4 e BNPVPy8, respectivamente, ou seja, na ordem do diâmetro médio das partículas de BN encontrado na literatura, em torno de 1000 nm.^{18, 20, 21}

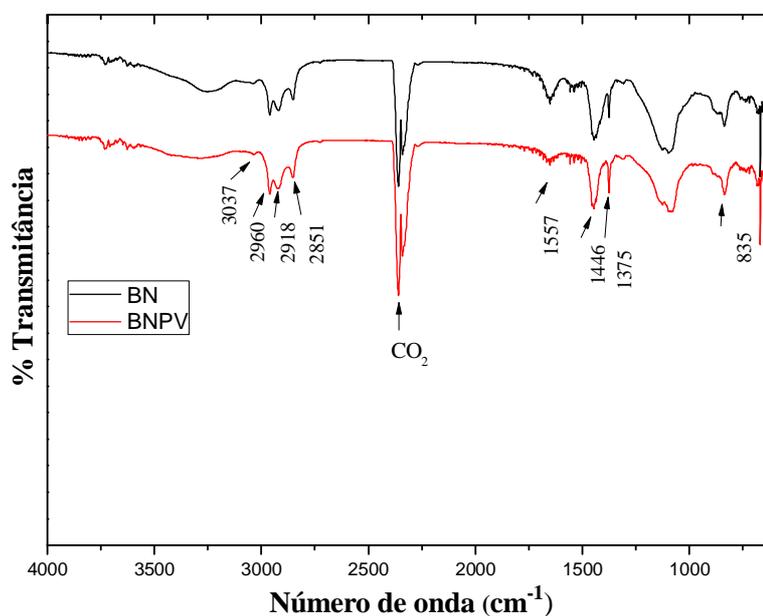
A imagem (E) da Figura 46, apresenta uma distribuição de partículas de PPy mais espaçadas uma das outras, pois se trata da blenda BNPy12, ou seja, reduziu-se a quantidade de Py em relação a BN. No caso da matriz BNPV essa razão (BNPVPy12) proporcionou a redução das partículas de borracha envolvidas com PPy, como observado na imagem (F).

A presença do acelerador ZDEC, durante a prevulcanização, provocou a hidrólise das proteínas e dos fosfolípidos adsorvidos sobre a superfície das partículas de borracha, produzindo assim sabões e ácidos graxos superiores.⁴¹ Dessa forma, ao adicionar as micelas de SDS com Py no látex prevulcanizado, houve uma interação físico-química das micelas com esse produto da hidrólise. Assim, para as razões menores de BNPV/Py, principalmente no caso da blenda BNPVPy4, o recobrimento das partículas de borracha com PPy foi bastante evidenciado, dado pelos contornos bem definidos na imagem da Figura 46 (B). No caso da blenda BNPy4, as micelas de SDS apenas se dispersaram entre as partículas de BN em solução aquosa.^{15, 28} Essa distribuição aleatória, porém em número maior por volume de látex (BNPy4), proporcionou a polimerização aleatória do PPy. Por não ocorrer o mesmo tipo de interação do que em BNPVPy4, é observado na Figura 46 (A) a formação desordenada de PPy em meio a matriz BN.

5.2 ANÁLISE ESTRUTURAL

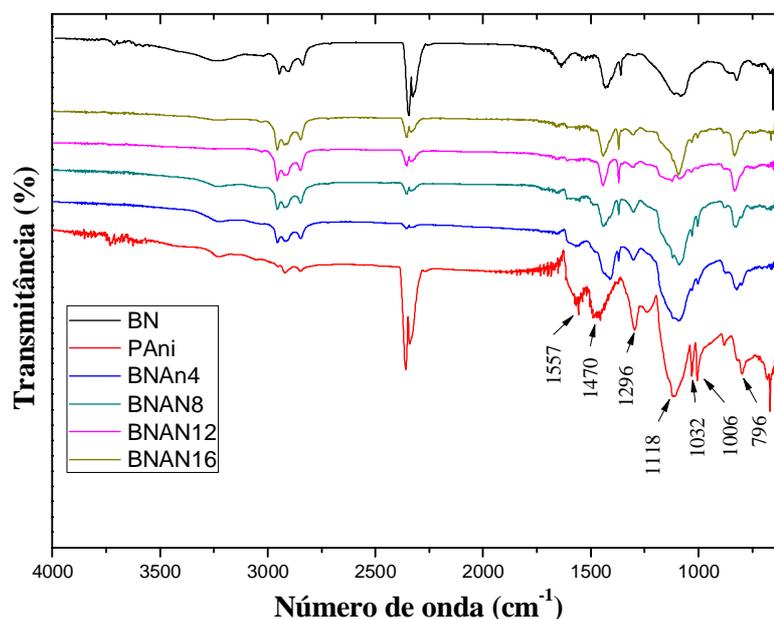
Os espectros de FTIR dos filmes de BN e BNPV estão apresentados na Figura 47, com destaque para os principais picos de absorção, característicos de filmes de borracha. Ao comparar os espectros observa-se que não houve deslocamento relativo das bandas devido à prevulcanização do látex. Em destaque, observa-se o pico de CO_2 , em torno de 2355 cm^{-1} , para todos os espectros, dado que as medidas foram realizadas utilizando um acessório ATR, que não permitia isolar a atmosfera das amostras em relação à do operador. Na Figura 48 estão os espectros de FTIR da PANi, com indicação das suas principais bandas, e das blendas BNAn. Os resultados, em resumo na Tabela 10, estão de acordo com os encontrados na literatura, mostrando que a PANi encontra-se no estado sal de esmeraldina (dopado), no caso das blendas de razões menores.¹²⁸ Quando a PANi é obtida no estado desdopado, as duas bandas dos anéis Quinóides (Q) e Benzenóides (B) são características em torno de 1600 e 1500 cm^{-1} , respectivamente, porém, as amostras de PANi e as blendas BNAn 4 e 8 obtidas, apresentaram deslocamento para número de ondas menores (Tabela 10), o que indica estar mais dopada do que as blendas de razões maiores que 8.¹²⁸

Figura 47: Espectros de FTIR dos filmes de BN e BNPV.



Fonte: Próprio autor.

Figura 48: Espectros de FTIR das blends de BNA_n, da PANi e do filme de BN.



Fonte: Próprio autor.

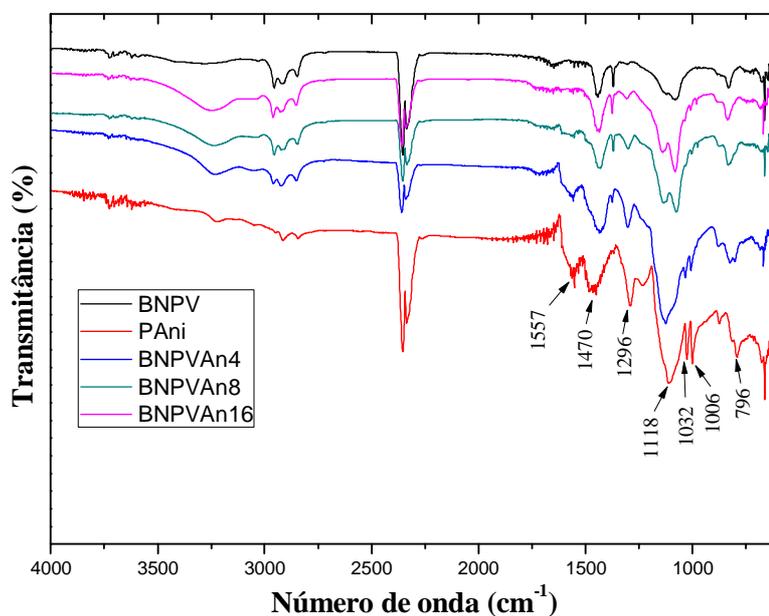
Tabela 10: Principais bandas de absorção de FTIR da PANi, da BN e das blends BNA_n.

Atribuições dos picos	Número de onda (cm ⁻¹)					
	BN	PAni	BNA ₄	BNA ₈	BNA ₁₂	BNA ₁₆
Estiramento S=O ^{63, 129} .		668	668	668	656	668
Flexão do anel p-disubstituído ^{129, 130}		796	804	804	762	762
Vibração =C-H ¹¹⁷	835		828	828	835	835
Deformação por flexão fora do plano de C-H no anel aromático ¹³²		820	828	828	835	835
Estiramento S=O ⁶³		1006	1007	1009	1009	1009
Estiramento S=O ⁶³		1031	1036	1035	1037	1037
Flexão no plano de C-H (N=Q=N, Q=N ⁺ H-B e B-N ⁺ H-B) ^{128, 131}		1118	1123	1124	1126	1122
Estiramento C-N originado da Estrutura bipolarônica ¹³²		1239	1241	1241	1243	1241
Estiramento C-N da amina Secundária ¹³²		1296	1307	1307	1308	1308
Deformação angular simétrica do CH ₃ ¹¹⁷	1375		1375	1375	1375	1375
Deformação angular do CH ₂ ¹¹⁷	1446		1420	1442	1441	1441
Deformação do anel benzenóide (N-B-N) ^{63, 132}		1470	1480	1486	----	----
Deformação do anel quinóide (N=Q=N) ^{63, 132}		1557	1558	1557	----	----
Deformação axial simétrico da ligação C=C ¹¹⁷	1652		1662	1661	1659	1658
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2851		2852	2852	2851	2851
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2918		2925	2925	2925	2925
Deformação axial assimétrica da C-H no CH ₃ ¹¹⁷	2960		2960	2960	2961	2961
Deformação axial simétrico da ligação =C-H ¹³	3037		3038	3037	3036	3036
Estiramento NH ¹³		3226	3234	3236	3245	3240

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 49 apresentam-se os espectros de FTIR das blendas BNPVAn. Observa-se na Tabela 11 que as principais bandas de absorção indicam que a PANi também foi polimerizada no estado sal de esmeraldina no látex prevulcanizado.¹²⁸ Nas blendas BNPVAn4 e BNPVAn8, as bandas referentes deformação angular do CH₂ da BN em 1446 cm⁻¹ sobrepõe grande parte da banda de deformação do anel benzenóide (N-B-N) em 1470 cm⁻¹.^{63, 132} Isso, juntamente com o deslocamento das bandas do anel quinóide para número de ondas menores que 1600 cm⁻¹, evidencia a dopagem da PANi nessas amostras. Na blenda BNPVAn16 é predominante as bandas da BNPV, de tal forma que a baixa intensidade da banda Q também são vestígios de baixa dopagem.¹³² Vale destacar que a blenda BNPVAn4 apresenta deslocamentos significativos de algumas bandas de absorção, que vão ao encontro dos valores das bandas da PANi, como é o caso de 802 e 1127 cm⁻¹. Também foi observado deslocamentos significativos das bandas 1716 e 3051 cm⁻¹ referentes à BNPV. Esses deslocamentos estão relacionados com a forma de interação da PANi com a matriz, que corroboram a hipótese de recobrimento das partículas de borracha com PANi, já evidenciadas nas análises morfológicas.

Figura 49: Espectros de FTIR das blendas de BNPVAn, da PANi e do filme de BNPV.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 11: Principais bandas de absorção de FTIR da PAni, da BNPV e das blendas BNPVAn.

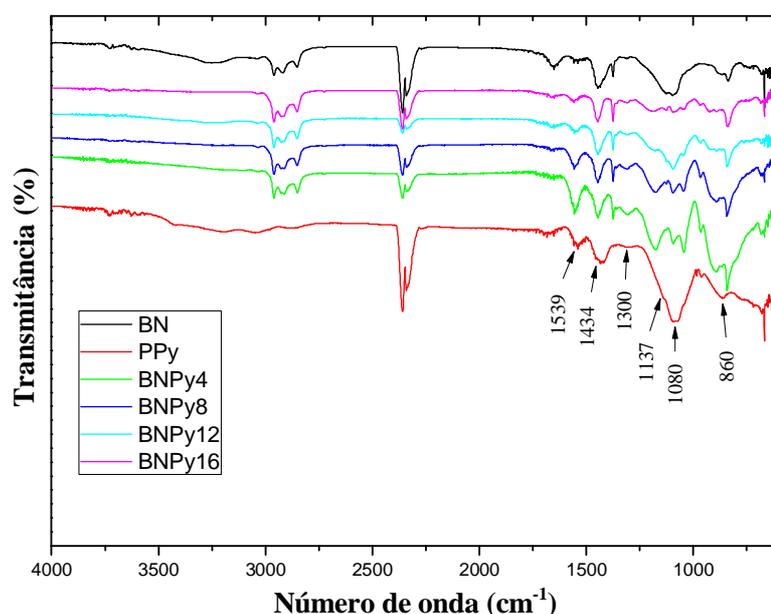
Atribuições dos picos	Número de onda (cm ⁻¹)				
	BNPV	PAni	BNPVAn4	BNPVAn8	BNPVAn16
Estiramento S=O ^{63, 129}		668	667	667	
Flexão do anel p-disubstituído ^{129, 130}		796	802	749	747
Vibração =C-H ¹¹⁷	835		825	838	835
Deformação por flexão fora do plano de C-H no anel aromático ¹³²		820	825	838	835
Estiramento S=O ⁶³		1006	1007	1007	1008
Estiramento S=O ⁶³		1031	1036	1037	1037
Flexão no plano de C-H (N=Q=N, Q=N +H-B e B-N+H-B) ^{128, 131}		1118	1127	1140	1137
Estiramento C-N originado da Estrutura bipolarônica ¹¹⁷		1239	1240	1240	----
Estiramento C-N da amina Secundária ¹³²		1296	1302	1306	1307
Deformação angular simétrica do CH ₃ ¹¹⁷	1375		1375	1375	1375
Deformação angular do CH ₂ ¹¹⁷	1446		1434	1437	1440
Deformação do anel benzenóide (N-B-N) ^{63, 132}		1470	1434	1437	----
Deformação do anel quinóide (N=Q=N) ^{63, 132}		1557	1556	1560	----
Deformação axial simétrico da ligação C=C ¹¹⁷	1652		1716	1666	1666
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2853		2853	2853	2853
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2919		2924	2927	2927
Deformação axial assimétrica da C-H no CH ₃ ¹¹⁷	2960		2960	2962	2962
Deformação axial simétrico da ligação =C-H ¹³	3034		3051	3040	3040
Estiramento NH ¹³		3226	3232	3239	3247

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 50 apresentam-se os espectros de FTIR das blendas BNPpy, BN e do PPy. As principais bandas de absorção estão destacadas na Tabela 12. A presença da banda em torno de 885 cm⁻¹ em todas as amostras (BNPpy e BNPVpy) confirma a polimerização do Py.
133

As bandas em 1434 cm⁻¹ e 1539 cm⁻¹ destaca a polimerização do PPy no estado dopado.¹⁰⁰ Para as blendas BNPpy de razões maiores a intensidade desse pico é reduzida significativamente, além de que todos os valores foram deslocados para 1557 cm⁻¹ indicando ter cadeias com menor dopagem e conjugação.¹⁰⁰ As bandas de 1434 cm⁻¹ dessas blendas foram sobrepostas pela banda mais larga e intensa da BN em 1446 cm⁻¹.

Figura 50: Espectros de FTIR das blendas de BNPy, da PPy e do filme de BN.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 12: Principais bandas de absorção de FTIR da BN, do PPy e das blendas BNPy.

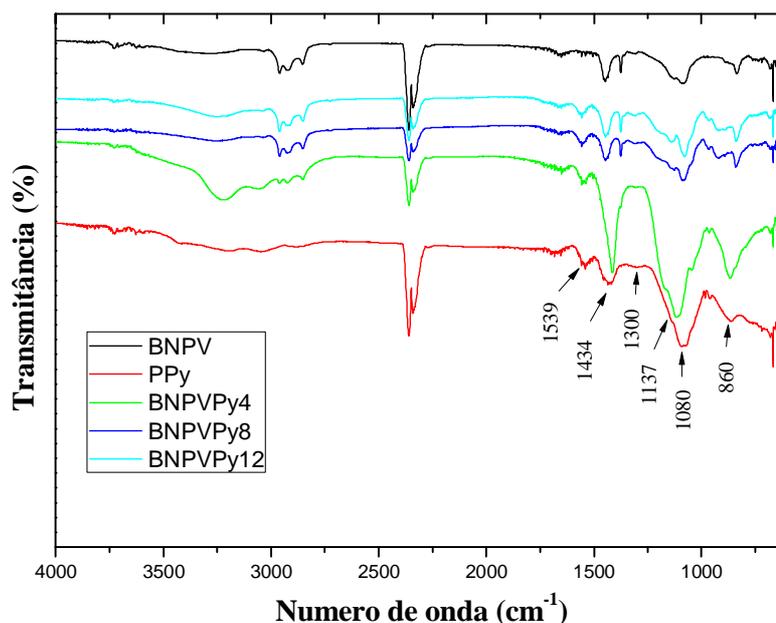
Atribuições dos picos	Número de onda (cm ⁻¹)					
	BN	PPy	BNPy4	BNPy8	BNPy12	BNPy16
Deformação por flexão fora do plano de C-H no anel aromático ¹¹⁷	837		841	844	843	840
Vibração fora do plano da =C-H ¹³³		860	889	894	891	891
Deformação no plano de vibração C-H e N-H ^{92, 133}		1080	1044	1046	1051	1046
Vibração por “respiração” do anel pirrol (C-N) ¹³³		1137	1175	1177	1185	1185
Deformação no plano das ligações dos grupos =C-H ¹³³		1300	1309	1309	1310	1310
Deformação angular simétrica do CH ₃ ¹¹⁷	1375		1375	1375	1375	1375
Deformação angular do CH ₂ ¹¹⁷	1446		1446	1446	1447	1448
Alongamento C-N ^{100, 133}		1434	1446	1446	1447	1448
Alongamento assimétrico (C=C) e simétrico (C-C) ^{100, 133}		1539	1557	1557	1557	1558
Deformação axial simétrico da ligação C=C ¹¹⁷	1652		1651	1651	1651	1652
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2851		2851	2851	2852	2852
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2918		2912	2912	2912	2915
Deformação axial assimétrica da C-H no CH ₃ ¹¹⁷	2960		2960	2961	2960	2960
Deformação axial simétrico da ligação =C-H ¹³	3037		3037	3035	3034	3035
Vibração da dupla ligação N-H ¹³⁴		3419				

Fonte: Próprio autor.

Os espectros de FTIR das blendas BNVPy estão apresentados na Figura 51. Assim como no caso das blendas BNPy, as bandas de absorção do PPy em 1434 cm⁻¹ foram praticamente sobrepostas pela banda de BNPy em 1446 cm⁻¹. A banda em 1540 cm⁻¹ também

sofreu deslocamento para números de ondas maiores, 1548, 1558 cm^{-1} para as blendas BNPVPy4 e BNPVPy8, respectivamente, como resumido na Tabela 13. Isso indica que, o aumento de BNPV pode influenciar na condutividade das blendas, visto que o deslocamento e redução da intensidade dessa banda, está diretamente relacionados com a redução da conjugação e dopagem das cadeias de PPy. ^{15, 96} No caso da amostra BNPVPy4 observa-se o deslocamento significativo do número de onda dos picos máximos de algumas bandas. Verifica-se que esses deslocamentos vão ao encontro de valores registrados para a amostra de PPy, como é o caso das bandas em 869, 1115 e 1548 cm^{-1} . No caso da banda 3034 cm^{-1} do filme BNPV também foi observado um deslocamento para 3059 cm^{-1} no espectro da blenda BNPVPy4. Esses deslocamentos estão associados a forma de interação do PPy com a matriz BNPV, no caso particular da blenda BNPVPy4, atribui-se ao encapsulamento das partículas de borracha com o PPy, evidenciado na imagem de MEV da Figura 46 (B).

Figura 51: Espectros de FTIR das blendas de BNPVPy, da PPy e do filme de BNPV.



Fonte: Próprio autor.

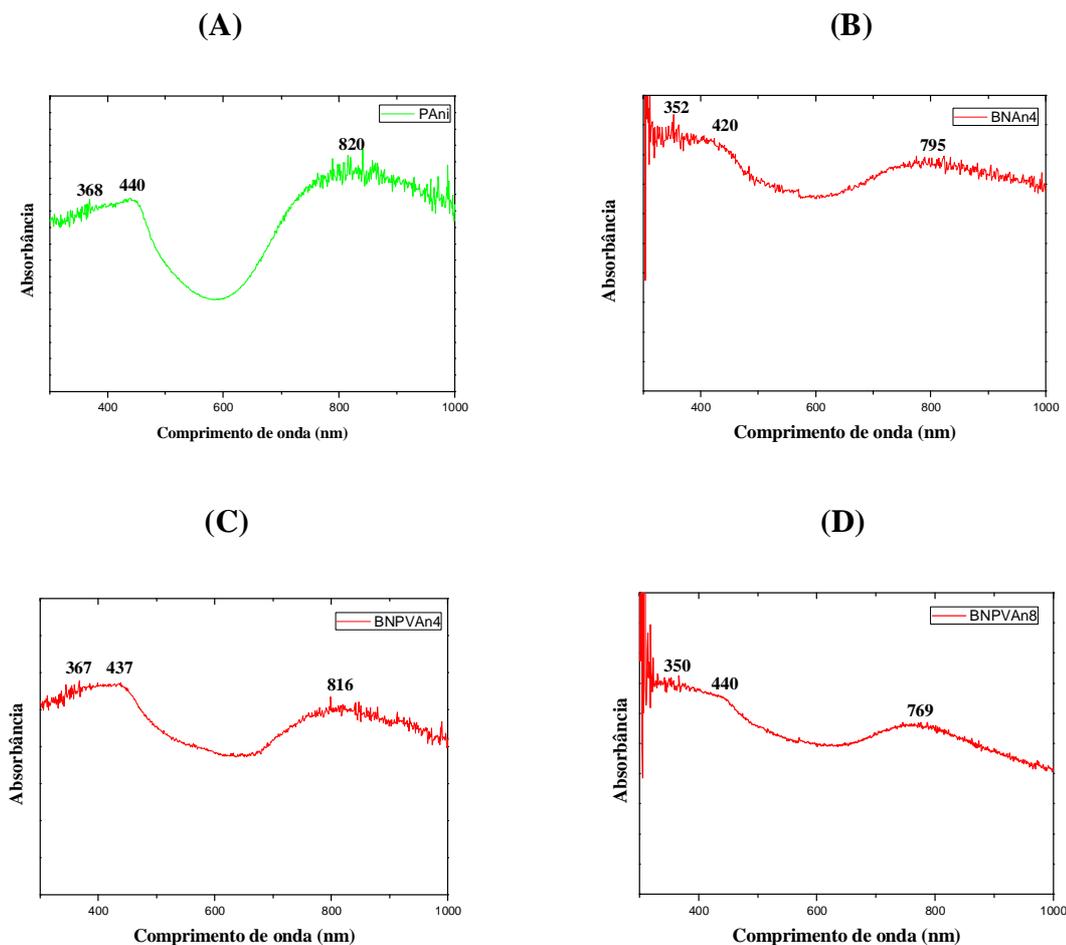
Tabela 13: Principais bandas de absorção de FTIR da BNPV, do PPy e das blendas BNPVPy.

Atribuições dos picos	Número de onda (cm ⁻¹)				
	BNPV	PPy	BNPVPy4	BNPVPy8	BNPVPy12
Deformação por flexão fora do plano de C-H no anel aromático ¹¹⁷	838		844	843	841
Vibração fora do plano da =C-H ¹³³		860	869	891	891
Deformação no plano de vibração C-H e N-H ^{92, 133}		1080	1115	1085	1079
Vibração por “respiração” do anel pirrol (C-N) ¹³³		1137	1173	1126	1140
Deformação no plano das ligações dos grupos =C-H ¹³³		1300	1305	1306	1309
Deformação angular simétrica do CH ₃ ¹¹⁷	1375		1375	1376	1376
Deformação angular do CH ₂ ¹¹⁷	1446		1413	1446	1446
Alongamento C-N ^{100, 133}		1434	1413	1446	1446
Alongamento assimétrico (C=C) e simétrico (C-C) ^{100, 133}		1539	1548	1558	1558
Deformação axial simétrico da ligação C=C ¹¹⁷	1652		1650	1652	1652
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2853		2854	2851	2853
Deformação assimétrica da CH ₂ ¹¹⁷	2919		2921	2922	2925
Deformação axial assimétrica da C-H no CH ₃ ¹¹⁷	2960		2960	2960	2961
Deformação axial simétrico da ligação =C-H ¹³	3034		3059	3037	3040
Vibração da dupla ligação N-H ¹³⁴		3419	3219	3250	3246

Fonte: Próprio autor.

Com os espectros de UV-Vis-NIR foi possível avaliar a dopagem e o estado de oxidação da PANi e do PPy, Figura 52 (A) e Figura 53 (A), respectivamente. O espectro da Figura 52 (A) é característico da PANi obtida no estado dopado sal de esmeraldina. Em destaque, a banda de absorção em 368 nm atribuída à transição π - π^* dos anéis benzenóides e, em 440 nm e 820 nm, correspondentes à banda de excitação dos pólarons formados pela protonação. ⁶⁴ Ao comparar as blendas BNA4 (B) e BNPVAn4 (C), observa-se que o espectro da segunda apresenta deslocamentos das bandas para comprimento de ondas maiores, o que caracteriza uma amostra com propriedade de condução elétrica melhor do que a primeira. Ao analisar as blendas BNPVAn4 (C) e BNPVAn8 (D), observa-se que, com o aumento da razão BNPV/An, ocorreu mudança do perfil dos espectros e o deslocamento das bandas para comprimento de ondas menores, de 816 nm para 769 nm como é o caso da banda polarônica e de 367 nm para 350 nm como é o caso das transições π - π^* . ⁴⁵ Isso indica uma redução da dopagem, provocada pelo aumento do pH resultante da solução de polimerização, devido ao látex, visto que, quanto maior a razão da blenda, maior foi a quantidade de látex (pH entre 10,20 e 10,30). ^{66, 67}

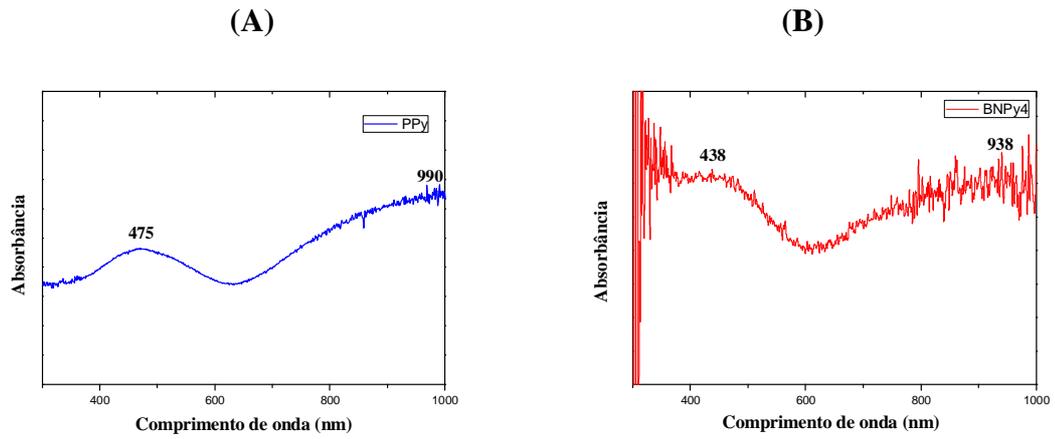
Figura 52: Espectro no UV-Vis-NIR (A) da PANi; e das blendas (B) BNA4; (C) BNPVAn4 e (D) BNPVAn8



Fonte: Próprio autor.

O espectro no UV-Vis-NIR obtido na Figura 53 (A) é característico de amostras de PPy com boas propriedades condutoras. As transições π - π^* são identificadas pelas bandas mais definidas em torno de 475 nm. Uma ampla banda em torno de 990 nm é atribuída a sobreposição de estados bipolarons e extensa distorção das cadeias de PPy, indicando estar bem conjugada e, além do mais, alta dopagem (com SDS).^{3, 92} A Figura 53 (B) apresenta o espectro no UV-Vis-NIR da amostra BNPy4 com perfil semelhante ao do PPy. Entretanto, houve deslocamentos das bandas referentes às transições π - π^* e bandas bipolarônicas para 438 e 938 nm, respectivamente. Isso significa que, a energia necessária para ocorrer às transições será maior, o que provocará influências diretas na condutividade elétrica. Para as blendas de razões maiores não foi possível obter os espectros, dado que a BN tornava-se dominante dificultando a formação de filmes finos.

Figura 53: Espectro no UV-Vis-NIR (A) do polipirrol e (B) da blenda BNPy4.



Fonte: Próprio autor.

5.3 ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Filmes de borracha natural são conhecidos, dentre outras características, por serem materiais isolantes, desempenhando condutividade elétrica em torno de 10^{-15} S/cm. ¹³ Nesse trabalho, foi obtido para o filme de BN condutividade elétrica de $4,5 \times 10^{-16}$ S/cm, enquanto que o filme de BNPV apresentou um valor de $1,2 \times 10^{-14}$ S/cm. Essa diferença pode ser atribuída aos resíduos de produtos utilizados para a prevulcanização do látex.

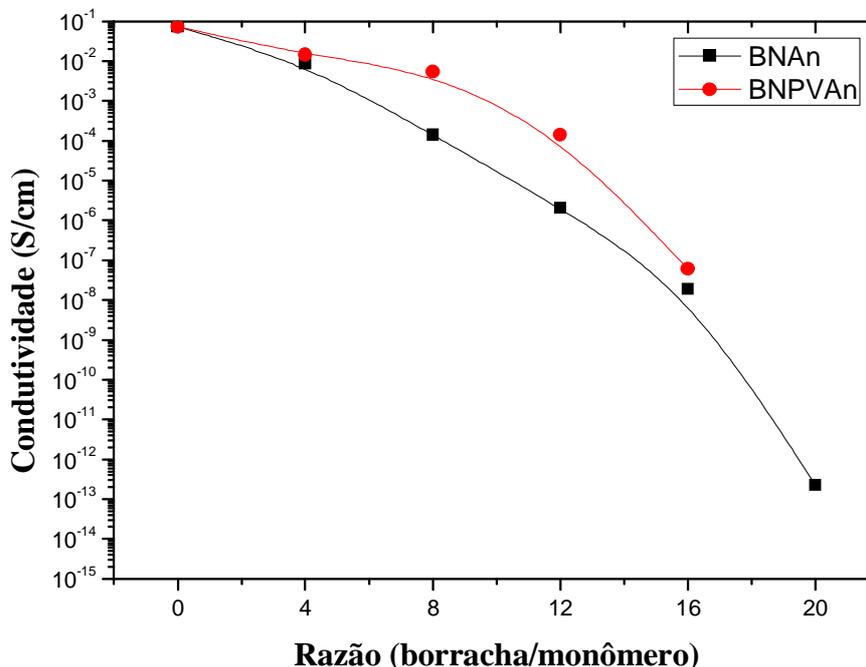
Os PCI vêm ganhando espaço nas pesquisas de blendas e compósitos condutores, devido ao bom desempenho obtido para as propriedades elétricas. A amostra de PAni dopada com DBSA, por exemplo, apresentou condutividade de $7,2 \times 10^{-2}$ S/cm. Assim, como previsto pelas análises de FTIR e UV-Vis, à medida que se aumentou a razão borracha/monômero nas blendas, obteve-se a queda da condutividade. No caso das blendas BNAn e BNPVAn, pode ser observado esse comportamento na Figura 54. Porém, para razões equivalentes, a condutividade das blendas BNPVAn foi maior, como resumido na Tabela 14, e essa diferença é mais evidente para as razões 8 e 12, pois, como observado nas micrografias de MEV (Figura 45), a distribuição da PAni foi diferente nas blendas BNPV, o que confere maior contato entre as regiões condutoras das blendas até a razão 12. O látex prevulcanizado é mais estável, o que proporcionou uma polimerização mais uniforme da anilina ao longo da blenda formando mais caminhos condutores em relação ao látex cru, que é menos estável e, portanto, mais vulnerável a microcoagulações formando barreiras isolantes durante a polimerização. ⁴¹ A partir daí, a grande quantidade de borracha começa a provocar isolamento das ilhas condutoras de PAni, o que torna a condutividade semelhante para as blendas de razão 16. A amostra BNAn20 apresenta condutividade próxima do valor do filme de BN, visto que, nesta razão a quantidade de borracha é significativamente maior do que a PAni.

Tabela 14: Resumo da condutividade elétrica das blendas obtidas.

Razão (m/m)	Condutividade S/cm			
	BN/An	BNPV/An	BN/Py	BNPV/Py
4	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
12	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
16	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
20	$2,2 \cdot 10^{-13}$	----	$1,0 \cdot 10^{-14}$	----
PAni	$7,2 \times 10^{-2}$			
PPy	$8,2 \times 10^{-2}$			

Fonte: Próprio autor.

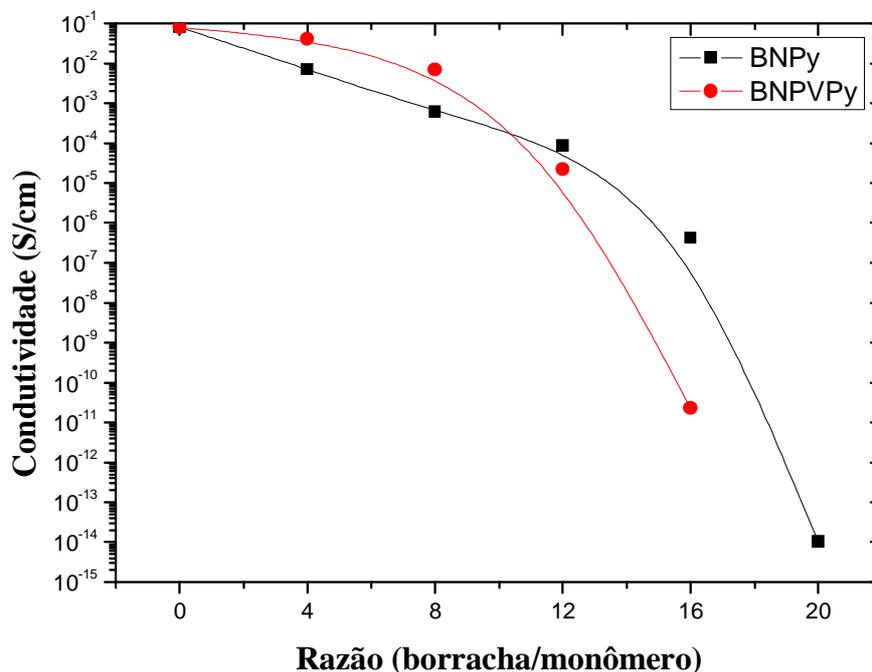
Figura 54: Condutividade elétrica das blendas de borracha natural e prevulcanizada com polianilina, (BNAn e BNPVAn).



Fonte: Próprio autor.

Para a amostra de PPy obtida no estado dopado obteve-se condutividade de $8,2 \times 10^{-2}$ S/cm. Na Tabela 14, apresentam-se também os valores da condutividade elétrica obtidas para as blendas BNPy e BNPVPy. Na Figura 55 é possível observar comportamentos semelhantes das condutividades para as blendas até a razão 8, porém em torno de 1 ordem de grandeza maior no caso das blendas BNPVPy. Nesse caso, assim como na PANi, a polimerização do PPy em torno das partículas de látex prevulcanizado, como observado nas micrografias (Figura 46 (B) e (D)), proporcionou maior contato elétrico entre as regiões de PPy dopado. A partir da razão 12 a condutividade das blendas BNPVPy começa a cair mais rapidamente do que para as blendas BNPy. No caso da razão 16 fica evidente a queda de 4 ordens de grandeza, provavelmente atribuído a polimerização sitiada na amostra BNPVPy16 (recobrimento parcial), preferencialmente ocorrida na superfície das partículas de látex prevulcanizado, dificultando a percolação. A blenda BNPy20 também apresentou condutividade próxima do filme de BN, visto que, a quantidade de borracha nessa blenda foi dominante, promovendo um isolamento ainda maior das ilhas condutoras de PPy.

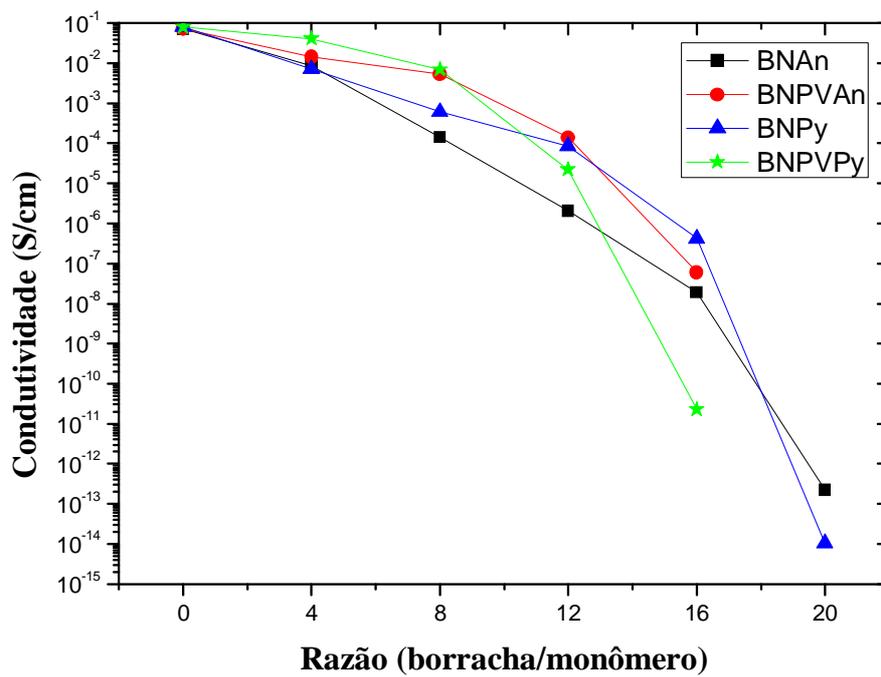
Figura 55: Condutividade elétrica das blendas de borracha natural e prevulcanizada com polipirrol (BNPy e BNPVPy).



Fonte: Próprio autor.

Visto que o volume de monômeros na síntese dos PCI e das respectivas blendas foi o mesmo (2,0 mL), obtém-se uma referência de comparação. A partir disso, observa-se na Figura 56, que a condutividade elétrica em cada razão é sutilmente superior para as blendas BNPy em relação as blendas BNAn, até a razão 16. Na razão 20, esse comportamento é invertido, de tal forma que a blenda BNAn apresenta condutividade significativamente superior em relação à blenda BNPy. Algo análogo ocorre nas blendas com BNPV. Ao comparar a condutividade dessas blendas observa-se que em cada razão os valores das blendas BNPVPy são sutilmente maiores, até a razão 8, em relação as blendas BNPVAn. A partir da razão 12 esse comportamento começa a inverter, chegando uma diferença significativa de quase 3 ordens de grandeza na razão 16. Isso traz evidências da polimerização *in situ* do Py em relação à An. Em meio mais ácido (razões menores), o pirrol desempenhou melhor conjugação e dopagem durante a polimerização. Já a anilina, em meio mais básico (razões maiores) desempenhou polimerização mais efetiva, em termos das propriedades elétricas, em relação ao pirrol.

Figura 56: Comparação da condutividade elétrica das blends: BNAn, BNPy, BNPVAn e BNPVPy.



Fonte: Próprio autor.

5.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO

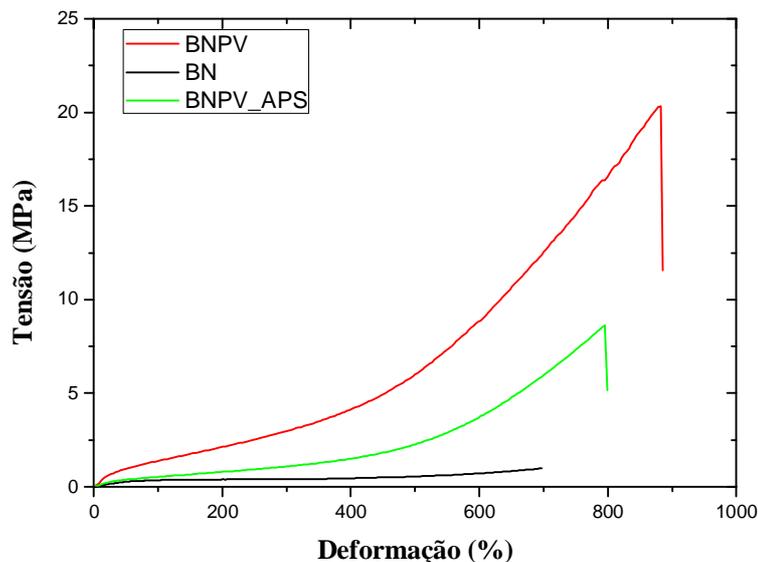
A borracha é conhecida tanto na indústria, quanto no meio acadêmico, como um elastômero com ótimas propriedades mecânicas.¹⁹ Essa característica é fundamental no desenvolvimento de novos materiais flexíveis e resistente a impactos, no âmbito da inovação tecnológica. Para avaliar o comportamento mecânico dos filmes e das blendas obtidos nesse trabalho foram realizados ensaios de tração. Obteve-se para o filme de BNPV tensão de ruptura (σ_r) cerca de 13 vezes maior do que a obtida para o filme de BN, como resume a Tabela 15. A deformação de ruptura (ϵ_r) também foi superior com 100% a mais de deformação. Isso se deve a prevulcanização que promoveu as ligações cruzadas entre as cadeias de BNPV, por meio do enxofre.^{43, 135} As curvas do ensaio de tração desses filmes, representadas na Figura 57, deixa mais evidente a superioridade da borracha prevulcanizada em relação a borracha não vulcanizada.

Tabela 15: Valores da tensão de ruptura (σ_r), deformação de ruptura (ϵ_r) e o módulo de força a 100% de deformação obtido dos ensaios de tensão-deformação.

Amostra	Razão	σ_r (MPa)	ϵ_r (%) x 10 ²	Módulo em 100% (MPa)
BN	Filme	1,36±0,04	7,7±0,1	0,68±0,05
BNPV	Filme	18±3	8,7±0,1	1,37±0,03
BNPV_APS	Filme	7,8±0,6	8,0±0,2	0,51±0,02
BNAn	4	4,6±0,9	1,5 ±0,3	3,8±0,7
	8	3,4±0,2	2,8±0,2	1,6±0,2
	12	3,5±0,4	2,7±0,3	1,3±0,2
	16	3,3±0,5	4,0±0,5	0,8±0,1
	20	1,6±0,7	4,3±0,3	0,50±0,08
BNPVAn	4	11,5±0,5	2,1±0,2	8,4±0,8
	8	5,7±0,2	2,2±0,2	3,5±0,5
	12	4,2±0,7	2,8±0,3	1,8±0,1
	16	4,6±0,5	3,2±0,4	1,4±0,2
BNPy	4	7±1	0,90±0,04	----
	8	7,3±0,6	1,0±0,2	6,9±0,3
	12	6±1	3,5±0,4	1,3±0,1
	16	4,0±0,6	3,2±0,3	1,8±0,3
	20	4,1±0,5	3,9±0,6	1,2±0,2
BNPVPy	4	10,2±0,1	0,26±0,02	----
	8	6,2±0,5	1,8±0,2	4,4±0,3
	12	6,4±0,3	2,6±0,5	2,2±0,1
	16	5,6±0,8	2,9±0,3	1,6±0,1

Fonte: Próprio autor.

Figura 57: Curvas representativas de tensão-deformação dos filmes de BN e BNPV.



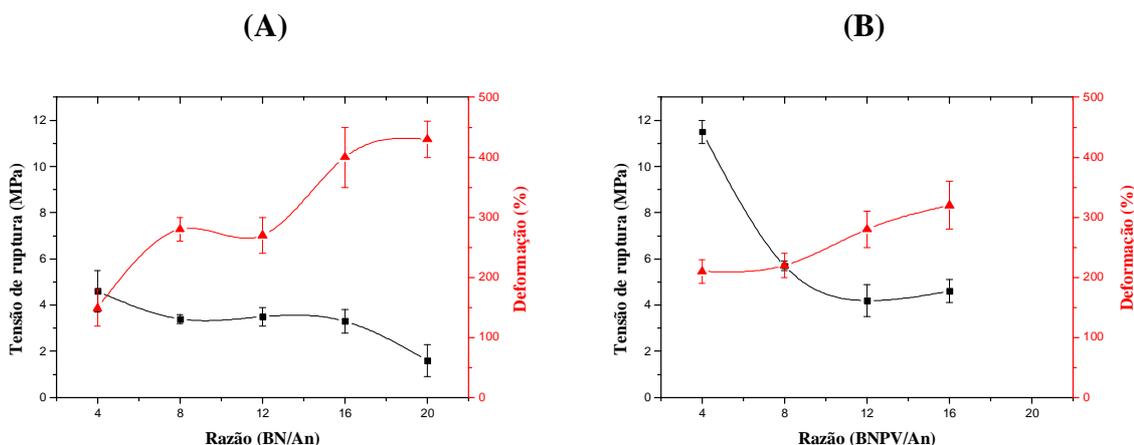
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 58 e 59 é possível analisar o comportamento da tensão (MPa) e da deformação (%) no momento da ruptura em função da razão (borracha/monômero) das blendas. De maneira geral, averiguou-se que à medida que a razão das blendas BNAn e BNPV aumentam, o valor da tensão de ruptura diminui em direção ao valor obtido para o filme de BN ($1,36 \pm 0,04$) MPa. Porém, a deformação de ruptura aumenta com a razão, convergindo para $(7,7 \pm 0,1) \times 100\%$, valor este obtido para o filme de BN.

Ao analisar a Figura 58, é possível comparar o comportamento mecânico das blendas BNAn e BNPVAn em função da quantidade de borracha. Na Figura 58 (A) a tensão de ruptura das blendas BNAn cai da razão 4 para a 8, seguida de um patamar até a razão 12, em torno de 3,5 MPa, e posteriormente uma outra queda da razão 12 para a 16. Porém, a deformação de ruptura aumenta com a razão, visto que um patamar é registrado da razão 8 a 12, seguido de um aumento de 130% da razão 12 para a 16. Na Figura 58 (B) é apresentado o comportamento mecânico das blendas BNPVAn, com queda da tensão de ruptura e aumento da deformação de ruptura, ambas em função do aumento da razão BNPV/An. Porém, é notável que a tensão de ruptura para a blenda BNPVAn4 é quase 3 vezes maior do que a obtida para a blenda BNAn4. À medida que a razão BNPV/An aumenta é observada a queda da tensão de ruptura até a razão 12. Na razão 16 é observado um aumento sutil. Entretanto, a deformação sofre um aumento gradual, desde a razão 4 até a 16. De maneira geral, observa-se que o aumento da quantidade de borracha natural e prevulcanizada, nas blendas BNAn e BNPVAn, a deformação na ruptura aumenta, visto que os filmes de BN e BNPV apresentam altos valores de deformação. Nesse caso, ocorreu a queda da tenacidade das blendas, ou seja,

a energia para levar a blenda à ruptura, quando se reduz as razões BN/An e BNPV/An.¹¹⁷ No caso das blendas BNPVAn4 e BNPVAn8, a prevulcanização proporcionou o aumento da tensão de ruptura, quando comparadas com as respectivas razões da blendas BNAn, provavelmente associada a interação da PANi com a matriz BNPV, como discutido nos espectros de FTIR. Certamente, se trata do efeito de recobrimento observado nas micrografias.

Figura 58: Comportamento da Tensão (MPa) e da Deformação (%) no momento da ruptura em função da razão das blendas (A) BNAn e (B) BNPVAn.

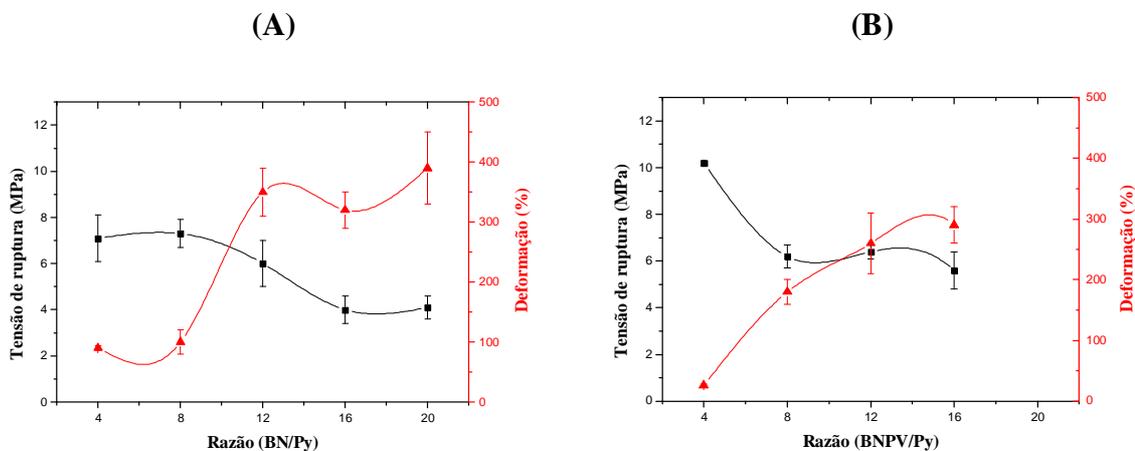


Fonte: Próprio autor.

A Figura 59 permite avaliar o comportamento mecânico das blendas BNPy e BNPVPy em função da quantidade de borracha. Na Figura 59 (A) observa-se o aumento da tensão de ruptura das blendas BNPy com a quantidade de PPy, ou seja, a redução da razão BN/Py da blenda, saindo de um patamar em torno de 4 MPa entre as razões 16 e 20, chegando a um patamar superior (7 MPa) entre as razões 4 e 8. Entretanto, a deformação de ruptura decresce, saindo de um patamar entre as razões 12 e 20, chegando a um patamar menor, em torno de 100%, entre as razões 4 e 8. No caso das blendas BNPVPy, observa-se na Figura 59 (B), um comportamento análogo para a tensão de ruptura, saindo de um patamar em torno de 6 MPa entre as razões 8 e 16, chegando a um valor de 10,2 MPa para a blenda BNPVPy4. Esse aumento abrupto se deve ao recobrimento das partículas de BNPV com PPy, evidenciado nas análises de MEV e FTIR para essa blenda. Na micrografia da Figura 46 (B) ficou evidente que mesmo após a prensagem da blenda, as partículas de BNPV recobertas mantiveram a estrutura esférica, dado que corrobora a contribuição do PPy como reforço à matriz.

Ao comparar a tensão de ruptura das blendas BNPy4 e BNPVPy4 verifica-se que a interação de adesão superficial entre PPy e BN é baixa, uma vez que são diferentes na polaridade e na estrutura,¹³⁶ porém, a prevulcanização proporcionou uma melhora significativa da interação, dada pelo recobrimento.

Figura 59: Comportamento da Tensão (MPa) e da Deformação (%) no momento da ruptura em função da razão das blendas (A) BNPy e (B) BNPVPy.



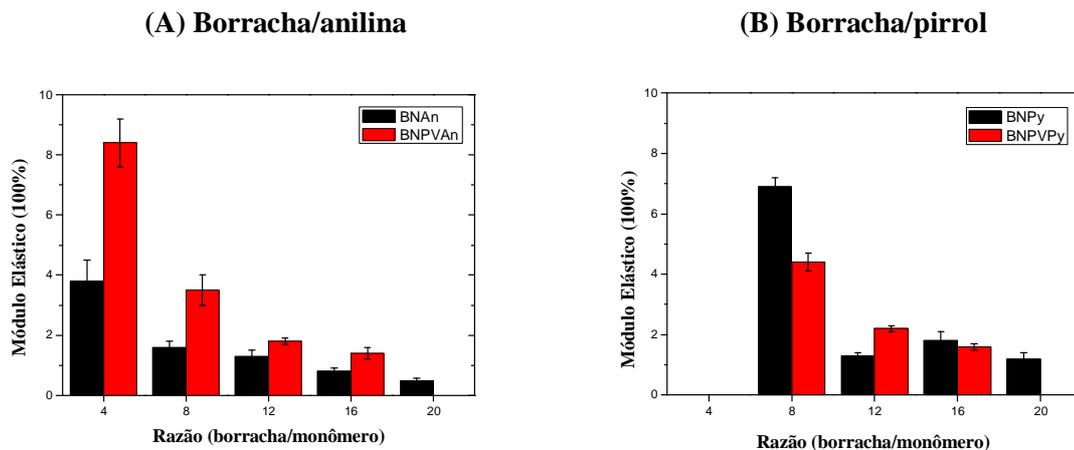
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 58 (B) e 59 (B) observa-se que mesmo com o aumento da quantidade de BNPV até a razão 16, a tensão de ruptura está distante do valor obtido para o filme de BNPV. Com isso levantou-se a hipótese de que algum reagente da polimerização da anilina ou do pirrol estava reagindo com as ligações sulfídicas das partículas de BNPV. Então, realizou-se um teste, ao preparar um filme de BNPV somente com o oxidante APS (BNPV_APS). Na Figura 57, observa-se a queda abrupta da tensão de ruptura para o filme BNPV_APS em relação àquela obtida para o filme de BNPV, corrobora essa hipótese. Na Tabela 15 registram-se esses resultados, inclusive a redução de 70% de deformação na ruptura.

A Figura 60 (A) e (B) apresenta o comportamento do módulo elástico a 100% de deformação em função da razão das blendas. As blendas BNPy4 e BNPVPy4 não aparecem nos gráficos, pois não atingiram 100% de deformação. Nos quatro sistemas, observou-se que esse módulo de força (em 100 % de deformação) diminui com o aumento de borracha nas blendas, devido as amostras se tornarem menos rígidas e mais elásticas.¹³⁶ Por outro lado, vale destacar a contribuição dos polímeros condutores para enrijecer as amostras, dado pelo aumento do módulo elásticos dado pelos valores altos obtidos para as razões 4 e 8 das blendas.

Ao comparar as amostras BNAn e BNPVAn da Figura 60 (A) observa-se que o módulo elástico das blendas com BNPV são significativamente superiores, principalmente em razões menores (4 e 8). Isso se deve a reticulação das cadeias da borracha promovida pela prevulcanização, que tornou a matriz mais rígida.

Figura 60: Comportamento do Módulo elástico a 100% de deformação em função da Razão borracha/monômero.

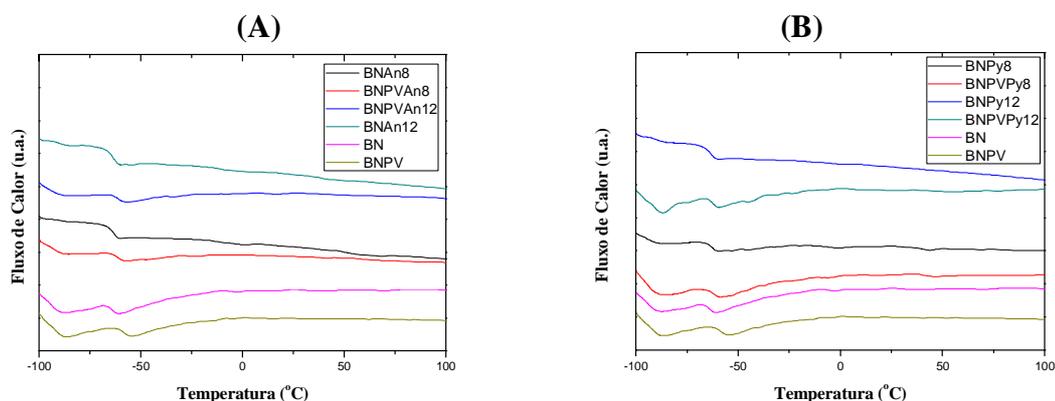


Fonte: Próprio autor.

5.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

A borracha natural comporta-se como um elastômero à temperatura ambiente devido a sua temperatura de transição vítrea (T_g) ser em torno de $-65\text{ }^\circ\text{C}$.¹³⁷ Na Figura 61 (A) e (B) é possível observar um ponto de inflexão nas curvas de DSC, em torno dessa temperatura, referente a T_g da borracha. Ao comparar os valores da T_g dos filmes de BN e BNPV, observa-se um deslocamento significativo de $-62,27$ para $-58,92\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, associado a prevulcanização que promoveu a formação de uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias de borracha, tornando a matriz mais rígida, como observado nas propriedades mecânicas.⁴¹ Ao analisar os valores da T_g de cada sistema de obtenção das blendas, colunas da Tabela 16, observa-se que estes se mantêm constante. Porém, ao comparar cada sistema antes e após a prevulcanização fica evidente o deslocamento de $1,0$ a $2,0\text{ }^\circ\text{C}$ para temperaturas maiores, dado que as blendas prevulcanizadas também ficam mais rígidas, independente de serem as blendas com PANi ou PPy.

Figura 61: Termograma de DSC das blendas: (A) BNAn e BNPVAn; (B) BNPy e BNPVPy.



Fonte: Próprio autor.

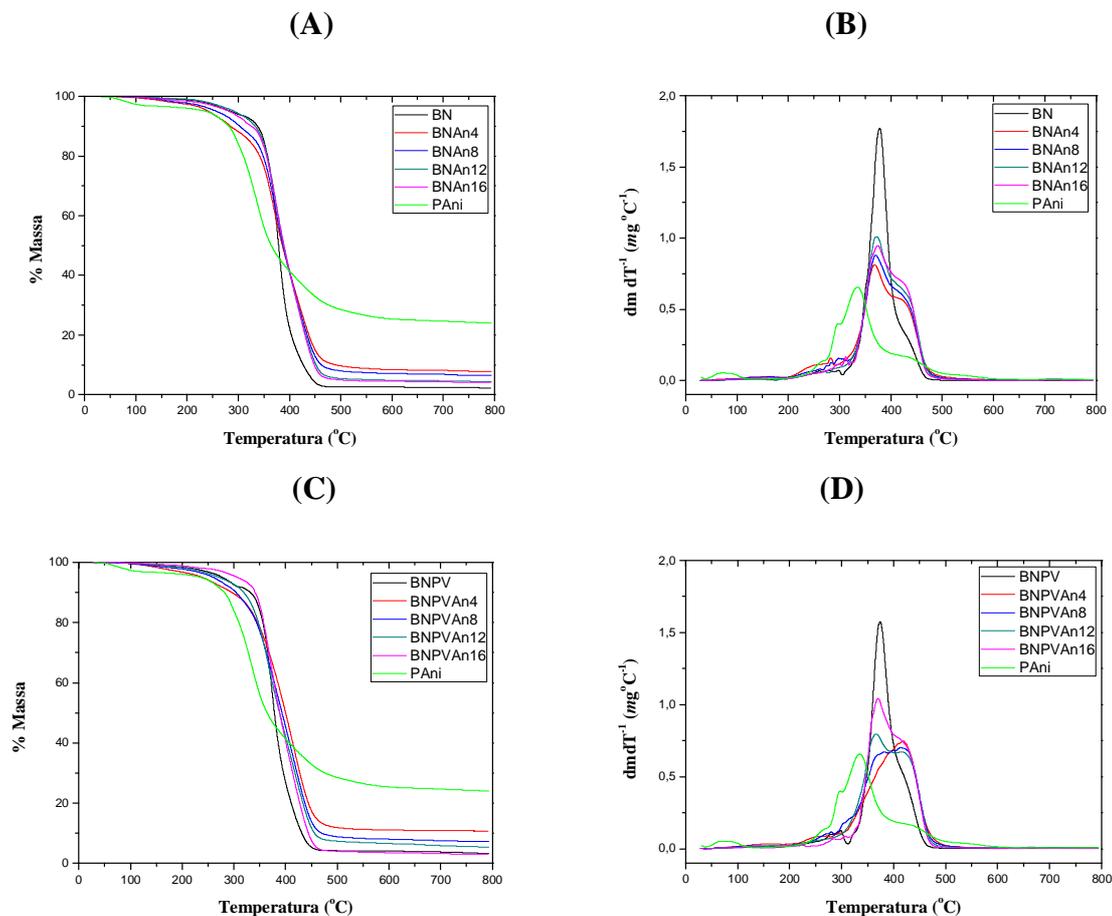
Tabela 16: Valor da temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas.

Razão	T_g ($^\circ\text{C}$)			
	BNAn	BNPVAn	BNPy	BNPVPy
4				-62,08
8	-63,16	-60,90	-62,86	-61,80
12	-63,56	-61,12	-63,19	-61,98
16	-63,21			
Filme BN	-62,27			
Filme BNPV	-58,92			

Fonte: Próprio autor.

A Figura 62 apresenta as curvas de Termogravimetria (TG) e da derivada da TG (DTG) dos filmes BN e BNPV, PANi; e blendas BNAn e BNPVAn. Os filmes de BN e BNPV apresentam comportamentos semelhantes, dado que até a temperatura de 320 °C, a pequena perda de massa é atribuída a liberação de compostos voláteis, como água e compostos orgânicos de baixa massa molar.¹³⁸ No intervalo de temperatura entre 300 e 480 °C ocorre a decomposição estrutural da BN e BNPV em atmosfera de nitrogênio.¹³⁹ Os resíduos obtidos no final do processo são cinzas inorgânicas que variam entre 2 e 4 % do valor inicial da amostra.¹³⁸ A curva de TG da PANi apresenta três principais estágios de perda de massa. O primeiro até 100 °C, atribuído à perda de umidade e aos compostos voláteis. O segundo processo compreende o intervalo de 200 a 350 °C, associado à evaporação e à degradação do surfactante DBSA, além da oxidação da estrutura da PANi. O terceiro estágio ocorre entre 400 e 500 °C, devido à degradação das ligações entre o DBSA e a PANi e à decomposição da PANi.¹⁴⁰ As blendas BNAn e BNPVAn apresentam duas principais etapas de degradação. A primeira ocorre entre 200 e 300 °C, atribuído as contribuições da borracha para a liberação de compostos orgânicos e da PANi com oxidação das cadeias e a degradação do DBSA. A segunda etapa pode ser dividida em dois processos. O primeiro de 300 a 400 °C devido a contribuição da BN e BNPV, visto que o pico de máxima degradação, Figura 62 (B) e (D), diminui com a redução da razão das blendas. O segundo processo ocorre entre 400 e 500 °C, dado pela contribuição da PANi, pois se trata do intervalo de temperatura no qual acontece a decomposição das cadeias da PANi. Na Figura 62 (B) esse processo fica evidente para as razões menores das blendas, como é o caso da BNAn4 e BNAn8. Na Figura 62 (D), a influência da PANi é de tal forma que, os dois processos de degradação da segunda etapa convergem para o pico máximo de degradação da PANi, segundo processo. Esse efeito ocorre por completo no caso da blenda BNPVAn4, na qual foi evidenciado o recobrimento nas análises morfológicas e estruturais. Na Tabela 17 resumem-se os processos de decomposição das blendas BNAn e BNPVAn. Observa-se que para a blenda BNPVAn4, a perda de massa (%) no primeiro processo da segunda etapa é 5,83 % menor do que na BNPVAn8 e 15,40 % menor do que na BNPVAn16. Essa é mais uma evidência do recobrimento das partículas de BNPV com PANi.

Figura 62: Curvas de TG das blendas (A) BNA_n e (C) BNPVAn. Curvas de DTG das blendas (B) BNA_n e (D) BNPVAn.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 17: Resumo dos processos de decomposição dos filmes e das blendas BNA_n e BNPVAn.

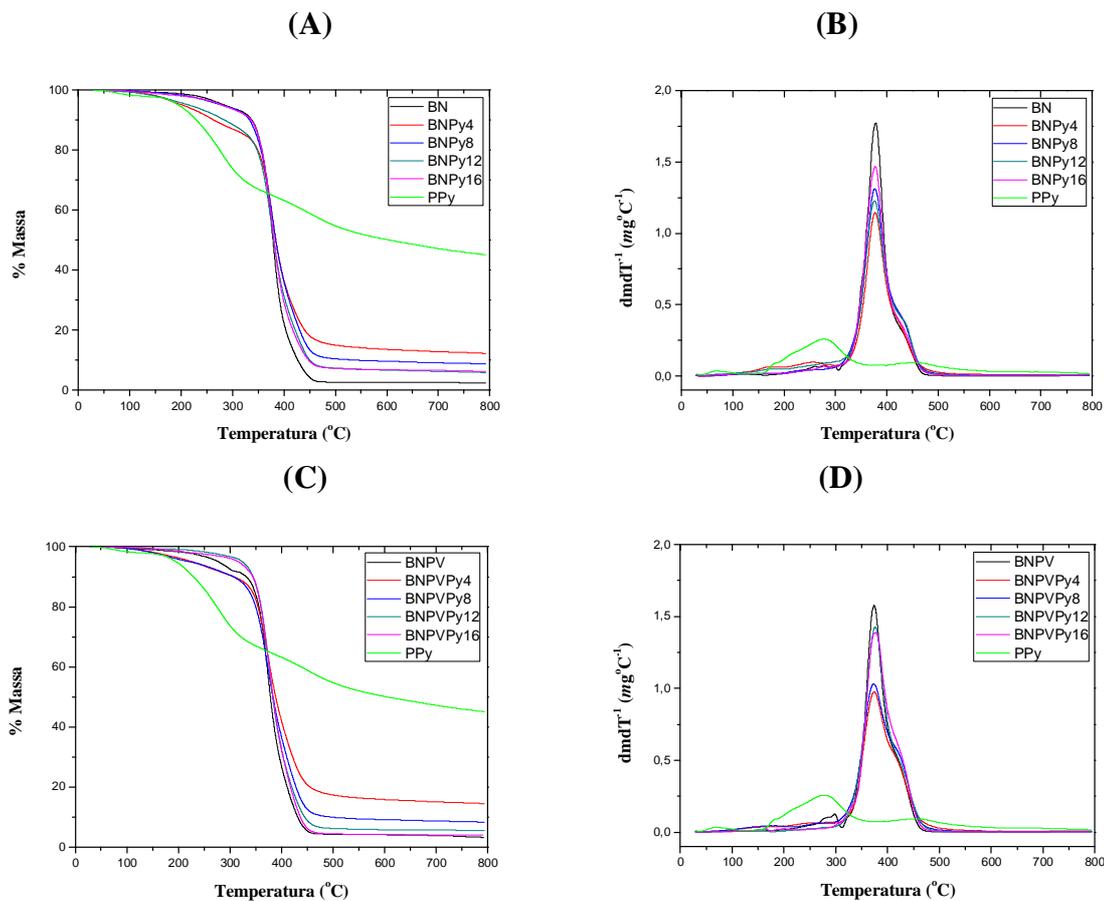
Blenda	Perda de massa (%)	Blenda	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)
BN	5,20	BNPV	6,33	200 – 300
	71,97		65,77	300 – 400
	19,32		22,47	400 – 500
BNA ₄	9,15	BNPVAn ₄	7,16	200 – 300
	47,20		39,66	300 – 400
	31,28		37,94	400 – 500
BNA ₈	7,35	BNPVAn ₈	7,02	200 – 300
	49,59		45,49	300 – 400
	32,75		36,31	400 – 500
BNA ₁₂	4,76	BNPVAn ₁₂	5,46	200 – 300
	53,47		50,25	300 – 400
	35,32		34,54	400 – 500
BNA ₁₆	5,20	BNPVAn ₁₆	3,27	200 – 300
	51,98		55,06	300 – 400
	36,19		36,40	400 – 500

Fonte: Próprio autor.

A Figura 63 apresenta as curvas de termogravimetria (TG) e da derivada da TG (DTG) para os filmes de BN e BNPV; PPy e; para as blendas BNPpy e BNPVpy. Como visto anteriormente os filmes de BN e BNPV são decompostos praticamente por completo à 550 °C. O PPy apresenta um resíduo de 52,00 % nessa temperatura. De maneira geral, as nanopartículas de PPy apresentam três estágios padrões de decomposição.⁹⁶ O primeiro estágio ocorre até 110 °C, com uma perda de 1,86 %, provavelmente associado à umidade residual ou outros componentes voláteis. A segunda perda de massa (26,99 %) inicia em torno de 170 °C e vai até 320 °C, que é devido a perda de íons dopantes ligados as cadeias poliméricas por interação eletrostática fraca. A terceira perda de massa ocorre de 320 °C até 800 °C, que pode ser atribuído a degradação exotérmica e decomposição das cadeias principais do PPy. Os grupos sulfonatos livres são termicamente ativos e, possivelmente, enfraquecem a degradação térmica das nanopartículas de PPy.⁹⁶

No caso das blendas, fica evidente que a perda de massa ocorre em dois principais estágios, Figura 63 (B) e (D). O primeiro processo de perda ocorre entre 160 e 300 °C, atribuído a decomposição inicial do PPy, como o dopante e surfactante (SDS).¹⁵ O segundo processo pode ser dividido em duas etapas. A primeira vai de 300 a 400 °C, atribuído principalmente a decomposição da borracha. Essa perda é mais evidente no caso dos filmes de BN, BNPV e das blendas com razões altas como 12 e 16, pois a proporção de borracha é maior. A segunda etapa compreende a faixa de 400 a 480 °C, atribuída principalmente a decomposição das cadeias do PPy.¹⁵ Isso é mais evidente nas curvas referentes às blendas BNPVpy4 e BNPVpy8, Figura 63 (D), as quais foi observado o recobrimento nas imagens de MEV. Na Tabela 18 é possível observar uma perda de massa maior na primeira faixa de temperatura (160 a 300 °C) e menor perda de massa na faixa associada a borracha (300 à 400 °C) para as blendas BNPpy4, BNPVpy4 e BNPVpy8, influenciadas pelo PPy. Ao comparar as razões extremas, a blenda BNPVpy4 apresenta o dobro de perda de massa na primeira faixa de temperatura em relação a blenda BNPVpy16, observa-se também que na faixa de 300 à 400 °C a perda de massa é 15% menor.

Figura 63: Curvas de TG das blendas (A) BNPy e (C) BNPVPy. Curvas de DTG das blendas (B) BNPy e (D) BNPVPy.



Fonte: Próprio autor.

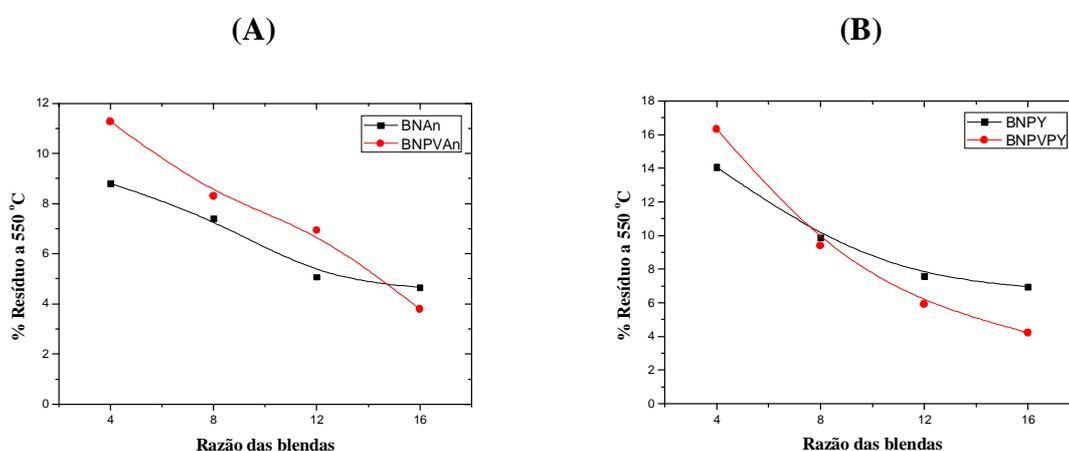
Tabela 19: Resumo dos processos de decomposição dos filmes e das blendas BNPy e BNPVPy.

Blenda	Perda de massa (%)	Blenda	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)
BN	5,20	BNPV	6,33	160 – 300
	71,97		65,77	300 – 400
	19,32		22,47	400 – 480
BNPy4	10,56	BNPVPy4	7,28	160 – 300
	50,90		48,62	300 – 400
	20,40		23,77	400 – 480
BNPy8	5,15	BNPVPy8	7,04	160 – 300
	58,42		54,01	300 – 400
	24,61		26,17	400 – 480
BNPy12	9,17	BNPVPy12	3,94	160 – 300
	57,36		64,59	300 – 400
	23,57		26,52	400 – 480
BNPy16	5,03	BNPVPy16	3,10	160 – 300
	64,85		63,65	300 – 400
	21,39		27,92	400 – 480

Fonte: Próprio autor.

Como observado nas Figuras 62 e 63, a perda de massa das blendas é estabilizada a partir de 550 °C.¹⁵ Na Figura 64 apresenta-se o comportamento do resíduo de cada blenda nessa temperatura. No gráfico A é observado que o resíduo diminui linearmente em função da quantidade de BN e BNPV nas blendas, até a razão 12. Na razão 16 a quantidade de borracha é dominante, o que diminui a precisão da medida do resíduo. No gráfico B, ocorre algo análogo ao gráfico A até a razão 12 (BN/Py e BNPV/Py), porém, a blenda BNPVPy 16 apresenta um resíduo muito menor do que o resíduo da blenda BNPy16. Isso pode estar relacionado com a polimerização *in situ* do pirrol em pH mais elevado, devido a grande quantidade de látex nessa amostra, como também discutido no caso da condutividade para essa mesma blenda.

Figura 64: Comportamento do resíduo a 550 °C em função da razão das blendas.



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Blendas de borracha natural com polianilina e polipirrol foram obtidas com sucesso por meio da polimerização *in situ* da anilina e do pirrol na presença de látex, tanto natural como prevulcanizado. Os filmes processados a partir das blendas são autossustentáveis e apresentaram variações nas propriedades físicas em função da razão borracha/monômero.

Com as análises de MEV verificou-se que a distribuição da PANi e PPy nas blendas de BNPV foi mais uniforme e organizada. Nas blendas BNPVAn4 e BNPVPPy4 ficou evidente o recobrimento das partículas de BNPV com PANi e PPy, respectivamente. No caso da PANi a estrutura do recobrimento cedeu após a prensagem da blenda, verificado pela formação de elipses recobertas. Entretanto, no caso do PPy manteve-se a estrutura das partículas de borracha esféricas recobertas.

As análises dos espectros de infravermelho (FTIR) e UV-Vis-NIR permitiram concluir que a polianilina sintetizada no meio látex encontra-se no estado sal esmeraldina (dopada) e o polipirrol no estado dopado. Com o FTIR ainda foi possível corroborar a hipótese do recobrimento a partir do deslocamento de alguns picos de absorção, que trouxe evidências da interação da PANi e do PPy com a matriz BNPV.

Verificou-se o aumento da condutividade com a redução da razão BN/monômero e BNPV/monômero devido ao aumento da quantidade de PANi e PPy obtidos nas blendas. Na maioria das sínteses, as blendas obtidas a partir do látex prevulcanizado, apresentaram maior condutividade do que as obtidas com o látex natural, quando comparadas as mesmas razões borracha/monômero. Acredita-se que esta constatação, se dá pelo fato do látex prevulcanizado ser mais estável, que proporcionou uma polimerização mais homogênea em todo o sistema, pois o látex natural é mais suscetível a microcoagulações que podem gerar barreiras isolantes.

Nos ensaios de tração das blendas obteve-se mais evidências da interação da PANi e do PPy com a matriz BN e BNPV. O polipirrol e a polianilina contribuíram para reforçar as blendas, pois aumentaram a tensão de ruptura e diminuíram a % de deformação com o aumento da proporção de monômeros na síntese. Ao comparar as mesmas razões borracha/monômero, a tensão de ruptura foi superior para as blendas obtidas a partir do látex prevulcanizado. Isso ficou evidente para as blendas BNPVAn4 e BNPVPPy4, mais rígidas, nas quais foi observado o recobrimento das partículas de BNPV com os polímeros condutores PANi e PPy, respectivamente.

Os termogramas de DSC mostraram que independente da razão BN/monômero a T_g manteve-se em torno de $-63\text{ }^\circ\text{C}$. Para a razão BNPV/monômero observou um pequeno deslocamento da T_g para $-61\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente associado a vulcanização da borracha. Com as análises termogravimétricas foi possível avaliar os processos de degradação das blendas. Observou-se que a temperatura inicial de degradação não variou com a razão borracha/monômero. Porém, no caso das blendas BNPVAn foi observado o deslocamento do pico da derivada, associado a borracha, para temperaturas maiores, associada ao processo de degradação da PANi, quando reduzida a razão BNPV/An. Certamente isso se deve ao encapsulamento das partículas de borracha com PANi (BNPVAn4), visto que esse processo não foi observado nas blendas BNAn.

A inovação desse trabalho foi obter blendas condutoras com boas propriedades mecânicas a partir da polimerização *in situ* de monômero de anilina em látex prevulcanizado e de pirrol em látex de borracha natural e em látex prevulcanizado. As variações dos parâmetros de síntese permitem obter materiais com diferentes condutividades, flexibilidade e estabilidade térmica. De maneira geral, a síntese e a caracterização dessas blendas permitiram obter uma série de informações importantes que potencializa o desenvolvimento de pesquisas em diferentes áreas como, por exemplo, a área de sensores com esses materiais.

7. REFERÊNCIAS

- 1 CALISTER JR., W. D. Estruturas dos polímeros. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p.355-379.
- 2 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Estrutura molecular dos polímeros. In: _____. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2002. p.35–62.
- 3 FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.11, n.11, p.13-18, 2000.
- 4 DEICHMANN, V. A. F. **Síntese e caracterização de polímeros conjugados contendo grupamentos 2,2'-Bipiridina na cadeia principal**. 2010. 124f. Tese (Doutorado em Química)– Departamento de Química do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- 5 DE PAOLI, M. A. Plásticos inteligentes. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, n.2, p.9-12, 2001.
- 6 OHLAN, A. et al. Conducting ferromagnetic copolymer of aniline and 3,4-ethylenedioxythiophene containing nanocrystalline barium ferrite particles. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 108, p.2218–2225, 2008.
- 7 BRÉDAS, J. L. et al. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, New York, v.30, n.2, p. 1023-1025, 1984.
- 8 MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for displays applications. **Displays**, Surrey, v.27, n.1, p.2-18, 2006.
- 9 PECHER, J.; MECKING, S. Nanoparticles of conjugated polymers. **Chemical Reviews**, Washington, v.110, p.6260-6279, 2010.
- 10 GUIMARD, N. K.; GOMES N; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, London, v. 32, n.8-9, p.876-921, 2007.
- 11 COSTA, H. M. et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- 12 RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 319f. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- 13 GALIANI, P. D. et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

-
- 14 GHALIB, H.; ABDULLAH, I.; DAIK, R. Synthesis of polypyrrole nanoparticles in natural rubber–polystyrene blend via emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 123, n.4, p.2115–2121, 2012.
- 15 POJANAVARAPHAN, T. et al. Electrolytic Admicellar Polymerization of Pyrrole on Natural Rubber/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 112, p.1552-1564, 2009.
- 16 PRAMILA DEVI, D. S. et al. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by *in situ* polymerization in latex. **Materials and Design**, London, v.43, p.337-347, 2013.
- 17 CAMILLO, E. C. et al. 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, p.1498–1503, 2005.
- 18 MALMONGE, J.A.; CAMILLO, E.C.; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; MCMAHAN, C. M. Comparative study on the technological properties of latex and natural Rubber from *Hancornia speciosa* Gomes and *Hevea brasiliensis*; **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.111, n.6, p.2986-2991, 2009.
- 19 RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F. Nanostructures and adhesion in natural rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.20, n.6, p.1024-1030, 2009.
- 20 MOOIBROEK, H.; CORNISH, K. Alternative sources of natural rubber. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 53, p.355-365, 2000.
- 21 NAWAMAWAT, K. et al. Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v.390, p.157-166, 2011.
- 22 HWEE, E. A.; TANAKA, Y. Structure of natural rubber. **Trends in Polymer Science**, Kidlington, v.3, n.5, p.493-513, 1993.
- 23 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.
- 24 AMNUAYPORN SRI, S.; TOKI, S. HSIAO, B. S.; SAKDAPIPANICH, J. The effects of endlinking network and entanglement to stress–strain relation and strain-induced crystallization of un-vulcanized and vulcanized natural rubber. **Polymer**, Oxford, v.53, p.3325 -3330, 2012.
- 25 DUPONT, J. et al. Phospholipid composition of membrane of lutoids from *Hevea brasiliensis* latex. **Phytochemistry**, Kidlington, v.15, p.1215-1217, 1976.
- 26 AMNUAYPORN SRI, S.; SAKDAPIPANICH, J.; TANAKA Y. Highly purified natural rubber by saponification of latex: analysis of green and cured properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.118, p.3524–3531, 2010.

-
- 27 TANAKA, Y.; KAWAHARA, S.; TANGPAKDEE, J. Structural characterization of natural rubber. **Kautsch Gummi Kunst**, v.50, p.6-11, 1997.
- 28 NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J. T.; HO, C. C. Effect of deproteinized methods on the proteins and properties of natural rubber latex during storage. **Macromolecular Symposia**, Heidelberg, v. 288, p.95-103, 2010.
- 29 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.
- 30 IAC – INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **Programa seringueira**. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/index.php>> Acesso em: 15 abr. 2014.
- 31 TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. **Rubber Chemistry Technology**, Akron, v.64, n.3, p.325-385, 1991.
- 32 SASIDHARAN, K. K. et al. Room temperature prevulcanization of natural rubber latex using xanthate. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.94, p.1164-1174, 2004.
- 33 BORRACHA brasileira. Disponível em: <<http://www.borrachanatural.agr.br>>. Acesso em: 15 abr. 2014.
- 34 GUIDELLI, E. J. Green synthesis of colloidal silver nanoparticles using natural rubber latex extracted from *Hevea brasiliensis*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v.82, n.1, p.140-145, 2011.
- 35 MAKUUCHI, K. **Progress in radiation vulcanization of natural rubber latex**. 1994. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/004/32004905.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2015.
- 36 CARDOSO, F. A. **Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação na banda de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias**. 2010. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- 37 ATH, M.A. Vulcanization of elastomers. **Rubber World**, Akron, v. 208, p.18-22, 1994.
- 38 APREM, A. S. et al. Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2,4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazolesulphenamide. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 39, n. 7, p.1451-1460, 2003.
- 39 AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, London, v. 22, n.3, p.475-521, 1997.

-
- 40 GOMES, W.P.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, J. A. Estudo das condições de prevulcanização do látex proveniente da *Hancorniaspeciosa* Gomes e *Hevea brasiliensis* e sua influência na propriedade mecânica de suas respectivas borrachas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, CBPol, 12, 2013, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: [S.n.], 2013. Disponível em: <http://www.eventweb.com.br/cbpol/home-event/schedule.php?q=&area=&busca_por=&sessao=977>. Acesso em: 12 fev. 2015.
- 41 SASIDHARAN, K. K. et al. Effect of the vulcanization time and storage on the stability and physical properties of sulfur-prevulcanized natural rubber latex. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 97, n. 5, p.1804-1811, 2005.
- 42 CLARAMMA, N. M.; MATHEW, N. M. Effect of temperature on sulfur prevulcanization of natural rubber latex. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.65, p.1913-1920, 1997.
- 43 HO, C. C.; KHEW, M. C. Surface morphology of prevulcanized natural rubber latex films by atomic force microscopy: new insight into the prevulcanization mechanism. **Langmuir**, Washington, v. 15, n.19, p. 6208-6219, 1999.
- 44 CANOBRE, S. C. **Preparação e caracterização de compósitos de polianilina (DMcT – Cu(II)/Fibra de carbono como catodos em baterias secundárias**. 2004. 161f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 45 BHADRA, S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, London, v. 34, p.783–810, 2009.
- 46 ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, São Paulo, v.16, n.6, p.560-569, 1993.
- 47 OLIVEIRA, H. P. de; ANDRADE, C. A. S.; MELO, C. P. de. Electrical impedance spectroscopy investigation of surfactant-magnetite-polypyrrole particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.319, n.2, p.441-449, 2008.
- 48 TRUONG, V. T.; RIDDELL, S. Z.; MUSCAT, R. F. Polypyrrole based microwave absorbers. **Journal of Materials Science**, New York, v.33, n.20, p.4971–4976, 1998.
- 49 MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. et al. Revisão. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.2, p.204-215, 2000.
- 50 ATEH, D. D. et al. Impedimetric sensing of cells on polypyrrole-based conducting polymers. **InterScience**, Wilmington, v.83A, n.2, p.391-400, Abr., 2007.
- 51 BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: towards a smart biomaterial of tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v.10, p.2341-2353, 2014.
- 52 DE ABREU, M. M. S. P. **Polímeros condutores: fundamentos e aplicações**. 2010. 14 f. LOM 3009 – Eletrônica e Instrumentação (Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue) – Departamento de

Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

53 ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 – polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.11, n.12, p.11-14, 2000.

54 MACHADO, W. S. **Caracterização elétrica de uma mistura à base de polianilina e pó de borracha de pneu**. 2008. 101f. Dissertação (Ciências em Materiais para Engenharia)- Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.

55 LEVINE, I. A. **Quantum Chemistry**. 15.ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000.739p.

56 SMITH, B. S.; MARCH J. **March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure**. 6. ed. Hoboken: John Wiley, 2007.

57 ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 8.ed. New York: Oxford University Press, 2006. 1064p.

58 BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v.18, n.10, p.309–315, 1985.

59 BRAZOVSKII, A. S.; KIROVA, N. N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymer. **JETP Lett**, Moscow, v.33, n. 1, p.6-10, 1981.

60 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.

61 MacDIARMID, A. G. et al. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.119, p.27-30, 2001.

62 SIGMA-ALDRICH. **4-Dodecylbenzenesulfonic acid solution** 70 wt. % in isopropanol. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/522953?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 09fev. 2015.

63 RAY, S. et al. Structure and properties of melt-processed PVDF/PMMA/polyaniline blends. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v.113, p.829–838, 2009.

64 MacDIARMID, A. G. et al. Polyaniline - A new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 18, n.1/3, p.285-290, 1987.

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

66 GOSPODINOVA, N.Terlemezyan, I. conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, London, v.23, p.1443–1484, 1998.

67 WALLACE, G. G. et al. **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**. 3. ed. New York: CRC Press, 2009.263p.

-
- 68 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. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1**, Cambridge, v.82, p.2385-2400, 1986.
- 69 HUANG, J.; KANER, R.B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. **Chemical Communications**, v.4, n.4, p.367- 376, 2006.
- 70 LEE, S.H., et al. High-performance polyaniline prepared via polymerization in a self-stabilized dispersion. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v.15, n.9, p.1495-1500, 2005.
- 71 THOMSON REUTERS. Web of Knowledge. **Publicações com “polyaniline”**. Disponível em:
<http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=UA&search_mode=CitationReport&SID=2CeyAM4IPMAyqQHx4xZ&page=1&cr_pqid=25&viewType=summary>. Acesso em: 04 fev. 2015.
- 72 SINHA, S.; BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Effect of Dopant Type on the Properties of Polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 112, p.3135–3140, 2009.
- 73 DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. **Journal of the Chemical Society Communications**, Chichester, v.14, p.635-656, 1979.
- 74 CAMPOS, R. A. M; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Síntese do Polipirrol com Surfactantes Aniônicos Visando Aplicações como Absorvedores de Micro-Ondas. **Polímeros**, São Carlos, v.24, n.3, p.351-359, 2014.
- 75 GARDINI, G. P. **Advances in heterocyclic chemistry**. New York: Academic Press, 1973. v. 15, p. 67, 1973.
- 76 ATEH, D. D.; NAVSARIA, H. A.; VADGAMA, P. Review polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. **Journal of the Royal Society Interface**, Bethesda, v.3, n.11, p.741-752, 2006.
- 77 LEE, J. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C.Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.74, p.103-106, 1995.
- 78 PAN, L. et al. Review conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v.11, n.7, p.2636-2657, 2010.
- 79 RAMOS, J. C. **Polímeros quirais: polipirróis e politiofenos modificados com R(-) ou S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoi)- α - fenilglicina**. 2007. 116f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

- 80 MARTINS, C. R. et al. Metal nanoparticles incorporation during the photopolymerization of polypyrrole. **Journal of Materials Science**, v. 41, p.7413-7418, 2006.
- 81 NETO, J. F.; CAMPOS, J. S. C. **Estudo do polímero polipirrol (PPy) obtido via síntese fotoquímica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA- COBEQ, 13., 2000, Águas de São Pedro. Anais. Águas de São Pedro: [S.n.], 2000.p.1-8.
- 82 MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for displays applications. **Displays**, Amsterdam, v.27, n.1, p.2-18, 2006.
- 83 LIRA, L. F. B. **Nanocompósito montmorilonita/polipirrol: preparação, caracterização e aplicação como sensores de voláteis**. 2006. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Departamento de Química Fundamental Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Recife, 2007.
- 84 AHUJA, T. et al. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. **Biomaterials**, Amsterdam, v.28, n.5, p.791-805, 2007.
- 85 GEETHA, S.; RAO, C. R. K.; VIJAYAN, M. Biosensing and drug delivery by polypyrrole. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.568, p.119-125, 2006.
- 86 THOMSON REUTERS. Web of Knowledge. **Publicações com “polypyrrole”**. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=UA&search_mode=CitationReport&SID=2CeyAM4IPMAyqQHx4xZ&page=1&cr_pqid=23&viewType=summary>. Acesso em: 04 fev. 2015.
- 87 SILVA, G. M. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymer. **Physical Review B**, New York, v.61, n.16, p.777-781, 2000.
- 88 XIA, L.; WEI, Z.; WAN, M. Conducting polymer nanostructure and their application in biosensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v.341, n.1, p.1-11, 2010.
- 89 QUEIROZ, J. R. O.; SILVA, G. M. Interchain interaction effects on polaron-bipolaron transition on conducting polymers. **Journal Materials Science**, New York, v.43, p.585-590, 2008.
- 90 WEN, L. et al. Dynamics of interchain delocalized polarons in polymers. **Science China: Physics, Mechanics and Astronomy**, Beijing, v.53, n.2, p.315-320, 2010.
- 91 OMASTOVÁ, M.; MIČUŠÍK, M. Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerization. **Chemical Papers**, Bratislava, v.66, n.5, p.392-414, 2012.
- 92 REUNG-U-RAI, A. et. al. Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v.18, n.2, p.27-31, 2008. Disponível em: <<http://www.material.chula.ac.th/Journal/v18-2-2/27-31%20REUNG-U-RAI.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2015.

93 ZHANG, X.; ZHANG, J.; SONG, W.; LIU, Z. Controllable Synthesis of Conducting Polypyrrole Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v.110, n.3, p.1158-1165, 2006.

94 VERANI, C. N.; GONÇALVES, D. R.; NASCIMENTO, M. G. Sabões e detergente como tema organizador de aprendizagem no ensino médio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n.12, p.15-19, 2000. Disponível em: <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc12/v12a04.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2015.

95 DA SILVA, E. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol**. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

96 HAZARIKA, J.; KUMAR, A. Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.175, p.155-165, 2013.

97 WEBBER, S. E. Polymer micelles: an example of self-assembling polymers. **Journal of Physics Chemical B**, Washington, v.102, n.115, p.2618-2626, 1998.

98 WU, A.; KOLLA, H.; MANOHAR, S. K. Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole nanofiber film. **Macromolecules**, Columbus, v.38, n.19, p.7873-7875, 2005.

99 CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Síntese de polímeros. In: _____. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2002. p.107-128.

100 YAN, F.; XUE, G.; ZHOU, M. Preparation of electrically conducting polypyrrole in oil/water microemulsion. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.77, n.1, p.135-140, 2000.

101 JANG, J.; OH, J. H.; STUCKY, G. D. Fabrication of ultrafine conducting polymer and graphite nanoparticles. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v.114, p.4188-4191, 2002.

102 OLIVEIRA, H. P. Preparation and electrical and dielectric characterization of PVA/PPy blends. **Materials Characterization**, New York, v.50, p.223-226, 2003.

103 SANTIM, R. H.; AQUINO, H. A.; MALMONGE, J. A. **Fabrication of polypyrrole nanoparticles using microemulsion polymerization for different py/aps/sds molar ratios**. 21º CBECIMAT, Cuiabá-MT, 2014, p.1-8. ISSN: 2175-1781. Disponível em: <<https://dl.dropboxusercontent.com/u/75014559/METALLUM/21CBECiMat/CD/21CBECiMat.html>>. Acesso em: 05 fev. 2015.

104 ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, n.2, p.129-133, 2004.

-
- 105 PUD, A. et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.28, n.12, p.1701–1753, 2003.
- 106 WANG, H. L.; FERNANDEZ, J. E. Blends of Polypyrrole and Poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**, Washington, v.26, n.13, p.3336-3339, 1993.
- 107 ONAR, N. et al. Structural, Electrical, and Electromagnetic Properties of Cotton Fabrics Coated with Polyaniline and Polypyrrole. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 114, n.4, p. 2003-2010, 2009.
- 108 WANG Y.; JING, X. Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. **Polymers for Advanced Technologies**, Chichester, v.16, p.344–351, 2005.
- 109 PALANIAPPAN, S; JOHN, A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. **Progress in Polymer Science**, London, v. 33, p.732-758, 2008.
- 110 LAKSHMI, K. et al. Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU–PANI composite. **Acta Materialia**, Kidlington, v.57, p.371–375, 2009.
- 111 KIM, B.R. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v.519, n.11, p.3492–3496, 2011.
- 112 IMMONEN, K. Conductive Plastics with Hybrid Materials. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 114, n.3, p.1494–1502, 2009.
- 113 FOLGUERAS, L. C. et al. Dielectric properties of microwave absorbing sheets produced with silicone and polyaniline. **Materials Research**, Horton Kirb, v.13, n.2, p.197-201, 2010.
- 114 CAMILLO.E. C. et al. Dependence of the Electrical Conductivity and Elastomeric Properties on Sample Preparation of Blends of Polyaniline and Natural Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 97, p.1498–1503, 2005.
- 115 PRAMILA DEVI, D. S. et al. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by *in situ* polymerization in latex. **Materials and Design**, London, v.43, p.337-347, 2013.
- 116 BUNSOMSIT, K. et al. Polypyrrole-coated natural rubber latex by admicellar polymerization. **Colloid Polymer Science**, Heidelberg, v.280, p.509-516, 2002.
- 117 SUKITPANEENIT, P., et al. 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.
- 118 JOB, A. E. et al. Effect of natural rubber latex on the conducting state of polyaniline blends determined by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, Chichester, v.34, p.831–836, 2003.

-
- 119 GAVARI, L. K. **Obtenção e caracterização de compósitos de borracha natural e polianilina com ferrita de bário**. 2012.78f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.
- 120 SANTIM, R. H. **Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão**. 2011. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
- 121 MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Santa Catarina: Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 98p. (Apostila).
- 122 SILVERSTEIN, R. M. 5 Espectrometria no ultravioleta. In: _____. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. p.203-224.
- 123 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física: eletromagnetismo**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. V. 3, 281p.
- 124 MANO, E.B.; MENDES L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro:Edgard Blücher, 1999. 191 p.
- 125 WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Santa Catarina: UFSC, 2005. (Apostila). Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acessoem: 18 jan. 2011.
- 126 STEJSKAL, J.; SAPURIN, I.; TRCHOVÁ M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, London, v. 35, p.1420–1481, 2010.
- 127 HOSHINA, Y. et al. Nanosized polypyrrole affected by surfactant agitation for emulsion polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 68, p.1689-1705, 2012.
- 128 HAN, M. G. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 126, n. 1, p.53-60, 2002.
- 129 SANTIM, R. H. Caracterização de partículas de ferrita de bário recobertas com polianilina obtida por polimerização in situ. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 20, 2012, Joinville. **Anais...** Joinville:[S.n.], 2012. p. 3531-3538.
- 130 LI, Y. et al. Rod-shaped polyaniline –barium ferrite nanocomposite: preparation, characterization and properties. **Nanotechnology**, Bristol, v. 19, n. 1, p.1-6, 2008.
- 131 ARAÚJO, 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.

-
- 132 QUILLARD, S. et al. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. **Physical Review B (Condensed Matter)**, Washington, v. 50, n. 17, p.12496-12508, 1994.
- 133 VISHNUVARDHAN, T. K. Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y2O3 composites. **Bulletin Material Science**, Bangalore, v. 29, n. 1, p.77–83, 2006.
- 134 ZARE, E. N.; LAKOURAJ, M. M.; MOHSENI, M. Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.187, p.9-16, 2014.
- 135 SRUANGANURAK, A.; TANGBORIBOONRAT, P. Surface modification of sulphur prevulcanized natural rubber latex sheet via layer-by-layer assembled PMMA particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, Amsterdam, v.301, p.147-152, 2007.
- 136 XIE, H. Q.; LIU, C. M.; GUO, J. S. Preparation of conductive polypyrrole composites by in-situ polymerization. **Polymer International**, Chichester, v. 48, p.1099-1107. 1999.
- 137 TOKI, S. New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in un-vulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction. **Polymer**, London, v. 50, n.9 , p.2142-2148, 2009.
- 138 MORENO, R. M. B. et al. Monitoramento das propriedades térmicas das borrachas naturais de novos clones: IAC 301 e IAC 303. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n.5, p. 649-653, 2013.
- 139 SILVA, M. J. et. al. Nanocomposites of natural rubber and polyaniline-modified cellulose nanofibrils. **Journal Thermal Analysis Calorimetry**, Budapest, v.117, p.387–392, 2014.
- 140 SILVA, M. J. et. al. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-dbsa composite. **Materials Research**, São Carlos, v.17, Suppl.1, p.59-63, 2014.