

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ELLEN RODRIGUES DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA PARA
OBTENÇÃO DE UM SENSOR DE PRESSÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

LONDRINA

2016

ELLEN RODRIGUES DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA PARA
OBTENÇÃO DE UM SENSOR DE PRESSÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira.

LONDRINA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA PARA OBTENÇÃO DE UM SENSOR DE PRESSÃO

Por

Ellen Rodrigues dos Santos

Monografia apresentada no dia 04 de novembro de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO.**

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química - DAQUI-LD)
Orientador

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA-LD)

Prof. Dr. Francisco Rosário

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA-LD)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais.

Dedico este trabalho a todos que acreditam em mim e no meu potencial, em especial:

A Deus;

A minha família, pelo apoio e suporte durante a graduação;

Ao Jesuel Crepaldi Junior, por toda atenção, carinho e auxílio em minha jornada;

A Karlla Torelli, minha flor, que aonde estiver, estará olhando por mim;

Ao Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira pelo carinho, atenção e total dedicação ao meu trabalho;

Aos professores Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava e Prof. Dr. Francisco Rosário pela atenção e auxílio fornecidos a este trabalho;

A todos os professores da minha graduação, que de alguma forma estiveram presentes na minha vida acadêmica;

A todos os técnicos de laboratório e alunos de iniciação científica que me ajudaram em todos os momentos do meu trabalho e graduação.

RESUMO

SANTOS, Ellen Rodrigues dos. Síntese e caracterização da polianilina para obtenção de um sensor de pressão. 2016. 61 folhas. Trabalho da disciplina Trabalho de Conclusão do Curso II, do curso Engenharia de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

A polianilina (PANI) é um polímero intrinsecamente condutor que apresenta potencial para aplicação tecnológica, porém possui baixa processabilidade. Entretanto, se misturada a termoplásticos e borrachas, que possuem propriedades mecânicas adequadas, podem ser obtidos compósitos, utilizando-se tecidos de algodão à exemplo, com características de dissipação de carga elétrica. Para a caracterização dos materiais e amostras foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os compósitos obtidos pela técnica de prensagem à quente serão caracterizados por meio das técnicas de termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, ensaios mecânicos como tração e flexão, visando à utilização deste como sensor de pressão.

Palavras-chave: Polianilina. Borracha. Tecido de algodão. Compósito. Carga elétrica. Técnicas.

ABSTRACT

SANTOS, Ellen Rodrigues dos. **Synthesis and Characterization of polyaniline to obtain a pressor sensor**. 2016. 61 p. Trabalho da disciplina Trabalho de Conclusão do Curso II, do curso Engenharia de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

The polyaniline (PANI) is an intrinsically conductive polymer with possibility of technological application, but has low processability. However, if mixed with thermoplastics and rubber having suitable mechanical properties can be obtained composites, using raw cotton for example, with charge electrical dissipation characteristics. The characterization of the samples was made using the following techniques: thermogravimetric (TG) and attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATF-FTIR) spectroscopy. The composites obtained for the hot pressing techniques will be characterized by thermal gravimetric techniques, infrared spectroscopy by Fourier transform, mechanical testing as traction and bending, for the application as the pressure sensor.

Keywords: Polyaniline. Rubber. Raw cotton. Composite. Charge Electrical. Techniques.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura molecular do Poliacetileno..... | 15 |
| Figura 2 - Condutividade de polímeros condutores podem envolver toda a região de isolante-semicondutor-metal dependendo de seu grau de dopagem..... | 15 |
| Figura 3 - Estrutura molecular de típicos polímeros condutores (a) trans-poliacetileno; (b) politiofenos; (c) poli (p-fenileno); (d) polipirrol; (e) poli (p-fenileno vinileno); (f) Polianilina | 16 |
| Figura 4 - Fórmula geral da PANI na forma base..... | 18 |
| Figura 5 - (a) Composição generalizada da PANI indicando as unidades repetidas reduzidas e oxidadas, respectivamente; (b) Polímero completamente reduzido; (c) Polímero metade-oxidado; (d) Polímero completamente oxidado..... | 18 |
| Figura 6 - Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina | 19 |
| Figura 7 - Dopagem protônica da PANI no estado esmeraldina | 20 |
| Figura 8 - Estrutura química da borracha natural (NR) | 21 |
| Figura 9 - Coleta do látex de uma seringueira..... | 22 |
| Figura 10 - Fazenda de seringueiras na região de Presidente Prudente | 22 |
| Figura 11 - Formação de ligações cruzadas na borracha natural | 24 |
| Figura 12 - Rota geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre..... | 25 |
| Figura 13 - Classificação das fibras naturais, segundo a ABNT..... | 26 |
| Figura 14 - Estrutura da celulose | 27 |
| Figura 15 - Estrutura geral da lignina | 27 |
| Figura 16 - Diagrama ilustrativo da estrutura da fibra de algodão..... | 29 |
| Figura 17 - À esquerda, agregado de negro de fumo visto pelo MET e à direita, um esquema ilustrando a distinção entre partícula de negro de fumo e agregado | 31 |
| Figura 18 - Proposta de classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais | 33 |
| Figura 19 - Operação de um sensor de pressão utilizando tecido/polianilina/borracha com negro de fumo | 34 |
| Figura 20 - Diagrama esquemático da síntese química da polianilina na forma de sal esmeraldina..... | 36 |
| Figura 21 - Fotografia do tecido de algodão..... | 36 |
| Figura 22 - Esquema do tratamento do tecido de algodão cru com polianilina (1ºMétodo)..... | 37 |
| Figura 23 - Esquema do tratamento do tecido de algodão cru com polianilina (2ºmétodo)..... | 37 |
| Figura 24 - Esquema de obtenção do compósito | 38 |
| Figura 25 - Destilação da anilina | 41 |
| Figura 26 - Variação de coloração do meio reacional com a adição dos precursores e agitação..... | 41 |
| Figura 27 - Filtração e lavagem da polianilina com HCl 1,0 M | 42 |
| Figura 28 - Polianilina obtida após filtração e lavagem com HCl 1,0 M..... | 42 |
| Figura 29 - Curva TG e DTG da polianilina | 43 |
| Figura 30 - Espectro de FTIR da polianilina | 44 |
| Figura 31 - Ampliação dos espectros de FTIR na região de 400 a 2000 cm ⁻¹ da polianilina | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 32 - Curva TG e DTG do tecido de algodão cru sem tratamento | 46 |
| Figura 33 - Espectro de FTIR do tecido de algodão cru | 47 |
| Figura 34 - Ampliação dos espectros de FTIR na região de 400 a 2000 cm^{-1} do tecido de algodão cru sem tratamento | 48 |
| Figura 35 - Tecido de algodão cru tratado com polianilina pelo 1º método | 49 |
| Figura 36 - Tecido de algodão cru tratado com polianilina pelo 2º método por 6 minutos..... | 49 |
| Figura 37 - Tecido de algodão cru tratado com polianilina pelo 2º método por 120 min. (a) tecido tratado por 120 min, seco em estufa; (b) tecido tratado por 120 min, na retirada do meio reacional..... | 50 |
| Figura 38 - Curva TG dos tecidos de algodão cru tratados com polianilina em diferentes tempos..... | 51 |
| Figura 39 - Espectros FTIR dos tecidos tratados com polianilina em diferentes tempos de tratamento, espectros FTIR do algodão puro e polianilina | 52 |
| Figura 40 - Ampliação dos espectros de 400 a 2000 cm^{-1} dos tecidos tratados com polianilina em diferentes tempos de tratamento, espectros FTIR do algodão puro e polianilina | 53 |
| Figura 41 - Ampliação dos espectros de 400 a 2000 cm^{-1} dos tecidos tratados com polianilina em diferentes tempos de tratamento, espectros FTIR do algodão puro e polianilina com delimitações de bandas | 54 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Algumas Aplicações dos polímeros condutores | 16 |
| Tabela 2 - Composição média do látex recém-estabilizada. | 23 |
| Tabela 3 - Fonte de Celulose | 26 |
| Tabela 4 - Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso).28 | |
| Tabela 5 - Composição Percentual da Fibra de Algodão | 29 |
| Tabela 6 - Tipos de negro de fumo | 31 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 | JUSTIFICATIVA | 12 |
| 2 | OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 13 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 13 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 3.1 | POLÍMEROS CONDUTORES..... | 14 |
| 3.1.1 | Polianilina | 17 |
| 3.1.1.1 | Estado de Oxidação | 17 |
| 3.1.1.2 | Dopagem da Polianilina por Protonação | 19 |
| 3.2 | BORRACHA NATURAL | 20 |
| 3.2.1 | Vulcanização da Borracha..... | 23 |
| 3.3 | FIBRAS VEGETAIS..... | 25 |
| 3.3.1 | Tecido de Algodão..... | 28 |
| 3.4 | NEGRO DE FUMO..... | 30 |
| 3.5 | COMPÓSITOS | 32 |
| 3.5.1 | Fibras Naturais em Compósitos Poliméricos | 34 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 36 |
| 4.1 | SÍNTESE DA POLIANILINA | 36 |
| 4.2 | MÉTODOS DE TRATAMENTO DO TECIDO COM POLIANILINA..... | 36 |
| 4.3 | PRODUÇÃO DO COMPÓSITO..... | 38 |
| 4.4 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 38 |
| 4.4.1 | Análise Termogravimétrica | 38 |
| 4.4.2 | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier | 39 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 5.1 | POLIANILINA | 41 |
| 5.1.1 | Síntese da Polianilina | 41 |
| 5.1.2 | Análise Termogravimétrica | 43 |
| 5.1.3 | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier | 44 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS TECIDOS DE ALGODÃO CRU..... | 46 |
| 5.2.1 | Tecido de algodão cru sem tratamento | 46 |
| 5.2.1.1 | Análise Termogravimétrica | 46 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier | 47 |
| 5.2.2 Tecido de algodão cru com tratamento | 49 |
| 5.2.2.1 Tratamento do tecido com polianilina | 49 |
| 5.2.2.2 Análise Termogravimétrica | 50 |
| 5.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier | 52 |
| 6 PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS | 56 |
| 7 CONCLUSÃO | 57 |
| REFERÊNCIAS | 58 |

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, grandes avanços foram obtidos no campo dos polímeros condutores de eletricidade. As pesquisas pioneiras de Shirakawa, McDiarmid e colaboradores direcionaram centenas de outros pesquisadores a este interessante e estratégico campo de estudos. Com o passar dos anos, obteve-se uma profunda compreensão de alguns destes polímeros, sua composição e os mecanismos envolvidos em sua condutividade elétrica (SOUZA, 2006).

Tendo em vista todo o conhecimento constituído, a utilização do mesmo em aplicações concretas e específicas são recentes. Entre estas aplicações, tem-se a fabricação de diodos (SIGNH; SRIVASTAVA; SINGH, 2001, p. 1439); baterias (YU *et al.*, 2004, p. 121; SATO *et al.*, 2005, p. 264); diodos emissores de luz, proteção contra corrosão, células fotovoltaicas (MATTOSO, 1996, p. 388); proteção antiestética (MARTINS, C. R.; DE PAOLI, M. A., 2005, p. 2867); entre outros, entretanto uma aplicação merece destaque, dentre todas mencionadas, a dos sensores poliméricos condutores (SOUZA, 2006).

Nos sensores de pressão, quando forças compressivas são aplicadas sobre a superfície destes materiais, as partículas condutoras neles existentes são forçadas a se aproximar, resultando na formação de uma rede condutora mais eficiente, o que reduz a resistividade elétrica destes materiais (SOUZA, 2006).

A utilização de compósitos de borracha natural com polímeros condutores, a exemplo da polianilina, na produção de sensores de pressão apresenta grande potencial tecnológico.

Com base na bibliografia consultada, o estudo e desenvolvimento de compósitos de borracha natural com tecido tratado com polianilina é recente. Recobrimo-se o tecido condutor (tecido de algodão com polianilina) com a borracha natural é possível obter um compósito com melhores propriedades do que o tecido tratado sem o recobrimento, visto que a borracha formará uma proteção ao tecido prevenindo a ação de agentes externos que poderiam interagir com o tecido, provocando uma diminuição da condutividade elétrica (SILVA, 2007).

São várias possibilidades para o uso desta palmilha, destacando-se estudos da marcha em pacientes que passam por reabilitações, por exemplo, pacientes que sofreram AVC (acidente vascular cerebral), a prevenção de calosidades em pés de

diabéticos e o estudo do conforto de calçados. Assim, para a avaliação da viabilidade do uso de materiais em sensores de pressão é fundamental determinar a condutividade ou resistência elétrica em função da pressão à qual o material é submetido.

1.1 JUSTIFICATIVA

Este trabalho tem como motivação a aplicação na área médica de um sensor de pressão fabricado a partir de um compósito de borracha natural com tecido cru tratado com polianilina, em pacientes que sofreram AVC, ou na prevenção de ferimentos em pés de diabéticos, para estímulo da circulação sanguínea por impulsos elétricos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar a polianilina para a produção de um sensor de pressão, obtido a partir de um compósito de tecido de algodão cru e borracha natural.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Sintetizar a polianilina para obter-se um tecido de algodão cru tratado com polianilina;
- ii. Caracterizar a polianilina por técnicas como termogravimetria e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier;
- iii. Obter um compósito à base de borracha natural, negro de fumo, polianilina, recoberto com o tecido de algodão cru tratado com polianilina;
- iv. Realizar ensaios mecânicos, como tração e flexão, aferindo-se valores de resistência mecânica e módulo elástico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS CONDUTORES

De acordo com as propriedades elétricas, os materiais podem ser divididos em quatro tipos: isolante, semicondutor, condutor e supercondutor. Em geral, um material com condutividade menor que 10^{-7} S/cm é considerado um isolante. Um material com condutividade maior que 10^3 S/cm é classificado como metal enquanto que a condutividade de um semicondutor é de 10^{-4} S/cm, dependendo de seu grau de dopagem. Plásticos são polímeros orgânicos com macromoléculas saturadas e são geralmente utilizados como isolantes elétricos (WAN, 2008).

Entre 1960 a 1970, uma descoberta científica transformou o estudo sobre materiais condutores na área de polímeros. O avanço científico implicava que um polímero apresentou uma condutividade próxima ao dos metais, o que significava que os elétrons nos polímeros necessitavam estar livres para mover-se e não ligados aos átomos. Em princípio, um processo de oxidação ou redução é frequentemente acompanhados com a adição ou retirada de elétrons, sugerindo que um elétron pode ser removido de um material através da oxidação ou introduziu-se no material através da redução. Ambas ideias implicavam que o polímero poderia ser eletricamente condutor por retirada de elétrons por meio da oxidação ou por adição de elétrons através da redução, no qual o processo foi recentemente descrito como “dopagem” (WAN, 2008).

Receberam o Prêmio Nobel de Química em 2000 por esta pesquisa, Alan J. Heeger na Universidade da Califórnia na Santa Barbara, Estados Unidos, Alan G. MacDiarmid na Universidade da Pensilvânia, Filadélfia, Estados Unidos, e Hideki Shirakawa na Universidade de Tsukuba, Japão. Em 1977, eles acidentalmente descobriram que o poliacetileno isolante conjugado (PAC), Figura 01, tornou-se condutor com uma condutividade de 10^3 S/cm por dopagem com iodo. A descoberta inesperada não somente quebrou um conceito tradicional, que polímeros orgânicos eram somente considerados como isolantes, mas também estabelecendo um novo campo de polímeros condutores, também chamados como “metais sintéticos” (WAN, 2008).

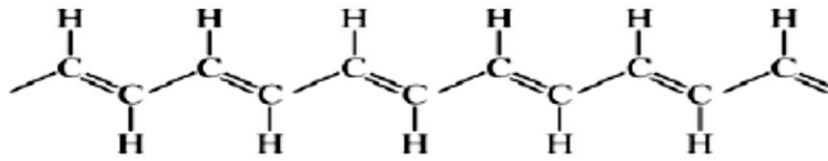


Figura 1 - Estrutura molecular do Poliacetileno
Fonte: Shirakawa e MacDiarmid (1977).

Após a descoberta do PAC condutor, pesquisas tratando-se de síntese de novos materiais, caracterização estrutural, solubilidade e processabilidade, relação estrutura-propriedade e mecanismo de condução de polímeros condutores bem como suas aplicações na tecnologia foram largamente estudadas e um significativo progresso foi alcançado (WAN, 2008), ilustrado na Figura 02.

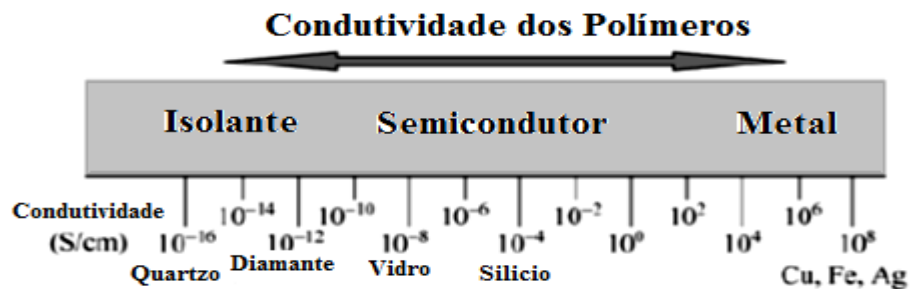


Figura 2 - Condutividade de polímeros condutores podem envolver toda a região de isolante-semicondutor-metal dependendo de seu grau de dopagem
Fonte: Adaptado de Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (2004).

Com a descoberta do PAC condutor dopado com iodo, outros polímeros conjugados, como Polipirrol (PPy), Polianilina (PANi), Polítiofenos (PTH), Poli(p-fenileno) (PPP), Poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e Poli(2,5-Tienilenevinil) (PTV) tem sido relatados como polímeros condutores (WAN, 2008), e suas estruturas moleculares são ilustradas na Figura 03.

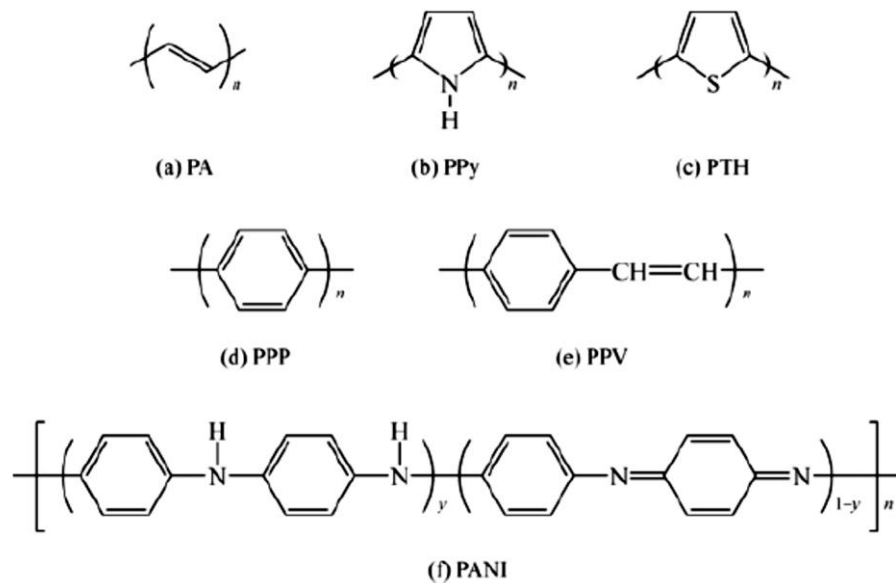


Figura 3 - Estrutura molecular de típicos polímeros condutores (a) trans-poliacetileno; (b) politiofenos; (c) poli (p-fenileno); (d) polipirrol; (e) poli (p-fenileno vinileno; (f) Polianilina
 Fonte: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (2004).

Os polímeros condutores podem ser utilizados em muitas aplicações (DE PAOLI, 2000), como ilustrado na Tabela 01.

Tabela 01 - Algumas Aplicações dos polímeros condutores

| Aplicação | Fenômeno | Uso |
|-----------------------------|---|---|
| Eletrodos | Transferência de carga | Baterias recarregáveis, sensores |
| Dispositivos Eletrocromicos | Varição da Coloração com aplicação de potencial | Janelas inteligentes |
| Músculos Artificiais | Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial | Transdutor mecânico para robótica |
| LED's | Emissão de carga estática | Monitores e Mostradores |
| Protetor antiestático | Eliminação de carga estática | Microeletrônica |
| Anticorrosivos | Proteção contra corrosão | Tintas |
| Células Solares | Transformação de energia luminosa em energia elétrica | Fonte alternativa de energia |
| Blindagem Eletromagnética | Absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos) | Marinha, aeronáutica e telecomunicações |

Fonte: Adaptação de De Paoli (2000).

3.1.1 Polianilina

A polianilina e os polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e suas propriedades únicas. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vem sendo desenvolvidas inclusive industrialmente (MATTOSO, 1996).

O primeiro trabalho descrevendo a síntese desse polímero, agora reconhecido como polímero condutor, foi “Anilina preta” publicado em 1862. “Anilina preta” foi sintetizada a partir da oxidação anódica da anilina e acompanhada de uma troca de coloração sobre o potencial de comutação, no qual foi chamado posteriormente de eletrocromismo. Em 1985, MacDiarmid, pela primeira vez, descobriu que o monômero de anilina em uma solução aquosa de ácido (ex.: 1,0 mol/L de HCl) podia ser quimicamente oxidada por peroxidissulfato de amônio (APS) para obter um pó verde de PANI com uma condutividade de 3 S/cm, como mensurado no ensaio de quatro pontos, e no qual o resultado foi publicado em 1986 (WAN, 2008).

Várias indústrias têm se dedicado ao desenvolvimento de blendas e compósitos de polímeros condutores com termoplásticos comerciais, para a substituição de outros tipos de carga. A PANI se destaca nesta área por ser processada pelas técnicas convencionais e apresentar uma baixíssima composição de percolação, ou seja, para plásticos a adição de apenas 1% de PANI dopada é suficiente para promover o aumento da condutividade elétrica (JOB, 1998). Recentemente várias blendas com PANI têm sido objeto de pesquisa. Amostras produzidas com borracha natural apresentam condutividade na ordem de 10^{-3} S/cm (CAMILLO, 2005).

3.1.1.1 Estado de Oxidação

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral apresentada na Figura 04 (MATTOSO, 1996).

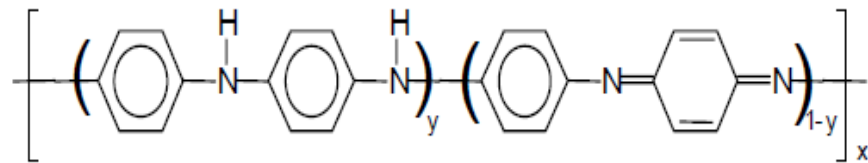


Figura 4 - Fórmula geral da PANI na forma base
Fonte: Mattoso (1996).

A fórmula geral da PANI é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies redutoras e oxidadas (MATTOSO, 1996), respectivamente, ilustrado na Figura 05.

O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênio amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênio imina) (MATTOSO, 1996).

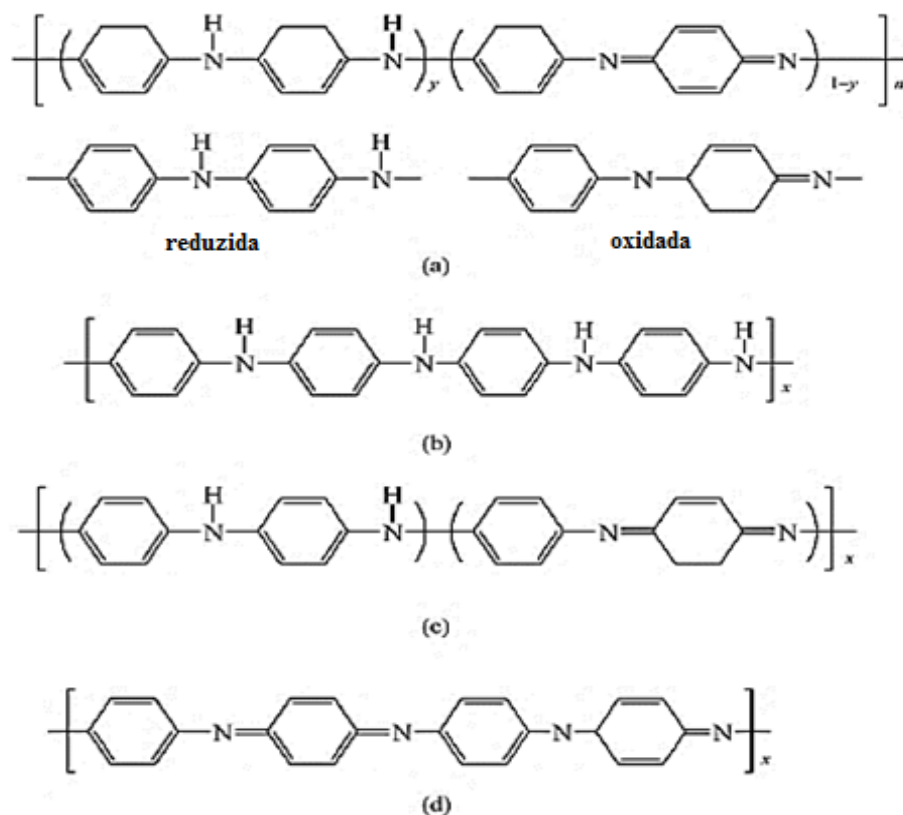


Figura 5 - (a) Composição generalizada da PANI indicando as unidades repetidas reduzidas e oxidadas, respectivamente; (b) Polímero completamente reduzido; (c) Polímero metade-oxidado; (d) Polímero completamente oxidado
Fonte: Adaptado de MacDiarmid (2001).

Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25, e 0, respectivamente (MATTOSO, 1996), ilustrados na Figura 06.

| Estado de oxidação | Estrutura | Cor* | Característica |
|--------------------|-----------|------------------------|---------------------------------|
| Leucoesmeraldina | | amarela 310 | isolante completamente reduzida |
| Sal de esmeraldina | | verde 320, 420, 800 | condutora parcialmente oxidada |
| Base esmeraldina | | azul 320, 620 | isolante parcialmente oxidada |
| Pernigranilina | | púrpura 320, 530 | isolante completamente oxidada |

* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanómetros) onde a absorção é máxima.

Figura 6 - Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina
Fonte: De Paoli (2000).

Um polímero conjugado no seu estado isolante pode ser convertido a um material com características metálicas, e vice-versa, simplesmente com a adição de determinadas espécies químicas que podem interagir com a cadeia principal. A este processo dá-se o nome de dopagem. Este processo é reversível e causa pequena, ou nenhuma, degradação à cadeia polimérica (TERUYA, 2003).

3.1.1.2 Dopagem da Polianilina por Protonação

A dopagem química da PANI no estado esmeraldina é feita por protonação (sem alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica) em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza ($\sigma = 1$ a 5 S/cm) em relação a PANI não dopada (MATTOSO, 1996).

O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a PANI alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado, e do pH da solução dopante (MATTOSO, 1996).

A Figura 07 ilustra a PANI no estado base esmeraldina dopada com o ácido clorídrico (HCl).

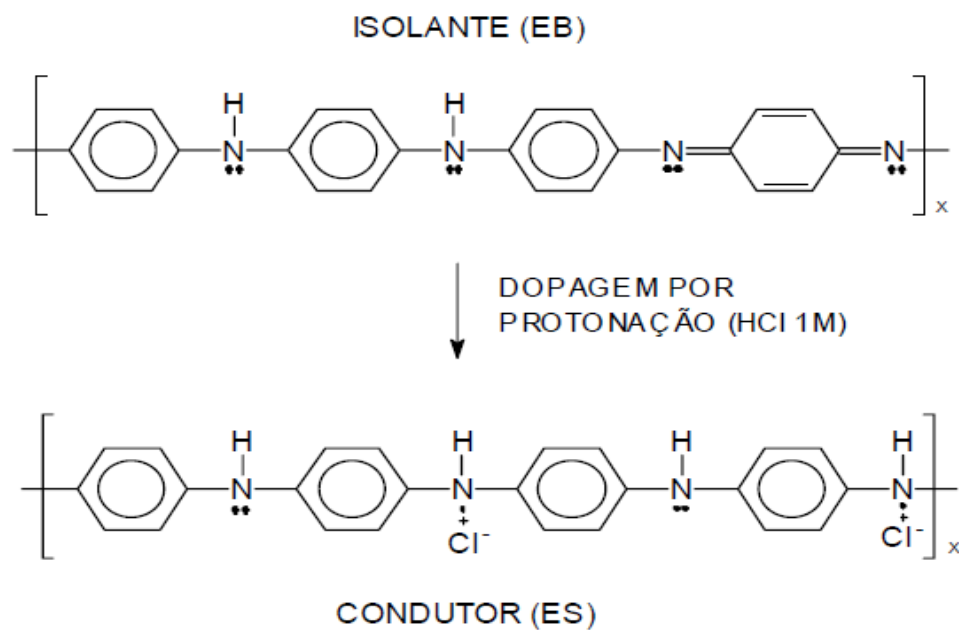


Figura 7 - Dopagem protônica da PANI no estado esmeraldina
Fonte: Mattoso (1996).

3.2 BORRACHA NATURAL

A borracha natural faz parte de um grupo de materiais industriais conhecidos como materiais de engenharia, que inclui também metais, fibras, concreto, madeira, plásticos, vidros, dos quais depende parte da tecnologia moderna (COSTA, 2003).

A borracha natural possui um caráter estratégico, pois suas qualidades são consideradas insubstituíveis, por isso a demanda de artigos produzidos a partir de borracha natural tem aumentado a cada dia em função do crescimento populacional e do surgimento de novos tipos de manufaturas que requerem elasticidade e flexibilidade. Dentre eles, incluem-se luvas cirúrgicas, pneu, produtos químicos, tintas adesivas, etc. (CAMILLO, 2005).

Os índios americanos foram os primeiros a descobrir e fazer uso das propriedades singulares da borracha. Os aventureiros espanhóis, que sucederam a Colombo no princípio do século XVI, os encontraram praticando um jogo organizado com uma bola que saltava melhor do que qualquer coisa conhecida na Europa, até então. Durante cem anos que se seguiram, os europeus descobriram, gradativamente, uma série de outras utilizações que os índios davam a este extraordinário material. Eles o espalhavam em roupas para torná-las impermeáveis, moldavam-no em forma de argila para produzir uma espécie primitiva de botina, ou em vasilhames flexíveis e seringas, e também o ofereciam a seus deuses, como incenso (COSTA, 2003).

Entretanto, este material apresentava dois grandes problemas: os usuários encontravam dificuldades em trabalhar com a borracha sólida e os artefatos tornavam-se moles e pegajosos quando submetidos ao calor. Em tempo frio, tornavam-se progressivamente duros e rígidos, até que no rigor do inverno, tornavam-se quase completamente inflexíveis. Além disso, desenvolviam odores desagradáveis após um período curto de tempo (COSTA, 2003).

Cerca de 300 anos depois, em torno de 1800, esse material ganhou aceitação universal em função da descoberta do processo de vulcanização, por Charles Goodyear e Thomas Hancock (COSTA, 2003).

A borracha natural é basicamente composta pelo monômero *cis*-1,4-isopreno, e suas unidades monoméricas são arranjadas no espaço na configuração cabeça-cauda, ilustrado na Figura 08.

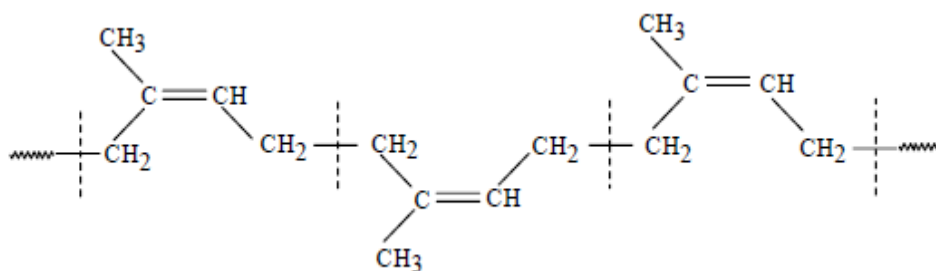


Figura 8 - Estrutura química da borracha natural (NR)
 Fonte: Camillo, E. C. (2005).

O látex tem uma aparência esbranquiçada, pegajosa, semelhante ao leite, e provém dos vasos capilares que se encontram entre a casca e o tronco da *Hevea Brasiliensis*, ilustrado na Figura 09. A seringueira *Hevea Brasiliensis*, ilustrado na

Figura 10, é originada da região amazônica do Brasil e é atualmente a principal fonte de borracha natural do mundo, sendo a Tailândia e a Indonésia os maiores produtores (SILVA, 2007).



Figura 9 - Coleta do látex de uma seringueira
Fonte: Camillo, E. C. (2005).



Figura 10 - Fazenda de seringueiras na região de Presidente Prudente
Fonte: Silva, G. S. (2007).

A composição média do látex natural recém-coletado é apresentada na Tabela 02.

Tabela 02 - Composição média do látex recém-estabilizada

| Constituinte | Proporção / %em massa de látex |
|---------------------|--------------------------------|
| Borracha | 25-45 |
| Proteína | 1-1,8 |
| Carboidratos | 1-2 |
| Lipídios Neutros | 0,4-1,1 |
| Lipídios Polares | 0,5-0,6 |
| Inorgânicos | 0,4-0,6 |
| Aminoácidos, Aminas | 0,4 |
| Água | 49-71 |

Fonte: Adaptação de Rippel, M.M. (2005).

A borracha natural tem sido utilizada como matriz em compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, sendo que estudos tem sido realizado como objetivo de otimizar as propriedades de compósitos obtidos a partir destes materiais. A borracha natural tem se destacado em diversas áreas de pesquisa, como na medicina, visto que é utilizada em cirurgia de tímpanos por estimular a formação de novos vasos sanguíneos e a produção de células, dois fatores imprescindíveis para a regeneração dessa membrana (SILVA, 2007).

3.2.1 Vulcanização da Borracha

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear, nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock, na Inglaterra. Ambos desenvolveram patentes em 1840. A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Não havia mais o amolecimento do material em temperaturas elevadas ou o congelamento em contato com o frio, além de torná-las mais resistentes quimicamente (COSTA, 2003).

Vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (*Vulcano*, Deus do fogo e do trabalho com metais), é o termo usado para descrever o processo através do

qual a borracha reage com o enxofre para produzir uma rede de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas (COSTA, 2003), ilustrado na Figura 11.

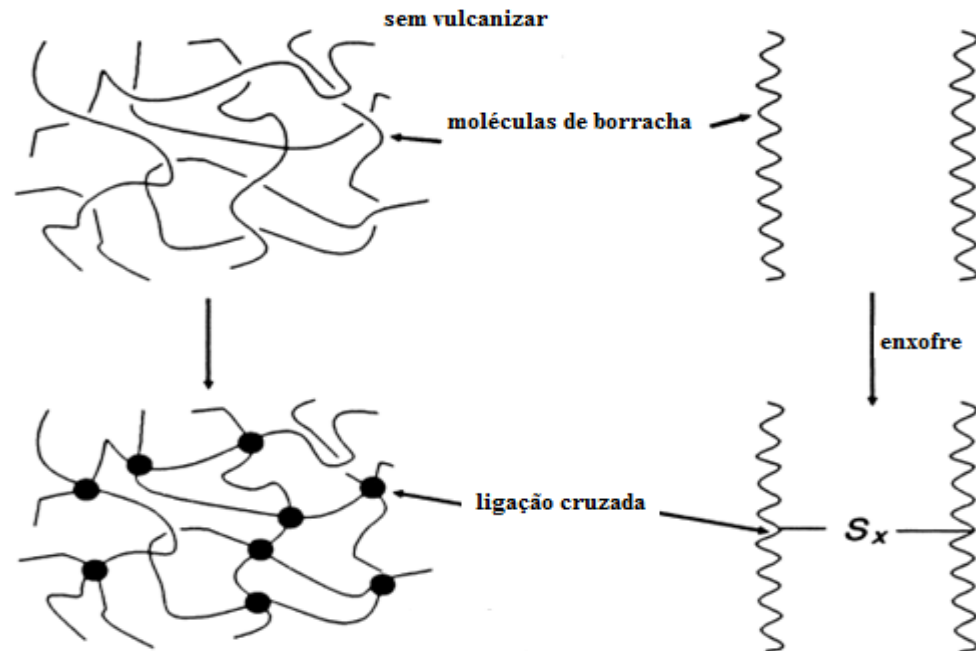


Figura 11 - Formação de ligações cruzadas na borracha natural
 Fonte: Adaptado de Coran (1994).

É sabido que a rede de ligações cruzadas formada pela vulcanização sem aceleradores ou sem a presença de aceleradores inorgânicos (em geral óxidos metálicos tais como de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo) é muito complexa. Além de diferentes tipos de ligações cruzadas com enxofre, os vulcanizados contêm uma grande proporção de modificações na cadeia principal. O passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores orgânicos, em 1900. Além de aumentarem a velocidade de vulcanização, esses aditivos trouxeram outras vantagens, tais como: temperaturas mais baixas e tempos de cura menores bem como o nível de enxofre podem ser reduzido sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado (COSTA, 2003).

A primeira patente para aceleradores orgânicos foi desenvolvida pela firma alemã Bayer e cobria o uso de aminas alifáticas, cicloalifáticas e hetero cíclicas. Três classes principais de aceleradores foram desenvolvidas e ainda hoje são largamente usadas, são essas: (1) aceleradores baseados em guanidinas; (2) aceleradores

baseados em sais metálicos e de amônio de ácido ditiocarbâmico; e (3) aceleradores baseados no 2-mercaptobenzotiazol (COSTA, 2003).

A Figura 12 ilustra a rota geral de um processo de vulcanização com aceleradores.

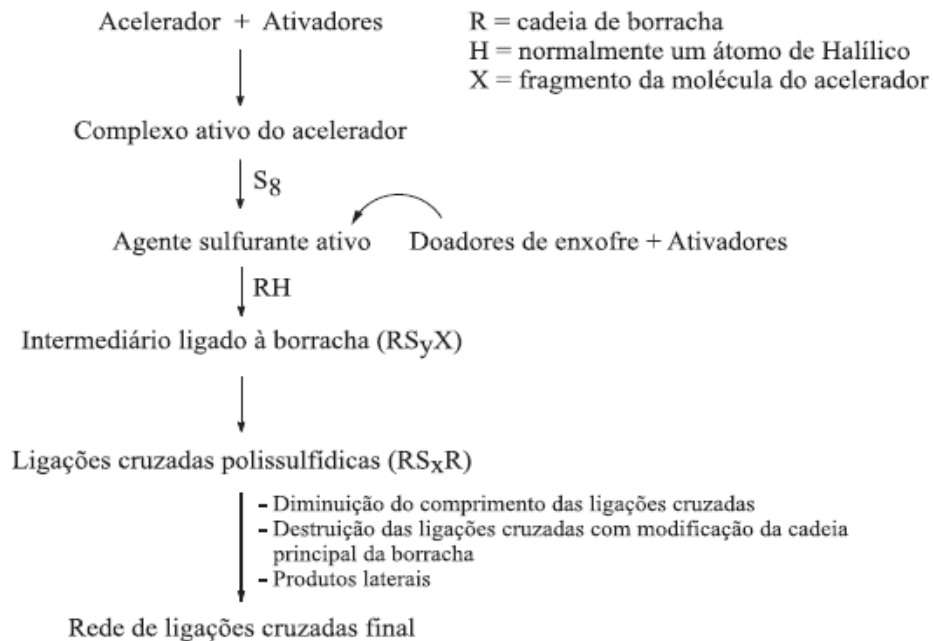


Figura 12 - Rota geral para o processo de vulcanização com acelerador e enxofre
Fonte: Furtado, C. R. G. (2003).

3.3 FIBRAS VEGETAIS

As fibras naturais podem ser classificadas em vegetais, animais e minerais. Todas as fibras vegetais, como algodão, juta e sisal têm celulose em sua composição, enquanto fibras de origem animal, tais como lã e seda, consistem basicamente de proteínas. Os principais componentes químicos das fibras vegetais são: a celulose, a hemicelulose (ou poliose) e a lignina, com menores percentuais de outros componentes, como pectina, cera e substâncias solúveis em água (SILVA, 2007).

A celulose está presente entre 40% e 50% de quase todas as plantas (MORAES, 2010), como ilustrado na Tabela 03.

Tabela 03 - Fonte de Celulose

| Conteúdo de Celulose em Vários Vegetais | |
|---|--------------|
| Planta | Celulose (%) |
| Algodão | 95-99 |
| Rami | 90-80 |
| Bambu | 40-50 |
| Madeira | 40-50 |
| Casca de Árvores | 20-30 |
| Musgos | 25-30 |
| Bactéria | 20-30 |

Fonte: Adaptação de Kloch (2002).

A Figura 13 ilustra a classificação, segundo a ABNT, de fibras naturais.

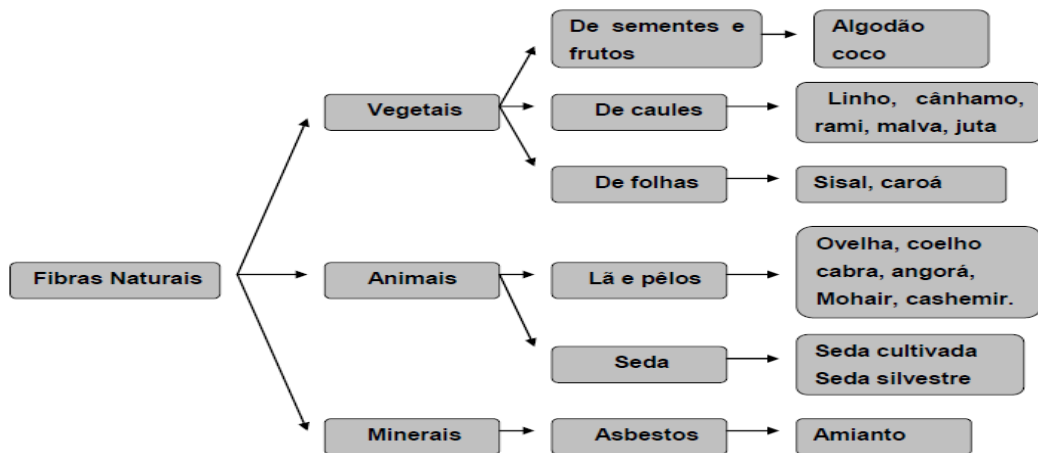


Figura 13 - Classificação das fibras naturais, segundo a ABNT

Fonte: Classificação das fibras têxteis ABNT (1992).

A celulose é o principal componente das fibras vegetais, cuja fórmula é $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose é um polímero cuja estrutura encontra-se na Figura 14. Há forças intermoleculares fortes entre as cadeias de celulose, devido a possibilidade de ligações de hidrogênio. Como resultado, a celulose tende a formar fibras eminentemente cristalinas, que tem uma elevada resistência à tração e que são inertes à ação de solventes comuns (SILVA, 2007).

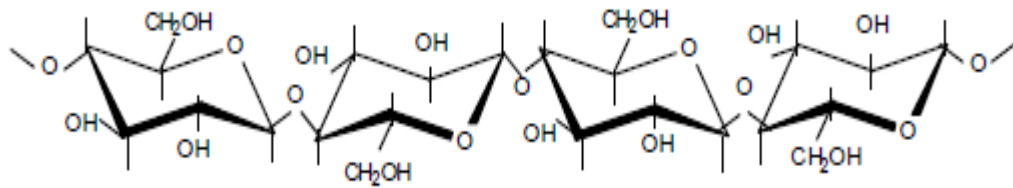


Figura 14 - Estrutura da celulose
Fonte: Kloch (2002).

Cada fibra vegetal, denominada de fibra técnica, é constituída de várias fibras elementares fortemente ligadas entre si por um material constituído principalmente por lignina (SILVA, 2007), ilustrado na Figura 15.

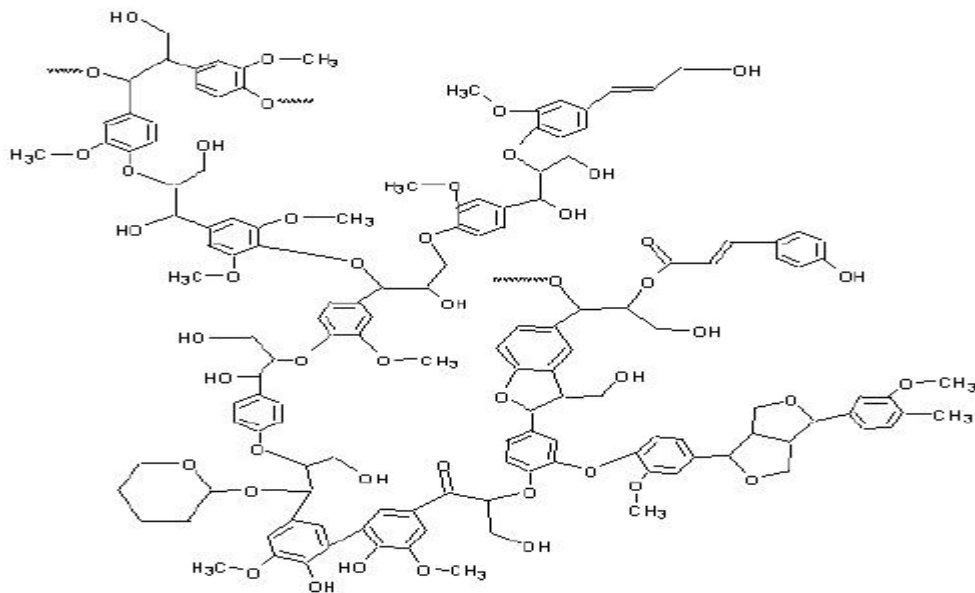


Figura 15 - Estrutura geral da lignina
Fonte: A Green Chemistry Module (2007).

Cada fibra elementar é, em essência, um compósito, no qual as microfibrilas rígidas de celulose estão envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose. A lignina atua como material de cementação unindo as microfibrilas e a hemicelulose como interface entre a microfibrila de celulose e a lignina (SILVA, 2007).

A composição química das fibras vegetais varia ligeiramente de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas (SILVA, 2007). A composição de algumas fibras é apresentada na Tabela 04.

Tabela 4 - Composição química provável de algumas fibras vegetais (% em peso)

| | Algodão | Juta | Sisal | Linho | Rami |
|------------------|---------|-----------|---------|-------|------|
| Celulose | 82,7 | 61-71,5 | 67-78 | 64,1 | 68,6 |
| Hemicelulose | 5,7 | 13,6-20,4 | 10-14,2 | 16,7 | 13,1 |
| Lignina | - | 12-13 | 8-11 | 2 | 0,6 |
| Pectina | 5,7 | 0,2 | 10 | 0,2 | 1,9 |
| Solúveis em Água | 1 | 1,1 | 16,2 | 3,9 | 5,5 |
| Ceras | 0,6 | 0,5 | 2 | 0,5 | 0,3 |
| Teor de Água | 10 | 12,6 | 11 | 10 | 8 |

Fonte: Adaptação de Silva, R.V. (2003).

As fibras vegetais apresentam potencial para várias aplicações, dentre elas, a sua utilização como reforços de materiais poliméricos, visto que apresentam muitas vantagens em relação a materiais de reforço tradicionais (fibras de vidro, talco, mica, etc.), devido ao seu baixo custo, alta tenacidade, boas propriedades mecânicas e térmicas, biodegradabilidade, dentre outras (SILVA, 2007).

No entanto, fibras naturais são altamente hidrofóbicas e polares devido à presença de grupos hidroxilas (OH), apresentando baixa afinidade química com polímeros de características pouco polares. Assim, estas fibras devem ser submetidas a tratamentos físicos ou químicos para modificação e morfologia da superfície, artifício que permitirá uma maior interação química com a matriz escolhida (SILVA, 2007).

Dentre as fibras vegetais, o algodão tem se destacado devido ao seu potencial tecnológico, visto que estudos têm sido realizados submetendo-se tecidos de algodão a tratamento com polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol, visando a obtenção de materiais com propriedades elétricas, magnéticas e antimicrobianas (SILVA, 2007).

3.3.1 Tecido de Algodão

O algodão, nome científico *Gossypium hirsutum L.*, é uma fibra que cresce nas sementes do algodoeiro, espécie pertencente à família das malváceas. Suas fibras são unicelulares formadas por uma membrana externa (cutícula) que consiste numa estrutura celulósica fortemente tenaz em forma de cortiça. No seu interior

deposita-se a celulose em camadas formando uma estrutura em forma de um canal oco (lúmen) (ERHADT, 1976). A estrutura da fibra do algodão é ilustrada na Figura 16.

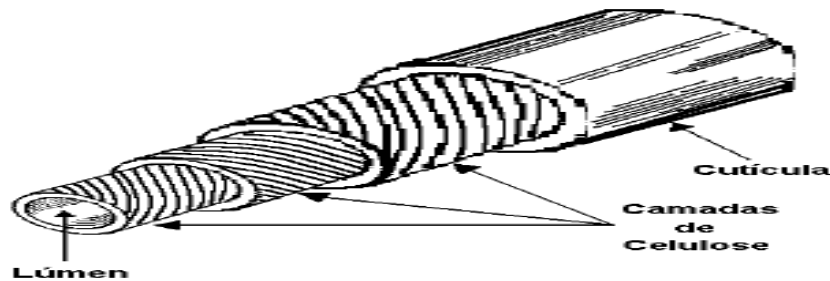


Figura 16 - Diagrama ilustrativo da estrutura da fibra de algodão
Fonte: Silva, G. S. (2007).

O mais antigo uso do algodão já conhecido data do ano de 3000 a.c., na Índia, sob forma de tecido para roupas e outros utensílios humanos. Mais tarde, os árabes o trouxeram para Europa. Na América, seu uso já era conhecido pelos povos que habitavam as regiões do México e Peru, antes de Cristo. O uso industrial em larga escala deu-se início do século XII na América do Norte estendendo-se mundialmente como advento da Revolução Industrial. No Brasil, o algodão foi trazido pelos portugueses durante a colonização. Os maiores produtores de algodão são os Estados Unidos, Rússia e China. O Brasil ocupa o quinto lugar na produção mundial. O cultivo do algodão é feito em zonas costeiras das regiões tropicais e subtropicais (SILVA, 2007).

A Tabela 05 apresenta a composição da parede primária com a cutícula e a fibra como um todo.

Tabela 05 - Composição Percentual da Fibra de Algodão

| Componentes | Composição (%) | |
|------------------------------|----------------|-----------------|
| | Fibra Total | Parede Primária |
| Celulose | 88,0-96,0 | 52 |
| Pectinas | 0,7-1,2 | 12 |
| Cera | 0,4-1,0 | 7 |
| Proteínas | 1,1-1,9 | 12 |
| Cinza | 0,7-1,6 | 3 |
| Outros Componentes Orgânicos | 0,5-1,0 | 14 |

Fonte: Adaptação de Manual Dados Técnicos para a Indústria Têxtil (1991).

O algodão tem um grande potencial tecnológico como substrato na produção de tecidos condutores eletricamente visando diversas aplicações. Estes tecidos condutores podem ser obtidos submetendo tecidos de algodão a tratamento com polímeros condutores, como o polipirrol e a polianilina (SILVA, 2007).

3.4 NEGRO DE FUMO

O reforço de elastômeros por partículas de cargas foi extensivamente estudado no passado, particularmente nos anos de 1960 a 1970. A primeira razão é naturalmente a drástica mudança nas propriedades mecânicas com a adição de cargas para reforço: Muitas das aplicações usuais dos elastômeros não poderiam ser realizadas sem a utilização de partículas de cargas (DONNET; CUSTODERO, 2005).

Negro de fumo é produzido pela combustão incompleta de substâncias orgânicas, provavelmente notadas pela primeira vez nos tempos antigos pela observação de depósitos de uma substância preta em objetos próximos ao material queimando. As primeiras aplicações foram, sem dúvida, como pigmento preto, e o primeiro relato foi em corantes em tintas por Chineses e Hindus no século III a. C. Não foi até o início do século XX quando o negro de fumo foi misturado na borracha e sua possível utilidade foi explorada. O fato de que o negro de fumo tem a habilidade significativamente de melhorar as propriedades físicas da borracha (sempre se referindo a reforço) tem a maior prova nos dias atuais hoje, a indústria de pneus. Atualmente cerca de 5 milhões de toneladas de negro de fumo são utilizadas na fabricação de pneus pelo mundo. Um pneu típico contém de 30-35% de negro de fumo, e há normalmente vários tipos de negro de fumo nos pneus, dependendo dos requisitos de esforços que os componentes do pneu necessitam (WAMPLER *et al.*, 2004).

Algumas definições básicas de negro de fumo estão listadas abaixo (WAMPLER *et al.*, 2004):

- Negro de fumo: Material que consiste essencialmente de carbono elementar em forma de partículas quase esféricas que se aderiram em agregados de tamanho coloidal, obtido pela combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos.

- Partícula de negro de fumo: Um pequeno componente esférico no agregado de negro de fumo. O tamanho das partículas pode ser de valores menores que 20 nm em alguns tipos de fornos a algumas centenas de nanômetros.
- Agregado de negro de fumo: Um discreto, rígido, corpo coloidal de partículas aderidas; a menor unidade susceptível de dispersão do negro de fumo.

A Figura 17 ilustra a distinção entre partícula e agregado em negro de fumo.

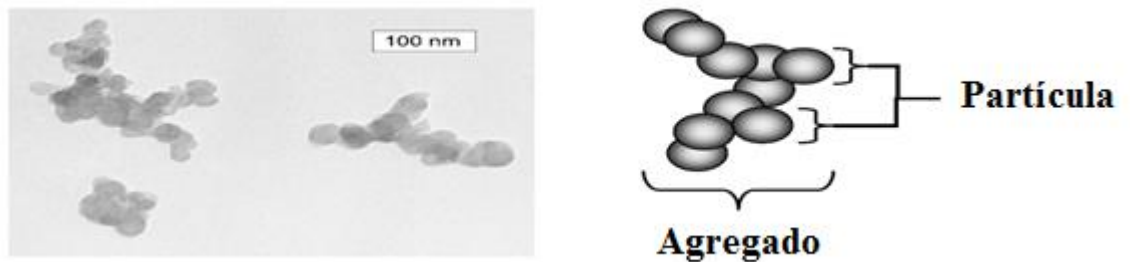


Figura 17 - À esquerda, agregado de negro de fumo visto pelo MET e à direita, um esquema ilustrando a distinção entre partícula de negro de fumo e agregado
Fonte: Adaptado de The Goodyear Tire and Rubber Company (2004).

O processo de manufatura do negro de fumo consiste em distintos segmentos. Cada segmento é importante para assegurar a produção econômica e atingir as expectativas dos consumidores. Os segmentos básicos são: reação, filtração/separação, pelotização e secagem (WAMPLER *et al.*, 2004).

Os tipos de negro de fumo estão ilustrados na Tabela 06.

Tabela 6 - Tipos de negro de fumo

| Tipo | Designação da ASTM | Tamanho de Partícula (nm) |
|------|--------------------|---------------------------|
| SRF | N 762 | 61-100 |
| GPF | N 660 | 49-60 |
| FEF | N 550 | 40-48 |
| FF | N 475 | 31-39 |
| HAF | N330 | 26-30 |
| ISAF | N 220 | 20-25 |
| SAF | N 110 | 11-19 |

Fonte: Adaptação de Rogers and Waddell (2005).

As propriedades elétricas do negro de fumo são dependentes de suas propriedades físicas e químicas e expressas geralmente em termos de resistência ôhmica de 1 cm³ de amostra. Praticamente todo negro de fumo é considerado condutor de eletricidade nas condições normais de temperatura e pressão. Os fatores que influenciam a natureza condutiva do negro de fumo são: tamanho da partícula, estrutura, porosidade e conteúdo de voláteis. A diminuição do tamanho das partículas, aumento da estrutura, aumento da porosidade e diminuição de voláteis aumentam a condutividade do negro de fumo (KATZ; MILEWSKI, 1987).

A quantidade de negro de fumo no composto pode definir a mudança de condição resistiva para condutiva. Para obter polímeros condutivos (1 a 300 ohm.cm), 25% a 40% de negro de fumo (Classificação ASTM N475) são necessárias. Para negro de fumo extremamente condutivo, 10 a 15% são suficientes para proporcionar uma boa condutividade. Para compostos com borracha, são empregados de 10% a 35% de negro de fumo (KATZ; MILEWSKI, 1987).

3.5 COMPÓSITOS

Inúmeras conquistas tecnológicas recentes, principalmente as relacionadas com aplicações relevantes em áreas, tais como aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilística, construção civil, e de artigos esportivos, entre outros, somente se tornaram viáveis após o advento dos compósitos. Esta classe de materiais é bastante ampla e abrangente, compreendendo desde polímeros reforçados com fibras, os materiais híbridos metal/compósitos e os concretos estruturais. Portanto, a característica básica dos compósitos é combinar a nível macroscópico, pelo menos, duas fases distintas denominadas matriz e reforço (PARDINI; LEVY, 2006).

Em um contexto bem amplo, os compósitos podem ser divididos em naturais e sintéticos. Entre os compósitos sintéticos, pode-se enumerar uma série de outras classificações decorrentes dos tipos de arranjos dos reforços existentes (PARDINI; LEVY, 2006), conforme ilustrado na Figura 18.

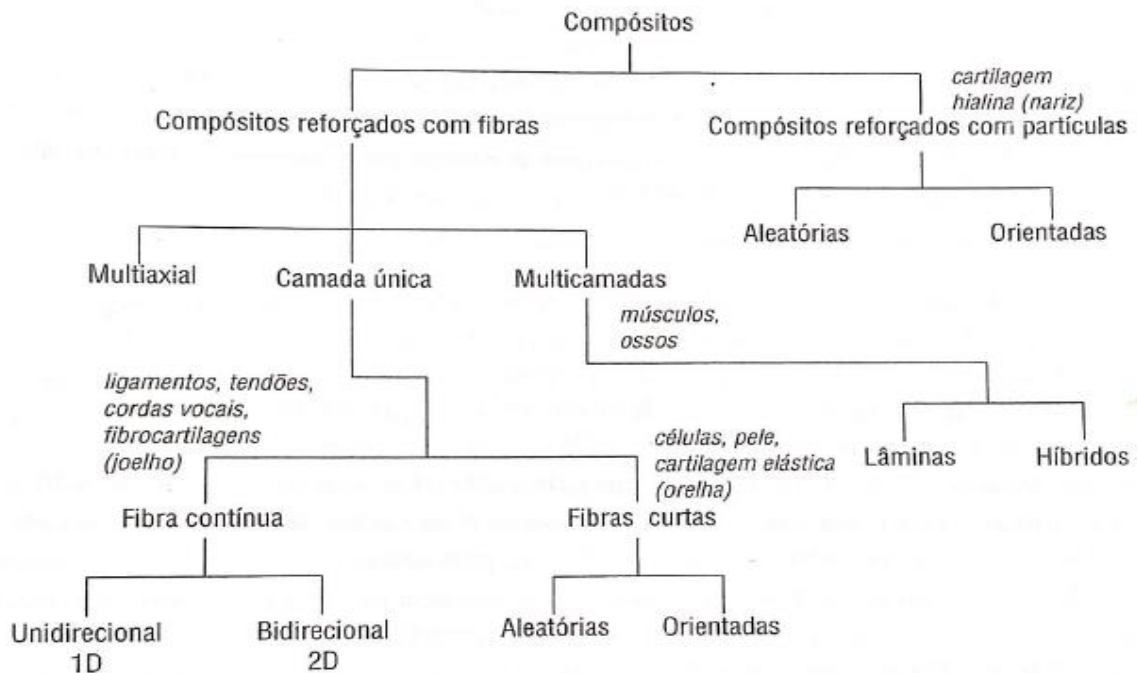


Figura 18 - Proposta de classificação hierárquica de compósitos sintéticos e naturais
 Fonte: Pardini (2006).

Os compósitos poliméricos têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa, tanto pela importância científica em se entender os novos fenômenos desses materiais mistos como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Com a produção de blendas e compósitos pode-se combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes às dos metais e semicondutores inorgânicos. O método geralmente usado para aumentar a condutividade elétrica dos polímeros é através da incorporação de aditivos condutivos específicos a estes, como pós-metálicos, fibras metálicas, polímeros intrinsecamente condutores, dentre outros (SILVA, 2007).

Compósitos de borracha natural com polímeros condutores ou com negro de fumo têm sido estudados visando sua utilização na produção de sensores de pressão. Estes sensores são geralmente utilizados para medir ou detectar variações de grandezas mecânicas, tais como: deslocamento, pressão, força, aceleração, velocidade e vibração. A aplicação de uma força concentrada ou distribuída ao material provoca a deformação do compósito gerando a variação de um sinal elétrico. Uma aplicação bastante interessante destes compósitos na área de saúde é a chamada palmilha sensorizada (sensor de pressão) para o estudo de marcha (SILVA, 2007). A Figura 19 ilustra a operação de um sensor de pressão.

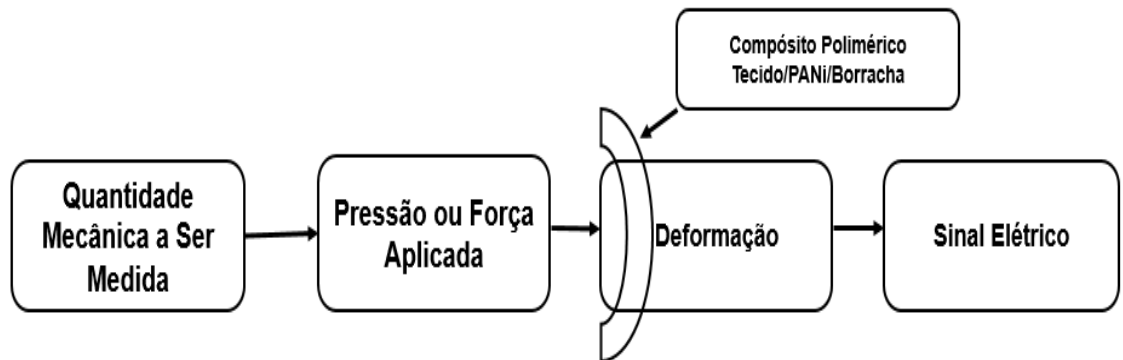


Figura 19 - Operação de um sensor de pressão utilizando tecido/polianilina/borracha com negro de fumo
 Fonte: Autoria Própria.

3.5.1 Fibras Naturais em Compósitos Poliméricos

No Brasil, há vários exemplos da utilização de fibras vegetais como reforço na indústria automotiva, tais como: revestimentos internos, painéis, teto, portas (de polímeros reforçados com fibras de algodão, juta e rami) e isolamento termo acústico de motores automobilísticos em algumas linhas de produção das indústrias no Brasil (MATTOSO; FRAGALLE, 1996).

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre o reforço e a matriz, onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases poderá promover o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito (PAIVA, 2004). Uma boa adesão pode ser conseguida entre as fibras de celulose e borracha natural pela preparação de compósitos mistos destas fibras com negro de fumo com um sistema de vulcanização apropriado (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

Estudos realizados por Jacob (2006) demonstraram que as propriedades mecânicas dos compósitos de borracha natural reforçadas com tecidos de sisal são diminuídas quando as fibras de sisal são submetidas a tratamento alcalino e aumentadas quando tratadas termicamente.

Cyras e colaboradores (2003) estudaram as propriedades mecânicas de biocompósitos produzidos a partir do “polycaprolactone” (PCL), amido como matriz e

fibras de sisal como reforço. As fibras foram submetidas ao tratamento alcalino e acetilação. Observou-se que as propriedades de tensão foram melhoradas com a adição das fibras com ou sem tratamento, no entanto, as fibras sem tratamento apresentaram melhores resultados como reforço do que as tratadas, o que foi atribuído a uma incompatibilidade das fibras com o tratamento.

É importante salientar que o termo biocompósito pode ser aplicado a materiais que em uma ou mais fases tem origem biológica. A partir desta definição, biocompósitos podem ser aqueles preparados a partir de fibras naturais, em matrizes poliméricas oriundas de fontes renováveis ou não, recicláveis ou não (SANTOS, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DA POLIANILINA

A polianilina foi sintetizada de acordo com o método publicado por De Paoli (2000), ilustrado na Figura 20. A anilina ($C_6H_5NH_2$) será previamente destilado, com o objetivo de eliminar impurezas e produtos de oxidação.

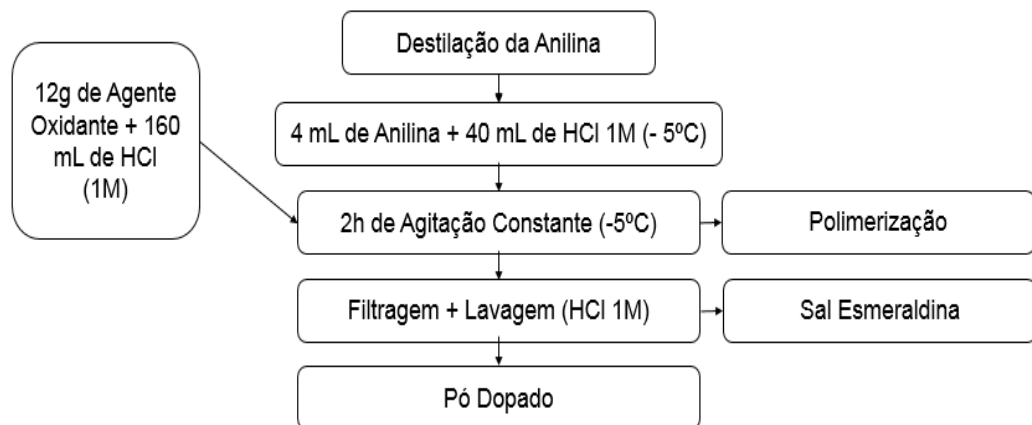


Figura 20 - Diagrama esquemático da síntese química da polianilina na forma de sal esmeraldina

Fonte: Autoria Própria.

4.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DO TECIDO COM POLIANILINA

O tecido de algodão que foi utilizado neste trabalho foi obtido em uma loja de tecidos de Londrina. A fotografia do tecido é ilustrada na Figura 21.



Figura 21 - Fotografia do tecido de algodão

Fonte: Autoria Própria.

O tratamento do tecido de algodão cru com a polianilina visa a melhoria de adesão fibra/matriz, porém visa-se também neste trabalho a utilização de métodos de tratamento do tecido com a polianilina que proporcionem alto valor de condutividade, visando sua aplicação de sensor de pressão.

O tecido de algodão cru será tratado com a polianilina utilizando-se a técnica denominada polimerização in situ. O procedimento está ilustrado na Figura 22.

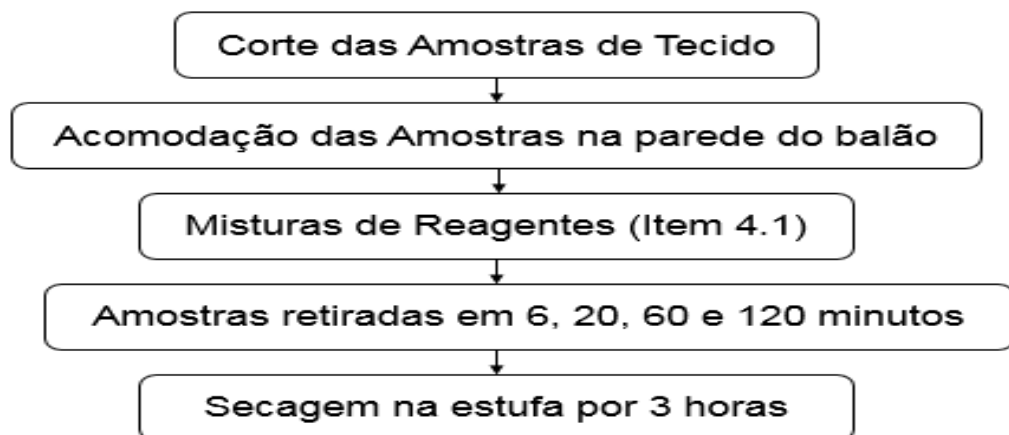


Figura 22 - Esquema do tratamento do tecido de algodão cru com polianilina (1º Método)
Fonte: Autoria própria.

Uma segunda técnica pode ser utilizada, ilustrado na Figura 23.

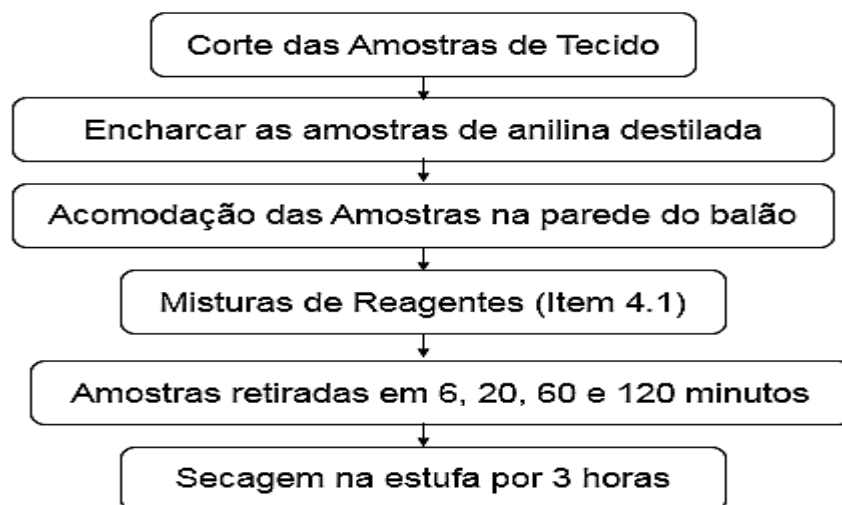


Figura 23 - Esquema do tratamento do tecido de algodão cru com polianilina (2º método)
Fonte: Autoria própria.

4.3 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO

O compósito foi obtido utilizando-se a técnica de prensagem à quente. O sistema consistirá em uma prensa hidráulica e um molde com resistência para aquecimento, cuja temperatura será mantida constante, utilizando-se um termopar.

Serão utilizados látex natural, obtido de seringueiras situadas na região de Presidente Prudente – SP, tecido de algodão cru tratado com polianilina, enxofre rômico (S_8) e negro de fumo. O procedimento é descrito na Figura 24.

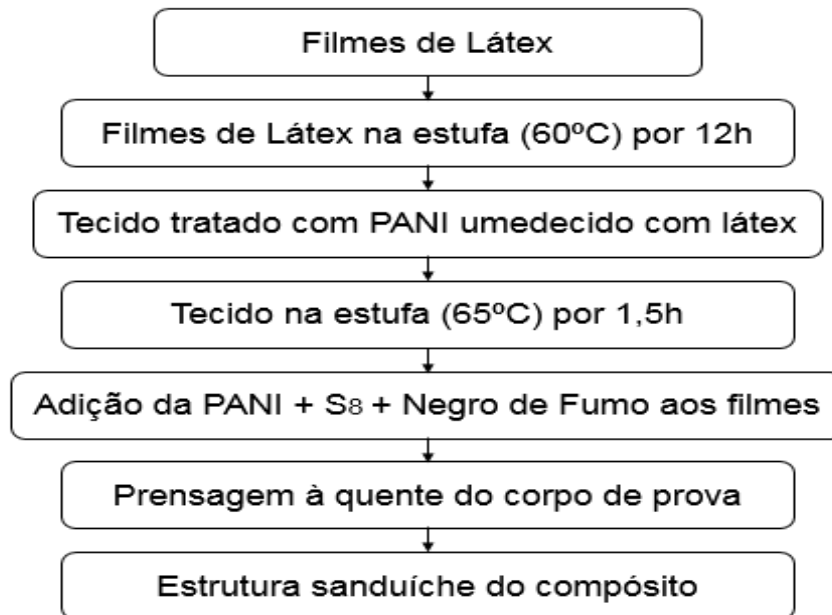


Figura 24 - Esquema de obtenção do compósito
Fonte: Autoria própria.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de análise térmica na qual determina-se a variação de massa da amostra em função da temperatura enquanto a amostra é aquecida sob aquecimento controlado (SILVA, 2007).

Em polímeros, a curva TG apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material, o efeito de aditivos, a estabilidade térmica oxidativa, o perfil térmico, a cinética de degradação, estudo da decomposição térmica do polímero entre outros. A técnica de termogravimetria é classificada como uma técnica quantitativa pelo fato de se medir a perda da massa da amostra (SILVA, 2007).

Para a análise termogravimétrica utilizada neste trabalho, utilizou-se o equipamento da marca Shimadzu TGA - 51, e as medidas foram realizadas na faixa de temperatura ambiente até 600°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min, em um cadinho de platina, em atmosfera inerte de nitrogênio.

A termogravimetria foi utilizada para caracterizar a degradação de componentes presentes na polianilina bem como dos tecidos de algodão tratados com polianilina.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, que ocorre em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação. As moléculas estocam energia não somente devido à translação da molécula em si, mas também devido a movimentação de seus elétrons, a vibração de seus átomos e sua rotação. Portanto, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também às transições provenientes de vibrações e rotações, sendo que, as energias de transições eletrônicas são da ordem de 1 eV, de vibrações moleculares da ordem de 10^{-2} eV e de rotação, algo em torno de 10^{-5} eV (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas: o IR longínquo ou afastado (FIR), na região de 10 a 400 cm^{-1} ; o IR médio (MIR), na região de 400 a 4000 cm^{-1} , e; o IR próximo (NIR), na região de 4000 a 12820 cm^{-1} . A maior parte dos estudos de IR referem-se à região média (MIR), conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais que ocorrem as transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental e o primeiro nível vibracional excitado (CANEVAROLO, 2003).

Existem modos diferentes de obtenção de espectros IR e os mais utilizados para estudo de polímeros são: transmissão ou absorção, refletância total atenuada (ATR), refletância difusa (DRIFTS), fotoacústica no infravermelho (PAS) refletância especular e microscopia no infravermelho. A obtenção de espectro IR por transmissão é o modo mais utilizado, podendo ser aplicado em amostras sólidas, líquidas, gasosas e polímeros, apresentando um espectro com alta razão sinal/ruído. As amostras, como no caso de polímeros na forma de pó, podem ser trituradas e preparadas na forma de pastilha de KBr, suspensão em óleo mineral ou Fluorolube, por se tratarem de matrizes inertes (CANEVAROLO, 2003).

O pó de polianilina, o tecido cru de algodão e os tecidos de algodão cru tratados com polianilina em tempos de 6 min, 20 min, 60 min e 120 min, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho em um espectrômetro Perkinelmer Spectrum Li II, na região de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. Para produção das pastilhas foi necessário cortar os tecidos em pedaços bem pequenos e macerar em um cadinho de alumina, em seguida misturá-los ao KBr e prensá-los utilizando um pastilhador.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para confirmação do estado dopado da polianilina bem como caracterizar as fibras que compõe o tecido de algodão cru constatando-se a presença da polianilina dopada entre as fibras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 POLIANILINA

5.1.1 Síntese da Polianilina

A síntese da polianilina foi realizada seguindo o roteiro do item 4.1, utilizando-se como precursores o persulfato de amônio da marca Vetec e a anilina da marca Vetec. As Figuras 25, 26, 27 e 28 abaixo ilustram o processo de síntese da polianilina.



Figura 25 - Destilação da anilina
Fonte: Autoria própria.



Figura 26 - Variação de coloração do meio reacional com a adição dos precursores e agitação
Fonte: Autoria própria.



Figura 27 - Filtração e lavagem da polianilina com HCl 1,0 M
Fonte: Autoria própria.



Figura 28 - Polianilina obtida após filtração e lavagem com HCl 1,0 M
Fonte: Autoria própria.

A polianilina depois de filtrada e lavada com HCl 1,0 M foi colocada em um dessecador contendo sílica gel para secagem, onde permaneceu por duas semanas, até sua massa estabilizar, sinalizando que a perda de água havia cessado.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica (TG) e a sua respectiva derivada (DTG) da polianilina está ilustrada na Figura 29. Os parâmetros de análise foram, taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25°C à 600°C, cadinho de platina e uma massa previamente pesada de 11,70 mg.

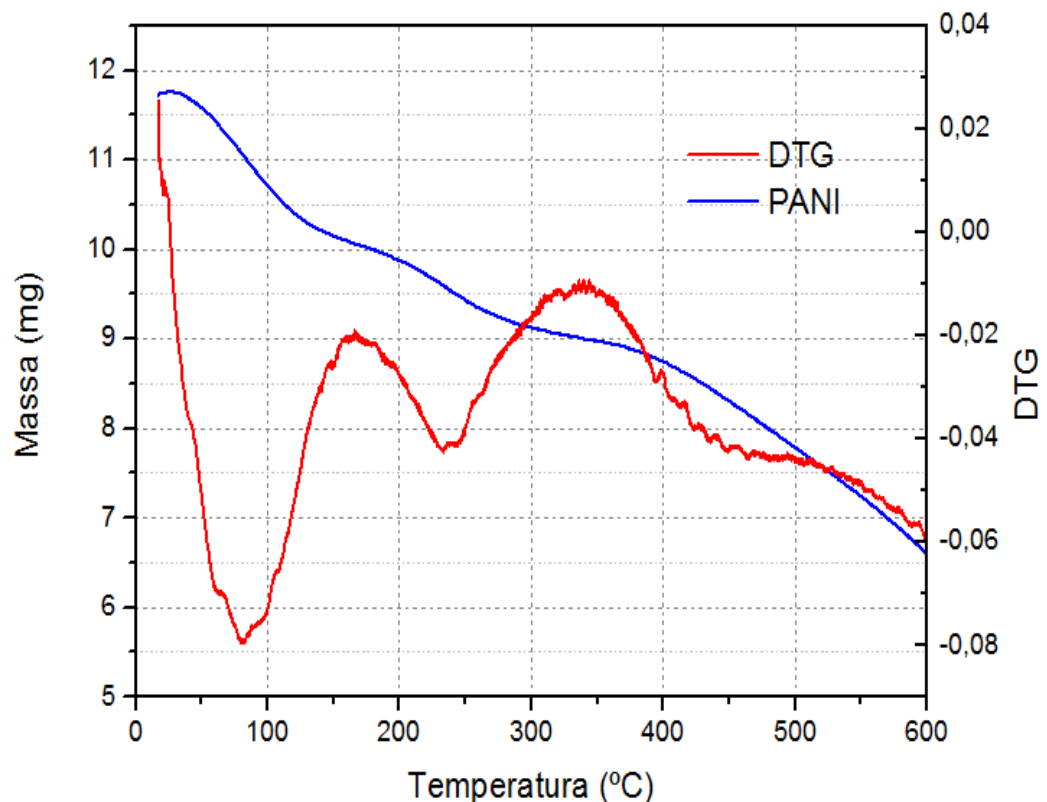


Figura 29 - Curva TG e DTG da polianilina
Fonte: Autoria própria.

Segundo a literatura (SILVA, 2007), a perda de massa em medidas na análise termogravimétrica da polianilina ocorre em três etapas, evidenciadas na curva acima de DTG onde nota-se evidentemente três picos, ilustrando as perdas de massa em três temperaturas diferentes.

A primeira etapa ocorre em torno de 100°C, correspondente à perda de 0,98 mg de material (8,37%), decorrente da evaporação da água existente na polianilina.

A segunda etapa está entre 110°C a 300°C, correspondente à perda de 1,612 mg de material (13,77%), devido à eliminação do dopante da estrutura polimérica e de fragmentos da polianilina de baixo peso molecular.

A terceira etapa ocorre entre 300°C a 600°C, correspondente à perda de 2,46 mg de material (21,078%), decorrente da degradação e decomposição da cadeia polimérica principal da polianilina.

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de FTIR da polianilina é apresentado na Figura 30, e sua ampliação na região entre 400 a 2000 cm^{-1} , para facilitar a visualização das bandas de absorção, apresentada na Figura 31.

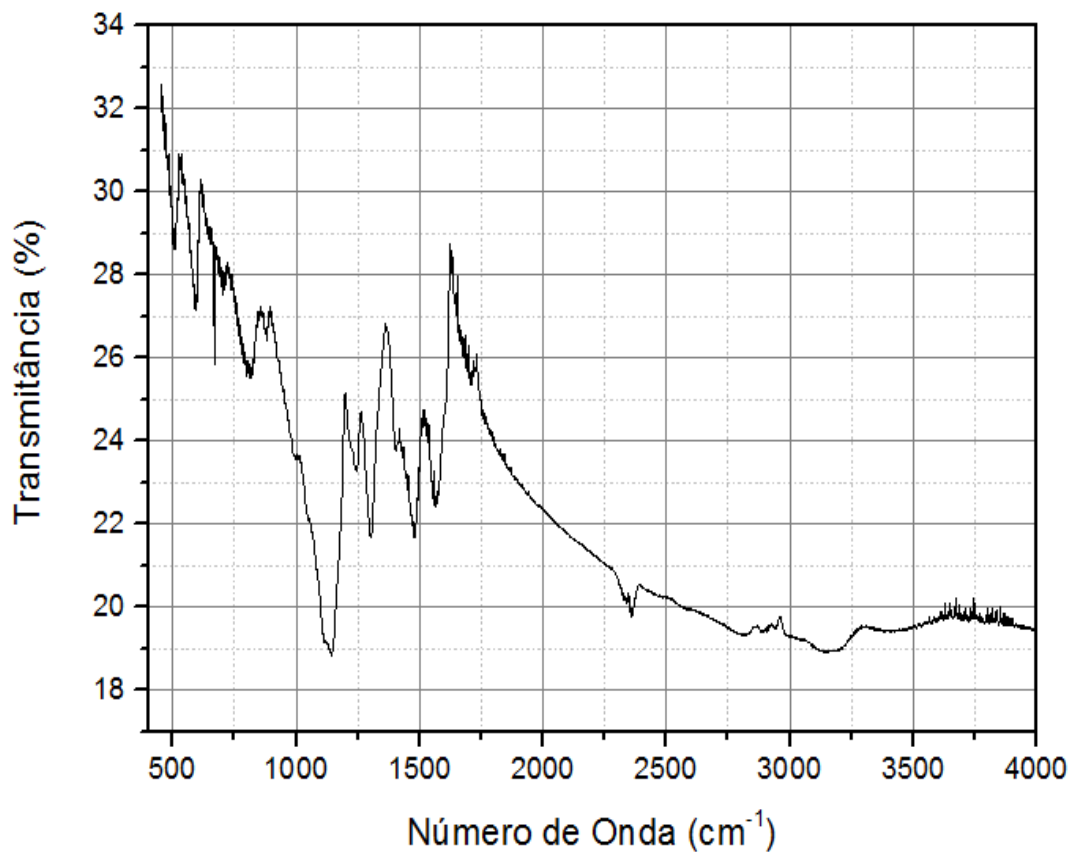


Figura 30 - Espectro de FTIR da polianilina
Fonte: Autoria própria.

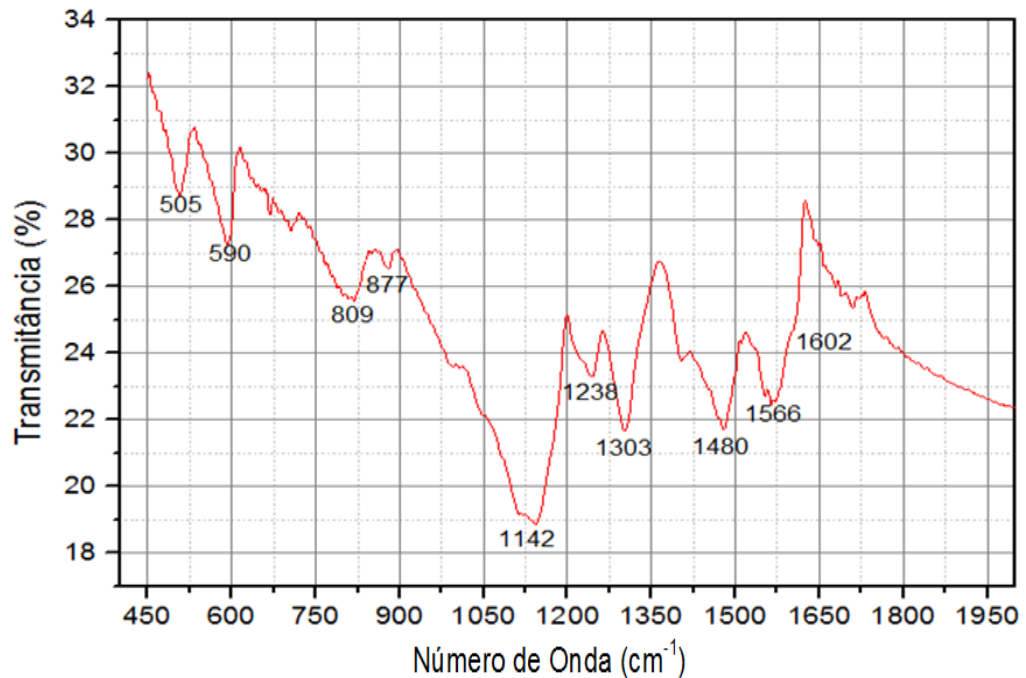


Figura 31 - Ampliação dos espectros de FTIR na região de 400 a 2000 cm^{-1} da polianilina

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de FTIR da polianilina, ilustrados nas Figuras 30 e 31, estão de acordo com os reportados em literatura (IZUMI, 2006). A intensidade da banda próximo à 1140 cm^{-1} no espectro de FTIR pode ser utilizada como uma medida do grau de dopagem da polianilina, decorrente da vibração da estrutura NH^+ formada no processo de dopagem ácida.

As bandas entre 1574 e 1480 cm^{-1} no espectro são resultados vibracionais de um anel quinoide e anel benzoico, respectivamente. A banda em 1238 cm^{-1} no espectro é atribuída ao alongamento da ligação C – N de aminas aromáticas secundárias. A banda característica de condutividade elétrica da forma dopada da polianilina pode ser observada em 1238 cm^{-1} , atribuída ao alongamento da cadeia da estrutura do polaron C-N⁺ formada pela dopagem ácida da polianilina.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TECIDOS DE ALGODÃO CRU

5.2.1 Tecido de algodão cru sem tratamento

5.2.1.1 Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica (TG) e a sua respectiva derivada (DTG) do tecido de algodão cru sem tratamento está ilustrada na Figura 32. Os parâmetros de análise foram, taxa de aquecimento de 10°C/min, de 18°C à 600°C, cadinho de platina e uma massa previamente pesada de 12,216 mg.

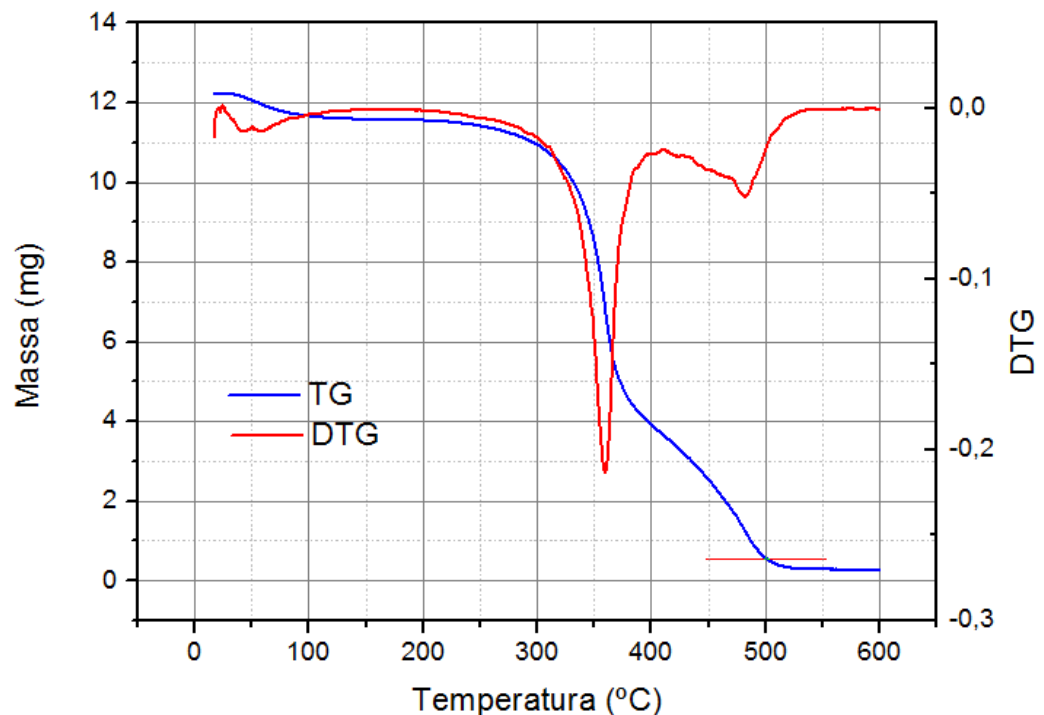


Figura 32 - Curva TG e DTG do tecido de algodão cru sem tratamento
Fonte: Autoria própria.

Segundo a literatura (SILVA, 2007), a perda de massa em medidas na análise termogravimétrica do tecido de algodão cru ocorre em três etapas, evidenciadas na curva acima de DTG onde nota-se evidentemente três picos, ilustrando as perdas de massa em três temperaturas diferentes, onde a ordem crescente de degradação dos constituintes é hemicelulose, celulose e lignina.

A primeira etapa ocorre em torno de 100°C, correspondente à perda de 0,57 mg de material (4,71%), decorrente da evaporação da água existente no tecido.

A segunda etapa, etapa de maior perda de massa do tecido, está entre 250°C a 380°C, correspondente à perda de 7,14 mg de material (58,44%), devido à decomposição da hemicelulose e da celulose.

A terceira etapa ocorre entre 380°C a 500°C, correspondente à perda de 3,956 mg de material (32,37%), decorrente da decomposição da lignina de forma gradual.

5.2.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de FTIR do tecido de algodão cru sem tratamento é apresentado na Figura 33, e sua ampliação na região entre 400 a 2000 cm^{-1} , para facilitar a visualização das bandas de absorção, apresentada na Figura 34.

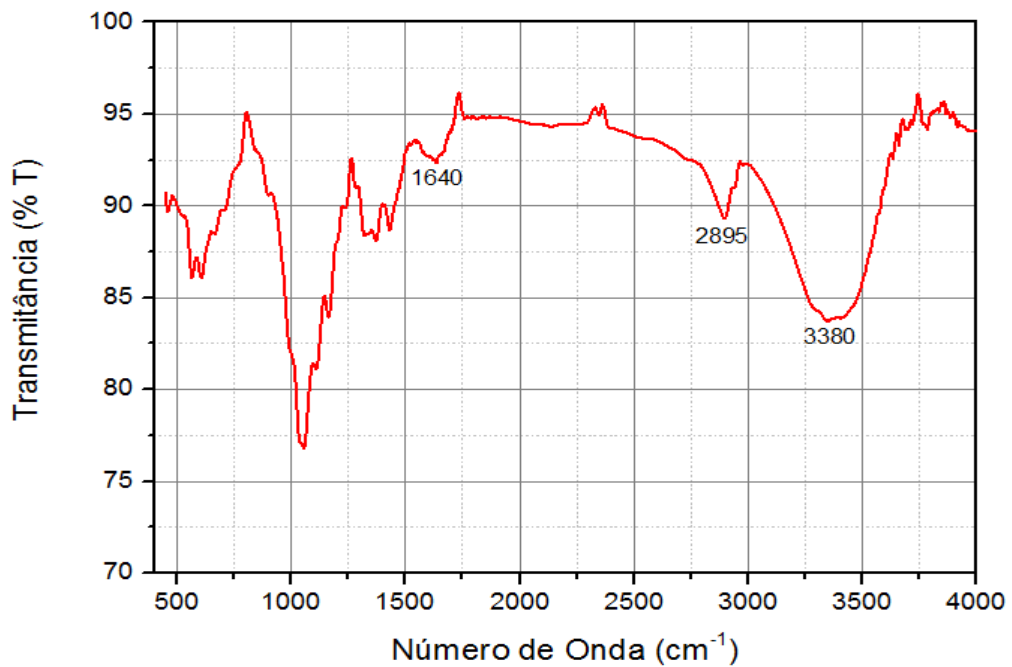


Figura 33 - Espectro de FTIR do tecido de algodão cru
Fonte: Autoria própria.

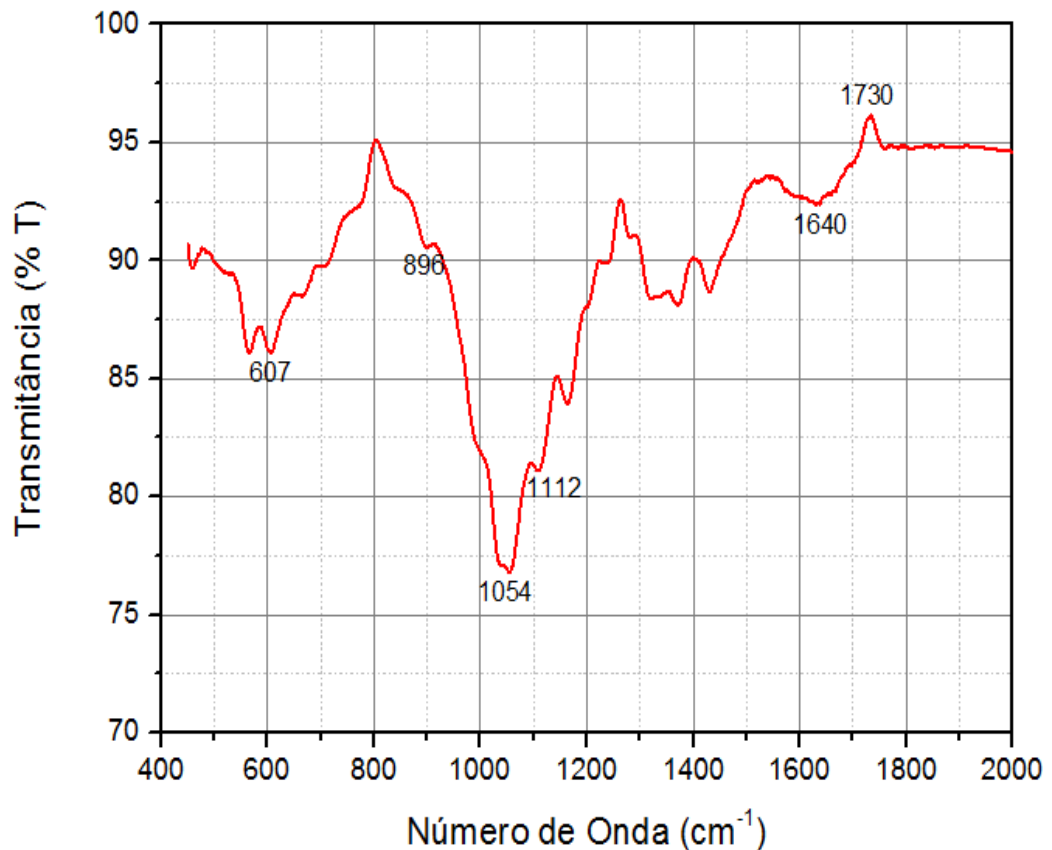


Figura 34 - Ampliação dos espectros de FTIR na região de 400 a 2000 cm^{-1} do tecido de algodão cru sem tratamento
 Fonte: Autoria própria.

Os espectros de FTIR do tecido de algodão cru sem tratamento, ilustrados nas Figuras 33 e 34, estão de acordo com os reportados em literatura (SILVA, 2007). As bandas de absorção entre 600 e 900 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação axial fora do plano de referente as ligações C-H, ilustrado na banda 607 cm^{-1} . As bandas de absorção entre 1030 e 1085 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação axial de ligação C-O, ilustrado na banda 1054 cm^{-1} . A banda em 1112 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial no plano referente a ligação C-H. A banda em 1640 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial das ligações C=C do anel aromático ou deformações C-H. A banda em 1730 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial de C=O não conjugado e C-O-C não conjugado em anel de 6 átomos. A banda em 2895 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial do grupo alifático CH. As bandas entre 3440 e 3390 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação axial de O-H, ilustrado na banda 3380 cm^{-1} .

5.2.2 Tecido de algodão cru com tratamento

5.2.2.1 Tratamento do tecido com polianilina

Os tecidos de algodão cru foram tratados seguindo o segundo método, ilustrado na Figura 23, pois segundo a literatura (SILVA, 2007), o primeiro método não é capaz de produzir uma deposição uniforme do polímero sobre o tecido, ilustrado na Figura 35.



Figura 35 - Tecido de algodão cru tratado com polianilina pelo 1º método
Fonte: SILVA (2007).

Com isso, utilizou-se o segundo método de tratamento do tecido com o objetivo de minimizar o problema de deposição do polímero de forma uniforme. A Figura 36 ilustra o tecido tratado obtido no tempo de 6 min. Nota-se que não ocorreu a deposição do polímero de forma correta no tecido, apenas uma camada superficial do mesmo foi depositada, devido ao pouco tempo que o tecido ficou submerso no meio reacional.



Figura 36 - Tecido de algodão cru tratado com polianilina pelo 2º método por 6 minutos
Fonte: Autoria própria.



Figura 37 - Tecido de algodão cru tratado com polianilina pelo 2º método por 120 min. (a) tecido tratado por 120 min, seco em estufa; (b) tecido tratado por 120 min, na retirada do meio reacional

Fonte: Autoria própria.

É evidente que, como ilustrado na Figura 37, pelo 2º método, a deposição do polímero ocorreu de forma uniforme sobre o tecido e entre o tramado, provando assim que o 2º método é mais eficaz para a deposição uniforme do polímero que o 1º método.

5.2.2.2 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) dos tecidos de algodão cru tratados com polianilina em diferentes tempos estão ilustrada na Figura 38, bem como a curva TG da polianilina pura e a curva TG do tecido de algodão cru sem tratamento. Os parâmetros de análise foram, taxa de aquecimento de 10°C/min, de 20°C à 600°C, cadinho de platina e as massas variando entre 10 e 12 mg.

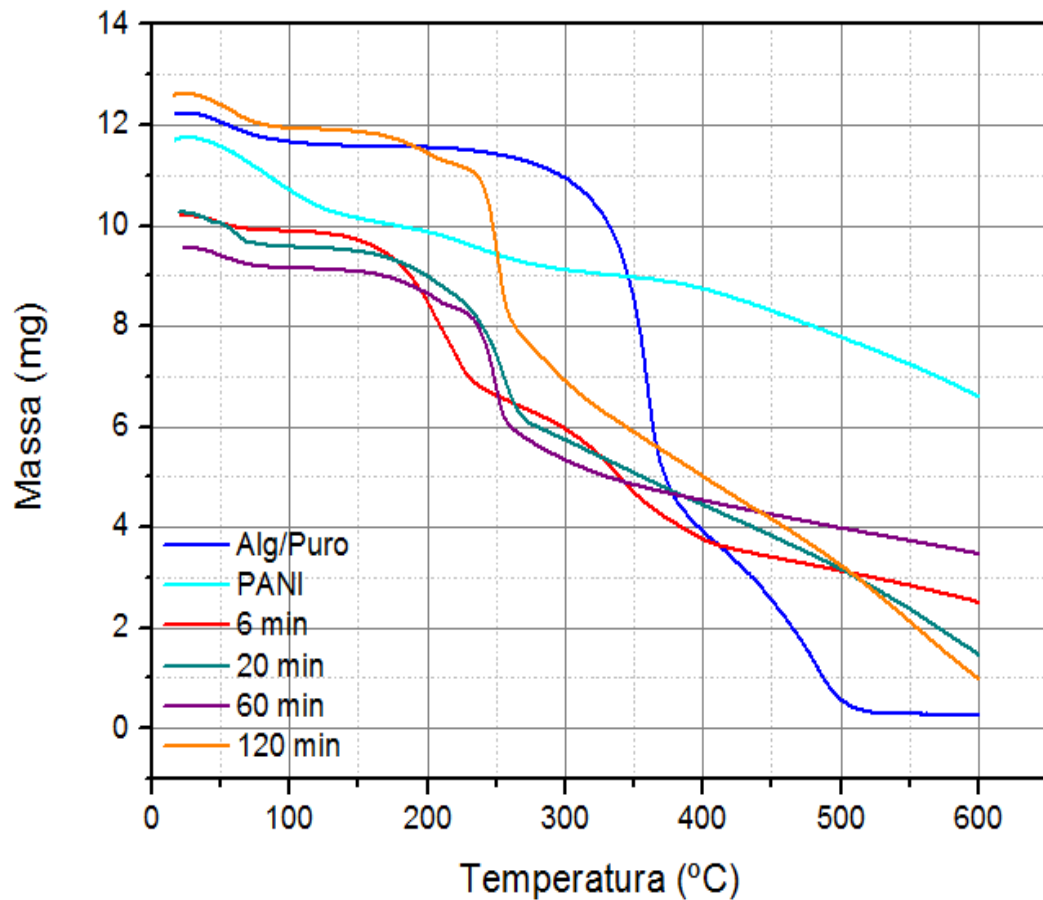


Figura 38 - Curva TG dos tecidos de algodão cru tratados com polianilina em diferentes tempos

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que as curvas TG dos tecidos tratados com polianilina apresentaram um comportamento intermediário, entre a polianilina pura e o tecido de algodão sem tratamento, apresentando três etapas sucessivas de perda de massa. Os tecidos tratados apresentaram degradações similares, com perda de 1,5% a 2% de massa até 130°C, decorrente da evaporação da água, na etapa inicial. Na segunda etapa, a perda de massa ocorre até 300°C, equivalente à 30% a 40% de massa. A terceira etapa ilustra uma perda de massa lenta até 600°C.

Comparando-se as curvas do tecido sem tratamento, da polianilina pura com os tecidos tratados, pode-se afirmar que as perdas de massa entre 130°C e 300°C estão relacionadas com a remoção do dopante da estrutura polimérica, e em seguida pelo processo de degradação dos componentes das fibras (hemicelulose, celulose e lignina). Sendo assim, a partir de 300°C, ocorre a degradação do polímero, resultando em um resíduo no cadinho de platina.

5.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FTIR dos tecidos de algodão cru tratados com polianilina pelo segundo método descrito na Figura 23, são apresentados na Figura 39, e sua ampliação na região entre 400 a 2000 cm^{-1} , para facilitar a visualização das bandas de absorção, apresentada na Figura 40.

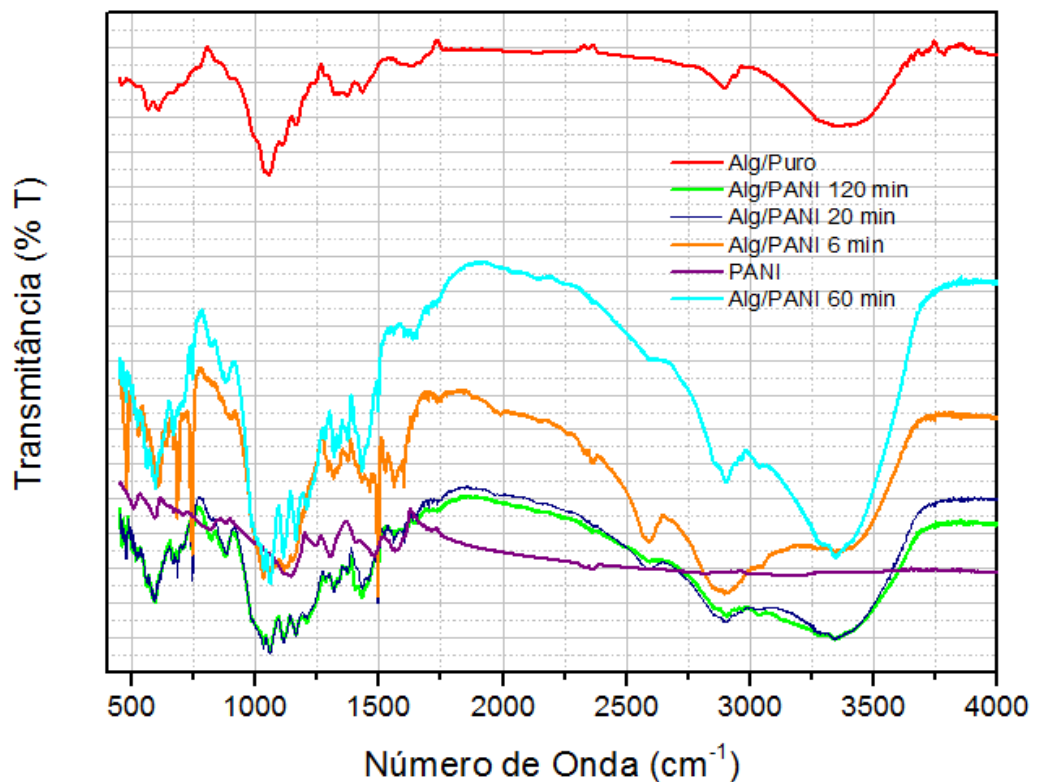


Figura 39 - Espectros FTIR dos tecidos tratados com polianilina em diferentes tempos de tratamento, espectros FTIR do algodão puro e polianilina
 Fonte: Autoria própria.

O espectro do tecido de algodão cru sem tratamento é apresentado nas Figuras 39 e 40, bem como o espectro da polianilina, para a análise comparativa dos resultados.

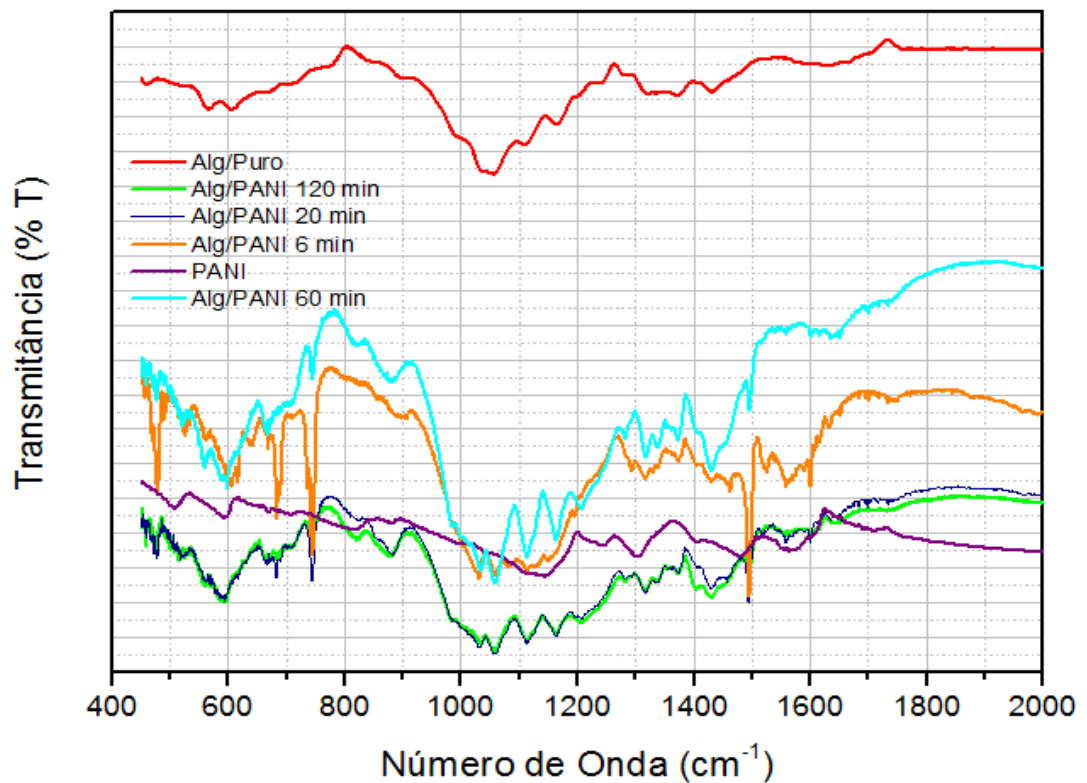


Figura 40 - Ampliação dos espectros de 400 a 2000 cm^{-1} dos tecidos tratados com polianilina em diferentes tempos de tratamento, espectros FTIR do algodão puro e polianilina
 Fonte: Autoria própria.

Os espectros dos tecidos de algodão cru sem tratamento e tratados com polianilina são semelhantes na região de 2000 a 4000 cm^{-1} . Na região de 400 a 2000 cm^{-1} são observadas novas absorções nos espectros do tecido de algodão cru tratado com polianilina, das quais não existiam no tecido de algodão cru sem tratamento.

Para melhor visualização das bandas, demarcou-se linhas para análise de determinadas bandas que se diferenciam dos espectros do tecido sem tratamento e com tratamento da polianilina, ilustrado na Figura 41.

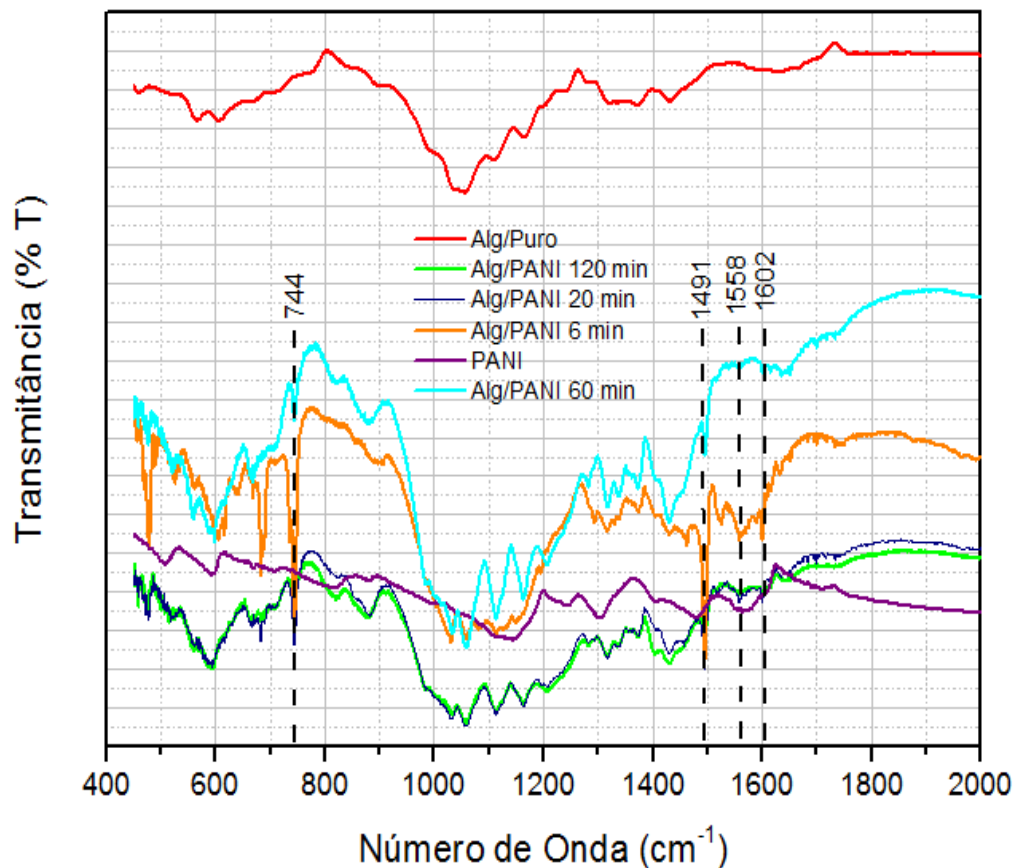


Figura 41 - Ampliação dos espectros de 400 a 2000 cm^{-1} dos tecidos tratados com polianilina em diferentes tempos de tratamento, espectros FTIR do algodão puro e polianilina com delimitações de bandas

Fonte: Autoria própria.

As amostras de tecidos de algodão cru tratados com polianilina apresentaram absorção em 1602 cm^{-1} , não observado no espectro do tecido sem tratamento, o que pode indicar a presença de vibrações do estiramento do anel C-C, decorrente da presença da polianilina (SILVA, 2007).

Na banda de 1558 cm^{-1} , nota-se a absorção decorrente do estiramento C=N e C=C da unidade quinoide e em 1491 cm^{-1} , onde ocorre uma absorção atribuída ao estiramento do anel aromático C-C benzenóide, onde tal absorção é comumente observada em espectros de polianilina entre 1475 e 1491 cm^{-1} .

A banda de 744 cm^{-1} está presente em todos os espectros dos tecidos tratados, e não é observada no tecido sem tratamento, supondo-se que esta banda está relacionada com as ligações C-H presentes na polianilina.

Em decorrência da presença de bandas características da polianilina nos espectros do tecido de algodão cru tratado, pode-se concluir que houve a formação e deposição da fase condutora da polianilina nas fibras e trama do tecido. É válido

salientar que todas as bandas citadas foram observadas em todas as amostras tratadas, independentemente do tempo de tratamento (6 min, 20 min, 60 min e 120 min).

6 PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

Neste trabalho demonstrou-se que a síntese da polianilina pode ser realizada de maneira acessível, bem como o tratamento do tecido de algodão cru com o polímero e obter-se uma deposição da polianilina de maneira uniforme sob o tecido.

Uma próxima etapa do trabalho seria a fabricação do compósito com estrutura sanduíche de tecido de algodão cru tratado com polianilina e borracha natural. Esta etapa não pode ser realizada para este trabalho devido à mudança no cronograma e antecipação da entrega e apresentação do trabalho final. Propõem-se assim para trabalhos futuros a construção do compósito e a caracterização do mesmo, evidenciando suas propriedades para aplicação como sensor de pressão.

7 CONCLUSÃO

A síntese da polianilina descrita por De Paoli demonstrou-se eficaz na obtenção de um polímero condutor, caracterizada por análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Os tecidos de algodão cru foram submetidos a um único tipo de método de tratamento com a polianilina, o segundo método descrito, pois este método mostrou-se mais promissor, visto que se obteve uma deposição mais uniforme do polímero sob o tecido. Os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas do tecido sem tratamento, com tratamento e da polianilina possuem processos semelhantes de degradação térmica. Isto ocorre devido a maior quantidade de polianilina presente no tecido de algodão cru, resultando também em uma maior quantidade de massa residual ao se atingir a temperatura limite de 600°C.

Pelos espectros obtidos através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode-se afirmar que o tratamento do tecido com a polianilina proporcionou a formação da polianilina no estado condutor sob o tecido e na trama, tendo em vista que pode-se observar a presença de bandas características da polianilina nos espectros FTIR do tecido. É válido salientar que as bandas de absorção da polianilina no tecido foram observadas em todas as amostras tratadas, independentemente do tempo de tratamento ao qual o tecido foi submetido.

REFERÊNCIAS

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. **Progress in Polymer Science**. Oxford: England, v. 24, n. 2, p. 221-274, may 1999.

CAMILLO, E. C. **Caracterização do látex e da borracha natural provenientes da Mangabeira e da Seringueira**. 2005. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

CAMILLO, E.C. et al. Dependence of the Electrical Conductivity and Elastomeric Properties on Sample Preparation of Blends of Polyaniline and Natural Rubber. **Journal of applied Polymer Science**. Hoboken: USA, v. 97, n. 4, p. 1498-1503, ago. 2005.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. Ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 448.

COSTA, H. M. et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: ciência e tecnologia**. São Paulo, vol. 13, n. 2, p. 125-129. 2003.

CYRAS, V.P.; VALLO, C.; KENNY, J.M.;VÁZQUEZ, A. Effect of chemical treatment on the mechanical properties of starch-based blends reinforced with sisal fibre. **Journal of Composite Materials**. London: England, v. 38, n. 16, nov. 2003.

DE PAOLI, M. A. et al. Polímeros Condutores. **Revista Química Nova**. São Paulo, n. 11, p. 13-18, mai. 2000.

DONNET, J.B., CUSTODERO, E. Reinforcement of elastomers by particulate fillers. **The Science and Technology of Rubber**. EUA: Elsevier, 2005. p. 367-400.

ERHADT, A.K. et al. **Curso Técnico Têxtil**. 1. ed., v.1. São Paulo: EDUSP, 1976.

FORNAZIER, Y. F; et al. Condutividade da polianilina e poliacrilonitrila dopadas com Fe(II) e Fe(III). **Orbital: The electronic journal of chemistry**. São Paulo, v. 6, n. 4, 2014.

GIROTTI, E. M; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**. São Paulo, v. 25, n. 4, 2002.

GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Chemical polymerization of aniline in hydrochloric acid (HCl) and formic acid (HCOOH) media. Differences between the two synthesized polyanilines. **American journal of polymer science**. São Paulo, v. 2, n. 2, 2012.

IZUMI, C. M. S. **Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos**. 2006. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

JACOB, M.; THOMAS, S.; VARUGHESE, K.T. Novel woven sisal fabric reinforced natural rubber composites: tensile and swelling characteristics. **Journal of Composite Materials**. London: England, v. 40, n. 16, p. 1471-1485, aug. 2006.

JOB, A.E. **Estudos de filmes de Poli(tereftalato de etileno) recoberto com polianilina condutora**. 1998. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

KATZ, H. S. and MILEWSKI, J. V. **Handbook of Fillers for Plastics**. New York: Van Nostrand Reinhold. 1987. 468 p.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Revista Química Nova**. São Paulo, n. 4, p. 388-399. jan. 1996.

MATTOSO, L. H. C.; FRAGALLE, E. P. Uso de fibras vegetais na indústria automobilística: necessidade ecológica, oportunidade para o Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos: Brasil, v. 4, n. 1, p. 9-11, 1996.

MORAES, C. M. **Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

PAIVA JR., C.Z. et al. Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie cotton fabric composites. **Polymer Testing**. Oxon: England, v. 23, n. 2, p. 131-135, apr. 2004.

PARDINI, L. C. e LEVY, F. N. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo, Blücher, 2006. 313 p.

SANTOS, R. P. O. **Compósitos baseados em PET reciclado, fibras de sisal e plasticizantes oriundos de fontes renováveis: estudo do processamento e propriedades destes materiais**. 2012. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciência,

Programa Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

Seringueira *Hevea Brasiliensis* com Polianilina. 2003. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVA, G. S. **Preparação e caracterização de tecidos tratados com polianilina condutora recobertos com borracha natural.** 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) – Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2007.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 836.

SOUZA, F. G. Jr. **Desenvolvimento de sensor de pressão a base de elastômeros termoplásticos e polianilina.** 2006. 253 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

TERUYA, M.Y. **Blendas Condutoras Elétricas obtidas a partir do Látex de WAMPLER, W. A. et al. Carbon Black. Rubber Compounding: Chemistry and Applications.** EUA: The Goodyear Tire & Rubber Company, 2004. p. 239-284.

WAN, M. Introduction of Conducting Polymers. **Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure.** China: Tsinghua University, 2008. p. 1-13.

WAN, M. Polyaniline as A Promising Conducting Polymer. **Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure.** China: Tsinghua University, 2008. p. 16-46.