



**JOYCE RODRIGUES DE ARAUJO**

**PREPARAÇÃO DE BIOMICROFIBRAS VEGETAIS CONDUTORAS E  
APLICAÇÃO COMO AGENTE ANTIESTÁTICO EM POLIAMIDA-6**

**CAMPINAS  
2012**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**JOYCE RODRIGUES DE ARAUJO**

**PREPARAÇÃO DE BIOMICROFIBRAS VEGETAIS CONDUTORAS E  
APLICAÇÃO COMO AGENTE ANTIESTÁTICO EM POLIAMIDA-6**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
POR JOYCE RODRIGUES DE ARAUJO, E ORIENTADA PELO PROF. DR.  
MARCO-AURELIO DE PAOLI.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS  
2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Ar15p Araujo, Joyce Rodrigues (1984-).  
Preparação de biomicrofibras vegetais condutoras  
e aplicação como agente antiestático em poliamida-6 /  
Joyce Rodrigues Araujo. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Marco Aurelio De Paoli.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Química.

1. Poliamida. 2. Polianilina. 3. Compósito. 4. Fibra  
de curauá. I. De Paoli, Marco Aurelio. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Preparation of conducting vegetable biomicrofibers and application as  
antistatic agent in polyamide-6

**Palavras-chave em inglês:**

Polyamide  
Polyaniline  
Composite  
Curaua fibers

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutora em Ciências

**Banca examinadora:**

Marco Aurelio De Paoli [Orientador]  
Bluma Güenther Soares  
Fernando Gomes de Souza Júnior  
Ana Flávia Nogueira  
Maria Isabel Felisberti

**Data de defesa:** 28/08/2012

**Programa de pós-graduação:** Química



### ***Algumas reflexões...***

Fazer ciência é algo sedimentar, ou seja, por mais que estudemos algum assunto, nunca conseguiremos esgotá-lo e sim somente abrir caminhos para novas perspectivas e descobertas.

Descobri que toda pesquisa e desenvolvimento só faz sentido se for em prol de trazer melhorias para a vida das pessoas, progressos para a sociedade, sem causar impactos negativos ao meio ambiente ou à saúde de qualquer ser vivo.

A sociedade em que vivemos hoje se tornou a sociedade do consumo, em que as pessoas são valorizadas por aquilo que possuem, ou seja, quanto maior o poder de consumo de um indivíduo (seja em bens ou serviços) mais bem sucedido será.

A ciência deve servir como meio de inclusão social, melhora da qualidade de vida das pessoas e baú de todo o conhecimento que a humanidade acumulou ao longo dos séculos.

O conhecimento é a porta de entrada para que o homem saia da ignorância sobre sua existência e sobre como funcionam as coisas do mundo ao seu redor.



## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Jucilene e Armando (*in memoriam*) pela educação que me deram e pelo grande incentivo aos estudos que me fizeram progredir durante minha trajetória.

Às minhas duas irmãs Isabela e Carolina pela amizade, pelo companheirismo e pela lealdade em todos os momentos, fáceis e difíceis.

Aos meus avós maternos (Doralice e Severino) e paternos (Geraldo e Maria) pelo apoio.

Ao meu namorado Bráulio Archanjo por me dar a alegria de conviver com ele e por tornar minha adaptação ao Rio de Janeiro muito mais agradável.

Ao meu orientador, Marco-Aurélio De Paoli, por todos os anos que dedicou a me orientar, desde minha iniciação científica, por toda a paciência, dedicação, e empenho em me fazer chegar até onde eu cheguei. Por todo conhecimento a mim transferido, pela amizade e confiança em minhas capacidades.

Ao Professor Walter, também conhecido como “Capivara” por toda a empolgação nos projetos, pelas discussões e colaborações que também foram importantes no meu processo de formação como pesquisadora.

Aos professores do Instituto de Química, principalmente às professoras Ana Flávia Nogueira, Cláudia Longo e Maria Izabel Fellisberti pelo uso dos equipamentos e colaborações em projetos.

À minha querida aluna de iniciação científica, Cristina Battesini Adamo por sua competência e dedicação a este projeto.



Aos amigos de Laboratório (LPCR e LNES) atuais e os que por aqui já passaram: Léa, Thaís, Fillipe, Fabrício, Soraya, Éllém, Laura, Emanuely, Vanessa, Ana Flávia, Bruno Lomba, Bruno Ito, Jilian, João, Luís, Giovanni, Gustavo, Aline, Mayara, Wanderson, Marcos, Flávio, Ralf, Agnaldo, Márcia, Daniela, Lucas, Augusto, Simone, Liliane, Mauro, Olacir, Rogério, Márcio, César, Ryan, Haroldo e Alana.

Aos meus colegas de trabalho atual que me receberam de maneira tão acolhedora e por colaborarem em alguns experimentos desta tese: Érica, Evelline, Rodrigo, Oleksii, Cristol, Thiago, Caroline, Vanessa e Marcos.

Aos meus amigos, que são os irmãos que agente escolhe: Marina, Deleon, Werickson, Boniek, Danni, Cris, André, Wilson, Humberto, Greice, Márcia e Cristiano.

Ao meu filhote, Henrique, que com seus olhinhos azuis me encanta todos os dias de minha vida, me dá forças sobrenaturais para lutar por ele e dá um real sentido a toda minha existência.

## **Súmula Curricular**

### **1. Dados Pessoais**

**Nome:** Joyce Rodrigues de Araujo

**Data de nascimento:** 06/08/1984

**Nascimento:** Caruaru-PE

### **2. Formação Acadêmica**

**2009-2012:** Doutorado em Química. Título do projeto: “Preparação de biomicrofibras vegetais condutoras e aplicação como agente antiestático em poliamida-6”, sob orientação do Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli. Foi bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

**2007-2009:** Mestrado em Química. Título do projeto: “Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de Curauá obtidos por extrusão/injeção”, sob orientação do Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli. Foi bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp).

**2003-2006:** Graduação em Química, modalidade “Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas” no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

**2007-2009:** Graduação em Química, modalidade “Licenciatura Plena em Química”, no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

**2004-2006:** Iniciação Científica durante o curso de graduação desenvolvendo o seguinte projeto: “Blendas de polietileno e poliamida-6 preparadas por extrusão e injeção”, sob orientação do Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli. Foi bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

### **3. Experiência Profissional**

**2011 até o presente:** Pesquisadora Tecnologista em Metrologia e Qualidade – Área Metrologia de Materiais no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro).

#### 4. Publicações em periódicos

1. Araujo JR, Waldman WR, De Paoli M-A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: coupling agent effect, *Polymer gradation and Stability* **93** (2008) 1770-1775.
2. Araujo JR, Vallim MR, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Use of post consumer polyethylene in blends with polyamide-6: effect of the extrusion method and compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science* **110** (2008) 1310-1317.
3. Vallim MR, Spinacé MAS, Araujo JR, De Paoli M-A. Polyamide-6 / high density polyethylene blend using recycled high density polyethylene as compatibilizer: morphology, mechanical properties and thermal stability. *Polymer Engineering and Science* **49** (2009) 2005-2014.
4. Mano B, Araujo JR, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Polyolefin with Curauá fibers: effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibers dimensions, *Composites Science and Technology* **70** (2010) 29-35.
5. Araujo JR, Mano B, Teixeira GM, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Biomicrofibrilar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties, *Composites Science and Technology* **70** (2010) 1637-1644.
6. Araujo JR, Adamo CB, De Paoli M-A. Conductive composites of polyamide-6 with polyaniline coated with curauá fibers, *Chemical Engineering Journal* **174** (2011) 425-431.
7. Pedroni LG, Araujo JR, Felisberti M-A, Nogueira AF. Nanocomposites based on MWCNT and styrene-butadiene-styrene block copolymers: Effect of the preparation method on dispersion and polymer-filler interactions, *Composites Science and Technology* **72** (2012) 1487-1492. .

## Resumo

### **“Preparação de biomicrofibras vegetais condutoras e aplicação como agente antiestático em poliamida-6”**

Materiais antiestáticos têm aplicações tecnológicas muito diversificadas. Seu principal objetivo é dissipar a eletricidade estática que pode acumular em sua superfície reduzindo o risco de ocorrência de faíscas. Trabalhos anteriores mostraram que a fibra de Curauá atua como agente de reforço em matrizes termoplásticas, como polietileno, polipropileno e poliamida-6. Comprovada a eficiência da fibra de Curauá em promover o efeito de reforço em matrizes termoplásticas com vantagens em relação a outras fibras vegetais, buscou-se neste trabalho aliar propriedades elétricas às excelentes propriedades mecânicas destes compósitos recobrando as fibras vegetais com um polímero condutor, a polianilina, PANi. Na primeira parte deste trabalho, os compósitos foram processados em uma mini-extrusora contra-rotatória utilizando baixo teor de FC-PANi (de 5 a 15 wt%). Além de promover condutividade elétrica, foi observado que as fibras modificadas aumentaram a eficácia do efeito de reforço das fibras de curauá na matriz poliamida-6 devido ao aumento da adesão interfacial entre a matriz e a fibra. Na segunda parte deste trabalho, foi desenvolvido o método de preparação em escala piloto da FC-PANi e as mesmas foram incorporadas à matriz polimérica (em teores de 5 até 30 wt%) em uma extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante e os corpos de prova foram moldados por injeção. Os compósitos foram caracterizados por ensaios mecânicos, ensaios de índice de fluidez do fundido, condutividade elétrica e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades eletroquímicas dos compósitos e da PANi pura foram investigadas por voltametria cíclica, enquanto que o estado de oxidação da PANi foi verificado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e UV-visível. Os resultados obtidos mostraram que o recobrimento das fibras com a polianilina ocorreu de maneira uniforme e promoveu um aumento da interação entre as fibras e a poliamida-6 devido à hidrofiliabilidade de ambos.



## **Abstract**

### **“Preparation of conducting vegetable biomicrofibers and application as antistatic agent in polyamide-6”**

Antistatic materials have very diverse technological applications. Its main purpose is to dissipate static electricity that can accumulate on the surface of a polymer, reducing the risk of sparks. Previous studies have shown that Curauá fibers act as a reinforcing agent for thermoplastic matrices, such as polyethylene, polypropylene and polyamide-6. Proven efficiency of Curauá fibers in promoting the reinforcement effect, with advantages in relation to other vegetable fibers, the aim of this study is to combine the mechanical properties of these fibers with the electrical properties of the polyaniline, PANi. In the first part of this work, the composites were prepared in a counter-rotating mini-extruder using low content of CF-PAni (5 to 15 wt%). The addition of PANi coated curauá fibers to the polyamide-6 generated electrical conductivity and also improved the reinforcement effect of the fiber in the matrix due to the improvement of matrix-fiber interfacial adhesion. In the second part of this work, polyaniline was prepared and deposited on the surface of the fibers on a pilot plant scale and the composites were prepared by extrusion and injection molding (fiber content of 5 to 30 wt%) . The composites were characterized by electrical conductivity measurements using the four-probe method. The electrochemical properties and the doping degree of the PANi coated curauá fibers were evaluated by cyclic voltammetry and UV-vis spectroscopy. The effect of the PANi coating on the mechanical properties of the composites was evaluated by tensile, flexural and impact tests. The morphology was studied by scanning electron microscopy. The chemical interaction between polyaniline, polyamide-6 and curauá fibers was analyzed by infrared spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy. The results showed that the polyaniline coating was uniform and increased the chemical interaction between the fibers and polyamide-6 due to the hydrophilicity of both.



## Sumário

Lista de Abreviações.....	xxi
Lista de Figuras.....	xxv
Lista de Tabelas .....	xxxii
1. Introdução .....	1
1.1. Compósitos poliméricos.....	3
1.2. Interface fibra-polímero .....	4
1.3. Fibras vegetais x Fibra de vidro .....	5
1.4. Fibra de Curauá.....	6
1.5. Poliamida-6.....	7
1.6. Polímeros Condutores .....	8
1.7. Polianilina e seus derivados .....	10
1.8. Compósitos de termoplásticos e microfibras vegetais condutoras .....	11
1.9. Mecanismo de condução elétrica em polímeros: modelos clássicos .....	12
1.10. Transporte de carga em Polímeros Intrinsecamente Condutores .....	14
1.11. Modelo de percolação em sistemas descontínuos .....	18
1.12. Fabricação de sensores a partir de compósitos de FC-PAni.....	20
2. Objetivos .....	23
3. Justificativa .....	25
4. Metodologia .....	27
4.1. Materiais.....	27
4.2. Polimerização em pequena escala da anilina sobre a fibra de curauá.....	27
4.3. Processamento dos Compósitos (misturador interno Haake Rheocord 9000) .....	28
4.4. Processamento dos Compósitos (Mini-extrusora DSM explore).....	30
4.5. Modificação da fibra com polianilina em escala piloto .....	31
4.6. Processamento dos Compósitos (extrusora Coperion) .....	32
4.7. Caracterização dos materiais (fibra de curauá recoberta com polianilina e compósitos com poliamida-6).....	34
4.7.1. <i>Análise Elementar CHN</i> .....	34
4.7.2. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	35



4.7.3.	<i>Condutividade elétrica</i> .....	35
4.7.3.1.	Método quatro pontas.....	35
4.7.3.2.	Método curva IV .....	36
4.7.4.	<i>Ensaio Mecânicos</i> .....	36
4.7.5.	<i>Medidas de índice de Fluidez (MFI)</i> .....	36
4.7.6.	<i>Medida de tamanho das fibras após a extrusão</i> .....	37
4.7.7.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	37
4.7.8.	<i>Voltametria cíclica</i> .....	37
4.7.9.	<i>Termogravimetria</i> .....	38
4.7.10.	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	38
4.7.11.	<i>Espectroscopia na região do UV-visível</i> .....	39
4.7.12.	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i> .....	39
4.7.13.	<i>Difração de raios-X</i> .....	39
5.	Resultados e Discussão .....	41
5.1.	Caracterização da fibra modificada com polianilina .....	41
5.1.1.	<i>Espectroscopia na região do infravermelho acoplada à microscopia óptica</i> .....	42
5.1.2.	<i>Espectroscopia na região do UV-visível</i> .....	47
5.1.3.	<i>Condutividade elétrica das fibras recobertas com polianilina</i> .....	48
5.1.4.	<i>Propriedades Térmicas (termogravimetria)</i> .....	51
5.1.5.	<i>Morfologia (FC-PAni)</i> .....	53
5.2.	Caracterização dos compósitos processados em pequena escala .....	57
5.2.1.	<i>Propriedades elétricas, mecânicas e morfológicas dos compósitos procesados na miniextrusora (DSM explore)</i> .....	57
5.2.1.1.	Medidas de condutividade elétrica DC .....	57
5.2.1.2.	Propriedades mecânicas (tração, flexão e resistência ao impacto Izod) .....	59
5.2.1.3.	Morfologia (compósitos obtidos na mini-extrusora) .....	62
5.2.2.	<i>Propriedades elétricas e estabilidade térmica dos compósitos processados no misturador interno (Haake Rheocord)</i> .....	64
5.2.2.1.	Determinação do limiar de percolação dos compósitos .....	65
5.2.2.2.	Condutividade elétrica obtida pelo método da curva IV .....	66
5.2.2.3.	Termogravimetria.....	67
5.2.2.4.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	72
5.2.2.5.	Difração de raios-X (DRX).....	78
5.3.	Caracterização dos compósitos processados em escala pré-piloto .....	84
5.3.1.	<i>Espectroscopia de refletância na região do UV-visível</i> .....	84

5.3.2.	<i>Condutividade Elétrica dos compósitos</i> .....	85
5.3.3.	<i>Voltametria cíclica</i> .....	89
5.3.4.	<i>FTIR acoplado à microscopia óptica</i> .....	92
5.3.5.	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i> .....	95
5.3.6.	<i>Propriedades Mecânicas</i> .....	97
5.3.6.1.	Ensaio de tração.....	97
5.3.6.2.	Ensaio de Flexão.....	100
5.3.6.3.	Propriedades elétricas x Propriedades Mecânicas .....	101
5.3.7.	<i>Propriedades reológicas e morfologia</i> .....	105
5.3.7.1.	Índice de fluidez dos compósitos (MFI) .....	105
5.3.7.2.	Distribuição de tamanho das fibras .....	106
5.3.7.3.	Morfologia dos Compósitos (MEV) .....	109
6.	Conclusões .....	113
7.	Apêndices .....	115
7.1.	<i>Análise Elementar CHN</i> .....	115
7.2.	<i>Propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto)</i> .....	116
7.3.	<i>Índice de Fluidez – MFI</i> .....	118
7.4.	<i>Condutividade elétrica (4 pontas)</i> .....	119
8.	Bibliografia .....	121



## Lista de Abreviações

- APTS (TSA) – ácido para-tolueno sulfônico (*toluenesulfonic acid*)
- ASTM – *American Standard for Testing Materials*
- ATR – Refletância total atenuada (*attenuated total reflectance*)
- B – anéis benzenóides da PANi
- BC (CB) – banda de condução (*conduction band*)
- BV (VB) – banda de valência (*valence band*)
- CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- CPS – contagens por segundo (*counts per second*)
- CR – poli(cloropreno)
- CSA – ácido d-l cânfor sulfônico (*camphorsulfonic acid*)
- $\sigma$  – condutividade elétrica
- DBSA – ácido dodecil –benzeno-sulfônico (*dodecylbenzenesulfonic acid*)
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*)
- $\Delta H_c$  - entalpia de cristalização
- $\Delta H_m$  - entalpia de fusão
- $\Delta H$  (100%) –  $\Delta H$  de fusão do polímero 100 % cristalino
- E – módulo de elasticidade
- EPR – ressonância paramagnética eletrônica (*electronic paramagnetic resonance*)
- FC – fibra de curauá
- FC-PANi – fibra de curauá recoberta com polianilina
- FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
- HDPE – polietileno de alta densidade (*high density polyethylene*)
- l/d – razão entre comprimento e diâmetro
- LLDPE – polietileno linear de baixa densidade (*linear low density polyethylene*)
- LPCR – Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem
- MSA – ácido metano-sulfônico (*methanesulfonic acid*)

MEV (SEM) – microscopia eletrônica de varredura (*scanning electronic microscopy*)

MFI – índice de fluidez do fundido (*melt flow index*)

P – concentração de polianilina

P<sub>c</sub> – concentração de polianilina quando o limiar de percolação é atingido

PAni – polianilina

PA-6 – poliamida-6

PA-11 – poliamida-11

PCL – poli-prolactama

phr – partes por cem partes (*parts per hundred rubber*)

pH – potencial hidrogenionico

PIC – polímeros intrinsecamente condutores

PPy – polipirrol

PSA – persulfato de amônio

PVA – poli(vinil álcool)

PVC – poli(cloreto de vinila)

Q – anéis quinóides da PAni

SEBS – copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno

SME – energia mecânica específica (*specific mechanical energy*)

$\sigma_{\text{máx.}}$  – resistência à tração na força máxima

T<sub>c</sub>- temperatura de cristalização

T<sub>i</sub> – temperatura de início da perda de massa

T<sub>máx</sub> – temperatura onde ocorre a máxima velocidade de perda de massa

T<sub>m</sub> – temperatura de fusão

TG – Termogravimetria

THF – tetra-hidrofurano

u.a. – unidades arbitrárias

UR – umidade relativa

UV – ultra-violeta

UV-vis – Espectroscopia de absorção na região do ultra-violeta e visível

V<sub>f</sub> – fração volumétrica de fibras

$X_c$  - grau de cristalinidade

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

wt % – porcentagem em massa (*weight %*)



## Lista de Figuras

Figura 1 – a) Foto da planta Curauá-branco; b) Fibras de Curauá, após extração seguida de secagem (extraídas do Curauá-branco).....	7
Figura 2 - Estrutura geral dos estados de oxidação da polianilina.....	10
Figura 3 - Representação da densidade de estados em um material dielétrico desordenado.....	14
Figura 4 - (a) Representação de um sóliton em uma cadeia de <i>t</i> -PA e (b) representação do <i>band gap</i> nesta situação. ....	16
Figura 5 - Ilustração da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica nos seguintes casos: (a) formação de um polaron, (b) formação de dois polarons e (c) um bipolaron.....	17
Figura 6 - Dependência da condutividade elétrica com a razão de aspecto da partícula condutora.....	19
Figura 7 - Mecanismo provável de funcionamento de um sensor para amônia gasosa formado de um filme da blenda condutora PVC/PAni. ....	21
Figura 8 - a) Reator utilizado na síntese da polianilina na presença da fibra, b) interior do reator mostrando a fibra de curauá modificada com PAni. ....	32
Figura 9 – Desenho das roscas ilustrando os diferentes perfis utilizados, sendo o Perfil A o perfil mais cisalhante.....	33
Figura 10 - Espectros de infravermelho: a) PAni dopada com HCl, b) fibra de curauá pura e fibra de curauá recoberta com PAni/APTS. A janela do microscópio possui as dimensões 200 x 250 $\mu\text{m}^2$ .....	43



Figura 11 – Estrutura química da celulose. ....	45
Figura 12 – Ilustração da interação de hidrogênio entre a lignina das fibras de curauá e os nitrogênios imínicos da PANi.....	45
Figura 13 – Ilustração da interação química entre os grupos amina da PANi e os grupos carbonila da lignina. ....	46
Figura 14 - Espectros de FTIR ampliados em: a) região de carbonilas, b) região de aminas, para a fibra pura, FC, e fibra-PAni, FC-PAni.....	47
Figura 15 - Espectros de UV-visível no modo refletancia das amostras: a) PANi dopada com ácido p-tolueno sulfônico, b) fibra pura e fibras recobertas com diversos teores de PANi (1 a 40 wt%), c) zoom das curvas referentes às fibras modificadas mostrando as bandas típicas da PANi nas fibras. ....	48
Figura 16 – Gráfico do logaritmo da condutividade versus teor de polianilina na superfície das fibras. A curva em vermelho corresponde ao ajuste exponencial dos dados, equação (3).....	50
Figura 17 – Coeficiente de correlação obtido para os possíveis valores de Pc (concentração de PANi no limiar de percolação). ....	51
Figura 18 – a) Curvas termogravimétricas das amostras analisadas a 10 °C min <sup>-1</sup> sob atmosfera de argônio, e b) Curvas de DTG mostrando as temperaturas das etapas de perda de massa, ambas para as amostras de PANi-APTS, FC e FC-PAni(APTS). As curvas de primeira derivada foram normalizadas no eixo y para facilitar a observação dos processos de perda de massa citados. ....	52
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da fibra de curauá, onde (a) fibra de curauá (vista lateral), (b) fibra de curauá (corte na seção transversal), c) e d) FC-PAni (cortes na seção transversal), e (e) e (f) FC-PAni (vista lateral).....	55
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: a) PANi dopada com APTS, mostrando regiões amorfas e cristalinas, b) PANi dopada	

com APTS, mostrando no detalhe apenas a região cristalina, c) fibra de curauá recoberta com 12 wt. % de PANi e mapa químico dessa região obtido por EDS, d) FC-PANi(12), onde os pontos azuis correspondem a distribuição dos átomos de enxofre (dopante da PANi) sobre a superfície da fibra de curauá. ....56

Figura 21 - Corpo de Prova de ensaio de tração (ASTM D-638 – tipo I) do compósito 15FC-PANi(APTS) processado em mini-extrusora e injetado via moldagem por transferência. ....59

Figura 22 – Resultados dos ensaios mecânicos sendo: a) tensão na força máxima (tração); b) módulo de Young (tração); c) Porcentagem de deformação na ruptura (tração); d) Resistência ao impacto onde ■ = compósito PA-6/FC-PANi(HCl), ● = compósito PA-6/FC-PANi(APTS) e ▲ = compósito PA-6/FC. Estas formulações contém o teor de PANi descrito na parte experimental.....60

Figura 23 – Ilustração representando a interação química entre a polianilina e a poliamida-6.....61

Figura 24 – Imagens obtidas por MEV das amostras: a) PA-6, b) 10FC (mostrando a dispersão das fibras na matriz). c) 10FC, d) 10FC-PANi(HCl), e) 15FC, f) 15FC-PANi(HCl) (mostrando a região de interface fibra-matriz). ....63

Figura 25 - Valores do log da condutividades vs. concentração de PANi-APTS na superfície das fibras de curauá. As curvas representam o ajuste exponencial (equação 3) dos pontos experimentais. ....65

Figura 26 – Curva IV (corrente x potencial) para os compósitos 10FC-PANi e 15FC-PANi contendo 30 e 40 wt% de PANi. ....67

Figura 27 - Curvas termogravimétricas das amostras aquecidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de argônio onde: a) Curva de perda de massa por temperatura e b) curva de primeira derivada referente à curva de perda de massa para cada composição.....69

Figura 28 – Curvas de perda de massa por temperatura para as amostras com: a)2, c) 3 e e) 4 wt% de PANi: e curvas de primeira derivada para as mesmas amostras onde: b)2, d)3 e f)4 wt% de PANi. ....	71
Figura 29 – Curvas de DSC onde: a) PANi dopada com APTS e, b)FC-PANi durante o primeiro ciclo de aquecimento, c) PA-6 processada nas mesmas condições dos compósitos durante o segundo ciclo de aquecimento e d) comparação entre as curvas da PANi e da FC-PANi.....	74
Figura 30 – Curvas de DSC para as amostras com 10 e 15 wt% de fibras: a) segundo aquecimento, b) resfriamento, ambas para as amostras com 10 wt% de FC-PANi; c) segundo aquecimento e d) resfriamento, ambas para as amostras com 15 wt% de fibras recobertas com polianilina. ....	75
Figura 31 – Variação da porcentagem de cristalinidade com o aumento da concentração de PANi sobre as fibras.....	78
Figura 32 – Difratogramas da PA-6 e ajuste das fases cristalina e amorfa segundo uma função pseudo Voigt. ....	81
Figura 33- a) Difratogramas da fibra de curauá, e b) fibra de curauá recoberta com polianilina. As curvas foram deconvoluídas através de ajuste das fases cristalina e amorfa utilizando as funções pseudo Voigt e <i>split</i> pseudo Voigt, respectivamente. ....	83
Figura 34. Espectros de UV-visível no modo refletância dos compósitos de PA-6 reforçados com FC-PANi nos teores de 10 a 30 wt%. ....	84
Figura 35 – Distribuição de tamanho (comprimento) das fibras pós-processamento termomecânico comparando dois diferentes perfis de rosca onde: a) perfil de rosca mais cisalhante (Perfil A), b) perfil de rosca menos cisalhante (Perfil B). Abaixo dos gráficos encontram-se as imagens de microscopia óptica das amostras processadas nos dois diferentes perfis de rosca com e sem polianilina. ....	88

Figura 36 – Condutividade das amostras contendo 95PA-6/5FC-PAni processadas nos dois diferentes perfis de rosca, A e B, e comparação com a matriz polimérica pura, a PA-6.....	89
Figura 37 - Voltametria cíclica das amostras dissolvidas em ácido fórmico: a) PAni dopada com HCl sintetizada quimicamente; b) PAni comercial; c) 15 FC-PAni(HCl) e d) 10 FC-PAni(HCl). .....	90
Figura 38 – Espectro de FTIR da PA-6.....	93
Figura 39 – a) Espectros na região do infravermelho dos compósitos 5FC-PAni, 10FC-PAni, 15FC-PAni, 20FC-PAni e 30 FC-PAni e b) zoom dos espectros das amostras contendo 5 e 30 wt% de fibras na região entre 3200-3400 cm <sup>-1</sup> .....	94
Figura 40 – Esquema da reação de hidrólise da poliamida-6 . .....	95
Figura 41 - Espectro de XPS referente ao pico do nitrogênio 1s onde a) PAni, b)95PA-6/5FC-PAni.....	97
Figura 42 – Comparação dos resultados dos ensaios mecânicos de tração da matriz (PA-6) e dos compósitos variando os teores de fibra, pura e recoberta com PAni, de 5 a 30 wt% onde: a) resistência à tração na força máxima ( $\sigma$ ), b) módulo de Young (E) e c) porcentagem de deformação na ruptura. Os resultados são uma média de 10 corpos de prova. ....	100
Figura 43 – Comparação dos resultados dos ensaios mecânicos de flexão da matriz (PA-6) e dos compósitos variando os teores de fibra, pura e recoberta com PAni, de 5 a 30 wt% onde: a) resistência à flexão na força máxima ( $\sigma$ ), b) módulo de elasticidade (E). ....	101
Figura 44. Resultados de condutividade e tensão na força máxima dos compósitos em função do teor de fibra (5 a 30 wt%). .....	102
Figura 45. Valores médios do índice de fluidez dos compósitos de PA-6 reforçados com FC ou FC-PAni. ....	106

Figura 46 - Imagem das fibras de curauá obtida em microscópio óptico e utilizada para medida de comprimento e diâmetro após as etapas de moagem e extração com acetona. ....107

Figura 47 - Distribuição de tamanho das fibras não processadas após moagem e extração com acetona sendo a) comprimento, b) diâmetro. ....107

Figura 48 – Distribuição de tamanho das fibras comparando: (a) fibras sem tratamento e não processada; (b) fibras nos compósitos com 5 wt%, (c) fibras nos compósitos com 10 wt% e (d) fibras nos compósitos com 15 wt%, tratadas e não tratadas com PANi.....109

Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos: a) 5FC, b) 5FC-PAni, c)30FC e d) 30FC-PAni. A barra de escala corresponde à 100  $\mu\text{m}$ .....110

Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos: a) 5FC, b) 5FC-PAni, c) 30FC, d) 30FC-PAni.....111

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Correlação entre o tipo de defeito existente na cadeia polimérica e o mecanismo de condução elétrica do polímero condutor. ....	13
Tabela 2. Formulações dos compósitos preparados no misturador interno. ....	29
Tabela 3. Formulações dos compósitos preparados na mini-extrusora. ....	31
Tabela 4. Temperatura, pressão, torque e vazão medidos na extrusora durante o processamento dos compósitos. ....	33
Tabela 5. Formulações dos compósitos preparados na extrusora dupla-rosca Coperion. ....	34
Tabela 6- Teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio determinados por análise elementar CHN e concentrações de PANi calculadas para as fibras vegetais com diversos teores de anilina empregados durante a síntese. ....	41
Tabela 7. Principais bandas encontradas no espectro FTIR da fibra de curauá recoberta com polianilina. ....	44
Tabela 8 - Valores de condutividade para diferentes teores de PANi nas fibras (as médias e desvios padrão se encontram em apêndice). ....	49
Tabela 9. Condutividade e resistividade elétrica da PANi, FC-PANi(HCl) e compósitos processados em mini-extrusora. ....	58
Tabela 11 – Valores de $T_c$ , $T_g$ , $T_m$ , $\Delta H_m$ e X para os compósitos de FC-PANi e PA-6. ....	77
Tabela 12 – Propriedades cristalográficas das fase $\sigma$ , $\alpha$ e $\gamma$ da poliamida-6 encontradas na literatura. ....	80

Tabela 13 – Atribuição dos picos cristalográficos dos difratogramas referentes à PA-6, FC-PAni e FC.....	82
Tabela 14. Valores de condutividade e resistividade elétrica dos polímeros, compósitos e fibras.....	86
Tabela 15 - Dados eletroquímicos da PAni-HCl obtidos em diferentes meios, determinados por voltametria cíclica. ....	92
Tabela 16 – Comparação entre as propriedades mecânicas de tração e flexão do compósito com 5 wt% de fibra e 5 wt% de fibra-PAni nos dois perfis de rosca utilizados, A e B.....	104

# Capítulo I

## 1. Introdução

A preparação de materiais híbridos, tais como os compósitos, é uma maneira eficiente de se combinar propriedades de interesse de materiais poliméricos e cargas fibrosas, sejam elas naturais ou sintéticas. Nos últimos anos tem crescido o interesse na utilização das fibras vegetais como reforço em matrizes termoplásticas. Dentre as inúmeras fibras vegetais utilizadas como reforço, as principais, ou seja, aquelas que são encontradas em um maior número de trabalhos na literatura são: juta, cânhamo, sisal, *kenaf*, fibras da folha do abacaxi e pó de madeira. Uma fibra genuinamente brasileira da região Amazônica, a *fibra de Curauá*, tem surgido neste cenário como uma alternativa promissora para substituir a fibra de vidro utilizada corriqueiramente como reforço nos materiais usados nas indústrias automobilísticas e de construção civil.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre a fibra de curauá tratam de diferentes assuntos: caracterização química e mecânica das fibras [1,2,3], preparação e caracterização de seus compósitos com matrizes termoplásticas e termofixas [4,5] e efeito de diversos tipos de tratamento das fibras nas propriedades dos compósitos [6,7]. Além destes trabalhos, que versam sobre a utilização da fibra de curauá como carga de reforço, Souza et al. [8] relatam a modificação da fibra de curauá com nanopartículas de polianilina (PAni) visando sua aplicação em sensores de pressão, pois a resistividade elétrica das fibras depende da pressão externa aplicada. Nesta publicação, os autores conseguem um aumento de 2500 vezes na condutividade das fibras de curauá através do tratamento superficial com a PAni.

Uma possibilidade extremamente interessante de agregarem-se propriedades antiestáticas a materiais poliméricos seria incorporando algum aditivo antiestático ou ainda preparando materiais híbridos condutores tais como compósitos de termoplásticos reforçados com cargas modificadas com polímeros intrinsecamente condutores (PICs) [9,10]. No último caso, há a vantagem adicional



de se combinar as propriedades mecânicas e estabilidade química e ambiental dos termoplásticos com as propriedades elétricas e eletroquímicas do polímero condutor [11,12].

Além de compósitos, na literatura existem alguns trabalhos sobre blendas de termoplásticos e polímeros condutores. Neste sentido, o Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, foi o pioneiro a nível internacional a produzir e caracterizar tais blendas [13,14,15] abrindo as portas para uma imensa gama de artigos e patentes que foram publicados posteriormente sobre o assunto. O primeiro trabalho sobre blendas de termoplásticos e polímeros condutores foi publicado em 1985, quando De Paoli *et al.* prepararam os primeiros materiais baseados em poli(cloreto de vinila) e polipirrol [16]. Uma aplicação importante para estes materiais foi o seu uso como absorvedor de radiação na faixa de comprimentos de onda usada por radares militares [17]. Posteriormente surgiram muitos outros trabalhos sobre tais blendas e seus diversos métodos de preparação, sendo os mais relatados na literatura: mistura mecânica [18-19], evaporação de uma solução contendo os componentes da blenda (*casting*) [20-21] ou polimerização do polímero condutor diretamente no termoplástico através de síntese química [22-23] ou eletroquímica [24-25].

Algum tempo depois, começaram a surgir trabalhos sobre compósitos constituídos de matriz termoplástica e cargas fibrosas modificadas com polímeros condutores [13,26]. Os polímeros condutores mais utilizados nestes compósitos com termoplásticos são o polipirrol [27], o politiofeno [28], e a polianilina e seus derivados [21-16]. Estes polímeros condutores são os mais utilizados pois apresentam boa estabilidade térmica e ambiental e são facilmente sintetizados. Em contrapartida, a maioria dos polímeros condutores possui caráter frágil, o que torna necessário a sua utilização numa concentração limite onde haja um equilíbrio entre o aumento de condutividade elétrica e a manutenção das propriedades mecânicas.

Resultados preliminares deste trabalho, já publicados [29], demonstraram que o recobrimento das fibras de curauá com PANi é uma maneira eficiente de promover propriedades antiestáticas em compósitos com nylon-6.

## 1.1. Compósitos poliméricos

Os compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma fase descontínua [30]. A fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e denominada matriz polimérica. A fase descontínua é chamada de carga (em inglês *filler*). Esta definição é ampla e, de maneira geral, existem três pontos importantes que devem ser levados em consideração para uma definição mais precisa de um material compósito:

(i) Os compósitos são constituídos de dois ou mais componentes fisicamente distintos e mecanicamente separáveis.

(ii) Podem ser processados através da mistura de seus componentes individuais de maneira que a dispersão da carga na matriz polimérica possa ser feita de maneira controlada para a obtenção de propriedades adequadas.

(iii) As propriedades finais do compósito devem ser superiores, e em alguns requisitos únicas, em relação às propriedades de seus componentes individuais.

Este último ponto tem especial importância quando tratamos de compósitos. Em sistemas onde a matriz polimérica é reforçada por fibras vegetais, a fibra e o polímero combinam algumas propriedades físicas e mecânicas para gerar um material com novas propriedades. As fibras vegetais possuem alta resistência mecânica e alto módulo de elasticidade e os termoplásticos normalmente possuem elevada resistência a agentes químicos e condições ambientais. A combinação fibra-polímero, portanto, é capaz de gerar um material com boas propriedades mecânicas e com a alta resistência a agentes químicos, promovida pelo polímero [31].

Devido às propriedades individuais dos elementos constituintes de um compósito serem distintas, suas propriedades finais serão extremamente dependentes de alguns fatores como:

1. Características intrínsecas do reforço, incluindo sua geometria (tamanho e formato de partícula, distribuição de tamanho e razão de aspecto), área superficial e porosidade, propriedades físicas, mecânicas, químicas, térmicas, ópticas ou elétricas.

2. Tipos e intensidade das interações entre as diversas fases presentes; a interação entre as fases afeta a adesão e a transferência de esforços da matriz para a fibra. As interações interfaciais estão também relacionadas com as características superficiais do reforço, como tensão superficial e reatividade superficial. Estes parâmetros governam a molhabilidade e a dispersão das fibras na matriz.

3. O método de incorporação das fibras no polímero fundido e sua distribuição no produto acabado, ou seja, o método de processamento utilizado para a confecção do compósito.

## 1.2. Interface fibra-polímero

A estrutura e as propriedades da interface fibra-matriz tem importância fundamental não só no comportamento físico e mecânico dos polímeros como também nas características reológicas e de resistência à degradação, sorção e difusão, entre muitas outras propriedades dos compósitos.

O grau de adesão entre a fibra e o polímero está relacionado com vários fatores que envolvem adsorção e molhabilidade. Os fatores que estão relacionados com a adsorção do polímero na superfície das fibras são forças interfaciais, orientação molecular/conformação na interface e mobilidade das cadeias poliméricas. Já os fatores como ângulo de contato e tensão superficial são os parâmetros que estão relacionados com a molhabilidade [32].

A modificação da superfície das fibras pode ser feita de diversas maneiras, tais como: através da introdução de novos grupos funcionais ou modificação dos já existentes, por oxidação, tratamento térmico, tratamento com plasma, deposição de vapor, troca iônica ou pelo uso de aditivos que possam reagir ou interagir com ambas as fases presentes, a matriz polimérica e a fibra [3].

As propriedades finais de um compósito polimérico reforçado por fibras de origem vegetal dependerão: das propriedades dos componentes individuais, do teor (%) de reforço presente no compósito e principalmente, da interação entre a matriz e o reforço, ou seja, da região de interface. A interação química entre a matriz e o reforço determina até que ponto as propriedades mecânicas do compósito serão mantidas quando solicitadas. Dependendo do tipo de interação que houver na interface, as tensões localizadas que se concentram nessa região podem funcionar como pontos de tensão ocasionando a existência de falhas (defeitos) que futuramente poderão levar à fratura prematura do material [32].

### 1.3. Fibras vegetais x Fibra de vidro

O interesse pela utilização das fibras vegetais curtas como reforço de compósitos poliméricos advém de uma série de vantagens. As fibras vegetais, ao contrário das fibras de vidro, são provenientes de fontes renováveis e são biodegradáveis. Outras vantagens são a baixa densidade e baixa abrasividade aos equipamentos de processamento, o que representa menor gasto com a manutenção dos mesmos. Quanto às propriedades mecânicas, as fibras vegetais têm altos valores de módulo e resistência específicos (propriedade/densidade do material), devido à sua baixa densidade [33]. As fibras vegetais também são interessantes do ponto de vista sócio-econômico, pois promovem o crescimento e desenvolvimento das áreas de cultivo da planta e extração das fibras [34].

Um estudo comparativo sobre ciclo de vida mostra que os compósitos reforçados com fibras vegetais são menos agressivos ao meio ambiente que os compósitos com fibras de vidro por diversos fatores, alguns listados a seguir [35]. O cultivo das plantas, por exemplo, depende principalmente de energia solar e sua extração consome pequenas quantidades de combustível fóssil. Por outro lado, a fabricação do vidro e das fibras consome em média 5 a 10 vezes mais energia não-renovável. Como resultado, a emissão de poluentes na produção das fibras de vidro é significativamente maior. Outro fato é que, em geral, os compósitos

contêm um teor maior de fibra vegetal para um desempenho mecânico equivalente, o que reduz a quantidade relativa das matrizes poliméricas, mais poluentes que as fibras. Em aplicações automotivas, o menor peso do compósito reduz o consumo de combustíveis e, conseqüentemente, a emissão de gases. A incineração dos compósitos de fibras naturais não aumenta a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, já que ela emite menos CO<sub>2</sub> do que foi seqüestrado durante o crescimento da planta.

Apesar dos benefícios, as fibras vegetais também apresentam algumas desvantagens em comparação às fibras de vidro, como a decomposição térmica acima de 220 °C, o que limita a temperatura de processamento e os polímeros que podem ser utilizados como matrizes. Há também que se considerar a alta inflamabilidade e a alta hidrofiliçidade das fibras vegetais [3]. A hidrofiliçidade das fibras as torna incompatíveis com polímeros hidrofóbicos e reduz o efeito de reforço, o que pode ser contornado pelo tratamento superficial das fibras ou pelo uso de agentes de acoplamento.

#### 1.4. Fibra de Curauá

As fibras vegetais são classificadas de acordo com a parte da planta que as originaram, sendo elas: fibras da semente (algodão e coco), fibras do caule (juta, flax, cânhamo) e fibras das folhas (banana, sisal, curauá) [36].

Uma fibra pode ser definida como um corpo flexível, macroscopicamente homogêneo, com alta razão de aspecto e com pequena seção transversal [37]. O curauá, cujo nome científico é *Ananas erectifolius*, é uma bromeliácea muito popular na região Amazônia, mostrada na Figura 1a. Suas folhas possuem 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura, são duras e eretas e possuem a superfície lisa [38]. A fibra extraída de suas folhas, Figura 1b, é leve e resistente, apresentando inúmeras aplicações na indústria, como por exemplo, em revestimentos de automóveis [39].

O estudo mais antigo da fibra de curauá (FC) data de 1999 [40]. Neste estudo foi feita a caracterização de duas variedades distintas do curauá: o curauá roxo e o curauá branco. Resultados mostraram que as propriedades mecânicas destas duas variedades, tais como módulo de Young, tensão na força máxima e deformação na ruptura, são muito semelhantes, assim como seus respectivos teores de absorção de umidade.



**Figura 1** – a) Foto da planta Curauá-branco; b) Fibras de Curauá, após extração seguida de secagem (extraídas do Curauá-branco).

A fibra de Curauá, devido às suas excelentes propriedades mecânicas específicas, é capaz de reforçar termoplásticos como o polipropileno [5], o polietileno de alta densidade [41,42] e a poliamida-6 [43,44]. Estudos nesta área feitos pelo LPCR resultaram em duas patentes, com matrizes de polipropileno pós-consumo e nylon-6 [45,46]. Comprovada a eficácia da fibra de curauá como reforço, este trabalho buscou agregar o efeito de reforço da fibra vegetal às propriedades elétricas da polianilina visando a dissipação de cargas estáticas acumuladas na superfície da matriz isolante, poliamida-6.

## 1.5. Poliamida-6

As poliamidas (PA) formam uma família de termoplásticos usados na fabricação de fibras sintéticas e artefatos de engenharia. Os principais representantes dessa família de termoplásticos são a PA-6 (ou Nylon-6) e a PA-6,6 (ou Nylon-6,6), sendo que este foi o primeiro produto a ser comercializado pela

Du Pont em 1938 [47]. Devido à sua resistência a elevadas temperaturas, a PA-6 foi o primeiro termoplástico a ser usado em aplicações de engenharia. Esta continua a ser bastante empregada nos dias de hoje, graças à sua capacidade de manter em equilíbrio suas propriedades de interesse, tais como: boa combinação entre rigidez e tenacidade, baixo coeficiente de atrito e alta resistência térmica e química. Graças à sua versatilidade em compor diversas formulações, mantendo um bom balanço de suas propriedades de interesse, ela continua sendo bastante empregada até hoje, apesar dos quase 70 anos decorridos desde seu lançamento.

A PA-6,6 é produzida comercialmente através da polimerização por condensação do ácido adípico e da hexametileno diamina, ambos monômeros formados por 6 átomos de carbono, daí a denominação PA-6,6. Estruturalmente, as poliamidas apresentam um elevado índice de ligações de hidrogênio intermoleculares, tornando suas cadeias regularmente orientadas e conferindo-lhes um elevado grau de cristalinidade.

A PA-6 é produzida comercialmente através da polimerização por adição, promovendo a reação de abertura de anéis de caprolactamas [47].

## 1.6. Polímeros Condutores

Um breve histórico sobre a tecnologia de polímeros evidenciaria, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais importantes destes materiais, sejam eles sintéticos ou naturais, é a capacidade de se comportarem como excelentes isolantes elétricos, tanto para altas frequências (blindagem eletromagnética) quanto para altas tensões. No entanto, nos últimos anos uma nova classe de polímeros orgânicos foi desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade. Os membros desta nova classe de materiais, chamados de "metais sintéticos", possuem uma característica em comum: longos sistemas  $\pi$  conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia [48].

A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um velho desafio. O interesse evidente é combinar as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais [49].

No começo dos anos 70 Shirakawa e Ikeda [50,51] demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras que atraiu pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid, Heeger e Shirakawa descobriram que, tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. Este processo envolve a adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica, tendo sido denominado “dopagem”.

Desde a publicação do trabalho de MacDiarmid e seus colaboradores houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores. Com modificações químicas apropriadas, eles podem exibir condutividades comparáveis à do cobre ( $10^6 \text{ S cm}^{-1}$ ) [52].

A obtenção dos polímeros condutores está baseada em duas sínteses: síntese eletroquímica e síntese química, sendo a primeira a mais relatada [53,54,55]. As propriedades elétricas e físico-químicas do material eletrosintetizado dependem fortemente das condições de síntese, tais como: concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura, etc.

Os polímeros condutores também podem ser obtidos por síntese química. Neste caso, um agente oxidante é introduzido no meio reacional provocando a formação do cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero.

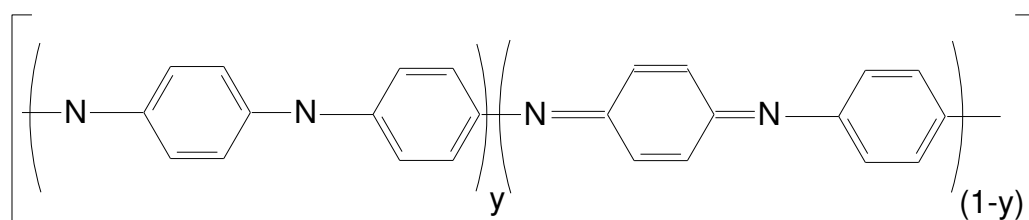
Dentre os polímeros condutores, a PANi emergiu como o material de escolha para inúmeros estudos e aplicações. O interesse neste polímero condutor e seus derivados é devido a PANi poder existir em diferentes estados de oxidação e poder ser dopada por uma grande variedade de dopantes, seja por processos



não redox, por oxidação química parcial, ou oxidação eletroquímica [15]. A seleção de materiais poliméricos que permita a preparação de blendas ou compósitos de PANi e termoplásticos é de suma importância, devido a possibilidade de união das propriedades dos diferentes materiais e consequente expansão da aplicabilidade.

## 1.7. Polianilina e seus derivados

A polianilina e os polímeros derivados da anilina são, sem dúvida, os polímeros condutores que tem recebido maior atenção nos últimos anos devido, principalmente, à estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo do monômero. A PANi pode ser sintetizada através de oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido [56]. O método da síntese geralmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero se destina. Independentemente do método de síntese, sua composição química na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral formada por  $y$  e  $(1-y)$  unidades repetitivas das espécies reduzida e oxidada, respectivamente, Figura 2.



**Figura 2** - Estrutura geral dos estados de oxidação da polianilina.

A princípio,  $y$  pode variar de 0 até 1, mas duas formas extremas e uma forma intermediária são usualmente diferenciadas na literatura [57]: a forma totalmente reduzida ( $y = 1$ ), conhecida por leucoesmeraldina; a forma totalmente oxidada ( $y = 0$ ), a pernigranilina, e a forma parcialmente oxidada ( $y = 0,5$ ), esmeraldina. Esta fórmula geral mostra somente as formas básicas do polímero. No entanto, a PANi

pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons associados a cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imínicos e amínicos destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do pH da solução ao qual o polímero foi exposto, obtendo-se o polímero na forma de sal (forma dopada).

O sal esmeraldina é a forma estrutural onde a PAni alcança os maiores valores de condutividade [57]. Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente a PAni em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial para aplicações tecnológicas.

## 1.8. Compósitos de termoplásticos e microfibras vegetais condutoras

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores, a polianilina (PAni) é conhecida por ser o polímero que possui a melhor combinação de estabilidade, condutividade e baixo custo. Alguns trabalhos na literatura relatam que a PAni e suas blendas são capazes de atingir altas constantes dielétricas. Um exemplo foi o trabalho publicado por Dutta *et al.* [58] sobre compósitos de PAni dopada com HCl e PVA poli(vinil álcool) obtidos por casting. Neste trabalho, os autores realizaram medidas de impedância variando a temperatura de 110 a 300 K, e a frequência de 200 Hz a 10 MHz. Os valores de constante dielétrica obtidos para o material foram da ordem de 200 – 1000, sendo que os maiores valores de constante dielétrica foram observados a altas temperaturas e baixas frequências. Tais propriedades tornam possível a preparação de compósitos com polímeros condutores, como a PAni, visando aplicações em larga escala, como blindagem eletromagnética e absorção de radiação na faixa do micro-ondas.

Chandran *et al.* [59] estudaram os compósitos de fibras de nylon recobertas com um elastômero condutor de cloropreno (CR) contendo polianilina, com o objetivo de preparar um compósito condutor com boas propriedades mecânicas. A PAni foi sintetizada através da polimerização da anilina na presença de ácido

clorídrico sobre a superfície das fibras de nylon. Os autores constataram que ocorreu um aumento nas propriedades mecânicas, como resistência à tração e módulo de elasticidade quando se adicionou 40 phr de fibra tratada, o que indica que a fibra nesta proporção foi capaz de reforçar o polímero.

Krupa *et al.* [60] avaliaram a possibilidade de se utilizar compósitos de fibras de celulose (FC) recobertas com polipirrol (PPy) em matrizes termoplásticas de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e poli-prolactama (PCL) como materiais anti-estáticos. O compósito onde a matriz utilizada era o PCL foi o que atingiu a maior condutividade elétrica sendo que o PCL reforçado com 50 wt% de fibras de celulose atingiu uma condutividade de  $6,5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , que segundo Rabelo [61], está na faixa de condutividade elétrica requerida para materiais anti-estáticos (resistividade  $>10^9$ ).

Zhang *et al.* [62] estudaram a morfologia de uma blenda constituída de PANi e poliamida-11 (PA-11). A PANi foi sintetizada na forma esmeraldina através da oxidação da anilina com persulfato de amônio (agente oxidante) em solução de ácido clorídrico. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a morfologia da PANi na blenda era do tipo fibrilar com domínios na faixa de  $0,1 \mu\text{m}$ . Tal morfologia foi responsável pela formação de canais condutores e isso explica a alta condutividade observada. A condutividade elétrica das fibras variou de  $10^{-6}$  a  $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  com diferentes frações de PANi (0 - 20 wt%) e o limiar de percolação foi alcançado com aproximadamente 5 wt% de PANi.

## 1.9. Mecanismo de condução elétrica em polímeros: modelos clássicos

Os modelos clássicos que explicam como ocorre a condução elétrica em polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos: os modelos de polarons (*polarization field around a charge*), desenvolvidos por Landau, e os modelos de desordem (*hopping conduction*) [63].

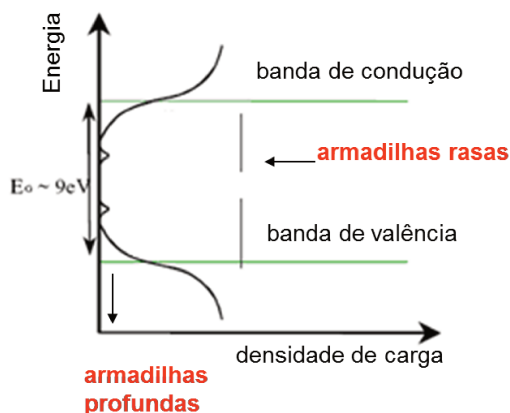
A condutividade elétrica em polímeros condutores se origina de defeitos na cadeia polimérica, de origem química ou física, Tabela 1, com formação de radicais. No caso do trans-poliacetileno, estes radicais surgem no estado não-dopado e são chamados de *sólitons*. Por oxidação ou redução, mais elétrons poderiam ser retirados ou injetados na cadeia, formando *sólitons* carregados com spin zero. Para polímeros com estado fundamental não-degenerado, como o polipirrol e a polianilina, a dopagem é do tipo-*p* e a remoção de um elétron da cadeia leva à formação de um polaron [64].

**Tabela 1.** Correlação entre o tipo de defeito existente na cadeia polimérica e o mecanismo de condução elétrica do polímero condutor.

Natureza do defeito	Armadilha	Mecanismo	Condução elétrica
Física	rasa	Ativação térmica e/ou tunelamento (saltos)	alta
Química	profunda	Polarização das moléculas vizinhas (dopagem)	baixa

Nos modelos de transporte de carga do tipo *hopping* (uma tradução para este modelo seria condução por “saltos”) um elétron pode mover-se de um sítio a outro por excitações térmicas que superem a barreira de potencial entre sítios ou por tunelamento. Nesta última situação, há uma grande densidade de estados localizados interagindo, ver Figura 3, (o que significa que as funções de onda dos *traps* ou “armadilhas” se sobrepõe) fazendo com que os portadores possam tunelar de um nível a outro sem que haja a transição para um estado estendido na banda de condução e/ou banda de valência. No mecanismo de condução por *hopping* ainda há uma última possibilidade de mecanismo de transporte pela combinação dos dois mecanismos: ativação térmica e tunelamento. Nessa nova condição, a condução por saltos corresponde a uma situação intermediária onde um elétron isolado é trazido por ativação térmica para um nível que possua a

mesma energia que um sítio vazio, no qual ele então se move por tunelamento. Este modelo de transporte geralmente não utiliza as bandas eletrônicas para explicar a mobilidade elétrica [65,66].



**Figura 3** - Representação da densidade de estados em um material dielétrico desordenado [66].

Resumidamente, o transporte de cargas eficiente exige que os portadores sejam capazes de passar de molécula para molécula sem cair em armadilhas, serem recombinados ou serem espalhados. Portanto, a mobilidade destes portadores é altamente influenciada por diversos fatores incluindo o empacotamento molecular, a desordem, a presença de impurezas, a temperatura, a pressão, o campo elétrico, a densidade de portadores de carga, o tamanho e a massa molar [65].

Neste trabalho procurou-se entender inicialmente como se dá o transporte de cargas nos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) e nos polímeros isolantes (PI) isoladamente para depois ser proposto um modelo explicando como ocorre o transporte de cargas em um material híbrido.

### 1.10. Transporte de carga em Polímeros Intrinsecamente Condutores

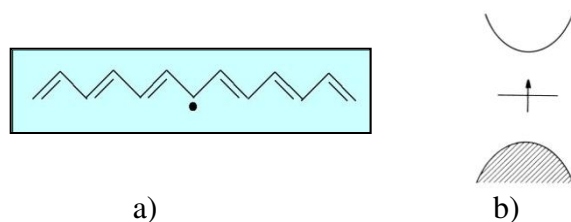
Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) possuem como característica, a presença de ligações duplas conjugadas, o que permite que um fluxo de elétrons seja criado em condições específicas. A condutividade nestes

materiais começou a ser explicada utilizando como base a teoria de bandas dos semicondutores inorgânicos. Nos polímeros, assim como em um cristal, a interação de uma cela unitária polimérica com seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas [67]. Os níveis energéticos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis energéticos de menor energia desocupados constituem a banda de condução (BC). A faixa de energia entre estes dois níveis constitui uma banda “proibida” que é chamada de *band gap*, sendo que a largura desta banda determina as propriedades elétricas intrínsecas do polímero condutor. Entretanto, a utilização do modelo de bandas não explica como ocorre o mecanismo de condução elétrica nos PICs, pois o mecanismo de dopagem nestes materiais ocorre de maneira distinta dos semicondutores inorgânicos.

Inicialmente acreditava-se que a dopagem dos polímeros orgânicos consistia na formação de bandas eletrônicas não preenchidas e estas poderiam ser tipo-p ou tipo-n, onde os elétrons seriam removidos do topo da banda de valência, ou injetados na extremidade inferior da banda de condução, respectivamente, semelhante à dopagem que ocorre nos semicondutores inorgânicos. Este modelo inicial foi rapidamente alterado, pois estudos de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para o poliacetileno semiconductor mostraram que este possuía elétrons desemparelhados e que o sinal desaparecia logo após a dopagem. Isto era uma evidência que a condutividade, nesse caso, não estava associada a elétrons desemparelhados e sim a portadores de carga sem spin, conhecidos como *spinless* [67].

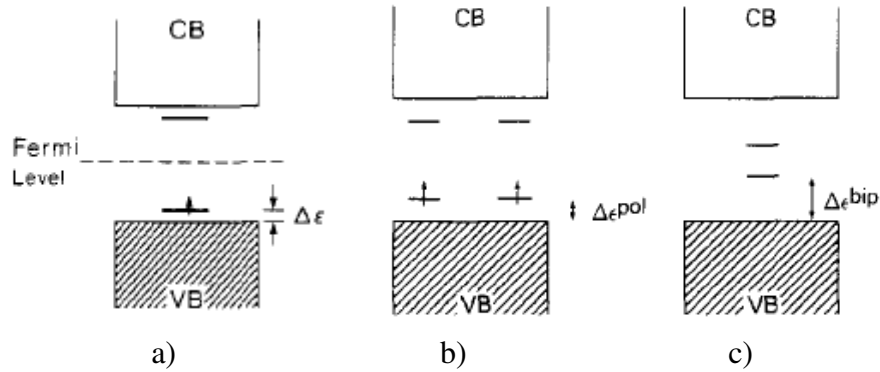
No caso de polímeros com estado fundamental degenerado, como o trans-Poliacetileno, ocorre a criação de defeitos na cadeia durante o processo de polimerização unindo dois segmentos de cadeia de mesmo comprimento e estrutura, ver Figura 4a. Esse defeito poderá se propagar e criar uma estrutura de mesma energia que a original. Esse defeito, um radical, sendo móvel ao longo da cadeia recebe o nome de sóliton (onda solitária que se propaga no meio sem dispersão) [68]. Como consequência da sua formação, haverá uma distorção local,

relaxação da cadeia polimérica e surgirá um nível eletrônico no meio do *gap*, Figura 4b.



**Figura 4** - (a) Representação de um sóliton em uma cadeia de *t*-PA e (b) representação do *band gap* nesta situação.

Este modelo falha em polímeros que não possuem formas ressonantes de mesma energia (benzênica  $\leftrightarrow$  quinônica) requerida para a formação dos sólitons, como a polianilina. Nestes polímeros o estado fundamental não é degenerado e, portanto, não há sólitons livres. Nesse caso, o processo de dopagem leva à formação de um cátion radical (também chamado de polaron). O estado polarón, ver Figura 5a, (spin  $\frac{1}{2}$ , associado à distorção do retículo e aparecimento de estado eletrônicos localizados no *band gap*) leva a uma redistribuição dos elétrons  $\pi$ , que polariza a cadeia pontualmente produzindo uma modificação de curto alcance ao longo dos átomos (relaxação), segundo o teorema de Peierl. Poderia haver a retirada de mais um elétron da cadeia polimérica formando mais um estado polaron, Figura 5b, ou a formação de um bipolaron (par de cátions, com spin zero, associado a uma forte distorção de retículo), Figura 5c, sendo este último mais favorável devido ao ganho energético da interação de duas cargas com o retículo ser maior do que a repulsão coulômbica de duas cargas de mesmo sinal. A distorção de retículo ocorre para balancear o gasto energético devido à presença de estados eletrônicos no meio do *gap* [67].



**Figura 5** - Ilustração da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica nos seguintes casos: (a) formação de um polaron, (b) formação de dois polarons e (c) um bipolaron [67].

A adaptação do modelo de bandas dos semicondutores inorgânicos funciona bem para explicar a condutividade em polímeros condutores, porém devem ser levadas em conta algumas diferenças: nos semicondutores inorgânicos a dopagem é substitucional, ou seja, um átomo é substituído por outro no retículo criando um defeito (exemplo: B ou P no Si), já nos polímeros condutores orgânicos a dopagem envolve a criação de defeitos carregados, os polarons e bipolarons, ao longo da cadeia polimérica e o dopante permanece móvel ao longo da cadeia próximo a carga gerada. A formação de bipolarons ocorre em polímeros com alto grau de dopagem, enquanto que os polarons são na maioria para baixos níveis de dopagem [69].

A polianilina (PAni) e seus derivados podem ser dopados por protonação, isto é, sem que ocorra a alteração do número de elétrons na cadeia polimérica. Na literatura há trabalhos com diversos dopantes, sendo os mais relatados em compósitos e blendas contendo a PAni: ácido clorídrico [70-71], ácidos de derivados de enxofre – ácido sufânico [72], ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS), ácido dodecil-benzeno-sulfônico (DBSA) [73], ácido metano-sulfônico (MSA) [74], ácido d-l cânfor sulfônico (CSA) [76] e até dopantes anfífilos obtidos de um líquido destilado da castanha de caju, o ácido pentadecil-fenol-4-sulfônico [71].



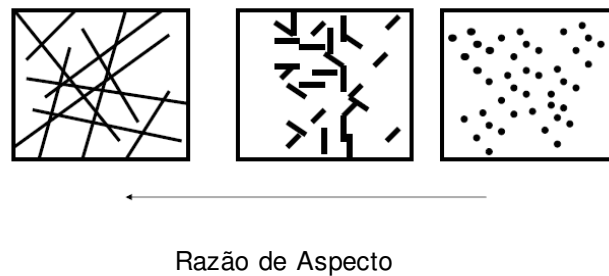
### 1.11. Modelo de percolação em sistemas descontínuos

A teoria clássica de percolação explica como ocorre a mudança de condutividade em polímeros isolantes com a adição de cargas condutoras. Em termos gerais, a percolação é um modo de transporte em meio desordenado [75]. Quando a concentração da carga condutora é pequena, a condutividade da mistura é, essencialmente, aquela do meio dielétrico. Com o aumento da concentração, um limite onde a condutividade aumenta rapidamente é observado, conhecido como limiar de percolação. A concentração crítica do aditivo condutor utilizado na mistura deve ser a mais baixa possível de forma a preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, diminuir custos e minimizar problemas de processamento. O limiar de percolação indica uma mudança no estado de dispersão da carga condutora, formando uma rede condutora que proporciona a condutividade elétrica na mistura. Em blendas e compósitos contendo polímeros condutores, a teoria clássica da percolação explica a transição de um comportamento de fase descontínuo para um comportamento contínuo. Neste ponto de transição, as partículas condutoras se encontram em uma concentração capaz de formar um “caminho condutor” por onde irá ocorrer o transporte de cargas [76]. Quando a concentração da carga condutora excede o limiar de percolação, a condutividade da mistura aproxima-se da condutividade intrínseca do condutor. A condutividade de um sistema polímero condutor/matriz isolante, próxima ao ponto do limiar de percolação é calculada pela equação 1, onde  $\sigma_0$  é a condutividade no limite de percolação,  $\sigma$  é a condutividade no ponto próximo ao limiar,  $p$  é a concentração do material condutor,  $p_c$  é a concentração no ponto do limiar de percolação e  $t$  é uma constante adimensional que representa o efeito da morfologia na condutividade do sistema [76].

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (1)$$

Utilizando essa expressão matemática, eq. 1, o limiar de percolação calculado para esferas rígidas dispersas em uma matriz tridimensional é

aproximadamente 16 vol.% [75]. No entanto existem muitos trabalhos na literatura onde o limiar de percolação é menor do que 16 vol.%, pois esse valor dependerá também da dispersão da partícula condutora na matriz isolante [77]. Para cargas cilíndricas ou em formato de bastão, a razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) influenciará no valor da concentração no limiar de percolação: é observado um decréscimo da concentração crítica para se alcançar o limite de percolação conforme a razão de aspecto aumenta, Figura 6 [78].



**Figura 6** - Dependência da condutividade elétrica com a razão de aspecto da partícula condutora [78].

Barra et al. [79] compararam o limiar de percolação de uma blenda elastômero termoplástico/PAni-DBSA obtida através de dois métodos distintos: *casting* a temperatura ambiente dissolvendo ambos os componentes da blenda em tolueno, e polimerização da anilina *in situ* em uma emulsão contendo o elastômero e utilizando persulfato de amônio (PSA) como agente oxidante. O elastômero utilizado como matriz foi um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). Os autores puderam constatar que o aumento da condutividade elétrica estava associado a uma queda nas propriedades mecânicas da blenda: nas blendas preparadas no método *in situ* a condutividade aumentou de  $10^{-12}$  para  $10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento da concentração de PAni.DBSA de 5 para 30 wt.%, porém estas mesmas blendas apresentaram resistência à tração de 18 e 7 MPa, respectivamente. Estes valores estão 20 e 60 % abaixo do valor de resistência à tração para o SEBS puro. A perda em propriedades mecânicas neste caso já era esperada devido ao polímero condutor apresentar comportamento frágil, o que também torna a blenda frágil se este

componente estiver em grandes proporções. As blendas preparadas por *casting* apresentaram tendência similar às blendas onde a anilina foi polimerizada *in situ*.

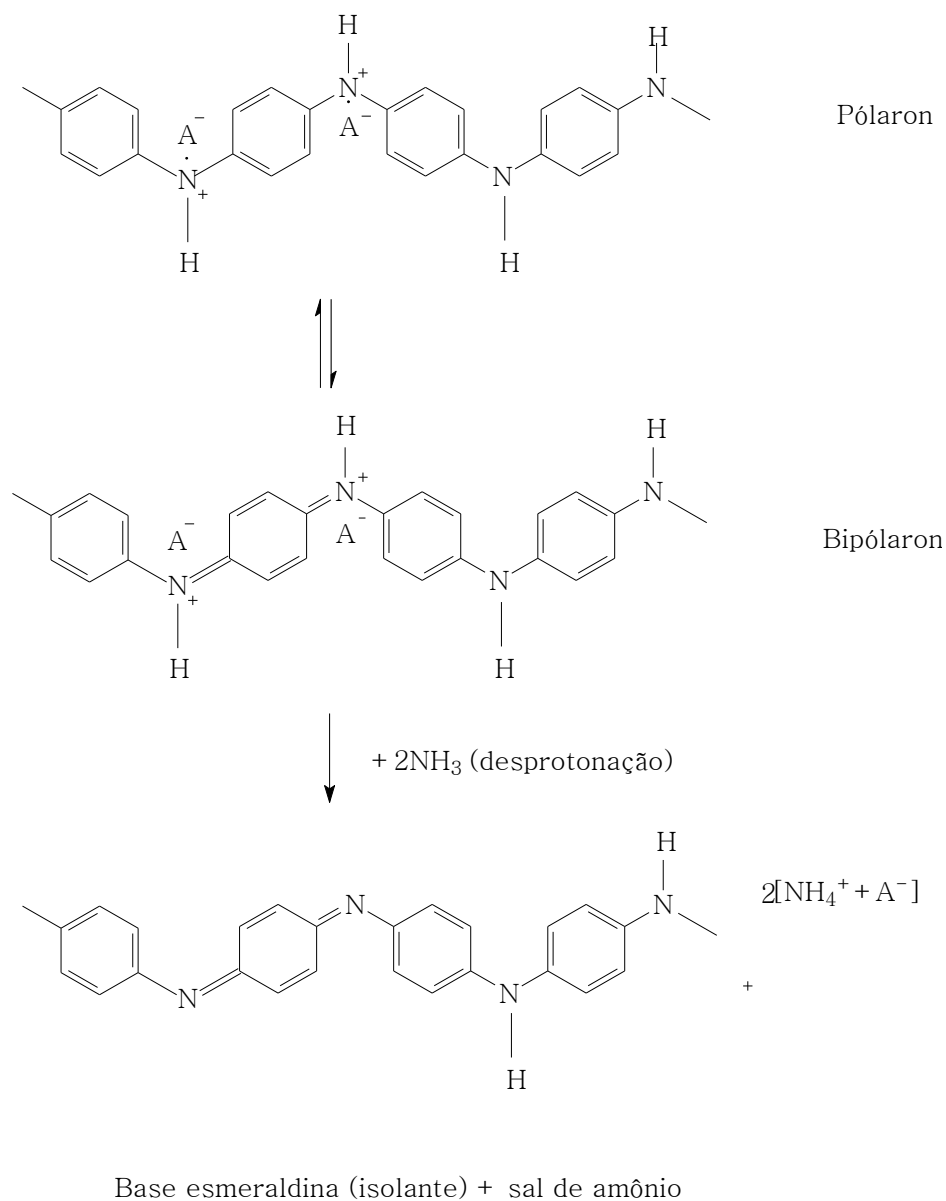
### 1.12. Fabricação de sensores a partir de compósitos de FC-PAni

Os sensores constituídos de compósitos ou blendas de PAni já foram bastante estudados [80,81]. Os artigos relatam que filmes fabricados com estes materiais sofrem um aumento de resistividade ao entrar em contato com bases de Brönsted-Lowry, semelhantes à amônia, e sofrem um decréscimo de resistividade quando postos em contato com ácidos do Brönsted, como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A explicação para este comportamento é que a PAni sofre processos de dopagem-desdopagem ao absorver ácidos-bases, respectivamente, o que altera a sua resistividade e por conseqüência, a da blenda. Entretanto, estes sensores apresentam algumas limitações como longo tempo de resposta e baixa sensibilidade, devido à heterogeneidade das blendas e perda de eletroatividade [24].

Singh et. al [24] prepararam blendas de PVC carboxilado com PAni, visando a obtenção de um novo material que possa ser empregado como sensor para amônia gasosa. As blendas foram preparadas por *casting* misturando a PAni (pré-sintetizada com persulfato de amônio e dopada com HCl) com o PVC carboxilado em solução de THF sob vigorosa agitação à temperatura ambiente. Várias composições foram testadas visando a otimização das propriedades mecânicas, estabilidade, condutividade e eletroatividade, sendo que a composição com 80 wt % de PAni mostrou ser a blenda ideal para a fabricação de um sensor para gases, pois apresentou boa condutividade ( $7,15 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) e estabilidade.

O mecanismo de funcionamento de um sensor para amônia gasosa que utiliza os processos de dopagem/desdopagem da PAni como meio de detecção, pode ser explicado utilizando o modelo de polarons discutido anteriormente, Figura 7. Quando uma molécula de amônia penetra em um filme de um compósito contendo a PAni, é formado o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) através da retirada de um próton

da PANi dopada, produzindo a PANi na forma base esmeraldina, que é isolante, e um sal de íon amônio mais o dopante ( $A^-$ ). A formação da base esmeraldina é a responsável pelo aumento da resistência ôhmica no sistema o que faz com que menos corrente elétrica flua pelo circuito do sensor.



**Figura 7** - Mecanismo provável de funcionamento de um sensor para amônia gasosa formado de um filme da blenda condutora PVC/PAni.



## Capítulo II

### 2. Objetivos

#### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo desta tese foi desenvolver o método de preparação em escala piloto da fibra de curauá recoberta com polianilina para ser usada como agente de reforço e aditivo antiestático em PA-6. A preparação foi feita de modo a obter o maior rendimento possível de polianilina e gerando a menor quantidade possível de efluentes. Em uma primeira etapa, este projeto teve como objetivo principal, a preparação dos compósitos de PAni e PA-6 em mini-extrusora para a determinação das condições de processamento que seriam utilizadas posteriormente em uma extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante. Após a determinação das condições de processamento utilizando a mini-extrusora, os compósitos foram preparados em uma extrusora de dupla-rosca, em escala piloto, e suas propriedades foram caracterizadas visando atingir os objetivos deste trabalho.

#### 2.2. Objetivos Específicos

Um dos objetivos específicos deste trabalho foi encontrar a melhor formulação para os compósitos de poliamida-6 reforçados com fibra de curauá recoberta com polianilina, considerando as diversas variáveis que poderiam influenciar nas propriedades elétricas/mecânicas finais do material. Dentre essas variáveis podemos citar: concentração de anilina empregada na síntese da PAni, concentração de agente oxidante utilizado na reação de polimerização, dopante utilizado (HCl ou APTS), teor de PAni a ser depositado na superfície das fibras e teor de fibras modificadas com PAni que seriam incorporadas à matriz PA-6. A fim de encontrar a formulação onde houvesse melhor equilíbrio entre as propriedades elétricas e mecânicas, um estudo fatorial foi empregado utilizando diferentes

concentrações do monômero anilina, porém mantendo-se invariável a razão monômero/oxidante. Este estudo foi realizado em escala de bancada e as condições ideais foram utilizadas em escala piloto, para que com isso, fosse minimizada a quantidade de resíduos gerada.

Outro aspecto relevante considerado neste trabalho foi a diminuição da concentração crítica de fibra necessária para se atingir o limiar de percolação nos compósitos. Para isto, buscou-se trabalhar em condições de processamento que garantissem elevada razão de aspecto às fibras. Sendo assim, foram testadas duas condições de processamento com diferentes graus de cisalhamento, a fim de verificar sua influência direta nas propriedades elétricas e mecânicas do compósito.

## Capítulo III

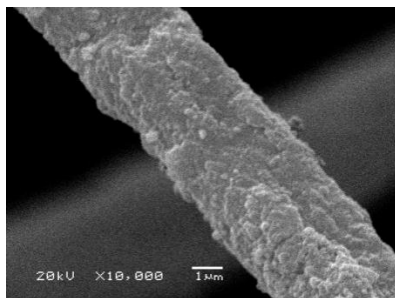
### 3. Justificativa

A preparação e caracterização de compósitos de termoplásticos (PP, HDPE e PA-6) reforçados com fibras de Curauá foram realizadas pelo grupo (LPCR) anteriormente e estes compósitos apresentaram excelentes propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas [41-46,128]. Em relação às propriedades mecânicas, os compósitos de fibra Curauá apresentaram melhores resultados do que os compósitos reforçados com fibras de sisal e apresentaram propriedades mecânicas específicas (razão entre a propriedade/densidade do compósito) comparáveis aos compósitos feitos com fibra de vidro.

Comprovada a eficiência da fibra de Curauá em promover o efeito de reforço em matrizes termoplásticas, com vantagens em relação à outras fibras vegetais, buscou-se neste trabalho aliar propriedades elétricas às propriedades mecânicas destes compósitos, através da polimerização direta da polianilina na superfície das fibras vegetais. Existem inúmeros trabalhos na literatura relatando as propriedades elétricas da PAni sal esmeraldina, assim como sua aplicação em blendas. Porém, há poucos trabalhos na literatura associando fibras vegetais ou sintéticas a polímeros condutores [8,29,82,83].

A fim de verificar a viabilidade deste projeto, foram feitos previamente ensaios de preparação da polianilina sobre a superfície das fibras de Curauá, obtendo bons resultados. As micrografias por MEV mostraram que as fibras foram recobertas com a polianilina com boa adesão, Figura 4. Além disso, pôde-se observar que ocorreu a fibrilação do feixe de microfibrilas, pois o diâmetro mostrado no MEV é da ordem de 4 a 5  $\mu\text{m}$  em comparação com o diâmetro original da fibra, que é de 139  $\mu\text{m}$ .





**Figura 4.** Micrografia por MEV de uma fibrila de Curauá recoberta com polianilina.

## Capítulo IV

### 4. Metodologia

#### 4.1. Materiais

A poliamida-6 foi utilizada como matriz na produção dos compósitos (Nylon – MAZMID C 380, Mazzaferro Indústria e Com. de Polímeros e Fibras). Os reagentes utilizados para a síntese da PANi foram: anilina (Vetec, 99 %), ácido p-tolueno sulfônico, APTS, (Merck, 99 %), persulfato de amônio, PSA, (Synth, 98 %) e sulfato de cobalto hepta-hidratado (Synth, 99%). As fibras de curauá fornecidas pela Embrapa-PA (Belém do Pará-Brasil), foram moídas em um moinho rotativo de tres facas (Rone, NFA 1533) obtendo-se a distribuição de comprimento das fibras mostrada na Figura 47a. Após este procedimento, as fibras foram colocadas em acetona à 80 °C por 48 horas sob refluxo e secas a temperatura ambiente. Esse procedimento visa eliminar parte da lignina e provocar a fibrilação dos feixes de microfibrilas.

#### 4.2. Polimerização em pequena escala da anilina sobre a fibra de curauá

Antes da reação de polimerização da PANi, a anilina foi purificada através de uma destilação a vácuo a 180 °C para eliminação de oligômeros.

A metodologia empregada para a reação de polimerização da anilina sobre a superfície da fibra de curauá foi proposta inicialmente por Souza et al está descrita a seguir [8]: em 400 ml de solução aquosa de HCl (1 mol L<sup>-1</sup>), NaCl (3 mol L<sup>-1</sup>) e anilina (0,1 mol L<sup>-1</sup>) adicionou-se 9 g de fibra de Curauá moída. A mistura foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 1 hora. Em seguida adicionou-se gota-a-gota (levando-se cerca de 30 minutos), 160 ml de solução aquosa contendo (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,15 mol L<sup>-1</sup>), HCl (1 mol L<sup>-1</sup>) e NaCl (3 mol L<sup>-1</sup>). A mistura foi mantida em banho de gelo e sob agitação por 24 horas. Em seguida a solução foi filtrada a vácuo e o precipitado lavado em solução alcoólica 2:5, utilizando

etanol PA até o ponto em que a solução de lavagem ficasse incolor. O pH da solução de lavagem foi monitorado utilizando papel indicador universal até a completa eliminação dos resíduos de HCl, a fim de não danificar os equipamentos de processamento utilizados posteriormente.

Além da dopagem com HCl, sintetizou-se também PANi dopada com ácido para-tolueno sulfônico (APTS). Nesta reação, 9 g de fibras moídas foram imersas em 400 ml de uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de APTS e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina. A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora. O agente oxidante utilizado foi o mesmo da etapa anterior e foi adicionado em 160 ml de uma solução contendo  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de persulfato de amônio (PSA) e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de APTS, nas mesmas condições da reação de dopagem com HCl. As etapas de filtração e lavagem também seguiram o procedimento citado acima.

#### 4.3. Processamento dos Compósitos (misturador interno Haake Rheocord 9000)

Foram processados compósitos com 10 e 15 wt% de FC-PANi utilizando as fibras com diversas concentrações de PANi (3,9; 12,3; 17,4; 29,8; 40,4) a fim de avaliar, previamente às etapas de extrusão e injeção, como a polianilina influencia a estabilidade térmica e condutividade elétrica dos compósitos com poliamida-6. Estas amostras foram preparadas em um misturador interno (Haake Rheocord) de dois rotores contra-rotantes (tipo Roller). As formulações preparadas nesta etapa estão descritas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Formulações dos compósitos preparados no misturador interno.

Amostra	Teor de poliamida-6 (wt %)	Teor de Fibra de Curauá (wt %)	Teor de polianilina nas fibras* (wt %)
PA-6	100	-	-
10FC-PAni(4)	90	10	4
10FC-PAni(12)	90	10	12
10FC-PAni(17)	90	10	17
10FC-PAni(30)	90	10	30
10FC-PAni(40)	90	10	40
15FC-PAni(4)	85	15	4
15FC-PAni(12)	85	15	12
15FC-PAni(17)	85	15	17
15FC-PAni(30)	85	15	30
15FC-PAni(40)	85	15	40

\* Porcentagem de PAni dopada com APTS ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) suportada nas fibras vegetais avaliada pela análise elementar CHN.

Após realizar o recobrimento das fibras com a PAni em escala de bancada, estas fibras foram processadas em uma mini-extrusora utilizando como matriz a poliamida-6 para obtenção de compósitos poliméricos. Esta etapa teve como objetivo principal otimizar as condições de processamento que seriam mais tarde utilizadas nos processamentos em escala piloto em uma extrusora dupla-rosca (ZSK 24 Mc, Coperion Werner & Pfleiderer, Germany, L/D = 44).

#### 4.4. Processamento dos Compósitos (Mini-extrusora DSM explore)

As amostras foram processadas em uma mini-extrusora dupla rosca contrarotante com 3 zonas de aquecimento (DSM explore 15 cm<sup>3</sup> micro compounder) acoplada a uma mini-injetora onde foram obtidos os corpos de prova. O perfil de temperatura utilizado na etapa de extrusão foi 230, 235 e 240 °C. Foram processadas as seguintes amostras: PA-6, 10FC, 10FC-PAni, 15FC e 15 FC-PAni. As formulações preparadas são descritas na Tabela 3. Não foi possível processar amostras com maiores teores de FC-PAni por duas razões: o pequeno volume da câmara de mistura restringe a quantidade de fibras que pode ser processada neste equipamento e, o aumento do índice de fluidez da matriz provocado pela Pani presente nas fibras torna o compósito muito fluido e, portanto difícil de processar. A rotação das roscas foi de 100 rpm durante a alimentação da câmara de mistura e 250 rpm durante os processos. O tempo de mistura foi de 3 minutos e o torque registrado foi de 3000 a 4000 N para os compósitos e de 7000 N para a PA-6. A temperatura do fundido ( $T_{melt}$ ) foi de 234 °C. Os corpos de prova foram obtidos por moldagem por transferência (DSM explore 10 cm<sup>3</sup> *transfer molding injector*) sob as pressões de injeção de 600, 800 e 800 kPa, temperatura de aquecimento do canhão de 240 °C e temperatura de aquecimento do molde de 60 °C. A massa de amostra requerida para a obtenção dos corpos de prova variou de 8 a 10 g dependendo da formulação preparada. O tempo de cada ciclo de injeção foi de 10 s. As dimensões do molde seguem o padrão descrito nas normas ASTM D-638 tipo I para os corpos de prova de tração e D-790 tipo I para os corpos de prova de flexão.

**Tabela 3.** Formulações dos compósitos preparados na mini-extrusora.

Amostra	Teor de poliamida-6 (wt %)	Teor de Fibra de Curauá (wt %)	Teor de polianilina nas fibras*	Dopante da PAni
PA-6	100	-	-	-
10FC	90	10	0	-
15FC	85	15	0	-
10FC-PAni(HCl)	90	10	12	HCl (1 mol L <sup>-1</sup> )
15FC-PAni(HCl)	85	15	12	HCl (1 mol L <sup>-1</sup> )
10FC-PAni(APTS)	90	10	12	APTS (1 mol L <sup>-1</sup> )
15FC-PAni(APTS)	85	15	12	APTS (1 mol L <sup>-1</sup> )

\* Porcentagem de PAni suportada nas fibras avaliada pela análise elementar CHN.

#### 4.5. Modificação da fibra com polianilina em escala piloto

Antes da reação de polimerização, a anilina foi destilada nas mesmas condições citadas no item anterior. A modificação das fibras com polianilina dopada com ácido p-tolueno sulfônico (APTS) foi feita em um reator de 10 L de vidro com camisa de resfriamento, Figura 8a, conforme o procedimento a seguir [84]: 300 g de fibras moídas foram adicionados a 5,0 L de uma solução aquosa de APTS (1 mol L<sup>-1</sup>) e anilina (0,1 mol L<sup>-1</sup>). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por uma hora. Em seguida, 2 L de uma solução aquosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,15 mol L<sup>-1</sup>) e APTS (1 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados gota a gota durante 4 horas. A adição do agente oxidante foi feita à baixa temperatura, -5 °C, usando solução refrigerante de água-etileno glicol bombeada pela camisa do reator. Durante toda a etapa de adição do oxidante, o sistema foi mantido sob agitação mecânica, Figura 8b. O sistema foi mantido nestas condições de temperatura e agitação por 24 horas. Ao final da reação o reator foi descarregado, a solução foi filtrada em um funil de Büchner e as fibras modificadas foram lavadas

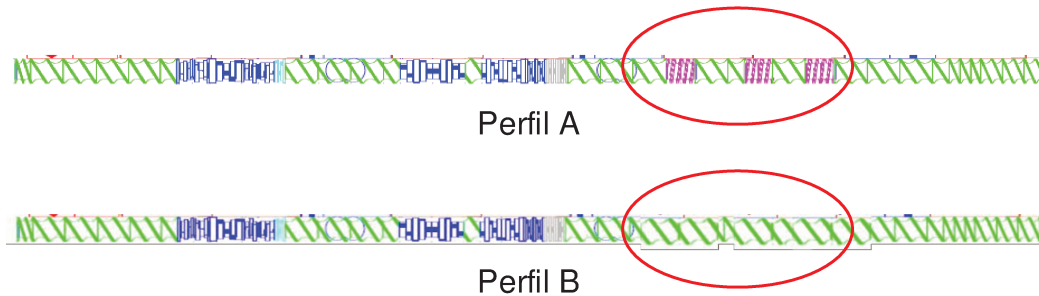
com solução água/etanol 2:5 v/v. Após a etapa de lavagem, as fibras foram secas e desfragmentadas no misturador/aglutinador.



**Figura 8** - a) Reator utilizado na síntese da polianilina na presença da fibra, b) interior do reator mostrando a fibra de curauá modificada com PAni.

#### 4.6. Processamento dos Compósitos (extrusora Coperion)

Antes da extrusão foi feita a secagem da PA-6 (120 °C durante 4 h) e das fibras recobertas com PAni (60 °C por 6 horas), ambas em estufa a vácuo. Os compósitos foram processados em uma extrusora dupla-rosca co-rotatória e interpenetrante (Coperion Werner- Pfleiderer, modelo ZSK-24 Mc, L/D = 44, D = 24 mm), utilizando dois perfis de rosca a fim de testar qual seria o ideal para preservar a razão de aspecto das fibras e proporcionar grau de mistura adequado para boa dispersão das fibras na matriz. Dois perfis de rosca distintos foram construídos: um mais cisalhante, chamado de perfil A, e outro menos cisalhante, chamado de perfil B. Este último foi montado retirando-se os elementos de mistura da região anterior a degasagem do perfil A, Figura 9.



**Figura 9** – Desenho das rosca ilustrando os diferentes perfis utilizados, sendo o Perfil A o perfil mais cisalhante.

O perfil de temperatura utilizado nos processos foi de 200 até 220 °C nas 11 zonas de aquecimento do equipamento de processamento, seguindo a ordem: 200, 200, 205, 205, 210, 210, 215, 215, 220, 220, 215 °C. A matriz PA-6 foi alimentada utilizando um dosador gravimétrico marca Brabender (5 kg/h) acoplado ao funil da rosca principal, rotação de 300 rpm, enquanto que a alimentação da fibra foi feita utilizando-se o *side-feeder* na zona 4 da extrusora, rotação de 250 rpm. O processamento de 1kg de material foi realizado em 12 min. Os valores de pressão, torque, temperatura do fundido e vazão registrados durante o processamento dos compósitos estão listados na Tabela 4 e as formulações processadas na extrusora dupla-rosca estão descritas Tabela 5.

**Tabela 4.** Temperatura, pressão, torque e vazão medidos na extrusora durante o processamento dos compósitos.

<b>Rotação (rpm)</b>	<b>Temperatura de massa (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Torque (%)</b>	<b>Vazão (Kg/h)</b>
300/250	230-250	4-22	34-38	5

Os compósitos peletizados foram secos em estufa a vácuo por 4h a 120 °C e injetados (Arburg, All Rounder M-250) na forma de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração (ASTM D 638, Tipo I) e flexão (ASTM D 790), com perfil de temperatura de 210, 220, 225, 230 e 235 °C, pressões de injeção e recalque de



1500 e 1200 bar respectivamente, velocidade de injeção de  $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , temperatura do molde de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de resfriamento do molde de 30 s.

**Tabela 5.** Formulações dos compósitos preparados na extrusora dupla-rosca Coperion.

Amostra	Teor de poliamida-6 (wt %)	Teor de Fibra de Curauá (wt %)	Teor de polianilina nas fibras* (wt %)	Dopante da PAni
PA-6	100	-	-	-
5FC	95	5	0	-
10FC	90	10	0	-
15FC	85	15	0	-
20FC	80	20	0	-
30FC	70	30	0	-
5FC-PAni	95	5	12	APTS ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ )
10FC-PAni	90	10	12	APTS ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ )
15FC-PAni	85	15	12	APTS ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ )
20FC-PAni	80	20	12	APTS ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ )
30FC-PAni	70	30	12	APTS ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ )

\* Porcentagem de PAni avaliada pela análise elementar CHN nas fibras partindo de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina.

#### 4.7. Caracterização dos materiais (fibra de curauá recoberta com polianilina e compósitos com poliamida-6)

##### 4.7.1. Análise Elementar CHN

O teor de PAni presente na superfície das fibras após a oxidação da anilina em meio ácido foi quantificado por análise elementar CHN. Para isto, pesou-se 200 mg de amostra e estas foram analisadas por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (Analisador Elementar CHN, Perkin Elmer 2400). A medida

foi feita nas fibras tratada e não tratada e na PAni pura. O teor de PAni nas fibras foi calculado pela equação 2, onde  $N_{PAni}$  corresponde à porcentagem de átomos de nitrogênio na amostra,  $N_{FC}$  corresponde à porcentagem de átomos de nitrogênio presentes na fibra de curauá bruta e 9,7 corresponde à quantidade em porcentagem média (em triplicata) de átomos de nitrogênio presentes na amostra com 100 % de PAni.

$$\% PAni = \frac{(\% N_{PAni} - \% N_{FC}) \times 100}{9,7} \quad (2)$$

#### 4.7.2. *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de infra-vermelho foram coletados em regiões específicas das amostras. Para isso, utilizou-se uma micro-sonda infravermelho (IlluminatIR II, Smiths) acoplada a um microscópio óptico (Olympus BX51), que permitiu a obtenção de espectros de regiões de 50 x 50  $\mu\text{m}$  por ATR, na região de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras.

#### 4.7.3. *Condutividade elétrica*

##### 4.7.3.1. Método quatro pontas

A condutividade elétrica DC das amostras foi medida utilizando uma sonda de quatro pontas (Cascade Microtech C4S-64) acoplada a um eletrômetro (Keithley 617) e um multímetro digital (Minipa ET-2500). Para as medições, as amostras (fibras e compósitos) foram prensadas em pastilhas (cerca de 1,2 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura), aplicando-se uma pressão de 1,2 MPa. Para os compósitos, as pastilhas foram preparadas a 190  $^{\circ}\text{C}$ . As medições foram feitas em triplicata.

#### 4.7.3.2. Método curva IV

Depositou-se uma camada de alumínio (1  $\mu\text{m}$  de espessura) nos dois lados das amostras na forma de pellets (similares àquelas utilizadas nas medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, formando um capacitor de placas paralelas. A deposição do alumínio foi feita em atmosfera inerte (*glove box* Mbraun) pelo processo de deposição física à vapor (PVD) em uma evaporadora (Angstrom Engineering evaporator). As medições foram feitas variando-se o potencial de 0-150 V, em passos de 0,2 V. As análises foram realizadas em triplicata. Estas análises foram realizadas no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

#### 4.7.4. *Ensaaios Mecânicos*

Os ensaios mecânicos de tração e flexão foram feitos em uma máquina universal de ensaios (EMIC, DL2000). Os ensaios mecânicos dos corpos de prova obtidos na mini-injetora moldados por transferência, foram realizados conforme a norma ASTM D-638 - tipo V utilizando uma distância entre garras de 25,4 mm e velocidade de ensaio de 10  $\text{mm min}^{-1}$ . Foram ensaiados uma média de 8 corpos de prova por amostra para uma maior precisão nos resultados. Já os corpos de prova obtidos na injetora *Arburg*, seguiram a norma ASTM D-638 – tipo I com velocidade de subida do travessão de 50  $\text{mm min}^{-1}$  e utilizando extensômetro para pequenas taxas de deformação. Os ensaios de flexão seguiram a norma ASTM D-790 – tipo I com velocidade de descida do travessão de 13,5  $\text{mm min}^{-1}$ .

#### 4.7.5. *Medidas de índice de Fluidez (MFI)*

As propriedades reológicas dos compósitos foram medidas em um plastômetro (DSM, MI-3) segundo a norma ASTM D-1238-01. A temperatura

programada para os ensaios foi de 235 °C, peso de 1,0 kg e tempo de corte de 60 s.

#### 4.7.6. *Medida de tamanho das fibras após a extrusão*

As fibras, bruta e tratada, foram extraídas da matriz dissolvendo-se 1 g dos compósitos em 100 ml de ácido fórmico (99 %) a 50 °C por 24 horas sob agitação. Os filmes foram feitos por *casting*, pois havia dificuldade em filtrar esta solução, devido ao pequeno tamanho das fibras. Após a dissolução, depositou-se 40 µl da mesma sobre lâminas de vidro e evaporou-se o ácido fórmico em uma chapa de aquecimento por 1 hora a 50 °C.

As amostras foram levadas a um microscópio óptico Nikon H550s, com câmera digital acoplada.

#### 4.7.7. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Foram obtidas micrografias da fratura dos corpos de prova injetados usando microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol, JSM-6360LV). Estes foram fraturados transversalmente após permanecerem 30 min em N<sub>2</sub> líquido (fratura criogênica). Depositou-se uma fina camada de ouro sobre o material com o metalizador (Bal-Tec, Mult Coating System MED020) e os ensaios foram realizados com 20 kV de aceleração.

#### 4.7.8. *Voltametria cíclica*

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando um Galvanostato/Potenciostato Eco Chimie-Autolab PGSTAT 12. Foi montada uma célula eletroquímica utilizando como contra-eletródo uma lâmina de platina, como eletródo de referência um eletródo de Ag/AgCl saturado com a solução do

eletrólito e como eletrodo de trabalho uma lâmina de platina recoberta com um filme ( $1 \text{ cm}^2$ ) de PANi ou do compósito depositados por casting em solução de ácido fórmico. O eletrólito foi uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram realizadas três varreduras por amostra à  $10 \text{ mV seg}^{-1}$  na faixa de 0 até 1 V. Todas as medidas foram realizadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para comparação dos resultados, foi realizada a voltametria cíclica de uma amostra de PANi comercial adquirida da Sigma Aldrich.

#### 4.7.9. *Termogravimetria*

A termogravimetria (TG) foi feita em ca. de 7 mg de amostra sobre fluxo de Argônio de  $50 \text{ ml min}^{-1}$  à velocidade de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , usando um equipamento da marca TA Instruments TGA TA2900.

#### 4.7.10. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Para as análises de DSC, a preparação da amostra foi semelhante ao TGA. O equipamento de DSC (TA Instruments, Thermal Analyser 2100) foi programado na faixa de temperatura de  $-50$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob fluxo de  $50 \text{ ml min}^{-1}$  de Argônio e com rampa de resfriamento/aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Os valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) foram obtidos do segundo aquecimento e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foi obtida durante a etapa de resfriamento.

#### 4.7.11. *Espectroscopia na região do UV-visível*

As medidas de reflectância na região do UV-visível foram feitas em um equipamento UV-VIS-NIR da marca Cary 5 G com um acessório de reflectância difusa.

#### 4.7.12. *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)*

As análises de XPS foram feitas em uma estação de análise de ultra-alto vácuo (pressão da câmara de análise de  $10^{-10}$  mbar) utilizando uma fonte de raios-X duplo anódica ( $K\alpha$  Al= 1468 eV). A calibração do espectro foi feita com relação ao pico 1s do carbono (energia de ligação de 284,6 eV). A PANi foi analisada na forma de filme depositado por *casting* utilizando o solvente NMP (n-dimetil pirrolidona) e os compósitos foram analisados em forma de pastilha preparadas utilizando o equipamento de moldagem por transferência citado na parte experimental, utilizando para isso um molde apropriado. Essas medidas foram feitas no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), Rio de Janeiro.

#### 4.7.13. *Difração de raios-X*

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro (modelo D 8 Focus, marca Bruker AXS ) utilizando fonte de Cu  $K\alpha=1,54 \text{ \AA}$ .



## Capítulo V

### 5. Resultados e Discussão

#### 5.1. Caracterização da fibra modificada com polianilina

O recobrimento da fibra de curauá com polianilina foi feito com diversos teores de PAni a fim de determinar o limiar de percolação e avaliar a estabilidade térmica das fibras modificadas. As composições percentuais de PAni, determinadas por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) estão descritas na Tabela 6. Os resultados experimentais da análise elementar CHN bem como os valores calculados se encontram em apêndice no final desta tese.

**Tabela 6-** Teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio determinados por análise elementar CHN e concentrações de PAni calculadas para as fibras vegetais com diversos teores de anilina empregados durante a síntese.

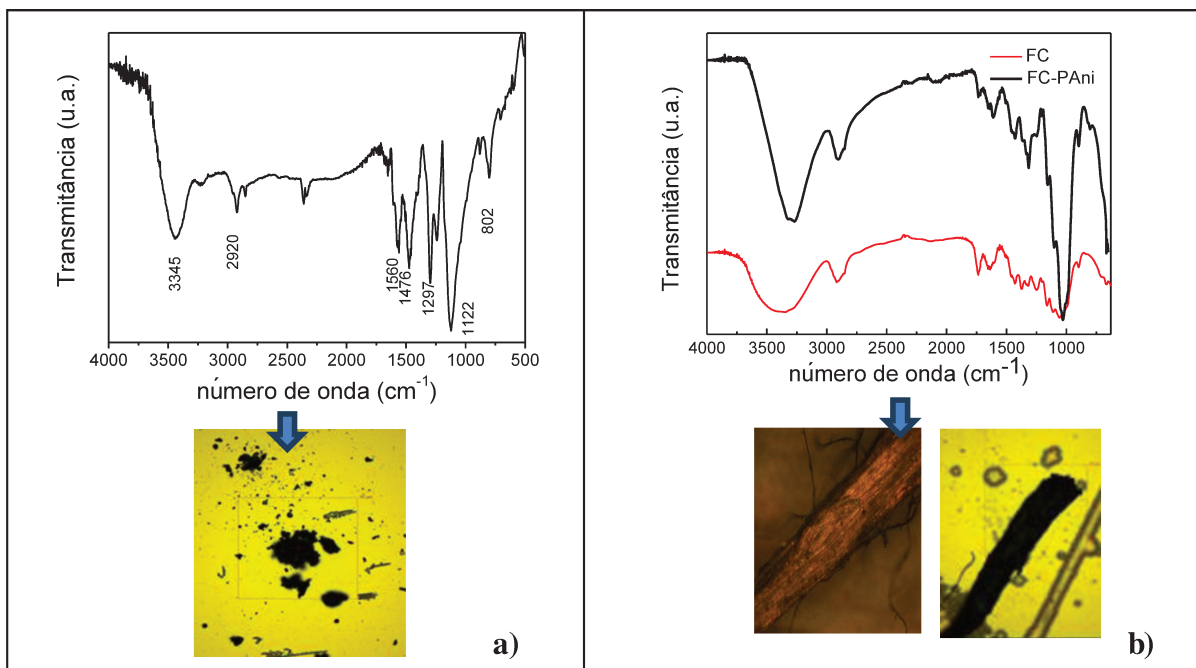
Amostra (concentração de anilina)	C (%)	H (%)	N (%)	Teor de PAni calculado (wt.%)
FC	44,0	5,9	0,3	-
PAni	53,6	3,3	9,7	100
FC-PAni(4) (0,05 mol L <sup>-1</sup> )	45,0	6,2	0,6	3,9
FC-PAni(12) (0,10 mol L <sup>-1</sup> )	44,6	5,9	1,5	12,3
FC-PAni(17) (0,15 mol L <sup>-1</sup> )	46,0	5,9	1,9	17,4
FC-PAni(30) (0,20 mol L <sup>-1</sup> )	48,7	5,6	3,1	29,8
FC-PAni(40) (0,50 mol L <sup>-1</sup> )	50,5	5,5	4,2	40,4



### 5.1.1. *Espectroscopia na região do infravermelho acoplada à microscopia óptica*

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta importante na detecção dos vários estados de oxidação da PANi. O nível de oxidação da PANi pode ser qualitativamente estimado pela razão entre as intensidades das bandas de absorção em  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento do anel quinóide - Q) e  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento do anel benzenóide - B) [22]. A razão = 1 entre os picos corresponde à forma esmeraldina (50 % oxidada). Uma razão  $> 1$  corresponde a uma maior concentração de grupos quinóides (maior grau de oxidação) enquanto que uma razão  $< 1$  corresponde a uma maior concentração de grupos benzenóides (maior grau de redução). A PANi dopada com HCl, sintetizada neste trabalho por via química (Figura 5a), apresentou razão Q/B de 0,96, ou seja, mais próxima da forma esmeraldina ideal (50 % oxidada). Já a PANi sintetizada sobre as fibras apresentou razão Q/B de 1,1. Isto mostra que a PANi, quando sintetizada diretamente sobre as fibras vegetais, é semelhante à PANi sintetizada sem substrato.

A presença da PANi na superfície da fibra de curauá pôde ser confirmada através da comparação dos espectros de FTIR da fibra não modificada com o espectro da fibra de curauá recoberta com a polianilina (Figura 10b).



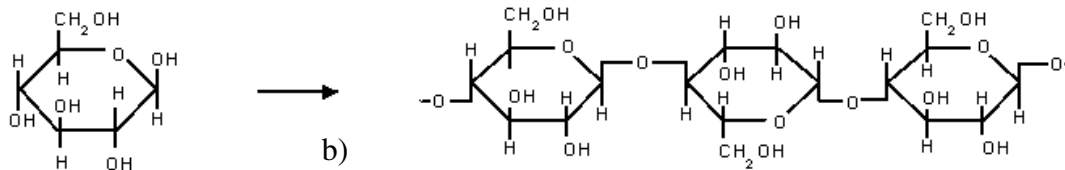
**Figura 10** - Espectros de infravermelho: a) PANi dopada com HCl, b) fibra de curauá pura e fibra de curauá recoberta com PANi/APTS. A janela do microscópio possui as dimensões 200 x 250  $\mu\text{m}^2$ .

As bandas que confirmam que houve a polimerização da anilina sobre as fibras vegetais estão descritas na Tabela 7 juntamente com a descrição do modo vibracional correspondente [29, 91]. No espectro da FC-PAni apareceram bandas de absorção características da PANi, como as bandas em  $\sim 1600$  e  $\sim 1500$   $\text{cm}^{-1}$ , características do modo vibracional estiramento simétrico dos anéis quinóides e benzenóides da PANi.

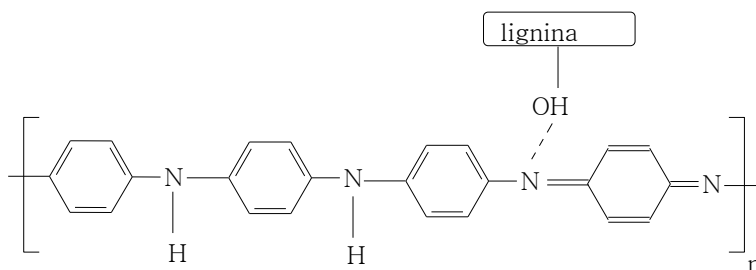
**Tabela 7.** Principais bandas encontradas no espectro FTIR da fibra de curauá recoberta com polianilina [29, 91].

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vibração</b>
3300	Estiramento das aminas secundárias -R <sub>2</sub> NH
1560	Estiramento dos anéis quinóides da PAni
1476	Estiramento dos anéis benzênóides da PAni
1310	Estiramento C-N + Deformação angular C-C
1242	Estiramento C-N + Estiramento C-C
896	Deformação fora do plano dos grupos C-H do anel 1,4-substituído

Além de detectar a presença da PAni na superfície das fibras, a espectroscopia de infravermelho pode detectar a formação de ligações de hidrogênio entre a PAni e espécies hidrofílicas [77], como a celulose e a lignina presentes nas fibras vegetais. A lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> ou, simplesmente, unidades C<sub>9</sub>, repetidas de forma irregular [85]. A mesma contém em sua estrutura grupos carboxílicos, fenóis e aldeídos os quais lhe conferem hidrofilicidade. Além disso, a presença de aromaticidade facilita sua interação com a PAni. Já a celulose é um polissacarídeo estrutural derivado da β-glucose de fórmula (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, sendo por isso um polímero de "cadeia longa". A celulose tem uma estrutura linear, fibrosa e com caráter hidrofílico, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias de glicose, fazendo-as impenetráveis a água e, portanto, insolúveis [86], Figura 11. Os grupos hidroxila presentes na superfície das fibras oriundos da lignina e celulose, interagem com os nitrogênios imínicos da PAni (Figura 12) via interações de hidrogênio.

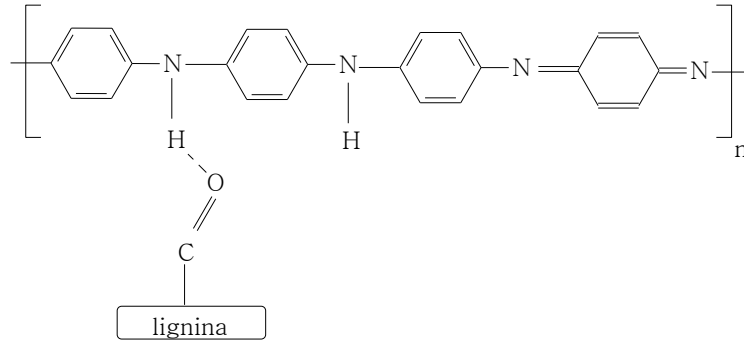


**Figura 11** – Estrutura química da celulose.



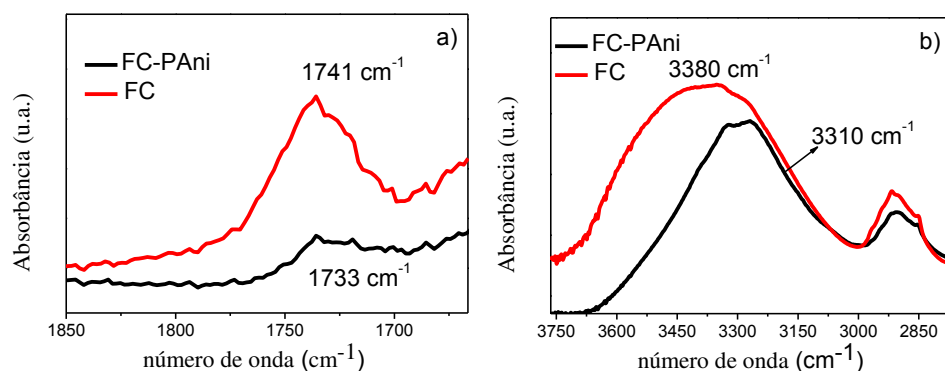
**Figura 12** – Ilustração da interação de hidrogênio entre a lignina das fibras de curauá e os nitrogênios imínicos da PANi [87].

Os grupos amina da PANi possuem caráter básico, ou seja, são grupos doadores de hidrogênio. Os grupos carbonila presentes na estrutura química da lignina, são grupos ácidos, portanto estes podem interagir quimicamente via interação ácido-base de Lewis, neste caso específico, por interação tipo ligação de hidrogênio (O-H), ver Figura 13. Tal interação pode ser evidenciada pelos picos de absorção dos grupos amina (-NH-) e carbonila (C=O) livres nos espectros de FTIR.



**Figura 13** – Ilustração da interação química entre os grupos amina da PAni e os grupos carbonila da lignina [87].

As bandas de absorção no infravermelho nas regiões entre  $3310\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$  e  $1730\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  mostraram diferenças quando comparamos a fibra tratada e não tratada com polianilina, Figura 14. A adição de PAni à superfície das fibras causa um deslocamento na banda característica de aminas livres ( $3380\text{ cm}^{-1}$ ) para menores valores de  $\nu$  ( $3310\text{ cm}^{-1}$ ), Figura 14a, sendo essa banda característica de aminas que participam de interações tipo ligação de hidrogênio [56]. A presença de grupos carbonílicos livres pode ser detectada pelo aparecimento de uma banda em  $1741\text{ cm}^{-1}$  no espectro de FTIR (Figura 14b). A fibra recoberta com PAni apresentou um deslocamento da banda típica de carbonilas livre para menores valores de comprimentos de onda, de  $1741$  para  $1733\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Benson *et al.* [88], a presença de interações químicas do tipo ligação de hidrogênio entre grupos carbonila e espécies doadoras de hidrogênio, como os nitrogênios amínicos da PAni, provoca um deslocamento na banda da carbonila para regiões de menores frequências.

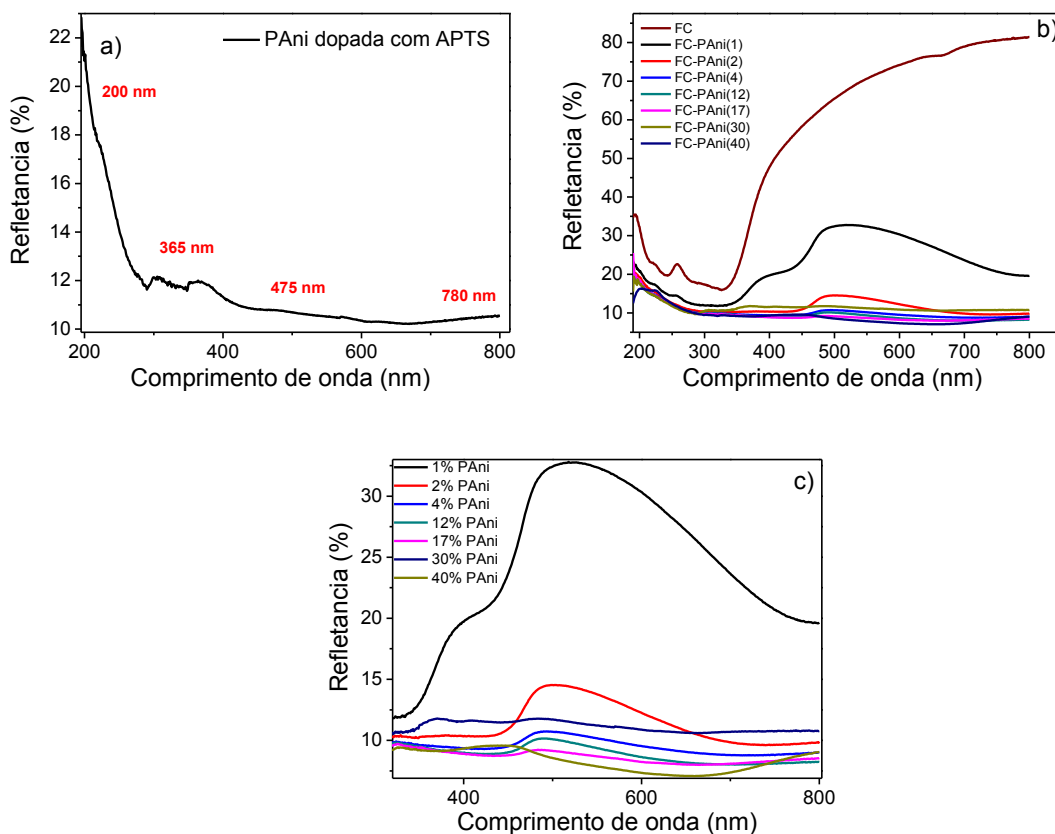


**Figura 14** - Espectros de FTIR ampliados em: a) região de carbonilas, b) região de aminas, para a fibra pura, FC, e fibra-PAni, FC-PAni.

### 5.1.2. Espectroscopia na região do UV-visível

A espectroscopia na região do UV-visível é outro importante instrumento na caracterização da polianilina e verificação do seu grau de dopagem. A PANi dopada apresenta três bandas características no espectro de UV-vis, Figura 15a. A primeira aparece ao redor de 208 nm (normalmente atribuída a transição  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzênicos), a segunda aparece em aproximadamente 300 nm (atribuída à transição polaron-  $\pi^*$ ) e, a terceira aparece entre 750 e 820 nm (atribuída à transição  $\pi$ -polaron) [89]. Na Figura 15b temos os espectros das fibras modificadas com PANi comparado ao espectro da fibra pura.

Pôde-se constatar que a fibra modificada com o menor teor de PANi (1 wt%) apresentou refletância similar à fibra pura, comportamento este evidenciado pelo aparecimento de um pico estreito em 250 nm e uma banda de reflexão larga começando em 320 nm e se estendendo por toda a região do visível. Nos espectros das fibras modificadas a partir de 2 wt% (Figura 15c), volta a predominar o padrão de reflexão da PANi dopada e, com o aumento do teor de PANi, a banda larga característica da fibra pura ( $\sim 550$  nm) vai aos poucos desaparecendo. Bandas referentes à dopagem da PANi apareceram com maior intensidade na amostra com 40 wt% de PANi.



**Figura 15** - Espectros de UV-visível no modo refletância das amostras: a) PANi dopada com ácido p-tolueno sulfônico, b) fibra pura e fibras recobertas com diversos teores de PANi (1 a 40 wt%), c) zoom das curvas referentes às fibras modificadas mostrando as bandas típicas da PANi nas fibras.

A PANi apresenta picos de reflexão/absorção na região do visível e pode ser aplicada em dosímetros de radiação, pois sua capacidade de mudança de cor com a absorção de certas faixas de comprimento de onda lhe confere potencial para funcionar como sensor de radiação na faixa do visível [53].

### 5.1.3. Condutividade elétrica das fibras recobertas com polianilina

Nesta etapa de caracterização das propriedades da fibra condutora, as fibras foram recobertas com várias porcentagens de PANi (1, 2, 4, 12, 17, 30 e 40 wt%) e

foram realizadas medidas de condutividade elétrica  $dc$  a fim de se determinar o limiar de percolação das mesmas.

A determinação do limiar de percolação da PANi suportada nas fibras é importante, pois indica a quantidade mínima de PANi que poderá ser utilizada a fim de agregar condutividade elétrica às fibras sem prejudicar outras propriedades, tais como estabilidade térmica e propriedades mecânicas.

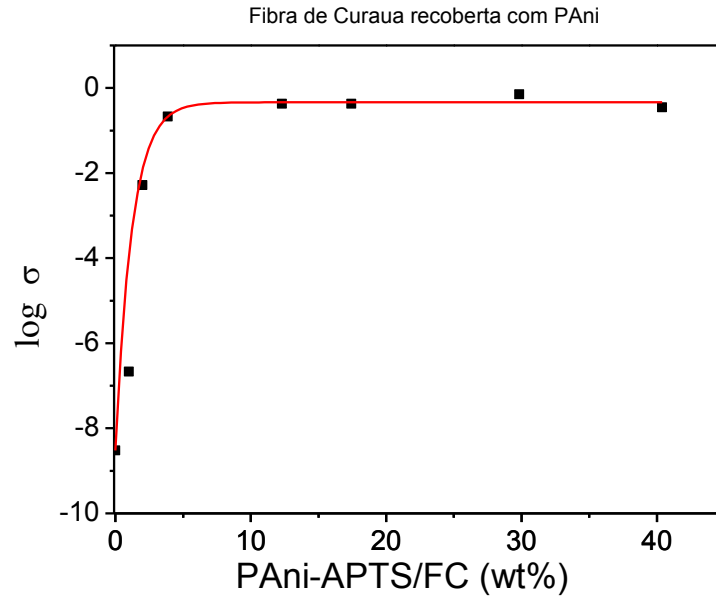
Analisando os valores descritos na Tabela 8 nota-se que condutividade das fibras aumentou duas ordens de grandeza com apenas 1 wt% de PANi e que com 4 wt%, a condutividade já atinge valores muito próximos à condutividade da PANi dopada, que se encontra entre  $10^{-1}$  e  $10^2$  S  $cm^{-1}$  [90]. Entretanto, acima de 17 wt% de PANi nas fibras, a condutividade teve uma leve queda, provavelmente devido à aglutinação das partículas de PANi, dificultando a formação do caminho de percolação.

**Tabela 8** - Valores de condutividade para diferentes teores de PANi nas fibras (as médias e desvios padrão se encontram em apêndice).

<b>Amostra</b>	<b><math>\sigma</math> (S <math>cm^{-1}</math>)</b>
FC (pura)	$< 10^{-9}$
FC-PAni(1)	$2,1 \times 10^{-7}$
FC-PAni(2)	$5,2 \times 10^{-3}$
FC-PAni(4)	$2,2 \times 10^{-1}$
FC-PAni(12)	1,6
FC-PAni(17)	4,2
FC-PAni(30)	1,2
FC-PAni(40)	0,4

A Figura 16 mostra a variação do logaritmo da condutividade em função da concentração de PANi nas fibras. A função que melhor descreve os dados experimentais é a função exponencial descrita na equação 3. Com este ajuste, obteve-se um coeficiente de correlação,  $R^2 = 0,998$ .





**Figura 16** – Gráfico do logaritmo da condutividade versus teor de polianilina na superfície das fibras. A curva em vermelho corresponde ao ajuste exponencial dos dados, equação (3).

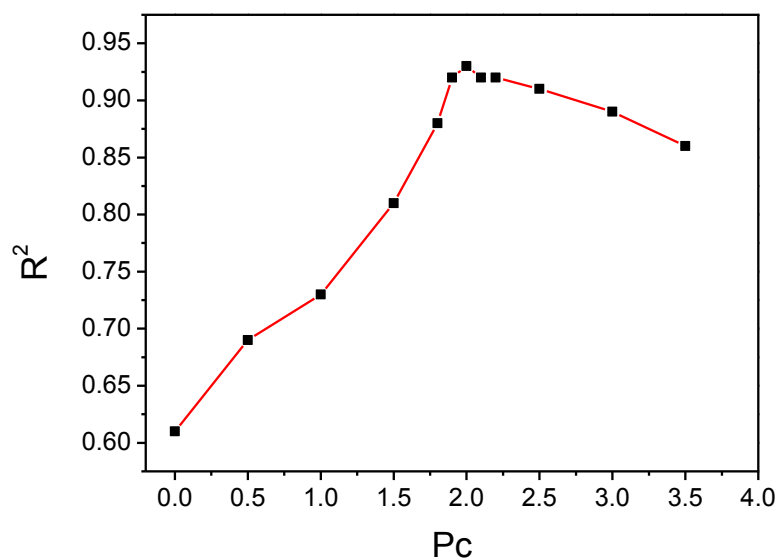
$$y = A_1 \cdot \exp^{\frac{-x}{t}} + y_0 \quad (3)$$

A obtenção do limiar de percolação para os compósitos deve ser baseada em um gráfico do log da condutividade ( $\sigma$ ), versus o log ( $P-P_c$ ), equação 1, onde  $P$  e  $P_c$  correspondem à concentração de fibra condutora em um ponto próximo ao limiar de percolação, e à concentração da mesma no limiar de percolação, respectivamente.

Aplicando-se o logaritmo na equação 1, obtém-se a equação 4, que corresponde à uma função de primeiro grau, onde  $y$  corresponde à condutividade e  $x$  corresponde a ( $P-P_c$ ). O valor da concentração de PAni ao se atingir o limiar de percolação pode ser estimado atribuindo-se possíveis valores à  $P_c$ , e verificando o ajuste linear dos dados obtidos, sendo  $\sigma$  e  $P$  obtidos experimentalmente.

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + t \cdot \log (P - P_c) \quad (4)$$

A partir dos resultados de  $R^2$  obtidos usando a equação 4, o limiar de percolação obtido para a FC-PAni foi de 2 wt% de PAni, Figura 17. Isto significa que, recobrindo a fibra de curauá com este teor de polianilina, um súbito aumento de condutividade é observado e que, com maiores concentrações de PAni, o valor de condutividade da fibra modificada se aproxima do valor de condutividade do polímero condutor, a PAni.



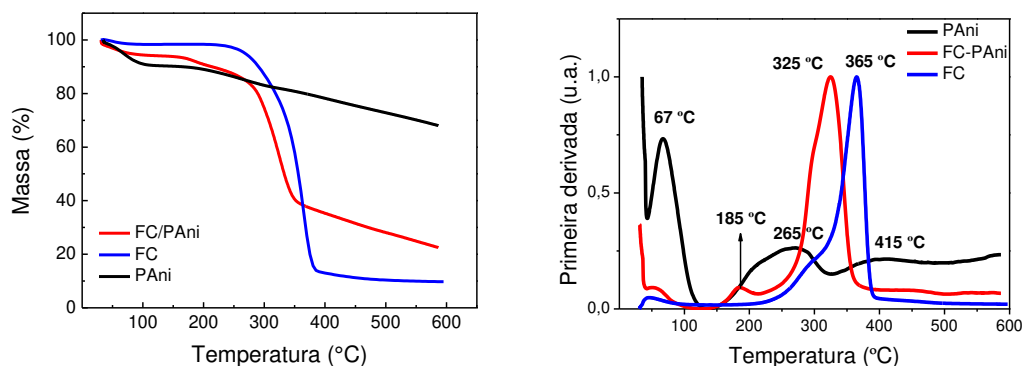
**Figura 17** – Coeficiente de correlação obtido para os possíveis valores de Pc (concentração de PAni no limiar de percolação).

#### 5.1.4. *Propriedades Térmicas (termogravimetria)*

As curvas termogravimétricas sob fluxo de argônio da PAni, FC-PAni e da fibra não modificada estão apresentadas na Figura 18a. A FC-PAni mostra uma pequena perda de massa à aproximadamente 90 °C. É importante observar que a PAni pura sempre contém água e outros solventes adsorvidos provenientes do processo de síntese. Sendo assim, essa pequena perda de massa não pode ser associada à degradação da PAni e sim à evaporação de água e solvente. Almeida *et al.* [91] mostraram que a PAni na forma isolante apresenta um pico

característico de perda de massa à  $\sim 450$  °C, que corresponde à degradação da própria PANi.

Na curva de TG da fibra de curauá em sua forma bruta (Figura 18) é possível observar que o primeiro processo de perda de massa se inicia em aproximadamente 220 °C e atinge a velocidade máxima de perda de massa à aproximadamente 266 °C, processo este associado à degradação térmica da pectina, lignina e hemicelulose presentes na fibra vegetal [41]. O segundo processo de perda de massa da FC ocorre devido à degradação da  $\alpha$ -cellulose presente na fibra. A máxima velocidade de perda de massa para a degradação da  $\alpha$ -cellulose ocorre em 363 °C, ca. 100 °C maior do que o início da perda de massa.



**Figura 18** – a) Curvas termogravimétricas das amostras analisadas a  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de argônio, e b) Curvas de primeira derivada mostrando as temperaturas das etapas de perda de massa, ambas para as amostras de PANi-APTS, FC e FC-PANi(APTS). As curvas de primeira derivada foram normalizadas no eixo y para facilitar a observação dos processos de perda de massa citados.

As curvas de primeira derivada normalizadas das curvas de perda de massa são apresentadas na Figura 18b. A partir desse gráfico, as diferenças de temperatura em que ocorrem as etapas de perda de massa são mais facilmente visualizadas.

Ao comparar-se a curva de derivada da fibra não modificada com a curva da fibra recoberta com polianilina, a principal diferença observada foi referente ao processo de perda de massa da  $\alpha$ -cellulose presente na fibra de curauá. Para as fibras em sua forma “in natura” este processo de decomposição atinge a velocidade máxima de perda de massa à 365 °C, enquanto que para a FC-PANi a

velocidade máxima de perda de massa se dá em 325 °C, o que indica que a  $\alpha$ -celulose presente na fibra modificada é menos estável termicamente do que a mesma presente na FC não modificada. A menor estabilidade térmica observada da FC-PAni pode ser atribuída a dois fatores distintos: uma possibilidade seria estarem ocorrendo interações antagônicas entre os processos de degradação da PAni e da fibra e, outra possibilidade seria o efeito do tratamento ácido sobre as fibras produzir cisão de parte de suas ligações glicosídicas. Ambos os fatores acelerariam o processo degradativo da fibra [3].

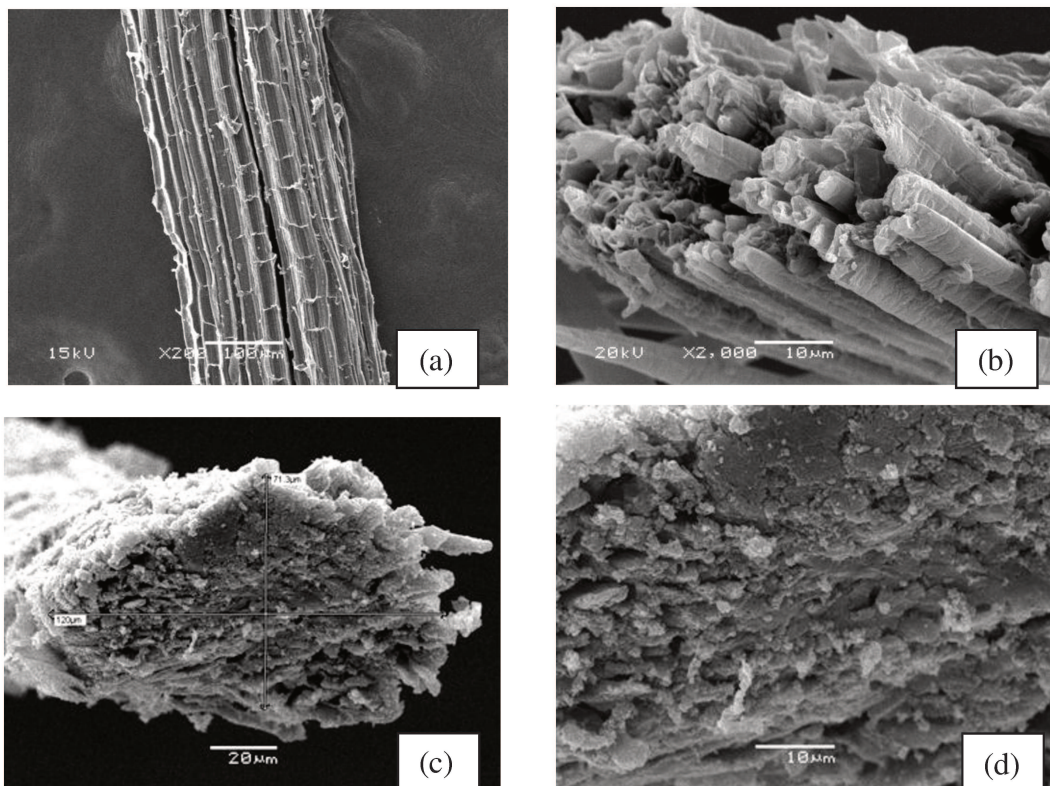
A PAni pura apresentou dois processos principais de perda de massa, um com temperatura inferior à 100 °C, referente à perda de moléculas de água e de ácido, provenientes do dopante, e o segundo processo, referente à degradação das cadeias da PAni que se inicia à aproximadamente 200 °C com  $T_{máx.}$  de 265 e 415 °C (temperaturas onde ocorrem as máximas velocidades de perda de massa). Os processos de perda de massa, observados para a PAni no presente trabalho, ocorreram a menores temperaturas em relação ao trabalho de Almeida *et al.* [91], onde os autores avaliaram a estabilidade térmica da PAni base esmeraldina (não-dopada). Esta diferença é devido a PAni, sintetizada neste trabalho, estar dopada com APTS, o que pode reduzir significativamente sua estabilidade térmica [21]. A perda de massa que ocorre a partir 300° é relativamente pequena considerando que, até atingir os 600 °C que foi a temperatura máxima utilizada durante a análise, a PAni perdeu apenas 30 % de massa. Isto indica que ela pode ser processada na faixa de 200-250 °C sem que ocorra degradação térmica e reticulação das cadeias.

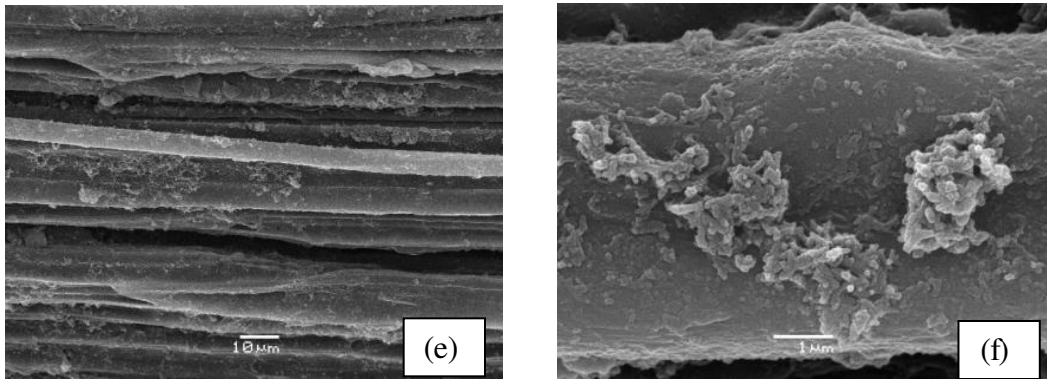
#### 5.1.5. *Morfologia (FC-PAni)*

As fibras puras são constituídas por feixes de microfibrilas. Com o cisalhamento gerado durante o processamento termo-mecânico, ocorre a fibrilação do feixe e dispersão das microfibrilas. A fibra de curauá, em sua forma bruta apresenta a superfície suave e compacta e as microfibrilas permanecem unidas. Após o tratamento com PAni, a superfície das fibras se torna rugosa e

algumas fibrilas podem ser distinguidas na superfície devido à remoção de parte da lignina durante a etapa de extração com acetona. Conseqüentemente, ocorre um aumento da área superficial o que favorece a adesão interfacial entre a fibra e a matriz polimérica ao se produzirem compósitos [3].

A Figura 19 mostra as micrografias obtidas por MEV das fibras de Curauá antes e após a modificação com a PANi. As imagens da seção transversal das fibras obtidas por fratura criogênica (Figura 19a e b) mostram que o recobrimento com PANi foi feito de maneira homogênea. Já as imagens obtidas por MEV da seção longitudinal das fibras não modificadas mostram a presença de defeitos microestruturais na superfície, enquanto que na fibra recoberta com o polímero condutor, nota-se um grande número de pequenas partículas de PANi (Figura 19c e d).



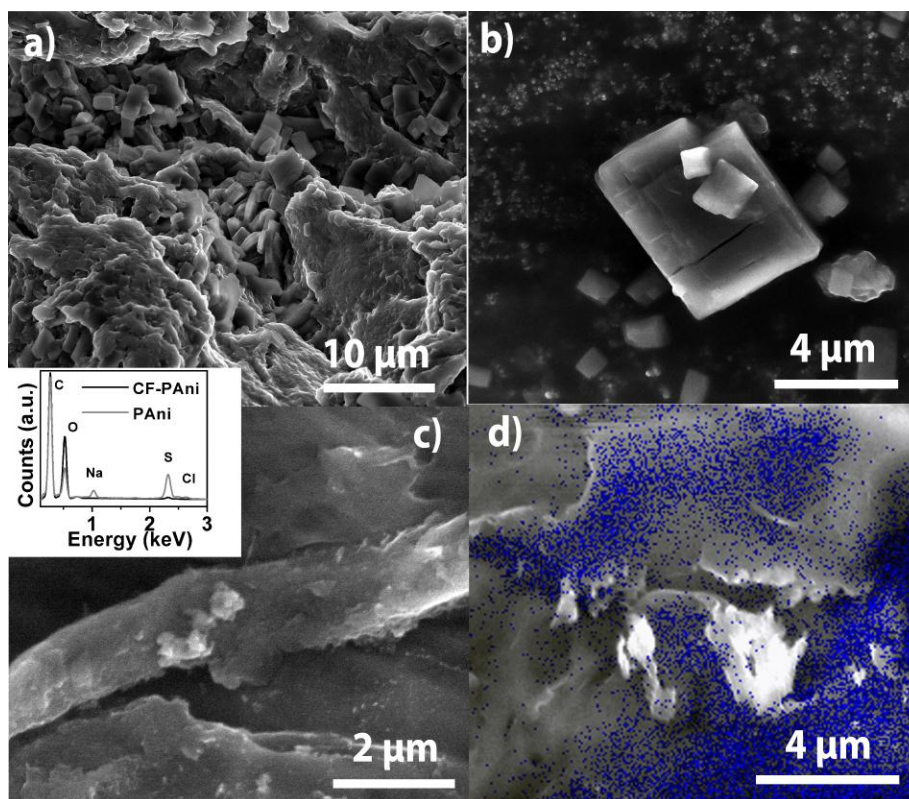


**Figura 19** - Microscopia eletrônica de varredura da fibra de curauá, onde (a) fibra de curauá (vista lateral), (b) fibra de curauá (corte na seção transversal), c) e d) FC-PANI (cortes na seção transversal), e (e) e (f) FC-PANI (vista lateral).

A polianilina, estando em sua forma condutora, é constituída de “ilhas” de regiões cristalinas/organizadas, cercadas por regiões amorfas [92]. A coexistência das fases amorfa e cristalina na PANi, pôde ser verificada na Figura 20 a. Tal regularidade observada é o principal fator responsável pela alta condutividade elétrica da PANi. Na imagem obtida por MEV da região cristalina da PANi, Figura 20 b, é possível observar que as regiões cristalinas possuem forma regular e, alguns cristalitos presentes, estão em escala manométrica (100-400 nm). Esta organização estrutural da PANi favorece o processo de condução elétrica do tipo *hopping* onde os portadores de carga tunelam de uma região cristalina para outra situadas entre as regiões amorfas. A imagem de MEV da polianilina depositada sobre a fibra de curauá mostrou que a PANi, quando aderida á fibra vegetal, apresentou maior quantidade de regiões amorfas depositadas do que regiões cristalinas, Figura 20 c. Esta constatação será corroborada a seguir pelos resultados de difração de raios-X da PANi e da Fibra de curauá modificada.

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais [37]. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de

um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. Na Figura 20 d, apresentou-se o mapa químico obtido por EDS do elemento enxofre, presente como dopante da PANi, sobre a fibra de curauá modificada com polianilina. Como o enxofre está presente apenas como dopante da PANi, este pode ser utilizado como um marcador da polianilina sobre a fibra vegetal. Observando a imagem, verifica-se que a PANi recobre parte da superfície das fibras, formando um caminho interconectado conhecido como caminho de percolação.



**Figura 20** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: a) PANi dopada com APTS, mostrando regiões amorfas e cristalinas, b) PANi dopada com APTS, mostrando no detalhe apenas a região cristalina, c) fibra de curauá recoberta com 12 wt. % de PANi e mapa químico dessa região obtido por EDS, d) FC-PANi(12), onde os pontos azuis correspondem à distribuição dos átomos de enxofre (dopante da PANi) sobre a superfície da fibra de curauá.

## 5.2. Caracterização dos compósitos processados em pequena escala

### 5.2.1. *Propriedades elétricas, mecânicas e morfológicas dos compósitos procesados na miniextrusora (DSM explore)*

Nos primeiros testes realizados para se determinar as condições de síntese da PANi, esta foi sintetizada partindo-se de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de anilina em meio de ácido clorídrico (1 mol L<sup>-1</sup>) seguindo o procedimento encontrado na literatura [8]. A análise elementar destas amostras (Tabela 3) mostrou que a fibra de Curauá, nestas condições, foi recoberta com aproximadamente 12 wt% de PANi (síntese em pequena escala).

Amostras com 10 e 15 wt% de FC-PANi foram processadas na mini-extrusora a fim de avaliar a processabilidade, as propriedades elétricas, mecânicas e morfológicas dos compósitos com matriz PA-6. Este equipamento não permitiu o estudo de compósitos com maiores teores de fibra devido ao volume da câmara de mistura restringir a quantidade de fibras que pôde ser adicionada.

#### 5.2.1.1. Medidas de condutividade elétrica DC

Os resultados de condutividade elétrica dc dos compósitos processados na mini-extrusora, medidos pelo método da sonda de quatro pontas, se encontram na Tabela 9. A fibra de curauá recoberta com polianilina dopada com HCl apresentou condutividade 6 ordens de grandeza maior do que a fibra de curauá pura, Tabela 9. A condutividade da fibra modificada é, no entanto inferior à condutividade da PANi sintetizada isoladamente. As fibras modificadas com PANi tendem a ser menos condutoras do que a própria PANi pois a mesma não recobre 100 % da superfície das fibras, como pôde ser verificado pelas micrografias da FC-PANi obtidas por MEV (Figura 19). Dessa forma, a condutividade da FC-PANi seria algo



intermediário entre a condutividade da PANi e da fibra de curauá virgem e tenderia a aumentar com o incremento do teor de PANi. Os processos de lavagem e secagem das fibras após a síntese podem influenciar na condutividade da FC-PAni, pois tais processos podem remover parte das moléculas de dopante.

**Tabela 9.** Condutividade e resistividade elétrica da PANi, FC-PAni(HCl) e compósitos processados em mini-extrusora.

Amostra	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\rho$ ( $\Omega$ cm <sup>-1</sup> )	$\rho$ ( $\Omega$ m <sup>-1</sup> )
PAni-HCl	1,15	0,4	$8,7 \times 10^{-1}$	$8,7 \times 10^{-3}$
FC-PAni(HCl)	$1,5 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^2$	6,8
10FC-PAni(HCl)	$2,5 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^5$
15FC-PAni(HCl)	$5,0 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^7$	$2,0 \times 10^5$
PA-6	$< 10^{-10}$	-	$> 10^9$	$> 10^7$

A dopagem com ácidos orgânicos, como por exemplo, o ácido p-tolueno sulfônico (APTS) usado neste trabalho, foi testada partindo-se do pressuposto que ácidos orgânicos seriam menos agressivos às fibras e à matriz polimérica do que o HCl. Sabe-se que o HCl pode provocar a degradação por hidrólise da PA-6 com redução da massa molar do polímero [43].

Os compósitos processados nesta etapa apresentaram condutividade elétrica da ordem de  $10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup>, valor este pouco superior à condutividade elétrica dos materiais puros. Um estudo detalhado sobre as condições ótimas de preparação e formulação que maximizam estas propriedades será mostrado adiante.

A seguir estão apresentados os resultados de propriedades mecânicas para estas amostras, que ajudaram a selecionar as condições de processo e formulação que seriam utilizadas posteriormente na produção dos compósitos em escala piloto.

### 5.2.1.2. Propriedades mecânicas (tração, flexão e resistência ao impacto Izod)

As propriedades mecânicas dos compósitos de PA-6 reforçados com FC e PA-6 reforçados com FC-PAni foram testadas a fim de verificar se o tratamento superficial da fibra de curauá com a PAni altera suas propriedades de reforço. A Figura 21 mostra no detalhe um corpo de prova do compósito 15FC-PAni(APTS) obtido utilizando a mini-extrusora e moldado por transferência.

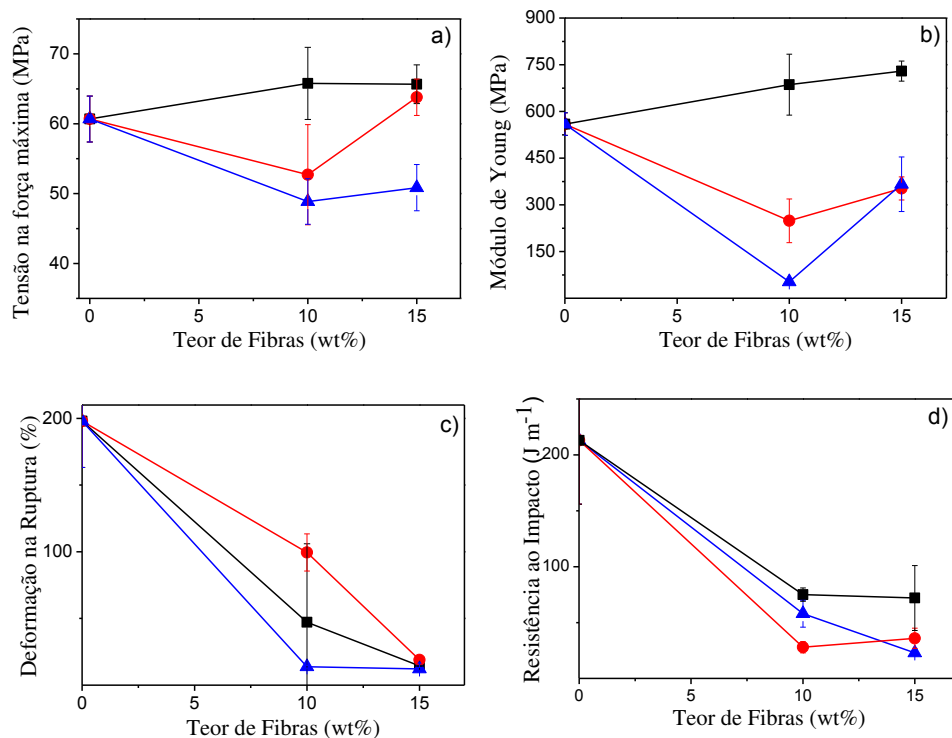


**Figura 21** - Corpo de Prova de ensaio de tração (ASTM D-638 – tipo I) do compósito 15FC-PAni(APTS) processado em mini-extrusora e injetado via moldagem por transferência.

Em um ensaio mecânico, a tensão é aplicada de maneira uniforme pelo material. No caso de um sistema constituído por uma matriz polimérica e uma fase dispersa, esta segunda fase também estará sujeita à tensão aplicada. Quando a fase dispersa se trata de uma fibra vegetal com alto módulo de elasticidade, como neste trabalho, ocorrerá o reforço da matriz polimérica e resultará em um material compósito com propriedades mecânicas de reforço superiores às da matriz isolada, particularmente em módulo e resistência à tensão aplicada, seja ela de tração ou flexão [93].

A dispersão das fibras na matriz de PA-6 é altamente dependente do método de processamento utilizado. A configuração do equipamento de processamento tem grande influência no grau de mistura e dispersão das fibras na matriz, sendo as principais variáveis o perfil e a razão comprimento/diâmetro ( $l/d$ ) da rosca utilizados. Além da configuração do equipamento utilizado na fabricação dos compósitos, as condições de processo empregadas também vão influenciar nas propriedades mecânicas, são elas: rotação da rosca, perfil de temperatura das

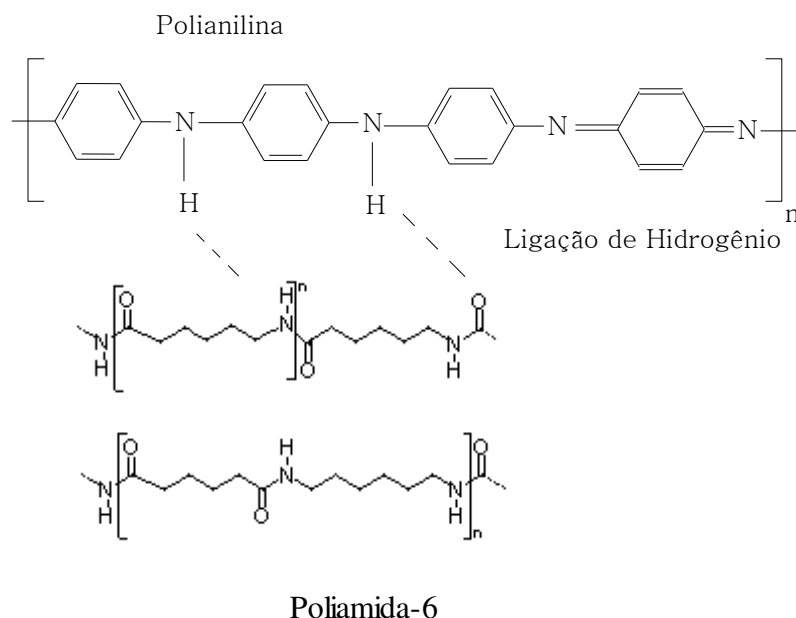
zonas de aquecimento, posicionamento do *side-feeder* (alimentador lateral para inserção das cargas), tempo de residência, etc.



**Figura 22** – Resultados dos ensaios mecânicos sendo: a) tensão na força máxima (tração); b) módulo de Young (tração); c) Porcentagem de deformação na ruptura (tração); d) Resistência ao impacto onde ■ = compósito PA-6/FC-PAni(HCl), ● = compósito PA-6/FC-PAni(APTS) e ▲ = compósito PA-6/FC. Estas formulações contêm o teor de PAni descrito na parte experimental.

Os resultados mostraram que o compósito reforçado com fibra de curauá recoberta com PAni dopada com HCl apresentou maior resistência à tração na força máxima e maior módulo de Young do que o compósito reforçado com a fibra não modificada, ou seja, a transferência de tensão matriz-fibra nos compósitos reforçados com a FC-PAni(HCl) é mais eficiente do que nos compósitos reforçados com apenas FC. Isto ocorre devido à hidrofiliabilidade dos três componentes (PA-6, FC e PAni) promover interações químicas na região de interface do sistema. Acredita-se que a poliamida-6 pode interagir com a PAni via interações tipo ácido-base de Lewis (como ligação de hidrogênio) entre as carbonilas da poliamida-6 e os nitrogênios amínicos da PAni ( Figura 23) [77]. A

presença de interações na região de interface é capaz de promover um aumento da adesão interfacial com conseqüente aumento da capacidade de transferência de tensão matriz-fibra [42].



**Figura 23** – Ilustração representando a interação química entre a polianilina e a poliamida-6.

O dopante utilizado no processo de síntese da PANi também tem influência nas propriedades mecânicas dos compósitos. O compósito reforçado com FC-PAni dopada com HCl mostrou um aumento de cerca de 10 % na resistência à tração, Figura 22a, e um aumento de cerca de 30 % no módulo de Young, Figura 22b, o que pode ser considerado um bom resultado considerando que o equipamento de processamento empregado apresenta uma rosca contendo apenas elementos de transporte e baixa razão l/d, o que gerou baixa fibrilação do feixe de microfibrilas e baixo grau de mistura entre os componentes. Os compósitos reforçados com FC-PAni dopada com ácido orgânico (APTS) apresentaram uma pequena redução de tensão na força máxima e módulo de

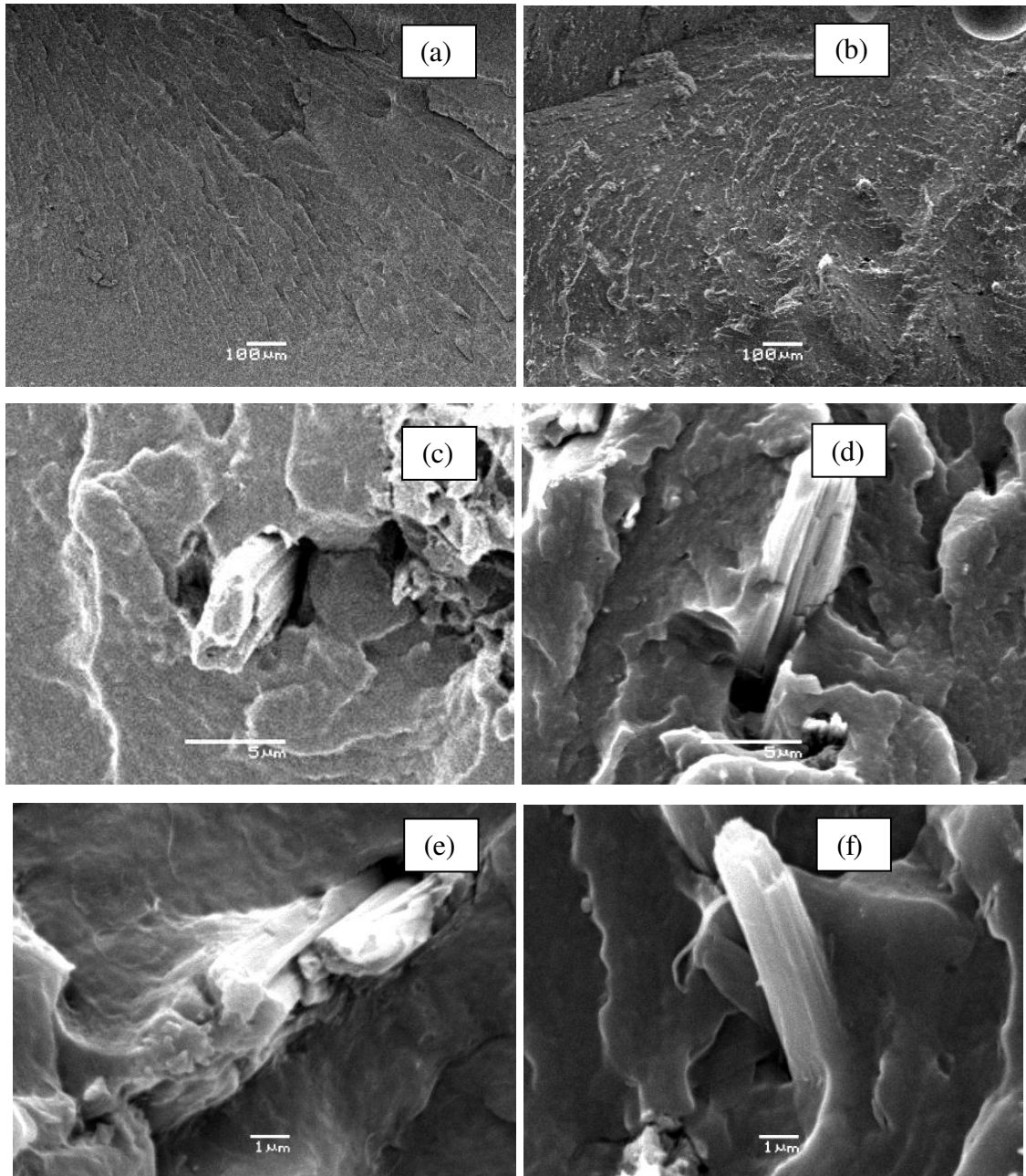
Young em relação à matriz PA-6, o que indica que provavelmente este dopante esteja atuando como um plastificante, reduzindo o efeito de reforço das fibras.

A deformação na ruptura diminuiu em todos os compósitos em relação à matriz PA-6 (Figura 22c), pois a adição de cargas de reforço restringe o movimento das cadeias poliméricas [94]. Comparando os valores de deformação na ruptura para os compósitos reforçados com FC, FC-PAni(APTS) e FC-PAni(HCl), observou-se que estes foram semelhantes considerando as barras de erro, o que indica que a PAni e o dopante não interferem na mobilidade das cadeias poliméricas.

### 5.2.1.3. Morfologia (compósitos obtidos na mini-extrusora)

O estudo da adesão entre as fibras e a matriz polimérica foi realizado analisando imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras criofraturadas em N<sub>2</sub> líquido. A matriz PA-6 pura criofraturada apresenta a superfície lisa e uniforme (Figura 24 a). A imagem obtida do compósito com 10 wt% de fibra de curauá à baixa ampliação, Figura 24 b, mostra que as fibras foram homogeneamente dispersas sobre a matriz e que o método de processamento utilizado, gerou fibrilação dos feixes de microfibrilas. O diâmetro das fibras no compósito, observado nas micrografias, foi inferior à 10 µm enquanto que nas fibras não processadas, o diâmetro médio foi de 140 µm.

A comparação das imagens dos sistemas carregados com as fibras modificadas (Figura 24d,f) em comparação com as fibras não-modificadas (Figura 24c,e), sugere um aumento da adesão interfacial. Esse aumento foi ainda mais pronunciado na amostra contendo 15 wt% de FC-PAni do que na amostra com 10 wt%. O aumento da molhabilidade das fibras recobertas com polianilina na matriz PA-6 ocorre devido ao caráter hidrofílico de ambos. O aumento da adesão interfacial corrobora com o aumento nas propriedades mecânicas de resistência e módulo observadas para o compósito reforçado com FC-PAni dopada com HCl.



**Figura 24** – Imagens obtidas por MEV das amostras: a) PA-6, b) 10FC (mostrando a dispersão das fibras na matriz). c) 10FC, d) 10FC-PAni(HCl), e) 15FC, f) 15FC-PAni(HCl) (mostrando a região de interface fibra-matriz). Estas formulações contém os teores de PAni e PA-6 descritos na parte experimental.

A poliamida-6, quando em equilíbrio com o ambiente externo, absorve uma pequena quantidade de umidade (~ 5 wt%) devido à sua natureza higroscópica, o que a torna hidroliticamente instável à altas temperaturas [95]. Segundo Santos et al. [43], a umidade presente na PA-6 promove sua degradação por hidrólise à altas temperaturas gerando grupos ácido carboxílico terminais disponíveis para formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas das fibras de curauá ou que poderão reagir com estes grupos formando ligações éster.

No caso deste trabalho, como as fibras estão recobertas com PANi, os grupos ácido carboxílicos terminais provenientes da hidrólise irão interagir com os grupos doadores de hidrogênio da PANi (as aminas). Sendo assim, a etapa de secagem da PA-6 poderia ser minimizada, pois certa quantidade de umidade causaria a hidrólise das cadeias poliméricas da PA-6 e poderia promover uma boa compatibilidade entre as fibras e a matriz. Porém, é importante lembrar que a hidrólise da PA-6 causa redução de sua massa molar, portanto a umidade deve ser controlada. Neste trabalho fixou-se o tempo de secagem da PA-6 em 4 horas, após uma busca na literatura mostrar que o tempo de secagem adequado (em estufa à vácuo, com temperatura de 100-120 °C) estaria entre 3 e 6 horas e considerando que as moléculas de dopante também são causadoras da reação de hidrólise da PA-6 [96,95].

### *5.2.2. Propriedades elétricas e estabilidade térmica dos compósitos processados no misturador interno (Haake Rheocord)*

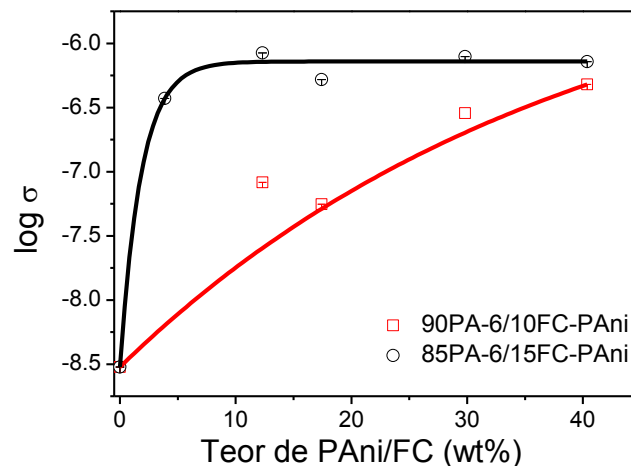
Amostras com teores de PANi superiores a 12 wt% dificultariam o processamento no equipamento de extrusão e injeção em pequena escala (mini-extrusora) pois os compósitos se tornam cada vez mais fluidos com o aumento da quantidade de PANi. Portanto, um estudo detalhado sobre o teor ideal de PANi nas fibras para otimizar as propriedades elétricas e manter a estabilidade térmica dos compósitos com 10 ou 15 wt% de fibra foi feito em um misturador interno e os resultados são mostrados a seguir.

### 5.2.2.1. Determinação do limiar de percolação dos compósitos

Nesta etapa do trabalho, fez-se um estudo sobre a quantidade de PANi sintetizada sobre as fibras necessária para que seus compósitos com a matriz PA-6 atingissem o limiar de percolação e apresentassem propriedades antiestáticas.

No gráfico da Figura 25 são mostrados os valores de condutividade elétrica para os compósitos processados no misturador interno. Para tal, as porcentagens de polianilina nas fibras foram variadas conforme o descrito na Tabela 2. As amostras testadas foram 10 FC-PAni(APTS) e 15 FC-PAni(APTS), isto é, contendo 90 e 85 wt% de poliamida-6, respectivamente.

Analisando o gráfico, observa-se que o limiar de percolação para a amostra 15 FC-PAni é atingido com teor de PANi inferior à 4 wt%. Já na amostra 10 FC-PAni, a condutividade não atingiu um patamar mesmo com 40 wt% de PANi, o que impossibilita estimar se o limiar de percolação pôde ou não ser alcançado. A estimativa do limiar de percolação através do gráfico  $\log \sigma \times \log (P-P_c)$  para as amostras 15 FC-PAni e 10 FC-PAni não convergiu para uma função linear pois a quantidade de pontos experimentais foi insuficiente para o ajuste.



**Figura 25** - Valores do log da condutividades vs. concentração de PANi-APTS na superfície das fibras de curauá. As curvas representam o ajuste exponencial (equação 3) dos pontos experimentais.

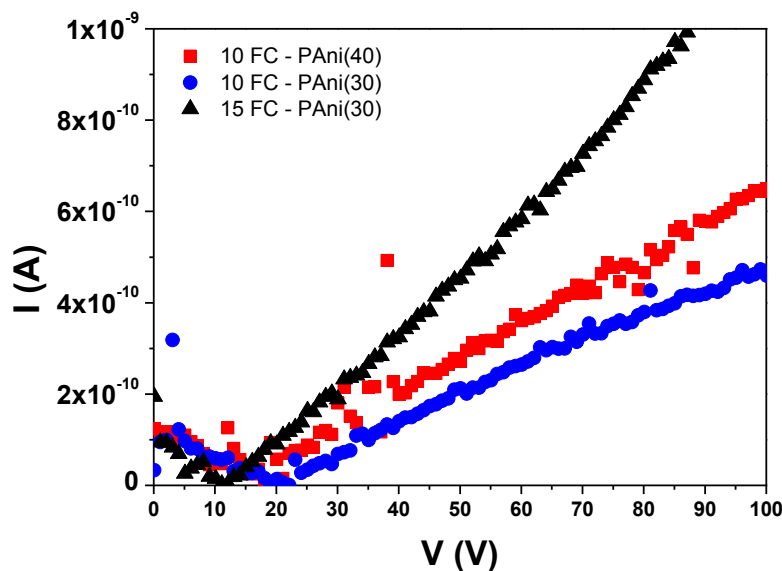


Como o limiar de percolação não pôde ser obtido, optou-se por recobrir as fibras com 12 wt% de FC-PAni, pois a partir de 10 wt% de PAni, não houve diferença significativa na condutividade do compósito reforçado com 15 wt% de FC-PAni. Para obter este teor de PAni na superfície das fibras, deve-se partir da concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina no meio reacional.

#### 5.2.2.2. Condutividade elétrica obtida pelo método da curva IV

A partir de medidas de corrente-potencial, foi possível observar que até 10 V os compósitos apresentaram acúmulo de cargas devido à presença de ilhas dielétricas no material. A partir de 10 V, os compósitos apresentaram comportamento ôhmico devido à presença do polímero condutor, PAni. A partir de 100 V, o comportamento deixou de ser ôhmico, devido à fuga de corrente gerada pela quebra da rigidez dielétrica local do polímero isolante.

A condutividade elétrica dc, obtida através do método quatro-pontas, não é sensível a pequenas variações na concentração de PAni pois o contato elétrico ocorre apenas entre as pontas e a superfície da amostra, obtendo-se portanto, a condutividade elétrica superficial do material. Já as medidas de I (corrente) x V (potencial), usando dois eletrodos, faz com que haja passagem de corrente elétrica atravessando a amostra, obtendo-se assim, a condutividade elétrica volumétrica da amostra. A Figura 26 mostra que a ordem de corrente obtida para as amostras com 15 e 10 wt% de FC-PAni foi de  $10^{-9}$  e  $10^{-10}$  A, respectivamente, aplicando-se uma faixa de voltagem de 0 a 100 V.



**Figura 26** – Curva IV (corrente x potencial) para os compósitos 10FC-PAni e 15FC-PAni contendo 30 e 40 wt% de PAni.

A estabilidade térmica das amostras contendo teores de PAni de 12 a 40 wt% são descritas no próximo item a fim de avaliar o comportamento térmico dos compósitos de tal maneira que se possa prever se processos degradativos tais como reticulação, cisão de cadeia ou perda de dopante ocorrerão durante as etapas de processamento (extrusão e injeção).

### 5.2.2.3. Termogravimetria

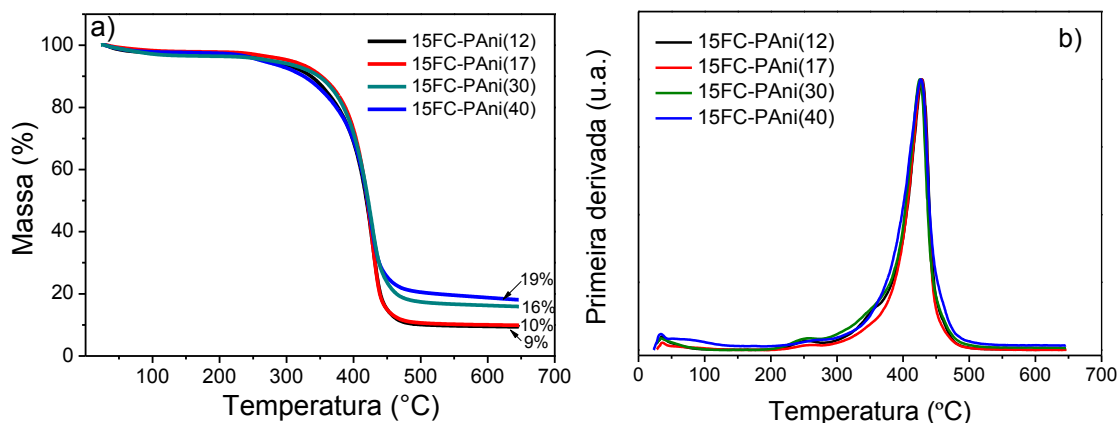
O comportamento térmico, sob atmosfera inerte, dos compósitos de FC e FC-PAni processados em um misturador interno pode ser deduzido da Figura 27. Observou-se que aumentando a concentração da PAni nos compósitos com 15 wt%, não há mudança na temperatura onde ocorre a velocidade máxima de perda de massa (Figura 27a), porém há um aumento na porcentagem de resíduos acima de 450 °C.

No gráfico de derivada da curva de perda de massa, Figura 27b, é possível observar que ocorrem quatro processos de perda de massa, onde as

temperaturas máximas de perda de massa registradas foram 85, 246, 360 e 425 °C. Em ambas as curvas, o primeiro processo de perda de massa, que ocorre até 150 °C é atribuído à volatilização de pequenas moléculas, como moléculas de solvente [8]. O segundo processo de perda de massa registrado nos termogramas dos compósitos ocorreu a 246 °C sendo este referente à perda de massa da pectina, lignina e hemicelulose presentes na fibra vegetal [41]. Na fibra de curauá bruta esse processo ocorreu à 266 °C, o que demonstra que houve uma perda em estabilidade térmica da fibra modificada devido à presença da PANi.

A terceira etapa de perda de massa ocorreu em cerca de 360 °C e foi atribuída à degradação da  $\alpha$ -celulose presente na estrutura das fibras. Este processo degradativo, como já foi observado nos termogramas das fibras isoladas, é afetado pela presença da PANi, apresentado uma menor temperatura de decomposição quando a fibra está modificada. Tais resultados mostram que a  $\alpha$ -celulose é sensível à PANi, apresentando interações antagônicas entre os seus processos degradativos e os processos degradativos da PANi.

Um fato interessante é que o processo degradativo da  $\alpha$ -celulose, que aparece como um ombro na curva de DTG da amostra 15FC-PAni(12), vai gradativamente sendo deslocado para menores temperaturas com o aumento do teor de PANi, o que pode ser evidenciado pelo alargamento do pico da derivada. Essa observação corrobora com a teoria de que a PANi interfere no mecanismo de degradação acelerando a decomposição deste componente estrutural da fibra.



**Figura 27** - Curvas termogravimétricas das amostras aquecidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de argônio onde: a) Curva de perda de massa por temperatura e b) curva de primeira derivada referente à curva de perda de massa para cada composição.

O quarto e último processo de perda de massa registrado foi atribuído à degradação da poliamida-6. A PA-6 apresenta uma pequena perda inicial de massa atribuída à umidade presente na amostra e um segundo processo majoritário a partir de  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  atribuído à degradação térmica da cadeia principal da poliamida, a qual ocorre com liberação de vapor d'água, amônia, gás carbônico, fragmentos de hidrocarbonetos e monóxido de carbono [97].

Na Figura 28 a-f estão os gráficos de termogravimetria e as respectivas curvas de primeira derivada para amostras 10FC-PANI e 15FC-PANI, onde variou-se o teor de PANI nas amostras a fim de verificar o efeito da mesma na estabilidade térmica dos compósitos.

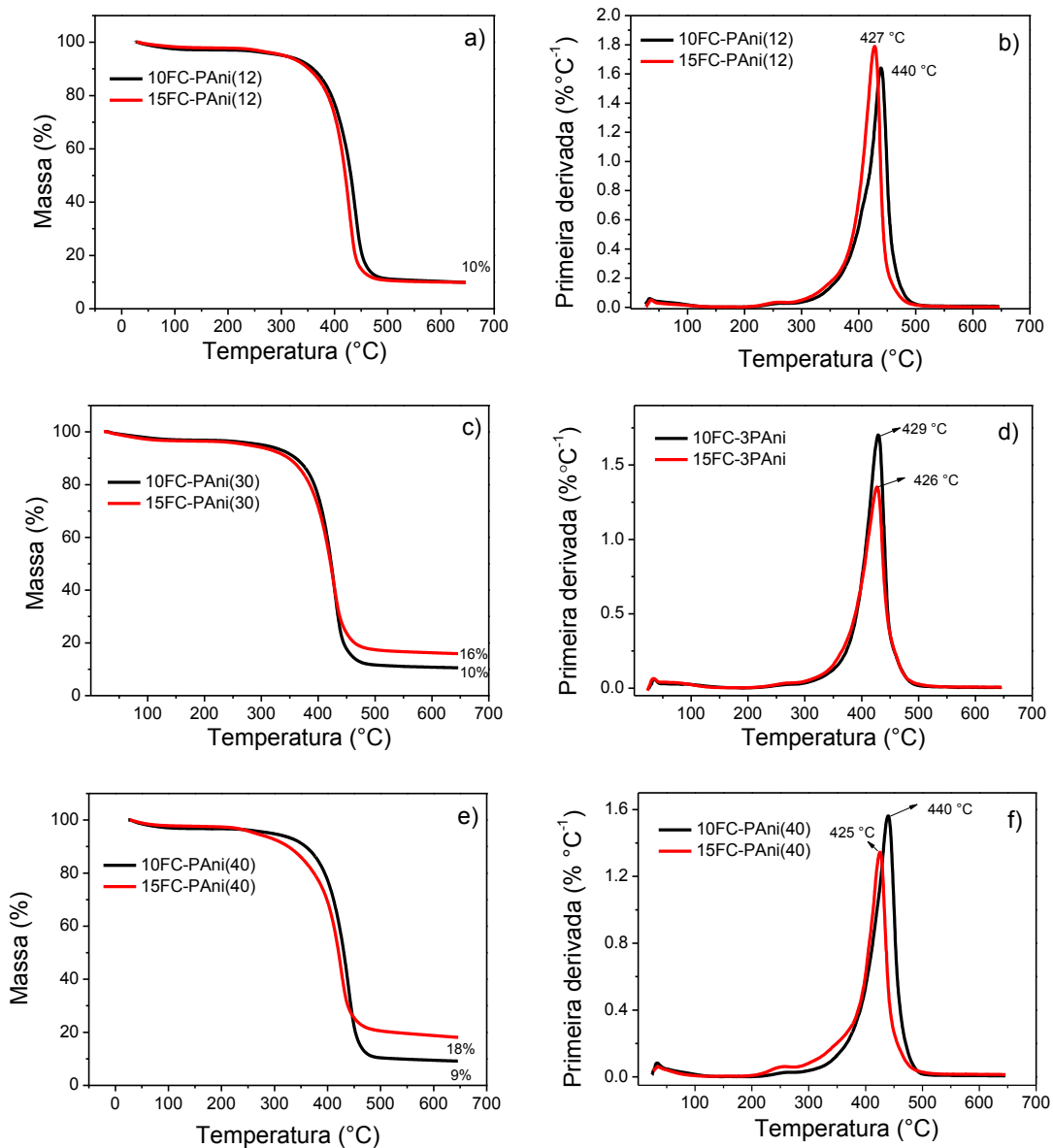
As curvas termogravimétricas das amostras 10FC-PANI(12) e 15FC-PANI(12) não exibiram diferença em relação à quantidade de resíduos gerada, Figura 28a. Em relação à estabilidade térmica, pôde-se constatar que a adição de uma maior quantidade de fibras provocou a diminuição da temperatura máxima de perda de massa em relação ao processo degradativo da PA-6 ( $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Esta redução foi de aproximadamente  $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Figura 28b.

Para as amostras com 30 wt% de PANI suportada nas fibras, houve diferença na quantidade de resíduos gerada, Figura 28c, de 10 % para 16 % com 10FC-PANI(30) e 15FC-PANI(30), respectivamente, porém não houve diferença

significativa na temperatura de velocidade máxima de perda de massa, Figura 28d.

Em relação às amostras contendo 40 wt% de PANi nas fibras, houve diferença tanto na porcentagem de resíduos gerada durante o processo de decomposição térmica, Figura 28e, quanto na estabilidade térmica dos compósitos, Figura 28f. A porcentagem de resíduos variou 9% e a temperatura máxima de perda de massa diminuiu 15 °C, aumentando-se a quantidade de fibras de 10 para 15 wt%.

A partir dos dados obtidos na termogravimetria, pôde-se constatar que a porcentagem de resíduos presentes em temperaturas superiores a 450 °C é dependente da quantidade de PANi presente na amostra. O gráfico de perda de massa da polianilina (Figura 18) mostrou que, em aproximadamente 600 °C, a polianilina perdeu 32 % de sua massa. Fazendo-se a subtração deste percentual nas concentrações de PANi determinadas pela análise elementar CHN (12, 17, 30 e 40 wt% de PANi) obtém-se os valores de 8, 12, 20 e 27 %, valores estes próximos aos valores das porcentagens de resíduos presentes em 600 °C para os compósitos com os mesmos teores de PANi sobre as fibras: 9, 10, 16 e 19 %. A porcentagem de resíduos encontrada nos compósitos contendo 17, 30 e 40 wt% de PANi, foi um pouco inferior ao esperado para a PANi isolada, pois o processamento termo-mecânico provavelmente pode ter pré-degradado uma pequena fração das cadeias de PANi presentes.



**Figura 28** – Curvas de perda de massa por temperatura para as amostras com: a)2, c) 3 e e) 4 wt% de PAni; e curvas de primeira derivada para as mesmas amostras onde: b)2, d)3 e f)4 wt% de PAni.

Os resultados obtidos da termogravimetria mostraram que a presença de polianilina tem influência significativa nas propriedades térmicas dos compósitos. A polianilina, portanto, atuaria como pró-degradante da matriz poliamida-6. O mecanismo de degradação térmica da PA-6 ocorre via formação de radicais  $CH^*$  a partir dos quais, na presença ou não de oxigênio, se propagam. Este mecanismo de degradação pode envolver reticulação e/ou cisão das cadeias poliméricas

dependendo da estrutura química do polímero, levando à formação de géis e/ou de grupos carbonílicos, respectivamente [98].

Ao final do processo de decomposição, a perda de massa pode atingir níveis superiores a 90 %, indicando que, quase todo o material polimérico se decompõe formando produtos voláteis. O resíduo obtido após a decomposição representa, em geral, uma fração inferior a 10 % da massa inicial, sendo composto, basicamente, por material polimérico reticulado e cinzas provenientes da fibra de curauá.

#### 5.2.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As transições de fase da poliamida-6 e da PANi, assim como o grau de cristalinidade da matriz polimérica nos compósitos, foram avaliadas por DSC sob atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 29 encontram-se as curvas de DSC referentes à etapa de primeiro aquecimento para a polianilina (Figura 29a) e fibra de curauá modificada com polianilina (Figura 29b), e a curva de DSC do segundo ciclo de aquecimento para a poliamida-6 (Figura 29c). Tanto a PANi como a FC-PANi degradaram após 300 °C, portanto não foi possível analisar o segundo ciclo de aquecimento. Para a poliamida-6, o segundo ciclo de aquecimento foi utilizado para análise das temperaturas onde ocorrem os processos de transição de fase tais como transição vítrea, fusão e cristalização, pois esta foi processada por extrusão e injeção nas mesmas condições dos compósitos. Neste caso, o primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento foi responsável por eliminar a história térmica do material.

Observando-se a curva de DSC da polianilina, Figura 29a, nota-se que ocorrem várias transições de fase entre 30 e 350 °C. O DSC convencional não é capaz de distinguir com clareza tais transições, pois este fornece a condição de fluxo de calor total que, neste caso, pode ser uma combinação das reações reversíveis tais como transição vítrea e fusão, e reações não reversíveis tais como

recristalização, reticulação e degradação [99]. Entretanto, é possível distinguir três transições endotérmicas principais em aproximadamente 50-75, 110-200 e 275-330 °C.

O primeiro evento pode ser atribuído à retirada de umidade da amostra, embora a temperatura remeta a uma  $T_g$  seguida por uma relaxação, como observado por Gregory *et al.* [100] para a PANi base esmeraldina, o que está de acordo com os resultados obtidos pela termogravimetria. O segundo evento, com temperatura máxima de 135 °C, pode ser atribuído a fusão da fase cristalina da PANi [101]. A presença de domínios cristalinos na PANi sintetizada neste trabalho, foi confirmada pelas imagens de MEV e pela difração de raios-X, além do que, pelos resultados obtidos na termogravimetria, nenhuma perda de massa foi observada nesta temperatura. O terceiro evento pode estar relacionado à remoção de dopante (APTS), oligômeros e produtos de degradação como observado nos resultados de TG/DTG (Figura 27). Além disso, um evento exotérmico relativo a reticulação das cadeias da PANi pode estar ocorrendo, entretanto este poderia estar encoberto por um pico endotérmico, muito mais intenso.

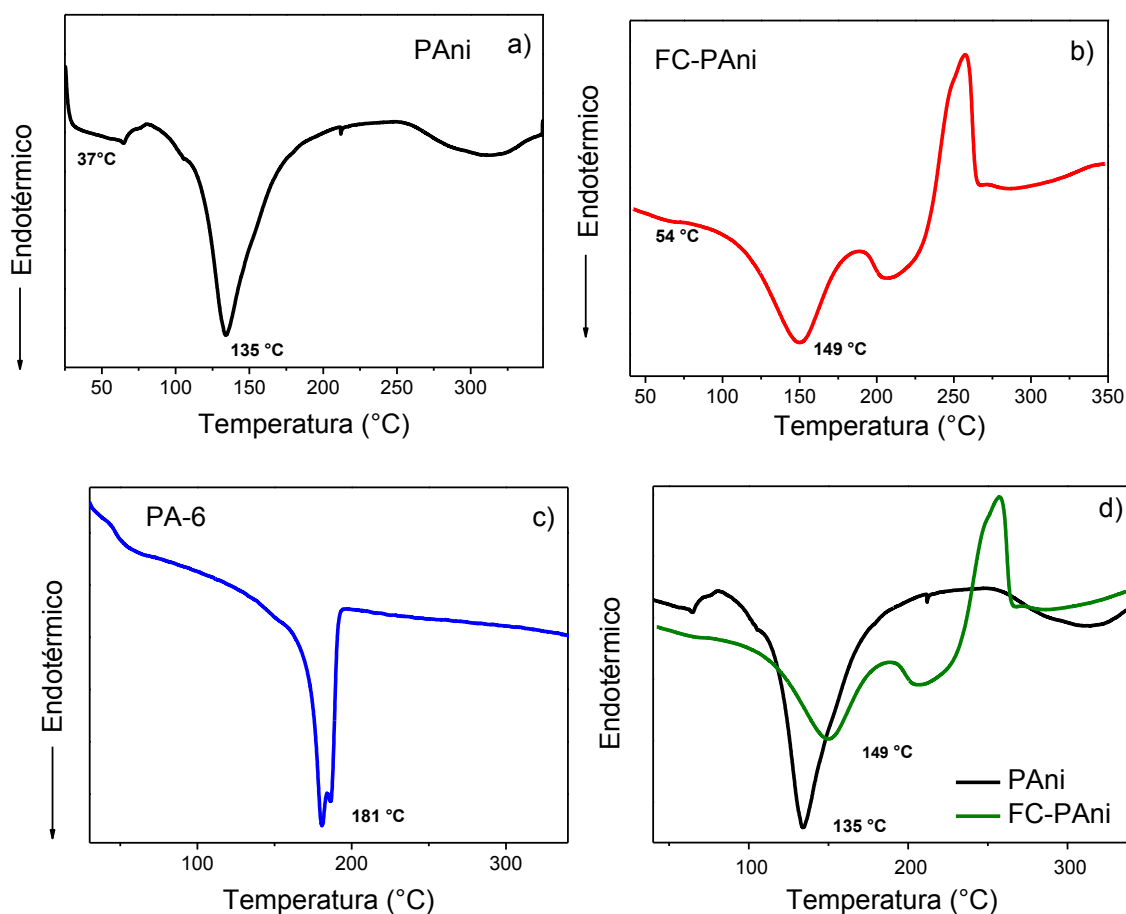
Resultados da literatura mostraram que a PANi apresenta  $T_g$  entre 65 e 130 °C [77]. Segundo Pan *et al.*, o valor elevado de  $T_g$  da PANi pode ser atribuído à sua cadeia pois esta contém segmentos constituídos de anéis aromáticos que lhe conferem uma estrutura rígida. Entretanto, os dopantes alquílicos de cadeia longa como o ácido para-tolueno sulfônico utilizado neste trabalho como dopante, podem estar atuando como plastificante conferindo mobilidade aos segmentos de cadeia da PANi à menores temperaturas.

A PANi, quando sintetizada sobre a fibra de curauá apresentou comportamento distinto da PANi sintetizada sem substrato nas curvas de DSC, Figura 29b. Para esta, foram observadas duas transições principais, um processo endotérmico entre 60 e 180 °C, semelhante ao processo encontrado no DSC da PANi isolada, e um processo exotérmico entre 200 e 260 °C. Os processos químicos que podem estar associados com o pico exotérmico observado podem ser atribuídos à recristalização da PANi ou à reações de reticulação, porém não podem ser atribuídos à decomposição da PANi pois segundo os dados de TG



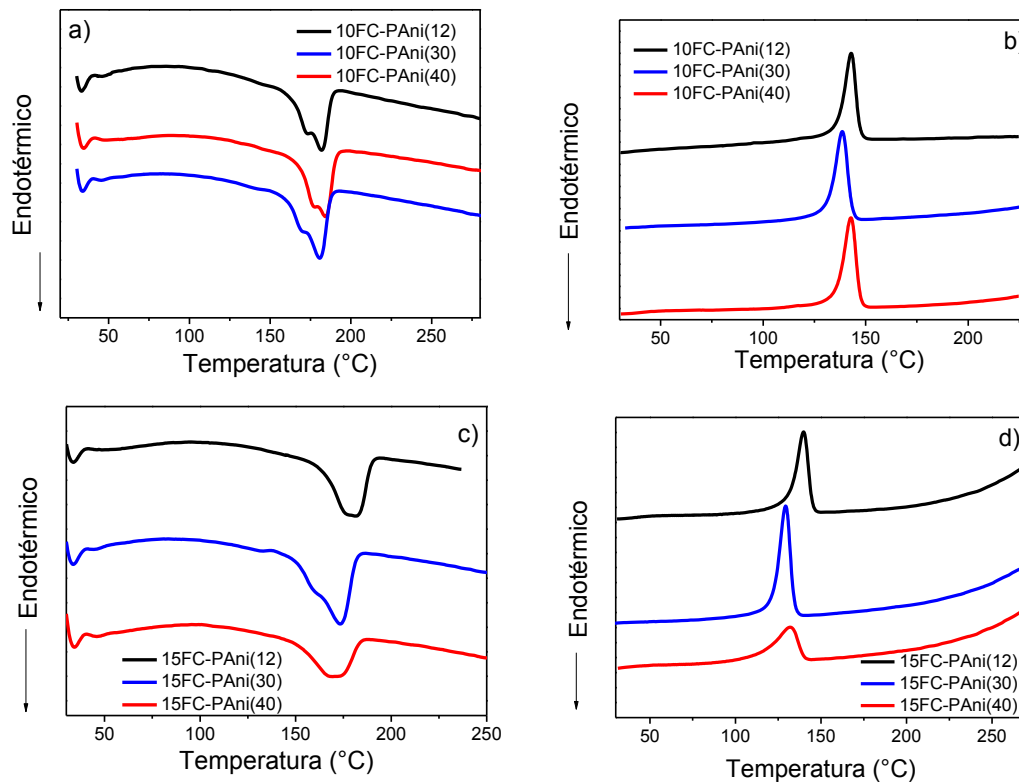
obtidos anteriormente, a PANi não apresentou perda de massa significativa nesta região (Figura 18).

Segundo dados da literatura [102,103], a PANi pode apresentar duas transições de fase referentes à ganho de mobilidade molecular em curvas de DSC modulado (MDSC), uma à ~70 °C e outra à 250 °C. No DSC convencional, estas duas  $T_{gs}$  aparecem sobrepostas pelos processos endotérmicos e exotérmicos não reversíveis. A primeira  $T_g$ , seria medida antes da reticulação da PANi (70 °C). Com o aumento da temperatura, ocorre a reticulação de algumas cadeias poliméricas da PANi restringindo sua mobilidade. Após a reticulação parcial, o aumento contínuo da temperatura aumenta a mobilidade molecular e uma segunda transição vítrea vem a ocorrer.



**Figura 29** – Curvas de DSC onde: a) PANi dopada com APTS e, b)FC-PANi durante o primeiro ciclo de aquecimento, c) PA-6 processada nas mesmas condições dos compósitos durante o segundo ciclo de aquecimento e d) comparação entre as curvas da PANi e da FC-PANi.

As curvas de DSC para os compósitos de poliamida-6 reforçados com fibra de curauá recoberta com polianilina são apresentadas na Figura 30. A quantidade de PANi nas fibras foi variada conforme descrito na Tabela 2 a fim de avaliar o efeito do teor de PANi nas transições de fase da PA-6 e sua influência nos processos de nucleação da matriz.



**Figura 30** – Curvas de DSC para as amostras com 10 e 15 wt% de fibras: a) segundo aquecimento, b) resfriamento, ambas para as amostras com 10 wt% de FC-PANI; c) segundo aquecimento e d) resfriamento, ambas para as amostras com 15 wt% de fibras recobertas com polianilina.

Sabe-se que em sistemas do tipo blendas poliméricas, ou seja, sistemas onde há a mistura física de dois ou mais polímeros, a  $T_g$  é um dos critérios mais importantes para indicar o grau de compatibilidade entre os componentes. Para este sistema PA-6/FC-PANI, caso não houvesse miscibilidade entre os polímeros, seria esperado o aparecimento de duas  $T_{gs}$  nas curvas de DSC. Caso o sistema fosse miscível, apenas uma  $T_g$  seria esperada. Nos gráficos das Figura 30a e 29c

apenas uma  $T_g$  foi observada em aproximadamente 35 °C,  $T_g$  esta referente à transição vítrea da poliamida-6 do estado vítreo para o estado viscoelástico [104].

A temperatura de fusão dos compósitos contendo apresentou um comportamento interessante: verificou-se a ocorrência de bandas endotérmicas de fusão de características bimodais, correspondentes as fases cristalinas  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  da PA-6, Figura 30a [105]. Na etapa de resfriamento, foi verificado um pequeno deslocamento do pico de cristalização para menores temperaturas para as amostras com 30 e 40 wt.% de PAni, Figura 30b. A etapa de segundo aquecimento para os compósitos de 15FC-PAni (Figura 30c) apresentou uma característica distinta das curvas para os compósitos 10FC-PAni: com o aumento do teor de PAni verificou-se uma diminuição no valor da temperatura de fusão dos compósitos. Isso pode ser atribuído à redução da massa molar da fração PA-6 nas amostras com elevado teor de PAni causado pelas reações de cisão de cadeia, o que conseqüentemente diminui a energia necessária para que as cadeias poliméricas passem do estado cristalino para o estado fundido.

Assim como foi observado na etapa de aquecimento a redução na  $T_m$  da poliamida-6, também foi observado uma redução na temperatura de cristalização para as amostras 15FC-PAni na etapa de resfriamento (Figura 30d). Uma provável explicação para isto é que a PAni pode estar favorecendo energeticamente as etapas de formação e crescimento dos núcleos de cristalização da PA-6, o que diminui a energia necessária na cristalização do homopolímero [106].

A entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), as temperaturas de fusão ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade calculado ( $X$ ) dos compósitos de PA-6/FC-PAni e da matriz PA-6 pura são apresentados Tabela 10. Os dados foram obtidos a 10 °C min<sup>-1</sup> para o segundo ciclo de aquecimento e na etapa de resfriamento.

O grau de cristalinidade ( $X$ ) de um polímero pode ser estimado utilizando-se a seguinte equação matemática (5):

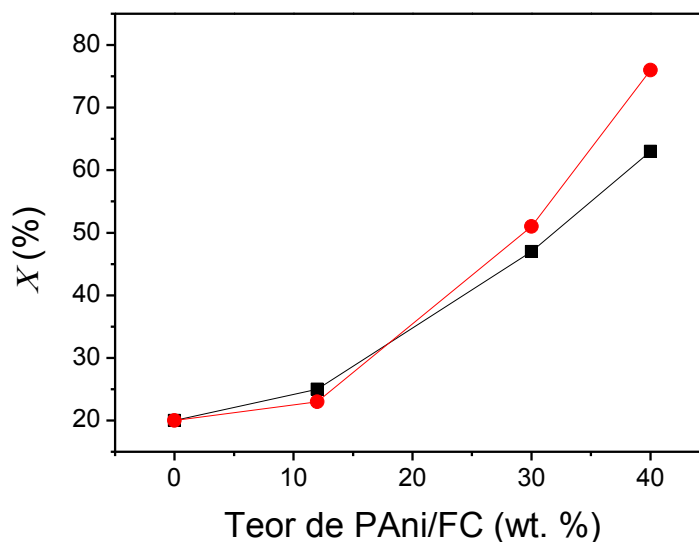
$$X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H(100\%)} \times \frac{100}{1-w} \quad (5)$$

Nesta equação,  $\Delta H_m$  corresponde à entalpia de fusão da poliamida-6 registrada durante os experimentos,  $\Delta H$  (100%) corresponde a entalpia de fusão da poliamida-6 100 % cristalina utilizada como referencia ( $\Delta H = 235 \text{ J g}^{-1}$ ) [107] e  $w$  corresponde à fração mássica de fibras.

**Tabela 10** – Valores de  $T_c$ ,  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  e  $X$  para os compósitos de FC-PAni e PA-6.

Amostra	$T_c$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$X$ (%)
10FC-PAni(12)	143	33	182	53	25
10FC-PAni(30)	143	35	184	100	47
10FC-PAni(40)	139	34	180	133	63
15FC-PAni(12)	139	33	180	46	23
15FC-PAni(30)	129	34	173	102	51
15FC-PAni(40)	131	34	170	152	76
PA-6 extrudada	147	47	181	48	20

Os dados obtidos no DSC mostraram que ocorre uma variação linear do aumento de cristalinidade com o aumento da concentração de PAni nas fibras. Para os compósitos reforçados com 10 wt. % de fibra modificada, o  $R^2$  obtido através do ajuste linear dos pontos experimentais foi de 0,942, enquanto que para o compósito reforçado com 15 wt.% de FC-PAni, foi de 0,886.



**Figura 31** – Variação da porcentagem de cristalinidade com o aumento da concentração de PANi sobre as fibras.

Estes resultados foram observados em outros trabalhos sobre compósitos reforçados com fibras vegetais onde, a adição de agentes de acoplamento, proporcionou um aumento no grau de cristalinidade de matrizes poliméricas, tais como polietileno de alta densidade e polipropileno [42,46]. Nestes trabalhos, os autores relataram que o aumento da adesão na região de interface facilita a orientação das cadeias poliméricas adjacentes às fibras de vegetais e que tal orientação induz a formação de domínios cristalinos [108].

Como foi demonstrado anteriormente, a PANi é responsável pelo aumento da compatibilidade entre as fibras e a matriz poliamida-6 através das interações tipo ligação de hidrogênio na região de interface do sistema. De tal maneira, a PANi pode estar colaborando positivamente no processo de nucleação da matriz.

#### 5.2.2.5. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é frequentemente utilizada para determinação de quantidades relativas de fase cristalina e amorfa nos compostos

poliméricos, de tamanho e perfeição dos cristais, orientação, ordem e empacotamento, e para investigar arranjos atômicos ou moleculares através de interação de radiação eletromagnética com a matéria [109].

Quando fótons de raios-X incidem num cristal, estes são espalhados pelos átomos destes. A difração, ou interferência construtiva ocorre somente quando a diferença percorrida por duas ondas difratadas idênticas for um número inteiro de comprimentos de onda, de modo que as duas ondas estejam em fase. A diferença total de caminho entre os dois raios é de  $2d \text{ sen } \theta$ , como descrito por Bragg, cuja equação descreve as condições sob as quais ocorre a difração.

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (6)$$

A equação 6 é conhecida como a lei de Bragg para difração de raios-X; nela,  $n$  representa a ordem de reflexão que pode ser qualquer número inteiro,  $\theta$  representa o ângulo de difração,  $\lambda$  representa o comprimento de onda e  $d$  representa a distância entre os planos, ou distância interplanar [110].

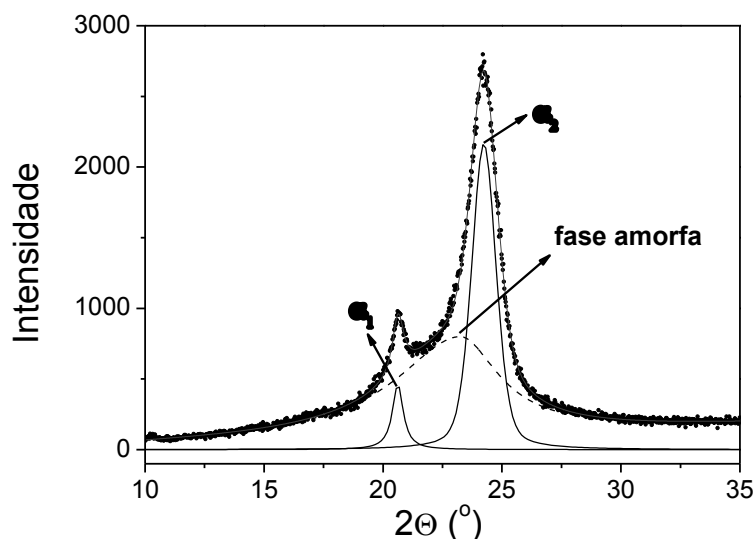
A poliamida-6 pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas distintas: fase monoclinica  $\alpha$ , e fase hexagonal/pseudo-hexagonal  $\gamma$  [111]. As cadeias poliméricas da PA-6 interagem umas com as outras através de ligações de hidrogênio, porém estas podem estar orientadas em direções paralelas (fase  $\alpha$ ), ou em direções anti-paralelas (fase  $\gamma$ ) umas em relação às outras. Na Tabela 11 encontram-se as propriedades cristalográficas das formas  $\alpha$  e  $\gamma$  da PA-6 encontradas na literatura.

**Tabela 11** – Propriedades cristalográficas das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  da poliamida-6 encontradas na literatura.

Propriedade	Fase $\alpha$	Fase $\gamma$
Estrutura Cristalina	monoclínica	Hexagonal/pseudo-hexagonal
Índices de Miller (hkl)	(200) (002/20 $\bar{2}$ )	(001)
Distância interplanar – (Å)	~ 3,7( $d_{200}$ ) ~4.4 ( $d_{002+202}$ )	~4,1
Calor de fusão - $\Delta H_m$ (J g $^{-1}$ )	241	239

Diferentes fatores irão determinar a composição da PA-6 durante a cristalização a partir do estado fundido [112], tais como tempo de resfriamento, temperatura de cristalização, etc. Em particular, a temperaturas de cristalização acima de ~190 °C, apenas a formação da fase cristalina  $\alpha$  é observada [113]. Neste presente trabalho, apenas a fase cristalina  $\alpha$  foi observada, sendo que os materiais foram processados a 230 °C.

Os picos de difração da PA-6, correspondentes à fase  $\alpha$  estão centrados em valores de  $2\theta$  iguais a 20,66° e 24,66°, Figura 32, indexados como  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , respectivamente, característicos da fase monoclínica da PA-6 [129]. Além da fase  $\alpha$ , pode-se observar no padrão de difração da amostra, a presença de um halo amorfo que aparece superposto às reflexões de Bragg. A área sob os picos cristalinos e amorfos foi utilizada para calcular-se o grau de cristalinidade da PA-6 usando o método da difração de raio-X.



**Figura 32** – Difratogramas da PA-6 e ajuste das fases cristalina e amorfa segundo uma função pseudo Voigt.

O cálculo do grau de cristalinidade a partir do método de difração é normalmente baseado na comparação das áreas abaixo dos picos. A partir dos difratogramas, pode-se obter a fração relativa de material amorfo e cristalino em uma amostra e o cálculo do grau de cristalinidade pode ser realizado segundo a equação 7 onde  $A_a$  é a área abaixo da linha da região amorfa e  $A_c$  é a área remanescente abaixo dos picos cristalinos.

As respectivas áreas foram determinadas utilizando o software TOPAS-Academi [114]. Para a PA-6, os picos referentes à fase  $\alpha$  cristalina foram descritos por duas funções *pseudo Voigt* independentes. A componente amorfa foi modelada usando a função *split pseudo Voigt*. Após a atribuição inicial dos valores de  $2\theta$  para os máximos dos picos de difração e halo amorfo, os demais parâmetros das funções usadas para o ajuste foram relaxados, sendo eles área (A), largura à meia altura (w) e  $2\theta_0$  ( $x_0$ ). O ajuste realizado para os dados experimentais foi excelente ( $R^2 > 0,999$  em todos os casos).

O grau de cristalinidade da PA-6, assim como os demais parâmetros do ajuste estão na Tabela 12.



$$X = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

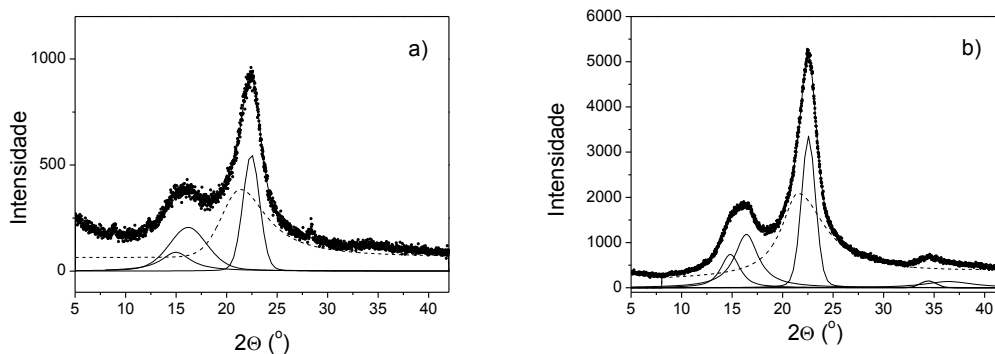
**Tabela 12** – Atribuição dos picos cristalográficos do difratograma referentes à PA-6.

Fase	2θ (°)	% fase	Índices de Miller	X PA-6
α <sub>1</sub>	20,66	4,3	(200)	-
α <sub>2</sub>	24,26	34,5	(002/202)	39 %
amorfa	23,04	61,2	-	-

O grau de cristalinidade obtido por DSC apontou 20% de cristalinidade para a PA-6, enquanto que o grau de cristalinidade obtido pela difração de raios-X apontou 39%. Considerando as limitações dos dois métodos, estima-se que o grau de cristalinidade da PA-6 esteja entre 20 e 40 %.

A estimativa do grau de cristalinidade por DRX apresenta muitas fontes de incerteza [113]. Uma das principais fontes de erro nesse cálculo é a separação do espalhamento das fases amorfa e cristalina, pois o padrão de difração de polímeros semi-cristalinos é uma sobreposição dos padrões das duas fases presentes. No caso da PA-6, a presença de duas fases cristalinas distintas ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) é um complicador adicional. Outro aspecto que deve ser abordado é que não é possível distinguir o espalhamento difuso gerado pelos defeitos existentes no cristal e o halo amorfo. Outros aspectos que também influenciam neste cálculo são: subtração da linha de base, que pode retirar frações amorfas ou cristalinas, e varredura em apenas uma direção da amostra, o que pode ser insuficiente para peças injetadas.

α<sub>1</sub>



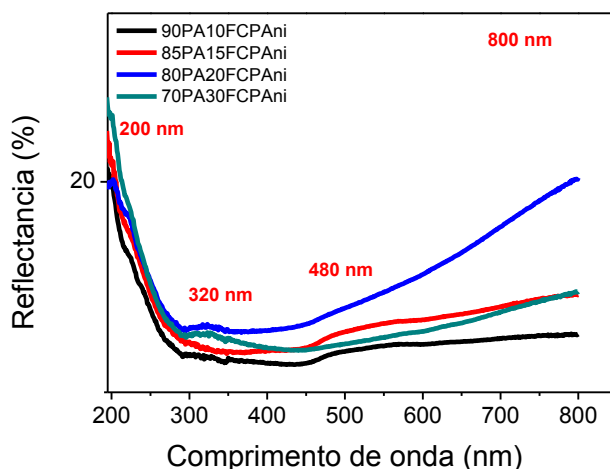
**Figura 33-** a) Difrátogramas da fibra de curauá, e b) fibra de curauá recoberta com polianilina. As curvas foram deconvoluídas através de ajuste das fases cristalina e amorfa utilizando as funções pseudo Voigt e *split* pseudo Voigt, respectivamente.

Os padrões de difração obtidos das amostras de fibra de curauá e e fibra de curauá modificada são mostrados nas Figura 33a e 33b. O difratograma da fibra de curauá não modificada apresentou menor intensidade e picos de difração mais largos do que o difratograma da fibra de curauá recoberta com a PANi. Isto ocorre pois as fibras não tratadas não podem ser tão bem compactadas como as fibras modificadas com a Pani. Como consequência, a amostra de fibra pura inserida no porta-amostras foi menos espessa ocasionado maiores aberrações geométricas. No entanto, pôde-se observar uma concordância excelente entre os dois padrões de difracção, indicando a proximidade das propriedades estruturais das duas fibras analisadas. As características principais dos padrões de difração observados, são semelhantes aos observados nas fibras celulósicas [115] e consistente com o polimorfo I  $\beta$  de celulose [116].

### 5.3. Caracterização dos compósitos processados em escala pré-piloto

#### 5.3.1. Espectroscopia de refletância na região do UV-visível

Os espectros de refletância UV-vis dos compósitos são mostrados na Figura 34. Os compósitos apresentaram as bandas características da PANi sal esmeraldina (208, 300 e 796 nm) com variações de intensidade de amostra para amostra. Todas as amostras apresentaram uma banda intensa em 208 nm, atribuída às transições  $\pi$ - $\pi^*$  dos segmentos benzenóides da PANi. As outras duas transições (300 e 796 nm) são características das espécies catiônicas conhecidas como polarons, portanto a intensidade dessas bandas varia de acordo com o grau de dopagem da PANi [117].



**Figura 34.** Espectros de UV-visível no modo refletância dos compósitos de PA-6 reforçados com FC-PANI nos teores de 10 a 30 wt%.

O compósito com 20 wt% de FC-PANI foi a amostra que apresentou tais bandas de maneira mais intensa, indicando que espécies carregadas estão presentes nessa amostra em maior concentração do que nas outras amostras. A amostra com 10 wt% de FC-PANI apresentou bandas de baixa intensidade, o que corrobora com os valores de condutividade obtidos que serão apresentados no próximo item.

A amostra com 30 wt% de FC-PAni apresentou menor intensidade de refletância na região do visível do que a amostra com 20 wt%, o que não era esperado considerando que esta formulação possui maior teor de polianilina, dopada nas mesmas condições das outras amostras, portanto esperaria-se que tal amostra fosse a mais condutora. Porém, durante o processamento termomecânico desta amostra, registrou-se alta temperatura do fundido (~ 240 °C) e o compósito apresentou alta fluidez o que indica que a PAni sofreu degradação térmica, gerando reticulação e perda de dopante por evaporação. Além disso, o excesso de PAni aumentou a degradação por hidrólise da matriz PA-6 causada pela reação das cadeias poliméricas da PA-6 com as moléculas de ácido do dopante, causando o aumento do índice de fluidez e conseqüente redução de massa molar. Esse aspecto será abordado posteriormente nos resultados de MFI (melt flow index).

### 5.3.2. *Condutividade Elétrica dos compósitos*

Os ensaios de condutividade elétrica foram feitos primeiramente com as amostras processadas com o perfil de rosca A (perfil de rosca mais cisalhante) testando-se várias concentrações de FC-PAni a fim de determinar o teor de FC-PAni que é capaz de produzir compósitos com condutividade elétrica adequada para o emprego como material antiestático.

Os valores de condutividade dos materiais puros (PAni, Fibras e PA-6), das fibras recobertas com 12 wt% de PAni dopada com ácido p-tolueno sulfônico (APTS) preparada em escala piloto e dos compósitos com concentrações de FC-PAni variando entre 5 e 30 wt%, estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Valores de condutividade e resistividade elétrica dos polímeros, compósitos e fibras.

Amostra	Condutividade (S cm <sup>-1</sup> )	Resistividade (Ω m)
PAni-APTS	1,2	8,7 x 10 <sup>-3</sup>
FC-PAni	2,2 x 10 <sup>-1</sup>	4,6 x 10 <sup>-2</sup>
30FC-PAni	6,6 x 10 <sup>-8</sup>	1,1 x 10 <sup>7</sup>
20FC-PAni	1,3 x 10 <sup>-7</sup>	7,7 x 10 <sup>6</sup>
15FC-PAni	1,2 x 10 <sup>-7</sup>	8,6 x 10 <sup>6</sup>
10FC-PAni	3,1 x 10 <sup>-7</sup>	3,2 x 10 <sup>6</sup>
5FC-PAni	7,2 x 10 <sup>-8</sup>	1,4 x 10 <sup>7</sup>
Fibra pura	< 10 <sup>-9</sup>	> 10 <sup>6</sup>
PA-6	< 10 <sup>-10</sup>	> 10 <sup>7</sup>

Os resultados das medidas de condutividade das amostras contendo 5 a 30 wt% de fibras (Tabela 13) mostram que a condutividade atinge um patamar com 10 wt% de FC-PAni e que, a partir disso, não há diferença significativa. Estima-se, portanto que o limiar de percolação para os compósitos seja alcançado com teores entre 5 e 10% de fibra condutora, pois a condutividade pouco aumenta com maiores teores de carga. A amostra contendo 30 wt% de FC-PAni apresentou uma queda de condutividade em relação às outras amostras com menor teor de fibras. Esta redução de condutividade observada pode estar relacionada à dois fatores: reticulação da PAni devido à degradação térmica sofrida durante a extrusão (considerando que a alta concentração de PAni aumenta consideravelmente a temperatura do fundido), e diminuição da razão de aspecto da fibra devido ao alto cisalhamento [118].

As condições de processamento utilizadas na obtenção dos compósitos, tais como perfil e rotação de rosca e perfil de temperaturas, exercem grande influência na geometria final da carga de reforço, principalmente no que diz respeito à razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) e fibrilação [128]. Consequentemente, as propriedades elétricas também irão depender das condições de processamento que foram utilizadas na fabricação dos compósitos

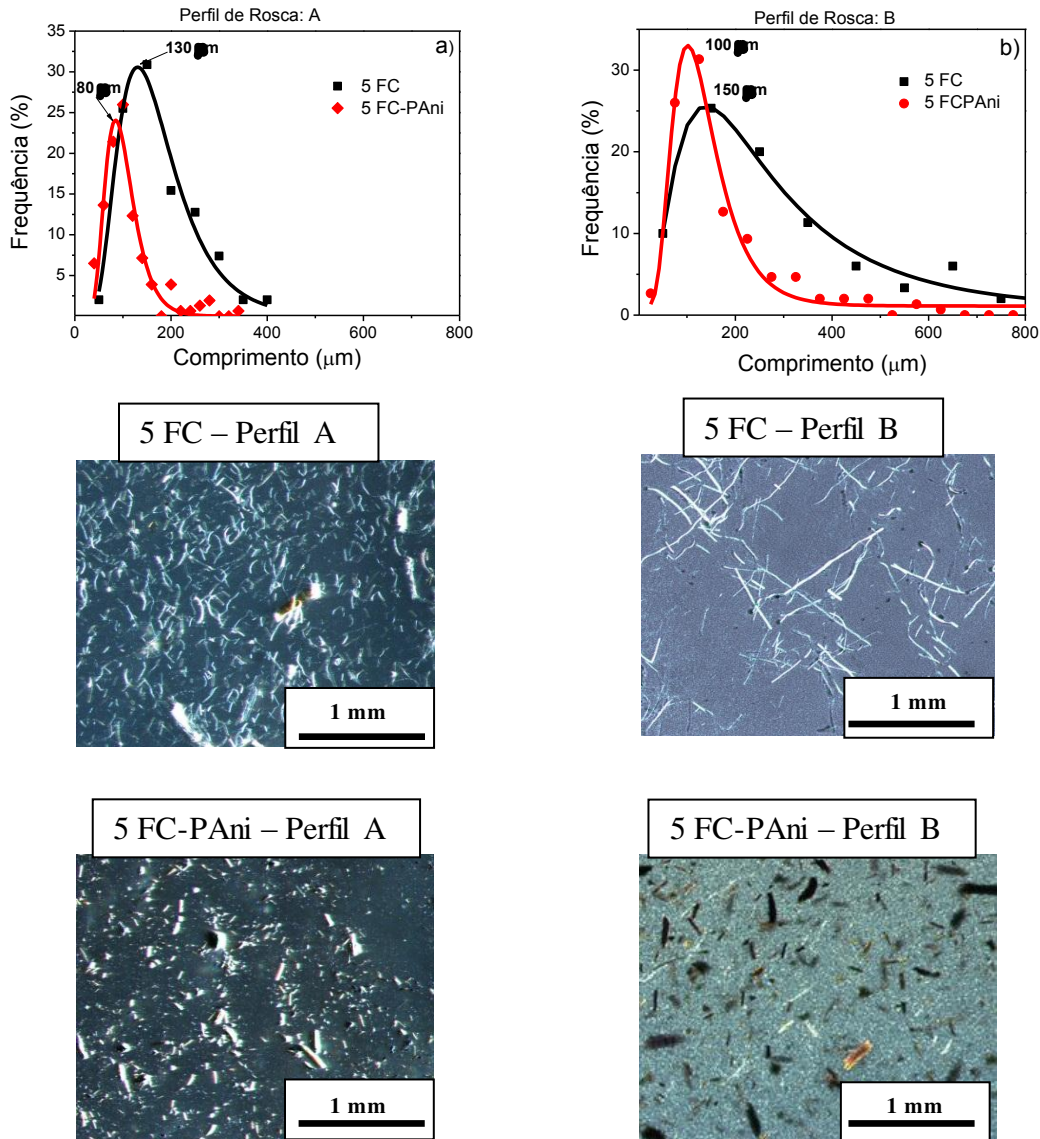
considerando que a geometria da carga exerce alta influência no transporte de cargas deste material.

As forças de cisalhamento que são geradas durante a etapa de extrusão, quando elevadas, diminuem consideravelmente a razão de aspecto das fibras [128]. Estas forças de cisalhamento serão transferidas da matriz polimérica para as fibras caso haja uma boa adesão interfacial entre as fases. A quebra das fibras ocorrerá quando as forças de cisalhamento forem maiores do que as forças de ligação da própria fibra. Essa quebra das fibras as tornará mais curtas, a ponto de sua distribuição na matriz polimérica ser de maneira aleatória o que causará grande prejuízo no transporte de cargas pois sabe-se que a existência de um caminho condutor é prerrogativa essencial para que ocorra o transporte de cargas de maneira eficiente.

Segundo Rabello, materiais poliméricos apresentam propriedades antiestáticas quando apresentam resistividade elétrica abaixo de  $10^{-9} \Omega \text{ cm}^{-1}$  [61].

Compósitos de termoplásticos reforçados com fibras modificadas com polímeros condutores podem chegar a valores de condutividades mais elevados do que  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  como os obtidos neste trabalho, desde que a fibra forme um caminho interconectado. Para tal, testou-se um perfil de rosca menos cisalhante (perfil B) retirando-se alguns elementos de mistura da rosca principal e mantendo as demais condições de processo.

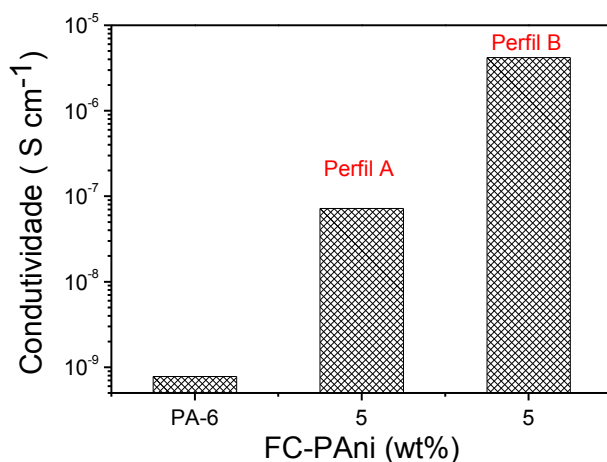
A substituição dos elementos de mistura das zonas 7, 8 e 9 da rosca principal por elementos de transporte diminuiu a quebra longitudinal das fibras devido à menor taxa de cisalhamento imposta pelo novo perfil de rosca. O perfil B, menos cisalhante, aumentou de 15 a 20 % o tamanho médio das fibras e gerou o alargamento da curva de distribuição de tamanhos, principalmente para as fibras não recobertas com PANi, Figura 35.



**Figura 35** – Distribuição de tamanho (comprimento) das fibras pós-processamento termomecânico comparando dois diferentes perfis de rosca onde: a) perfil de rosca mais cisalhante (Perfil A), b) perfil de rosca menos cisalhante (Perfil B). Abaixo dos gráficos encontram-se as imagens de microscopia óptica das amostras processadas nos dois diferentes perfis de rosca com e sem polianilina.

Tais resultados mostram que tal perfil seria o mais adequado para o processamento de compósitos visando a otimização das propriedades elétricas, pois espera-se que, quanto maior a razão de aspecto das fibras mais facilmente será formado o caminho de percolação. Para confirmar esta hipótese, mediu-se a condutividade da amostra processada utilizando o perfil de rosca B e os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 36.

O compósito processado no perfil de rosca B apresentou condutividade de  $4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  enquanto que o compósito com a mesma porcentagem de fibras, porém processado no perfil A, apresentou condutividade de  $7 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . Este aumento de duas ordens de grandeza é significativo e pode ser atribuído aos resultados de distribuição de tamanho das fibras mostrado na Figura 35. Como discutido na introdução, para cargas cilíndricas, quanto maior a razão de aspecto menor será a concentração necessária para atingir o limiar de percolação.



**Figura 36** – Condutividade das amostras contendo 95PA-6/5FC-PAni processadas nos dois diferentes perfis de rosca, A e B, e comparação com a matriz polimérica pura, a PA-6.

### 5.3.3. Voltametria cíclica

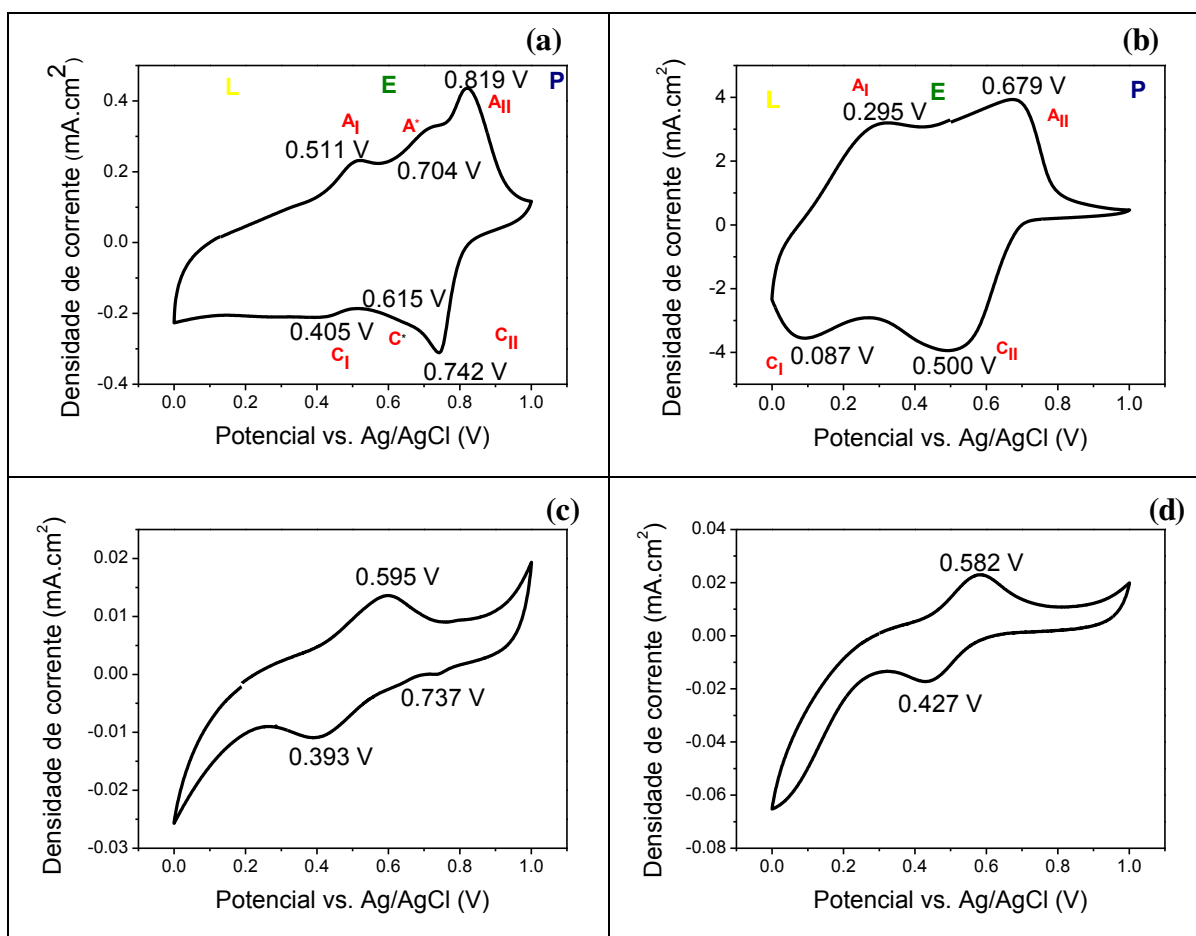
O processo de síntese da polianilina envolve a oxidação do monômero em meio ácido gerando o sal esmeraldina. A primeira constatação de que a conversão da anilina em polianilina ocorreu é a mudança de coloração observada durante a síntese. Com a adição do oxidante, o meio reacional passa de verde escuro para azul escuro. Essa coloração observada durante a síntese é característica da síntese da polianilina em meio ácido [119].

A voltametria cíclica da PAni e dos compósitos foi realizada a fim de verificar a manutenção da eletroatividade da PAni na presença de uma matriz isolante. Além disso, a presença dos pares redox e a reversibilidade dos



processos foram avaliados. Fatores termodinâmicos como deslocamento de picos para maiores valores de potencial seriam indicativos de maior barreira energética para a formação dos estados de oxidação intrínsecos da PANi.

O voltamograma cíclico da polianilina e dos compósitos estão representados na Figura 37. O voltamograma da PANi comercial mostrou algumas diferenças em relação ao voltamograma da PANi sintetizada no laboratório (Figura 37a), tais como: o aparecimento de um pico adicional, deslocamento e alargamento de picos. Estas observações mostram que há diferenças na eletroatividade dos polímeros. A heterogeneidade e a existência de defeitos na cadeia polimérica da PANi afetam a sua eletroatividade pois os processos redox dependem das relaxações da cadeia polimérica e do transporte de cargas pelo material [22].



**Figura 37** - Voltametria cíclica das amostras dissolvidas em ácido fórmico: **a)** PANi dopada com HCl sintetizada quimicamente; **b)** PANi comercial; **c)** 15 FC-PANi(HCl) e **d)** 10 FC-PANi(HCl).

O voltamograma da PAni comercial (Figura 37b) apresenta dois comportamentos redox distintos como pode ser evidenciado na Tabela 14: o primeiro pico ( $E_p$  anódica = 295 mV e  $E_p$  catódica = 87 mV) aparece devido aos processos de oxidação/redução da forma leucoesmeraldina à forma esmeraldina, enquanto que o segundo pico ( $E_p$  anódica = 679 mV e  $E_p$  catódica = 500 mV) ocorre devido à oxidação/redução da forma esmeraldina à pernigranilina. A PAni sintetizada apresentou um pico adicional mostrado na Figura 37a como A\*/C\* entre estes dois pares redox. A presença deste pico adicional está associada aos processos de degradação e reticulação do polímero [120]. Sabe-se que os processos de reticulação e degradação da PAni provocam redução em sua condutividade elétrica [121,122].

Comparando a PAni pura com os compósitos (Figura 37c e d) observa-se que houve um deslocamento do pico 1 anódico para maiores valores de potencial. Os maiores valores de potencial observados nos compósitos indicam que a formação da PAni na forma esmeraldina na presença da matriz isolante, requer mais energia. A ausência do pico 2 no compósito com 10 wt% de FC-PAni indica que houve perda de eletroatividade.

Tassi *et al.* estudaram compósitos de PAni e borracha nitrílica e observaram que houve alargamento dos pares de picos redox e deslocamento dos valores de potencial para maiores valores em relação ao voltamograma da PAni pura, o que corrobora com o comportamento observado neste trabalho. Além disso, a área sob as curvas anódica e catódica foi similar indicando que a carga foi mantida [123].

**Tabela 14** - Dados eletroquímicos da PAni-HCl obtidos em diferentes meios, determinados por voltametria cíclica.

Composição		Picos anódicos (mV)		Picos catódicos (mV)		Q <sup>+</sup> / x10 <sup>-3</sup> (C)	Q <sup>-</sup> / x10 <sup>-3</sup> (C)
FC-	PA-6	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2		
PAni(HCl) *100	0	295	679	87	500	2	-2
**100	0	511	819	405	742	0.2	-0.2
10FC- PAni(HCl)	90	582	-	427	-	7.6x10 <sup>-3</sup>	-8.5x10 <sup>-3</sup>
15FC- PAni(HCl)	85	595	-	393	737	5.8x10 <sup>-3</sup>	-4.8x10 <sup>-3</sup>

\* PAni padrão comercial

\*\* PAni síntese química

O compósito contendo 15 FC-PAni(HCl) apresentou maior carga do que o compósito 10 FC-PAni(HCl) e menor corrente capacitiva. As cargas de oxidação e redução foram muito próximas nos dois compósitos analisados, Tabela 14, indicando concentração similar de sítios de oxidação e redução nas duas amostras.

A partir da análise dos resultados de voltametria cíclica, conclui-se que a PAni sintetizada por via química apresentou o comportamento esperado quanto aos potenciais de redução/oxidação e eletroatividade. Comparando a PAni sintetizada com a PAni comercial, observa-se que a primeira apresentou picos mais bem definidos e estreitos indicando que suas cadeias possuem menos defeitos que dificultariam a ocorrência dos processos redox.

Os compósitos mantiveram o comportamento eletroativo, mesmo na presença da matriz isolante, e a área do voltamograma, que corresponde à carga, se mostrou proporcional à quantidade de PAni nas amostras.

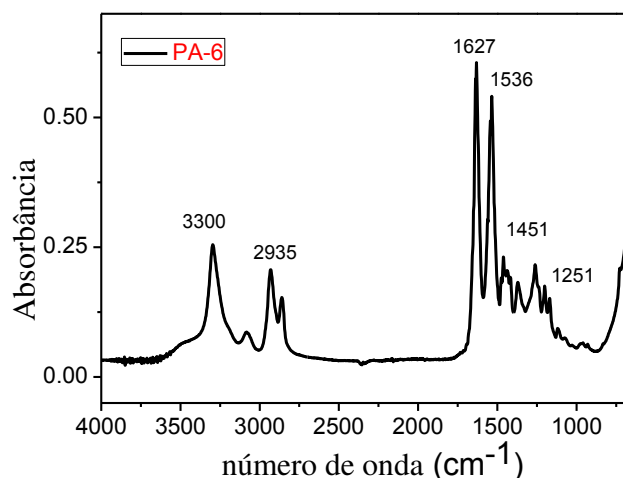
#### 5.3.4. FTIR acoplado à microscopia óptica

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser utilizada para detectar diferenças nas estruturas químicas dos compósitos, como por exemplo

pode indicar o aparecimento de um produto de degradação ou a ocorrência de um processo de reticulação.

Para os compósitos de PA-6/FC-PAni, como foi visto no item 5.1.1, a espectroscopia na região do infravermelho é um indicativo do estado de oxidação da PAni através do cálculo da razão entre as absorções dos anéis quinóides e benzenóides (1540 e 1460 respectivamente), como discutido anteriormente. No entanto, esta informação não pode ser obtida a partir dos espectros das amostras de compósitos, pois a poliamida-6 também apresenta bandas de absorção nestas regiões, Figura 38.

As bandas no IR que caracterizam as poliamidas são atribuídas às ligações peptídicas:  $3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  do grupo NH),  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  do grupo CO de amida primária) e  $1550\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  do grupo NH +  $\nu$  da ligação C-N de amida secundária) [124].



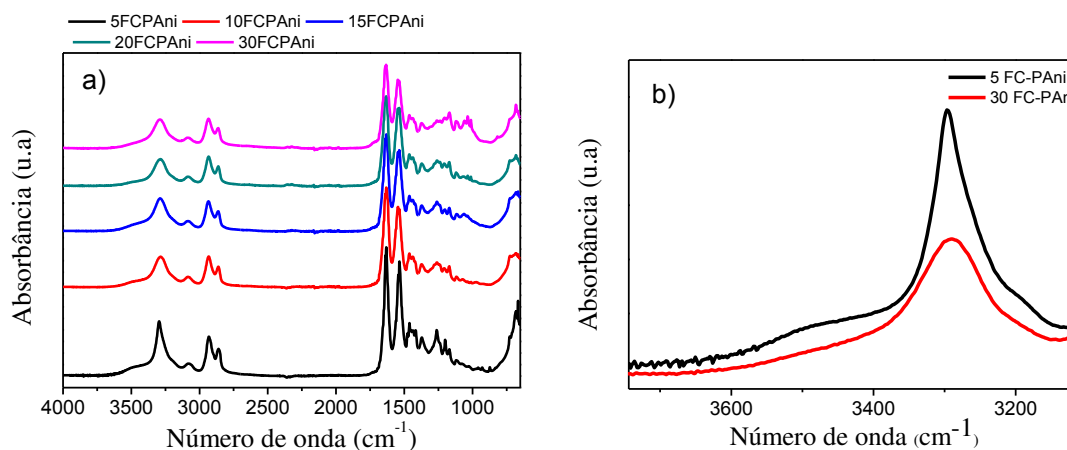
**Figura 38** – Espectro de FTIR da PA-6.

De um modo geral, as bandas da FC-PAni estão encobertas pelas bandas da PA-6 nos espectros de FTIR devido às absorções intensas dos grupos amina e carbonilas presentes na PA-6. No entanto, algumas diferenças foram observadas, uma delas diz respeito à banda de absorção em  $3300\text{ cm}^{-1}$ . A presença de duas bandas na região entre  $3400$  e  $3350\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de aminas primárias ( $\text{-NH}_2$ ) enquanto que a presença de apenas uma banda de média intensidade entre

3140 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  é um indicativo de aminas secundárias ( $-\text{R}_2\text{NH}$ ). No espectro da PA-6 pura observou-se a banda em 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  NH) e o aparecimento de um ombro em aproximadamente 3450  $\text{cm}^{-1}$ . Existem citações na literatura [125] que atribuem a banda em 3450  $\text{cm}^{-1}$  ao  $\nu_{\text{OH}}$  do grupo  $-\text{COOH}$  que é um dos produtos da hidrólise da PA-6 à altas temperaturas. A banda em 3450  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída também à presença do estiramento do grupo NH livre, devido ao deslocamento no equilíbrio de ligação de hidrogênio, característico de amidas [126].

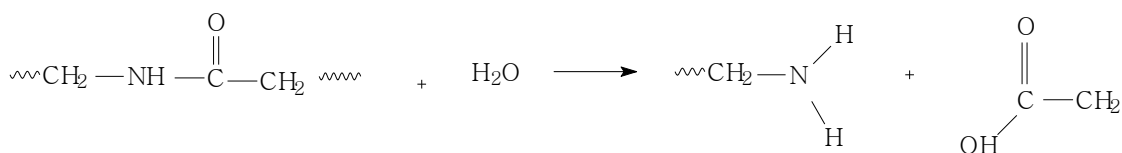
Analisando os espectros dos compósitos contendo 5, 10, 15, 20 e 30 wt% de FC-PAni, (Figura 39a) observa-se que, com o aumento da concentração, ocorrem mudanças no espectro, principalmente na região característica das aminas.

Na amostra com 5 wt% de FC-PAni podemos observar uma banda estreita e bem definida em 3300  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 3450  $\text{cm}^{-1}$ . Com o aumento da concentração de FC-PAni, até 30 wt%, observa-se a diminuição da intensidade de absorção do pico em  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  e o alargamento da banda em 3450  $\text{cm}^{-1}$  até o ponto em que se observa apenas uma banda larga nesta região, fato este evidente no espectro da amostra contendo 30 wt% de fibras (Figura 39 b).



**Figura 39 – a)** Espectros na região do infravermelho dos compósitos 5FC-PAni, 10FC-PAni, 15FC-PAni, 20FC-PAni e 30 FC-PAni e **b)** zoom dos espectros das amostras contendo 5 e 30 wt% de fibras na região entre 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$ .

A amostra contendo PA-6 reforçada com 5 wt% de FC-PAni, por apresentar dois picos mais definidos na região das aminas (3300 e 3450  $\text{cm}^{-1}$ ), espera-se que possua aminas primárias provenientes da hidrólise da PA-6. As aminas primárias terminais da PA-6 interagem mais fortemente por ligações de hidrogênio com os grupos carbonila da lignina do que as aminas secundárias da PA-6 não hidrolisada.



**Figura 40** – Esquema da reação de hidrólise da poliamida-6 [43].

### 5.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As proporções de imina, amina e nitrogênios positivamente carregados ( $\text{N}^+$ ) podem ser determinadas quantitativamente utilizando a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X através da deconvolução do pico correspondente ao N 1s da PAni em 398,2; 399,4 e 401,5 eV respectivamente (Figura 41 a-b). As espécies  $\text{N}^+$  segundo Li *et al.* são formadas a partir da oxidação parcial da superfície ou de átomos de oxigênio fracamente complexados [127].

Rodrigues *et al.* [87] prepararam compósitos de PAni e lignina (36 wt%) por *casting* e analisaram a interação química entre a PAni e a lignina por XPS. Os autores obtiveram porcentagens de  $\text{N}_{\text{imina}}$ ,  $\text{N}_{\text{amina}}$  e  $\text{N}^+$  de 57, 35 e 8 %, respectivamente. A diminuição na porcentagem relativa de  $\text{N}_{\text{amina}}$  e aumento na porcentagem de  $\text{N}^+$  pode ser um indicativo de que a lignina interage com a PAni pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amínicos da PAni e os grupos carboxílicos presentes na lignina (provenientes de ácidos carboxílicos, aldeídos, etc). No espectro de XPS da PAni as porcentagens encontradas

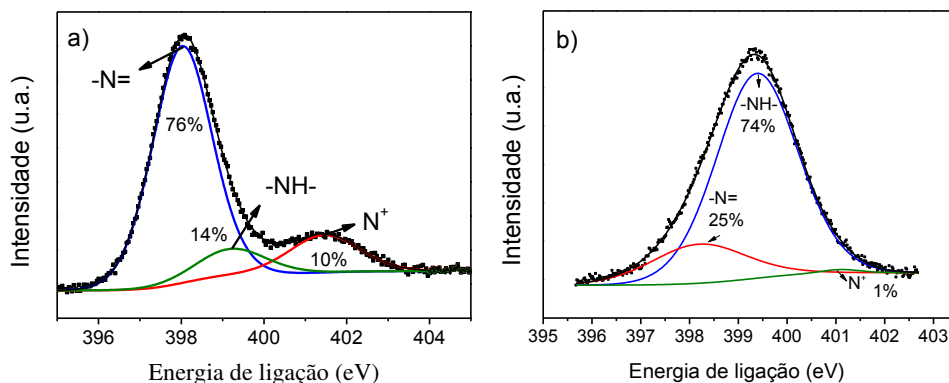
relativas à cada tipo de nitrogênio foram: imina 76%, amina 14% e  $N^+$  10%, Figura 41 a.

O pico de nitrogênio 1s obtido do espectro de XPS para a PANi na forma de base esmeraldina pode ser deconvoluído em duas curvas gaussianas de mesmo tamanho e com energias de ligação de  $399,4 \pm 0,1$  e  $398,2 \pm 0,1$  eV correspondentes aos grupos amínicos e imínicos, respectivamente. A PANi em sua forma totalmente reduzida (forma leucoesmeraldina) apresentaria apenas um único pico referente ao nitrogênio 1s (amina), com energia de ligação à aproximadamente 399,4 eV. Entretanto, ao dopar a PANi base esmeraldina com ácidos protônicos, ocorrerá a redução do pico referente à componente amina e, simultaneamente, o aparecimento de um ombro na região de mais alta energia de ligação, acima de 400 eV, referente aos átomos de nitrogênio positivamente carregados presentes na polianilina ( $N^+$ ).

A alta porcentagem de grupamentos imínicos presentes na PANi (76%) indica que ela se apresentou um pouco mais oxidada do que os 50% da base esmeraldina.

No compósito 95PA-6/15FC-PANi (Figura 41b) observou-se uma inversão nas porcentagens de grupos amina e imina (74 e 25 %, respectivamente). A alta porcentagem de grupamentos amina presentes no espectro dos compósitos se deve à contribuição da PA-6, que também possui grupos amina. Deve-se considerar que a análise de XPS é uma técnica de análise de superfície e que no compósito processado por extrusão e moldado por injeção, a PA-6 encontra-se majoritariamente presente na superfície e há poucas fibras modificadas dispersas nesta região.

Um aspecto que diferencia claramente a PANi isolada da PANi nos compósitos é que a primeira apresentou dois picos distintos e bem definidos, sendo o de maior energia referente às espécies positivamente carregadas (polarons), e o de menor energia, a convolução dos outros dois picos, referentes aos grupos amina e imina.



**Figura 41** - Espectro de XPS referente ao pico do nitrogênio 1s onde a) PANi, b)95PA-6/5FC-PAni.

### 5.3.6. *Propriedades Mecânicas*

#### 5.3.6.1. Ensaio de tração

Em um ensaio mecânico, ocorre a aplicação de tensão de maneira uniforme ao longo do material. No caso de uma matriz polimérica, onde há outra fase dispersa, essa segunda fase também estará sujeita à tensão aplicada. No caso de fibras, que possuem um alto módulo de elasticidade, o resultado final dessa mistura será um compósito com propriedades mecânicas superiores às da matriz, principalmente no que diz respeito ao módulo de elasticidade e a resistência ao escoamento ou ruptura [93].

A fibra de curauá é capaz de reforçar termoplásticos, como já foi demonstrado em outros trabalhos [5,42,128]. A adição de 5 wt % de FC-PAni aumentou em 55 % a resistência à tração da PA-6 enquanto que a FC não modificada aumentou em 40 % (Figura 42a).

A porcentagem de deformação na ruptura do compósito contendo 5 wt% de FC-PAni foi de 260 % (Figura 42b), valor muito superior à deformação do compósito com a mesma formulação porém sem a PAni (22 %), o que mostra que a PAni aumenta a tenacidade do compósito nesta proporção. O aumento da resistência mecânica do compósito com 5 e 10 wt% de FC-PAni é causado pela



boa adesão interfacial entre os componentes devido à hidrofiliabilidade da poliamida-6, fibra de curauá e polianilina [29].

A formulação contendo 15 wt% de fibras mostrou comportamento oposto ao verificado nas amostras com 5 e 10 %. Os compósitos sem a PAni mostraram maior aumento na resistência à tração na força máxima (30 e 64 % de aumento com e sem PAni, respectivamente). A porcentagem de deformação na ruptura foi semelhante, considerando os desvios-padrão (2 e 5 % com e sem PAni, respectivamente). Este comportamento pode ser reflexo do excesso de PAni nas amostras com 15 wt% de FC-PAni, o que levaria à fragilização dos compósitos, desde que esta não estaria mais restrita somente à interface fibra-matriz, podendo estar aglomerada em outras regiões do compósito gerando pontos de tensão ao longo do material.

A partir de 20 wt% de fibras, ocorre uma perda de resistência à tração em ambos os compósitos, com e sem PAni, corroborando com a hipótese de que o excesso de carga levaria à aglomeração das fibras e resultaria em perda de propriedades mecânicas. Com 30 wt% de FC-PAni houve uma redução de 22% na resistência à tração em relação à matriz PA-6, perda muito maior do que no compósito reforçado com 30 wt% de fibra não tratada com PAni. Outro fator que está contribuindo para a queda de propriedades nos compósitos reforçados com teores maiores que 15 wt% de FC-PAni é a redução de tamanho das fibras, ocasionado pelo cisalhamento imposto durante a etapa de extrusão, pois uma menor razão de aspecto da carga diminui a eficácia da transferência de tensão matriz-fibra [128].

O módulo de elasticidade mostrou o maior aumento com 30 wt % de fibra de curauá sem tratamento, (Figura 42c). Segundo a lei das misturas, o módulo de Young em materiais reforçados por cargas fibrosas, aumenta linearmente com a quantidade de fibras adicionada [129]. O tratamento teórico mais frequentemente utilizado para prever tais propriedades é a chamada “Regra de Mistura”, onde numa primeira aproximação o módulo longitudinal e a resistência à tração do compósito na direção paralela às fibras são calculados pelas equações 3 e 4, onde  $E_c$ ,  $E_f$  e  $E_m$  são respectivamente os módulos do compósito, da fibra e da

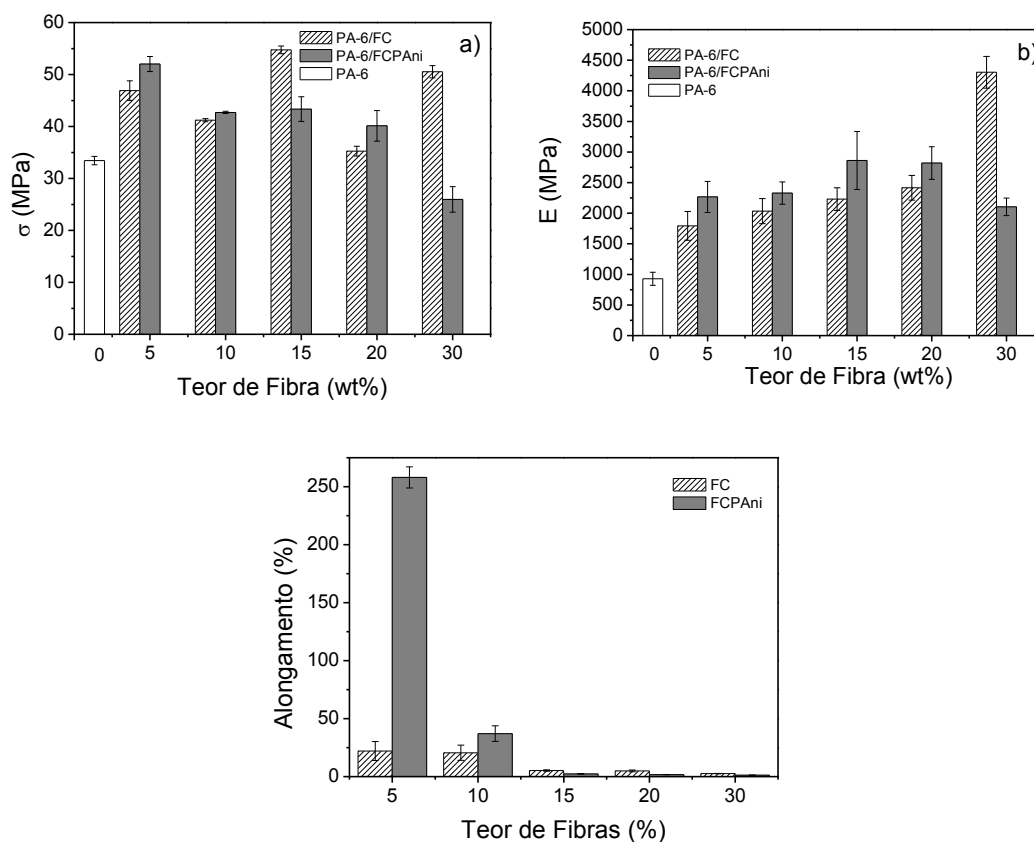
matriz polimérica;  $\sigma_f$  e  $\sigma_c$  são as resistências à tração do compósito e da fibra;  $\sigma_m'$  é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra e  $V_f$  é a fração em volume da fibra.

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (3)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m' \cdot (1 - V_f) \quad (4)$$

As equações 3 e 4 são válidas para fibras longas, todas alinhadas em uma única direção e ensaiadas na direção do alinhamento. Na prática, sabe-se que esta situação não ocorre, pois nem todas as fibras estarão alinhadas ou serão solicitadas na direção de sua orientação, portanto desvios em relação a esta equação podem ocorrer, como o comportamento não linear observado nos resultados de módulo de Young dos compósitos com FC-PAni.

Outro fator que pode influenciar o módulo de Young é a dispersão da carga. Como foi verificado pelas imagens de microscopia óptica, a dispersão foi mais uniforme na presença da PAni. Isto proporcionou nas amostras de 5 a 20 wt% de FC-PAni melhor desempenho frente aos compósitos reforçados com FC.



**Figura 42** – Comparação dos resultados dos ensaios mecânicos de tração da matriz (PA-6) e dos compósitos variando os teores de fibra, pura e recoberta com PAni, de 5 a 30 wt% onde: a) resistência à tração na força máxima ( $\sigma$ ), b) módulo de Young (E) e c) porcentagem de deformação na ruptura. Os resultados são uma média de 10 corpos de prova.

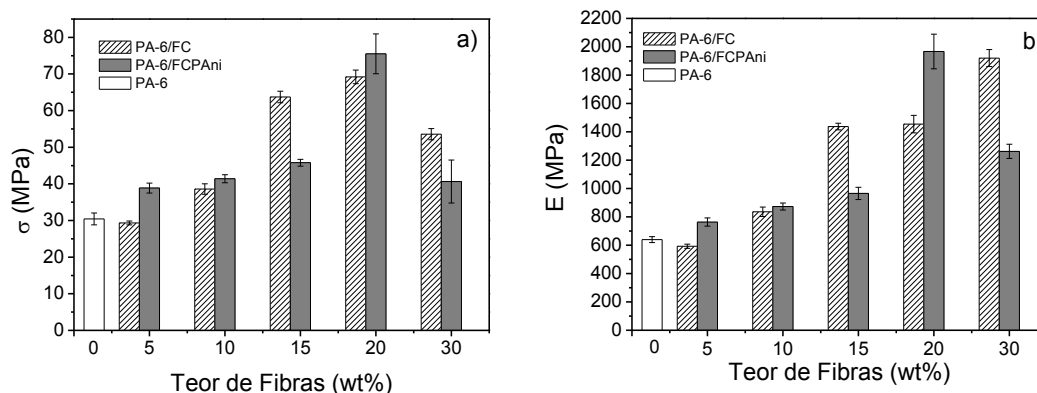
### 5.3.6.2. Ensaio de Flexão

A flexão é o esforço que se caracteriza por induzir tensões de compressão em uma seção transversal da peça e tensões de tração na parte restante [93].

Nos ensaios de flexão, as amostras com 5, 10 e 20 wt% de FC-PAni apresentaram resistência à flexão e módulo de elasticidade sob flexão, superiores aos compósitos com o mesmo percentual de fibras não modificadas. Como foi observado nos resultados de ensaio de tração, as amostras com 15 e 30 wt% de FC-PAni apresentaram propriedades mecânicas inferiores às do respectivo compósito com fibra não tratada. Acredita-se que tais amostras tenham sofrido degradação durante o processamento, ocasionando a hidrólise da PA-6 e redução

da massa molar do polímero. A redução da massa molar geralmente causa uma queda das propriedades mecânicas [93].

O compósito que apresentou melhor desempenho frente aos ensaios mecânicos de flexão foi 20 wt% de FC-PAni (150 % de aumento na resistência à flexão na força máxima e 200 % de aumento no módulo de elasticidade em relação à matriz não reforçada), Figura 43. O maior incremento nas propriedades mecânicas de flexão pode estar ocorrendo devido à orientação das cadeias poliméricas da matriz durante o ensaio, ocasionando um aumento do grau de cristalinidade do polímero e aumento de resistência mecânica [93].

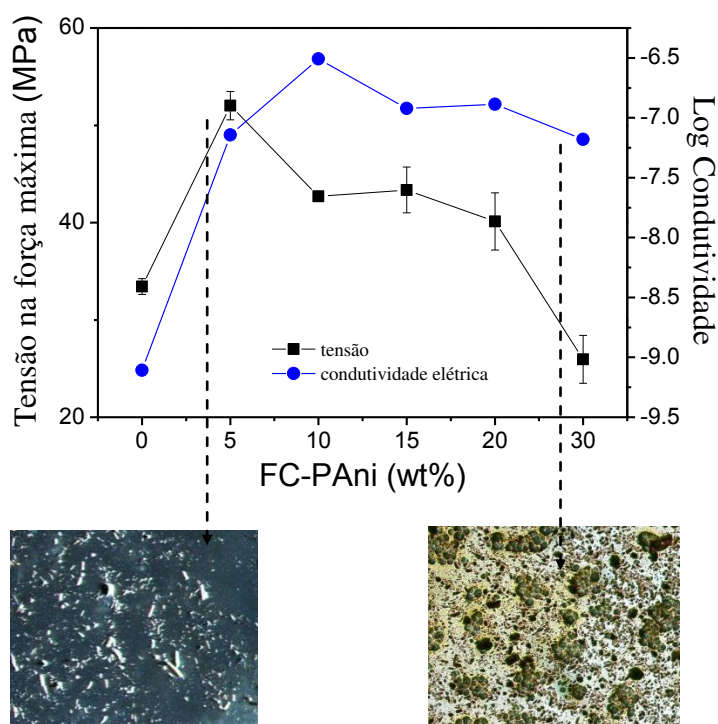


**Figura 43** – Comparação dos resultados dos ensaios mecânicos de flexão da matriz (PA-6) e dos compósitos variando os teores de fibra, pura e recoberta com PAni, de 5 a 30 wt% onde: a) resistência à flexão na força máxima ( $\sigma$ ), b) módulo de elasticidade (E).

### 5.3.6.3. Propriedades elétricas x Propriedades Mecânicas

Como foi observado no item 5.1.3, as fibras recobertas com polianilina apresentaram condutividade até 9 ordens de grandeza maiores do que a fibra não modificada e o limiar de percolação foi obtido com 1 wt% de PAni [29]. Já os resultados de propriedades mecânicas de tração e flexão mostraram que o aumento no teor de PAni acima de um certo limite leva à fragilização do compósito [79]. De tal maneira, supõe-se que deve haver um equilíbrio entre as propriedades mecânicas e elétricas, ou seja, deverá haver uma concentração de PAni onde haja ganho em propriedades elétricas sem prejuízo das propriedades mecânicas do material.

A fim de se determinar o teor de PANi que leva ao equilíbrio entre tais propriedades, foi feita uma comparação entre as propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos processados utilizando o perfil de rosca A (mais cisalhante), utilizando os valores de condutividade elétrica e resistência à tração na força máxima, Figura 44. Foi observado que, a partir de 5 wt% de FC-PAni a resistência à tração do compósito é reduzida significativamente, como foi verificado no item anterior. A condutividade elétrica dos compósitos alcançou um patamar com 10 wt% de PANi. Analisando a Figura 44, observa-se que, apenas a amostra com 5 wt% de FC-PAni mostrou aumento tanto nas propriedades elétricas como nas propriedades mecânicas.



**Figura 44.** Resultados de condutividade e tensão na força máxima dos compósitos em função do teor de fibra (5 a 30 wt%).

O processo de extrusão empregado na produção dos compósitos estudados neste trabalho (extrusora dupla-rosca co-rotante e interpenetrante) é o processo mais adequado para produção de misturas (blendas e compósitos) e perfis com elevados índices de produtividade. A desvantagem principal deste tipo

de processo é a dificuldade de controle das taxas de cisalhamento geradas pela combinação entre temperatura e rotação das roscas [130]. Neste tipo de equipamento, tem-se a possibilidade de adicionarmos à configuração das roscas, mais ou menos elementos de mistura ou de malaxagem, permitindo assim um maior controle das taxas de cisalhamento que são geradas durante o processo. Quanto mais elementos de malaxagem, maior será a taxa de cisalhamento gerada, e conseqüentemente, melhor será a capacidade de mistura do equipamento.

Maiores valores de condutividade foram obtidos para a amostra com 5 wt% de FC-PAni impondo menor cisalhamento durante o processamento, com o perfil B da rosca, mostrado na Figura 9. A alteração do desenho da rosca para um perfil com menos elementos de mistura, ocasionou menor quebra das fibras, como foi verificado pelas medidas de distribuição de comprimento das fibras, e aumentou a condutividade de  $8 \times 10^{-8}$  para  $4,0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ , ou seja, duas ordens de grandeza. Por outro lado, as propriedades mecânicas dos compósitos também são modificadas quando altera-se o desenho da rosca, pois os elementos de mistura são os responsáveis pela homogeneização da mistura.

A comparação entre as propriedades mecânicas dos compósitos com 5 wt% de FC-PAni processados nos perfis A e B pode ser feita analisando os resultados dos ensaios de tração e flexão, Tabela 15. Neste ponto temos que considerar dois efeitos: o efeito do perfil de rosca nas propriedades mecânicas dos compósitos, comparando o perfil A com o perfil B, e o efeito da PAni nos compósitos com os diferentes perfis, comparando a amostra com e sem PAni nos dois perfis.

Comparando-se os dois perfis, vemos dois comportamentos distintos: no ensaio de tração, as amostras processadas no perfil A tiveram melhores resultados, já no ensaio de flexão, as amostras processadas no perfil B apresentaram melhores resultados. No ensaio mecânico de tração, o grau de mistura exerce maior influência sobre os resultados de tensão e módulo, pois estes valores estão diretamente relacionados com a dispersão homogênea das fibras na matriz e com a adesão interfacial. Já no ensaio de flexão em três pontos

a presença ou não de anisotropia é o fator determinante e está relacionada ao tamanho das fibras pois fibras curtas tendem a ser mais anisotrópicas do que fibras longas [131].

O compósito com 5 wt% de FC-PAni, processado no perfil A, apresentou maiores valores de tensão, alongamento e módulo do que o compósito com 5 wt% de FC. Para o perfil B, o comportamento observado foi o oposto, o compósito processado com 5 wt% de FC, foi melhor reforçado do que o compósito com 5 wt% de FC-PAni. A razão para este resultado experimental é que a fibra recoberta com PAni só é capaz de ter boa interação química com a matriz polimérica, se processada em um perfil de rosca que permita um bom grau de mistura entre as fases e que não provoque a aglomeração da carga. O perfil A por ser mais cisalhante do que o perfil B proporcionou melhor grau de mistura entre a FC-PAni e a matriz e, conseqüentemente, elevou as propriedades mecânicas. O perfil de rosca menos cisalhante provavelmente não foi capaz de dispersar adequadamente a FC-PAni na matriz e essa foi a causa da queda de propriedades mecânicas do compósito reforçado com FC-PAni em relação ao compósito reforçado com a FC pura. Neste caso deve-se considerar que a aglomeração da FC-PAni é mais prejudicial às propriedades mecânicas do que a aglomeração da FC devido ao caráter “frágil” da própria PAni.

**Tabela 15** – Comparação entre as propriedades mecânicas de tração e flexão do compósito com 5 wt% de fibra e 5 wt% de fibra-PAni nos dois perfis de rosca utilizados, A e B.

Perfil	Amostra (wt%)	Tração			Flexão	
		Tensão (MPa)	Módulo (MPa)	Alongamento (%)	Tensão (MPa)	Módulo (MPa)
A	5FC	46,9±1,9	1794±236	22,1±8,2	29,3±0,5	592,9±14,9
B	5FC	41,3±8,3	1367±296	3,4±1,1	70,9±2,7	1678±90,7
A	5FC-PAni	52,0±1,5	2266±253	258±9	38,9±1,4	763±29
B	5FC-PAni	28,2±2,5	1360±94,7	2,3±0,2	56,1±4,5	1522±118

Considerando os resultados obtidos de propriedades elétricas e mecânicas, conclui-se que tais compósitos reforçados com a fibra condutora devem ser

processados em condições adequadas e que estejam de acordo com a aplicação à qual o material processado será destinado. Resumindo, se o desejado é obter compósitos onde as propriedades elétricas são as mais importantes, deve-se projetar um perfil de rosca menos cisalhante, com menos elementos de mistura a fim de manter a razão de aspecto das fibras numa faixa razoável para que o material alcance o limiar de percolação com uma quantidade mínima de fibras. Por outro lado, se o desejado é obter compósitos onde as propriedades mecânicas também são importantes, deve-se projetar um perfil de rosca com a quantidade e o tipo de elementos de mistura necessários a fim de proporcionar uma dispersão homogênea das fibras na matriz polimérica. Se as duas propriedades são importantes, o desenho da rosca deve ser projetado visando o equilíbrio entre as duas propriedades: elétrica e mecânica, ou seja, deve haver uma condição ótima em que haja um balanço entre ganho de condutividade elétrica e manutenção das propriedades mecânicas.

### 5.3.7. *Propriedades reológicas e morfologia*

#### 5.3.7.1. Índice de fluidez dos compósitos (MFI)

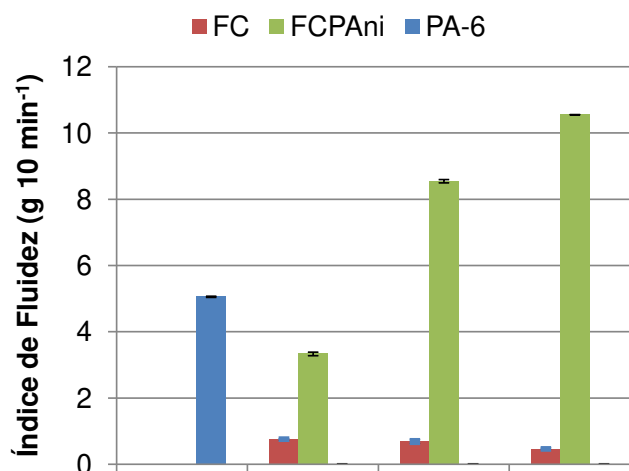
As propriedades reológicas dos polímeros influenciam as suas propriedades mecânicas, a morfologia e, principalmente, a processabilidade destes materiais. Na Figura 45 observa-se que a presença da PANi aumenta consideravelmente o índice de fluidez dos compósitos, o que corrobora com a boa processabilidade observada durante a extrusão e injeção destas formulações. Os nitrogênios amínicos da PANi possuem uma boa interação (ácido-base de Lewis) com os grupos carboxílicos terminais da PA-6, que são gerados pela hidrólise da mesma durante a extrusão [43]. Esta boa interação entre o termoplástico e o polímero condutor, faz com que a PANi se localize na interface da PA-6/fibra atuando como um agente modificador de fluxo.

Avlyanov *et al.* [132] fizeram um estudo sobre o comportamento da viscosidade da PANi dopada com ácido *d-l* cânfor-sulfônico variando a composição



da solução clorofórmio/m-cresol onde esta foi sintetizada. Os autores verificaram que as interações polímero-solvente causam mudanças conformacionais na cadeia polimérica. Geralmente, quanto melhor a interação polímero-solvente à uma dada temperatura e concentração, maior será a viscosidade reduzida. Uma boa interação entre as fases normalmente faz com que a cadeia passe da forma enovelada para a forma estendida, acompanhada de um aumento no volume hidrodinâmico do polímero e aumento da viscosidade da solução.

No caso dos compósitos processados por extrusão, a PA-6 que possui grupos polares, interage bem com a PANi e com seu dopante, o que poderia facilitar o desenovelamento das cadeias da PANi, aumentando a sua fluidez e possibilitando maior fluidez ao compósito. Além disso, foi verificado nos espectros de FTIR que a PANi viabiliza a degradação da PA-6 por hidrólise e a redução de massa molar decorrente se reflete em aumento no MFI.

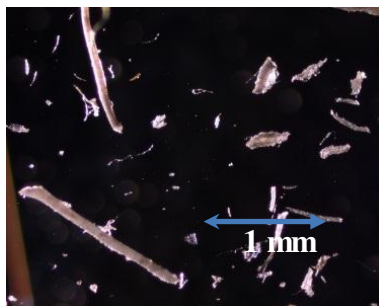


**Figura 45.** Valores médios do índice de fluidez dos compósitos de PA-6 reforçados com FC ou FCPAni.

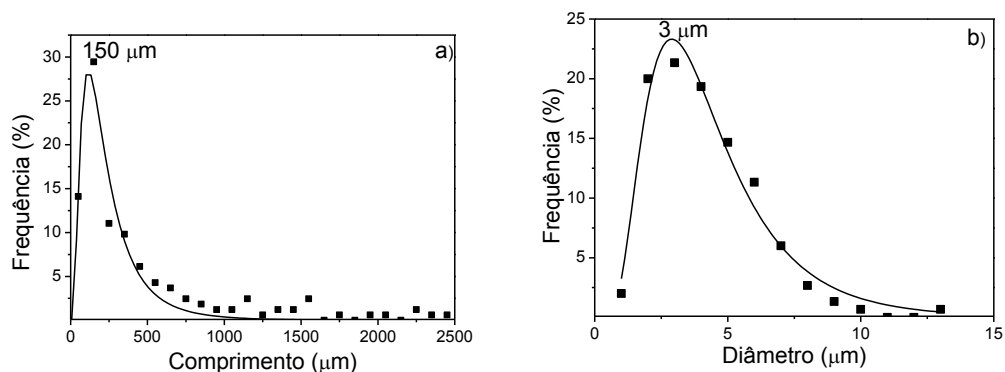
### 5.3.7.2. Distribuição de tamanho das fibras

A distribuição de comprimento e de diâmetros das microfibrilas após a extração com acetona se encontram nas Figura 47a e 44b. Os valores médios encontrados foram 150  $\mu\text{m}$  para o comprimento e 3  $\mu\text{m}$  para o diâmetro, o que proporciona uma razão de aspecto de 50. A fibrilação deve ser feita antes das etapas de extrusão e injeção para que o recobrimento com a PANi não seja restrito

apenas a superfície do feixe de fibrilas, pois o cisalhamento gerado nas etapas de processo provoca a fibrilação do feixe e, caso não tenha ocorrido a fibrilação préviamente, apenas as fibrilas da superfície permaneceriam recobertas com a polianilina.



**Figura 46** - Imagem das fibras de curauá obtida em microscópio óptico e utilizada para medida de comprimento e diâmetro após as etapas de moagem e extração com acetona.



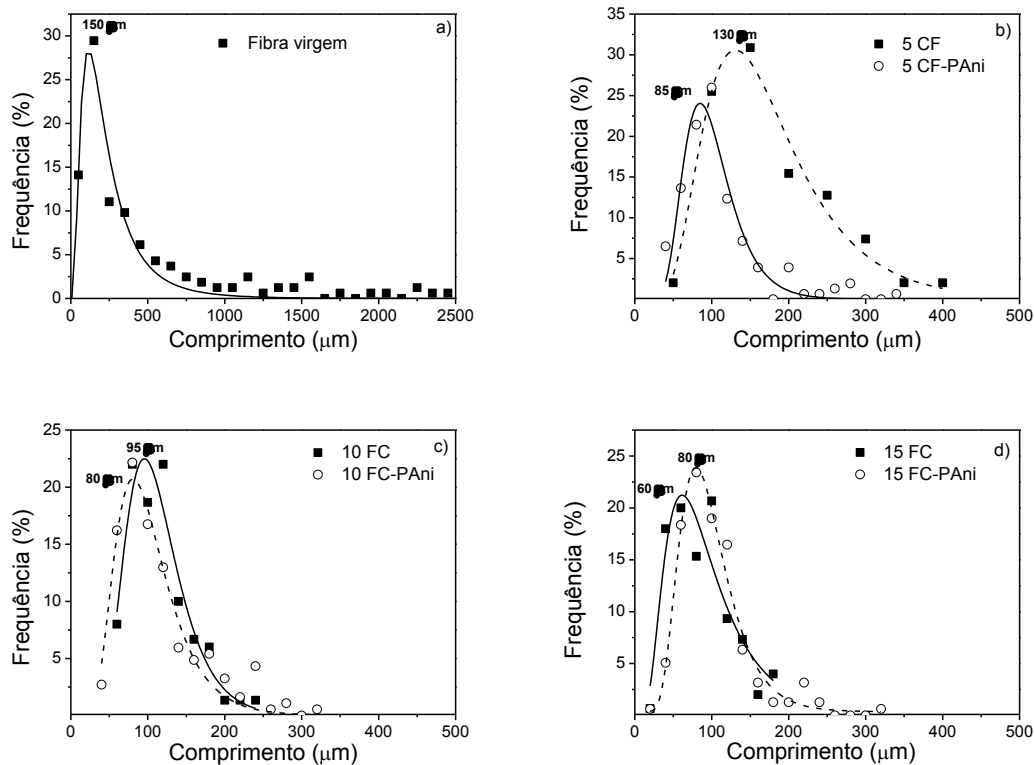
**Figura 47** - Distribuição de tamanho das fibras não processadas após moagem e extração com acetona sendo a) comprimento, b) diâmetro.

O recobrimento da fibra de curauá com polianilina altera a processabilidade do compósito com a matriz PA-6, como pôde ser evidenciado pelas medidas de índice de fluidez. Com a presença da PANi espera-se que as forças de cisalhamento geradas sejam distintas das forças que atuam no processamento com fibra não modificada. Diferentes distribuições de tamanho de fibras foram obtidas para as formulações contendo de 5 a 15 wt% de FC e FC-PAni, Figura 48. A fibra de curauá, em sua forma bruta, apresenta um comprimento médio de 150  $\mu\text{m}$ , Figura 48 a. Após o processamento por extrusão, este valor cai de acordo

com a porcentagem de fibras adicionada, pois esta irá influenciar diretamente na taxa de cisalhamento gerada [128].

Turcovich et al. [133] estudaram como as fibras de vidro se comportam frente ao cisalhamento. Segundo estes autores, três fatores influenciam a quebra das fibras: interações fibra-fibra, interações fibra-superfície do equipamento e interações entre a fibra e a matriz polimérica. Os dois primeiros fatores contribuem menos intensamente para o fenômeno da quebra das fibras do que o terceiro fator. As interações fibra-matriz estão relacionadas com a reologia da matriz polimérica e com a adesão na região de interface. As forças de cisalhamento geradas durante o processamento são transferidas da matriz para as fibras e causam a sua ruptura quando esta tensão é maior do que a resistência da própria fibra [134].

No compósito reforçado com 5 wt% de fibras, a presença da PANi causou uma redução no tamanho médio das fibras de 130  $\mu\text{m}$  para 85  $\mu\text{m}$ , Figura 48 b. Esta diminuição de tamanho pode ser atribuída à interação química existente entre a PANi, que se encontra na superfície das fibras, e a matriz PA-6, pois esta maior interação gera uma maior capacidade de transferência das tensões de cisalhamento da matriz para as fibras, ocasionando a sua ruptura. Para os compósitos com 10 e 15 wt% de fibras, Figura 48 c e d, respectivamente, houve redução de tamanho em menor escala, de 95  $\mu\text{m}$  para 80  $\mu\text{m}$  e de 80 para 60  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os dados apresentados mostram que a interação fibra-matriz ocorre de maneira mais pronunciada no compósito com 5 wt% de fibras, e que, acima deste teor, as interações fibra-fibra podem começar a competir com as interações fibra-matriz.



**Figura 48** – Distribuição de tamanho das fibras comparando: (a) fibras sem tratamento e não processada; (b) fibras nos compósitos com 5 wt%, (c) fibras nos compósitos com 10 wt% e (d) fibras nos compósitos com 15 wt%, tratadas e não tratadas com PAni.

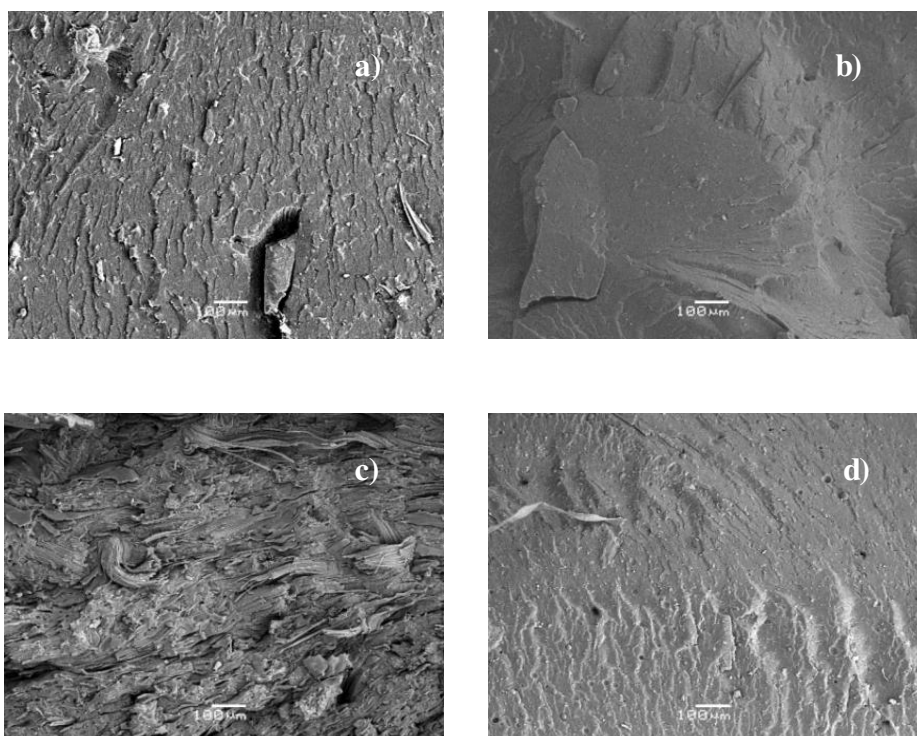
### 5.3.7.3. Morfologia dos Compósitos (MEV)

As propriedades morfológicas dos compósitos de PA-6 reforçados com FC ou FC-PAni estão relacionadas com as propriedades reológicas mostradas anteriormente.

A Figura 49 mostra as micrografias da fratura dos compósitos com FC e FC-PAni. A morfologia da fratura dos compósitos reforçados com FC exibiu um aspecto rugoso com muitas fibras na superfície enquanto que a morfologia da fratura dos compósitos reforçados com FC-PAni apresentou um aspecto regular e uniforme. Nos compósitos com 5 wt% de fibras a mudança na morfologia ficou mais evidente; nota-se claramente a presença de imperfeições na superfície do compósito 5FC (Figura 49a) enquanto que na superfície do compósito 5FC-PAni

praticamente não se nota a presença das fibras e a superfície se assemelha à da matriz pura (Figura 49b).

Na micrografia da fratura do compósito 30FC (Figura 49c) nota-se a presença de uma grande quantidade de fibras formando aglomerados, o que certamente levou à queda nas propriedades mecânicas observadas anteriormente. Na micrografia da amostra 30FC-PAni a mudança no padrão de morfologia com a adição de PAni foi evidente, o que corrobora com a alta taxa de cisalhamento que foi gerada no processamento dessa amostra. Analisando a micrografia (Figura 49d) observa-se que houve quebra das fibras e melhora na dispersão. A diminuição no tamanho das fibras levou à queda em propriedades elétricas, observada nos resultados mostrados anteriormente.

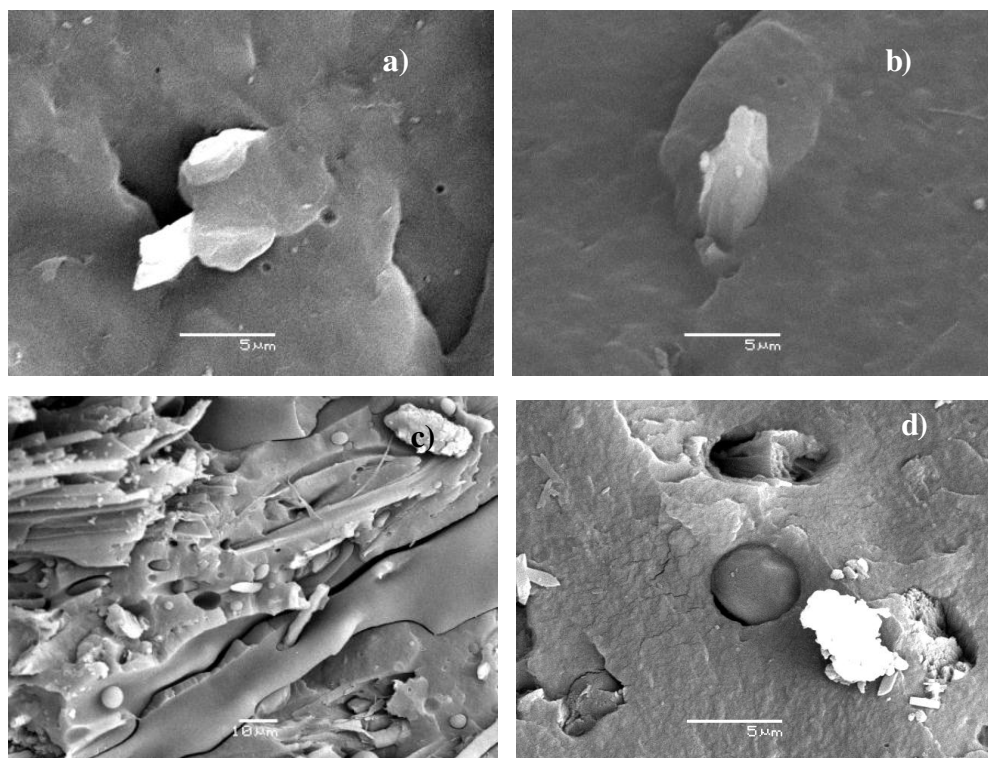


**Figura 49** – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos: a) 5FC, b) 5FC-PAni, c)30FC e d) 30FC-PAni. A barra de escala corresponde à 100  $\mu\text{m}$ .

As imagens da Figura 50 mostram a interface entre a fibra e a matriz nos compósitos 5FC (Figura 50a), 5FC-PAni (Figura 50b), 30FC (Figura 50c) e 30FC-PAni (Figura 50d). Nestas imagens pode-se observar que o compósito com a PAni

mostra uma completa molhabilidade entre as fibras e a matriz, além da ausência de buracos na superfície. As micrografias do compósito reforçado com as fibras não modificadas mostra uma superfície irregular e com menor adesão interfacial.

Nas imagens obtidas por MEV da amostra 30FC, Figura 50c, não foi observado o mesmo comportamento. Nesta amostra ocorreu pouca fibrilação, provavelmente devido à aglomeração das fibras ter dificultado a transferência de energia mecânica específica (*SME – specific mechanical energy*) das roscas para as fibras [128]. Diferentemente do compósito 30FC, o compósito 30FC-PAni apresentou boa adesão interfacial, Figura 50d, pois as fibras permaneceram bem aderidas à matriz após a criofratura. Reações tipo cisão de cadeia provocadas pelo dopante da PAni à altas temperaturas tornam os grupos carboxílicos terminais da PA-6 disponíveis para interagir quimicamente com os nitrogênios amínicos da PAni.



**Figura 50** – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos: a) 5FC, b) 5FC-PAni, c) 30FC, d) 30FC-PAni.

As micrografias mostraram que ocorrem mudanças na morfologia dos compósitos com a adição de PANi às fibras. Isto ocorre pois a presença da polianilina durante o processamento termo-mecânico altera as propriedades reológicas da matriz. Durante o processamento, diferentes forças de cisalhamento atuam sobre o fundido e as propriedades morfológicas do material extrudado vão depender da maneira como estas forças são distribuídas ao longo da matriz polimérica. A PANi, em sua forma estendida, favorece o escoamento das cadeias da matriz PA-6, e faz com que maior tensão de cisalhamento seja transferida às fibras, o que produziu uma redução no tamanho das fibras contendo a PANi.

## Capítulo VI

### 6. Conclusões

A preparação de biocompósitos de poliamida-6 reforçados com fibras vegetais modificadas com polianilina pode ser uma alternativa para a obtenção de materiais com propriedades mecânicas de reforço e condutividade elétrica na faixa dos materiais antiestáticos, desde que o teor e as condições de processamento sejam apropriados.

A preparação da polianilina em escala piloto gera como efluentes uma solução ácida, que pode ser neutralizada, e resíduos de anilina, que podem ser tratados com carvão ativado [135]. O processamento termo-mecânico não gerou resíduos pois este não faz uso de solventes.

O teor de polianilina sobre as fibras que otimizou as propriedades elétricas e mecânicas do compósito com matriz poliamida-6, foi de 12 wt%. O recobrimento das fibras com teores de polianilina maiores do que 12 wt% causou prejuízo na estabilidade térmica dos compósitos o que inviabilizou o processamento termo-mecânico com quantidades superiores de PAni.

As propriedades de reforço da matriz polimérica foram atingidas com as fibras sem recobrimento e, com a adição de PAni, houve uma melhora adicional nas propriedades de resistência à tração e módulo elástico. Este comportamento foi atribuído ao fato da PAni possuir grupos amina e imina em sua estrutura que podem interagir por ligação de hidrogênio com os grupos hidroxila e carbonila presentes na celulose e lignina das fibras vegetais. Isto foi confirmado pela espectroscopia de infravermelho pelo deslocamento das bandas características dos grupos amina e carbonila para regiões de menores comprimento de onda.

A etapa de processamento foi avaliada como fundamental nas propriedades que se busca atingir com o material. As principais variáveis que mostraram ter influência são: equipamento utilizado (extrusora, misturador interno), equipamento de moldagem (injetora, moldagem por transferência), tipo de rosca (co ou contra-



rotante), razão l/d da rosca, temperatura de processo e desenho da rosca (quantidade de elementos de mistura ou malaxagem presentes na rosca).

Dos dois perfis testados, o perfil mais cisalhante causou uma maior redução no comprimento médio das fibras. A baixa razão de aspecto dificultou a formação do caminho de percolação e proporcionou menor condutividade elétrica. Por outro lado, as propriedades mecânicas de tração foram melhores nos compósitos preparados utilizando o perfil mais cisalhante, pois este perfil é mais eficiente em promover adequado grau de mistura fibra-matriz. As propriedades mecânicas de flexão apresentaram uma resposta melhor com o perfil menos cisalhante, pois, as fibras mais longas conseguem transferir tensão para matriz mais eficientemente do que as fibras curtas.

A morfologia dos compósitos reforçados com FC-PAni mostrou que a superfície se torna “flat”, ou seja, mais homogênea devido a presença da PAni. As propriedades reológicas avaliadas apontaram para um aumento da fluidez dos compósitos na presença da PAni. A PAni estaria melhorando a processabilidade da matriz pela distribuição uniforme das tensões de cisalhamento ao longo do polímero. Por outro lado, deve-se ter cautela pois quantidades em excesso de PAni causam degradação da matriz (PA-6) ocasionando redução de massa molar com perda em propriedades mecânicas de reforço. Além disso, o excesso de PAni gera um aumento da temperatura do fundido durante a etapa de extrusão causando evaporação do dopante e perda em condutividade elétrica.

## Capítulo VII

### 7. Apêndices

#### 7.1. Análise Elementar CHN

**Tabela 1.** Teor de carbono determinado por análise elementar CHN.

Amostra	C <sub>1</sub> (%)	C <sub>2</sub> (%)	C <sub>3</sub> (%)	C <sub>4</sub> (%)	C <sub>médio</sub> (%)
Fibra de Curauá	45,00	44,53	46,75	42,83	44,78
PAni	54,77	54,24	55,60	49,85	53,62

\* Média de 4 amostras

**Tabela 2.** Teor de hidrogênio determinado por análise elementar CHN.

Amostra	H <sub>1</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	H <sub>3</sub> (%)	H <sub>4</sub> (%)	H <sub>médio</sub> (%)
Fibra de Curauá	6,29	5,93	5,85	5,66	5,93
PAni	3,70	3,65	3,03	2,91	3,32

\* Média de 4 amostras

**Tabela 3.** Teor de nitrogênio determinado por análise elementar CHN.

Amostra	N <sub>1</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	N <sub>3</sub> (%)	N <sub>4</sub> (%)	N <sub>médio</sub>
Fibra de Curauá	0,25	0,35	0,3	0,21	0,27
PAni	9,36	9,32	10,23	9,76	9,67

\* Média de 4 amostras

**Tabela 3.** Teor de nitrogênio determinado por análise elementar CHN nas fibras preparadas com diferentes concentrações de PAAni.

Amostra [anilina]	N <sub>1</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	N <sub>médio</sub> (%)	N <sub>(FC-PAAni-FC)</sub>	PAAni/FC (wt%)
0,05 mol L <sup>-1</sup>	0,63	0,66	0,65	0,38	4
0,10 mol L <sup>-1</sup>	1,41	1,51	1,46	1,19	12
0,15 mol L <sup>-1</sup>	1,95	1,96	1,95	1,69	17
0,20 mol L <sup>-1</sup>	2,81	3,5	3,15	2,89	30
0,50 mol L <sup>-1</sup>	3,95	4,4	4,17	3,91	40

\* Médias de 2 amostras

### 7.2. Propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto)

**Tabela 4.** Resultados obtidos no ensaio mecânico de tração da PA-6 e dos compósitos processados na mini-extrusora DSM explore.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação (%)
PA-6	60,7 ± 3,3	559 ± 36	198 ± 35
10FC	52,7 ± 1,8	53 ± 7	99 ± 14
15FC	63,8 ± 2,6	366 ± 87	19 ± 3
10FC-PAAni(HCl)	65,8 ± 5,2	686 ± 98	47 ± 59
15FC-PAAni(HCl)	65,7 ± 2,8	730 ± 32	14 ± 0
10FC-PAAni(APTS)	50,8 ± 3,3	249 ± 70	14 ± 1
15FC-PAAni(APTS)	48,9 ± 3,3	353 ± 37	12 ± 1

\* Média de 10 corpos de prova

**Tabela 5.** Resultados obtidos no ensaio mecânico de impacto Izod da PA-6 e dos compósitos processados na mini-extrusora DSM explore.

<b>Amostra</b>	<b>Resistência ao Impacto (J m<sup>-2</sup>)</b>
PA-6	213 ± 57
10FC	58 ± 12
15FC	23 ± 2
10FC-PAni(HCl)	75 ± 6
15FC-PAni(HCl)	72 ± 29
10FC-PAni(APTS)	28 ± 5
15FC-PAni(APTS)	36 ± 9

\* Média de 10 corpos de prova

**Tabela 6.** Resultados obtidos no ensaio mecânico de tração da PA-6 e dos compósitos processados na extrusora dupla-rosca Coperion.

<b>Amostra</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>
PA-6	33,4 ± 0,8	929 ± 106	< 300
5FC	46,9 ± 1,9	1794 ± 236	22 ± 8
10FC	41,2 ± 0,3	2034 ± 205	21 ± 7
15FC	54,7 ± 0,7	2230 ± 185	5 ± 1
20FC	35,2 ± 0,9	2417 ± 202	5 ± 1
30FC	50,5 ± 1,2	4303 ± 261	3 ± 0
5FC-PAni	52,0 ± 1,5	2266 ± 253	258 ± 9
10FC-PAni	42,7 ± 0,2	2329 ± 183	37 ± 7
15FC-PAni	43,3 ± 2,3	2862 ± 474	2 ± 0
20FC-PAni	40,1 ± 2,9	2819 ± 266	2 ± 0
30FC-PAni	26,0 ± 2,5	2105 ± 144	1 ± 0

\* Média de 10 corpos de prova

**Tabela 7.** Resultados obtidos no ensaio mecânico de flexão da PA-6 e dos compósitos processados na extrusora dupla-rosca Coperion.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PA-6	30,4 ± 1,6	640 ± 21
5FC	29,3 ± 0,5	593 ± 15
10FC	38,6 ± 1,4	836 ± 33
15FC	63,7 ± 1,6	1437 ± 23
20FC	69,2 ± 1,9	1454 ± 62
30FC	53,6 ± 1,5	1920 ± 60
5FC-PAni	38,9 ± 1,4	763 ± 29
10FC-PAni	41,4 ± 1,1	873 ± 24
15FC-PAni	45,8 ± 1,0	965 ± 43
20FC-PAni	75,5 ± 5,4	1967 ± 122
30FC-PAni	40,6 ± 5,9	1262 ± 50

\* Média de 10 corpos de prova

### 7.3. Índice de Fluidez – MFI

**Tabela 8.** Valores médios de índice de fluidez do fundido das amostras: PA-6 e dos compósitos com FC e FC-PAni.

Amostra	MFI
PA-6	5,06 ± 0,02
5FC	0,76 ± 0,03
10FC	0,69 ± 0,05
15FC	0,46 ± 0,03
5FC-PAni	3,33 ± 0,05
10FC-PAni	8,54 ± 0,05
15FC-PAni	10,56 ± 0,01

\* Média de 3 amostras

#### 7.4. Condutividade elétrica (4 pontas)

Amostra	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_{\text{méd}}\text{io}$	desvio padrão
10FC-PAAni(4)	6.36E-07	4.85E-07	4.66E-07	5.29E-07	9.32E-03
10FC-PAAni(12)	1.06E-07	4.86E-08	9.32E-08	8.26E-08	3.01E-03
10FC-PAAni(17)	4.85E-08	7.18E-08	4.68E-08	5.57E-08	1.40E-03
10FC-PAAni(30)	9.94E-09	1.41E-08	9.44E-07	4.79E-07	6.58E-02
10FC-PAAni(40)	3.66E-07	2.79E-07	2.13E-07	2.86E-07	7.67E-03
15FC-PAAni(4)	2.52E-07	4.37E-07	4.26E-07	3.72E-07	1.04E-03
15FC-PAAni(12)	1.00E-06	8.65E-07	6.61E-07	8.42E-07	1.71E-02
15FC-PAAni(17)	4.77E-07	3.26E-07	7.62E-07	5.22E-07	2.21E-02
15FC-PAAni(30)	7.91E-07	4.91E-07	8.82E-07	7.21E-07	2.05E-02
15FC-PAAni(40)	4.92E-07	9.39E-07	9.34E-07	7.88E-07	2.57E-02
FC	3.69E-09	2.32E-09	1.32E-08	6.40E-09	5.93E-04
FC-PAAni(1)	1.39E-07	2.47E-07	2.56E-07	2.14E-07	6.51E-03
FC-PAAni(2)	6.93E-03	8.27E-03	3.86E-04	5.20E-03	4.22E-03
FC-PAAni(4)	2.40E-01	1.87E-01	1.01E-01	1.76E-01	7.01E-02
FC-PAAni(12)	3.52E+00	4.96E-01	6.53E-01	1.56E+00	1.70E+00
FC-PAAni(17)	4.07E-02	8.13E+00	2.48E-01	4.19E+00	4.61E+00
FC-PAAni(30)	1.04E+00	3.73E-01	2.16E+00	1.19E+00	9.03E-01
FC-PAAni(40)	3.20E-01	3.82E-01	3.42E-01	3.48E-01	3.14E-02

\* Média de 3 amostras



## Capítulo VIII

### 8. Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> J.C. Carashi, A.L. Leão. Characterization of curauá fiber *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 353 (2000) 149-152.
- <sup>2</sup> G. Marques, A. Gutierrez. Chemical characterization of lignin and lipophilic fractions from leaf fibers of curaua (*Ananas erectifolius*), *J. Agric. Food. Chem.* 55 (2007) 1327-1336.
- <sup>3</sup> M.A.S Spinacé, C. Lambert, K.K.G. Fermoselli, M.-A. De Paoli. Characterization of lignocellulosic curauá fibers, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 47-53.
- <sup>4</sup> C.G. Mothe, C.R. Araujo, S.H. Wang. Thermal and mechanical characteristics of polyurethane/curaua fiber composites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 181-185.
- <sup>5</sup> M.A.S. Spinacé, K.K.G. Fermoselli, M.-A. De Paoli. Recycled polypropylene reinforced with curauá fibers by extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 3686-3694.
- <sup>6</sup> A. Gomes, K. Goda, J. Ohgi. Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites, *JSME Int J., Ser. A* 47 (2004) 541-546.
- <sup>7</sup> W. Hoareau, W.G. Trindade, B. Siegmend. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 567-576.
- <sup>8</sup> Jr. F.G. Souza, G.E. Oliveira, C.H.M. Rodrigues, B.G. Soares, M. Nele, J.C. Pinto. Natural Brazilian Amazonic (Curauá) Fibers Modified with Polyaniline Nanoparticles, *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 484-491.
- <sup>9</sup> Q. Zhang, H. Jin, X. Wang, X. Ping. Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11 *Synth. Met.* 123 (2001) 481-485.
- <sup>10</sup> P.A. Kumar, S. Chakraborty, M. Ray Removal and recovery of chromium from wastewater using short Caín polyaniline synthesized on jute fiber *Chem. Eng. J.* 141 (2008) 130-140.
- <sup>11</sup> P. Dutta, S. Biswas, S.K. De, Dielectric relaxation in polyaniline-polyvinyl alcohol composites *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 193-200.



- 
- <sup>12</sup> M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.R. Diaz, J. Bargon. Conductive composites derived from poly(vinyl chloride) and polypyrrole *J. C. S. Chem. Commun.* 39 (1984) 1015-1016.
- <sup>13</sup> M.-A. De Paoli. Conductive polymer blends and composites in Handbook of organic conductive molecules and polymers, Vol. 2, H.S. Nalwa Ed. John Wiley, New York (1997) p. 773-798.
- <sup>14</sup> C.R. Martins, M.-A. De Paoli. Antistatic thermoplastic blend of polyaniline and polystyrene prepared in a double-screw extruder *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 2867-2873.
- <sup>15</sup> S. Neves, D.J. Maia, O.L. Alves, A.J.G. Zarbin, M.-A. De Paoli. Preparation of conducting polymers in organized systems *Projeções* 19-20 (2004) 77-81.
- <sup>16</sup> M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.R. Diaz, J. Bargon, An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and polyvinyl-chloride, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 23 (1985) 1687-1698.
- <sup>17</sup> M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.R. Diaz, J. Bargon. Conductive composites derived from poly(vinyl chloride) and polypyrrol *J. C. S. Chem. Commun.* 39 (1984) 1015-1016.
- <sup>18</sup> N. Plesu, I. Grozav, S. Lliescu, G. Iliu. Acrylic blends based on polyaniline. Factorial design *Synth. Met.* 159 (2009) 501-507.
- <sup>19</sup> S. Ray, A.J. Easteal, R.P. Cooney, N.R. Edmonds. Structure and properties of melt-processed PVDF/PMMA/Polyaniline blends *Mat. Chem. Phys.* 113 (2009) 829-838.
- <sup>20</sup> K.C. Yong, P.J.S. Foot, H. Morgan, S. Cook, A.J. Tinker. Conductive Poly(butadiene-co-acrylonitrile)-polyaniline dodecylbenzenesulfonate [NBR-PAni.DBSA] blends prepared in solution *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1716-1727.
- <sup>21</sup> P.P. Sengupta, P. Kar, B. Adhikari. Influence of dopant in the synthesis, characteristics and ammonia sensing behavior of processable polyaniline *Thin Solid Films* 517 (2009) 3770-3775.
- <sup>22</sup> A.R.A. Schettini, R.C.D. Peres, B.G. Soares. Synthesis of polyaniline/camphor sulfonic acid in formic acid medium and their blends with polyamide-6 by in situ polymerization *Synth. Met.* 159 (2009) 1491-1495.
- <sup>23</sup> D.S. Vicentini, G.M.O. Barra, J.R. Bertolino, A.T.N. Pires. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparations and evaluation of electrical conductivity *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4565-4572.

- 
- <sup>24</sup> V. Singh, S. Mohan, G. Singh, P.C. Pandey, R. Prakash. Synthesis and characterization of polyaniline–carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor *Sens. Actuators B: Chem.* 132 (2008) 99-106.
- <sup>25</sup> S. Shreepathi R. Holze. Spectroelectrochemical Investigations of soluble polyaniline synthesized via new inverse emulsion pathway *Chem. Mater.* 17 (2005) 4078-4085.
- <sup>26</sup> P. Sukitpaneevit, T. Thanpitcha, A. Sirivat, C. Weder, R. Rujiravanit. Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Polyaniline/Natural Rubber Composite Fibers *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 4038-4046.
- <sup>27</sup> R. Campomanes, E. Bittencourt, J.S. Campos. Study of the conductivity of polypyrrol-poly(vinyl alcohol) composites obtained photochemically *Synth. Met.* 102 (1999) 1230-1231.
- <sup>28</sup> M. Pomerantz, J.J. Tseng, H. Zhu. Processable polymers and copolymers of 3-alkylthiophenes and their blends *Synth. Met.* 41 (1991) 825-830.
- <sup>29</sup> J. R. Araujo, C.B. Adamo, M-A. De Paoli. Conductive composites of nylon-6 with polyaniline coated vegetal fiber *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 425-431.
- <sup>30</sup> C.T Andrade, F.M.B. Coutinho, M.L. Dias, E.F. Lucas, C.M.F Oliveira, D Tabak in *Dicionário de polímeros*, ed. Interciência, Rio de Janeiro (2001) p. 29.
- <sup>31</sup> D. Hull in “An introduction to composite materials”, Ed. Cambridge University Press, New York (1981).
- <sup>32</sup> M. Xantos in “Functional Fillers for Plastics”, Ed. Wiley-VCH Verlag GMBH & Co.KGaA, Weinheim (2005).
- <sup>33</sup> A.R. Sanadi. Natural fibres as fillers/reinforcements in thermoplastics in *Low Environmental Impact Polymers*, N. Tucker, M. Johnson ed, Rapra Technology Limited, Shrewsbury (2004) p. 105-110.
- <sup>34</sup> K.G. Satyanarayana, J.L. Guimarães, F. Wypych. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: source, production, morphology, properties and applications *Compos. Part. A* 38 (2007) 1694–1709.
- <sup>35</sup> S.V. Joshi, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, S Arora. Are natural fiber composites really superior to glass fiber reinforced composites? *Compos. Part A* 35 (2004) 371-376.
- <sup>36</sup> R. Silva, E.M.F. Aquino. Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites *J. Reinf. Plast. Compos.* 27 (2008) 101-112.

- 
- <sup>36</sup> J.I. Kroschwitz in “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering” Vol. 6. 2<sup>a</sup> ed., Ed. John Wiley & Sons New York (1985) p. 647-753.
- <sup>38</sup> W.G. Trindade, W. Hoareau, J.D. Meggiato, I.A.T. Razera, A. Castellan, E. Frollini. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: Properties of fibers and composites *Biomacromolecules* 6-5 (2005) 2485-2496.
- <sup>39</sup> S.N. Monteiro, R.C.M.P. Aquino, F. P. D. Lopes, E. A. de Carvalho, J. R. M. d’Almeida. Comportamento Mecânico e Características Estruturais de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Curauá *Revista Matéria* 11 (2006) 197-203.
- <sup>40</sup> D. Behrens, Curauá-Fäser eine Pflanzenfäser als Konstruktionswerkstoff? Ed. Verlag Dr. Köster, Berlin (1999).
- <sup>41</sup> J.R. Araujo, W.R. Waldman, M-A. De Paoli. Thermal properties of high density polyethylene reinforced with natural fibers: coupling agent effect *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1770-1775.
- <sup>42</sup> J.R. Araujo, B. Mano, G.M. Teixeira, M.A.S Spinacé. M.-A. De Paoli. Biocomposites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 1637-1644.
- <sup>43</sup> P.A. Santos, M.A.S. Spinacé, K.K.G. Feroselli, M-A. De Paoli. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding *Compos. Part A* 38 (2007) 2404-2411.
- <sup>44</sup> P.A. Santos, M.A.S. Spinacé, K.K.G. Feroselli, M-A. De Paoli. Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de Curauá nas propriedades de compósitos de PA-6 *Polímeros* 19 (2009) 31-39.
- <sup>45</sup> M-A. De Paoli, K.K.G. Feroselli, M.A.S. Spinacé P.A. Santos J.C. Girioli. Method to form polyamide compound with natural fiber involves grinding natural fiber, treating with cold plasma of e.g. oxygen in quartz reactor, treating in sodium hydroxide solution, washing, homogenizing fiber and extruding compound, protocolada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), em 25.05.06, sob nº 018060052184 (Patente requerida).
- <sup>46</sup> M-A. De Paoli, M.A.S. Spinacé, A.G. Pedroso Compósitos de termoplásticos reciclados com fibras de bromeliáceas protocolada no Instituto Nacional Da Propriedade Industrial (INPI), em 20.03.02, sob nº 201.054-2 (Patente requerida).

- 
- <sup>47</sup> E.A. Ofstead in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Vol. 11, 2<sup>a</sup>ed., F.H. Mark, T.M. Bikales, C.G.O. Berger, G. Merges, Ed. John Wiley & Sons, New York (1989) p. 315-365.
- <sup>48</sup> L.H.C Mattoso. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades *Quím. Nova* 19 (1996) 388-399.
- <sup>49</sup> F.A. Beleze. A.J.G. Zarbin. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hibrids Formed Between Conducting Polymers and Crystalline Antimonic Acid *J. Braz. Chem. Soc.* 12 (2001) 542-547.
- <sup>50</sup> H. Shirakawa, S. Ikeda. Infrared Spectra of Poly(acetylene) *Polym. J.* 2 (1971) 231.
- <sup>51</sup> T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda. Thermal Cis - Trans Isomerization and Decomposition of Polyacetylene. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13 (1975) 1943.
- <sup>52</sup> C.K. Chiang, C.K. Jr Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid. Electrically conductivity in doped polyacetylene *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098-1101.
- <sup>53</sup> R.A. Zoppy, M-A. De Paoli. Aplicações tecnológicas dos polímeros intrínsecamente condutores: perspectivas atuais *Quím. Nova* 16 (1993) 560-569.
- <sup>54</sup> C. Plesse, F. Vidal, H. Randriamahazaka, D. Teyssié, C. Chevrot. Synthesis and characterization of conducting interpenetrating polymer networks for new actuators *Polymer* 46 (2005) 7771-7778.
- <sup>55</sup> P. Marcasuzaa, S. Reynaud, B. Grassl, H. Preud'homme, J. Desbrieres, M. Trchova, O.F.X. Donard. Microwave synthesis: an alternative synthesise conducting end-capped polymers *Polymer* 52 (2011) 33-39.
- <sup>56</sup> J. Stejskal, P. Kratochvíl The formation of polyaniline and the nature of its structures *Polymer* 37 (1996) 367-369.
- <sup>57</sup> A.G. Mac Diarmid, A.J. Epstein. Polyanilines – A novel class of conducting polymers *J. Faraday Disc. Chem. Soc.* 88 (1989) 317-332.
- <sup>58</sup> P. Dutta, S. Biswas, S.K. De. Dielectric relaxation in polyaniline-polyvinyl alcohol composites *Mater Res Bull* 37 (2002) 193-200.
- <sup>59</sup> A.S. Chandran, S.K. Narayanankutty. An elastomeric conducting composite based on polyaniline coated nylon fiber and chloroprene rubber *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 2418-2429.

- 
- <sup>60</sup> M. Micusik, M. Omastova, J. Prokes, I. Krupa. Mechanical and electrical properties of composites based on thermoplastic matrices and conductive cellulose fibers *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 133-142.
- <sup>61</sup> M. S. Rabello. Aditivacão de Polímeros, Artliber, São Paulo, 2000.
- <sup>62</sup> Q. Zhang, H. Jin, X. Wang, X. Ping. Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11 *Synth. Met.* 123 (2001) 481-485.
- <sup>63</sup> H. Frölich. "Introduction to the theory of the polaron" in *Polarons and Excitons*, Ed. C. Goethe Kuper and G. D. Whitfield, Oliver and Boyd, London, 1963.
- <sup>64</sup> J. Lei, Z. Sun, Y. Zhang, S. Xie. Effect of the spin polarization on exciton formation in conjugated polymers *Org. Electron.* 10 (2009) 1489-1494.
- <sup>65</sup> G. Blaise, Charge localization and transport in disordered dielectric materials *J. Electrostatics* 50 (2001) 69-89.
- <sup>66</sup> G. Teyssendre, C. Laurent. Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 12 (2005) 857-875.
- <sup>67</sup> J. L. Brédas, G.B. Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309-315.
- <sup>68</sup> H. Ma, U. Schollwock. Effect of electron-electron interaction on the charge carrier transitions in trans-polyacetylene *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 5439-5444.
- <sup>69</sup> R. Chance, D. Bordeaux, J.L. Brédas, R. Silbey in "Handbook of conducting polymers" vol. 2, Ed. Marcel Dekker Inc., New York (1986) c. 24, p. 825.
- <sup>70</sup> M. Chipara, D. Hui, P.V. Notingher, M.D. Chipara, K.T. Lau, J. Sankar, D. Panaitescu. Polyethylene-polyaniline composites *Compos. Part B* 34 (2003) 637-645.
- <sup>71</sup> J. D. Sudha, S. Sivakala. Conducting polystyrene/polyaniline blend through template-assisted emulsion polymerization *Colloid. Polym. Sci.* 287 (2009) 1347-1354.
- <sup>72</sup> S. M. Ebrahim, M. M. A. El-Latif. Blend of Nylon-6 and Polyaniline doped with sulfanilic acid and its Schottky Diode, *High Performance Polymers* 22 (2010) 377-391.
- <sup>73</sup> R. Fryczkowski, T. Kowalczyk. Nanofibers from polyaniline/polyhydroxybutyrate blends *Synth. Met.* 159 (2009) 2266-2268.

- 
- <sup>74</sup> B. Sanjai, A. Raghunathan, T.S. Natarajan, G. Rangarajan. Charge transport and magnetic properties in polyaniline doped with methane sulphonic acid and polyaniline-polyurethane blends *Phys. Rev. B* 55 (1997) 734-744.
- <sup>75</sup> H. Scher, R. Zallen. Critical density in percolation processes *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 3759.
- <sup>76</sup> S. Ravati, B. D. Favis. Low percolation threshold conductive device derived from a Five-component polymer blend *Polymer* 51 (2010) 3669-3684.
- <sup>77</sup> W. Pan, S. L. Yang, G. Li, J. M. Jiang. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 2127-2133.
- <sup>78</sup> J. Jagur-Grodzinski. Electronically conductive polymers *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 615-625.
- <sup>79</sup> G.M.O. Barra, R.R. Martins, K.A. Kafer, R. Paniago, C.T. Vasquez, A.T.N. Pires. Thermoplastic elastomero/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electromechanical properties *Polym. Test.* 27 (2008) 886-892.
- <sup>80</sup> S. Charma, C. Nirxhl, S. Pethkar, A. A. Athawale. Chloroform vapor sensor based on cooper/polyaniline nanocomposite *Sens. Actuators B:Chem.* 85 (2002) 131-136.
- <sup>81</sup> M. Matsuguchi, J. Io, G. Sujiyama, Y. Sakai. Effect of NH<sub>3</sub> gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films *Synth. Met.* 128 (2002) 15-19.
- <sup>82</sup> F.G. Souza Jr., L.O. Paiva, R.C. Michel, G.E. Oliveira. Modificação da fibra de coco com polianilina e seu uso como sensor de pressão *Polímeros* 21 (2011) 39-46.
- <sup>83</sup> A.M. Youssef, M.A. El-Samahy, M.H. A. Rehim. Preparation of conductive paper composites based on natural cellulosic fibers for packaging applications *Carbohydr. Polym.* 89 (2012) 1027-1032.
- <sup>84</sup> O.A. Araújo, M.-A. De Paoli. Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: control of doping, reduction of purification time and of residues *Synth. Met.* 159 (2009) 1968-1974.
- <sup>85</sup> E.O.S. Saliba, N.M. Rodriguez, S.A.L. Morais, D. Piló-Veloso Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química *Ciência Rural* 31 (2001) 917-928.
- <sup>86</sup> L.C.A. Barbosa, C.R.A. Maltha, V.L. Silva, J.L. Colodette. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise

---

acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM) *Quim. Nova* 31 (2008) 2035-2041.

<sup>87</sup> P.C. Rodrigues, M. Muraro, C.M. Garcia, G.P. Souza, M. Abbate, W.H. Schreiner, M.A.B. Gomes Polyaniline/lignine blends: thermal analysis and XPS *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 2217-2223.

<sup>88</sup> R.S. Benson, M.W. Lee, D.W. Grummitt Nanostructured polymers: a molecular interpretation of nanoscale reinforcement in polyurethane blends *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 83-91.

<sup>89</sup> M.R.N. Abid, M. Golbabaee, A.B. Moghaddam, R. Dinarvand, R. Sedghi Polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: enzymatic synthesis and electrochemical properties *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1117-1126.

<sup>90</sup> S. Ray, A.J. Easteal, R. P. Cooney, N.R. Edmonds Structure and properties of melt-processed PVDF/PMMA/Polyaniline blends *Mat. Chem. Phys.* 113 (2009) 829-838.

<sup>91</sup> L.C.P. Almeida, A.D. Gonçalves, J.E. Benedetti, P.C.M.L. Miranda, L.C. Passoni, A.F. Nogueira. Preparation of conducting polyanilines doped with Keggin-type polyoxometalates and their application as counter electrode in dye-sensitized solar cells *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5154-5060.

<sup>92</sup> S.J. Varma, F. Xavier, S. Varghese, S. Jayalekshmi. Synthesis and studies of exceptionally crystalline polyaniline thin films *Polym. Int.* 61 (2012) 743-748.

<sup>93</sup> S.V. Canevarolo in “Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros”, Artliber, São Paulo, 2004.

<sup>94</sup> H.G. Elias in “Macromolecules”, Huthig Wepf., Basel, 1971, p. 360–361.

<sup>95</sup> A.G. Pedroso, L.H.I. Mei, J.A.M. Agnelli, D.S. Rosa. The influence of the drying process time on the final properties of recycled glass fiber reinforced polyamide-6 *Polym. Test.* 21 (2002) 229-232.

<sup>96</sup> F.P. La Mantia, R. Scaffaro. Melt stabilization of wet polyamide-6 *Polym. Degrad. Stab.* 75 (2002) 473-477.

<sup>97</sup> E. Landreau, L. Tighzert, C. Bliard, F. Berzin, C. Lacoste. Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 2609-2618.

- 
- <sup>98</sup> C. Albano, J. Trujillo, A. Caballero, O. Brito. Application of different kinetic models for determining thermal stability of PA 66/HDPE blends *Polym. Bull.* 45 (2001) 531–538.
- <sup>99</sup> L. Ding, X. Wang, R.V. Gregory. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder *Synth. Met.* 104 (1999) 73-78.
- <sup>100</sup> L. Ding, X. Wang, R.V. Gregory. Thermal Properties of Chemically Synthesized Polyaniline (EB) Powder, *Synth. Met.* 104 (1999) 73-78.
- <sup>101</sup> D. Tsocheva, T. Tsanov, L. Terlemezyan, S. Vassilev. Structural Investigations of Polyaniline Prepared in the Presence of Dodecylbenzenesulfonic Acid, *J. Therm. Anal. Cal.* 63 (2001) 133-141.
- <sup>102</sup> Y. Wei, G. Jang, K.F. Hsueh Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline *Polymer* 33 (1992) 314-322.
- <sup>103</sup> Y. Wei, K.F. Hsueh Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity *J. Polym. Sci* 27 (1989) 4351-4363.
- <sup>104</sup> J.R. Araujo, M.R. Vallim, M.A.S. Spinacé, M-A. De Paoli. Use of post consumer polyethylene in blends with polyamide-6: effect of the extrusion method and compatibilizer *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 1310-1317.
- <sup>105</sup> M. Palabiyik, S. Bahadur. Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer *Wear* 246 (2000) 149– 158.
- <sup>106</sup> C. Yordanov, L. Minkova. Fractionated crystallization of compatibilized LDPE/PA6 blend *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 527 - 534.
- <sup>107</sup> J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, editors in “Polymer handbook”, vol. 23, 4<sup>th</sup> ed. 1999, p. 126-127.
- <sup>108</sup> M.A. Villar, N.E. Marcovich. Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2775-2784.
- <sup>109</sup> B. E. Warren, “Scattering by Noncrystalline Forms of Mater”, cap. 10 in “X-Ray Diffraction”, Dover Publications, New York, 1990.
- <sup>110</sup> W.D. Callister, “Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução”, 5ed. LTC, São Paulo, 2002. p. 51.



- 
- <sup>111</sup> J. Gargalaka Jr., R. A.A. Couto, V.R.L. Constantino, H.E. Toma, K. Araki. Influence of the relative amounts of crystalline and amorphous phases on the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 3239-3249.
- <sup>112</sup> N.S. Murthy, S.A. Curran, S.M. Aharoni, H. Minor. Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon-6 and 6,6 *Macromol.* 24 (1991) 3215-3220.
- <sup>113</sup> C. Ramesh, E.B. Gowd. High temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the alpha and gamma forms of nylon-6 *Macromol.* 10 (2001) 3308-3313.
- <sup>114</sup> A. A. Coelho, TOPAS-Academic Users Manual, 2005, <http://members.optusnet.com.au/~alancoelho/>
- <sup>115</sup> K. Subramanian, P. Senthil Kumar, P. Jeyapal and N. Venkatesh, Characterization of Ligno-cellulosic Seed Fibre from *Wrightia Tinctoria* Plant for Textile Applications—an Exploratory Investigation, *Europ. Polym. J.* 41 (2005) 853–861.
- <sup>116</sup> Y. Nishiyama, P. Langan and H. Chanzy, Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I<sub>α</sub> from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9074-9082.
- <sup>117</sup> Q. Tang, J. Wu, H. Sun, J. Lin, S. Fan, D. Hu. Polyaniline/polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure *Carbohydrate Polym.* 74 (2008) 215-219.
- <sup>118</sup> G. Blaise. Charge localization and transport in disordered dielectric materials *J. Electrostatics* 50 (2001) 69-89.
- <sup>119</sup> D.C. Trivedi, “Polyanilines”, cap. 12 in “Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers”, H.S. Nalwa (ed.), John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
- <sup>120</sup> D.E. Stilwell e S.M.J. Park. Electrochemical studies on polyaniline degradation – product identification and coulometric studies *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2497-2502.
- <sup>121</sup> D.J. Maia, S. Neves, O.L. Alves, M-A. De Paoli. Photoelectrochemical measurements of polyaniline growth in a layered material *Electrochem. Acta* 44 (1999) 1945-1952.
- <sup>122</sup> A.J.G. Zarbin, J.M. Daltamir, M-A. De Paoli, O.L. Alves Polyaniline intercalation in  $\alpha$ -Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O *Synth. Met.* 102 (1999) 1277-1278.

- 
- <sup>123</sup> E.L. Tassi, M-A. De Paoli An electroactive elastomer: polyaniline/nitrile rubber *Polymer* 33 (1992) 2427-2430.
- <sup>124</sup> J. Urbanski in "Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics", John Wiley & Sons, New York, 1977.
- <sup>125</sup> M.C. Gupta, R.R. Pandey. Irradiation of nylon-6 *J. Polym. Sci.* 26 (1988) 491-502.
- <sup>126</sup> T. Jawhari, L. Quintanilla, J.M. Pastor. A comparison of specular reflection and PA-FTIR techniques in the analysis of annealed injection-molded polyamide-6,6 *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 463-471.
- <sup>127</sup> Z.F. Li, E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan. Effect of thermal processing conditions on the intrinsic oxidation states and mechanical properties of polyaniline films *Synth. Met.* 87 (1997) 45-52.
- <sup>128</sup> J.R. Araujo, B. Mano, G.M. Teixeira, M.A.S. Spinacé, M-A. De Paoli. Polyolefin composites with curaua fibers: effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibers dimensions *Comp. Sci. Technol.* 70 (2010) 29-35.
- <sup>129</sup> F.R. Jones in "*Handbook of Polymer-Fibre Composites*". Longman Scientific & Technical, Harlow, 1994.
- <sup>130</sup> L.A. Utracki, B.D. Favis in "Polymer Alloys and Blends: Handbook of Polymer Science and Technology: Composites and Specially Applications", New York, v.4, Marcel Dekker, 1989, p. 183.
- <sup>131</sup> J. P. Nunes, A.S. Pouzada, C.A. Bernardo. The use of a three point support flexural test to predict the stiffness of anisotropic composite plates in bending *Polym. Test.* 21 (2002) 27-33.
- <sup>132</sup> J.K. Avlyanov, Y. Min, A.G. MacDiarmid, A. J. Epstein. Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level *Synth. Met.* 72 (1995) 65-71.
- <sup>133</sup> R. Von Turkovich, L. Erwin. Fiber Fracture in Reinforced Thermoplastic Processing. *Polym. Eng. Sci.* 23 (1983) 743-749.
- <sup>134</sup> S. Iannace, R. Ali, L. Nicolais. Effect of Processing Conditions on Dimensions of Sisal Fibers in Thermoplastic Biodegradable Composites *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 1084-1091.

---

<sup>135</sup> R. A. Sousa, O. A. Araújo, P. S. Freitas e Marco-A. De Paoli. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto *Quím. Nova* 26 (2003) 938 – 942.