



Universidade Estadual de Goiás
Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA
ELETRICAMENTE CONDUTORAS DE SILICONA E
POLIANILINA**

Jois Neves de Sousa

ANÁPOLIS

FEVEREIRO DE 2012

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA ELETRICAMENTE CONDUTORAS DE SILICONA E POLIANILINA

Jois Neves de Sousa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências Moleculares (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Anápolis

Fevereiro de 2012.

Sousa, Jois Neves de.

Preparação e caracterização de blendas eletricamente condutoras de silicón e polianilina – 2012.

86 folhas. 11 figuras.

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2012.

1. Polianilina 2. Silicón 3. blendas 1. Título.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA ELETRICAMENTE
CONDUTORAS DE SILICONA E POLIANILINA

JOIS NEVES DE SOUSA

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)



Prof. Dr. Denilson Rabelo (UFG)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL
FEVEREIRO 2012

DEDICATÓRIA

A Deus que me proporcionou tudo isso. A minha mãe e aos meus irmãos pelo apoio e carinho oferecidos em todo momento de minha vida e principalmente neste.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo, pela minha vida, pela oportunidade de estudar, pela força, pelas pessoas e pelas bênçãos derramadas em minha vida.

À minha família, em especial a minha mãe (**Zildene**), pelo exemplo de boa conduta, incentivo, compreensão e ajuda durante todo esse tempo, e aos meus irmãos (**Anselmo**) e (**Oscar**) por terem acreditado e fornecido condições para que eu concluísse mais uma etapa desta vida.

Dizia Cora Coralina “O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes”, ao meu orientador **Dr. Olacir Alves Araujo**, digo que aprendi muito sobre “saber” e “sabedoria”. Aprendi com suas palavras e também aprendi observando a sua forma de viver, simples, porém repleta de valores e atitudes. – Obrigada pela orientação.

Ao meu “super” amigo **Francisco**, - acho que dizer obrigada é muito pouco, mas por enquanto não tenho como pagá-lo, vou ficar devendo! Mas mesmo assim muito obrigada por tudo. Foram muito bons esses anos de amizade, companheirismo, alegria e convivência harmoniosa.

À minha amiga “irmã” **Paula**, obrigada pelas conversas, pelos momentos de descontração, angústias, desabafos e acima de tudo, obrigada pela sua amizade.

À amiga “mãe” **Dayane**, obrigada pelos momentos de alegria, ensinamentos, broncas, e enfim. - Obrigada por se importar comigo.

À “Tia” **Valéria**, (- é difícil falar da Tia, sem colocar um pouco de lágrimas para fora!) – Existem pessoas que passam na vida da gente e naturalmente são esquecidas e também aquelas que deixam marcas inesquecíveis e nunca são esquecidas, a “Tia” é inesquecível, sua alegria, disposição e preocupação em ajudar todos são características marcantes. - Obrigada por tornar esse tempo muito gostoso, prazeroso e mais fácil.

Ao meu amigo **Marcos**, obrigado por ter sido um amigo sincero, - prezo muito pela sua amizade.

A **Tatiele**, companheira de congressos e viagens, pelos momentos de descontração e boas conversas.

Aos “irmãos”: **Taciano, Weslany, Ciro, e Helifas** obrigada pelas ajudinhas, conversas, discussões e desabafos.

Aos funcionários da UEG: em especial ao **Valdomiro**, pelas conversas, conselhos e todo o auxílio.

À Prof. **Dr^a. Maisa**, - Obrigada pelos ensinamentos, pela disponibilidade e amizade.

À Prof. **Msc.Tatiane Lobo**, pela amizade sincera.

Aos professores: **Dr. José Divino** e **Dr. Gilberto**, pelas boas conversas e ensinamentos.

A todos os técnicos, em especial: **Talita, Kátia, Adriele, Carminha, Christiane “Chris”, Guilherme e Fernando**.

A UEG, e ao programa de Mestrado em ciências moleculares.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma ou de outra, contribuíram na minha formação intelectual e pessoal.

EPÍGRAFE

Tudo posso

Posso, tudo posso Naquele que me fortalece
Nada e ninguém no mundo vai me fazer desistir.
Quero, tudo quero, sem medo entregar meus projetos
Deixar-me guiar nos caminhos que Deus desejou pra mim e ali estar.
Vou perseguir tudo aquilo que Deus já escolheu pra mim
Vou persistir, e mesmo nas marcas daquela dor
Do que ficou, vou me lembrar
E realizar o sonho mais lindo que Deus sonhou
Em meu lugar estar na espera de um novo que vai chegar
Vou persistir, continuar a esperar e crer
E mesmo quando a visão se turva e o coração só chora
Mas na alma, há certeza da vitória
....
Vou cantando minha história, profetizando
Que eu posso, tudo posso... em Jesus!

(Música: Tudo Posso, Autora: Celina Borges)

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA:

- **2004 – 2008:** Graduação em Química Licenciatura – Universidade Estadual de Goiás.

2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

- **2007/1:** Monitora da disciplina: Bioquímica I. Carga horária total: 60. sob a orientação da prof^a. Dr^a. Valdirene Neves Moteiro.
- **2010/1:** Estágio Supervisionado na disciplina Química Fundamental (II) na Universidade Estadual de Goiás sob a orientação do prof. Msc. Valmir Jacinto da Silva.
- **2011 - Atual:** Colégio Estadual Padre Trindade; Função: Professora; Carga horária semanal: 7; Disciplina ministrada: Física. Carga horária: 21; Disciplina ministrada: Física e Química.
- **2011:** Colégio Estadual Dr. Genserico Gonzaga Jaime; Função: Professora; Carga horária semanal: 12; Disciplina ministrada: Física. Carga horária: 21; Disciplina ministrada: Física e Química.
- **2010 - Atual:** Colégio Estadual Antensina Santana; Função: Professora; Carga horária semanal: 23; Disciplina ministrada: Física e Química. Carga horária: 21; Disciplina ministrada: Física e Química.

3. Formação complementar

- 2011 - 2011: Curso de curta duração em Mídias no Ensino de Química. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
- 2011 - 2011: Múltiplos olhares sobre o aprendente jovem e adulto. Escola Aberta, CETEB, Brasil.
- 2011 - 2011: A comunicação em sala de aula. Escola Aberta, CETEB, Brasil.
- 2011 – 2011: Organização do ambiente de aprendizagem. Escola Aberta, CETEB, Brasil.

- 2011 – 2011: Avaliação educacional. Escola Aberta, CETEB, Brasil.
- 2011 – 2011: Curso de curta duração em Química de organometálicos e catálise homogênea. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
- 2011 – 2011: Curso de curta duração em Caracterização de nanomateriais. Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil.
- 2010 – 2010: Curso de curta duração em X Encontro de Matemática da UnUCET. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
- 2010 – 2010: Curso de curta duração em Toxicologia e Química Forense. Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil.
- 2008 – 2008: Curso de curta duração em Síntese e aplicações dos fármacos benzodiazepídico. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
- 2007 – 2007: Curso de curta duração em Nanotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, Brasil.
- 2007 – 2007: Curso de curta duração em Síntese de Moléculas Bioativas. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, Brasil.
- 2006 – 2006: Curso de curta duração em Sabonetes Medicinais. SENAI - Departamento Regional de Goiás, SENAI/DR/GO, Goiânia, Brasil.
- 2006 – 2006: Curso de curta duração em Ferramentas Estatísticas no Controle de Qualidade. SENAI - Departamento Regional de Goiás, SENAI/DR/GO, Goiânia, Brasil.
- 2006 – 2006: Curso de curta duração em Imobilização Enzimática em suporte polimérico. SENAI - Departamento Regional de Goiás, SENAI/DR/GO, Goiânia, Brasil.
- 2006 – 2006: Extensão universitária em Preservação dos recursos hídricos. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.

4. Produção bibliográfica

Trabalhos publicados em anais de eventos

- SOUSA, J. N., ASCHIERI, D. P. R., PEREIRA, L. D., COLARES, C. J. G. Efeitos do tempo de reação e da concentração de tripolifosfato de de sódio sobre as propriedades funcionais do amido da fruta-de-lobo In: 34ª Reunião anual Sociedade brasileira de química, 2011, Florianópolis. 34ª Reunião anual da Sociedade brasileira de química. , 2011.
- SOUSA, J. N., COLARES, C. J. G., SANDRI, D., PEREIRA, L. D., SANTANA JUNIOR, E. J. Eficiência do Tratamento Secundário de Águas Residuárias por Leitos Cultivados com Macrófitas *In: 34ª Reunião anual Sociedade brasileira de química, 2011, Florianópolis. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2011.*

5. Cursos ministrados

- SOUSA, J. N. Polímeros condutores, 2010. (Extensão, Curso de curta duração ministrado)

6. Participação em eventos

- Apresentação de Poster/Painel na 34ª Reunião anual Sociedade brasileira de química, 2011. (Congresso). Eficiência do Tratamento Secundário de Águas Residuárias por Leitos Cultivados com Macrófitas.
- 31ª Escola de verão em Química, 2011.
- III Semana Integrada de Química, 2011.
- X Encontro de Matemática da UnUCET, 2010.
- VIII Seminário de Iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação-UEG, 2010.
- IV SEQUI - Semana de Química da UEG, 2008.
- IV Semana da Química - UEG, 2008.
- XIII Encotro de Biologia, 2007.

- XXVI Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2007.
- XXVI Encontro Nacional dos Estudantes de Química - ENEQUI, 2007.
- 2ª Semana da Química, 2006.
- IV Seminário de Iniciação Científica, 2006.
- Preservação dos recursos hídricos no município de Anápolis, 2006.

7. Organização de eventos

- SOUSA, J. N. Olimpíada de Química, UEG, 2007.

RESUMO

A polianilina (PAni) é um polímero condutor que apresenta potencial aplicação tecnológica na obtenção de novos dispositivos elétricos e eletrônicos. Entretanto, sua aplicação é limitada pelo fato de ser um material de difícil processabilidade. Uma das formas utilizadas para contornar este problema é a inserção de ácidos orgânicos funcionalizados em sua estrutura, como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS). Este ácido atua tanto como dopante quanto como compatibilizante, melhorando a solubilidade da PAni em solventes orgânicos apolares e em outras matrizes poliméricas, formando blendas. A obtenção de blendas com um polímero de excelente propriedade elastomérica, como a silicona, pode gerar um novo material que apresente novas propriedades elétricas e mecânicas, muitas vezes não usuais, que possam ser utilizadas em aplicações que envolvam comportamento piezoelétrico ou piezoresistivo. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo a obtenção de blendas de silicona com PAni(ADBS) por co-dispersão dos componentes em um solvente apropriado, e formação das mantas por evaporação do solvente, nas proporções em massa silicona/PAni(ADBS) de 95/05, 90/10, 85/15, 80/20 e 75/25, caracterização das blendas por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, medida de resistividade elétrica volumétrica e superficial, ensaio mecânico de tração. Os resultados apresentados nesse trabalho mostraram que a temperatura teve influência significativa na formação das blendas. As PAni(ADBS) tiveram rendimentos acima de 84%. Através dos picos característicos na curva de absorção da PAni(ADBS) na região do infravermelho notou-se a formação da polianilina na forma condutora, sal esmeradina. As blendas em geral apresentaram-se estáveis até a temperatura de 120°C. Na medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, as blendas obtidas com razão Silicona/PAni(ADBS) 75/25 apresentaram condutividade elétrica 10 ordens de grandeza maior que o valor da silicona pura. Através de medida de resistividade elétrica volumétrica observou que para um teor de 20% de PAni(ADBS) a resistividade elétrica volumétrica de PAni(ADBS) teve diminuição de 10 ordens de grandeza em relação a silicona. Através da microscopia eletrônica de varredura observou que houve distribuição heterogênea das partículas de PAni(ADBS), o que fez com que as resistividades elétricas superficiais tivessem diferentes valores para superfície superior e inferior das blendas. Pelo ensaio de tração observou que através do aumento da PAni(ADBS) na matriz de silicone as blendas ficaram mais rígidas, apresentaram menor alongamento e força na ruptura.

Palavras-chave: *Polianilina, silicona, blendas.*

ABSTRACT

Polyaniline (PAni) is a conducting polymer that has potential application in obtaining new technology electrical and electronic devices. However, its application is limited because it is a difficult material processability. One of the ways used to circumvent this problem is the inclusion of functionalised organic acids in their structure, such as dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA). The acid acts as both dopant as compatibilizing improving the solubility of polyaniline in nonpolar organic solvents and other polymer matrices to form blends. Obtaining blends with an elastomeric polymer having excellent property such as silicone, can generate a new material with further electrical and mechanical properties, is often not usual that can be used in applications involving piezoelectric or piezoresistive behavior. Thus, this study aimed to obtain silicone blends with PAni(DBSA) by co-dispersion of the components in a suitable solvent, and formation of blankets evaporation of the solvent in the proportions by weight silicone / PAni (DBSA) of 95/05 90/10 85/15 80/20 and 75/25, characterization of the blends by infrared spectroscopy, thermogravimetry, scanning electron microscopy, measurement of volume and surface resistivity, mechanical tests. The results presented in this work showed that temperature had significant influence in the formation of the blends. The PAni(DBSA) had yields above 84%. Through the characteristic peaks in the absorption curve of PAni (DBSA) in the infrared region formation was noted on the conductive form of polyaniline salt esmeradina. The blends were generally stable to the temperature 120 ° C. In electrical conductivity measurements by the method of the four points obtained blends rightly Silicone/PAni(DBSA) 75/25 showed electrical conductivity 10 orders of magnitude greater than the value of pure silicone. By measuring the volumetric resistivity was observed that for a content of 20% by volume resistivity of PAni (DBSA) was reduced by 10 orders of magnitude compared to silicone. By scanning electron microscopy indicated a heterogeneous distribution of particles of PAni(DBSA), which made the surface electric resistivity have different values for upper and lower surface of the blends. For the tensile test showed that by increasing the PAni(DBSA) in the silicone matrix the blends were more rigid and had lower strength and elongation at break.

Keywords: Polyaniline, silicone, blends.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELA	6
1 INTRODUÇÃO.....	7
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	10
2.1 Polímeros condutores.....	10
2.2 Condutividade dos PICs.....	13
2.3 Métodos de obtenção de polímeros condutores.....	16
2.3.1 Método eletroquímico.....	16
2.3.2 Síntese química.....	16
2.4 Polianilina.....	17
2.4.1 Estrutura da polianilina	17
2.4.2 Sínteses da polianilina	18
2.4.3 Dopagem da polianilina.....	19
2.5 Polissiloxanos.....	21
2.6 Blendas de polianilinas com elastômeros	24
2.6.1 Teoria da percolação	24
2.7 Sensores de pressão à base de polímeros	27
2.7.1 Comportamento piezoresistivo.....	30
3 OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo geral	32
3.2 Objetivos específicos.....	32
4 METODOLOGIA.....	33
4.1 Síntese da PANi(ADBS).....	33
4.2 Obtenção de blendas de elastômero de silicóna e PANi(ADBS).....	34
4.2.1 Testes preliminares	34

4.3 Caracterizações da PAni(ADBS) e das blendas PAni(ADBS)/Silicona.	34
4.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho médio.	34
4.3.2 Análise Termogravimétrica	35
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.3.4 Determinação da resistividade elétrica volumétrica e superficial.	35
4.3.5 Determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	35
4.3.6 Ensaio de tração.	36
5 RESULTADOS	37
5.1 Testes preliminares	37
5.2 Rendimento da reação da PAni(ADBS)	38
5.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho médio	39
5.4 Análise termogravimétrica (TGA)	44
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
5.6 Resistividade elétrica	50
5.7 Condutividade elétrica das Blendas pelo método de quatro pontas.	53
5.8 Ensaio de tração	54
6 CONCLUSÕES	60
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	62
8 REFERÊNCIAS	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADBS	Ácido Dodecilbenzenossulfônico
ASTM	American Society for Testing and Materials
ADBS/Ani	Razão ADBS/anilina usada nas sínteses.
BC	Banda de condução
BE	Base esmeraldina
BV	Banda de valência
ES	Sal de Esmeraldina
E_g	Energia da banda proibida
f	Fração volumétrica do polímero condutor
f_p	Fração volumétrica do polímero condutor no limiar de percolação
FTIR	(Fourier transform infrared) Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
LE	Leucoesmeraldina
n	Número de mols
PAni	Polianilina
PANI-SE	Polianilina na forma sal esmeraldina
PAni(ADBS)	Polianilina dopada com Ácido Dodecilbenzenossulfônico
PDMS	Polidimetilssiloxano
PG	Pernigranilina
PIC	Polímeros intrinsecamente condutores
RTV	Room Temperature Vulcanizing
SE	Sal esmeraldina
ΔE	Variação de energia
$(NH_4)_2S_2O_8$	Persulfato de amônio
KBr	Brometo de potássio
$K_2Cr_2O_7$	Dicromato de potássio
σ	Condutividade elétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura genérica dos polissiloxanos.	8
Figura 2. Representação da estrutura do poliacetileno.....	10
Figura 3. Condutividade elétrica de diversos materiais.	12
Figura 4. Representação da extensão dos orbitais moleculares mostrando a multiplicação dos níveis com o aumento do número de átomos, até formar bandas de orbitais moleculares.	14
Figura 5. Modelo de bandas para um polímero condutor: a) dois polarons e b) bipolaron.....	15
Figura 6. Representação da estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação.	17
Figura 7. Oxidação da anilina com persulfato de amônio produzindo polianilina dopada com um ácido genérico HA.....	19
Figura 8. Representação do equilíbrios redox e ácido-base da PANi.....	20
Figura 9. Representação da estrutura geral dos polissiloxanos.....	22
Figura 10. Representação da estrutura química do PDMS.....	23
Figura 11. Curva típica da teoria de percolação.	25
Figura 12. Condutividade elétrica de blendas poliméricas.....	26
Figura 13. Representação da formação de caminhos condutores na matriz isolante carregada com partículas condutoras.....	29
Figura 14. Ilustração esquemática da a) construção e b) destruição de caminhos condutores pela pressão externa imposta.	31
Figura 15. Fotografia da Blenda de Sílicona/PAni(ADBS) 85/15 obtida à temperatura ambiente.....	38
Figura 16. Fotografia da Blenda de Sílicona/ PAni(ADBS) 85/15 obtida com temperatura inicial de -2°C.	38
Figura 17. Representação da estrutura do monômero de PAni(ADBS) protonada, na presença do contra-íon.	39
Figura 18. Espectros de absorção da PAni(ADBS) ADBS/ANI= 1,5 na região do infravermelho em pastilhas de KBr.	40
Figura 19. Espectro de absorção da sílicona na região do infravermelho.	41
Figura 20. Espectro vibracional de absorção da blenda 95/05 (ADBS/ANI=1,5) na região do infravermelho.	43
Figura 21. Espectro vibracional de absorção da blenda 75/25 (ADBS/ANI=1,5) na região do infravermelho.	43

Figura 22. Curva termogravimétrica das amostras: a) PAni(ADBS) b) Silicona c) Silicona/PAni(ADBS) 95/05 ADBS/ANI=1 d) Silicona/PAni(ADBS) 95/05 ADBS/ANI=1,5.....	45
Figura 23. Curva termogravimétrica das amostras: a) PAni(ADBS) b) Silicona c) Silicona/PAni(ADBS) 75/25 ADBS/ANI=1 d) Silicona/PAni(ADBS) 75/25 ADBS/ANI=1,5 e) Silicona/PAni(ADBS) 75/25 ADBS/ANI=2	46
Figura 24. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das partículas de PAni(ADBS) (ADBS/ANI=1). a) micrografia do pó com aumento de 95 vezes. b) micrografia da superfície de uma partícula com aumento de 2000 vezes.....	47
Figura 25. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície da fratura da silicone.	47
Figura 26. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície da fratura das blendas com diferentes razão siliconADBS/AniDBS e mesma razão ADBS/Anilina: a) 95/05 b) 90/10 c) 85/15 d) 80/20.....	48
Figura 27. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície da fratura das blendas com razão ADBS/ANI=1,5 a) mostrando os espaços entre o silicone e a Polianilina b) mostrando a cavidade onde se despreendeu uma partícula de polianilina.....	49
Figura 28. Microscopia das bordas das fraturas da blenda Silicona/PAni(ADBS) 90/10 ADBS/ANI=1. a) Borda superior b) Borda inferior.....	50
Figura 29. Gráfico das curvas de tensão-deformação, sob tração para as blendas com mesma razão Silicona/PAni(ADBS).	55
Figura 30. Gráfico das curvas de tensão-deformação, sob tração para as blendas com razão ADBS/anilina ADBS/ANI=1,5	56
Figura 31. Variação do módulo de elasticidade em função do teor de PAni(ADBS) e da razão de ADBS/Anilina usada na síntese.....	56
Figura 32. Variação do alongamento na ruptura em função do teor de PAni(ADBS) e da razão de ADBS/Anilina usada na síntese.....	58
Figura 33. Variação da força na ruptura em função do teor de PAni(ADBS) e da razão de ADBS/Anilina usada na síntese.	59

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Condutividade elétrica de polímeros condutores.....	11
Tabela 2. Principais características das principais formas estruturais da PANI.	18
Tabela 3. Rendimento das sínteses da PAni(ADBS).....	39
Tabela 4. Atribuições das bandas de Absorção na região do infravermelho da PAni(ADBS).	40
Tabela 5. Bandas de Absorção na região do infravermelho da manta de silicona.....	42
Tabela 6. Resistividade volumétrica da silicona e das blendas de Silicona/PAni(ADBS).....	52
Tabela 7. Resistividade superficial da silicona e das blendas de Silicona/PAni(ADBS).....	53
Tabela 8. Valores de condutividade elétrica das Blendas.	54

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas uma classe de polímeros, chamados polímeros intrinsecamente condutores (PIC), despertou o interesse de vários grupos de pesquisa pelo fato de apresentarem interessantes propriedades elétricas (ARAUJO e DE PAOLI, 2009). Os polímeros condutores podem apresentar condutividade elétrica na mesma faixa de condutividade dos metais, e características de polímeros orgânicos como resistência à corrosão, baixa densidade e baixo custo (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Além disso, a condutividade elétrica é sensível a estímulos externos tais como, calor, exposição a produtos químicos e pressão (HAKANSSON *et al.* 2004). Essas propriedades fazem os PIC bons candidatos em diversas aplicações tecnológicas tais como: diodos emissores de luz (BRAUN, 2002), filmes para dissipação de carga elétrica, blindagem da radiação eletromagnética (HAKANSSON *et al.* 2007), janelas inteligentes, sensores químicos e biosensores como narizes eletrônicos que podem monitorar a qualidade de alimentos e bebidas (KUKLA *et al.* 2008), músculos artificiais (OTERO e SANSINENA, 1995; BAUGHMAN, 1996), dispositivos eletrocromáticos, que são dispositivos que mudam sua cor ou sua transmitância de luz em um certo comprimento de onda a partir de uma corrente elétrica. Estes dispositivos podem ser usados para construir janelas de edificações, de modo a controlar a quantidade de luz que entra em um cômodo, ou para construir mostradores ópticos do tipo de *displays*. Pode ser também um espelho retrovisor antiofuscante automático (GAZOTTI *et al.* 1999), baterias recarregáveis (WANG *et al.* 2005) entre outros.

Os PIC são obtidos a partir da polimerização de monômeros que proporcionem cadeias com ligações duplas conjugadas, e a condutividade elétrica desses materiais é devida a deslocalização dos elétrons das ligações π na estrutura polimérica. Para que estes apresentem condutividade elétrica relevante é necessário realizar a dopagem, ou seja, inserir transportadores de carga na estrutura polimérica (HAKANSSON *et al.* 2004).

A polianilina e os polímeros derivados da anilina são, sem dúvida, os PIC que mais receberam atenção nesses últimos anos, devido principalmente, à estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais,

facilidades de polimerização e baixo custo do monômero. Entretanto, uma das limitações no uso da polianilina é a sua processabilidade, apresentando baixa solubilidade e infusibilidade (MAIA *et al.* 2000). Muitas estratégias são empregadas para melhorar a processabilidade desses polímeros, em especial para a PANi, como a mistura desse polímero com outras matrizes poliméricas, obtendo blendas. Esta mistura é facilitada quando a PANi é dopada com ácidos orgânicos funcionalizados, como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), que atua simultaneamente como um agente dopante e surfactante, melhorando a mistura da PANi com outros materiais poliméricos (HINO *et al.* 2006; AFZAL *et al.* 2010). Neste contexto, blendas e compósitos de polianilina com polímeros convencionais têm atraído muita atenção. Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles. Elas são bastante interessantes devido ao efeito cooperativo decorrente da mistura que se revela como propriedades intermediárias, em relação às propriedades dos homopolímeros (ORÉFICE *et al.* 2004)

No caso de blendas de PANi com sililcona espera-se uma combinação das excelentes propriedades mecânicas e a alta processabilidade do polímeros elastomérico, com a condutividade elétrica da polianilina, obtendo, assim, um material com potencial aplicação tecnológica.

As siliconas, também conhecidos como polissiloxanos (Figura 1), são polímeros sintéticos formados por um esqueleto constituído de átomos de silício-oxigênio repetidos e grupos R (radicais orgânicos). Pela variação no tamanho dessa cadeia, pode se manipular as características do material que podem variar desde uma consistência totalmente sólida, até um líquido viscoso, quimicamente inertes, resistentes à decomposição pelo calor, água ou agentes oxidantes (NETO e NETO, 1998; PATTERSON, 1999).

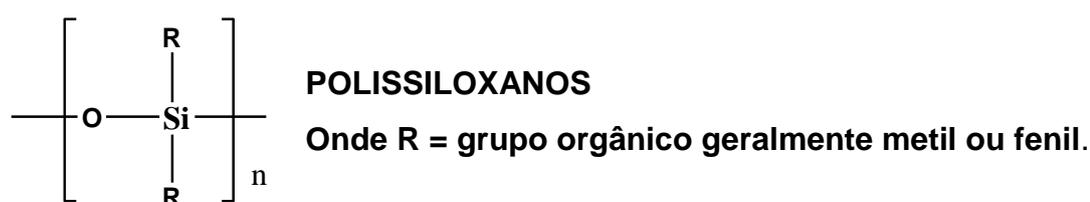


Figura 1. Representação da estrutura genérica dos polissiloxanos.

Uma das características da silicona é a sua longevidade e compatibilidade com os meios de aplicação. Sua estrutura Si-O (siloxano) torna-a quimicamente diferente. É um material polimérico cuja cadeia principal é semelhante à estrutura de repetição inorgânica encontrada naturalmente em minerais de silicato: como quartzo, vidro e areia. Esta composição química também contribui para a inércia geral, ou seja, contra a deterioração do ozônio, produtos químicos, intemperismo e radiação (PATTERSON, 1999).

A mistura entre um elastômero e a polianilina pode ser usada como um dispositivo que efetua a transdução de uma tensão de compressão em sinal elétrico, denominada sensor mecânico (ROSA; MULLER; BARRA, 2010).

Sensores mecânicos são dispositivos que detectam força, deformação e aceleração. Estes são constituídos de uma camada espessa de polímero cuja resistência elétrica diminui à medida que a força aplicada perpendicularmente em sua superfície aumenta. O funcionamento destes sensores pode ser explicado considerando-se que a condutividade dos polímeros é função de duas contribuições: a condutividade intra-cadeia, que depende da frequência de transporte de carga por salto eletrônico (*hopping*) entre segmentos e um arranjo mais denso das cadeias poliméricas que minimiza a distância média inter-cadeia, aumentando a probabilidade de transporte de carga por "*hopping*" e conseqüentemente, a condução. Assim, qualquer estímulo que altere a condutividade (ou resistividade) do polímero pode ser sensivelmente detectado. O sensor apresenta uma resposta progressiva em função da força aplicada (ZOPPI e DE PAOLI, 1993).

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de blendas de elastômeros de silicona com polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico, nas proporções em massa silicona/PAni(ADBS) de 95/05, 90/10, 85/15, 80/20 e 75/25, e sua caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, medida de resistividade elétrica volumétrica e superficial e ensaio mecânico de tração.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros condutores

Os polímeros condutores foram descobertos na segunda metade da década de 70, quando Shirakawa trabalhou junto com Heeger no laboratório de MacDiarmid, na Universidade da Pensilvânia (FAEZ *et al.* 2000). Eles produziram o primeiro “metal orgânico”, ao descobrirem que a condutividade do poliacetileno (Figura 2) poderia se aumentada cerca de 10 ordens de grandeza por meio de sua oxidação com cloro, bromo, ou vapor de iodo (ROCHA FILHO, 2000).

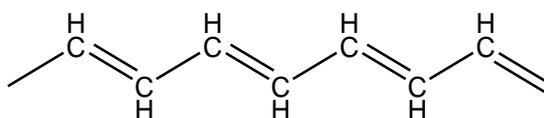


Figura 2. Representação da estrutura do trans-poliacetileno

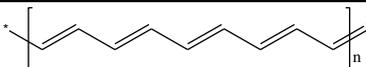
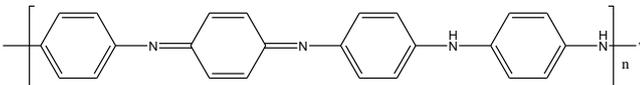
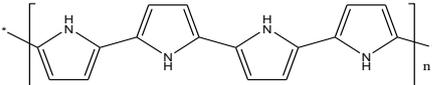
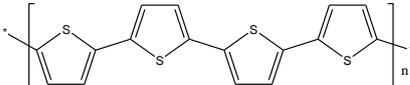
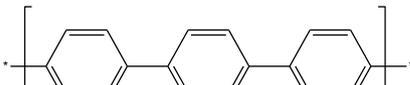
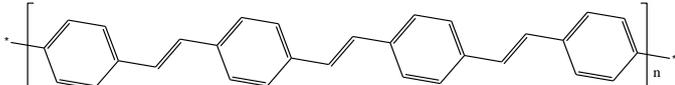
A descoberta de que polímeros orgânicos podem conduzir carga elétrica criou esta nova classe de materiais: os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), cuja estrutura de alguns são apresentadas na Tabela 1. Desde então, não cessam os estudos visando à otimização de sua condutividade elétrica, sem que haja prejuízo das propriedades típicas dos materiais poliméricos (HARUN *et al.* 2007)

Os PICs consistem de uma cadeia polimérica com longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia (Figura 2) e suas propriedades são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia as quais estão relacionadas à presença de defeitos, reticulações, entre outros fatores, sendo determinadas pelo método de síntese e o tipo de contra-íon usado. Um dos maiores desafios para melhorar e garantir a eficiência destes materiais consiste na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade elétrica. Com base nestas considerações, condutividades de até 10^5 S.cm^{-1} foram determinadas para o poliacetileno altamente ordenado, aproximando-se, portanto, da condutividade do cobre à temperatura ambiente. Infelizmente, as formas “dopadas” do poliacetileno são tão reativas que impossibilitam a sua utilização na maioria das aplicações propostas para

polímeros condutores. Assim, como a condutividade elétrica de materiais quimicamente estáveis (como p. ex., polianilina, polipirrol e politiofeno), é algumas ordens de grandeza mais baixa, o desenvolvimento de estratégias que viabilizem o aumento da condutividade desses polímeros tem sido o objetivo de muitas pesquisas (MAIA; De PAOLI; ALVES, 2000).

A principal característica de um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia do polímero, entretanto não é suficiente, para que ele se torne condutor elétrico, tem que ser perturbado, tanto por meio da remoção de seus elétrons como por meio da inserção de elétrons, processo conhecido como “dopagem” (ROCHA-FILHO, 2000).

Tabela 1. Condutividade elétrica de polímeros condutores na forma dopada.

Estrutura da molécula não dopada do Polímero Condutor	Condutividade elétrica/S.cm ⁻¹
 <p data-bbox="531 1122 703 1151">Poliacetileno</p>	10 ³ a 10 ⁶
 <p data-bbox="528 1272 667 1301">Polianilina</p>	10 ¹ a 10 ³
 <p data-bbox="544 1442 655 1471">Polipirrol</p>	6.10 ²
 <p data-bbox="544 1585 683 1615">Politiofeno</p>	2.10 ²
 <p data-bbox="531 1765 730 1794">Poli(p-fenileno)</p>	5.10 ²
 <p data-bbox="483 1935 788 1964">Poli(p-fenileno vinileno)</p>	10 ⁰

Fonte: (FAEZ *et al.* 2000)

Na forma neutra, os PICs são materiais semicondutores que podem ser dopados e convertidos na forma condutora. A dopagem pode ser tanto oxidativa como redutora, embora a dopagem oxidativa seja a mais comum. Existem três estados de PICs: não dopado, oxidado (dopagem tipo-p) onde os elétrons são removidos da cadeia, e o estado reduzido (dopagem tipo-n), onde os elétrons são acrescentados à cadeia polimérica (ZARRAS *et al.* 2003). O processo de dopagem geralmente é reversível e nele os polímeros condutores podem ter valores de condutividade que vão desde isolante até condutor dependendo do grau de dopagem (Figura 3) (MATTOSO,1996).

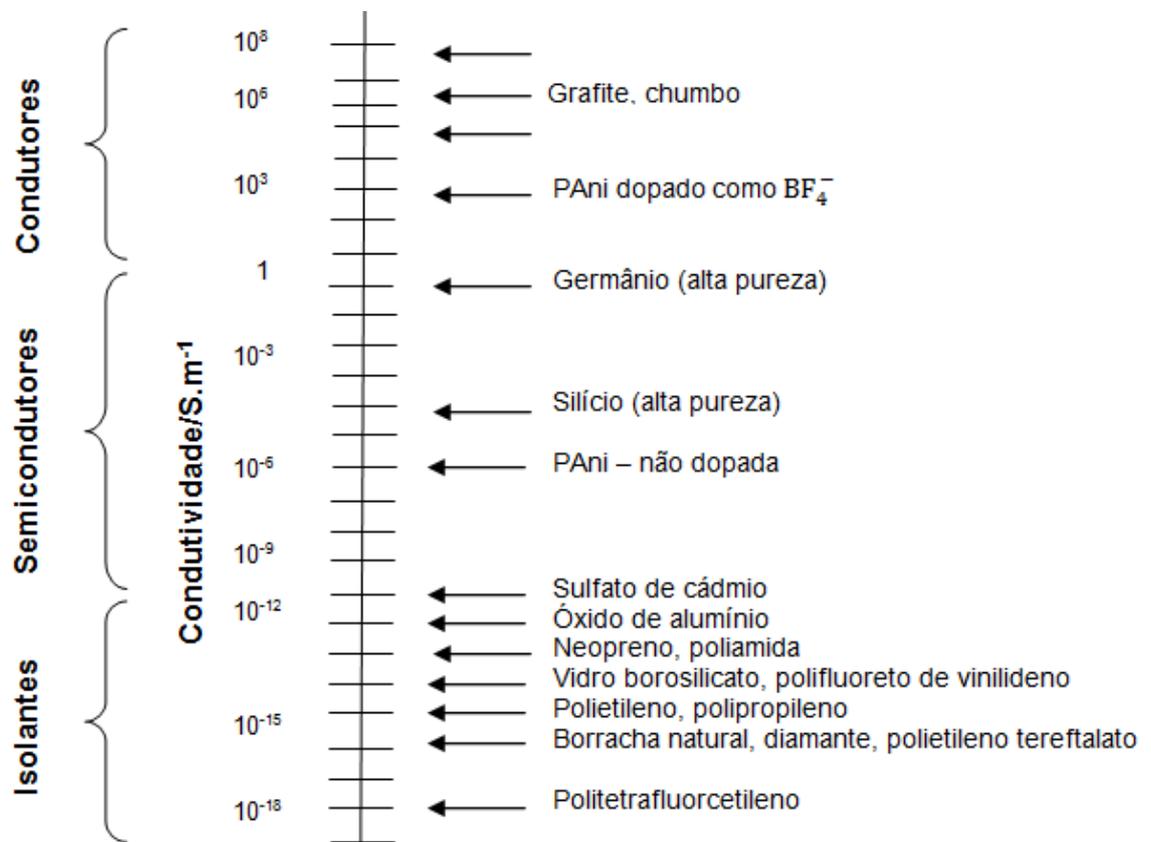


Figura 3. Condutividade elétrica de diversos materiais. Fonte (CANEVAROLO JUNIOR, 2004)

A dopagem dos polímeros condutores difere dos semicondutores não poliméricos, uma vez que o processo de adicionar elétrons ou removê-los é acompanhado pela incorporação de contra-íons, como cátions para dopagem tipo-p (remoção de elétrons da cadeia) ou ânions para dopagem tipo-n (adição de elétrons na cadeia). Outra diferença notável é que a dopagem em um polímero condutor é um processo reversível e o grau de dopagem é elevado (aproximadamente 50%) em comparação à dopagem de semicondutores

(aproximadamente 1%), significando uma elevada densidade eletrônica, porém com baixa mobilidade devido à baixa cristalinidade do material (SKOTHEIM e REYNOLDS, 2007).

Esses materiais quando dopados passam a conduzir eletricidade em um patamar muito maior (10^5 - 10^{15} vezes maior), absorvem mais radiação na faixa do visível e do infravermelho próximo e tornam-se insolúveis e infusíveis, devido à elevada rigidez estrutural adquirida. Este comportamento é em maior ou menor grau observado em todos os polímeros condutores conhecidos (CHIANG *et al.* 1997).

2.2 Condutividade dos PICs

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos (FAEZ *et al.* 2000). Na teoria de bandas a combinação de dois orbitais atômicos conduz a dois orbitais moleculares, a combinação de n orbitais atômicos dará origem a n orbitais moleculares, porém com forte superposição, formando uma banda de orbitais cujo diagrama representado é mostrado na Figura 4. A situação mais simples no diagrama é a do átomo isolado ($n = 1$) ou de moléculas pequenas ($n = 2, 3, \dots$), para os quais todos os níveis são discretos. A situação intermediária, com bandas de valência separadas umas das outras, é típica dos elementos não metálicos encadeados. Nesses elementos, o último nível com elétrons está completo e encontra-se separado do nível vazio mais próximo por uma diferença significativa de energia (ΔE), como pode ser visto na Figura 4. A condução eletrônica exige a promoção dos elétrons da banda cheia (banda de valência) para a banda vazia (banda de condução). No estado metálico ocorre forte superposição entre a banda cheia e a banda vazia superior, de modo que a passagem do elétron para a banda de condução exige uma quantidade insignificante de energia ($\Delta E \approx 0$) (TOMA, 1997).

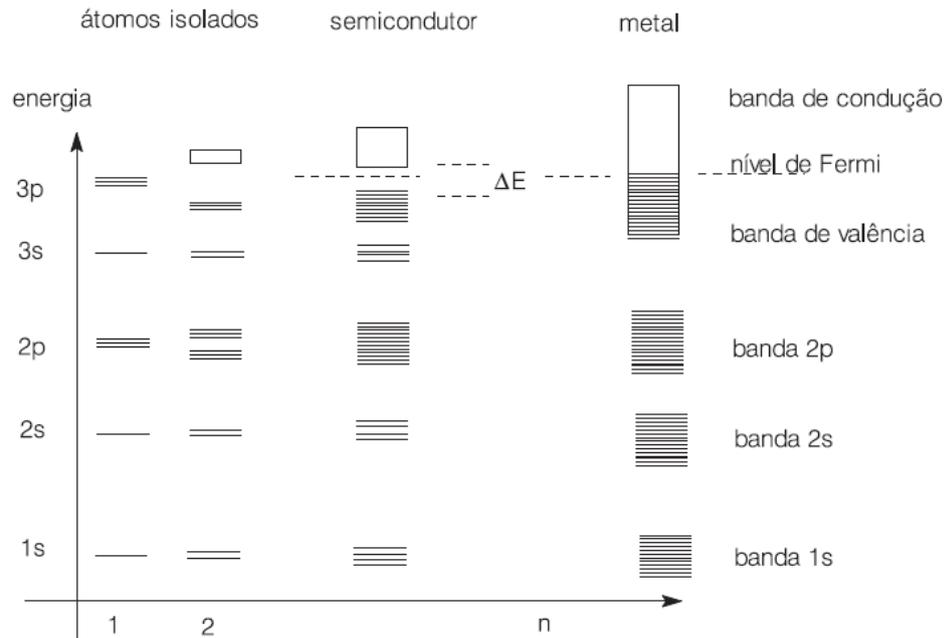


Figura 4. Representação da extensão dos orbitais moleculares mostrando a multiplicação dos níveis com o aumento do número de átomos, até formar bandas de orbitais moleculares. Fonte: (TOMA, 1997)

Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, a banda de condução (BC), separados por um intervalo “gap”. Nos semicondutores, um aumento de temperatura favorece a condução, contribuindo para a promoção dos elétrons para a banda vazia (SHRIVER e ATKINS, 2008).

No caso dos polímeros condutores a condutividade é ativada mediante a dopagem e não pode ser explicada da mesma forma que em um semicondutor, isto é, com base no transporte de elétrons e buracos. Entidades como sólitons, polarons e bipolarons são propostas para interpretar a condutividade destes materiais e sua alteração (transição isolante – metal) quando são sujeitos ao processo de dopagem. O modelo também serve para explicar o caráter eletrocromático manifestado por esta classe de materiais (CHANDRASEKHAR *et al.* 2005). Tais portadores de carga (sólitons, polarons e bipolarons) são adequados uma vez que a criação de cargas na cadeia polimérica é relacionada de forma intrínseca a uma distorção reticular (relaxação) do polímero ao redor da carga (BREDAS e STREET, 1985).

Nos polímeros podem ser energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia (criando um defeito) e ter ao redor desta carga

uma distorção local do retículo (relaxação) – Teorema de Peierl. Esse processo resulta no aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do gap, como ilustrado na Figura 5 (FAEZ *et al.* 2000).

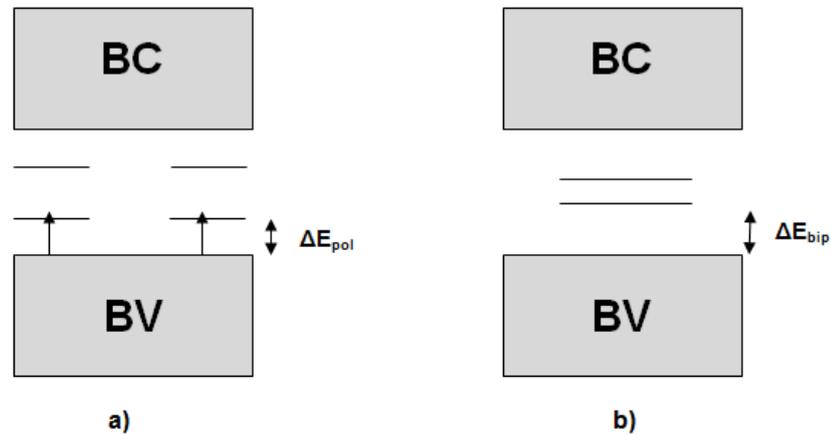


Figura 5. Modelo de bandas para um polímero condutor: a) dois polarons e b) bipolaron.

Considerando-se o caso de oxidação, há a formação de um cátion radical, polaron, que é definido como um íon radical (spin $\frac{1}{2}$) associado a uma distorção da rede e à presença de estados eletrônicos localizados no meio do “gap” (ZOPPI e De PAOLI, 1993). No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no gap (FAEZ *et al.* 2000). A remoção de um segundo elétron origina um “bipolaron”, definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção da rede. Cálculos teóricos mostraram que o “bipolaron” é termodinamicamente mais estável que dois “polarons” separados, devido à repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio. Por sua vez, um sóliton é um portador de carga que ocorre em cadeias conjugadas com estado fundamental degenerado, como o *trans*-poliacetileno (Figura 2). Um sóliton pode ser considerado uma onda solitária que pode se propagar sem dissipação e pode ou não possuir carga ou spin (ZOPPI, De PAOLI, 1993).

Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os PICs devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os

polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica (FAEZ *et al.* 2000).

2.3 Métodos de obtenção de polímeros condutores

2.3.1 Método eletroquímico

A obtenção dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é bastante simples, sendo o método eletroquímico o mais relatado. A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica entre 2,2 e 2,6 F.mol⁻¹, dependendo do polímero e das condições de síntese. No processo de polimerização são consumidos 2,0 F.mol⁻¹ e a carga excedente é usada no processo de dopagem do polímero, o qual ocorre simultaneamente à síntese. O mecanismo de eletropolimerização para heterocíclicos considera a formação de um cátion-radical do monômero, seguida do acoplamento de dois cátions radicais, com saída de dois prótons e reconstituição do sistema aromático. A reação continua com o acoplamento de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros formados. A estabilidade do cátion radical do monômero é o fator determinante para obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto que um muito reativo, pode sofrer reações colaterais. As propriedades elétricas e físico-químicas do material eletrossintetizado dependem fortemente das condições de síntese, tais como: concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura, etc (MAIA, De PAOLI e ALVES, 2000). Além de ser uma síntese simples, a principal vantagem desse método é a formação direta de filmes condutores adequados para uso em dispositivos eletrônicos (HARUN *et al.* 2007).

2.3.2 Síntese química

Os polímeros condutores também podem ser obtidos por síntese química. Neste caso, um agente oxidante é introduzido no meio reacional provocando a formação do cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero (MAIA; DE PAOLI; ALVES, 2000). As principais vantagens dessa síntese é possibilidade de produção em escala

industrial a um custo razoável e a obtenção de polímeros com elevadas massas moleculares (HARUN et al. 2007).

2.4 Polianilina

A polianilina (PAni) foi sintetizada pela primeira vez em 1862 e começou a ser estudada extensivamente como polímero condutor em 1980 (YIN e RUCKENSTEIN, 1999). Hoje a PAni é considerada um dos PICs mais promissores, e isso ocorre devido a: boa estabilidade ambiental e térmica, rota de síntese simples e econômica, baixo custo do monômero, facilidade na síntese e na dopagem (MACHADO, 2008).

2.4.1 Estrutura da polianilina

A polianilina é um polímero típico de fenileno que tem um grupo químico $-NH-$ flexível com anéis fenil no qual a diversidade nas propriedades físico-químicas da PAni é devido ao grupo $-NH-$, que pode gerar diferentes segmentos com diversas composições de amina e/ou iminas (STEJSKAL, 2002).

A condutividade ao longo de cadeia de polianilina pode ser afetada pelo grau de oxidação do polímero (quantidade relativa de grupos amina e imina), tipo de ácido, porcentagem de protonação, teor de água presente na cadeia, que presumivelmente podem afetar o transporte de carga entre as cadeias (BOARA, SPARPAGLIONE, 1995; VICENTINI *et al.* 2007)

A estrutura da polianilina, representada na Figura 6, possui unidades reduzidas $(1-y)$ e oxidadas (y) , onde y pode variar entre zero e um.

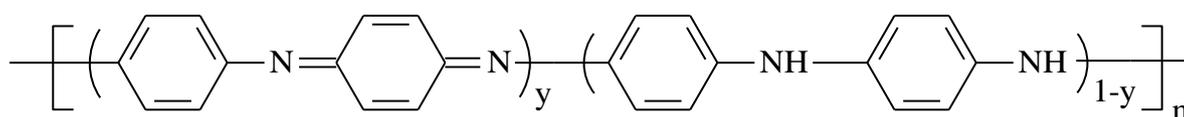


Figura 6. Representação da estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação.

Na Tabela 2 são mostradas as características das principais formas estruturais da PAni com a variação de y e a obtenção do polímero em diferentes estados de oxidação e de condutividade (MATTOSO, 1996).

Tabela 2. Principais características das diferentes formas estruturais da PANI.

y	Nome	Comportamento elétrico	Cor
0	Leucoesmeraldina (LE)	Isolante	Incolor
1	Pernigranilina (PG)	Isolante	Roxo
0,5	Base Esmeraldina (BE)	Isolante	Azul
0,5 (protonada)	Sal Esmeraldina (SE)	Condutor	Verde

Fonte: (MATTOSO, 1996)

2.4.2 Sínteses da polianilina

Em meados de 1980, MacDiarmid e seus colaboradores demonstraram que a polianilina pode ser obtida por dois processos: a síntese por oxidação química e eletroquímica (HEEGER, 2002).

2.4.2.1 Síntese eletroquímica

A oxidação anódica da anilina é geralmente realizada em um eletrodo de material inerte. Neste a polimerização da anilina é realizada em três compartimentos contendo um eletrodo ou uma cela de hidrogênio contendo solução aquosa ácida de anilina. As duas principais rotas eletroquímicas usadas são o método galvanostático e potenciostático, neste último caso o potencial poder ser fixo ou variado. Um produto mais homogêneo é obtido quando a PANi é sintetizada via potencial cíclico. Para muitas aplicações, nas quais é necessário filmes finos ou revestimentos densos, é desejável síntese usando polimerização eletroquímica (SHREEPATHI, 2006).

2.4.2.2 Síntese por oxidação química

A PANi na forma sal esmeraldina (PANi-SE) pode se facilmente obtida como um pó verde escuro por polimerização da anilina em meio aquoso na presença de um agente oxidante. A principal vantagem na síntese química é a facilidade e a capacidade de produzir volumes em larga escala com bons rendimentos. A reação é executada em meio ácido com pH entre 0 e 2. A concentração do monômero aplicado varia entre 0,01 e 1 mol·L⁻¹. A polimerização por oxidação química realizada a baixas temperaturas (de -15°C

a 5°C) são feitas no intuito de obter PANi com alta massa molecular (SHREEPATHI, 2006; ARAUJO & DE PAOLI, 2009).

Em uma síntese típica, a anilina é dissolvida em uma solução do ácido protônico como HCl, H₂SO₄, HClO₄ etc. e é resfriada a 0-5°C, então é adicionado o agente oxidante gota-a-gota com agitação contínua. Dai é gradualmente desenvolvida uma coloração verde. O precipitado escuro formado é lavado, filtrado e seco (SHREEPATHI, 2006).

Vários agentes oxidantes podem ser utilizados na síntese química da PANi: persulfato de amônio, dicromato de potássio, iodato de potássio, sulfato cérico, vanadato de sódio, ferricianeto de potássio, peróxido de hidrogênio e, mais recentemente, peróxido de benzoíla em solvente apolar. Dicromato de potássio e persulfato de amônio têm sido os oxidantes mais utilizados na obtenção da PANi em meio aquoso ácido a baixas temperaturas. Entretanto, o uso do K₂Cr₂O₇ deve ser evitado uma vez que o Cr(VI) é classificado como um composto mutagênico e carcinogênico. Por outro lado, o (NH₄)₂S₂O₈ é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi, pois apresenta boa solubilidade em água e conduz a bons rendimentos. A Figura 7 esquematiza a reação de polimerização da anilina com persulfato de amônio, em solução de um ácido monoprótico genérico do tipo HA. (SOUSA *et al.* 2003)

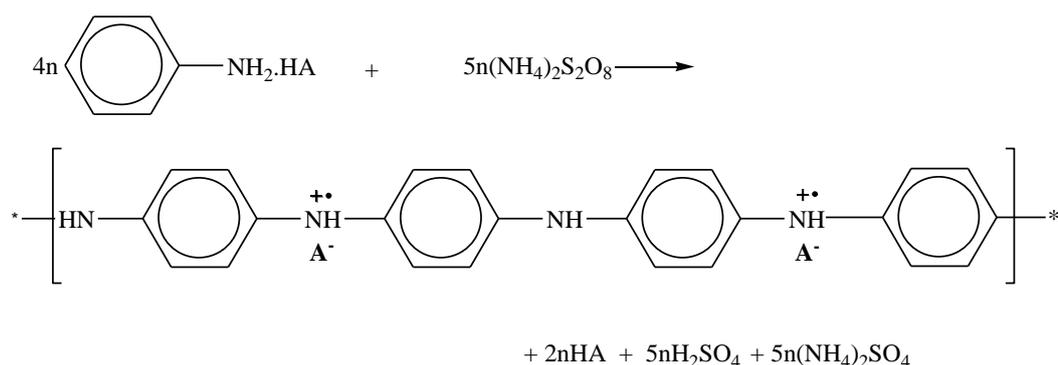


Figura 7. Oxidação da anilina com persulfato de amônio produzindo polianilina dopada com um ácido genérico HA

2.4.3 Dopagem da polianilina

A polianilina e seus derivados formam outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem. Ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons associados à cadeia polimérica (FAEZ *et al.* 2000).

Quando a base esmeraldina, representada na Figura 8, está na presença de um doador de prótons, geralmente ácidos fortes, ela é protonada (oxidação interna do átomo de nitrogênio), preferencialmente nos grupamentos imina, pois estes grupos são mais básicos do que os grupos amina e forma-se o sal de esmeraldina, que é a forma mais condutora da polianilina. Neste processo de dopagem a condutividade pode aumentar mais de oito ordens de grandeza. A carga positiva acumulada na cadeia polimérica durante a protonação da PANi é neutralizada pelo contra-íon do agente dopante (SHREEPATHI, 2006).

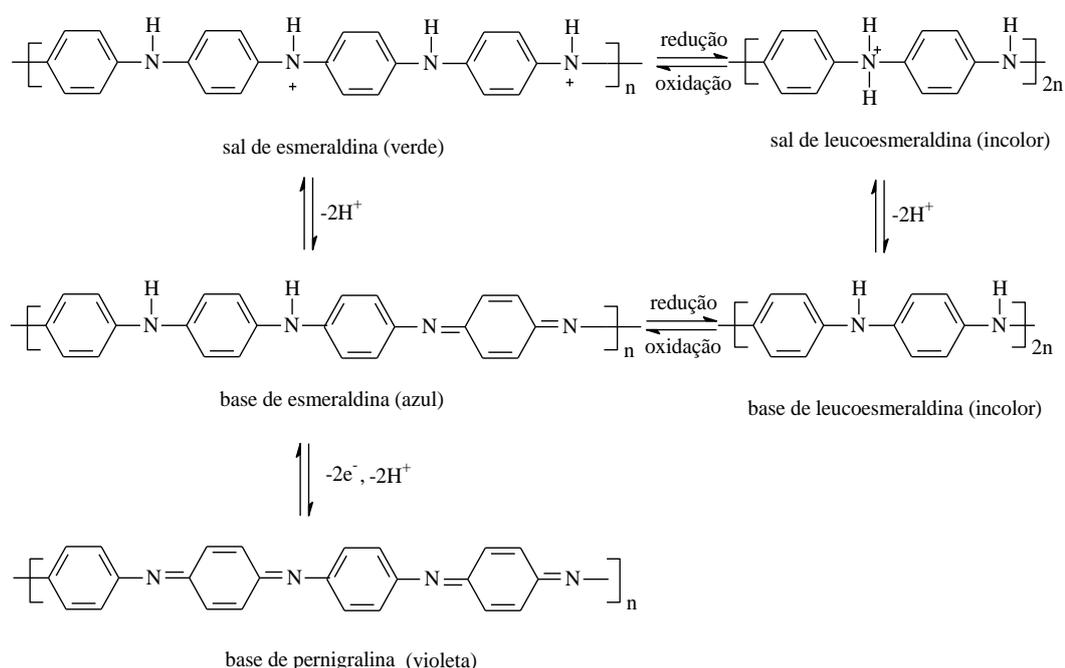


Figura 8. Representação dos equilíbrios redox e ácido-base da PANi.

O aumento da condutividade eletrônica, que ocorre após a transição base esmeraldina \rightarrow sal esmeraldina, envolve um novo tipo de dopagem dentro da classe dos polímeros condutores. Isto ocorre pela adição do próton ao polímero, ao invés da oxidação parcial do sistema π polimérico, como é o caso da dopagem "p" que ocorre em outros polímeros condutores. Este tipo de dopagem, onde ocorre a protonação do átomo de nitrogênio, é denominado dopagem primária. O dopante primário é uma substância que, quando utilizada em pequenas quantidades, altera drasticamente as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero (SHREEPATHI, 2006).

Embora a PANi possua características que permitam sua aplicação na obtenção de novos dispositivos elétricos e eletrônicos, assim como os demais

polímeros condutores, as fortes interações intercadeias de transferência de elétrons que existem nestes polímeros conjugados são relativamente fortes quando comparadas às interações do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio dos polímeros convencionais (HEEGER, 2002). Esta característica torna-os praticamente insolúveis e infusíveis na forma condutora, o que dificulta a sua aplicação (HINO; NAMIKI; KURAMOTO, 2006).

Inúmeros métodos têm sido desenvolvidos para superar essas características: a técnica de pós-processamento, a incorporação de grupos laterais na cadeia principal, copolimerização e de polimerização em emulsão (PALANIAPPAN e AMARNATH, 2006).

Em 1992 foi desenvolvido o método conhecido como “processabilidade induzida pelo contra-íon”, o qual consiste em realizar a protonação da PANi, na forma base esmeradina (PANi-BE), com ácidos orgânicos funcionalizados fazendo com que o contra-íon melhore a solubilidade da PANi em solventes orgânicos comuns e facilite sua processabilidade por fusão. Diversas metodologias foram seguidas para realizar a protonação com ácidos orgânicos funcionalizados, uma das mais importantes consistiu na síntese de PANi em suspensão na presença do ácido dodecilbenzenossulfônico (ADBS) permitindo a formação do sal polimérico, PANi(ADBS) (MACHADO, 2008). A dopagem da base esmeraldina pelo ADBS resulta em um polímero mais processável e mais solúvel em solventes de baixa polaridade como clorofórmio, xileno, tolueno, decalina ou m-cresol, e isso ocorre devido à parte hidrofílica (cabeça) – $C_6H_4SO_3H$. Como a molécula apresenta uma diferença de polaridades entre a parte cabeça e a cauda ela também atuará como surfactante (BACANI *et al.* 2009; CAO *et al.* 1992; AFZAL *et al.* 2010). Estes ácidos além de deixarem a polianilina mais solúvel fazem com que ela se torne mais compatível com matrizes orgânicas de estrutura química similar, possibilitando a obtenção de blendas (CAO *et al.* 1992).

2.5 Polissiloxanos

Os polissiloxanos, também conhecidos como siliconas, são uma classe de polímeros híbridos orgânicos/inorgânicos amplamente comercializados (SOMASUNDARAM; MEHTA; PUROHIT, 2007). Eles apresentam a fórmula

estrutural mostrada na Figura 9, que contém um esqueleto constituído por átomos de silício-oxigênio repetidos e grupos R (radicais orgânicos) ligados aos átomos de silício, através da ligação silício-carbono. A matriz inorgânica (-Si-O-Si-O-Si-O-) confere a essa classe de polímeros uma variedade de propriedades, como a força de ligação Si-O que dá uma considerável estabilidade térmica, que é muito importante para a sua utilização em aplicações à altas temperaturas (MARK; ALLCOK; WEST, 2005).

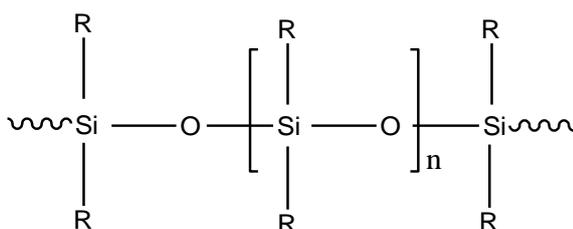


Figura 9. Representação da estrutura geral dos polissiloxanos.

As siliconas diferem consideravelmente dos polímeros orgânicos devido as suas fracas forças de interações intermoleculares. Estruturalmente eles são caracterizados por ângulos de ligação Si-O-Si menores que os ângulos de ligação C-O-C ou ligações C-C, e maior liberdade rotacional ao redor da ligação Si-O comparada à ligação C-C (SOMASUNDARAN; MEHTA; PUROHIT, 2006). A baixa energia de rotação em torno do eixo Si-O, a grande variabilidade nos ângulos das ligações Si-O-Si e a alta energia de ligação associada ao caráter parcialmente iônico dessas ligações são as propriedades responsáveis pela alta mobilidade e estabilidade térmica das siliconas (LEITE *et al.*1995).

Os grupos laterais e as ligações transversais fornecem diferentes propriedades químicas e físicas ao polímero, por exemplo, moléculas menores geralmente são líquidas (óleo de silicona), moléculas com poucas ligações cruzadas geralmente são gel de silicona ou elastômero de silicona e moléculas com muitas ligações cruzadas são resinas (rígidas) (PEARCE, 1972).

Nas siliconas mais comuns, os polidimetilsiloxanos (PDMS), o grupo R é o grupo metil. Outros grupos R também são encontrados como: alquil, flúor-alquil, fenil, vinil e outros poucos grupos que são substituídos para finalidades específicas (NETO e NETO, 1998; LEITE *et al.*1995). Devido à mobilidade e estabilidade, o PDMS pode ser facilmente usado com sucesso em sensores mecânicos (LOTTERS *et al.* 1996).

Entre os polissiloxanos, o PDMS, cuja estrutura é representada na Figura 10, é o mais usado, e é particularmente conhecido pelas suas propriedades reológicas específicas, é um material transparente, e é geralmente considerado muito inerte, não tóxico e não inflamável (LIN; KANG; WU, 2009). O PDMS apresenta a matriz inorgânica formada por um núcleo de silício e oxigênio (Si-O) e dois substituintes metila em cada átomo de silício (LEWICKI; LIGGAT; PATEL, 2009).

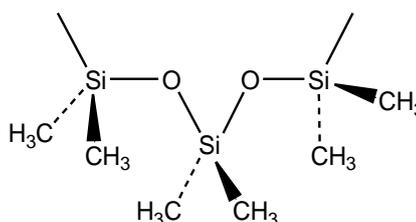


Figura 10. Representação da estrutura química do PDMS.

Algumas características do PDMS são:

- 1) O monômero forma ligações a baixas temperaturas;
- 2) O polímero forma ligação com outros polímeros e com o vidro;
- 3) Transparente, resistente e elástico;
- 4) Sua superfície é hidrofóbica e o ângulo de contato com a água é 108°;
- 5) O PDMS é estável no intervalo de temperatura -45°C a 200°C e tem uma expectativa de vida útil em torno de 2 anos;
- 6) O PDMS torna-se elástico após a solidificação, o módulo de elasticidade é 1,4 Mpa e o coeficiente de expansão térmica é $3,14 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$. (LIN; KANG; WU, 2009).

As siliconas tipo RTV (Room Temperature Vulcanizing) - borrachas vulcanizadas à temperatura ambiente - são vendidas como pastas que curam *in situ*, sem aquecimento. Dentre suas várias aplicações estão os adesivos e selantes. A cura destes materiais é iniciada pela exposição à umidade atmosférica e está baseada em reações químicas que aumentam o peso molecular médio envolvendo formação de ligações cruzadas. O tempo requerido para a cura depende do sistema de cura, temperatura, umidade e espessura da camada de silicona (NETO e NETO, 1998).

2.6 Blendas de polianilinas com elastômeros

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles. Elas são bastantes interessantes devido ao efeito cooperativo decorrente da mistura, na qual o novo material passa a apresentar propriedades intermediárias as dos dois polímeros, em relação às propriedades dos homopolímeros (ORÉFICE *et al.* 2004), possibilitando a obtenção de materiais poliméricos para uma ampla gama de aplicações. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente (PASSADOR *et al.* 2006).

Quando se trata de mistura de polímeros, a massa pode se apresentar como um sistema homogêneo, monofásico, ou como um sistema heterogêneo, multifásico, e as propriedades dependem da composição do sistema, da compatibilidade de seus componentes, do processamento e da morfologia apresentada pelas fases (FIEGENBAUM *et al.* 2006).

A maioria dos polímeros condutores são normalmente obtidos em forma de pó com pobres propriedades mecânicas. A mistura de PAni, com diferentes polímeros é um dos métodos, ainda em fase de desenvolvimento, para melhorar suas propriedades mecânicas. Desta forma as propriedades elétricas da PAni e propriedades mecânicas de polímeros convencionais podem ser combinadas para obter um material com maior potencial de aplicações tecnológicas (AFAZAL *et al.* 2010). A obtenção de blendas de elastômeros termoplásticos com polianilina, utilizando-se a técnica de mistura física em solução, torna-se atrativa pela formação de membranas com valor de condutividade elétrica que pode ser modificado por meio da variação da quantidade dos componentes presentes na mistura (ROSA; MILLER; BARRA, 2010). As principais vantagens destas blendas são: controle de condutividade, boas propriedades mecânicas, viabilidade econômica e boa processabilidade (MATTOSO, 1996).

2.6.1 Teoria da percolação

A mudança da condutividade elétrica de blendas poliméricas condutoras de eletricidade tem sido explicada pela teoria da percolação. A Figura 11

apresenta uma curva clássica do comportamento da condutividade em misturas de polímero condutor e matriz isolante (KINLER *et al.* 1998; LEVON; MARGOLINA; PATASHINSKY, 1993).

A Figura 11 representa a curva de variação da condutividade em função da fração da carga polimérica condutora na matriz isolante, onde, à baixas frações volumétricas do aditivo condutor a condutividade da mistura é essencialmente aquela do meio isolante, uma vez que a fase condutora está completamente dispersa e distribuída na matriz. Essa região pode ser chamada de não percolativa (Estágio 1, Figura 12). A Figura 12 ilustra o comportamento geral de uma blenda condutora. A condutividade da mistura está limitada por barreiras à passagem de transportadores de cargas de uma partícula de polímero condutor para outro. A partir de uma concentração crítica da fase condutora, conhecida como limiar de percolação, ocorre um aumento acentuado da condutividade elétrica da blenda em função do aumento da quantidade de polímero. O limiar de percolação indica uma mudança morfológica da mistura, isto é, com o aumento da concentração do polímero condutor há formação de redes condutoras que facilitam o transporte de elétrons na blenda (Estágio 2, Figura 12). Para concentrações superiores ao limiar de percolação, a condutividade elétrica da mistura aproxima-se da condutividade intrínseca do polímero condutor (Estágio 3, Figura 12) (NEE, 2005).

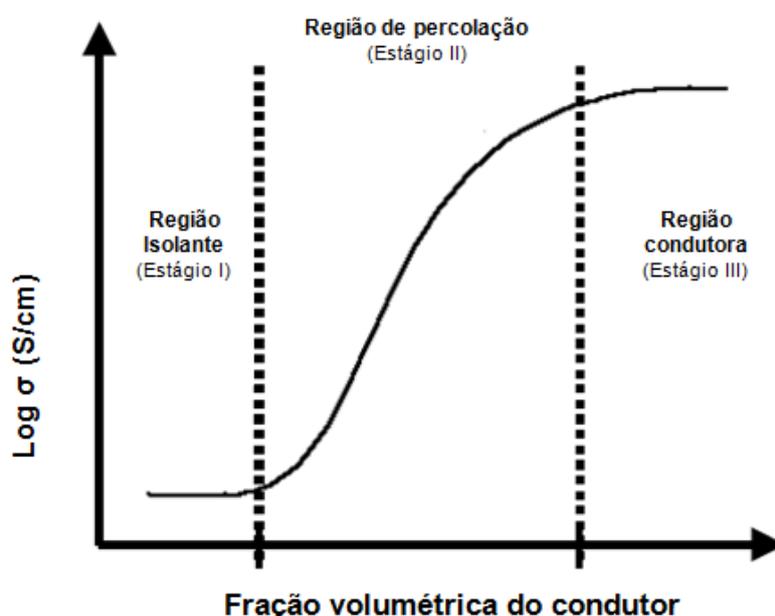


Figura 11. Curva típica da teoria de percolação. Adaptado de: NEE, 2005

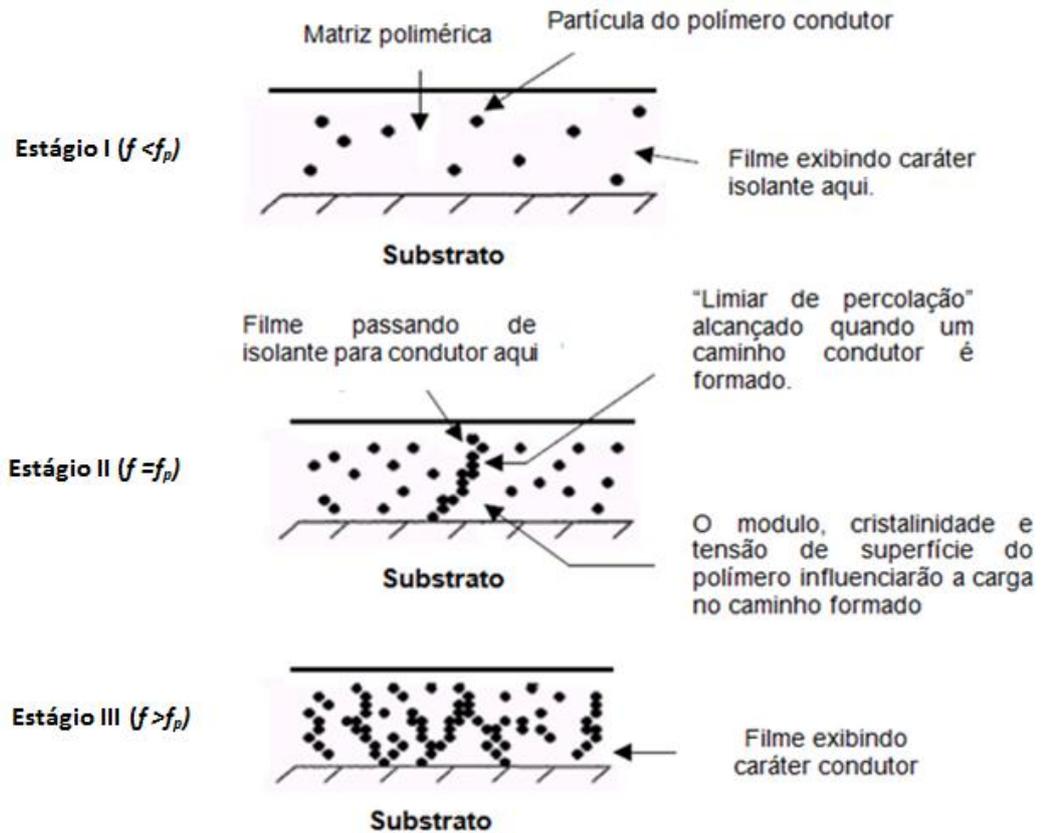


Figura 12. Condutividade elétrica de blendas poliméricas. Adaptado de: NEE, 2005.

O limiar de percolação de uma mistura pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria de percolação. Segundo a teoria da percolação, a condutividade (σ) da mistura é relacionada com a fração volumétrica do polímero condutor (f) dada pela equação 1.

$$\sigma = c(f - f_p)^t \quad \text{Equação 1}$$

onde: f = fração volumétrica do polímero condutor na mistura, c = constante,

f_p = fração volumétrica do polímero condutor no limiar de percolação,

t = expoente crítico (NEE, 2005).

Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula à concentração crítica (limiar de percolação), e o valor esperado deve oscilar entre 1,5 e 2,0 (LEVON; MARGOLINA; PATASHINSKY, 1993). Aplicando o logaritmo à Equação 1 esta é transformada na equação linear (Equação 2).

$$\text{Log } \sigma = \log c + t. \log(f - f_p)$$

Equação 2

A partir do gráfico do $\log \sigma$ versus $\log(f - f_p)$ pode-se determinar experimentalmente a concentração do aditivo condutor (f_p), correspondente ao limiar de percolação, e o expoente crítico (t) da mistura.

Os altos valores de condutividade a baixa percolação devem-se à existência de uma morfologia não usual, formada por uma rede interpenetrante de fibrilas de PANi que formam caminhos condutivos conectados, semelhante a uma espuma (MATTOSO, 1996).

2.7 Sensores de pressão a base de polímeros

Uma matriz elastomérica com partículas eletricamente condutoras gera um novo tipo de material, que tem as propriedades de piezoresistividade e flexibilidade. Esses materiais podem ser usados como material flexível sensível à pressão, ou seja, podem ser usados como um sensor de pressão (WANG *et al.* 2011).

Os sensores de pressão apresentam potencial uso tecnológico, com aplicações nas áreas biométrica e biomecânica, onde medidas da distribuição da pressão dos pés podem dar informações sobre as condições do esqueleto e da musculatura humana, bem como da estabilidade do corpo em reabilitações fisioterápicas e no monitoramento da pressão intrapeitoral (VOLF *et al.* 1997; PAPAKOSTAS *et al.* 2002). A pressão das mãos e pés geram padrões geométricos que podem ser utilizados na área de segurança. Sensores de tato ou de contato, por exemplo no piso, podem ser aplicados para criar um ambiente inteligente que se modifica de acordo com os hábitos de seus habitantes, como diferenciar adultos de crianças, ou na produção de objetos inteligentes, como cadeiras, capazes de detectar estados emocionais em função dos tipos de movimentos que o indivíduo executa (PAPAKOSTAS *et al.* 2002; LANG e MUENSIT, 2006). Na odontologia podem ser utilizados na fabricação de objetos utilizados como sensores de mordida para identificar a funcionalidade da arcada dentária (FERNANDES *et al.* 2003). Podem ser utilizados na fabricação de tecidos e roupas inteligentes utilizadas em uso clínico, como o monitoramento do movimento corporal de atletas (BRADY *et al.*

2005). Na área de robótica podem ser utilizados para dar informações sobre o contato entre a mão de um robô e objetos, de modo a determinar a força de contato e assim evitar algum tipo de dano (CHEN *et al.* 1993). Também vislumbra-se a possibilidade destes sensores poliméricos serem utilizados na agroindústria como, por exemplo, na determinação do empilhamento máximo de frutas para transporte, evitando sobrecarga sobre espécies localizadas na parte inferior dos recipientes de carga, ou na seleção do tamanho de frutos (BARRA *et al.* 2008).

A blenda de um polímero condutor com um polímero isolante é imiscível. Em um estado não deformado, a blenda apresenta uma morfologia que é constituída por partículas de polímero condutor dispersa em uma matriz de polímero isolante. Esses são dispositivos constituídos de uma camada espessa de polímero cuja resistência elétrica diminui à medida que a força aplicada perpendicularmente em sua superfície aumenta. Essas blendas podem ser usadas como sensores e o funcionamento destes pode ser explicado considerando-se que a condutividade dos polímeros é função de duas contribuições: a condutividade intra-cadeia, que depende da frequência de transporte de carga por “*hopping*” entre segmentos e um arranjo mais denso das cadeias poliméricas que minimiza a distância média inter-cadeia. Quando forças de compressão são aplicadas na superfície desses materiais há um aumento da probabilidade de transporte de carga por “*hopping*” e conseqüentemente, aumento da condução (ZOPPI e DE PAOLI, 1993). As partículas condutoras dispersas são forçadas a tocarem outras, resultando na formação de caminhos condutores, o que resulta na diminuição da resistividade elétrica desses materiais (Figura 13) (SOUSA; MICHEL; SOARES, 2005). Assim, qualquer estímulo que altere a condutividade elétrica do polímero pode ser sensivelmente detectado.

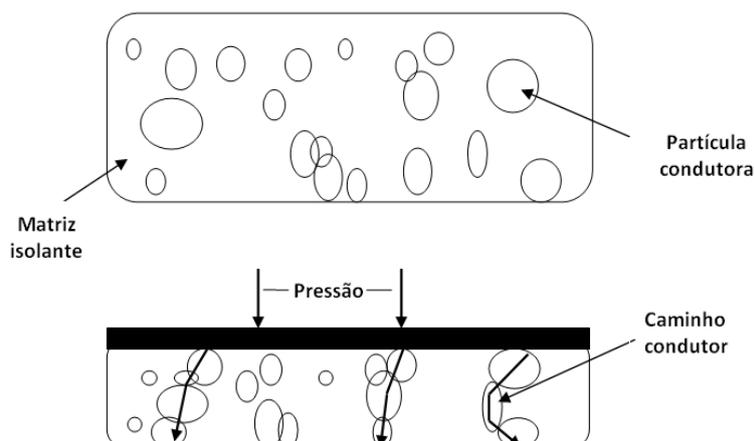


Figura 13. Representação da formação de caminhos condutores na matriz isolante carregada com partículas condutoras.

O sensor apresenta uma resposta progressiva em função da força aplicada (ZOPPI e DE PAOLI, 1993). A variação da condutividade com aplicação de pressão é muito usual para o desenvolvimento de sensores de pressão (SOUSA; MICHEL; SOARES, 2005). A condutividade desses materiais depende de diversos fatores como a natureza da matriz polimérica, o tipo, estrutura, concentração das partículas condutoras dispersas e as condições de teste – pressão, temperatura, etc (SOUSA; MICHEL; SOARES, 2005; ROSA; MULLER; BARRA, 2010). Os parâmetros mais importantes que devem ser considerados na melhoria do comportamento piezoresistivo destes materiais são a faixa de medida deste comportamento, a sensibilidade e a reprodutibilidade (LUHENG *et al.* 2007).

O efeito de aplicação de pressão na condutividade de compósitos e blendas condutoras tem sido estudado sob condições estáticas e dinâmicas por diversos autores. Sob condição estática é aplicada diversos valores de pressão na amostra entre dois eletrodos a qual está conectada a um eletrômetro. Para cada aplicação de pressão, a correspondente corrente elétrica é registrada e relatada a condutividade. Sob condições dinâmicas é normalmente usada uma máquina de ensaio universal combinada com um eletrômetro para medir continuamente a condutividade elétrica em função da força de compressão. Este método é utilizado para estudar a variação da resistividade contra a tensão de compressão durante os ciclos de compressão e expansão (SOUSA; MICHEL; SOARES, 2005).

Um sensor de pressão ideal deve apresentar resposta rápida e linear, ter reprodutibilidade, sensibilidade e custo reduzido. Para testar a eficiência de um material como sensor de pressão é importante a avaliação da variação da condutividade sob diversos ciclos de teste de compressão-expansão e para determinar o grau de histereses. Alguns autores têm definido histereses naqueles sistemas como a diferença entre o máximo de produção dentro da medida de compressão e expansão (SOUSA; MICHEL; SOARES, 2005).

2.7.1 Comportamento piezoresistivo

Piezoresistividade é um fenômeno no qual a resistividade elétrica de um material muda com a aplicação de uma força. Isto é praticamente usual para sensoriamento da medida da resistividade elétrica quando o material é sujeito a uma força (CHUNG, 2010).

Quando uma amostra é submetida à carga compressiva, dois mecanismos (construção e destruição das redes de condutores) podem estar envolvidos na mudança da condutividade da blenda, ao mesmo tempo, como ilustrado na Figura 14. Devido à grande diferença entre o módulo da fase condutora e a matriz elastomérica, a matriz elastomérica com alta flexibilidade e elasticidade sofre uma deformação, que pode levar à mudança na distância entre as partículas condutoras bem como a rotação das partículas condutoras quando a pressão é aplicada. Portanto, a matriz elastomérica deformará permitindo a aproximação das partículas para a formação de novos caminhos condutores. Ao mesmo tempo, os caminhos condutores formados podem deslizar transversalmente sob a pressão aplicada e serem separados uns dos outros. Se a taxa de construção dos caminhos condutores é maior do que a destruição, a resistividade elétrica reduzirá sob a pressão imposta, ao passo que aumento da resistividade elétrica pode ser observado quando a destruição dos caminhos condutores predomina (SOLTANI e KATBAB, 2010).

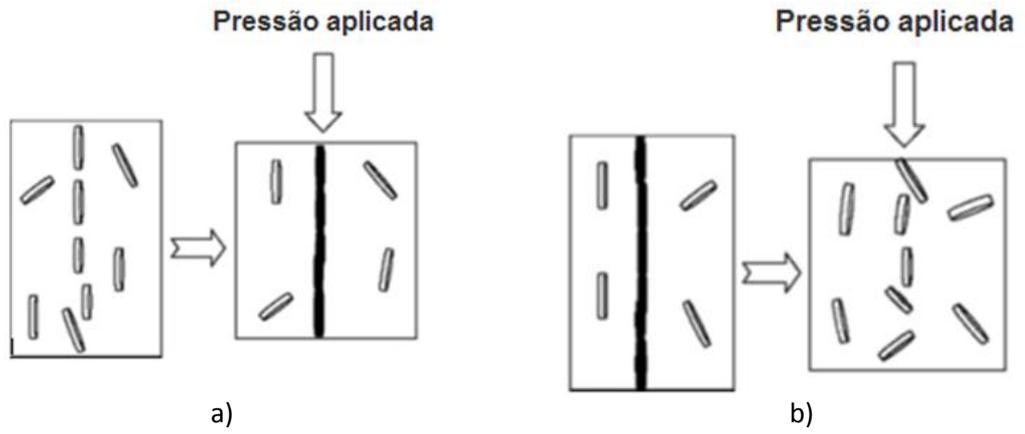


Figura 14. Ilustração esquemática da a) construção e b) destruição de caminhos condutores pela pressão externa imposta. Fonte: (SOLTANI e KATBAB, 2010).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparação e caracterização de blendas de elastômeros de silicona com polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico para que possam ser utilizados como sensor de pressão.

3.2 Objetivos específicos

- Síntese da polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico PANi(ADBS) com diferentes teores de ADBS;
- Preparação de mantas de elastômero de silicona pelo método de evaporação do solvente usando o n-hexano;
- Caracterizar a PANi(ADBS) por espectroscopia na região do infravermelho;
- Caracterizar as blendas por espectroscopia na região do infravermelho;
- Caracterizar a PANi(ADBS) e as blendas por termogravimetria;
- Caracterizar a PANi(ADBS) e as blendas por microscopia eletrônica de varredura;
- Determinar a condutividade elétrica da PANi(ADBS) pelo método de quatro pontas;
- Determinar a condutividade elétrica, volumétrica e superficial, das blendas de elastômeros de silicona e PANi(ADBS);
- Obter as propriedades mecânicas das blendas;

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese da PAni(ADBS)

A PAni(ADBS) foi obtida através da polimerização química do sal *anilinium*-dodecilbenzeno sulfonato (*anilinium*-DBS) usando o persulfato de amônio como agente oxidante, em um balão de três bocas, ao qual foi conectado um agitador mecânico com haste de vidro e hélice de teflon. A reação foi conduzida em banho de gelo à temperatura de 0-5 °C durante 5 horas até a formação da coloração verde escura, característica de PAni(ASDBS). A concentração inicial de anilina usada foi de 0,02 mol.L⁻¹. As propriedades mecânicas da PAni(ADBS) dependem do teor de ADBS incorporado na forma livre, portanto, as sínteses da PAni(ADBS) foram realizadas usando razões molares ADBS/anilina de 1,0, 1,5 e 2,0 (ARAÚJO e De PAOLI, 2009)

A síntese obedeceu ao seguinte procedimento:

- Preparação de 1,9 L de solução de ADBS em água;
- Adição da anilina na solução de ADBS para a formação do sal *anilium*-DBS;
- Preparação de 100 mL de solução aquosa 0,0125 mol.L⁻¹ do agente oxidante;
- Resfriamento do sistema *anilium*-DBS em banho de gelo sob constante agitação até atingir temperatura no intervalo de 0-5 °C;
- Adição da solução do agente oxidante ao sistema *anilium*-DBS. A adição foi feita gota-a-gota para evitar o efeito de aquecimento;
- Condução da reação por um período de 5 horas, sob agitação, à temperatura de 0-5°C;
- Adição de etanol para desestabilização da suspensão e filtração sob pressão reduzida usando bomba de vácuo, papel de filtro, funil de büchner e kitasato, e lavagem com solução etanol/água (40% em volume);
- Secagem em estufa a vácuo à temperatura de 90°C até massa constante.

4.2 Obtenção de blendas de elastômero de silicóna e PANi(ADBS)

As blendas de elastômero de silicone RTV acético e PANi(ADBS) foram obtidas pelo método de co-dispersão dos componentes em hexano, e formação das mantas por evaporação do solvente.

4.2.1 Testes preliminares

Foram feitos alguns testes preliminares, antes de se estabelecer as proporções e as condições usadas como padrão. Nestes ensaios foram testados os solventes: tolueno, cicloexano e n-hexano, a fim de definir qual o melhor solvente, a quantidade de solvente usada na solubilização da silicóna, a influência da temperatura na formação da manta e o tipo de material usado como forma na evaporação do solvente.

Através do método de co-dispersão, foram obtidas blendas de adesivo RTV de silicóna acético com PANi(ADBS) nas proporções em massa 95/05, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 [Adesivo/PAni(ADBS)]. Estas proporções são necessárias para se determinar o limiar de percolação elétrico e também avaliar as propriedades mecânicas em função do teor de PANi(ADBS). Os componentes foram adicionados em frasco de polietileno, nas respectivas quantidades, e misturados com uma massa de solvente três vezes superior. A mistura ficou sob agitação mecânica até dissolução da silicóna. Em seguida, foi espalhada em fôrma de polietileno à temperatura constante de -2°C e deixada em repouso durante 24 h para evaporação do solvente e consequente formação da blenda. Este procedimento foi realizado para o solvente n-hexano, e com cada um dos três tipos de amostras de PANi(ADBS) (diferentes razões ADBS/anilina). As mantas obtidas foram armazenadas em envelopes de papel em condições normais de temperatura e pressão.

4.3 Caracterizações da PANi(ADBS) e das blendas PANi(ADBS)/Silicóna.

4.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho médio.

Os espectros na região do infravermelho (FTIR) da PANi(ADBS) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. A amostra foi dispersa em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo de $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ correspondendo à região do infravermelho médio.

4.3.2 Análise Termogravimétrica

A determinação do comportamento térmico das amostras foi conduzida em um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60H com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de N_2 com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura variou de 25 a 800°C em suporte de amostra de Platina. As análises foram realizadas no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura para análise por MEV foram obtidas a partir da imersão dos corpos de prova em N_2 líquido, seguido da quebra das amostras. As amostras foram colocadas em estufas a vácuo para evaporação de espécies voláteis e coladas em porta amostra e as leituras foram feitas sem o recobrimento das fraturas com $\text{Au}_{(s)}$. As micrografias foram obtidas em um equipamento de MEV, JEOL modelo JSM-6610, no Laboratório de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás – UFG.

4.3.4 Determinação da resistividade elétrica volumétrica e superficial.

As medidas de resistividade elétrica superficial foram realizadas em um eletrômetro digital (Keitley – 6517B), usando o acessório Keitley-8009 para medidas de altas resistividades. Foram feitas quatro medidas para cada amostra e o valor da resistividade foi obtido pela média aritmética.

4.3.5 Determinação da condutividade elétrica pelo método de 4 pontas

A condutividade elétrica das blendas foram determinadas pelo método da sonda de quatro pontas. Os eletrodos externos foram conectados a uma fonte de tensão, construída no próprio laboratório, que por sua vez foi ligada em série com um eletrômetro Keithley-617. Para cada amostra foram realizadas três medidas de condutividade que foram expressos em termos de

valor médio e desvio padrão. As medidas foram realizadas no Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás – UFG.

4.3.6 Ensaio de tração.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento EMIC modelo DL 2.000, operando a uma velocidade de deformação de 500 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 412 à temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova com 16mm de largura e 30mm de comprimento base e espessura variando de 2 até 5mm.

5 RESULTADOS

5.1 Testes preliminares

Na síntese da PAni(ADBS) foi escolhida a concentração inicial de anilina $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ baseado em sínteses anteriores feitas no laboratório com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$, e $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, nas quais se observam que concentrações superiores a $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ formavam dispersões de anilinium-DBS, muito viscosas, o que impediam o movimento da hélice, dificultando a reação de polimerização da PAni(ADBS).

Na obtenção das blendas foram feitos testes de solubilidade com o tolueno, o ciclohexano e o n-hexano, os três solubilizaram o silicone. Levando em consideração o custo, à toxicidade e a aquisição, o solvente escolhido na solubilização do silicone foi o n-hexano.

A quantidade de solvente usada na solubilização do silicone foi três vezes maior que a massa do silicone mais a PAni(ADBS). Essa quantidade foi escolhida por ser a menor quantidade capaz de dissolver todo silicone. Os valores abaixo dessa quantidade não foram suficientes, deixando a solução muito viscosa, o que dificultava seu espalhamento homogêneo pela fôrma.

Nos primeiros testes da formação das mantas, obteve-se mantas com fissuras, como mostrado na Figura 15. Comportamento semelhante ocorre na secagem de tintas, onde as ocorrências das fissuras ou trincas podem ser causadas por retração, variação de temperatura, esforços mecânicos movimentação higroscópica, dentre outras (VERÇOZA, 1991). Na formação da blenda de silicone/PAni(ADBS), o principal parâmetro usado no controle de formação de fissuras, foi a temperatura. Observou-se que quando o solvente era evaporado à temperatura ambiente, a manta obtida apresentava várias fissuras (Figura 15), à medida que a temperatura diminuía a quantidade de fissuras, também diminuía. Ao usar a temperatura de -2°C para a fôrma e para o n-hexano percebeu-se a formação de mantas sem a presença de fissuras, como mostrado na Figura 16. A maior proporção de PAni(ADBS) escolhida foi de 25%, ou seja, 75/25 (Silicone/PAni(ADBS)), as blendas com proporções maiores que essa, apresentaram-se quebradiças e com propriedades mecânicas inferiores. Este comportamento é justificado pela maior

concentração de PAni(ADBS), que age como uma barreira à reticulação do PDMS.



Figura 15. Fotografia da Blenda de Sílica/PAni(ADBS) 85/15 obtida à temperatura ambiente.



Figura 16. Fotografia da Blenda de Sílica/ PAni(ADBS) 85/15 obtida com temperatura inicial de -2°C .

5.2 Rendimento nominal da reação da PAni(ADBS)

Para o cálculo do rendimento das preparações, algumas considerações foram feitas. A primeira consideração a ser feita é que toda a anilina polimerizou-se, a segunda é que 50 % dos nitrogênios da unidade de repetição estão dopados com ADBS. Segundo estas considerações, para um rendimento de 100%, cada quatro unidades de anilina produzem uma unidade de repetição que apresenta massa molar de $1014 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 17). Os cálculos do rendimento foram feitos a partir de 15 sínteses para cada razão.

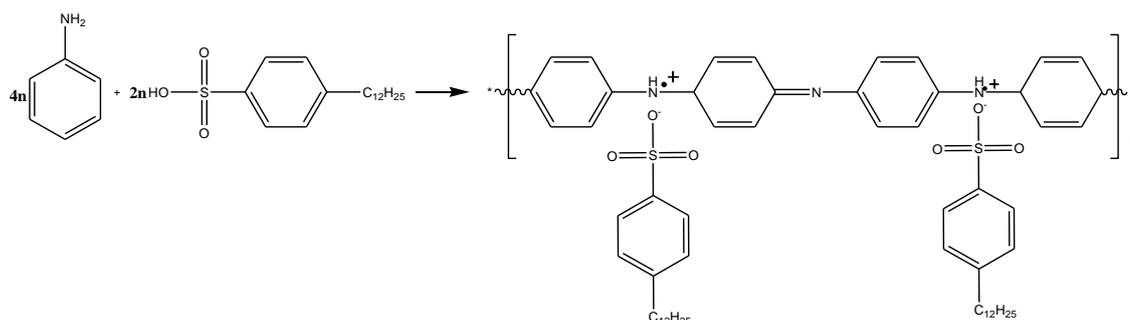


Figura 17. Representação da estrutura do monômero de PANi(ADBS) protonada, na presença do contra-íon.

Os valores de rendimento da reação da PANi(ADBS) estão apresentados na Tabela 3. Os valores obtidos mostram que o rendimento da reação foi menor para a razão 1 e para as razões 1,5 e 2 se apresentou praticamente constante. Esse aumento no rendimento é consequência da maior quantidade de ADBS usado nas sínteses com razão ADBS/Anilina 1,5 e 2.

Tabela 3. Rendimento nominal das sínteses da PANi(ADBS)

Razão ADBS/Anilina	Rendimento (%)
1	84 ±8,0
1,5	92 ±9,7
2	92±9,3

5.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho médio

A Figura 18 mostra o espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da PANi(ADBS) ADBS/ANI=1,5 e a Tabela 4 mostra as principais bandas de vibrações da PANi(ADBS). Os picos localizados em 2934 e 2857 cm^{-1} correspondem à absorção de C-H sp^3 presentes na cadeia alifática do ADBS (PAVIA *et al.*, 2010), e a presença das bandas em 1560 e 1471 cm^{-1} é referente ao estiramento do anel quinoide e benzênico, respectivamente da polianilina protonada, a existência de ambos os picos indica o estado sal esmeraldina da PANi(ADBS) (CHEN *et al.* 2009) e a presença do estiramento do anel quinoide indica a substituição do dopante ADBS na cadeia de polianilina (AFZAL *et al.* 2010). Na região de 1298 cm^{-1} é observada uma banda associada ao estiramento C-N de amina aromática secundária (VICENTINI *et al.* 2007). A banda em 1238 cm^{-1} é característica de estiramento

C-N⁺ na estrutura polarônica (CHEN *et al.* 2009). A banda em 1118 cm⁻¹ é atribuída às vibrações SO₂ do ácido sulfônico (ADBS) (ARAUJO & DE PAOLI, 2009).

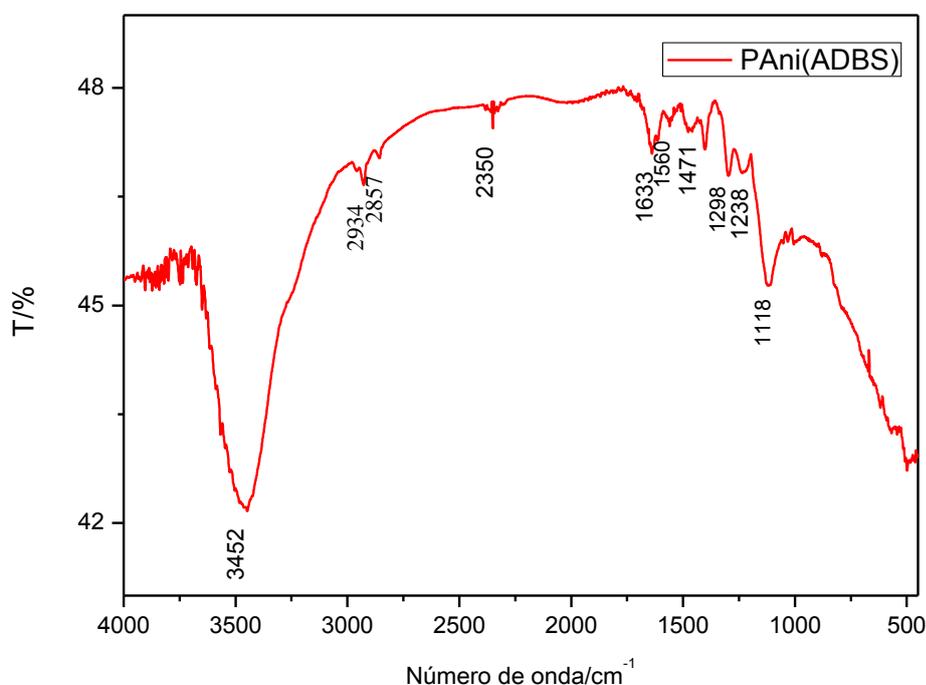


Figura 18. Espectro vibracional da PANi(ADBS) ADBS/ANI= 1,5 na região do infravermelho em pastilha de KBr.

Tabela 4. Atribuições das bandas na região do infravermelho da PANi(ADBS).

ν / cm^{-1}	Atribuições
3452	Estiramento N-H (amina 2°) e O-H (água)
2934, 2857	Estiramento C-H do ADBS
1560	Estiramento C=C do anel quinóide (Q)
1471	Estiramento C=C do anel benzenóide (B)
1298	Estiramento C-N (amina aromática) e deformação C-C
1238	Estiramento C-N ⁺ (associado a condutividade)
1118	Estiramento do SO ₃ (ADBS)

(ARAUJO e DE PAOLI, 2009; CHEN, 2009; VICENTINI *et al.* 2007)

Na Figura 19 observa-se o espectro de infravermelho da sílica e a Tabela 5 mostra suas principais bandas de vibrações. A banda em 2962 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-H nos grupos

CH_3 e a outra em 2926 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico de C-H do mesmo grupo. A absorção em 1259 cm^{-1} é atribuída à deformação simétrica de CH_3 da ligação Si- CH_3 . Na região entre $1080\text{-}1012\text{ cm}^{-1}$ observa-se duas bandas devido ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, característica de PDMS reticulados. Em 864 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída à deformação angular assimétrica no plano dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, em 785 cm^{-1} uma banda atribuída ao estiramento simétrico Si-O-Si e em 702 cm^{-1} uma outra banda associada ao estiramento simétrico C-Si-C em $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

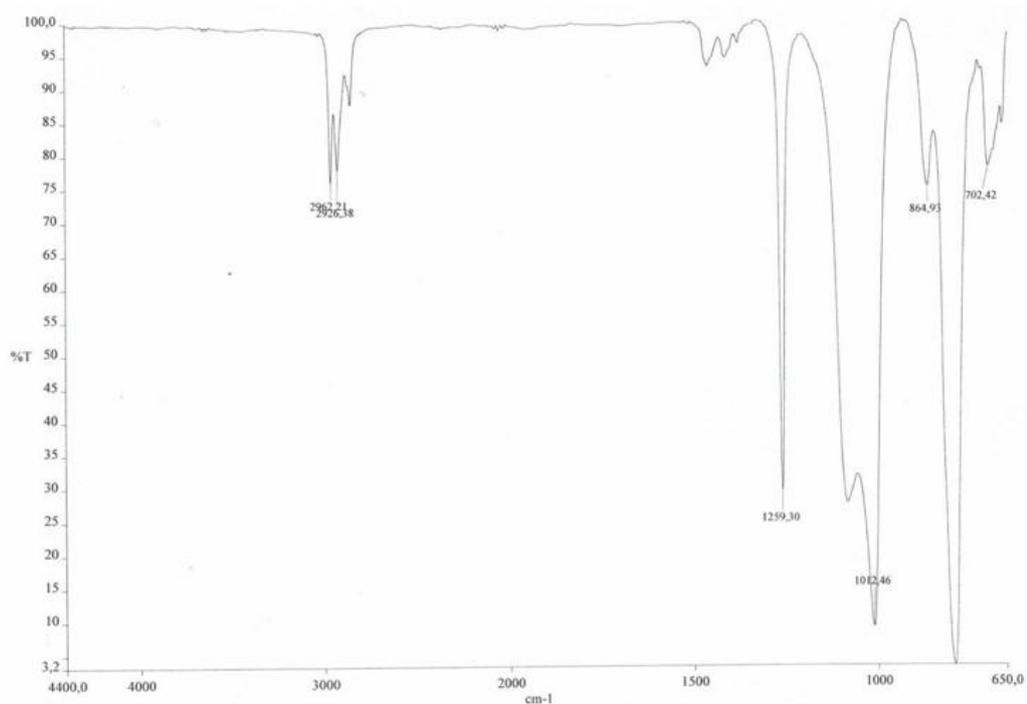


Figura 19. Espectro vibracional da silicona na região do infravermelho.

Tabela 5. Bandas de Absorção na região do infravermelho da manta de silicona

Número de ondas (cm⁻¹)	Atribuições
2962 e 2926	Estiramento de H-C (<i>sp</i> ³)
1459	Deformação angular assimétrica de -CH ₃ em -Si-CH ₃
1259	Deformação angular simétrica de CH ₃ em -Si-CH ₃
1080-1012	Desdobramento do estiramento assimétrico Si-O-Si
864	Vibrações rocking de -CH ₃ e estiramento Si-C
785	Estiramento simétrico Si-O-Si
702	Estiramento simétrico C-Si-C em Si(CH ₃) ₂

Fonte: (ARAÚJO, 2001; EVERAERT; MEI; BUSSCHER, 1998; CAI *et al.* 2010)

A região de absorção da polianilina no infravermelho coincide com a região de absorção da matriz polimérica de silicona, de modo que algumas bandas se superpõem. Contudo, é possível notar alterações na banda de absorção na matriz polimérica. Nos espectros das blendas mostrado nas Figuras 20 e 21, com concentrações de 5% e 25% de PAni(ADBS), principalmente na blenda com 25% de PAni(ADBS), é observado a presença de uma banda de baixa intensidade em 3500 cm⁻¹, que é devido à presença de estiramento de N-H da PAni(ADBS). Observa-se um aumento na intensidade dos picos em 2960, 2925 e 2856 cm⁻¹ atribuídos ao estiramento H-C (*sp*³), que pode se justificado pela maior concentração desses grupos devido à presença de maior quantidade de PAni(ADBS). Em aproximadamente 1459 cm⁻¹, pico atribuído à deformação angular assimétrica de -CH₃ em -Si-CH₃, também é observado um aumento na intensidade do pico, que é justificado pela superposição do pico de estiramento C=C de anel aromático presente na PAni(ADBS). Observa-se também uma sobreposição de picos em ~ 704 cm⁻¹ que é devida ao estiramento simétrico C-Si-C em Si(CH₃)₂ no PDMS e a deformação do grupo SO₃ presente na PAni(ADBS).

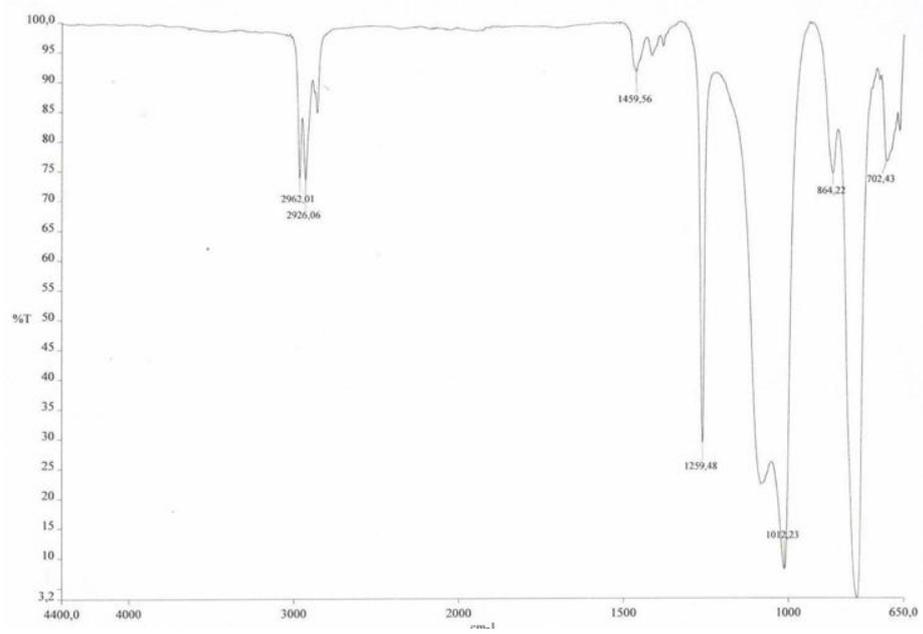


Figura 20. Espectro vibracional de absorção da blenda 95/05 (ADBS/ANI=1,5) na região do infravermelho.

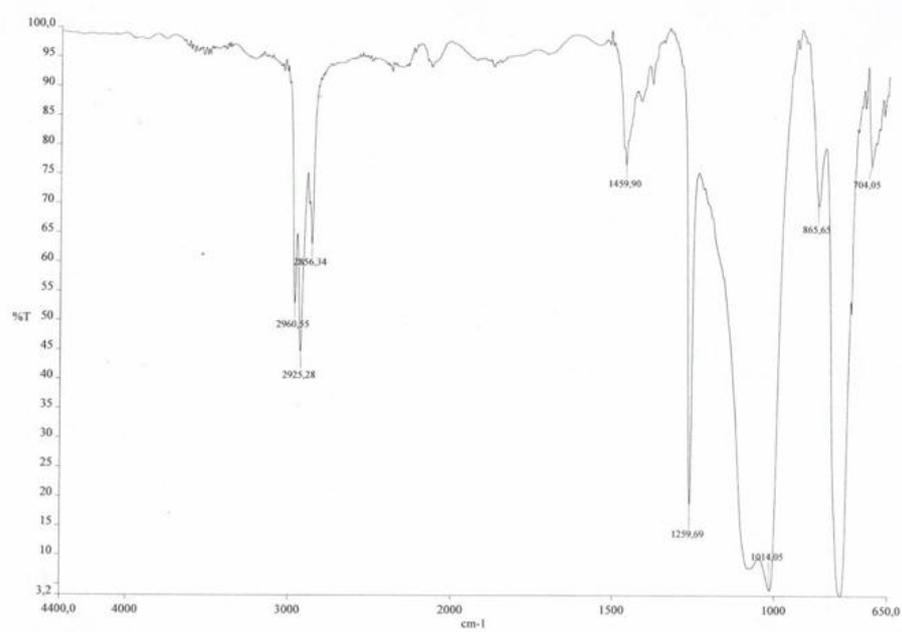


Figura 21. Espectro vibracional de absorção da blenda 75/25 (ADBS/ANI=1,5) na região do infravermelho.

5.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Nesta seção são apresentados as curvas termogravimétricas das mantas de silicona pura, de PANi(ADBS) e Silicona/PAni(ADBS) em diferentes composições. As amostras foram aquecidas de 25°C a 800°C a uma taxa de 10°C/min em um fluxo constante de gás nitrogênio.

A partir das curvas termogravimétricas mostradas na Figura 22, pode-se analisar as temperaturas relacionadas com as perdas de massa de cada amostra. A PANi(ADBS) representada pela curva a) revelou quatro estágios de perda de massa: o primeiro de 25°C a 224°C com perda de 6% de massa, foi associado a espécies voláteis como solvente residual, monômero e água (ARAÚJO e DE PAOLI, 2009; HABA *et al.*, 1999); o segundo de 224 a 310°C foi atribuído a liberação do ADBS não ligado (HABA; SEGAL; TITELMAN, 2000) com perda de massa de 17% e o terceiro de 310°C a 460°C com perda de massa de 29%, associado à decomposição do ADBS ligado; O quarto estágio de 460°C em diante, relacionado à degradação da cadeia polimérica, como perda de massa de 48% (ARAÚJO e De PAOLI, 2009; ZILBERMAN, 1997).

A curva da silicona, mostrada na Figura 22 curva b), apresentou dois estágios mais acentuados de perda de massa. O primeiro de 110°C a 260°C, com perda de massa de 24%, relacionado à presença de material volátil de baixa massa molecular, um vez que as membranas foram obtidas a partir do adesivo acético, e de oligômeros que não participaram do processo de reticulação. O segundo estágio de 368°C a 626°C com perda de massa de 62% associado à decomposição térmica dos grupos laterais orgânicos presentes na estrutura da silicona (LEWICKI; LIGGAT; PATEL, 2009; ARAÚJO, 2001). O resíduo remanescente de 11% é atribuído a estrutura de ligação O-Si-O presente na cadeia principal da silicona, que forma a sílica (SiO₂), que compõe o vidro. Esta estrutura é estável nas temperaturas usadas e sua estabilidade é atribuída à maior energia de ligação Si-O (460,5 kJ/mol) em comparação com a ligação C-O (358,0 kJ/mol) e ligação C-C (304,0 kJ/mol) (YANG *et al.* 2011)

As blendas [Figura 22. (c) e (d)] com mesma relação silicona/PAni(ADBS) (95/05) apresentaram comportamento térmico

semelhantes com dois estágios de perda de massa. O primeiro de 110°C a 250°C com perda de massa de 27% que pode estar associado à evaporação de solvente residual da reticulação da silicona, monômeros e oligômeros de polianilina e de silicona e água. E o segundo estágio de 250°C a 704°C com perda de massa de 51% que pode estar relacionado à decomposição térmica da cadeia polimérica da polianilina e dos grupos laterais orgânicos presentes na estrutura da silicona. Observa-se que os termogramas destas blendas assemelham-se as da silicona pura.

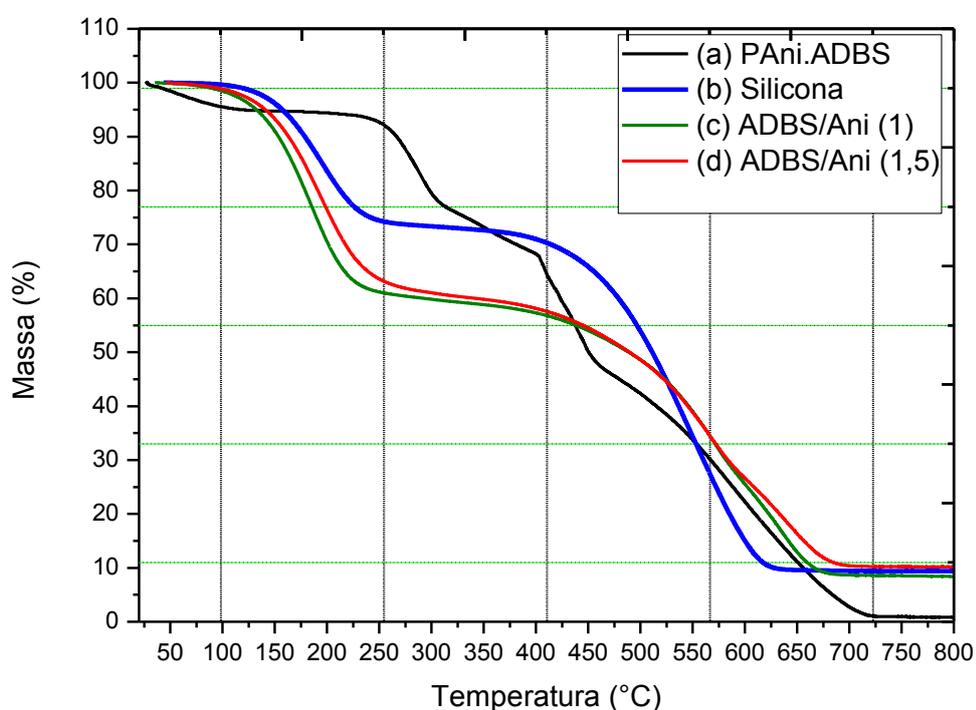


Figura 22. Curva termogravimétrica das amostras: a) PAni(ADBS) b) Silicona c) Silicona/PAni(ADBS) 95/05 ADBS/ANI=1 d) Silicona/PAni(ADBS) 95/05 ADBS/ANI=1,5.

As curvas termogravimétricas da PAni(ADBS), da silicona e das blendas com 25% de PAni(ADBS) em três diferentes razões ADBS/Anilina (ADBS/ANI) estão mostradas na Figura 19. Essas curvas mostram a dependência da estabilidade térmica em relação à quantidade de ADBS presente na blenda. As blendas apresentaram comportamento semelhante até a temperatura de 220°C com perda de massa de 31%, relacionada à evaporação de material volátil de baixa massa molecular, oligômeros de PDMS que não participaram da reação,

solvente residual, monômeros e água, a partir dessa temperatura as curvas das blendas ADBS/ANI=1, e ADBS/ANI=1,5 continuaram a perder massa de modo similar até a temperatura de 310°C com perda de massa de 36% relacionado ao ADBS livre e a blenda ADBS/ANI=2 apresentou, neste mesmo intervalo, uma curva menos acentuada, sendo isso justificado pela maior quantidade de ADBS livre nessa blenda, que requer valores maiores de temperatura para ser eliminado da amostra. A partir da temperatura de 431°C as três blendas tiveram um comportamento similar, diferenciado pela quantidade de matéria orgânica presente nas amostras, visto que a partir dessa temperatura começa a decomposição de grupos orgânicos presentes na blenda.

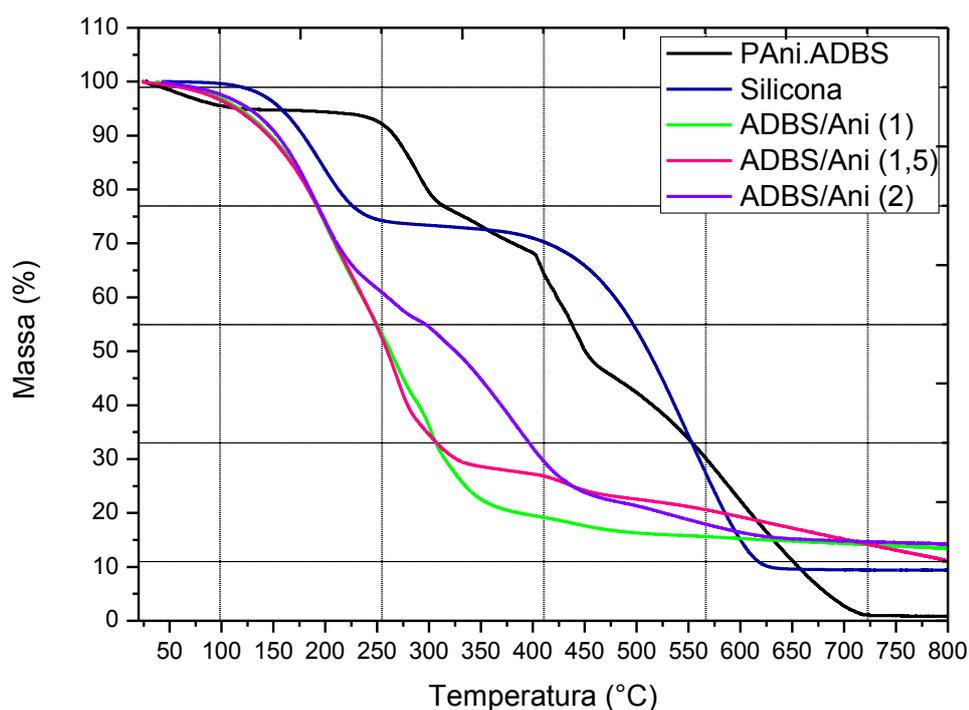


Figura 23. Curva termogravimétrica das amostras: a) PAni(ADBS) b) Silicona c) Silicona/PAni(ADBS) 75/25 ADBS/ANI=1 d) Silicona/PAni(ADBS) 75/25 ADBS/ANI=1,5 e) Silicona/PAni(ADBS) 75/25 ADBS/ANI=2

As blendas com 95% em massa da silicona apresentaram um comportamento semelhante à curva da silicona com dois estágios mais acentuados de degradação, já as blendas com 75% de silicona tiveram um comportamento térmico mais parecido com o da polianilina. As blendas em

geral começaram a perder massa antes dos constituintes individuais (PAni(ADBS) e silicona), ou seja, apresentaram maior instabilidade térmica que seus constituintes.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 24 e 25 são mostradas as micrografias, obtidas por MEV da PAni(ADBS) e das fraturas da silicona, respectivamente.

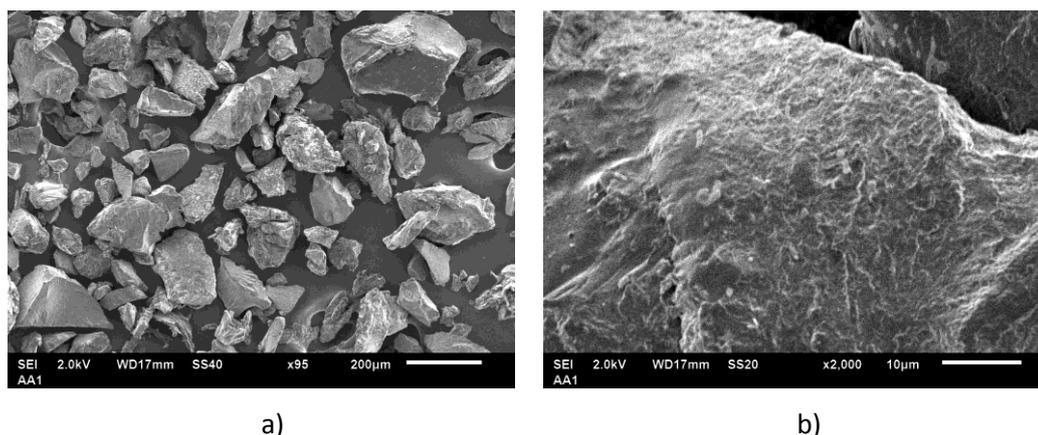
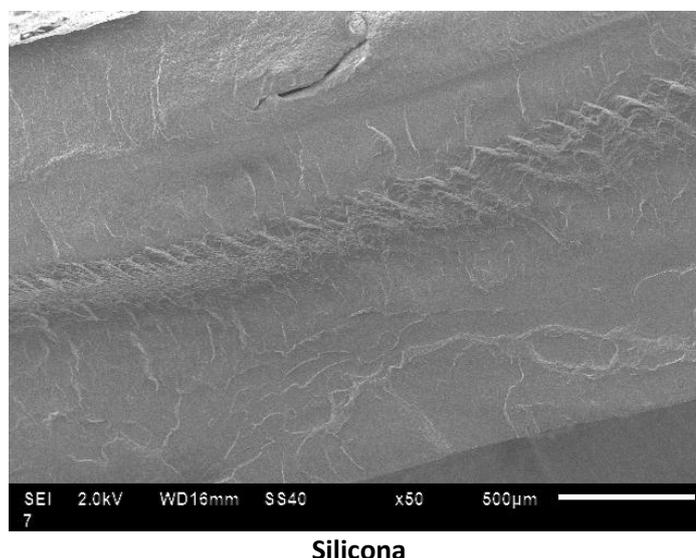


Figura 24. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das partículas de PAni(ADBS) (ADBS/ANI=1). a) micrografia do pó com aumento de 95 vezes. b) micrografia da superfície de uma partícula com aumento de 2000 vezes.



Silicona

Figura 25. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície da fratura da silicona.

Analisando-se primeiramente os componentes puros, mostrados nas Figuras 24 e 25, numa ampliação de 95 e 2000 vezes para a polianilina e 50 vezes para o silicona. Observa-se na Figura 24 a), os fragmentos de PAni(ADBS) com tamanhos diversos sem um formato específico e que sua

superfície, mostrada na Figura 24 b), apresenta uma morfologia irregular e rugosa. Depois da síntese a PAni(ADBS) é obtida como um sólido quebradiço, facilmente pulverizado. Essa característica é devida aos anéis aromáticos que dão rigidez à cadeia polimérica.

Na superfície da fratura da membrana de silicone, mostrada na Figura 25, observa-se uma superfície lisa, formada durante a quebra da silicona em $N_2(l)$, essas características são devido ao processo de reticulação, no qual as cadeias poliméricas que ficam interligadas por ligações covalentes, formando as ligações cruzadas, que geram um polímero de alta massa molecular de fase contínua.

Nas Figuras 26. a), b), c), e d) são mostradas as micrografias, obtidas por MEV, das blendas com diferentes concentrações.

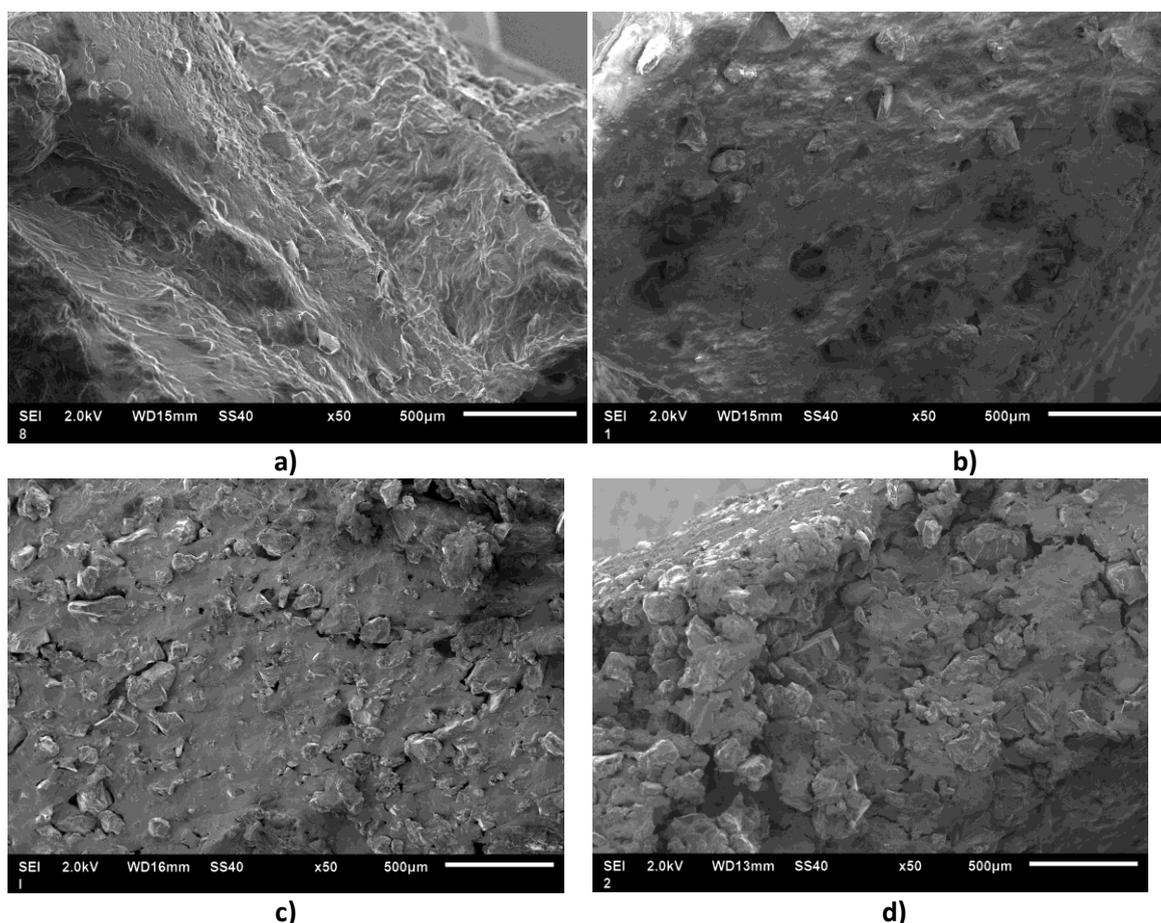
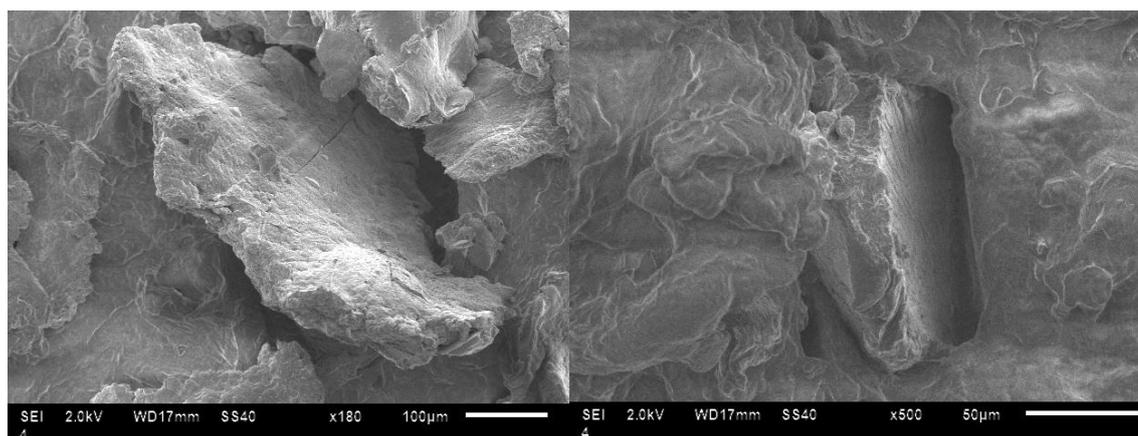


Figura 26. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície da fratura das blendas com diferentes razão silicona/PAni(ADBS) e razão ADBS/Anilina 1,5: a) 95/05 b) 90/10 c) 85/15 d) 80/20.

A morfologia das blendas Silicone/PAni(ADBS) varia em função da composição, ou seja, da fração de cada componente. Comparando as Figuras

26. a), b), c) e d) observa-se amostras com morfologia superficiais diferentes, essa diferença se dá pelo aumento da concentração de PANi(ADBS), onde ocorre uma alteração gradual de superfícies mais regulares à superfícies mais rugosas à medida que a concentração de PANi(ADBS) aumenta.

As Figuras 27 a) e b) mostram a baixa adesão dos constituintes das blendas, que é evidenciada pelos espaços entre o fragmento de PANi(ADBS) e a silicona na fig a) e pela cavidade na fig b). Na Figura 26 a) podem ser observados espaços vazios entre as fases, o que indica uma pobre adesão entre a fase dispersa e a matriz de silicona, caracterizando um sistema incompatível. A má adesão ocorre devido à alta tensão interfacial existente entre os componentes (MELO et al. 2000), que apresentam estruturas moleculares diferentes e diferentes polaridades (MANO, 2000), o que torna a interface com baixa resistência. De fato, como pode ser verificado na Figura b), um partícula de PANi foi totalmente retirada da matriz durante a fratura da blenda. A incompatibilidade entre a matriz e a fase dispersa, visualizada através da morfologia da superfície de fratura, corrobora com a falta de interação entre as fases e acarreta a presença de micro espaços nas interfaces, o que leva à formação de trincas, e facilita a propagação destas, resultando em diminuição da resistência mecânica (MELO et al. 2000), quando comparado ao silicone puro.



a)

b)

Figura 27. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície da fratura das blendas com razão ADBS/ANI=1,5 a) mostrando os espaços entre o silicone e a Polianilina b) mostrando a cavidade onde se desprende uma partícula de polianilina.

O processo de formação das blendas de silicone/PAni(ADBS) por co-dispersão e evaporação do solvente, requer que umas das superfícies da membrana seja formada em contato com a fôrma (superfície inferior) e a outra fique em contato com a atmosfera (superfície superior). As microscopias mostradas na figura 28 a) e 28 b) mostram as bordas das fraturas na superfície superior e inferior, respectivamente.

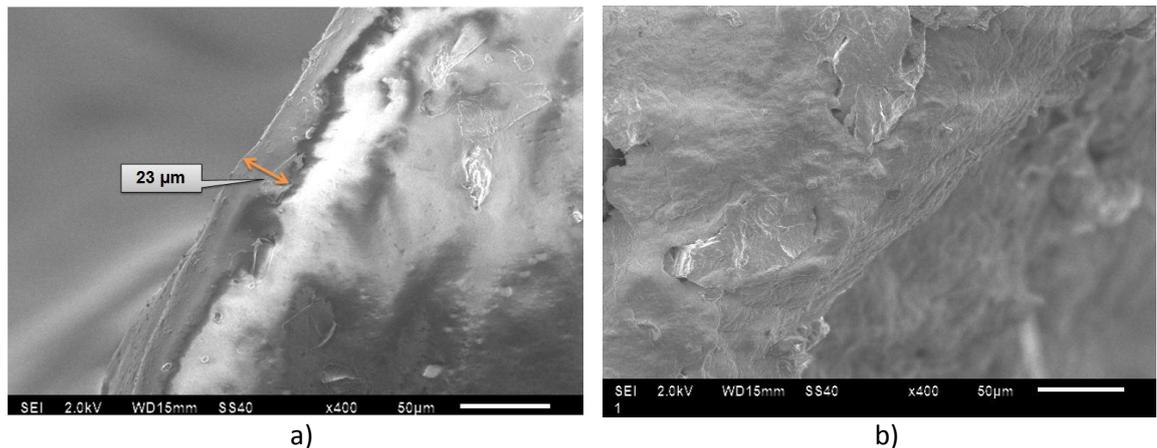


Figura 28. Microscopia das bordas das fraturas da blenda Silicona/PAni(ADBS) 90/10 ADBS/ANI=1. a) Borda superior b) Borda inferior

Na borda superior observa-se a formação de uma película de silicone de aproximadamente 23 μm e na borda inferior observa-se uma maior concentração de PAni(ADBS). Este comportamento se dá pela diferenças nas densidades das fases. Durante a dispersão da PAni(ADBS) na silicone ocorre maior decantação de PAni(ADBS) para a parte inferior, por isso observa-se maior concentração das partículas na superfície inferior. Essa característica é observada com mais intensidade nas blendas de maior concentração de PAni(ADBS). Essa diferença na concentração superficial de PAni(ADBS), pode provocar alterações na resistividade elétrica superficial.

5.6 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica é uma propriedade intrínseca do material, e está relacionada ao impedimento sofrido pelos portadores de carga, ou seja, é uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica (GIROTTI, 2002). Em blendas é afetada pela concentração da carga condutora, morfologia e grau de cristalização (LONG *et al.* 2002)

A Tabela 6 apresenta os valores de resistividade elétrica volumétrica das blendas com diferentes razões Silicona/PAni(ADBS) e ADBS/Anilina. Quando se compara blendas com diferentes teores de PAni(ADBS) e mesma razão ADBS/anilina, as blendas (2, 3, 4 e 5), (6, 7, 8 e 9), (10,11,12 e 13), verifica-se a diminuição da resistividade com o aumento do teor do polímero condutor, exceto para a blenda 2 que apresenta resistividade na mesma ordem de grandeza do silicóna. Essa diminuição da resistividade se dá pelo fato de as partículas do condutor estarem mais próximas contribuindo para formação de caminhos condutores, o que facilita passagem de elétrons, diminuindo assim a resistividade elétrica das blendas (AFAZAL *et al.* 2010).

A adição de 20% de PAni(ADBS) provoca redução de até 10 ordens de grandeza na resistividade elétrica volumétrica. Quando se compara blendas com a mesma razão silicóna/PAni(ADBS), observa-se que a resistividade não varia muito em função da razão ADBS/anilina, isso é observado, principalmente, para as blendas (2, 6 e 10), (4, 8 e 12) e (5, 9 e 13), nas quais a variação máxima é de 2 ordens de grandeza o que está de acordo com o trabalho dos autores Araujo e De Paoli (2009) que dobraram a razão ADBS/Anilina e obtiveram um aumento máximo de 2 ordens de grandeza na condutividade, o que implica uma diminuição na resistividade na mesma ordem. A mesma tendência é observada para as blendas (5 e 13). O ADBS atua como dopante e plastificante, que influencia a condutividade intramolecular e intermolecular, respectivamente. Como dopante ele diminui a resistividade, devido ao processo de dopagem que facilita a condutividade. Como plastificante, o ADBS irá permear as regiões intermoleculares, diminuindo a cristalinidade da polianilina, sendo que um baixo grau de cristalinidade resulta em uma pequena mobilidade de portadores de carga que conseqüentemente aumenta a resistividade do material. Isso explica o fato das amostras de PAni de teores de ADBS diferentes terem condutividades elétricas semelhantes.

Tabela 6. Resistividade volumétrica da silicona e das blendas de Silicona/PAni(ADBS).

Nº	Silicona/PAni(ADBS)	ADBS/ANILINA	$\rho_v/\Omega\text{cm}$
1	100/0	--	$(2,68 \pm 0,07) \cdot 10^{16}$
2	95/05	1	$(1,14 \pm 0,13) \cdot 10^{16}$
3	90/10	1	$(5,18 \pm 0,75) \cdot 10^{15}$
4	85/15	1	$(3,00 \pm 1,10) \cdot 10^9$
5	80/20	1	$(4,95 \pm 2,30) \cdot 10^8$
6	95/05	1,5	$(1,75 \pm 0,05) \cdot 10^{16}$
7	90/10	1,5	$(4,50 \pm 0,50) \cdot 10^{13}$
8	85/15	1,5	$(2,75 \pm 2,30) \cdot 10^{10}$
9	80/20	1,5	$(3,15 \pm 0,02) \cdot 10^8$
10	95/05	2	$(5,90 \pm 0,58) \cdot 10^{15}$
11	90/10	2	$(1,80 \pm 3,00) \cdot 10^{11}$
12	85/15	2	$(3,40 \pm 2,90) \cdot 10^{10}$
13	80/20	2	$(2,80 \pm 2,00) \cdot 10^6$

A Tabela 7 apresenta os valores de resistividade elétrica superficial das superfícies inferiores e superiores das blendas com diferentes razões Silicona/PAni(ADBS) e ADBS/Anilina. Pode-se observar que a blenda Nº 2 apresenta mesma resistividade da silicona, tanto para a superfície inferior quanto para a superfície superior, característica justificada pela baixa concentração de PAni(ADBS). Para as demais observa-se uma diminuição da resistividade da superfície inferior para a superfície superior mínima de três ordens de grandeza para as blendas (4, 7 e 11), e máximo de seis ordens de grandeza para as blendas (9 e 13). Essa diferença de resistividade nas superfícies é atribuída às diferentes concentrações de PAni(ADBS) da superfície inferior e superior, que ocorre durante a evaporação do solvente, havendo uma deposição maior nas superfícies inferiores e isso é mais intensificado nas blendas com maiores concentrações de PAni(ADBS) (9 e 13). Esse resultado é corroborado pelas micrografias da Figura 28, onde mostra que as blendas não apresentaram uma distribuição uniforme das partículas de PAni(ADBS), e que possuem uma concentração maior de partículas condutores na superfície inferior, quando comparada à superfície superior.

Tabela 7. Resistividade superficial da silicona e das blendas de Silicona/PAni(ADBS).

Nº	Silicona PAni(ADBS)	ADBS anilina	Superfície inferior $\rho_s/\Omega/\square$	Superfície superior $\rho_s/\Omega/\square$
1	100/0	-----	$(7,84 \pm 0,17) \cdot 10^{16}$	-----
2	95/05	1	$(1,25 \pm 1,30) \cdot 10^{16}$	$(2,26 \pm 0,312) \cdot 10^{16}$
3	90/10	1	$(7,75 \pm 2,25) \cdot 10^{11}$	$(1,33 \pm 0,125) \cdot 10^{16}$
4	85/15	1	$(3,22 \pm 0,77) \cdot 10^9$	$(1,97 \pm 2,640) \cdot 10^{12}$
5	80/20	1	$(1,73 \pm 0,87) \cdot 10^7$	$(1,85 \pm 0,550) \cdot 10^{12}$
6	95/05	1,5	$(1,43 \pm 2,35) \cdot 10^{16}$	$(3,76 \pm 0,008) \cdot 10^{16}$
7	90/10	1,5	$(5,20 \pm 1,08) \cdot 10^{12}$	$(6,77 \pm 5,340) \cdot 10^{15}$
8	85/15	1,5	$(3,50 \pm 1,31) \cdot 10^8$	$(2,74 \pm 3,030) \cdot 10^{12}$
9	80/20	1,5	$(1,53 \pm 0,44) \cdot 10^6$	$(1,48 \pm 1,170) \cdot 10^{12}$
10	95/05	2	$(2,10 \pm 2,4) \cdot 10^{13}$	$(3,60 \pm 2,140) \cdot 10^{15}$
11	90/10	2	$(1,60 \pm 1,51) \cdot 10^{12}$	$(1,10 \pm 0,3010) \cdot 10^{15}$
12	85/15	2	$(1,70 \pm 0,216) \cdot 10^9$	$(3,60 \pm 3,820) \cdot 10^{14}$
13	80/20	2	$(2,80 \pm 1,90) \cdot 10^6$	$(9,40 \pm 8,240) \cdot 10^{12}$

5.7 Condutividade elétrica das Blendas pelo método de quatro pontas.

Os valores da condutividade elétrica medida pelo método de quatro pontas para as blendas formadas por Silicona/PAni(ADBS) são mostrados na Tabela 8. Verifica-se uma diminuição da condutividade elétrica das blendas à medida que a razão ADBS/anilina aumenta e um aumento na condutividade com o aumento da concentração de PAni(ADBS) na manta, alcançando um valor da ordem de 10^{-2} S/cm para a concentração em massa de PAni(ADBS) 25%. Este valor é 10 ordens de grandeza maior que o valor da silicona pura ($<10^{-12}$ S/cm) (VILCAKOVA et al. 2004) e 2 ordens de grandeza inferior ao da PAni(ADBS) (1 S/cm) (CARDOSO; LIMA; LENZ, 2007). Pode-se verificar na Tabela 8 que o aumento da concentração de ADBS na polianilina diminuiu os valores da condutividade nas blendas de mesma relação silicona/PAni(ADBS) e isso se dá devido ao tamanho do contra-íon que possui uma cadeia alifática

longa fazendo com que haja uma diminuição nos valores da condutividade devido ao aumento da distância intramolecular, o que dificulta o salto eletrônico “hopping” entre as cadeias” (FAEZ et al. 2000).

Tabela 8: Valores de condutividade elétrica das Blendas.

AMOSTRAS	Silicona/PAni(ADBS)	σ (S.cm ⁻¹)
ADBS/Ani=1	85/15	9,74.10 ⁻⁴
ADBS/Ani= (1,5)	85/15	2,05.10 ⁻⁴
ADBS/Ani= (2)	85/15	1,89.10 ⁻⁴
ADBS/Ani= (1)	80/20	1,25.10 ⁻²
ADBS/Ani= (1,5)	80/20	6,95.10 ⁻³
ADBS/Ani= (2)	80/20	1,32.10 ⁻³
ADBS/Ani= (1)	75/25	3,3.10 ⁻²
ADBS/Ani= (1,5)	75/25	1,60.10 ⁻²
ADBS/Ani= (2)	75/25	5,5.10 ⁻³

Com os valores apresentados pode-se concluir que a condutividade elétrica da blenda aumentou com o de conteúdo PAni(ADBS). As demais blendas, com razão Silicona/PAni(ADBS), 90/10 e 95/05, não apresentaram valores mensuráveis devido à alta resistência elétrica do material que gerou uma corrente elétrica muito pequena e fora da faixa de medida do eletrômetro usado.

5.8 Ensaio de tração

Nas figuras 29 e 30, e são mostradas os gráficos das curvas de ensaio de tração, a partir desses gráficos que foram obtidos as propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, alongamento e força na ruptura.

A Figura 31, mostra o módulo de elasticidade obtido para o silicóna e as blendas com diferentes teores de PAni(ADBS) e diferentes razão ADBS/Anilina. Pode-se verificar que os módulos de elasticidade para as blendas de mesma razão ADBS/anilina aumentaram com o aumento do teor de PAni(ADBS), provavelmente em consequência da restrição de movimentação molecular da matriz elastomérica pela presença da cadeia rígida do polímero condutor, que

age como uma carga de reforço tornando a blenda mais rígida, ou seja, aumentando o módulo de elasticidade (FAEZ; GAZOTTI; DE PAOLI, 1999).

Ao se comparar, separadamente, cada conjunto de blendas com mesmo teor de PANi(ADBS), observa-se que os menores valores de módulos de elasticidade ocorreram nas amostras contendo PANi(ADBS) com maior quantidade de ADBS. Um fator que pode afetar os valores do módulo é o efeito plastificante do ADBS. Como plastificante, o ADBS irá permear as regiões intermoleculares das cadeias da polianilina, facilitando a mobilidade e, conseqüentemente, o deslizamento das cadeias, o que faz com que a PANi(ADBS) seja menos quebradiça. De uma forma geral, o aumento do módulo de elasticidade provocado pelo aumento no teor de PANi(ADBS) é contrabalanceado pelo aumento no teor de ADBS.

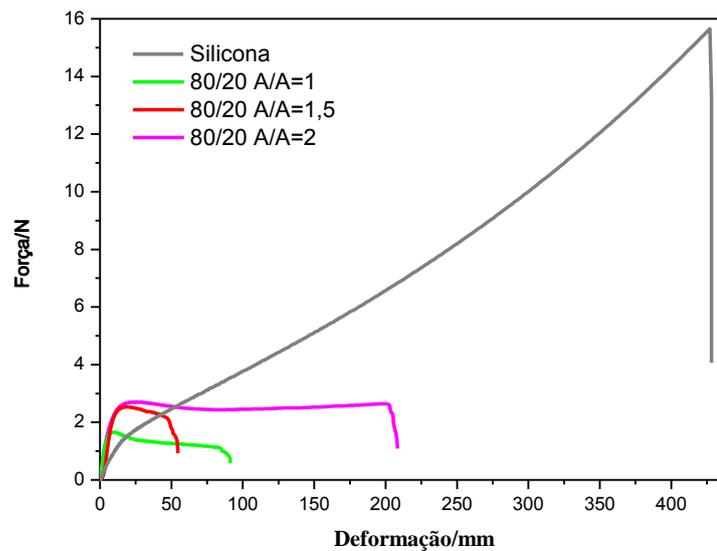


Figura 29. Gráfico das curvas de força-deformação, sob tração para as blendas com mesma razão Silicone/PANi(ADBS).

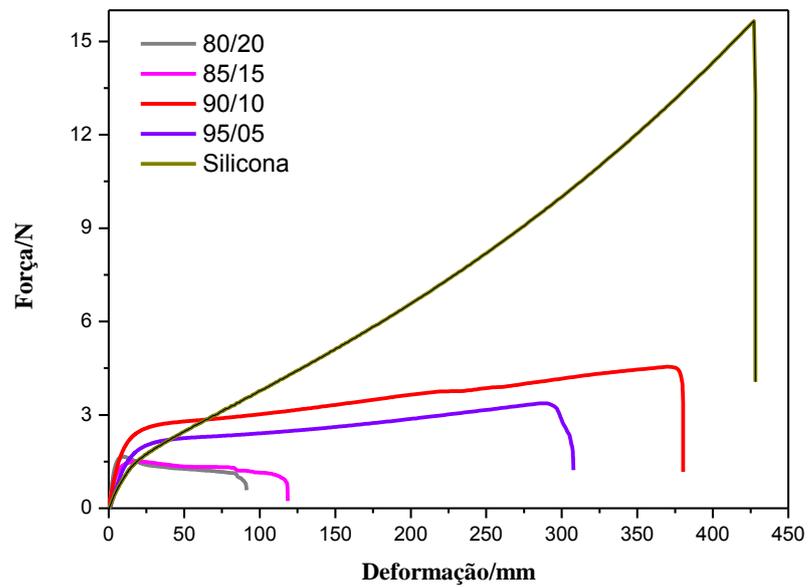


Figura 30. Gráfico das curvas de tensão-deformação, sob tração para as blendas com razão ADBS/ani=1,5.

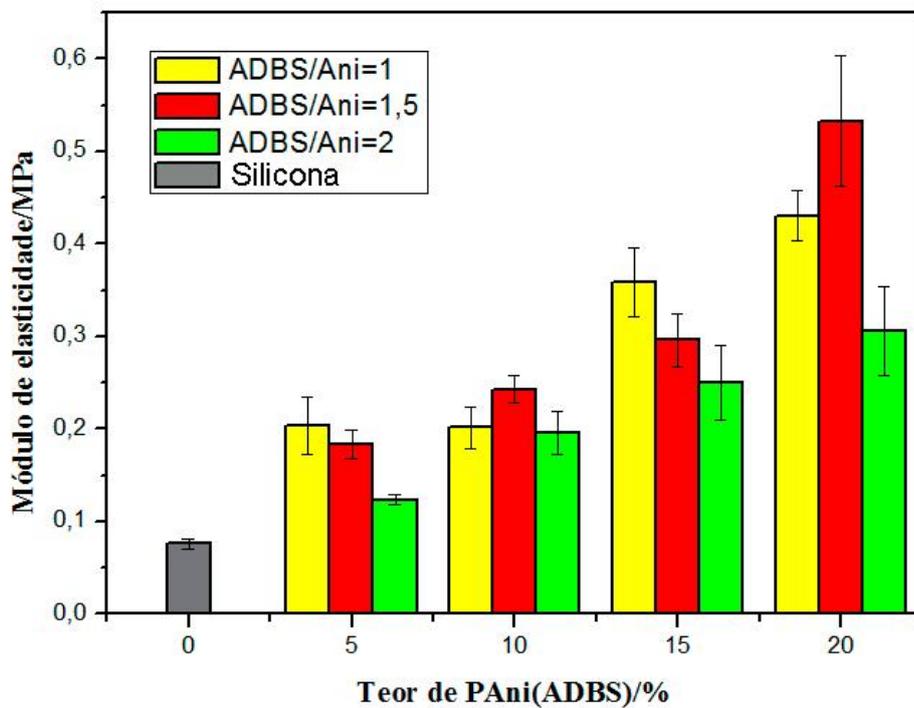


Figura 31. Variação do módulo de elasticidade em função do teor de PANi(ADBS) e da razão de ADBS/Anilina usada na síntese.

O alongamento e a força na ruptura são propriedades extremamente dependentes da adesão interfacial entre as fases presentes. Se a adesão não for perfeita, a falha que leva a amostra à ruptura apresenta grande probabilidade de se originar na região interfacial. A ausência de adesão entre as fases torna esta região mais fraca, e susceptível a uma ruptura com intensidade de força menor e menor deformação. Na Figura 32, verifica-se que o alongamento na ruptura para as blendas de Silicona/PAni(ADBS) de mesma razão ADBS/Anilina apresentaram uma diminuição com o aumento no teor de PAni(ADBS), exceto para a blenda de teor 5% de razão ADBS/ANI=2, as demais blendas com teores de 5% de PAni(ADBS) foram as que apresentaram maior alongamento. Já as blendas com maior teor de PAni(ADBS) apresentaram um menor alongamento, essa diminuição, ocorreu devido a formação de maiores quantidades de micro espaços entre as fases os quais fragilizam as blendas, fazendo com tivessem menores alongamentos. Em relação à quantidade de ADBS presente, não foi possível estabelecer um comportamento padrão, pois como foi visto, a morfologia de uma blenda é difícil de ser controlada, ainda mais, quando se tem partículas com formas e tamanhos distintos e que se distribuem heterogeneamente na matriz de silicóna.

As propriedades finais de uma blenda polimérica imiscível são influenciadas pela sua morfologia, que por sua vez é muito complexa e depende de vários fatores, entre eles: composição, propriedades reológicas dos componentes, condições de processamento e tensão interfacial (UTRACKI, 1990), sendo assim fica difícil controlar todos os parâmetros envolvidos durante o processamento da blenda.

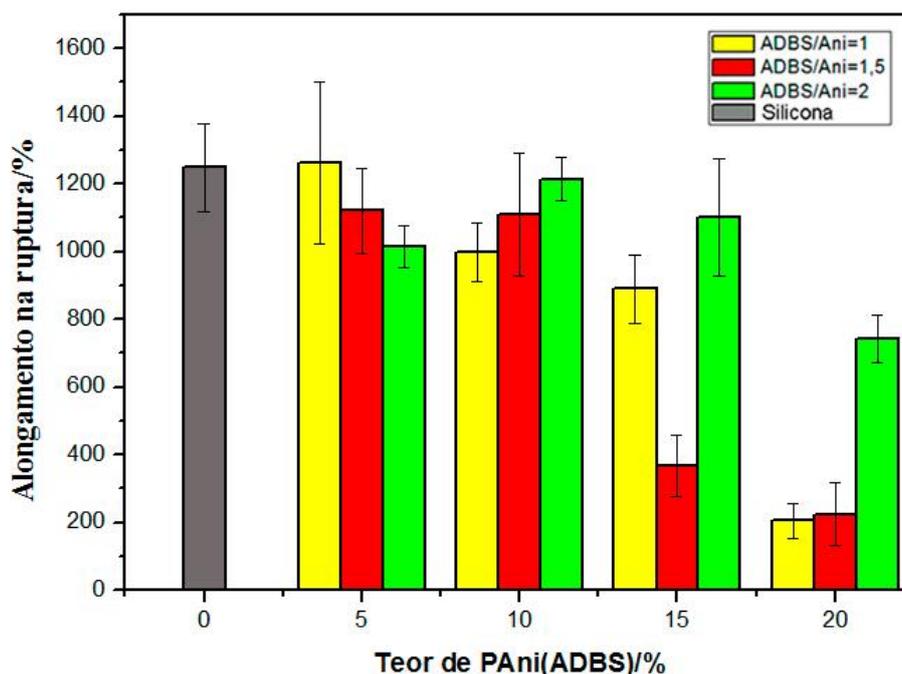


Figura 32. Variação do alongamento na ruptura em função do teor de PANi(ADBS) e da razão de ADBS/Anilina usada na síntese.

A Figura 33 apresenta a variação da força na ruptura para as blendas. Nela observa-se uma considerável redução na força na ruptura, apresentando uma diferença de aproximadamente 10 N para o valor máximo e 12 N para o valor mínimo da silicosa em relação às blendas. Comparando as blendas de mesma razão ADBS/anilina, observa-se a diminuição na força na ruptura para a maioria dos casos, que é atribuída à pobre adesão entre as fases o faz que sejam formados pequenos micro vazios entre as fases, e isso consequentemente reduz à força aplicada para a ruptura dessas blendas.

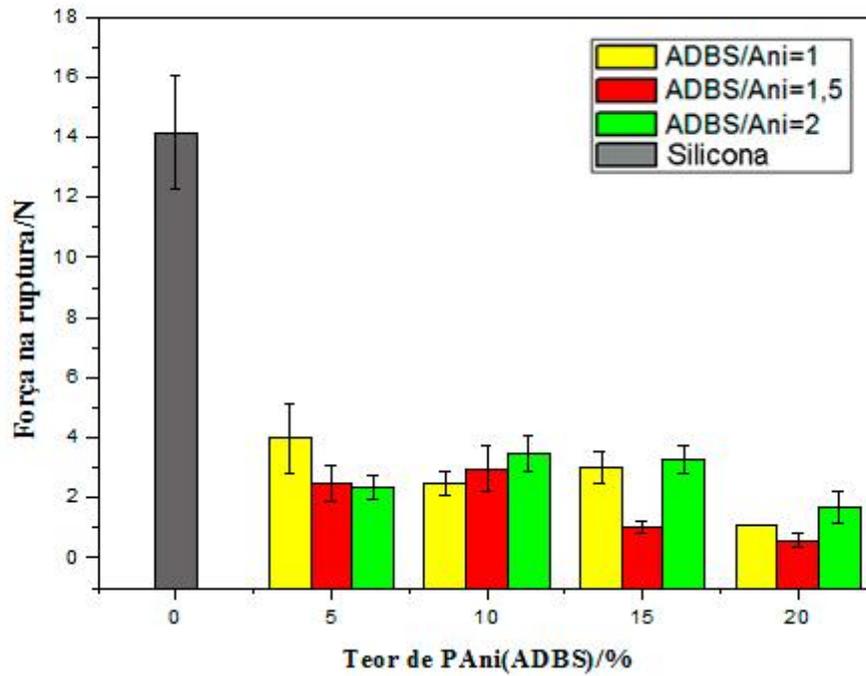


Figura 33. Variação da força na ruptura em função do teor de PANi(ADBS) e da razão de ADBS/Anilina usada na síntese.

Com o aumento do teor de PANi(ADBS) as propriedades mecânicas do silicone se alteraram. Para as aplicações desse material é necessário fazer um estudo mais detalhado sobre a faixa em que esse material irá se comportar como sensor de pressão e em quais tipos de dispositivos podem ser aplicados.

6 CONCLUSÕES

- A temperatura foi um dos parâmetros que mais influenciou na formação das blendas sem trincas e/ou fissuras, onde a temperatura mais baixa reduz o efeito de sinérese, e conseqüentemente a formação de trincas e fissuras na manta.
- As sínteses com maior quantidade de ADBS tiveram maior rendimento.
- Na análise de espectroscopia no infravermelho médio da PAni(ADBS) observou-se as bandas e/ou picos característicos, comprovando a formação da PAni(ADBS) na forma condutora.
- As blendas são estáveis à temperatura ambiente até aproximadamente 120°C.
- As blendas começaram a perder massa antes de seus constituintes, portanto, apresentaram-se mais instáveis termicamente.
- A morfologia das blendas é fortemente afetada pelo teor de PAni(ADBS), quanto maior a concentração de PAni(ADBS) mais rugosa é a blenda.
- As micrografias mostram que os componentes das blendas são imiscíveis.
- A distribuição heterogênea da PAni(ADBS) na matriz da silicone, influencia a resistividade superficial das blendas, deixando as superfícies com diferentes resistividades, e essa diferença é maior a medida que o teor de PAni(ADBS) aumenta na matriz da silicone.
- A resistividade volumétrica das blendas variou de 10 ordens de grandeza da silicona para blendas com 20% de PAni(ADBS).

- Nas curvas termogravimétricas foi observado que a degradação térmica da blenda começa em temperatura mais alta do que a PAni(ADBS) ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), e que o aumento da concentração de PAni(ADBS) na blenda faz com que a degradação térmica comece a temperaturas mais baixas.
- Devido à baixa adesão entre as fases, o aumento do teor de PAni(ADBS) deixa a blenda mais rígida e com baixa resistência mecânica.

7 PERSPECTIVAS

- Monitorar a variação da condutividade elétrica das blendas em função da variação de pressão (ensaio eletromecânico).
- Especificar a composição da blenda polimérica, faixa ideal de tensão e deformação de compressão para utilização como sensor mecânico.
- Avaliar a reprodutibilidade do teste eletromecânico para cada blenda.

8 REFERÊNCIAS

AFZAL, A.B.; AKHTAR, M. J.; NADEEM, M.; HASSAN, M.M. Dielectric and impedance studies of DBSA doped polyaniline/PVC composites. *Current Applied Physics*, v.10, p. 601-606, 2010.

ARAÚJO, O. A.; BOTTER JUNIOR, W.; CARVALHO, J. F.; VERDE, E. L. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. *Química nova*, v. 26, N° 5, p.754-756, 2003.

ARAÚJO, O. A.; DE PAOLI, M.-A.; Pilot-plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: control of doping, reduction of purification time and of residues, *Synthetic Metals*, v.159, p.1968-1964, 2009.

BACANI, M.; BABIC, D.; NOVAK, M.; KOKANOVIC, I.; FAZINIC, S. Equilibrium doping of polyaniline by dodecylbenzenesulfonic acid. *Synthetic Metals*, Bijenicka, v.159, p. 2584-2589, 2009.

BARRA, G.M.O.; MATINS, R.R. ; KAFER, K.A.; PANIAGO, R.;VASQUES, C.T.; PIRES, A.T.N. Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electromechanical properties. *Polymer Testing*, v. 27, p. 886-892, 2008.

BAUGHMAN, R.H. Conducting polymer artificial muscles. *Synthetic Metals*, v.78,p.339-353, 1996)

BOARA, G.; SPARPAGLIONE, M. Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity. *Synthetic Metals*, v. 72, p.135-140, 1995.

BRADY, S.; DIAMOND, D.; LAU, K.-T. Inherently conducting polymer modified polyurethane smart foam for pressure sensing. **Sensors and Actuators A**, v. 119, p. 398-404, 2005.

BRAUN, David. Semiconducting polymer LEDs, **Materials today**, june, 2002 (review) p.32-39

BREDAS, J. L., STREET, G. B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p.309-315, 1985.

CAI, D.; NEYER, A.; KUCKUK, R.; HEISE, M,H. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silica rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 960, p274-281, 2010.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 263-284

CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J., Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, **Synthetic Metals**, v.48, p.91-97, 1992.

CARDOSO, M.J.R., LIMA, M.F.S.; LENZ, D.M. Polyaniline Synthesized with functionalized Sulfonic Acids for Blends Manufacture, **Materials Research**, Vol. 10, N. 4, p. 425-429, 2007.

CHANDRASEKHAR, P.; ZAY, B. J.; MCQUEENEY, T.; BIRUR, G. C.; SITARAM, V.; MENON, R.; COVIELLO, M.; ELSENBÄUMER, R. L. Physical, chemical, theoretical aspects of conducting polymer electrochromics in the visible, IR and microwave regions. **Synthetic Metals**, v. 155, p.623-627, 2005.

CHEN, L. H.; JIN, S.; TIEFEL, T. H.; Tactile shear sensing using anisotropically conductive polymer, **Applied Physical Letter**, v. 62, p. 2440-2442, 1993.

CHEN, T.; DONG, C.; LI, X.; GAO, J. Thermal degradation mechanism of dodecylbenzene sulfonic acid- hydrochloric acid co-doped polyaniline, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1788-1794, 2009.

CHIANG, C.K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, p. 1098-1101, 1997.

CHUNG, D.D.L. Functional Materials: Electrical, Dielectric, Electromagnetic, Optical and Magnetic Applications. **World Scientific**, v. 2, p.71, 2010.

EVERAERT, P.J.M.E.; MEI, H.C.V.D.; BUSSCHER, H.J. Adhesion of yeasts and bacteria to fluoro-alkylsiloxane layers chemisorbed on silica rubber. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 10, p. 179-190, 1998.

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

FERNANDES, C. P.; GLANTZ, P.-O. J.; SVENSSON, S. A.; BERGMARK, A. A novel sensor for bite force determinations, **Dental Materials**, v.19, p. 118-126, 2003.

FIEGENBAUM, F.; CARDOZO, N.S.M.; MAULER, R., Estudo da Compatibilização das Blendas PP/PA6 e PA6/EPR, Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, V-Oktober Fórum, 17,18 e 19 de outubro de 2006.

GALIANI, P.D.; MALMONGE, J.A; SANTOS, D.P; MALMONGE, L.F.; Compósitos de Borracha Natural com Polianilina, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.17, nº 2, p.93-97, 2007.

GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B.D. Application of conducting polymers to biosensors, **Biosensors & Bioelectronics**, v. 17, p.345–359, 2002.

GIROTTO, E.M. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente, **Quim. Nova**, Vol. 25, N°. 4, p.639-647, 2002.

HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G.L., SIEGMANN, A. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion, **Synthetic Metals**, vol.106, p.59-66, Haifa, 1999.

HABA, Y.; SEGAL, M.N.; TITELMAN, A.S. Polyaniline–DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions *Synthetic Metals*, Lausanne, Switzerland, v.110, n.3, p.189-193, 2000.

HAKANSSON, E.; AMIET, A.; NAHAVANDI, S.; KAYNAK, A. Electromagnetic interference shielding and radiation absorption in thin polypyrrole films, **European Polymer Journal**, v. 43, p. 205–213, 2007.

HAKANSSON, E.; KAYNAK, A.; LIN, T.; NAHAVANDI, S.; JONES, T.; HU, E., Characterization of conducting polymer coated synthetic fabrics for heat generation, **Synthetic metals**, v.144, p. 21-28, 2004.

HARUN, M.H.; SAION, E.; KASSIM, A.; YAHYA, N.; Mahmud, E. Conjugated **Conducting Polymers: A Brief Overview**, JASA 2, p.63-68, 2007

HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, **Synthetic metals**, v.125, p.23-42, 2002.

HINO, T.; NAMIKI, T.; KURAMOTO, N. Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers. **Synthetic Metals**, v.15, p. 1327-1332, 2006.

KINLER, P. J., LIU, J., DING, Y., GRAHAM, C. R., REMSEN, E. E. Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline. **Macromolecules**, v.31, p.1735-1744, 1998.

KUKLA, A.L; PAVLUCHENKO, A.S.; SHIRSHOV, Y.M.; KONOSHCHUK, N.V.; POSUDIEVSKY, O.Y. Application of sensor arrays based on thin films of conducting polymers for chemical recognition of volatile organic solvents. **Sensors and Actuators B** 135, p. 541–551, 2009.

LANG, S. B.; MUENSIT, S.; Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers, **Applied Physics A**, vol. 85, p. 125-134, 2006.

LEITE, C.A.P.; CASTRO, S.; SOARES, R.F.; GALEMBECK, F. Termoplaticidade e Reatividade de Siliconas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 23-28, 1995.

LEVON, K., MARGOLINA, A., PATASHINSKY, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, v.26, p.4061-4063, 1993.

LEWICKI, J.P.; LIGGAT, J.J.; PATEL, M. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane / montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, p.1548 -1557, 2009.

LIN, Yu-Hsing; KANG, Shung-Wen; WU, Tsung-Yu. Fabrication of polydimethylsiloxane (PDMS) pulsating heat pipe. **Applied Thermal Engineering**, v.29, p. 573-580, 2009.

LOTTERS, J.C; OLTHUIS, W.; VELTINK, P. H; BERGVELD, P. Polydimethylsiloxane as an elastic material applied in a capacitive accelerometer. **J. Micromech. Microeng**, v.6, p. 52-54, 1996.

LUHENG, W.; TIANHUI, D.; PENG, W.; Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silica rubber composite, **Sensors and Actuators A**, vol. 135, p. 587-592, 2007.

MACHADO, Wagner Souza. Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de Polianilina e Pó de Borracha de Pneu.101f. Dissertação (Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia)- Programa de pós-graduação em Materiais para Engenharia, Itajubá-MG, 2008.

MAIA, D.J.; DE PAOLI, M.A.; ALVES, O.L., Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras, **Química Nova**, v. 23, p.204-215, 2000.

MARK, J.E.; ALLCOCK, H.R.; WEST, R. Polysiloxanes and Related Polymers. In: Inorganic Polymers. Second Edition. New York: Oxford University Press, p. 169– 268, 2005.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v.19, p.388-399, 1996.

MATVEEVA, E. E. Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline. The role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network. **Synthetic Metals**, v.79, n.2, p.127-140, 1996.

MELO, T.A.; CARVALHO, L.H.; CALUMBY, R.B.; BRITO, K.G.Q.; D'ALMEIDA, J.R.M.; SPIETH,E. Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, nº 2, p.82-89, 2000.

NEE, CHAN YEN, Preparation and characterization of conducting polyaniline and polyaniline-titanium(IV) oxide Composite blended with poly(vinyl alcohol), 2005, 162f, Thesis [Master of Science (Chemistry)], Faculty of Science Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia , 2005.

NETO, J.M.M.; NETO, J.M.G., Cura de selante de silicona acompanhada por medidas elétricas “in situ”, **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 13, nº 4, 1998.

ORÉFICE, R.L.; VASCONCELOS, W.L.; MORAES, M.A., Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredurra, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 02, p. 129-133, 2004.

OTERO, T.F; SANSINENA, J.M. Artificial muscles based on conducting polymers. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 38, p. 411-414, 1995.

PALANIAPPAN, S.; AMARNATH,C.A. A novel polyaniline–maleicacid–dodecylhydrogensulfate salt: Soluble polyaniline poder. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66 , p.1741–1748 2006.

PALANIAPPAN, S.; JOHN, A.; Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 732-758, 2008.

PAPAKOSTAS, T. V.; LIMA, J.; LOWE, M. A large area force sensor for smart skin application, **Sensors**, vol. 2, p. 6020-6024, 2002.

PATTERSON, R. F. Handbook of Thermoset Plastics (2) P. 468-497, 1999.

PAVIA, D.I.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; JAMES, R.V. Introdução à Espectroscopia. Tradução de Pedro de Barros. 4° ed. São Paulo, Cengage Learning, 2010.

PEARCE, C.A. Silicon chemistry and applications - Monographs for teachers. Londres: Ed. The chemical society, 1972.

RAMYA, G.; RENUGADEVI, C.; RAO, C. R. K.; TRIVEDI, D. C.; Investigations on pyridine-3-sulphonic acid doped polyaniline and polypyrrole: Metal loading through dopant molecules. **React. Funct. Polym.**, v. 68, p. 701-709, 2008.

ROSA, B. S.; MULLER, D.; BARRA, G.M.O. Obtenção de sensor de pressão à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) com polipirrol ou polianilina, **Exacta**, São Paulo, v.8, n.1, p. 27-34, 2010.

SHREEPATHI, Shreepathi, Dodecylbenzenesulfonic Acid: A Surfactant and Dopant for the Synthesis of Processable Polyaniline and its Copolymers, 2006, 133f, Dissertation (Fakultät für Naturwissenschaften), Germany, 2006.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, Peter. Química Inorgânica. 4° Ed. Porto Alegre: Bookman,. 2008.

SKOTHEIM, T. A., REYNOLDS, J. R., Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers: processing and applications, CRC Press, Boca Raton, 2007.

SOLTANI, R.; KATBAB,A.A.. The role of interfacial compatibilizer in controlling the electrical conductivity and piezoresistive behavior of the nanocomposites based on RTV silicone rubber/graphite nanosheets. **Sensors and Actuators A**, v.163, p.213–219. 2010.

SOMASUNDARAN, P.; MEHTA, S.C.; PUROHIT, P. Silica emulsions, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p. 103-109, 2006.

SOUSA, F. G.; MICHEL, R.C.; SOARES, B.G. A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites. **Polymer testing**, v. 24, pág.. 998-1004, 2005.

SOUSA, R. A.; ARAÚJO, O. A; FREITAS, P. S; DE PAOLI, M. A. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto, **Química Nova**, v. 26, N°6, p. 938-942, 2003.

STEJSKAL, J.; GILBERT,R. G. Polyaniline: Preparation of a conducting polymer. **Pure and applied chemistry**, v.74, n.5, p. 857-867, 2002.

TOMA, H.E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica. **Química Nova** na Escola, n. 6, p. 8-12, 1997.

VERÇOZA, E. J. Patologia das Edificações. Porto Alegre, Editora Sagra, 1991. 172p.

VICENTINI, D.S.; BARRA, G.M.O.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A.T.N. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. **European Polymer Journal**, v. 43, p.4565-4572, 2007.

VILCAKOVA, J.; PALIGOVA, M.; OMASTOVA, M.; SAHA,P. QUADRAT,O. "Switching effect" in pressure deformation of silica rubber/polypyrrole composites, **Synthetic Metals**, V. 146, p.121–126, 2004.

VOLF, J.; HOLS, S.; VLCEK, J.; Using of tactile transducer for pressure-distribution measurement on the sole of the foot, **Sensors and Actuators A**, v. 6, p. 556-561, 1997.

ZARRAS, P.; ANDERSON, N.; WEBBER, C. IRVIN D.J.; IRVIN, J.A.; GUENTHNER, A.; STENGER-SMITH, J.D. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, p.387-394, 2003.

ZILBERMAN, M., et al., Conductive Blends of Thermally Dodecylbenzene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline with Thermoplastic Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.66, n.2, p.243–253, 1997.

ZOPPI, R.A.; DE PAOLI, Marco-A, Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais, **Química Nova**, vol. 16, nº 6, p.560-569, 1993.

WANG, J.; TOO, C.O.; WALLACE, G.G. A highly flexible polymer fibre battery. **Journal of Power Sources**, v.150, p. 223–228, 2005.

YANG, Z.; HAN, S.; ZHANG, R.; FENG, S.; ZHANG, C.; ZHANG, S. Effects of silphenylene units on the thermal stability of silicone resins, **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p. 2146-2161, 2011

YIN, Wusheng; RUCKENSTEIN, Eli. Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid. **Synthetic Metals**, v. 108, p. 39-46, SEPT. 1999.