



**Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ**

**Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA**

# Modificação de fibras de coco com nanopartículas de polianilina úteis como sensores de pressão

**Luciana Oliveira de Paiva**

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências MSc, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação do Professor Doutor Fernando Gomes de Souza Júnior e co-orientação do Professor Doutor Ricardo Cunha Michel.

Rio de Janeiro

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Dissertação de Mestrado:** Modificação de fibras de coco com nanopartículas de polianilina úteis como sensores de pressão.

**Autora:** Luciana Oliveira de Paiva

**Orientadores:** Fernando Gomes de Souza Júnior e Ricardo Cunha Michel

**Data de Defesa:** 21 de Julho de 2010

**Aprovado por:**

---

Professor Fernando Gomes de Souza Júnior, DSc  
Instituto de Macromolécula Professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ  
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

---

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc  
Instituto de Macromolécula Professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ  
Co-Orientador

---

Professora Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, DSc  
Instituto de Macromolécula Professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ

---

Professora Claudia Regina Elias Mansur, DSc  
Instituto de Macromolécula Professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ

---

Professor Tito Lívio Moitinho Alves, DSc  
Programa de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação  
e Pesquisa de Engenharia – PEQ/COOPE/UFRJ

Rio de Janeiro

2010

**FICHA CATALOGRÁFICA**

Paiva, Luciana Oliveira de.

Modificação de fibras de coco com nanopartículas de polianilina úteis como sensores de pressão / Luciana Oliveira de Paiva – Rio de Janeiro, 2010.

xvi, 59 f.: il.; 30cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientadores: Fernando Gomes de Souza Júnior e Ricardo Cunha Michel.

1. Fibra de coco. 2. Polianilina. 3. Modificação de superfície da fibra de coco. 4. Sensores de pressão. 5. Polímeros. I. Fernando Gomes de Souza Júnior (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio Janeiro (UFRJ), com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradeço a força maior do universo que possibilitou a minha estada neste mundo terreno e permitiu essa conquista nesta encarnação.

Dedico este trabalho aos pais, Arsonval e Lusemir,  
ao meu irmão, Leonardo e a todos de meu convívio  
que sempre me apoiaram.

## AGRADECIMENTOS

A CAPES, ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao sr. Philippe Mayer do Projeto Coco Verde Reciclado, por ter doado as fibras de coco verde tornando possível a viabilização desta pesquisa.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton, por possibilitar os ensaios de SAXS deste trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Gomes de Souza Júnior pela dedicação, paciência, ensinamentos profissionais e orientação neste trabalho.

Ao professor Dr. Ricardo Cunha Michel pela atenção e co-orientação neste trabalho.

As professoras Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, Claudia Regina Elias Mansur e ao Dr. Tito Lívio Moitinho Alves por terem aceitado o convite de participação na Banca Examinadora.

A professora Dr<sup>a</sup>. Elisabeth Ermel da Costa Monteiro pela paciência, atenção, disponibilidade, incentivo e a transferência de seus conhecimentos sobre FTIR, de maneira prática e objetiva.

Aos professores do IMA, que muito contribuíram para o meu crescimento acadêmico.

Aos meus amigos do laboratório LaBioS, Magnovaldo, Jéssica, Liz, Monique, Ângela, Eli, Amanda, Cíntia.

Aos meus amigos, Alessandra, Letícia, José Carlos, Assis, Thiago, Sandra, Suellem, Juliana.

A todos o funcionários do IMA que sempre se mostraram prestativos.



A todos os meus familiares, vizinhos e amigos que sempre me apoiaram e acreditaram no meu sucesso.

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

“Seja na terra a pequenina chama que ilumina as trevas em que jazem milhares de criaturas. Seja a água benéfica que dessedenta todos aqueles que atravessam o deserto da existência, sequiosos de carinho e amor. Seja o alimento dos que nos procuram, famintos de compreensão e de incentivo. Procure *servir e amar*, para ter a alegria de haver passado na terra distribuindo benefícios a todas as criaturas.”

Carlos Torres Pastorino (1910 – 1980)

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

**Modificação de fibras de coco com nano-partículas de polianilina úteis como sensores de pressão.**

Luciana Oliveira de Paiva

Orientadores: Fernando Gomes de Souza Júnior e Ricardo Cunha Michel

O presente trabalho teve por foco a modificação de fibras de coco, tornando-as materiais compósitos condutores de eletricidade. Para tanto, foi utilizada uma técnica de polimerização *in situ*, capaz de gerar nano-partículas de polianilina sobre a superfície de fibras tratadas. As fibras modificadas com polianilina foram caracterizadas por FTIR-ATR, UV-Vis, DRX, SAXS e MEV. Além disso, foram submetidas a ensaios eletromecânicos, com a finalidade de indicar quais condições de modificação são mais eficientes para a obtenção de um material sensível a esforços compressivos. Os resultados de sensibilidade à compressão mostraram que os materiais modificados com as menores quantidades de polianilina, ao redor de 2%, são os que apresentaram os maiores valores de variação da condutividade, maiores que 3500%, sendo, entre os materiais estudados, os mais adequados para aplicações no campo de sensores de pressão de natureza resistiva, podendo ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos inteligentes.

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), in Science and Technology of Polymers.

**Modification of coconut fibers with nano-particles of polyaniline useful as pressure sensors.**

Luciana Oliveira de Paiva

Advisors: Fernando Gomes de Souza Júnior e Ricardo Cunha Michel

Coconut fibers were covered with polyaniline in order to obtain electrically conductive composite materials. For this purpose aniline was polymerized in the presence of coconut fibers, leading to the formation of polyaniline nanoparticles over the surface of the fibers. The treated fibers were analyzed by FTIR-ATR, UV-Vis, XRD, SAXS and SEM, being also submitted to electromechanical essays, in order to find the best conditions for the obtaining of materials with optimal compressional sensitivity. The compression sensitivity results showed that the materials with the smallest amounts of polyaniline, around 2%, presented the highest values of the variation of the conductivity, higher than 3500%, being, among the tested materials, the most adequate for applications as resistive pressure sensors. This class of materials can be used in the development of intelligent devices.

**Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada nos seguintes congressos:**

10° CBPol 2009 – 10o Congresso Brasileiro de Polímero, realizado em Foz do Iguaçu.

*“MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FIBRAS DE COCO COM POLIANILINA”*

XII ERSBQ – XII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química.

*“FIBRAS DE COCO CONDUTORAS DE ELETRICIDADE – UM NOVO MATERIAL PARA SENSORES DE PRESSÃO”*

**Outra participação em evento de extensão:**

3ª Semana de Polímeros, realizada de 20 a 22 de outubro de 2009, na apresentação do trabalho “Tecidos Inteligentes”.

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

(G) - guaiacila;  
(H) - *p*-hidroxifenila;  
(S) – siringila;  
APF – Ácidos protônicos funcionalizados;  
APS – Persulfato de amônio;  
ATR - Refletância total atenuada;  
CNPAT – Embrapa agroindústria tropical  
CSA – Canforsulfônico;  
DBSA – Ácido Dodecilbenzenosulfônico;  
FAO-ONU – Organização das nações unidas para a agricultura e a alimentação;  
FC – Fibra de Coco;  
FTIR-ATR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier ;  
IBGE – Instituto brasileiro de geografia e estatística;  
PA – Poliacetileno;  
PAni – Polianilina;  
PET – Poli(tereftalato de etileno);  
PIC's – Polímeros intrinsecamente condutores;  
PMMA – Polimetilmetacrilato  
PP – Polipropileno;  
PPP – Poli(*p*-fenileno);  
PPV – Poli(*p*-fenileno vinileno);  
PPy – Polipirrol;  
PS – Poliestireno;  
PSD - Detector sensível a raios X  
PSS – Poli(estireno sulfúrico);  
PTH – Politiofeno;  
PVS – Poli(vinil sulfúrico);  
SAXS – Espalhamento de raios X a baixo ângulo;  
SEM –Microscopia eletrônica de varredura;  
UV-Vis – Espectrometria no ultravioleta e no visível;  
XRD – Difração de raios-X.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Escova, capacho e vassoura de fibra de casca de coco	8
<b>Figura 2.</b> Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina	9
<b>Figura 3.</b> Fruto do coqueiro e suas divisões	12
<b>Figura 4.</b> Banco de carro fabricado com fibra de casca de coco	14
<b>Figura 5.</b> Vaso de fibra de casca de coco	14
<b>Figura 6.</b> Fibra de coco verde natural, 350x (a), fibra tratada com NaOCl, 350x (b), fibra tratada com NaOCl/NaOH, 150x (c), fibra tratada com NaOCl/NaOH, 150x (d), fibra tratada com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 500x (e) e fibra tratada com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 1000x (f)	16
<b>Figura 7.</b> Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades	20
<b>Figura 8.</b> Estrutura geral da polianilina	21
<b>Figura 9.</b> Estruturas da polianilina nos principais estados de oxidação	21
<b>Figura 10.</b> Espectro de FTIR da fibra de curauá (a) e fibra de curauá modificada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (b), anilina (c) e PAni.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d)	24
<b>Figura 11.</b> Espectros de UV-Vis de soluções de PAni.DBSA correspondentes a (a) 0%; (b) 4%; (c) 8%; (d) 20%; (e) 28%; (f) 40%; (g) 48%; (h) 60% e (k) 100% de PAni	25
<b>Figura 12.</b> Esquema (a) e foto (b) do sistema usado para medidas de sensibilidade à compressão	33
<b>Figura 13.</b> PAni sobre as fibras vegetais em função da quantidade de anilina	35
<b>Figura 14.</b> Fibra de coco (a) e fibra de coco modificada com PAni (b)	36
<b>Figura 15.</b> Fibra de coco modificada com presença de PAni somente na superfície da fibra	37
<b>Figura 16.</b> FTIR-ATR da lignosulfonato (a) fibra de coco pura (b) e das fibras de coco modificadas FC1 (c), FC3 (d), FC5 (e) e PAni (f)	39
<b>Figura 17.</b> UV-Vis do branco (a) e das condições 1 (b), 3 (c) e 5 (d), detalhadas na Tabela 3	40
<b>Figura 18.</b> Difractogramas da fibra pura (a) e das fibras modificadas de acordo com as condições 1 (b), 3 (c) e 5 (d), detalhadas na Tabela 5	41
<b>Figura 19.</b> Deconvolução gaussiana do espalhamento da fibra de coco modificada com cerca de 7% de PAni	43

**Figura 20.** Micrografias eletrônicas de varredura da fibra de coco pura (a) e da fibra tratada com NaOCl (b), ambas com aumento de 1000X 45

**Figura 21.** Micrografias eletrônicas de varredura das fibras modificadas com PANi, segundo as condições FC1 (a), FC3 (b) e FC5 (c). Todas com aumento de 1000X 46

**Figura 22.** Variação de condutividade em função da pressão aplicada sobre a fibra de coco (a) e a fibra modificada com cerca de 2,0% de PANi 50



**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Dados do IBGE da produção nacional de coco-da-baía	7
Tabela 2 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores	19
Tabela 3 – Quantidades de anilina e de persulfato de amônio para 10g de fibra	30
Tabela 4 – Percentual de PAni sobre as fibras de coco	35
Tabela 5 – Cristalinidade da fibra de coco e das fibras modificadas com PAni	42
Tabela 6 – Dados obtidos via deconvolução do perfil 1D do SAXS da fibra de coco modificada com cerca de 7% de PAni	44
Tabela 7 – Medidas do diâmetro das fibrilas e das partículas de PAni	47
Tabela 8 – Conjunto de resultados de resistividade volumétrica e de variação da condutividade em função da pressão aplicada sobre as fibras de coco modificadas com polianilina	48
Tabela 9 – Variação média da condutividade em função da pressão e da quantidade percentual de PAni sobre as fibras	49

<b>1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
<b>2 – OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
3.1 – RESÍDUOS SÓLIDOS.....	6
3.2 – FIBRAS VEGETAIS.....	8
3.2.1 – Fibras Vegetais em Compósitos Poliméricos.....	10
3.3 – FIBRAS DE COCO.....	11
3.3.1 – Morfologia de fibras de coco .....	15
3.4 – POLÍMEROS CONDUTORES.....	17
3.5 – APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES.....	19
3.6 – USO DA POLIANILINA EM COMPÓSITOS.....	22
3.7 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA.....	22
3.7.1 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR) .....	22
3.7.2 – Espectrometria na região do ultravioleta visível (UV – Vis).....	25
3.8 – SENSORES MECÂNICOS.....	26
<b>4 - METODOLOGIA .....</b>	<b>28</b>
4.1 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	28
4.1.1 - Reagentes e Solventes.....	28
4.1.2 - Equipamentos.....	28
4.2 – MODIFICAÇÃO DA FIBRA DE COCO.....	29
4.2.1 – Pré-tratamento da Fibra de Coco para Modificação.....	29
4.2.2 – Modificação da Fibra de Coco com PANi.....	29
4.3 – CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE COCO MODIFICADAS.....	30
4.3.1 – Microscopia Óptica.....	30
4.3.2 – Difração de raios X (DRX).....	30
4.3.3 – Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).....	31
4.3.4 – Espectroscopia de FTIR – ATR.....	31
4.3.5 – Espectrometria UV – Vis.....	31
4.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.4 – ENSAIOS ELÉTRICOS .....	32
4.4.1 – Resistividade Elétrica.....	32
4.4.2 – Sensibilidade elétrica à compressão.....	32
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>35</b>
5.1 – ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	35
5.2 – MICROSCOPIA ÓPTICA.....	36
5.3 – ANÁLISE POR FTIR-ATR.....	37
5.4 – ESPECTROMETRIA NO UV-VISÍVEL.....	39
5.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	41
5.6 – SAXS.....	42
5.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	44
5.8 – RESISTIVIDADE VOLUMÉTRICA.....	48
<b>6 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>53</b>
<b>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>54</b>

## 1- INTRODUÇÃO

A produção de coco no Brasil vem crescendo anualmente e, segundo dados retirados do site da EMBRAPA [1], o Brasil é líder mundial na produção de coco verde com uma área de cerca de 57 mil hectares. Esse elevado crescimento do consumo de água-de-coco verde como um isotônico natural, sendo ideal para repor o líquido perdido após atividades físicas, ou até mesmo em casos de desidratação mais severa e a tendência natural para sua industrialização vêm causando problema de disposição final do resíduo gerado, que causa um grande impacto ambiental/negativo, associado com o descarte final das suas cascas (~6,7 mil toneladas/ano). Cerca de 15% do coco é utilizado para o consumo e 85% do material é descartado no meio ambiente [2]. Além de ser um material volumoso estas cascas, quando descartadas, demandam até oito anos para se decompor inteiramente quando lançado ao solo, uma vez que são pobres em hemicelulose e ricas em lignina e celulose [1].

Dadas as suas excelentes características, as fibras de coco são muito utilizadas na indústria automobilística, principalmente na forração de bancos, onde apresentam significativas vantagens em relação à espuma plástica, uma vez que são inodoras, resistentes à umidade, não são atacadas por roedores, sofrem decomposição microbiana e possuem uma baixa condutividade térmica ( $\sim 0,044\text{W/mk}$ ) [3].

Os benefícios apresentados até este ponto já tornam o estudo deste tipo de fibra relevante. No entanto, este estudo pode se tornar ainda mais interessante por meio de modificações que permitam usos mais nobres para este material, agregando valor ao mesmo. Uma alternativa de modificação bastante sofisticada consiste na modificação da superfície da fibra via polimerização. O polímero sintetizado sobre a superfície da fibra está intimamente ligado à mesma e, se adequadamente escolhido, pode ser usado como um recobrimento inteligente, capaz de aliar sensibilidade a variações de pressão com as demais, já citadas, características das fibras reforçadas.

Entre as mais diversas possibilidades de polímeros capazes de modificar eficientemente a superfície de fibras naturais, como a do coco, merece destaque a

polianilina, PANi. A PANi é um polímero condutor típico, resultante da polimerização oxidativa da anilina, cuja condutividade pode ser afetada pelo grau de dopagem, pelo tipo de dopante, pela morfologia e pelo grau de cristalização [4,5].

A PANi tem atraído muita atenção nas últimas décadas devido as suas características como baixo custo, alta condutividade e boa resistência ao ambiente, além de propriedades eletrônicas especiais que podem ser controladas reversivelmente pelos processos de protonação / desprotonação do material [6-9]. Além disso, a PANi possui grande potencial para aplicações de ponta, tais como eletrodos em baterias [10], na microeletrônica [11], como materiais eletrocromáticos usados em visores [12], em sensores [13-15], como blindagem eletromagnética [16], entre outras.

Assim, a modificação das fibras de coco é vantajosa sob uma série de aspectos, entre os quais está o incentivo a um maior aproveitamento destas fibras naturais, além da transferência das atrativas propriedades elétricas [17-23] da polianilina para a fibra, que poderia ser utilizada em diversos tipos de sensores, como os de pressão, extensão e até quimiométricos. Isto tudo, com o uso de quantidades mínimas de polianilina na forma de um nano-recobrimento condutor.

Este tipo de recobrimento é factível, conforme demonstrado em trabalhos recentes do grupo [22-25], onde foram produzidas estruturas nanométricas, com diâmetro médio inferior a 50 nm, determinado por espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS). Estas nano-estruturas desempenham um papel singular na modificação das propriedades elétricas e eletromecânicas das misturas condutoras, em comparação com polianilinas convencionalmente obtidas e de dimensões superiores às nanométricas, demonstrando a importância do controle do tamanho das partículas condutoras, inserindo a presente proposta na área de nanotecnologia.

No campo de sensores de pressão, a fibra de coco recoberta com polianilina poderá ter diversas utilidades, entre as quais a de maior destaque seria a utilização deste tipo de material como substituto de parte do estofamento de fibras de coco não modificadas, transformando assentos e colchões em dispositivos inteligentes,

capazes de ajustar, em conjunto com outros equipamentos, por exemplo, a temperatura de um veículo ou de um dormitório.

Este simples exemplo teria grande impacto sobre a indústria automobilística e médica, no que tange ao aumento do conforto dos respectivos usuários. Assim, novas tecnologias poderiam ser desenvolvidas ou barateadas e universalmente difundidas, contribuindo para a melhoria da qualidade de vida e de preservação ambiental.

## **2 – OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho é a modificação da superfície lignocelulósica das fibras de coco via polimerização de anilina na forma de nanopartículas. Essa modificação visa tornar o material útil para novas aplicações, centradas no campo de sensores de pressão.

### **Objetivos específicos**

Dentro do objetivo principal têm-se outros específicos que produzirão conhecimento sobre o tema proposto:

- estudar a extensão da modificação da fibra de coco por meio de várias técnicas de caracterização como espectrometria na região do ultravioleta visível (UV-Vis), espalhamento de raios X a baixo e difração de raios-X (SAXS e DRX), e na espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier usando acessório de Reflexão Total Atenuada (FTIR–ATR);
- verificar o efeito da concentração de anilina sobre o grau de recobrimento da superfície com auxílio de microscopia ótica e do microscópio eletrônico de varredura (MEV);
- avaliar as características eletromecânicas das fibras de coco modificadas por meio de medidas de condutividade elétrica e de variação percentual da condutividade elétrica em função da pressão aplicada.

### 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica são apresentadas informações sobre as características e propriedades individuais das fibras de coco verde e da polianilina, além de algumas aplicações em compósitos.

#### 3.1 – RESÍDUOS SÓLIDOS

Por conseqüência das transformações ocorridas ao meio ambiente, têm-se dado grande enfoque atualmente à minimização e ao reaproveitamento dos resíduos sólidos. No decorrer dos anos, para se atender às necessidades humanas foi-se desenhando uma equação baseada em: retirar, consumir e descartar. É exatamente na ponta desta equação que está um dos problemas da sociedade moderna – a produção de resíduos [26].

Das cidades mais populosas até as comunidades mais carentes um número crescente de pessoas e administrações municipais está se esforçando para encontrar as melhores soluções para as questões dos resíduos sólidos urbanos. Esses problemas são realmente novos, se comparados com décadas atrás, e infelizmente não se resolvem sozinhos. As situações são bem diferentes em cada município, porém pode-se garantir que diante dos recursos humanos e materiais atualmente existentes e disponibilizados em cada administração pública, as dificuldades ainda são grandes, cabendo as prefeituras procurarem soluções adequadas para gerenciar os resíduos sólidos municipais.

Gerenciar os resíduos sólidos na concepção da palavra significa cuidar deles do berço ao túmulo, ou seja, desde sua geração, seleção e disposição. Estes devem ter um destino ambiental e sanitário adequados, a fim de não contaminar o solo, o ar, as águas superficiais e subterrâneas e evitar a proliferação de vetores que podem causar doenças ao homem [27].

A crescente preocupação com a quantidade de resíduos sólidos produzidos e o aumento do custo da matéria-prima, aliados ao desenvolvimento de tecnologia,

viabilizam o aproveitamento e reciclagem cada vez maior dos resíduos, promovendo economia de recursos naturais, diminuição da poluição ambiental, geração de empregos diretos e indiretos e redução do volume de material a ser disposto.

O Brasil apresenta uma vasta extensão de cidades litorâneas e turísticas, onde a água de coco verde é bastante apreciada pela população, mas este consumo acarreta na geração de uma grande quantidade de resíduo sólido (casca do coco verde) que, sem ter um aproveitamento adequado, acaba sendo destinado ao aterro sanitário municipal. A produção nacional de coco-da-baía, entre os anos de 2005 e 2008, pode ser observada na Tabela 1 [28].

Tabela 1 – Dados do IBGE da produção nacional de coco-da-baía [28]

<b>Quantidade Produzida de Coco-da-baía (Mil frutos)</b>						
<b>Ano</b>	<b>Brasil e Regiões Geográficas</b>					
	<b>Brasil</b>	<b>Norte</b>	<b>Nordeste</b>	<b>Sudeste</b>	<b>Sul</b>	<b>Centro-Oeste</b>
<b>2005</b>	2.079.291	272.572	1.432.211	324.396	1.326	48.786
<b>2006</b>	1.985.478	280.705	1.320.933	336.802	1.503	45.535
<b>2007</b>	1.887.336	278.358	1.235.530	324.754	1.894	46.800
<b>2008</b>	2.149.322	288.444	1.492.112	325.004	905	42.857

A reutilização deste resíduo sólido tem papel fundamental dentro do conceito de desenvolvimento sustentável, cabendo a cada pessoa fazer sua parte e cobrar eficiência do setor público, a quem cabe gerenciar os resíduos sólidos urbanos com eficiência e responsabilidade.

Um material deixa de ser considerado resíduo pela sua valorização como matéria-prima para a produção de novos produtos como ilustrado na Figura 1. Com isso, as cascas do coco verde, enquanto matéria-prima não utilizada apresenta custos e impactos negativos para a sociedade e meio ambiente, ao passo que o seu aproveitamento, para geração de energia é realizado de forma não controlada, o que ocasiona a produção de gases poluentes ao meio ambiente, sendo assim é importante agregar valores ao resíduo do coco verde que possam trazer benefícios para o meio como um todo [29].





**Figura 1.** Escova, capacho e vassoura de fibra de casca de coco [29]

### 3.2 – FIBRAS VEGETAIS

As fibras naturais são divididas nos grupos: vegetais, animais e minerais. As fibras vegetais têm grande importância para a humanidade desde a antiguidade, sua utilização remota ao homem primitivo. Muitas das fibras comercializadas atualmente já eram utilizadas comercialmente pelo homem há 3 mil anos A. C.; como por exemplo, o linho, na Europa e no Egito, assim como o cânhamo e o rami na China. Desta forma, pode-se atribuir ao desenvolvimento da utilização industrial das fibras vegetais pelo homem através dos tempos, uma relação cronológica como o progresso da civilização.

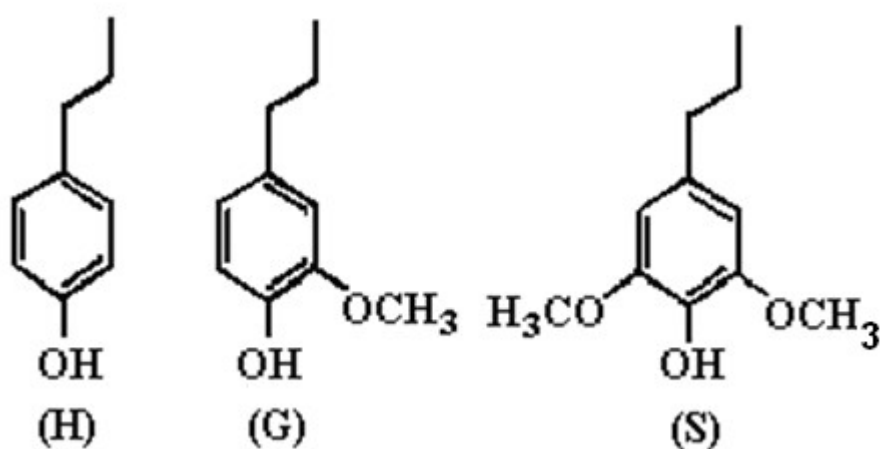
A produção de fibras vegetais ocupa ainda um papel relevante na economia agrícola mundial, mesmo com a intensa produção de fibras sintéticas. Matérias primas de origens renováveis, recicláveis e biodegradáveis apontam como uma das alternativas para a produção de manufaturados ecologicamente corretos, os quais tendem a aumentar com a conscientização da sociedade dos impactos ambientais que o crescimento nos centros urbanos pode causar.

As indústrias de fibras vegetais na fabricação de materiais compósitos têm recebido grande atenção de pesquisadores, bem como da indústria. As fibras naturais apresentam excelentes propriedades mecânicas, não são biodegradáveis pois leva

mais de seis meses para ser degradado, são recursos renováveis e apresentam baixo custo em relação às fibras sintéticas. Dentre as principais fibras naturais vegetais merecem destaque a do sisal, de juta e do coco. A produção mundial destes materiais se concentra, principalmente, nos países asiáticos.

As fibras de coco pertencem à família das fibras duras e tem como principais componentes a celulose e o lenho, que conferem elevados índices de rigidez e dureza à fibra, tornando-a um material versátil, direcionada para os mercados de isolamentos térmico e acústico. Apresentam características de um material fibroso, grosseiro, de cor avermelhada, compostos basicamente de materiais ligninocelulósicos: celulose (43%), lignina (45%) e pectina (4,9%). O alto teor de lignina confere à fibra durabilidade, quando comparadas com outras fibras naturais [30].

A lignina é um polímero derivado de grupos fenilpropanóides denominados  $C_6C_3$  ou, simplesmente unidades  $C_9$ , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico. As ligninas podem ser formadas a partir de três precursores básicos, que são os alcoóis *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (Figura 2), em proporções diferentes, de acordo com sua origem. No caso a fibra de coco verde contém ligninas formadas principalmente de unidades G e S [31].



**Figura 2.** Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina [31]

### 3.2.1 – Fibras Vegetais em Compósitos Poliméricos

A história dos plásticos reforçados com fibras naturais se deu início no século XX e desde então movimentou bilhões de dólares no mundo [32]. Dentro da indústria de plásticos, a utilização de fibras vegetais como reforço tem ganhado a atenção da comunidade científica e das indústrias, como alternativa às fibras inorgânicas, com inúmeras vantagens como abundância, biodegradabilidade, baixa massa específica e atoxicidade [33].

Devido à excelente relação entre preço e desempenho, compósitos de fibras vegetais têm se tornado mais atrativos não somente para o uso nas indústrias de construção civil e automobilística, mas também em aplicações aeroespaciais [34]. Inúmeras empresas do segmento automotivo têm aplicado diferentes fibras naturais na produção de seus carros, estando entre as mais utilizadas às fibras de sisal, juta, curauá e coco [35].

Visando reforçar ainda mais a utilização de fibras naturais, a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO-ONU) declarou o ano de 2009 como o ano internacional das fibras naturais [36]. A medida visa conscientizar e estimular a utilização dessas fibras, encorajando políticas governamentais de incentivo ao setor e as ações empresariais sustentáveis para a exploração dessas matérias-primas.

Um grande destaque é dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal em razão da enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas além de sua grande disponibilidade. Diversas fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países e usualmente são designadas como materiais lignocelulósicos. Algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são oriundas de atividade agrícola e ainda há aquelas que são resíduos gerados, principalmente, pela agroindústria. Um exemplo claro é a casca do coco [35].

Um ponto importante a se discutir para a obtenção do reforço com a incorporação de fibras vegetais é a compatibilidade entre a matriz polimérica e a fibra. No caso dos compósitos poliolefínicos há dificuldade de adesão entre a fibra (hidrofílica) e a

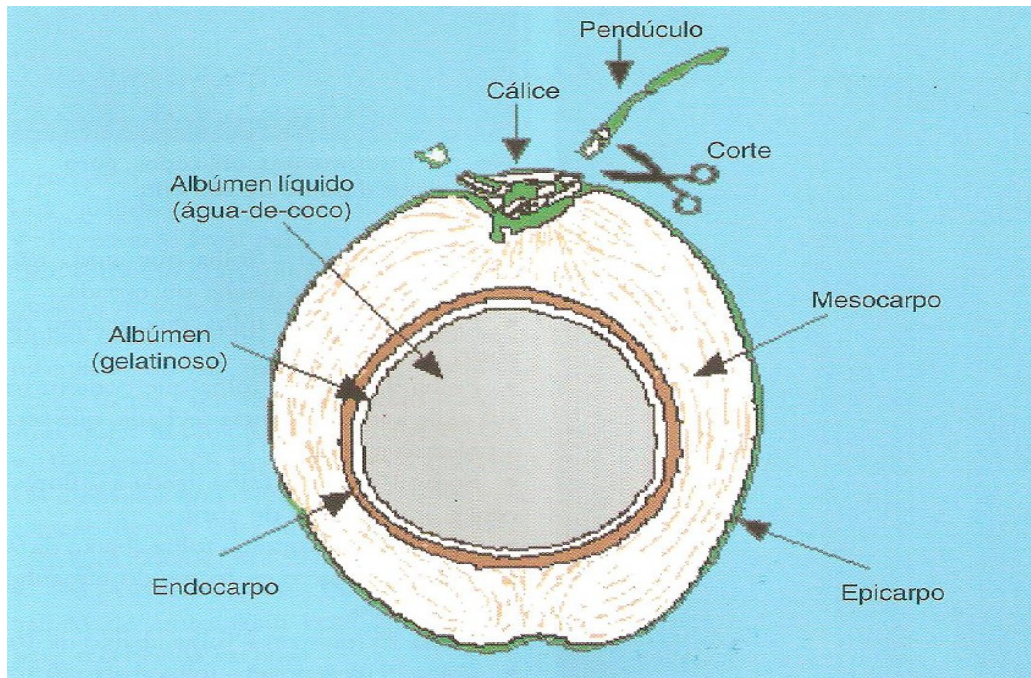
poliolefina (hidrofóbica), resultando em uma fraca transferência de propriedades da matriz à fibra. Por esse motivo, no estudo de compósitos desses materiais, tem-se avaliado tratamentos na fibra, além da presença de aditivos, a fim de aumentar a adesão entre os componentes e conseqüentemente melhorar suas propriedades mecânicas [37].

Como exemplo de tratamento prévio das fibras é a remoção da lignina, hemicelulose e gorduras através de uma técnica conhecida como mercerização. A mercerização baseia-se na exposição das fibras a uma solução de NaOH, cujas concentrações e tempo de imersão das fibras vegetais dependerão de sua procedência (fibra de coco, curauá, sisal, juta entre outras) [38,39].

São relatadas duas abordagens para o tratamento superficial da fibra de coco: a primeira consiste na aplicação de água quente a 70°C por cerca de 30 minutos e a segunda na aplicação de detergente em pó aniônico à base de sódio [30]. Por apresentar como particularidade uma grande concentração de lignina (45%) a fibra de coco demonstra uma maior dificuldade no tratamento com  $\text{PAni.H}_2\text{SO}_4$  devido, principalmente, ao seu caráter antioxidante, característico da lignina [31].

### 3.3 – FIBRAS DE COCO

O material fibroso que constitui o mesocarpo do fruto, como demonstrado na Figura 3, também denominada coir, bonote ou fibra, é um produto tradicional em países como a Índia e Sri Lanka, habituados a processar o coco maduro. Estes países dominam o mercado mundial deste produto, sendo responsáveis por mais de 90% da produção mundial [29].



**Figura 3.** Fruto do coqueiro e suas divisões [29]

As fibras de coco verde provêm do coqueiro comum (*Cocos nucifera*) [30], apresentam-se como mais uma opção para este nicho do mercado e seu uso vem sendo atestado positivamente com resultados equivalentes aos obtidos com a fibra do coco maduro. A demanda crescente por fibras de coco se dá em razão do interesse por produtos ecologicamente corretos, por serem provenientes de uma fonte renovável, biodegradável e de baixo custo e por suas características oferecerem diversas possibilidades de utilização.

A fibra de coco é adequada para exercer a função de reforço em materiais, graças a sua alta resistência e rigidez. De um modo geral possui grande durabilidade, atribuída ao alto teor de lignina e polioses, baixo teor de celulose e elevado ângulo espiral, quando comparada com outras fibras naturais, o que lhe confere um comportamento diferenciado. Possui baixa densidade, grande percentual de alongamento e valores pequenos de resistência à tração e de módulo de elasticidade. Utilizada há várias décadas como um produto isolante em diversas situações, a fibra de coco tem hoje uma diversidade de aplicações. A fibra em forma de manta é um excelente material para ser usado em superfícies sujeitas à erosão provocada pela ação de chuvas ou ventos, como em taludes nas margens de

rodovias e ferrovias, em áreas de reflorestamento, em parques urbanos e em qualquer área de declive acentuado ou de ressecamento rápido [40].

A sua utilização na elaboração de compósitos (novos materiais conjugados formados por pelo menos dois componentes, sendo um deles um componente de reforço na forma de fibras) tende a diminuir a densidade do material com bom potencial de alongamento e capacidade de reforço mediana, porém com possibilidades de aumento de desempenho através da interação fibra-matriz com a ação aglutinante da lignina. A ação do calor na formação do compósito tende a aumentar tal capacidade de interação. Apesar do baixo teor de celulose, a estrutura física da fibra é compactada, devendo ser esta a razão de sua melhor resistência à ação dos álcalis do que fibras de alto teor de celulose [40,41].

Na indústria de embalagens existem projetos para a utilização da fibra de coco como carga para o poli (tereftalato de etileno) (PET), podendo gerar materiais plásticos com propriedades adequadas para aplicações práticas e resultando em contribuição para a resolução de problemas ambientais, ou seja, reduzindo o tempo de decomposição do plástico [41].

A indústria da borracha é receptora também de grande número de projetos envolvendo produtos ecológicos diversos, desde a utilização da fibra do coco maduro e verde na confecção de esponjas para banho e solado de calçados, até encostos e estofamento de bancos de carros (Figura 4). Em estudo desenvolvido por Vale, Soares e Casagrande [42] sobre a viabilidade do uso de fibras de coco verde em misturas asfálticas foi mostrado sua boa eficiência com relação ao escoamento, apresentando resultados similares aos tradicionalmente obtidos com celulose.



**Figura 4.** Banco de carro fabricado com fibra de casca de coco [29]

Além dos usos já citados, a fibra da casca de coco verde pode ser utilizada na confecção de vasos, placas e bastões para o cultivo de diversas espécies vegetais. Além de substituírem os produtos tradicionais à base de barro, cimento e plástico, também se apresentam como uma alternativa aos subprodutos extraídos da samambaiçu (*Dicksonia sellowiana*), como mostrado na Figura 5, buscando a inserção no mercado ocupado hoje pelo xaxim, que é um produto de exploração cada vez mais restrita pela legislação brasileira.



**Figura 5.** Vaso de fibra de casca de coco [43]

A confecção de artesanatos variados também representa uma importante forma de aproveitamento não apenas da fibra, mas também do pó da casca de coco verde, podendo originar uma grande gama de itens, haja vista que o Brasil tem sido cada vez mais um importante destino para os turistas de outros países, grandes consumidores deste tipo de produto.

### **3.3.1 – Morfologia de fibras de coco**

Para comparar os diferentes tratamentos empregados na modificação superficial das fibras vegetais, em especial a fibra de coco verde, sobre o ponto de vista morfológico foram realizadas investigações via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

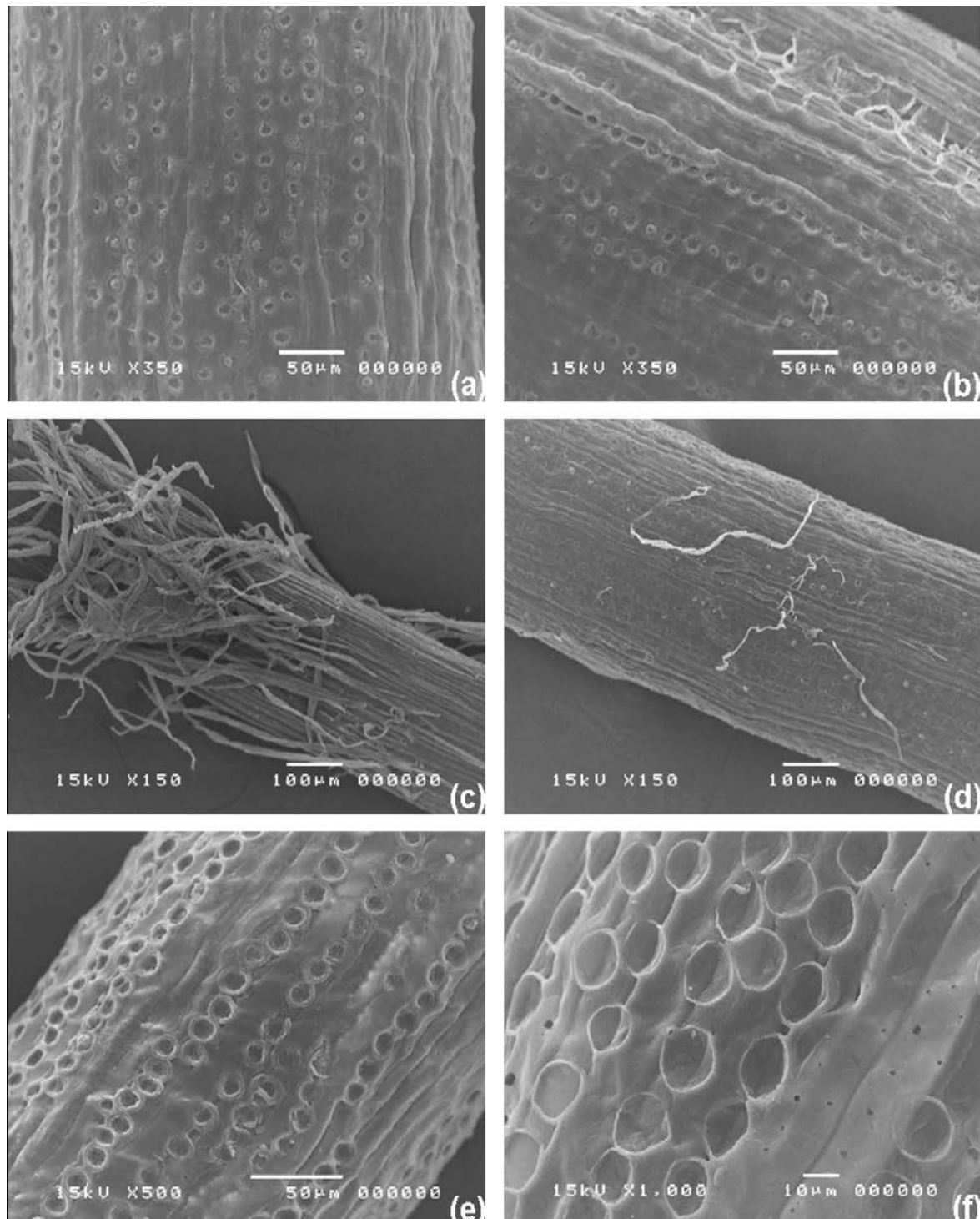
Brígida e colaboradores [44] realizaram diferentes tratamentos na superfície da fibra de coco verde, Primeiramente estas fibras foram obtidas a partir de cascas de coco verde por meio de um processo desenvolvido pela Embrapa Agroindústria Tropical (EMBRAPA/CNPAT), Ceará, Brasil. Antes de serem tratadas quimicamente, as fibras de coco verde foram previamente cortadas e peneiradas, lavadas com água destilada e secas a 60° C, por 24 horas. Em seguida, receberam três diferentes tratamentos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl e NaOCl/NaOH.

O tratamento com NaOCl e NaOH produziu ranhuras e uma desintegração parcial da fibra, provavelmente devido à remoção de parte da hemicelulose e lignina, que interliga as fibrilas de celulose (Figura 6(c)). Comparando a superfície da fibra natural com a superfície da fibra tratada com NaOCl é possível observar uma redução de cera e ácidos graxos (Figura 6(a) e (b)). Além disso, foi observada uma maior remoção das células do parênquima, tornando a superfície da fibra ondulada (Figura 6(d)).

O tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parece ser o mais eficiente na remoção de cera e resíduos de ácidos graxos (Figura 6(e) e (f)). Embora a remoção de cera tenha sido observada, foi possível identificar que a superfície da fibra foi preservada (Figura 6(e)). Mas, em algumas partes, onde o ataque químico era provavelmente mais



forte, as fibras parecem ter deformado, descaracterizando a superfície da fibra (Figura 6(f)) [44].



**Figura 6.** Fibra de coco verde natural, 350x (a), fibra tratada com NaOCl, 350x (b), fibra tratada com NaOCl/NaOH, 150x (c), fibra tratada com NaOCl/NaOH, 150x (d), fibra tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 500x (e) e fibra tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1000x (f) [44]

### 3.4 – POLÍMEROS CONDUTORES

Ao longo da maior parte de sua história, os polímeros foram classificados simplesmente como excelentes isolantes elétricos, tanto para altas frequências quanto para altas voltagens. Na indústria elétrica, os materiais poliméricos foram utilizados inicialmente com o intuito de substituir os isolantes feitos à base de papel. Sua aceitação foi excelente por serem materiais leves, baratos e altamente isolantes com respeito à corrente elétrica. O baixo custo e a facilidade de processamento fizeram com que os materiais poliméricos se tornassem abundantemente presentes em nossa vida cotidiana [45,46].

No início dos anos 70, Shirakawa e Ikeda [47] demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras que atraíram pouco interesse até 1977, quando Alan MacDiarmid e colaboradores [47] descobriram que, tratando o poliacetileno com um oxidante ou com um redutor, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. Esta descoberta proporcionou que Alan MacDiarmid recebesse o Prêmio Nobel de Química no ano de 2000. Este processo envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica, sendo denominado “dopagem”. O poliacetileno dopado apresentava um comportamento intrinsecamente eletroativo e condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza de alguns metais, à temperatura ambiente (aproximadamente  $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [48,49].

O surgimento dos assim chamados metais sintéticos “Synthetic Metals” ou polímeros intrinsecamente condutores – PIC’s, “Intrinsically Conducting Polymers” – ICP’s abriu novos horizontes à comunidade científica, que passou a investigar a síntese e as propriedades de outros polímeros similares. Relatos a respeito do aumento da condutividade do poliacetileno e a possibilidade de fabricação de transistores poliméricos e da comercialização de baterias polímero-lítio fizeram e ainda fazem com que grande parte dos pesquisadores (tanto em indústrias como em universidades) se interesse em explorar estes polímeros capazes de conduzir a corrente elétrica [4].

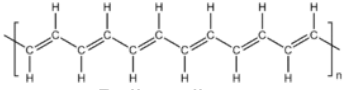
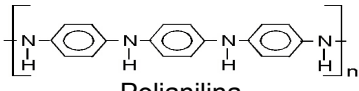
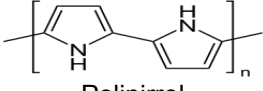
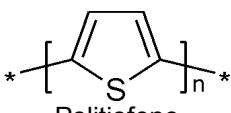
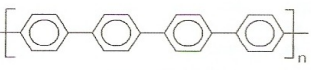
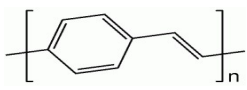
Desde a publicação do trabalho de Mac Diarmid e colaboradores [47], houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas com insaturações conjugadas, que sejam capazes de ser oxidados, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros intrinsecamente condutores (PIC's). Os PIC's podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoeletroquímica. Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada e a mais vantajosa industrialmente por possibilitar a produção de grandes quantidades de material [50].

Uma das características principais dos polímeros condutores é a presença de ligações  $\pi$  conjugadas ao longo da cadeia polimérica, proporcionando-lhes propriedades eletrônicas diferenciadas como baixa energia de transição óptica, baixos potenciais de ionização e grande afinidade eletrônica. Deste modo, podem ser oxidados e reduzidos com facilidade e com reversibilidade, concedendo-lhes propriedades isolantes e condutoras de eletricidade, de acordo com seu estado de oxidação [51,52].

Por meio de modificações químicas apropriadas, estes polímeros especiais podem exibir valores de condutividades similares aos dos semicondutores chegando, em casos especiais, a condutividades comparáveis a do cobre ( $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Dentre as famílias mais estudadas e com maior importância no mercado atualmente merecem destaque: o poliacetileno (PA), a polianilina (PAni), o polipirrol (PPy), o politiofeno (PTH), o poli (*p*-fenileno) (PPP) e poli (*p*-fenileno vinileno) (PPV) cujas estruturas e a condutividade/ $\text{S cm}^{-1}$  estão representadas na Tabela 2.

Embora elevadas condutividades sejam reportadas, de um modo geral, valores mais baixos, próximos dos semicondutores, são mais comuns. Independente da faixa de condução, esses materiais são livremente classificados como polímeros intrinsecamente condutores [53,54].

Tabela 2 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores [48]

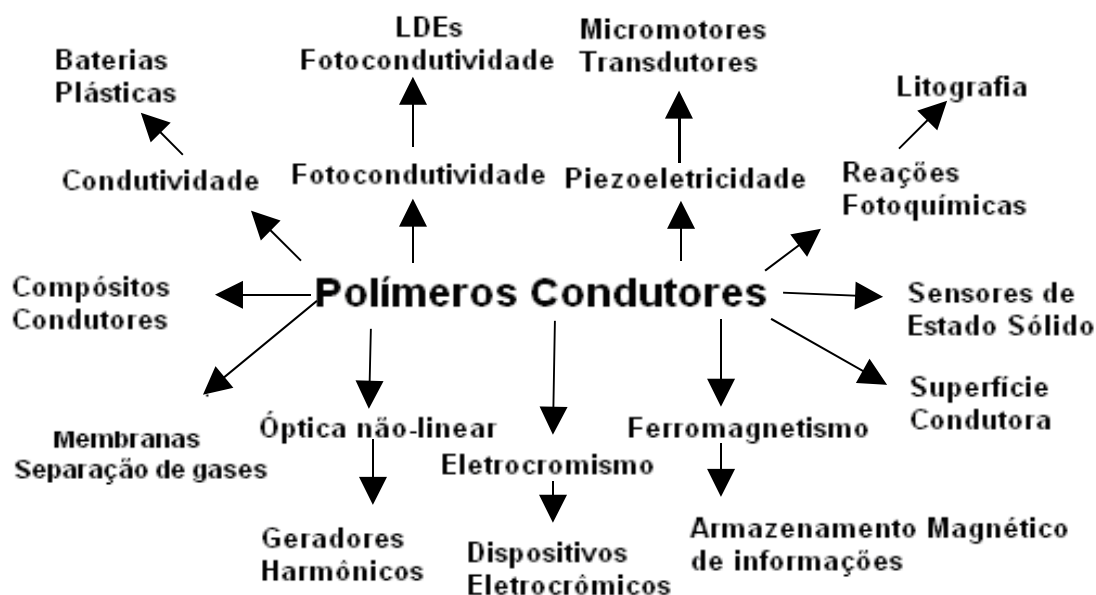
Polímeros Condutores *	Condutividade (S cm <sup>-1</sup> ) **
 <p>Poliacetileno</p>	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 <p>Polianilina</p>	10 a 10 <sup>3</sup>
 <p>Polipirrol</p>	600
 <p>Politiofeno</p>	200
 <p>Poli (p-fenileno)</p>	500
 <p>Poli (p-fenileno vinileno)</p>	1

\*Forma não dopada; \*\* Valores dos materiais dopados

### 3.5 – APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES

As aplicações tecnológicas que têm sido propostas e desenvolvidas para polímeros condutores estão baseadas principalmente na condutividade do polímero condutor puro ou, nos casos em que melhores propriedades mecânicas são necessárias, de uma blenda do polímero condutor com um polímero convencional (aplicação em diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga estática e blindagem eletromagnética); nas propriedades eletroquímicas de oxi-redução do polímero (janelas eletrocromáticas, capacitores, dispositivos para armazenamento de energia e músculos artificiais); na formação de estados excitados no polímero (componente de dispositivos para óptica não-linear, tendo como exemplos: chaves ópticas, conversores de frequência e modificadores eléto-ópticos essenciais para o processamento rápido de sinais ópticos) e na morfologia/microestrutura do polímero (sensores químicos e catálise) [55].

A Figura 7 mostra algumas aplicações já conhecidas e outras propostas para os polímeros condutores, em função das suas propriedades [49].

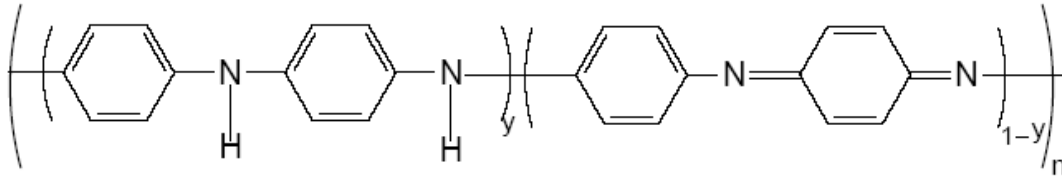


**Figura 7.** Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades [49]

No entanto, as propriedades destes polímeros são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia. Estas, por sua vez, estão relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, oriundos do método de síntese, do tipo de contra-íons, da temperatura e outras variáveis difíceis de serem controladas simultaneamente. Um dos maiores desafios para melhorar e garantir o desempenho destes materiais consiste, por conseguinte, na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade [56].

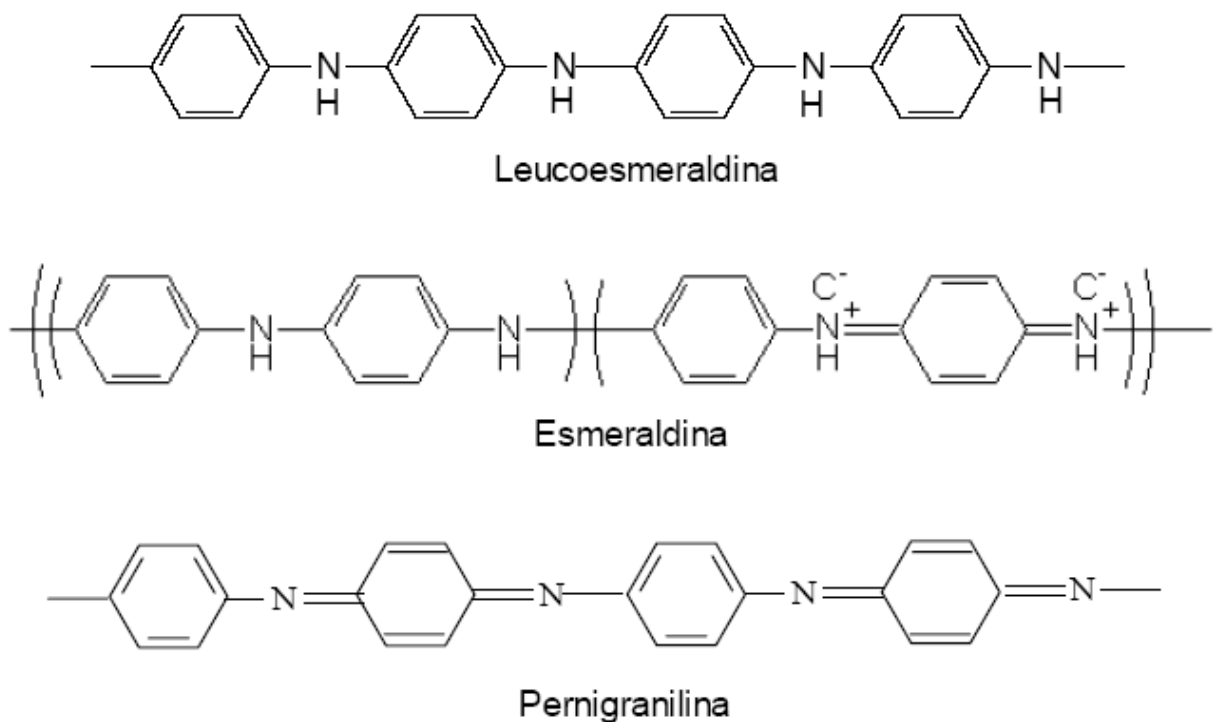
Entre os PIC's a que tem merecido posição de destaque nos últimos anos é a polianilina (PAni) e seus derivados, pela estabilidade química nas condições de ambiente (temperatura e umidade), processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, além do baixo custo do monômero. Com esta gama de vantagens, são infinitas as possibilidades de aplicações da polianilina, até mesmo na indústria.

As polianilinas constituem uma classe de polímeros condutores que possuem a fórmula geral representada na Figura 8.



**Figura 8.** Estrutura geral da polianilina [4]

O valor de  $y$  representa as unidades repetitivas na forma reduzida e o valor de  $1-y$  unidades repetitivas na forma oxidada, sendo que  $y$  pode variar de 0 a 1 [4]. O estado totalmente oxidado ( $y = 0$ ) é chamado de pernigranilina e apresenta coloração vermelha, o estado parcialmente oxidado e parcialmente reduzido ( $y = 0,5$ ) é chamado esmeraldina suas colorações características são: azul para forma não dopada e verde para a forma dopada e o estado totalmente reduzido ( $y = 1$ ) é chamado de leucoesmeraldina que se apresenta na cor amarela (Figura 9) [4].



**Figura 9.** Estruturas da polianilina nos principais estados de oxidação [4]

Quanto à síntese da polianilina, podem ser usados inúmeros agentes oxidantes, tais como  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$  e diferentes sólidos inorgânicos como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HPF}_6$  e poliácidos como poli(vinil sulfúrico), PVS e poli(estireno sulfúrico) – PSS, além de ácidos funcionalizados como canforsulfônico – CSA e dodecilbenzeno sulfônico-DBSA. O sistema mais comum de polimerização da anilina consiste na utilização de persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  em soluções aquosas contendo ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), com pH entre 0 e 2. A razão molar entre o agente oxidante e o monômero na síntese deve ser mantida entre os limites de 1 e 2, devido à ocorrência de degradação do polímero em decorrência da grande quantidade de oxidante presente [4,5].

### 3.6 – USO DA POLIANILINA EM COMPÓSITOS

A fabricação de compostos condutores contendo polianilina acarreta algumas complicações, em virtude da sua baixa solubilidade e infusibilidade. Em consequência da sua polaridade, a polianilina é de difícil deposição sobre superfícies apolares, um fato usual quando se trata do preparo de misturas formadas por polímeros convencionais (PP, PS e PMMA), onde se procura adicionar condutividade às propriedades intrínsecas destes. Em razão destas limitações, elaborou-se uma técnica que possibilita a solubilização da PANi em grande variedade de solventes via protonação com ácidos protônicos funcionalizados (APF), como os ácidos sulfônicos ou carboxílicos modificados. A dopagem transcorre de maneira habitual pela protonação do nitrogênio da PANi e a compatibilização ocorre devido à interação do grupamento orgânico R com os solventes, conferindo-lhes solubilidade e posterior interação com a matriz [7].

### 3.7 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA

#### 3.7.1 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)

A parte do espectro localizada entre as regiões do visível e das microondas nomeia-se radiação infravermelha. O maior interesse situa-se no intervalo de número de onda entre  $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  e a energia absorvida têm um efeito vibracional molecular que é registrado conforme a ligação entre os átomos e sua vizinhança [57].

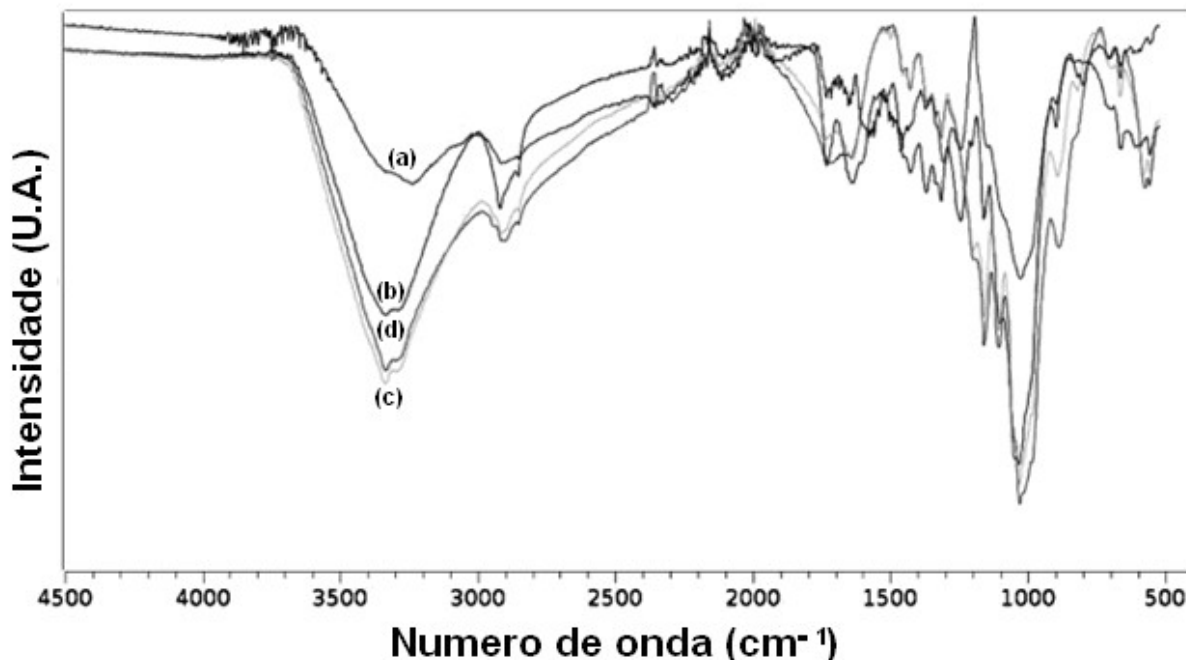
Visando a melhoria da condutividade elétrica das fibras de curauá através da incorporação de quantidades muito pequenas de polianilina (PAni), Souza e colaboradores [58] modificaram a superfície de fibras naturais da Amazônia brasileira (curauá, *Ananás erectifolius*) com nanopartículas de polianilina, através da preparação *in situ* de nanopartículas de polianilina em presença de fibras de curauá. Como a variação da resistividade elétrica das fibras modificadas está diretamente ligada à pressão externa exercida sobre elas, os compósitos produzidos com este material poderão ser utilizados como detectores baratos de pressão.

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR das fibras de curauá obtidas após a modificação com PAni. A banda larga localizada próximo de  $3333 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a deformação axial do grupo OH. Esta banda é larga por causa das ligações hidrogênio presentes. O dublete em torno de  $2918$  e  $2852 \text{ cm}^{-1}$  equivalem à deformação axial da ligação C-H. O pico característico fixado em  $1729 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial do grupo C=O ácido, enquanto o pico característico localizado em  $1633 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à ligação C = O do aldeído conjugada com a ligação C = C. A banda presente na região de  $1426 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial da ligação C-C do anel aromático (vibração do esqueleto aromático), ainda que também possa estar relacionada com a deformação angular no plano do anel da ligação O-H, conforme assinalada pelo pico localizado em  $1315 \text{ cm}^{-1}$ .

A ocorrência de deformação axial na ligação C-H pode ser observado em  $1370 \text{ cm}^{-1}$  e a banda característica em  $1245 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação axial da ligação C = O aromática. O pico presente em  $1203 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial da ligação assimétrica C-O-C, enquanto que a deformação axial simétrica aparece em  $1100$  e  $1035 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas características localizadas em  $1160$  e  $1035 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com o estiramento axial da ligação O-C-C, para que a



banda de  $1035\text{ cm}^{-1}$  é um conjugado (C-O-C e O-C-C). As bandas observadas em  $898$  e  $659\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação angular dos hidrogênios do anel aromático.

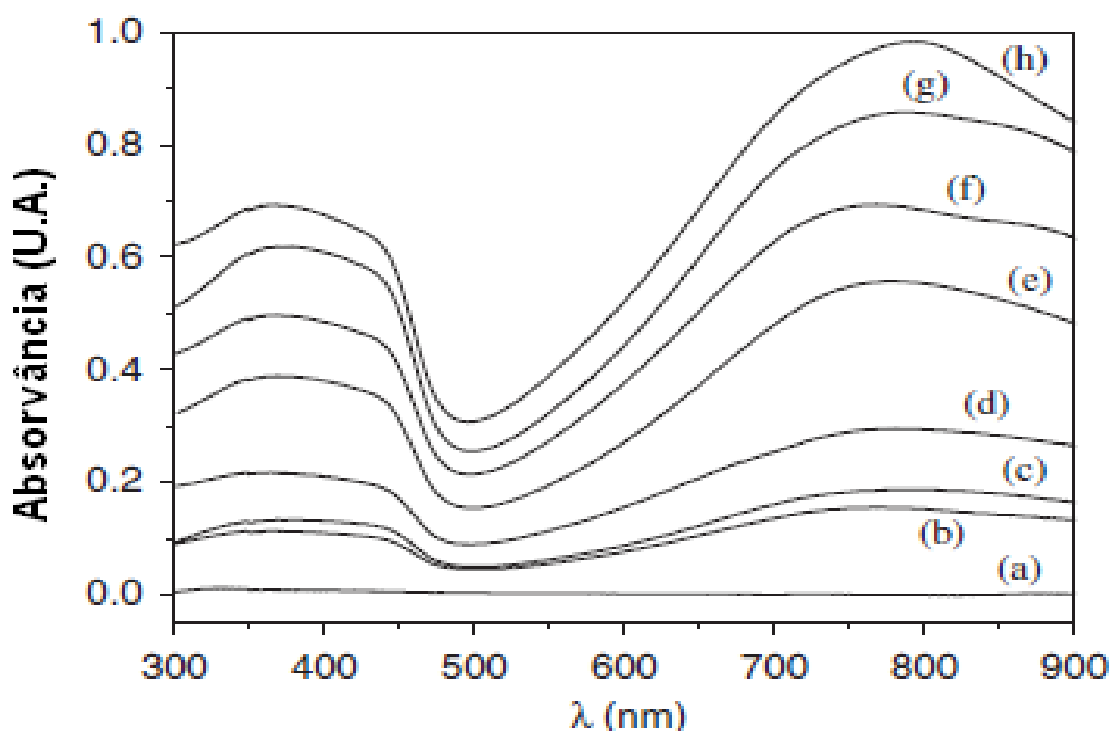


**Figura 10.** Espectro de FTIR da fibra de curauá (a), fibra de curauá com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b), fibra de curauá com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e anilina (c) e fibra de curauá com  $\text{PANi.H}_2\text{SO}_4$  (d) [58]

A comparação entre os dados de FTIR obtidos da fibra de curauá, antes e após o tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , demonstra que uma banda característica em  $1245\text{ cm}^{-1}$  diminui sua intensidade após o tratamento. Isso indica que o ácido sulfúrico reage com as ligações C=O que estão presentes no anel aromático da lignina. Como as bandas características S=O na faixa entre  $1070$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  não aparecem após o tratamento, pode-se concluir que as fibras de curauá tratadas não contêm enxofre. O espectro de FTIR obtidos após a formação do sal de anilina apresenta duas novas bandas características. A primeira, localizada em  $819\text{ cm}^{-1}$ , está relacionada com a deformação angular dos hidrogênios do anel aromático, indicando o maior teor de H da amostra. O segundo, localizado em  $1575\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à deformação angular simétrica da ligação N-H. O surgimento destes dois novos picos já poderia ser esperado, pois representam as ligações C-H e N-H presentes na molécula de anilina.

### 3.7.2 – Espectrometria na região do ultravioleta visível (UV – Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta constitui uma ferramenta bastante útil para a caracterização da PANi. O espectro da PANi protonada normalmente apresenta três bandas de absorção características: em 350 nm (transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel benzenoide) e nas faixas entre 400 – 420 e 750 – 800 nm (atribuídos à transição pólaron –  $\pi^*$  e transição  $\pi$  – pólaron, respectivamente). O pico no comprimento de onda longo é referente ao nível e formação de pólarons e, além disso, podem ser uma referência ao nível de dopagem e formação de pólarons. Deste modo, a razão entre a absorvância observada em 750 – 800 nm ( $\pi$ -pólaron) e 350 ( $\pi \rightarrow \pi^*$  transição) pode ser uma referência da extensão do processo de dopagem da amostra da PANi. A intensidade destes picos de absorção também pode estar relacionado à concentração de PANi na mistura ou na solução como é ilustrado na Figura 11 pela amostra de PANi.DBSA em diferentes concentrações, obtidas a partir da diluição da solução inicial de PANi.DBSA [59].



**Figura 11.** Espectros de UV-Vis de soluções de PANi.DBSA correspondentes a (a) 0%; (b)4%; (c) 8%; (d) 20%; (e) 28%; (f) 40%; (g) 48%; (h) 60% e (k) 100% de PANi [59]

### 3.8 – SENSORES MECÂNICOS

Sensores são usados há muito tempo pela humanidade. No início, os primeiros sensores possuíram uma função muito mais qualitativa do que quantitativa, mas atualmente o termo sensor pode ter inúmeras conotações, feito de sua origem, função, tipo e tempo de resposta. Por definição, sensor é o material ou dispositivo capaz de fornecer resposta mensurável a um estímulo externo variável [15]. Por exemplo, existem os sensores de luz capacitados por células solares, fototransistores etc., os sensores acústicos detectados por microfones e sismógrafos, os sensores de temperatura determinados por termômetros e resistores sensíveis à temperatura e ao calor obtido por calorímetro, entre outros.

Devido a suas características especiais, como baixo custo, razoavelmente alta condutividade e boa estabilidade, a polianilina tem recebido atenção especial nos últimos anos, em compósitos que associam suas vantagens as propriedades das fibras vegetais com o intuito de gerar sensores de pressão para equipamentos inteligentes [60]. O princípio de funcionamento destes materiais é baseado na aproximação das partículas condutoras sob pressão. Essa aproximação, equivalente a um efeito percolativo, provoca o aumento da condutividade elétrica. Esse aumento da condutividade pode ser relacionado com pressão por meio de curvas de variação da condutividade em função da variação da pressão, conforme já demonstrado em outros trabalhos do grupo [58] onde fibras vegetais foram modificadas com polianilina.

Estes trabalhos tiveram como objetivo aliar as propriedades mecânicas da celulose com as propriedades de condução elétrica dos polímeros condutores intrínsecos. Em um caso específico, de autoria do nosso grupo [58], as fibras de curauá foram modificadas segundo uma única condição de polimerização. Os materiais resultantes foram testados por diversas técnicas. Entre as usadas, merecem destaque o espalhamento de raios X a baixo ângulo e a microscopia de força atômica. Estas últimas provaram a formação de superaglomerados nanométricos de polianilina de tamanho médio igual a  $(50 \pm 20)$  nm sobre a superfície da fibra vegetal. Além disso, a sensibilidade à compressão das fibras modificadas e não modificadas foi testada. Este teste foi feito sob condições estáticas de carregamento e mostrou

que as fibras modificadas apresentaram uma sensibilidade à compressão máxima igual a  $(2795 \pm 51)\%/MPa$ , quando comprimidas com uma pressão igual a 7,2 MPa. Valores superiores de pressão causaram uma queda acentuada da sensibilidade, possivelmente relacionada com a compactação do material além do seu limite elástico. Este trabalho [58] foi o início de uma linha de pesquisa relacionada com a modificação de fibras vegetais com polianilina, a qual busca a aplicação destas fibras modificadas em sensores de pressão e de temperatura, úteis em dispositivos de reconhecimento biométrico.

Com o intuito de ampliar a nossa contribuição para o tema, em outro trabalho [61], estudamos a modificação das fibras de curauá com polianilina partindo de uma outra estratégia. Para esta nova abordagem, foram empregadas técnicas de planejamento experimental. Os resultados obtidos permitiram analisar os efeitos da concentração de persulfato de amônio e de anilina sobre a condutividade das fibras de curauá modificadas com polianilina. Além disso, entre os materiais obtidos, os que apresentaram os maiores e os menores valores de resistividade elétrica foram submetidos a um ensaio eletromecânico. Diferentemente do reportado no trabalho anterior [58], no segundo trabalho [61] foi usado um sistema de compressão dinâmico, o que permitiu realizar ensaios cíclicos de compressão nas amostras selecionadas. Estes ensaios geraram curvas contínuas de variação de condutividade em função da pressão aplicada que, por sua vez, permitiram acompanhar o decaimento da variação de sensibilidade ao longo dos ciclos. Essa informação foi de grande importância para a construção de um modelo empírico, capaz de fornecer uma estimativa inédita da vida útil destes materiais.

Assim, os trabalhos reportados na literatura mostram que, apesar dos inúmeros desafios, as fibras vegetais podem ser usadas como material suporte para polímeros condutores. Mais do que isso, o produto resultante é um material sensível à compressão, mesmo quando pequenas quantidades do polímero condutor são utilizadas.

## **4 - METODOLOGIA**

### **4.1 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS**

#### **4.1.1 - Reagentes e Solventes**

Os reagentes e solventes utilizados, bem como seus fornecedores e condição em que se encontravam seguem listados:

- Água Sanitária – procedente da Ferkok Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, com o seguinte componente ativo: hipoclorito de sódio ativo 2,0% a 2,5% p/p;
- Ácido sulfúrico – procedente da VETEC, grau de pureza PA e utilizado como recebido;
- Anilina – procedente da VETEC, grau de pureza PA e utilizada como recebida;
- Água destilada – produzida no laboratório;
- Fibra de Coco – gentilmente doada pelo Projeto Coco Verde Reciclado;
- Persulfato de amônio – procedente da VETEC e utilizado como recebido;
- Indicador universal de pH – fabricante Merck;
- Lignosulfonato de sódio – Vixil S, cedido gentilmente pela Professora Colaboradora Elisabeth Ermel da Costa Monteiro.

#### **4.1.2 - Equipamentos**

Os equipamentos listados a seguir foram utilizados no tratamento das fibras e caracterização destas amostras. A maior parte pertence ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - UFRJ.

- Multímetro ICEL Manaus MD – 6700;
- Balança analítica – Fabricante Shimadzu, modelo AY 220;
- Espectrômetro de ultravioleta – Fabricante VARIAN, modelo CARY 100;
- Máquina para ensaio universal EMIC – modelo DL 2000;
- Paquímetro digital – modelo DIGIMESS;
- Agitador magnético – modelo Fisaton;

- Microscópio – BEL PHOTONICS com telecamera DV1300;
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) – Nicolet modelo iN10;
- Difratorômetro de raios X – Rigaku - modelo Miniflex;
- Linha de luz de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Campinas;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – JEOL JSM – modelo 5610LV;
- Metalizador – Desk II Denton Vacuum;
- Câmera fotográfica digital – Sony Cyber-shot – modelo DSC-W110/Silver.

## 4.2 – MODIFICAÇÃO DA FIBRA DE COCO

### 4.2.1 – Pré-tratamento da Fibra de Coco para Modificação

A fibra de coco é um material hidrofílico [1,62-65]. Polímeros polares como a polianilina [60] podem ser efetivamente conectados à superfície de fibras vegetais hidrofílicas, conforme demonstrado em trabalhos anteriores do grupo [58,66]. Buscando isso, porções conhecidas das fibras de coco, na média iguais a  $(10,4 \pm 0,2)$ g, foram tratadas em uma solução comercial de hipoclorito de sódio (NaOCl) durante 3 horas, visando diminuir a quantidade de lignina presente nas fibras [44].

### 4.2.2 – Modificação da Fibra de Coco com PANi

As fibras pré-tratadas, de massa média igual a  $(10,4 \pm 0,2)$ g foram lavadas, secas e colocadas em um becher de 250 mL contendo 100 mL de uma solução de  $H_2SO_4$  (1M) preparado em balão volumétrico de 100 mL, ficando sob agitação magnética durante 5 horas. Ao término das 5 horas, iniciou-se a polimerização da anilina sobre a fibra de coco. Em seguida, foram acrescentadas diferentes quantidades de anilina e de persulfato de amônio (APS), como mostrado na Tabela 3. Todas as reações foram feitas em triplicata e a temperatura de 20°C. Todo o processo de modificação durou 24 horas, após a modificação as fibras foram lavadas e secas [58].

Tabela 3 – Quantidades de anilina e de persulfato de amônio para 10g de fibra

Condição	Amostras (10g)	Anilina (mol)		Persulfato de Amônio (APS) (mol)	
		Quantidade (mol)	Gotas	Quantidade (mol)	Massa (g)
1	FC1	$5 \times 10^{-3}$	10	$5 \times 10^{-3}$	0,9363
2	FC2	$1,1 \times 10^{-2}$	20	$1,1 \times 10^{-2}$	1,8725
3	FC3	$1,6 \times 10^{-2}$	30	$1,6 \times 10^{-2}$	2,8088
4	FC4	$2,2 \times 10^{-2}$	40	$2,2 \times 10^{-2}$	3,7450
5	FC5	$2,7 \times 10^{-2}$	50	$2,7 \times 10^{-2}$	4,6813
6	FC6	$3,3 \times 10^{-2}$	60	$3,3 \times 10^{-2}$	5,6176

Após a reação de modificação, as fibras são retiradas do meio reacional e lavadas em água destilada em quantidade abundante.

#### 4.3 – CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE COCO MODIFICADAS

##### 4.3.1 – Microscopia Óptica

Para o ensaio de microscopia ótica, as amostras de fibras de coco modificadas foram cortadas no sentido diagonal manualmente com o auxílio de uma tesoura, para que pudesse ser observado o interior da fibra de coco modificada. O equipamento utilizado na microscopia é o microscópio óptico da marca BEL Photonics Telecamera modelo DV 1300.

##### 4.3.2 – Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX foi empregada na caracterização das fibras de coco modificadas com polianilina.

As análises de DRX foram realizadas à temperatura ambiente. O difratômetro de raios X empregado trabalhou com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de  $2\theta$  entre 2 e  $60^\circ$ ,

com velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ/\text{min}$ . A radiação utilizada foi a de CuK (=  $1,5418 \text{ \AA}$ ).

Os dados de DRX foram tratados matematicamente utilizando o programa Origin 6.0. As amostras submetidas à análise foram cortadas manualmente com o auxílio de uma tesoura, a fim de se obter o menor tamanho possível de fibra de coco recoberta por PANi.

#### **4.3.3 – Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)**

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo das partículas de PANi que recobrem a fibra de coco modificada com 7% de PANi (amostra FC6), veja Tabela 3, foram feitos na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Esta linha de luz é equipada com um monocromador de corte assimétrico ( $\lambda = 1.743 \text{ \AA}$ ), horizontal ao feixe da luz. Um detector sensível a raios X (PSD) e um analisador multicanal foram usados para determinar a intensidade SAXS,  $I(q)$ , em função do módulo do vetor de espalhamento  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , onde  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento. Todos os espalhamentos tiveram o espalhamento parasita e a não homogeneidade do detector corrigidos [22].

#### **4.3.4 – Espectroscopia de FTIR – ATR**

Devido à cor escura das amostras de fibra de coco modificada, os espectros FTIR foram tomados com o auxílio de um acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros de FTIR-ATR foram coletados na região entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi o FTIR-ATR – Nicolet iN10 ao qual foi acoplado o acessório ATR com cristal de germânio.

#### **4.3.5 – Espectrometria UV – Vis**

Cada fibra modificada gera uma solução ácida contendo PANi.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que pode ser estudada por UV – Vis. Alíquotas de cada solução foram tomadas e diluídas para



uma concentração de 0,16% em volume. As soluções foram estudadas usando comprimento de onda entre 900 e 200 nm, com resolução de 1nm.

#### **4.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um aparelho JEOL JSM – modelo 5610LV. As amostras de fibra pura, fibra tratada com NaOCl e fibras modificadas com PANi foram fixadas sobre uma fita condutora de dupla face e posteriormente recobertas com ouro por cerca de 20 segundos. As análises foram realizadas no IMA, Instituto de Macromolécula Professora Eloisa Mano da UFRJ, utilizando detector de elétrons secundários com aceleração de 15 kV.

### **4.4 – ENSAIOS ELÉTRICOS**

#### **4.4.1 – Resistividade Elétrica**

Os ensaios de resistividade elétrica das fibras de coco modificadas foram realizados com o auxílio de um multímetro ICEL Manaus MD – 6700 sob corrente contínua. Para este ensaio, a amostra de fibra de coco modificada é introduzida entre dois eletrodos que estão conectados ao multímetro e submetidos a um potencial elétrico. Os dados das leituras das resistências elétricas são tomados no decorrer de 2 minutos e são armazenados através de um programa computacional. Os resultados preliminares de resistividade volumétrica foram obtidos pela Equação 1.

$$R_v = (\sum R/n) \times A/h \quad \text{Eq. 1}$$

$R_v$  → resistividade (Ohm cm)

$R$  → resistência elétrica (Ohm)

$n$  → número de medições

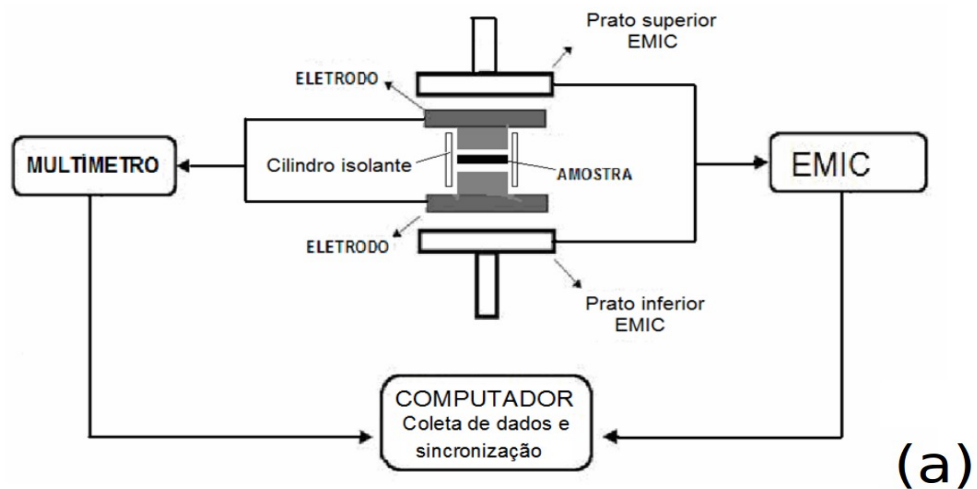
$A$  → área circular do eletrodo (cm<sup>2</sup>)

$h$  → espessura da amostra (cm).

#### **4.4.2 – Sensibilidade elétrica à compressão**

As sensibilidades à compressão de uma massa conhecida de fibras de coco modificadas foram avaliadas seguindo metodologia proposta anteriormente pelo grupo de pesquisa [60], usando o arranjo experimental apresentado na Figura 12.

Para a realização destes ensaios, foi construído um porta-amostra para medidas de resistividade elétrica capaz de suportar as condições de compressão aplicadas ao longo do procedimento. Este porta-amostra foi conectado ao Multímetro ICEL 6700.



**Figura 12.** Esquema (a) e foto (b) do sistema usado para medidas de sensibilidade à compressão

Após a conexão, o porta-amostra é acondicionado entre os pratos da máquina de ensaios universais EMIC DL 2000. A máquina de ensaios foi ajustada para exercer uma força máxima de 2kN. A velocidade de ensaio foi ajustada em 2mm/s e o número de ciclos de compressão seguida de descompressão foi igual a 10.

Os dados provenientes da máquina de ensaios e do multímetro foram registrados, sincronizados e tratados por meio de um programa computacional desenvolvido pelo grupo [60,66]. Primeiramente, o programa eletromecânico compara os tempos dos dois equipamentos, registrados em seus respectivos arquivos de relatórios de dados.

O critério utilizado para a sincronização é a diferença entre os tempos registrados pelos equipamentos. Ou seja, se a diferença entre o tempo registrado pela máquina de ensaios e o tempo registrado pelo multímetro for menor que 0,01s, os dados são considerados simultâneos e registrados em outro arquivo. Caso contrário, são descartados. Em seguida, o programa eletromecânico descarta os pontos onde a força,  $F$ , aplicada é menor que 10N. Neste ponto,  $F = 10\text{N}$ , a resistividade inicial do sistema,  $R_0$  é tomada. É calculada então a variação percentual da condutividade,  $\Delta\sigma$ . Em seguida, os ciclos são separados em suas respectivas curvas de compressão e descompressão, representado pela Equação 2.

$$\Delta\sigma = \frac{100 \times (R^{-1} - R_0^{-1})}{R_0^{-1}} \quad \text{Eq. 2}$$

A sensibilidade elétrica à compressão,  $S_{comp}\%_{m\acute{a}x}$ , consiste da variação percentual da condutividade elétrica pela variação da pressão aplicada. Os valores obtidos durante o processo de carga e descarga, são definidos pela Equação 3.

$$S_{comp}\% = \frac{\Delta\sigma}{\Delta P} \quad \text{Eq. 3}$$

Na Eq. 3,  $\Delta\sigma$  corresponde à variação percentual da condutividade e  $\Delta P$  é à variação da pressão.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 – ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A modificação das fibras de coco com polianilina seguiu o planejamento proposto na Tabela 3. As fibras secas foram pesadas antes e após o processo e por diferença de massa foi determinado a fração de PAni sobre as fibras. Esses valores são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Percentual de PAni sobre as fibras de coco

Condição	Amostras	Anilina (mol)	APS (mol)	mi (g)	mf (g)	PAni (%)
1	FC1	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$10,0251 \pm 0,0521$	$10,2297 \pm 0,0462$	$2,0 \pm 0,1$
2	FC2	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$10,6451 \pm 0,0481$	$10,9248 \pm 0,0268$	$2,6 \pm 0,2$
3	FC3	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$10,4598 \pm 0,0368$	$10,8280 \pm 0,0580$	$3,4 \pm 0,2$
4	FC4	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$10,2254 \pm 0,0667$	$10,6848 \pm 0,0497$	$4,3 \pm 0,2$
5	FC5	$2,7 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$10,5541 \pm 0,0794$	$11,1330 \pm 0,0752$	$5,2 \pm 0,1$
6	FC6	$3,3 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	$10,2144 \pm 0,0257$	$10,9832 \pm 0,0467$	$7,0 \pm 0,2$

Os resultados da Tabela 4 são mostrados na forma de um gráfico na Figura 13.

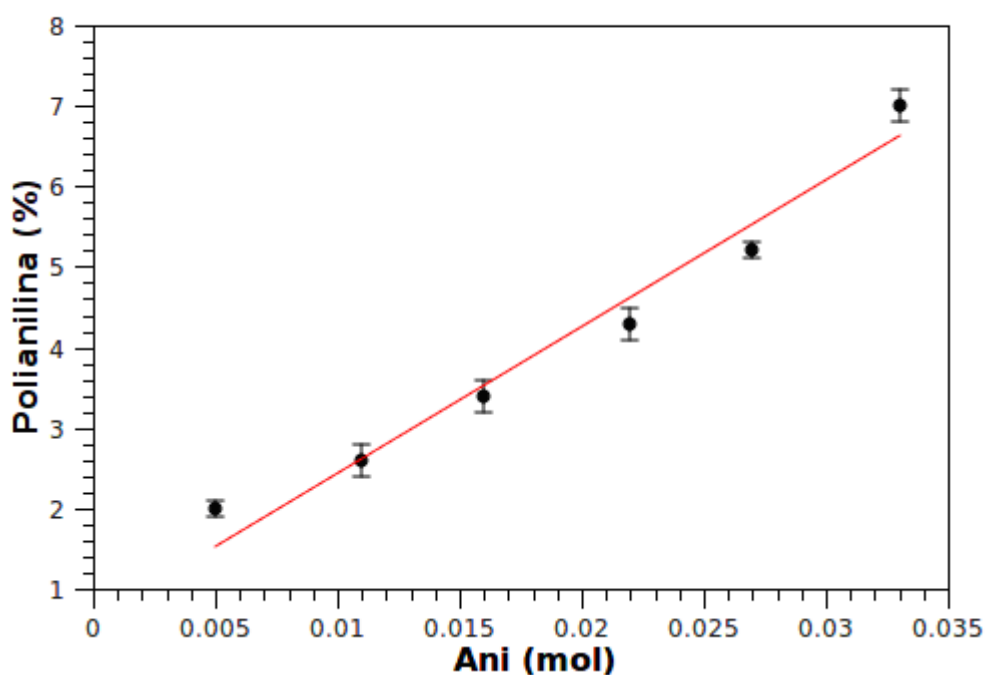


Figura 13. PAni sobre as fibras vegetais em função da quantidade de anilina

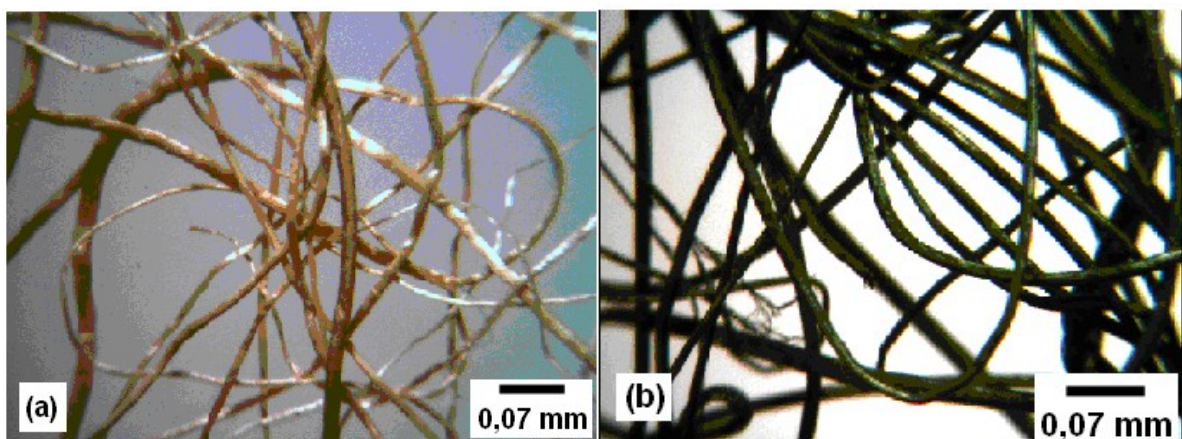
A Figura 13 mostra que, no intervalo estudado, a quantidade de PANi sobre a fibra está linearmente relacionada ( $R^2 = 0,9694$ ) com quantidade de anilina (e consequentemente de APS) empregada na síntese. A regressão linear obtida por mínimos quadrados é mostrada na Equação 4.

$$\text{PANi} = (1\pm 1)\times 10^0 + (2\pm 1)\times 10^2 \times \text{Ani} \quad \text{Eq. 4}$$

Esses resultados indicam que é possível ajustar, com relativa facilidade, a quantidade de recobrimento condutor sobre a fibra. Essa possibilidade de ajuste da quantidade de PANi sobre a fibra permitiria o ajuste fino de algumas propriedades, como a condutividade dos materiais.

## 5.2 – MICROSCOPIA ÓPTICA

A técnica de microscopia óptica também foi usada para investigar a modificação das fibras de coco com polianilina. O material não modificado apresenta coloração amarela característica da fibra de coco (Figura 14 (a)). Por outro lado, a fibra modificada com PANi.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresenta uma coloração esverdeada, característica deste polímero intrinsecamente condutor. A microscopia óptica da fibra coco modificada também permite inferir que o recobrimento da PANi sobre a fibra é de natureza contínua e próximo a uniformidade, como é observado na Figura 14 (b).



**Figura 14.** Fibra de coco (a) e fibra de coco modificada com PANi (b)

Outro dado interessante observado através da microscopia óptica é a presença da PANi somente na superfície da fibra de coco (Figura 15). Esse resultado morfológico é um indicativo da baixa quantidade de anilina necessária ao processo de recobrimento da fibra vegetal, o que garante um caráter ecologicamente amigável ao produto final.



**Figura 15.** Fibra de coco modificada com presença de PANi somente na superfície da fibra

Além disso, é importante destacar que o resultado de microscopia óptica é um forte indício de que o processo de modificação foi bem sucedido e que o material, devido à formação de pontos condutores contínuos ao longo da fibra, apresentará boa condutividade.

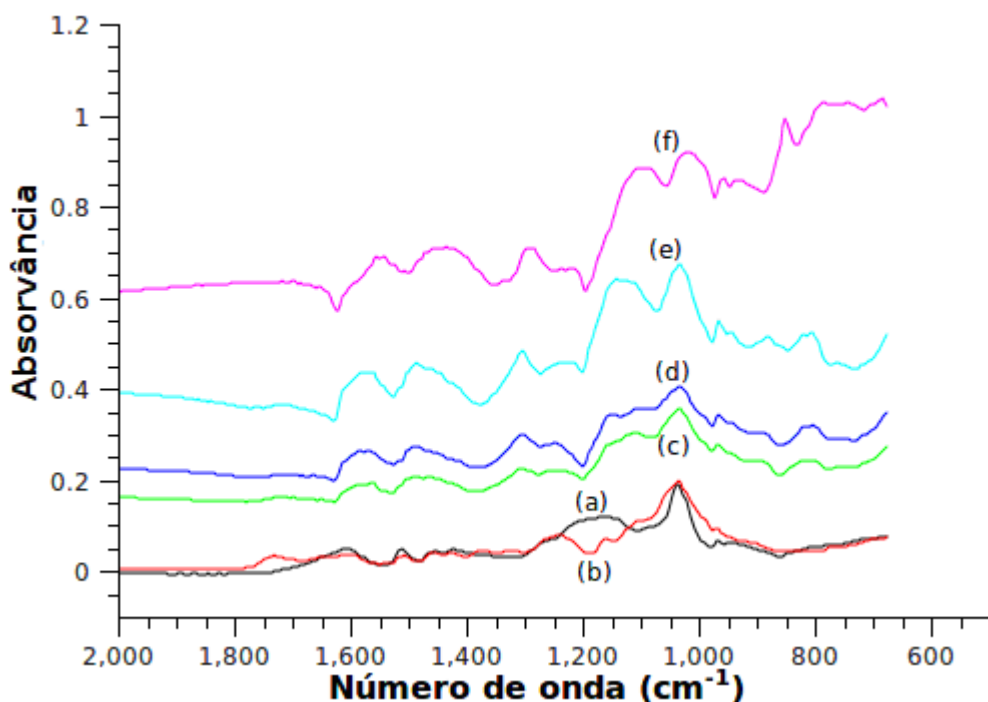
### 5.3 – ANÁLISE POR FTIR-ATR

A espectroscopia é o estudo das interações da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à região considerada infravermelho médio, onde bandas vibracionais e rotacionais são observadas.

As análises por FTIR-ATR foram usadas para o estudo da modificação da superfície da fibra de coco pela PANi.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os espectros do lignosulfonato de sódio, da polianilina obtida através da filtragem da solução após a modificação da fibra, da fibra de coco pura e da fibra modificada são apresentados na Figura 16.

São observados valores de comprimento de onda característicos da lignina presente na fibra pura (Figura 16 (b)) e na fibra modificada com PANi. O pico característico ao redor de 1731 cm<sup>-1</sup> corresponde à deformação axial do grupo C=O, enquanto os picos em 1604 e 1508 cm<sup>-1</sup> são atribuídos à vibração do esqueleto do anel aromático. As bandas presentes em 1322 e 1373 cm<sup>-1</sup> são relacionadas a deformação angular de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. O pico localizado em 1241 cm<sup>-1</sup> corresponde a ligação C-O de anéis siringílicos e a banda larga em 1033 cm<sup>-1</sup> é referente a ligação C-O de álcoois secundários.

A presença de PANi nos espectros das amostras preparadas segundo as condições FC1, FC3 e FC5 (ver Tabela 3 e Fig 16 (c), (d) e (e)) foi evidenciada pela presença de picos característicos, correlacionados com os picos encontrados na amostra de PANi (ver Figura 16 (f)). Entre estes, o pico localizado em 1542 cm<sup>-1</sup> é devido ao estiramento dos anéis quinóides. A sobreposição de vibrações de estiramento dos anéis benzenóides está relacionada com o pico em 1434 cm<sup>-1</sup>, enquanto o pico ao redor de 1292 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído a sobreposição dos modos deformação angular CH e estiramento CN. Ocorre ainda a deformação do anel quinona mais a deformação angular C-H em 1095 cm<sup>-1</sup>, a deformação do anel benzênico em 1018 cm<sup>-1</sup>, deformação do anel quinona em 956 cm<sup>-1</sup> e a vibração fora do plano de anel benzênico para-di-substituído em 852 cm<sup>-1</sup>.

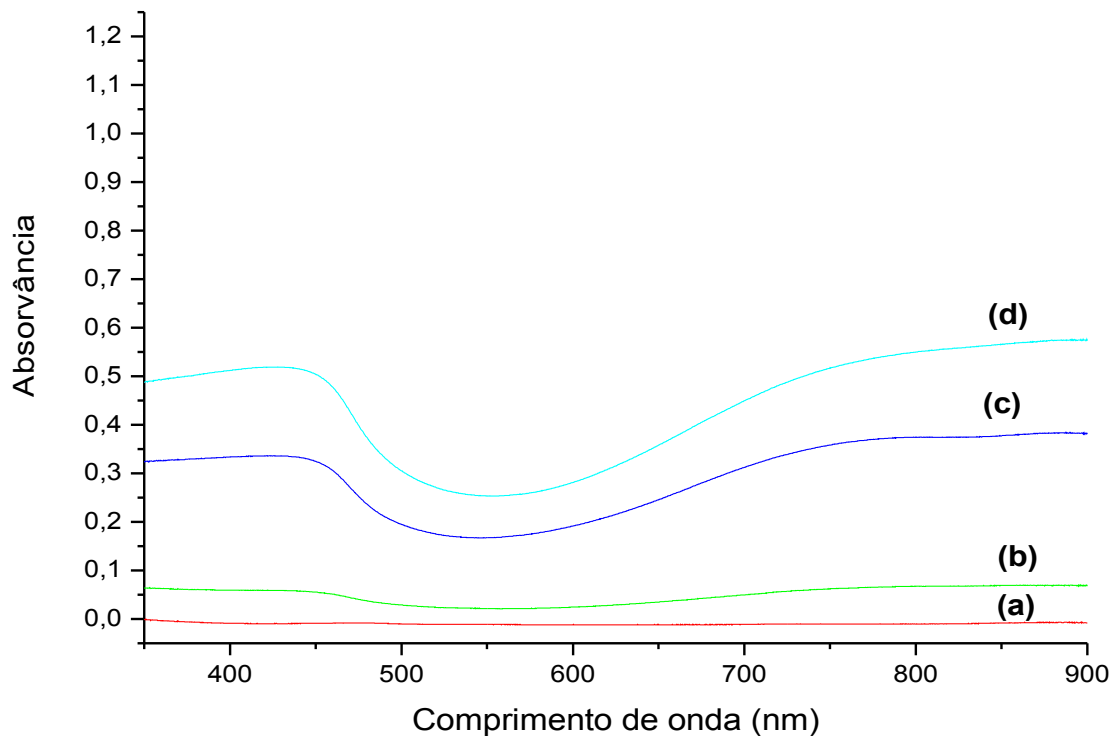


**Figura 16.** FTIR-ATR da lignosulfonato (a) fibra de coco pura (b) e das fibras de coco modificadas FC1 (c), FC3 (d), FC5 (e) e PANi (f)

#### 5.4 – ESPECTROMETRIA NO UV-VISÍVEL

A espectroscopia UV-Vis é um importante instrumento na caracterização da polianilina. Em seus espectros são comuns o aparecimento de três bandas. A primeira delas aparece ao redor de 350 nm (normalmente atribuído à transição das ligações  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis benzenóides). Já as outras bandas surgem nas faixas de 400 – 420 e 750 – 800 nm (atribuídas ao pólaron- $\pi^*$  e ao pólaron- $\pi$ , respectivamente) [58,67]. Na Figura 17 são apresentados os espectros UV-Vis das soluções residuais ácidas contendo PANi.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, provenientes dos processos de modificação das amostras fibras de coco segundo as condições FC1, FC3 e FC5 (ver Tabela 3). Nestes espectros são visíveis duas regiões, características dos pólarons, ao redor de 400 e 800 nm.





**Figura 17.** UV-Vis do branco H<sub>2</sub>O (a) e das condições 1 (b), 3 (c) e 5 (d), detalhadas na Tabela 3

A razão entre as intensidades das bandas localizadas ao redor de 825 nm e 420 nm é um indicativo da extensão da dopagem (Edp) da PAni.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ver Equação 5) [58,67].

$$Edp = B2/ B1$$

Eq. 5

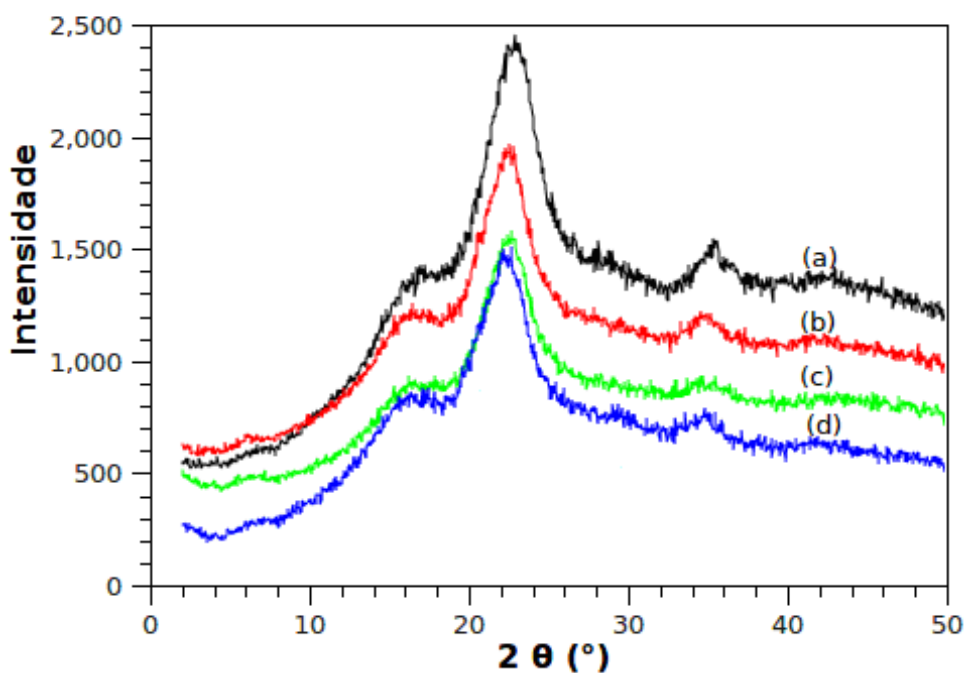
Na Equação 5, B2 é o valor máximo de absorção próximo ao comprimento de onda de 825 nm, B1 é o valor máximo de absorção próximo ao comprimento de onda em 420 nm.

Os valores da estimativa de extensão da dopagem (Edp) para as dispersões das fibras modificadas de acordo com as condições 1, 3 e 5 (ver Tabela 3) são iguais a  $1,22 \pm 0,28$ ;  $1,28 \pm 0,26$ ; e  $1,44 \pm 0,33$ , respectivamente. Estes resultados, todos superiores a 1, indicam a presença de pólarons provenientes da protonação da polianilina [58,67].

Embora a razão entre a concentração de anilina e de APS tenha sido mantida constante, entre as amostras estudadas, a amostra preparada na condição 5 (ver Tabela 3) apresentou o maior valor de extensão de dopagem. Este resultado sugere que essa condição gerou o material com a maior concentração de pólarons e, possivelmente, de maior condutividade.

### 5.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas da fibra pura e das fibras modificadas com diferentes quantidades de anilina são mostrados na Figura 18.



**Figura 18.** Difratogramas da fibra pura (a) e das fibras modificadas de acordo com as condições 1 (b), 3 (c) e 5 (d), detalhadas na Tabela 3

A  $\text{PAni.H}_2\text{SO}_4$  apresenta célula unitária pseudo-ortorrômbica caracterizada por picos de difração em valores de  $2\theta$  iguais a  $20,2^\circ$ ,  $21,6^\circ$ ;  $26,7^\circ$  e  $29,8^\circ$ . Contudo, possivelmente devido a elevada intensidade da difração das fibras puras associada com a reduzida fração de polímero condutor sobre as fibras, não foi possível observar os citados picos nos materiais modificados com PAni.

A cristalinidade das fibras foi calculada seguindo o método de Ruland [68]. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Cristalinidade da fibra de coco e das fibras modificadas com PANi

<b>PAni (%)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
0	53±3
2,0±0,1	52±2
3,4±0,2	54±4
5,2±0,1	56±2

É importante destacar que os resultados de difração de raios X mostram que o processo de modificação das fibras não provoca perdas consideráveis da cristalinidade do material, indicando que a fração celulósica, possivelmente, não é afetada pelo processo de síntese da PANi.

## 5.6 – SAXS

O perfil SAXS foi obtido por subtração do espalhamento da fibra pura do espalhamento da fibra de coco modificada. Uma amostra contendo uma quantidade extrapolada, cerca de 7% de PANi.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi estudada e o seu espalhamento, após a subtração mencionada, é mostrado na Figura 19. Com objetivo de comprovar a presença de nanopartículas de PANi na superfície da fibra modificada, foi utilizada, somente neste ensaio de SAXS, uma amostra com maior concentração de PANi. Esse perfil de espalhamento revela a presença de picos de correlação espacial na região entre 0,4 e 0,8 nm<sup>-1</sup>. Este sinal é resolvido por meio da deconvolução do espalhamento em três picos gaussianos, que geram um envelope com correlação 0,962, em relação aos pontos experimentais.

A presença dos picos apresentados na Figura 19 indica a existência de heterogeneidades espaciais de tamanho nanométrico [22,69]. Os dados obtidos a partir da deconvolução gaussiana destes picos são mostrados na Tabela 6.

A distância média mais provável ( $d_s$ ) entre as heterogeneidades pode ser estimada de acordo com a Equação 6 [69]:

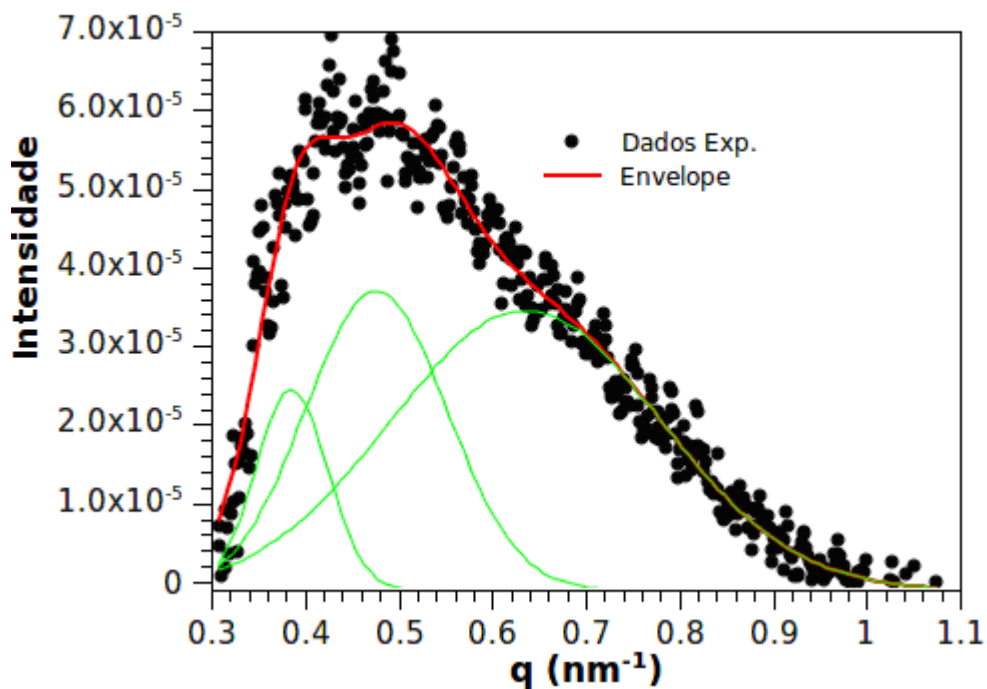
$$d_s = 2\pi/q_{max} \quad \text{Eq. 6}$$

Na Eq. 6,  $q_{max}$  é o módulo do vetor espalhamento no máximo do pico. As heterogeneidades que produzem o espalhamento de raios X na PAni.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estão relacionadas com as diferenças de densidade eletrônica causadas pela existência de regiões cristalinas nanometricamente ordenadas, dispersas sobre a fibra [22]. Os valores de  $d_s$  calculados são também mostrados na Tabela 6.

O tamanho médio destas heterogeneidades,  $L_c$ , provê uma estimativa do tamanho do “super-cristal” desordenado e é calculado de acordo com a Equação 7 [70]:

$$L_c = 4\pi/\Delta q \quad \text{Eq. 7}$$

Na Eq. 7,  $\Delta q$  é a largura a meia altura (FWHM) do pico. Os valores de  $L_c$  calculados são também mostrados na Tabela 6.



**Figura 19.** Deconvolução gaussiana do espalhamento da fibra de coco modificada com cerca de 7% de PAni

Tabela 6 – Dados obtidos via deconvolução do perfil 1D do SAXS da fibra de coco modificada com cerca de 7% de PAni

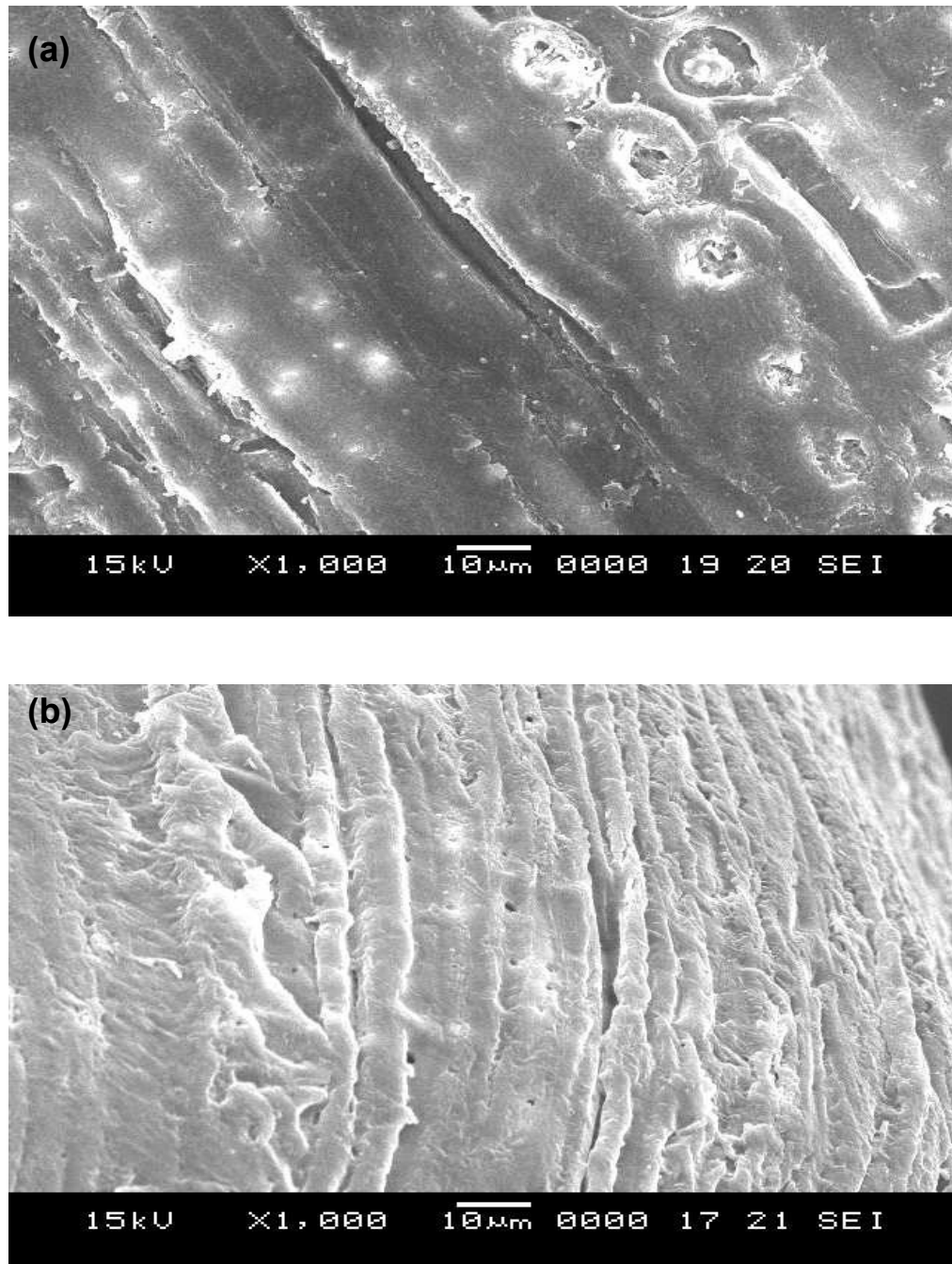
Pico	Centro (nm <sup>-1</sup> )	Largura (nm <sup>-1</sup> )	d <sub>s</sub> (nm)	L <sub>c</sub> (nm)
1	(3,86±0,04)x10 <sup>-1</sup>	(7,7±0,2)x10 <sup>-2</sup>	16,3±0,2	163±19
2	(4,76±0,06)x10 <sup>-1</sup>	(1,5±0,2)x10 <sup>-2</sup>	13,2±0,1	83±10
3	(6,36±0,05)x10 <sup>-1</sup>	(2,9±0,3)x10 <sup>-2</sup>	9,9±0,1	44±4

A PAni.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que recobre as fibras de coco apresentou três picos, após a deconvolução da curva experimental. O primeiro pico, centrado ao redor de 3,86x10<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>, apresenta valor de L<sub>c</sub> igual a (163±19) nm e valor de d<sub>S</sub> igual a (16,3±0,2) nm. Por sua vez, o segundo pico, centrado ao redor de 4,76x10<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>, apresenta valor de L<sub>c</sub> igual a (83±10)nm e valor de d<sub>S</sub> igual a (13,2±0,1)nm. Já o terceiro pico, centrado ao redor de 6,36x10<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>, apresenta valor de L<sub>c</sub> igual a (44±4)nm e valor de d<sub>s</sub> igual a (9,9±0,1)nm. A existência de três conjuntos distintos de valores de L<sub>c</sub> e de d<sub>s</sub> indica a presença de diferentes cristais de PAni.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o que está de acordo com outros resultados reportados na literatura científica [22, 70-73]. Assim, os resultados de SAXS são um forte indício da obtenção de nanopartículas de PAni sobre a superfície das fibras de coco, servindo como indicador de que, o uso de quantidades menores de PAni nas outras fibras pode também ter produzido um recobrimento composto por nanopartículas deste polímero.

## 5.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

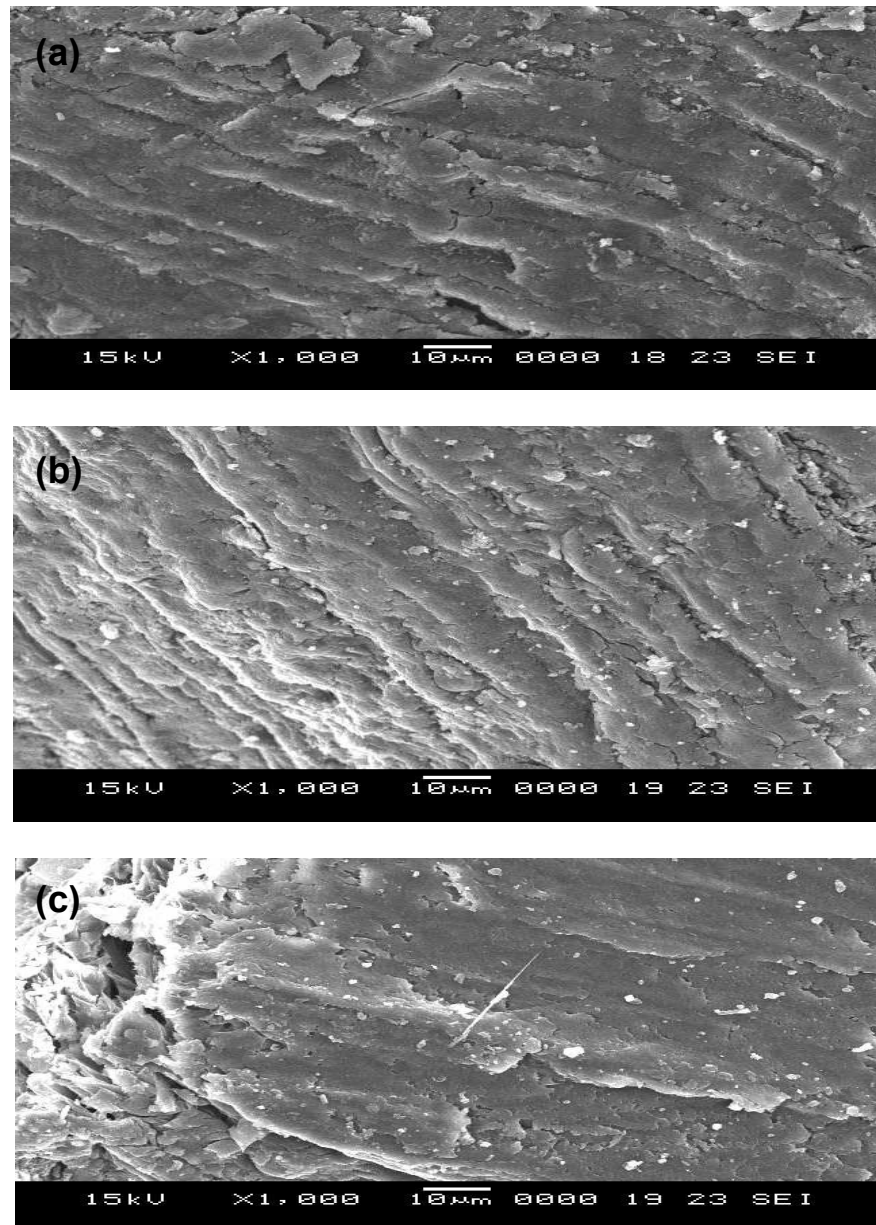
As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram utilizadas para avaliar as modificações na morfologia da fibra de coco durante o tratamento com NaOCl e a modificação com PAni.

A Figura 20(a) apresenta as fotomicrografias por MEV da fibra de coco pura. É observada uma superfície rugosa, com uma camada de cera e ácidos graxos [44] na superfície da fibra. Na Figura 20(b) observa-se o resultado da fibra de coco após o tratamento de 3 horas com NaOCl. É verificada a eliminação parcial da camada superficial aumentando a área de contato pela exposição das reentrâncias das fibrilas.



**Figura 20.** Microscopias eletrônicas de varredura da fibra de coco pura (a) e fibra tratada com NaOCl (b), ambas com aumento de 1000X

Após o processo de modificação da fibra com PANi, nota-se que a fibra foi recoberta por inúmeras partículas de PANi formando várias camadas na superfície da fibra de coco. Isso pode ser observado analisando as Figuras 21 (a), (b) e (c) que demonstram a perda das reentrâncias das fibrilas com o aumento da concentração da solução de PANi, tornado a superfície da fibra modificada mais uniforme.



**Figura 21.** Microscopias eletrônicas de varredura das fibras modificadas com PANi, segundo as condições FC1 (a), FC3 (b) e FC5 (c). Todas com aumento de 1000X

Cada imagem de MEV foi impressa em uma folha de papel A4 (30x25cm), essas imagens foram divididas em quatro quadrantes e dentro de cada quadrante foram escolhidas aleatoriamente dez partículas, as quais foram determinadas o diâmetro com o auxílio de uma régua milimetrada. Os valores do diâmetro das partículas de PANi presentes nas fibras modificadas foram convertidos para a escala da imagem (nm) e são mostrados na Tabela 7. Os resultados da Tabela 7 apontam para tamanhos médios de partículas iguais a  $1290 \pm 836$  nm,  $1387 \pm 886$  nm e  $1508 \pm 881$  nm para as amostras preparadas segundo as condições FC1, FC3 e FC5 (ver Tabela 3).

Tabela 7 – Medidas do diâmetro das fibrilas e dos aglomerados de partículas de PAni

<b>Diâmetro das Partículas de PAni</b>		
<b>FC1 (nm)</b>	<b>FC3 (nm)</b>	<b>FC5 (nm)</b>
2581	1613	645
968	1290	1290
645	1935	2581
968	645	1935
645	968	1290
645	645	1290
645	645	645
3871	645	645
1290	1290	645
645	323	645
645	645	645
645	645	1290
968	968	1290
1613	1935	1935
968	2581	1290
645	645	1935
1935	968	645
1935	1935	1290
1935	1290	1935
1290	1935	1935
1613	968	645
1935	645	1290
645	1935	1935
3226	1935	1613
645	1290	1290
1613	645	1935
645	645	3226
645	645	5161
645	1290	2581
1290	1935	1935
645	1935	1290
645	3871	1290
1290	2903	1290
1290	3871	2581
2581	1290	1935
968	1290	645
323	645	645
1290	968	1290
968	323	645
3226	2903	1290

Além da questão do recobrimento contínuo e consideravelmente homogêneo, os resultados de tamanho de partículas obtidos por MEV indicam que as fibras foram recobertas por uma camada de polianilina formada por partículas deste polímero condutor que se aglomerou formando superestruturas maiores que as inferidas por SAXS. Este resultado está relacionado com a capacidade de resolução da técnica



de SAXS, capaz de determinar o tamanho das nano partículas que compõe as superestruturas depositadas sobre as fibras [58].

### 5.8 – RESISTIVIDADE VOLUMÉTRICA

Os resultados calculados de resistividade volumétrica são apresentados na Tabela 8. A fibra de coco não modificada apresentou valores de resistividade da ordem de  $10^7$  Ohm.cm enquanto as fibras modificadas com as menores quantidades de PAni, ao redor de 2%, apresentaram valores de resistividade da ordem de  $10^3$  Ohm.cm.

Tabela 8 – Conjunto de resultados de resistividade volumétrica e de variação da condutividade em função da pressão aplicada sobre as fibras de coco modificadas com polianilina

PAni (%)	Resistividade volumétrica (Ohm.cm)	Variação da condutividade sob pressão		
		dScMax (%)	dSdMax (%)	Hist
0	$6,60 \times 10^7$	$(5,1 \pm 0,5) \times 10^1$	$(5,2 \pm 0,5) \times 10^1$	$(0,3 \pm 0,6) \times 10^1$
	$8,30 \times 10^7$	$(5,9 \pm 0,5) \times 10^1$	$(6,0 \pm 0,6) \times 10^1$	$(0,8 \pm 1,5) \times 10^1$
	$7,10 \times 10^7$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^1$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^1$	$(0,7 \pm 1,3) \times 10^1$
2,0 $\pm$ 0,1	$1,50 \times 10^3$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^3$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^3$	$(5 \pm 1) \times 10^2$
	$1,60 \times 10^3$	$(3,5 \pm 0,1) \times 10^3$	$(3,6 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,20 \pm 0,03) \times 10^3$
	$1,70 \times 10^3$	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^2$	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^2$	$(5,3 \pm 0,3) \times 10^1$
2,6 $\pm$ 0,2	$8,30 \times 10^2$	$(9 \pm 2) \times 10^2$	$(10 \pm 2) \times 10^2$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^2$
	$9,20 \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^3$	$(2 \pm 1) \times 10^2$
	$1,90 \times 10^3$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^3$	$(3,3 \pm 0,8) \times 10^2$
3,4 $\pm$ 0,2	$2,20 \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^3$	$(2,2 \pm 0,5) \times 10^2$
	$2,30 \times 10^2$	$(4 \pm 1) \times 10^2$	$(4 \pm 1) \times 10^2$	$(7 \pm 4) \times 10^1$
	$2,30 \times 10^2$	$(8 \pm 4) \times 10^2$	$(9 \pm 4) \times 10^2$	$(2 \pm 1) \times 10^2$
4,3 $\pm$ 0,2	$1,90 \times 10^2$	$(5 \pm 3) \times 10^2$	$(5 \pm 3) \times 10^2$	$(7 \pm 4) \times 10^1$
	$2,10 \times 10^2$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^2$
	$3,60 \times 10^2$	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^2$	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^2$	$(3 \pm 2) \times 10^1$
5,2 $\pm$ 0,1	$4,20 \times 10^1$	$(7 \pm 1) \times 10^2$	$(7 \pm 1) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^2$
	$4,60 \times 10^1$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^3$	$(1,2 \pm 0,3) \times 10^2$
	$1,50 \times 10^2$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^3$	$(2 \pm 1) \times 10^2$

Quantidades maiores de polianilina produziram diminuições ainda maiores da resistividade dos materiais de modo que as fibras modificadas com 2,0; 2,6; 3,4; 4,3

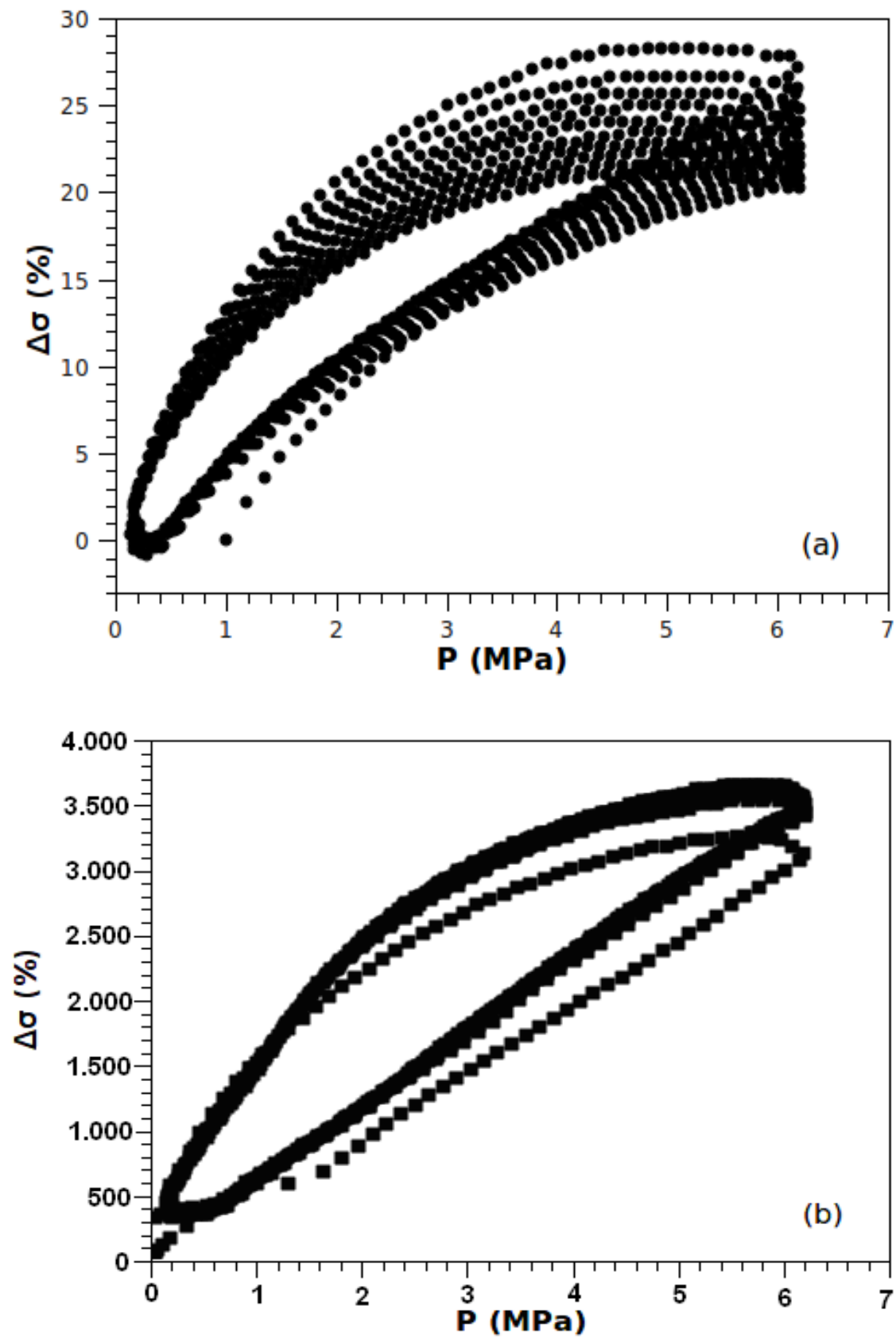
e 5,2% de PANi apresentaram aumentos de condutividade de cerca de 46.000; 60.000; 320.000; 290.000 e 920.000 vezes, respectivamente em relação a fibra pura.

O aumento de condutividade das fibras modificadas já com pequenas quantidades de PANi permite a fácil utilização destas fibras como componentes resistivos em circuitos elétricos sensíveis a variações de temperatura e de pressão, conforme reportado em trabalhos anteriores do grupo [15,58,60,74].

A resistividade das fibras modificadas com PANi em função da pressão foi estudada e os resultados das triplicatas também são mostrados na Tabela 8. Já a Figura 22 mostra a variação de condutividade em função da pressão aplicada para algumas das amostras testadas. Os resultados da Tabela 8 permitiram calcular os dados médios de variação da condutividade em função da pressão, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Variação média da condutividade em função da pressão e da quantidade percentual de PANi sobre as fibras

<b>PAni (%)</b>	<b>dScMax (%)*</b>	<b>dSdMax (%)*</b>	<b>Histerese (%)</b>
<b>0</b>	$(4,5 \pm 1,8) \times 10^1$	$(4,6 \pm 1,8) \times 10^1$	$(6,3 \pm 2,5) \times 10^1$
<b>2,0 ± 0,1</b>	$(2,0 \pm 1,6) \times 10^3$	$(2,1 \pm 1,7) \times 10^3$	$(5,8 \pm 5,8) \times 10^2$
<b>2,6 ± 0,2</b>	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^3$	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^3$	$(2,7 \pm 0,6) \times 10^2$
<b>3,4 ± 0,2</b>	$(7,6 \pm 3,7) \times 10^2$	$(7,8 \pm 3,7) \times 10^2$	$(1,6 \pm 0,8) \times 10^2$
<b>4,3 ± 0,2</b>	$(6,9 \pm 5,5) \times 10^2$	$(7,0 \pm 5,6) \times 10^2$	$(7,4 \pm 4,3) \times 10^1$
<b>5,2 ± 0,1</b>	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^3$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^2$



**Figura 22.** Variação de condutividade em função da pressão aplicada sobre a fibra de coco (a) e a fibra modificada com cerca de 2,0% de PANi

Entre as amostras estudadas, a fibra de coco não modificada apresentou, conforme esperado, os menores valores de variação de condutividade ao longo dos semi-ciclos de compressão e de descompressão. A variação de condutividade observada para as fibras de coco não modificadas está relacionada com uma maior compactação das fibras, que gera um melhor contato entre as fibras e o eletrodo, diminuindo assim a resistividade medida.

Por outro lado, as amostras modificadas com polianilina apresentaram variações da condutividade sobre esforços compressivos muito maiores que as apresentadas pela fibra pura, indicando que a polianilina, além de aumentar a condutividade elétrica, possibilita o uso destas fibras para as aplicações propostas. Assim, as fibras modificadas com 2,0; 2,6; 3,4; 4,3 e 5,2% de PANi apresentaram variações de condutividade durante o semi-ciclo de compressão ao redor de 4600; 2900; 1700; 1600 e 2400%, respectivamente, maiores que a da fibra pura. Esses valores são muito semelhantes aos observados para os mesmos materiais ao longo dos semi-ciclos de expansão.

Desta forma, de acordo com os dados da Tabela 9, as amostras produzidas segundo a condição 1 (recobertas com cerca de 2% de PANi) são os materiais que apresentam os maiores valores de variação de condutividade  $((2.0 \pm 1.6) \times 10^3 \%)$ , associados com valores de resistividade relativamente baixos (da ordem de  $10^3$  Ohm.cm), que os tornam, como demonstrado em outros trabalhos do grupo [60,66,74], perfeitamente aplicáveis no preparo de dispositivos sensíveis a variações de pressão. Como vantagem extra, esse material é o que possui a menor quantidade de PANi o que, além de reduzir custos de produção, confere um caráter mais ecologicamente amigável ao mesmo.

## 6 – CONCLUSÃO

A modificação de fibras de coco com polianilina proposta no presente trabalho é viável. Os resultados obtidos mostraram que é possível obter quantidade controlada do recobrimento condutor sobre a superfície da fibra. Mais do que isso, este recobrimento possui uma coloração esverdeada característica da polianilina na forma esmeraldina, um indicativo da bem sucedida polimerização da anilina sobre as fibras. Estes resultados são apoiados pelos de FTIR-ATR e pelos de UV-Vis.

Por sua vez, os resultados de SAXS mostram a existência de três conjuntos distintos de valores de  $L_C$  e de  $d_s$ , indicando a presença de diferentes tipos de estruturas nanométricas da  $\text{PAni.H}_2\text{SO}_4$  sobre a superfície da fibra.

Outra conclusão muito importante é que as fibras modificadas são capazes de conduzir eletricidade e que essa capacidade de condução está relacionada com a quantidade de  $\text{PAni}$  sobre as mesmas. Esse resultado é muito encorajador, uma vez que a condutividade elétrica é um pré-requisito para a aplicação de um dado material no campo de sensores resistivos de pressão. Especificamente em relação aos sensores de pressão, as fibras recobertas com cerca de 2% de  $\text{PAni}$  são as mais indicadas para aplicações nestes dispositivos, uma vez que apresentam os maiores valores de variação de condutividade, associados com valores de resistividade relativamente baixos. Como vantagem extra, esse material é o que possui a menor quantidade de  $\text{PAni}$ , o que, além de implicar em menores custos de produção, confere um caráter mais ecologicamente correto ao mesmo.

## 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Usar técnicas de planejamento experimental que irão possibilitar um menor gasto de tempo, um menor número de experimentos, permitindo um maior número de ensaios com técnicas diferenciadas para uma melhor caracterização das amostras;
- Tratar as fibras de coco puras com água oxigenada ( $H_2O_2$ ) almejando que ocorra uma melhor remoção do excesso de lignina da superfície das fibras de coco pura;
- Determinar o número máximo de ciclos possíveis na utilização do material sobre pressão, submetendo as fibras modificadas ao extremo da sua capacidade de regeneração da variação de condutividade após ciclos de compressão e descompressão;
- Diminuir o tempo da reação de polimerização por meio de um tratamento mais eficaz para retirada da lignina da superfície das fibras de coco pura;
- Verificar a variação da condutividade em diferentes temperaturas para determinar a viabilidade da construção de sensores de temperatura.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.20, n.4, p. 533-535, Dezembro 2002.
2. MACHADO, K. C.; DAMM, D. D.; FORNARI Jr, C. C. M. Reaproveitamento tecnológico de resíduo orgânico: casca de coco verde na produção de gabinetes ecológicos de computadores. **2º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**, Julho 2009.
3. SENHORAS, E. M. Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes. **Monografia**. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Economia, Campinas, SP, Fevereiro 2003.
4. MATOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, nº 19 (4), p. 388-399, 1996.
5. LONG, Y.; CHEN, Z.; WANG, N.; ZHANG, Z.; WAN, M. Resistivity study of polyaniline doped with protonic acids. **Physica B** 325, p. 208-213, 2003.
6. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, p. 85-92, 1995.
7. ANAND, J.; PALANIAPPAN, S. and SATHYANARAYANA, D. N. Conducting polyaniline blends and composites. **Progress in Polymer Science**, 23, p. 993-1018, 1998.
8. GAZOTTI JR, W. A. and DE PAOLI, M. A. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. **Synthetic Metals**, 80, p. 263-269, 1996.
9. NARKIS, M.; ZIBERMAN, M. and SIEGMANN, A. On the curiosity of electrically conductive melt processed doped-polyaniline / polymer blends versus carbon-black / polymer compounds. **Polymer for Advanced Technologies** 8, p. 525-528, 1997.
10. KANEKO, M. and NAKAMURA, H. **J. Chem. Soc. Commun.**, 6, p. 346-347, 1985.
11. CHEN, SA.; FANG, Y. **Synthetic Metals**; 60, 215, 1993.

12. JELLE, B.P.; HAGEN, G.; SUNDE, S.; ODEGARD, R. **Synthetic Metals**, 54, p. 315 – 320, 1993.

13. GRANT, L., GUERNION, N., RATCLIFFE, N. M. and TEARE, C. **Materials Chemistry Conference**; Bangor, Abstracts, P62, 2001.

14. LEE J.K.; YOO, D.S.; HANDY, E.S.; RUBNER, M.F. **Applied Physics Letters**, 69, p. 1686-1688, 1996.

15. SOUZA Jr., F. G.; “Desenvolvimento de sensor de pressão a base de elastômeros termoplásticos e polianilina”; **Tese de Doutorado** defendida em 2006, IMA – UFRJ.

16. MALINAUSKAS, A. **Polymer**, 42; p. 3957-3972, 2001.

17. XAVIER, M.G.; LEITE, F.L.; LEITE, E.R.; VENANCIO, E.C.; MACDIARMID A.G. and MATTOSO, L.H.C. **NSTI Nanotechnology Conference**, 2006.

18. PARK, S.Y.; CHO, M.S. and CHOI, H.J.; **Current Applied Physics** 4, p. 581-583, 2004.

19. GAO, H.; JIANG, T.; HAN, B.; WANG, Y.; DU, J.; LIU, Z. and ZHANG, J.; **Polymer**, 45, p. 3017-3019, 2004.

20. KAN, J.Q.; ZHOU, S.; ZHANG, Y. and PATEL, M. **European Polymer Journal**, 42, p. 2004-2012, 2006.

21. ZHAO, W.; MA, L. and LU, K.; **Journal of Polymer Research**, 14, p. 1-4, 2007.

22. SOUZA Jr., F. G.; SOARES, B. G.; DAHMOUCHE, K. **Journal of Polymer Science**. Part B, Polymer Physics, v. 45, p. 3069-3077, 2007.

23. SOARES, B G; SOUZA Jr., F.G.; MANJUNATH, A.; SOMASHEKARAPPA, H.; SOMASHEKAR, R. and SIDDARAMAIAH; **Pramana** 69, p. 435-443, 2007.

24. SOUZA Jr., F.G.; SOARES, B G; MANTOVANI, G.L.; MANJUNATH, A.; SOMASHEKARAPPA, H.; SOMASHEKAR, R. and SIDDARAMAIAH; **Materials Science & Engineering**. A, v. 476, p. 240-247, 2008.

25. SOUZA Jr., F.G.; SOARES, B G; MANTOVANI, G.L.; MANJUNATH, A.; SOMASHEKARAPPA, H.; SOMASHEKAR, R. and SIDDARAMAIAH; **Polymer**, 47, p. 2163-2171, 2006.

26. SILVEIRA, M. S. Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – BA. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2008.



27. GRIPPI, S. **Reciclagem e sua História**: guia para as prefeituras municipais. Rio de Janeiro. 2001. 132p.
28. Banco de Dados Agregados IBGE – Sistema IBGE de Recuperação Automática – **SIDRA**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=1613&n=0&u=0&z=p&o=22&i=P>>. Acesso em 29 de Janeiro de 2010.
29. ARAGÃO, W. M. Ed. Coco Pós-colheita. **Série Frutas do Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 76 p. 2002.
30. SANTIAGO, B. H.; SELVAM, P. V. P. Tratamento superficial da fibra de coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômico para fabricação de materiais compósitos. **Revista Analytica**, nº26, Dezembro, 2006.
31. BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, vol. 27, nº3, p. 399-403, 2004.
32. JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibers and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**. V. 71, p. 343-364, 2008.
33. ESMERALDO, M. A. Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Ceará. 2006.
34. SAIN, P. M.; LAW, S. S.; BOUILLLOUX, A. Interface Modification and Mechanical Properties of Natural Fiber-Polyolefin Composite Products. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. V. 24, n. 2, 2005.
35. SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. V. 32, n.3, p. 661-671, 2009.
36. Organização das Nações Unidas para Agricultura e a Alimentação (**FAO-ONU – Food and Agriculture Organization of the United Nations**). Ano mundial das fibras naturais. Disponível em: <<http://www.naturalfibres2009.org/es/index.html>>. Acesso em 12 de Dezembro de 2009.
37. CUI, Y.; LEE, S.; NORUZIAAN, B.; CHEUNG, M.; TÃO, J. Fabrication and interfacial modification of Wood/recycled plastic composite materials. Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**. V. 39, p. 655-661, 2008.

38. LOPES, F.P.D.; SANTOS, L. F. L.; MONTEIRO, S. N. **62º Congresso anual de ABM** – Internacional 23 a 27 de Julho, Vitória, p. 861-870, 2007.
39. BOYNARD, C. A.; MONTEIRO, S. N. & d'ALMEIDA, J. R. M. J. **Appl. Polym. Sci**, 87, p. 1927, 2003.
40. REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v23, n.1, p. 22-27, 2005.
41. VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1 lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crop and Products**, v19, p.107-216, 2004.
42. VALE, A. C.; SOARES, J. B.; CASAGRANDE, M. D. T. Aplicabilidade de fibras de coco em misturas asfálticas tipo SMA. **4º PDPETRO**, Campinas, SP, 2007.
43. <http://www.ecoblogs.com.br>, acesso em abril de 2010.
44. BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. Effect of chemical treatments on properties of Green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, 79, p. 832-838, 2010.
45. ZOPPI, A.R.; DE PAOLLI, A.M. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, nº16 (6), p. 560-568, 1993.
46. BASU, D. Charge Transport in Polymer Semiconductors. 2007. 126 p. **Dissertação (Doctor of Philosophy)** – The University of Texas at Austin, Texas, 2007. Supervisor: Ananth Dodabalapur.
47. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G. ; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. J. Chem. Soc.: **Chem. Commun.** 1977, p. 578.
48. FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, S. P. Polímeros condutores. **Química Nova**, nº 11, p. 13-18, 2000.
49. MAIA, J.D.; DE PAOLLI, A.M.; ALVES, L. O. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, nº 23 (2), p. 204-215, 2000.
50. GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B.D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 17, p. 345-359, 2002.
51. RIANDE, E., DÍAZ-CALLEJA, R. Electrical properties of polymers. New York: **Marcel Dekker Inc**, p. 314, 2004.

52. MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J. Conducting polymers: science e technology; **Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo – SP, p. 544-553, 1993.
53. MAJID, K.; AWASTHI, S.; SINGLA, M.L. Low temperature sensing capability of polyaniline and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as NTC material. **Sensors and Actuators**, A 135, p. 113-118, 2007.
54. SOUZA, Jr. F. G.; ANZAI, T.K.; MELO, Jr. P. A.; SOARES, B. G.; NELE, M.; PINTO, J. C. Influence of reaction media on pressure sensitivity of polyanilines doped with DBSA. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 107, p. 2404-2413, 2008.
55. NALWA, H. S. Ed. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
56. DAOUD, A. W.; XIN, H. J.; SZETO, S. Y. Polyethylenedioxythiophene coatings for humidity, temperature and strain sensing polyamide fibers. **Sensors and Actuators**, B 109, p. 329-333, 2005.
57. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Spectroscopic Identification of Organic Compounds, 5<sup>th</sup> Edition, **Wiley**, New York, 1991.
58. SOUZA Jr., F.G.; OLIVEIRA, G.E.; SOARES, B.G.; NELE M.; RODRIGUES, C.H.M. & PINTO, J.C., Natural Brazilian Amazonic (Curauá) Fibers Modified with Polyaniline Nanoparticles - **Macromol. Mater. Eng.**, 294, p. 484, 2009.
59. SOUZA Jr., F. G.; SOARES, B. G. **Polymer Testing**, 25, p. 512-517, 2006.
60. SOUZA Jr., F.G.; MICHEL, R.C. and SOARES, B.G. **Polymer Testing**, 24, p. 998-1004, 2005.
61. SOUZA Jr, F.G; PICCIANI, P.H.; OLIVEIRA, G.E. E VALENTIM, E.V. Estudo das propriedades mecânicas e elétricas de fibras de curauá modificada com polianilina - **Polímeros: ciência e Tecnologia**. Aceito 2010.
62. ARAUJO, A. M.; ROSA, M. F.; CRISÓSTOMO, L. A.; FIGUEIRÊDO, M. C. B. e CUNHA, A. E. Avaliação do potencial de aproveitamento do líquido da casca de coco verde. **XIX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos: Estratégia para o desenvolvimento**. Recife-Pe, 2004. p.
63. ARAUJO, A. M.; "Tratamento anaeróbico do líquido da casca de coco verde utilizando reator UASB". **Dissertação de Mestrado**; Universidade Federal do Ceará / Fortaleza; 2008.

64. GONÇALVES, C. de A. e LELIS, R. C. C. **Floresta e Ambiente**, 8: p.167-173, 2001.
65. FRIESE, M.A. and BANERJEE, S., **Appl. Spectrosc.** 46, p. 246-248, 1992.
66. SOUZA Jr., F.G.; MICHEL, R.C. e SOARES, B.G.; “Sensor de pressão à base de compósitos condutores”; **PI 0603379-2**; 18/08/2006.
67. SOUZA Jr., F.G., PINTO, J.C. and SOARES, **European Polymer Journal** 43, 2007-2016, 2007.
68. Ruland, W.; *Acta Cryst.* 14, 1180-1185, 1961.
69. GLATTER, O.; KRATKY, O. “Small-Angle X-ray Scattering”; **Academic Press: New-York**, 1982.
70. LUX, F.; HINRICHSEN, G., KRINICHNYI, V.I.; NAZAROVA, I.B.; CHEREMISOW, S.D., Pohl M.M. **Synth Met** 1993, 55, 347-352.
71. KAISER, A.B.; SUBRAMANIAM, C.K.; GILBERD, P.W.; WESSLING, B. **Synth Met** 1995, 69, 197-201.
72. BERNER, D.; TRAVERS, J.P.; RANNOUS, P. **Synth Met** 1999, 101, 836-841.
73. HUANG, H.G.; ZHENG, Z.X.; LUO, J.; ZHANG, H.P.; WU, L.L.; LIN, Z.H. **Synth Met** 2001, 123, 321-323.
74. SOUZA Jr., F.G.; PINTO, J. C.; RODRIGUES, M. V.; ANZAI, T. K.; RICHA, P., MELO Jr., P. A.; NELE, M.; Oliveira, G. E. and SOARES, B. G.; **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 1947-1952, 2008.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)