



HAL
open science

Investigation of electrorreological fluids based on hybrid materials

Jéssica Alves Alves Marins Marins

► **To cite this version:**

Jéssica Alves Alves Marins Marins. Investigation of electrorreological fluids based on hybrid materials. Other [cond-mat.other]. Université Nice Sophia Antipolis; Universidade federal do Rio de Janeiro, 2014. Portuguese. NNT : 2014NICE4019 . tel-01005319

HAL Id: tel-01005319

<https://theses.hal.science/tel-01005319>

Submitted on 12 Jun 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences
Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

De l'UNIVERSITE de Nice-SophiaAntipolis

Specialité: Physique

Présentée et soutenue par

Jéssica ALVES MARINS

INVESTIGATION DE FLUIDES
ELECTRORHEOLOGIQUES SUR LA BASE DES
MATERIAUX HYBRIDES

Thèse dirigée par : Bluma Guenther SOARES et Georges BOSSIS

Soutenance le 21 Mai 2014

Jury:

M. Antonio José Faria BOMBARD	Professeur	Rapporteur
M. Sidney José Lima RIBEIRO	Professeur	Rapporteur
Mm. Bluma Guenther SOARES	Professeur	Directeur de thèse
M. Georges BOSSIS	Directeur de recherche	Directeur de thèse

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS
POLÍMEROS**

**INVESTIGAÇÃO DE FLUIDOS
ELETORREOLÓGICOS A BASE DE MATERIAIS
HÍBRIDOS**

Jéssica Alves Marins

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro - Brasil, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor, em Ciências e Tecnologia de polímeros; e submetida ao Laboratório de Física da Matéria Condensada da Universidade de Nice Sophia-Antipolis - França, para a obtenção do grau de Doutor em Ciência especialidade Física sob orientação da Professora Bluma Guenther Soares e Professor Georges Bossis.

Rio de Janeiro

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

JÉSSICA ALVES MARINS

INVESTIGAÇÃO DE FLUIDOS ELETRORREOLÓGICOS A BASE DE MATERIAIS HÍBRIDOS

Tese de doutorado foi desenvolvido em regime de co-tutela sendo parte desta desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e CAPES. E no Laboratório de Física da Matéria Condensado da Univesidade de Nice Sophia-Antipolis - França com o apoio do programa Ciência sem Fronteiras - CNPq.

Orientadora - Universidade Federal do Rio de Janeiro: Bluma Guenther SOARES

Orientador - Univesidade de Nice Sophia-Antipolis: Georges BOSSIS

Rio de Janeiro

2014

JÉSSICA ALVES MARINS

**INVESTIGAÇÃO DE FLUIDOS ELETORREOLÓGICOS A BASE DE
MATERIAIS HÍBRIDOS**

Data da defesa: 21 de maio de 2014

Banca examinadora

Professor Antonio José Faria Bombard
Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Ciências,
Instituto de Física e Química

Professor Sidney José Lima Ribeiro
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Filho, Instituto de Química de Araraquara

Professora Bluma Guenther Soares
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de
Macromoléculas

Professor Geroges Bossis
Université de Nice Sophia-Antipolis -France,
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée

Rio de Janeiro

2014

**À minha mãe
e ao meu
paizinho**

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, minha vó e ao meu paizinho pelo amor, paciência, dedicação, apoio constante, incentivo e compreensão. Ao meu anjinho *cmsv* por facilitar minha vida em Nice.

Ao meu sobrinho por compreender minha ausência na maior parte dos seus 9 aniversários que infelizmente foram sempre conhecimentos com uma conferência.

À Professora Bluma pela orientação, ensinamentos, troca de ideias, apoio, amizade e imensa paciência durante esse período, por aceitar minhas decisões e sonhos e sobre tudo apoiá-los. Por me oferecer a grande oportunidade em 2010 de trabalhar em seu laboratório “*um pequeno parquinho*”, onde acredito que nos divertimos bastante.

Ao Professor Georges Bossis, primeiro por aceitar meu estágio de um ano em sua equipe e segundo por me aceitar pela segunda vez para realização da tese em cotutela. Pela imensa paciência e boa vontade de me explicar e de escutar minha mistura de idiomas.

À Professora Françoise que muito me ensinou sobre a sepiolita e modificações. À Sophie por ter tido paciência de me ensinar como usar o TEM.

Ao Professor Karim que me ajudou com SAXS e o primeiro contato com o LPMC.

Aos amigos do laboratório pela força, ajuda, compreensão e alegria no dia a dia: Ana Paula Fiuza, Adriana, Shali, Mayra Cuba, Ketley, Liz, Elaine, Anderson, Matheus, Mayra, Paulo Roberto, Ronaldo, Loan, Sébastien, Soraia, Tatiana, Verônica, Luciana, Professor Alex, Professor Guilherme,

Professor Fábio e Fabrício. Aos alunos de IC que passaram pelo J112 ao longo desses anos.

Aos amigos do 6^{ème} pelo acolhimento inacreditável: Laura, Audrey-Guillaume, Cecilia, Olga, Yaroslava, Alexandra, Alice Mija, Romain, Aladin, Alain Meunier, Biran, Jacques Percello, Pascal, Sabri, Valeriy Sterligov, Alexandre, Jean-Mathieu.

À Ana Paula e Victor Solymossy pelo ponta pé inicial com as medidas de eletrorreologia, aqui agradeço o imenso apoio dos amigos.

À Adriana, Ana Paula e Shali pelo companheirismo dentro e fora do laboratório, pessoalmente ou por video conferência, e-mails e cartas, por escutar todas minhas dúvidas.

Em especial ao Sr. Olival, Cristina e Bete que tanto me apoiaram em todas os dias de pesquisa. Aos funcionários Dalva, Carlos e Alan pela boa vontade comigo.

Ao projeto aceito e realizado no LNLS: D11A - SAXS # 10689/10.

Resumo da tese de doutorado apresentado ao Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao
Laboratório de Física da Matéria Condensado da Univesidade de Nice Sophia-
Antipolis

INVESTIGAÇÃO DE FLUIDOS ELETORREOLÓGICOS A BASE DE MATERIAIS HÍBRIDOS

Jéssica Alves Marins

Orientadora: Bluma Guenther Soares e Orientador: Georges Bossis

A eletrorreologia é uma área que vem explorando a aplicação de híbridos orgânico-inorgânicos com a finalidade de obter melhor desempenho nas propriedades eletrorreológicas. Os fluidos eletrorreológicos consistem em uma dispersão coloidal, onde o líquido é não-condutor e as partículas dispersas no meio são capazes de polarizarem na presença do campo elétrico. Quando os fluidos ER são submetidos a um campo elétrico externo, as propriedades reológicas variam, podendo aumentar ou diminuir a viscosidade, dependendo da natureza da partícula presente no fluido. Estes fluidos entram na classe de materiais inteligentes, os quais são de interesse tecnológico, eles podem ser aplicados na indústria automotiva, indústria hidráulica, como fluidos de selamento, robótica, medicina, entre outros. Neste trabalho foram abordados três tipos diferentes de híbridos: ORMOSIL (*organically modified silanes*) modificado com grupos mercaptan, líquido iônico encapsulado por sílica e fibras de sepiolita recoberta por polianilina. Para a síntese das partículas envolvendo sílica (ORMOSIL modificado com grupos mercaptan e sílica preparada na presença de líquidos iônicos) foi utilizada a técnica sol-gel. No caso dos híbridos de polianilina e sepiolita, foram aplicados dois métodos sintéticos de polimerização: massa e em lama. Todos os sistemas estudados apresentaram resposta eletrorreológica. Dentre os sistemas estudado, o que forneceu a melhor resposta foi o híbrido de PAni/Sepiolita, provavelmente porque sua morfologia alongada favoreceu uma tensão limite de escoamento maior que morfologias esféricas obtidas nos híbridos de sílica. Todos os híbridos tiveram sua morfologia e estrutura investigadas para melhor compreensão das propriedades finais dos fluidos ER.

Abstract of thesis presented to Institute of Macromolecules Professor Eloisa Mano,
Federal University of Rio de Janeiro and Laboratory of Physics of Condensed
Matter of Nice Sophia-Antipolis University

INVESTIGATION OF ELECTORRHEOLOGICAL FLUIDS BASED ON HYBRID MATERIALS

Jéssica Alves Marins

Advisor: Bluma Guenther Soares and Georges Bossis

Electrorheology is an area that has been exploring the application of these organic-inorganic hybrid compounds, to obtain better performance in electrorheological properties. Electro-rheological fluids consist of a colloidal dispersion, where the liquid is non-conductive and the particles dispersed in the fluid are able to be polarized at the presence of an electric field. When the fluids ER are subjected to an external electric field the rheological properties change, and may increase or decrease the apparent viscosity, depending on the type of particle present in the fluid. These fluids fall into the class of smart materials which were of great technological interest, since they are finding applications in: automotive industrial, hydraulics industrial, fluid sealing, robots, aerospace and medicine, among others. In this work were discussed three different kinds of hybrids: organically modified silanes (ORMOSIL) modified with mercaptans groups, ionic liquid encapsulated by silica and sepiolite fibers coated by polyaniline. For the synthesis of particles concerned silica (ORMOSIL and ionic liquid encapsulated by silica) the sol-gel process was used. In the case of polyaniline and sepiolite two synthetic methods of polymerization were applied: bulk and slurry. All systems studied presented electrorheological response. Among them, the polyaniline/sepiolite hybrid materials was provided the best electrorheological response, probably due to its elongated morphology supplied the yield stress greater than spherical morphologies, which were obtained for silica hybrids. All hybrids had its morphology and structure investigated to better understanding of the final properties of electrorheological fluids.

DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Parte desta Tese de Doutorado foi apresentada nos seguintes congressos:

Jéssica Alves Marins, Bluma Guenther Soares, Karim Dahmouche, Alex Sirqueira. *Electrorheological effect in suspensions of polyhedral silsesquioxane functionalized with mercaptan*, **7th Annual European Rheology Conference 2011** – Suzdal-Russia, Apresentação em poster.

Jéssica Alves Marins, Bluma Guenther Soares, Karim Dahmouche. *Synthesis and characterization of polysilsesquioxane functionalized with mercaptan to electrorheological fluids*, **Encontro SBPMAT 2011**– Gramado, Apresentação em poster.

Jéssica Alves Marins, Bluma Guenther Soares, Karim Dahmouche. *Synthesis and characterization by SAXS of polysilsesquioxane functionalized with mercaptan to electrorheological fluids*, **Reunião Anual de Usuarios do Laboratorio Nacional de Luz Sincroton 2012** – Campinas, Apresentação em poster.

Jéssica Alves Marins, Mayra González, Ronaldo Braga, Bluma Guenther Soares. *Electrorheological effect of ionic liquids supported in silica*, **International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions 2012** – Ankara-Turquia, Apresentação em poster.

Jéssica Alves Marins, Françoise Giulieri, Bluma Guenther Soares, Georges Bossis. *Electrorheological properties of dispersions containing hybrid polyaniline-coated sepiolite fibers*, **VI Brazilian Conference on Rheology 2013** – Rio de Janeiro, Apresentação oral.

Jéssica Alves Marins, Françoise Giulieri, Bluma Guenther Soares, Georges Bossis. *Eletrorreologia de nanocompósitos de polianilina e argila*, **12º Congresso Brasileiro de Polímeros 2013** – Florianópolis, Apresentação oral.

Esta Tese de Doutorado foi publicada nos seguintes periódicos:

Materials Science and Engineering C 33 (2013) 133–139



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Materials Science and Engineering C

journal homepage: www.elsevier.com/locate/msec



New electrorheological fluid obtained from mercaptosilsesquioxane-modified silicate suspensions

Jéssica A. Marins, Karim Dahmouche, Bluma G. Soares*

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, Centro de Tecnologia, Bl. J, Ilha do Fundão 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

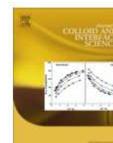
Journal of Colloid and Interface Science 405 (2013) 64–70



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



Electrorheological and dielectric behavior of new ionic liquid/silica systems

Jessica A. Marins^{a,*}, Bluma G. Soares^{a,*}, Adriana A. Silva^a, Mayra G. Hurtado^b, Sebastien Livi^{c,d,e}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, Centro de Tecnologia, Bl. J, Ilha do Fundão, 21945-970 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Engineering and Chemical Research Center, Cuba/ IMRE, Polymer Lab, University of Havana, 10600 Havana, Cuba

^c Université de Lyon, F-69003 Lyon, France

^d INSA Lyon, F-69621 Villeurbanne, France

^e CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, France

Synthetic Metals 162 (2012) 2087–2094



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/synmet



A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline–clay composite nanofibers

Jéssica Alves Marins*, Bluma Guenther Soares*

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas – Centro de Tecnologia, Bl. J, Ilha do Fundão 21941-598, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Synthetic Metals 185–186 (2013) 9–16



Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/synmet



Hybrid polyaniline-coated sepiolite nanofibers for electrorheological fluid applications

Jéssica Alves Marins^{a,b,*}, Françoise Giulieri^b, Bluma Guenther Soares^a, Georges Bossis^b

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas – Centro de Tecnologia, Bl. J, Ilha do Fundão 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Université de Nice-Sophia Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS, UMR 6622, UNSA, Parc Valrose 06108, Nice cedex 2, France



Outros artigos publicados durante o doutorado:

Cellulose
DOI 10.1007/s10570-014-0191-9

ORIGINAL PAPER

Self-supported bacterial cellulose polyaniline conducting membrane as electromagnetic interference shielding material: effect of the oxidizing agent

Jéssica A. Marins · Bluma G. Soares ·
Mayra Fraga · Daliana Müller ·
Guilherme M. O. Barra

Materials Science and Engineering C 33 (2013) 3994–4001



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science and Engineering C

journal homepage: www.elsevier.com/locate/msec



Flexible magnetic membranes based on bacterial cellulose and its evaluation as electromagnetic interference shielding material

Jéssica A. Marins ^{a,*}, Bluma G. Soares ^{a,*}, Hernane S. Barud ^b, Sidney J.L. Ribeiro ^b

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Instituto de Macromoléculas, Centro de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, Brazil

J Sol-Gel Sci Technol (2012) 63:373–381
DOI 10.1007/s10971-012-2796-5

ORIGINAL PAPER

Facile method for synthesis of polyaniline/silica hybrid composites by simultaneous sol–gel process and “in situ” polymerization of aniline

Mayra González · Bluma G. Soares ·
Matheus Magioli · Jéssica A. Marins ·
Jacques Rieumont

Cellulose (2012) 19:1645–1654
DOI 10.1007/s10570-012-9754-9

ORIGINAL PAPER

Electrically conducting nanocomposites: preparation and properties of polyaniline (PAni)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC)

D. Müller · J. S. Mandelli · J. A. Marins ·
B. G. Soares · L. M. Porto · C. R. Rambo ·
G. M. O. Barra

Cellulose (2011) 18:1285–1294
DOI 10.1007/s10570-011-9565-4

Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites

**Jessica A. Marins · Bluma G. Soares ·
Karim Dahmouche · Sidney J. L. Ribeiro ·
Hernane Barud · Denise Bonemer**

Index des Figures

Figure 1 : Schéma illustratif de l'hydrolyse et de condensation simultanée du TEOS et MPTMS	5
Figure 2: Spectre de FTIR pour le SiO ₂ /SSQ-SH	6
Figure 3: Spectre de NMR ²⁹ Si CPMAS pour le SiO ₂ /SSQ-SH.....	7
Figure 4: Diffraction des rayons X des particules SiO ₂ /SSQ-SH, les lignes sont les déconvolution des pics	9
Figure 5: SEM de particules de SiO ₂ /SSQ-SH	11
Figure 6: Courbe SAXS en l'échelle log-log des particules de SiO ₂ /SSQ-SH12	
Figure 7: Illustration schématique de la formation d'un système hiérarchique de particules de SiO ₂ /SSQ-SH	14
Figure 8: Courbe d'écoulement, contrainte vs. taux de cisaillement en mode CSR pour les fluides 2, 7 et 10% en masse de SiO ₂ /SSQ-SH. Les lignes correspondent à l'ajustement par le modèle de Bingham	16
Figure 9: Dépendance de la contrainte de seuil en fonction du champ électrique appliqué, en échelle logarithmique, pour les dispersions de particules de SiO ₂ /SSQ-SH dans l'huile de silicone à différentes concentrations	18
Figure 10: Viscosité apparente de Bingham en fonction du champ électrique par des particules SiO ₂ /SSQ-SH dans l'huile silicone à différentes concentrations	19
Figure 11: Structure de liquides ioniques bromure 11 carboxy-undécyl triphényl phosphonium (a) et iodure d'octadécyl triphényl phosphonium (b)	21
Figure 12: Spectres infrarouges de la silice, silice/LI1 et silice/LI2 en 4000-1000 cm ⁻¹ (a) et de 1000 à 400 cm ⁻¹ (b)	23
Figure 13: Les courbes de l'analyse thermogravimétrique de la (a) silice, (b) silice/LI2 et (c) silice/LI1.....	24
Figure 14: Courbe d'écoulement, contrainte en fonction du taux cisaillement dans le mode CSR pour les fluides de silice pure, silice/LI1 et silice/LI2 à φ=10%. Les lignes représentent l'ajustement par le modèle de Bingham (a). Efficacité ER en fonction du taux de cisaillement (b).....	26
Figure 15: Microscopie électronique à balayage (a et b), à transmission (c) des échantillons des ratio molaire [H ₃ PO ₄]/[Ani] = 0,1 (PAniPh.4) et préparé sous agitation magnétique (PAniPh.5) (d).....	30
Figure 16: Diffraction des rayons X aux grands angles d'échantillons PAniPh préparés avec des ratios molaires [H ₃ PO ₄]/[Ani] = (a) 3,6 (b) 0,9 (c) 0,5 et (d) 0,1 sous conditions statiques et [H ₃ PO ₄]/[Ani] = (e) 0,1 sous agitation magnétique.....	31
Figure 17: Le schéma de principe de la polymérisation de l'aniline sur la surface de la sépiolite	33

Figure 18: Spectre de FTIR de la sépiolite, SP90:10b, SP70:30b et SP50:50b	34
Figure 19: Micrographies de TEM avec une échelle de 200 nm pour les sépiolites (a): (b); (c) et (d)	35
Figure 20: Spectre de FTIR de la sépiolite, PAni, SP70:30s et SP50:50s préparés par la polymérisation en suspension	37
Figure 21: Micrographies TEM de PAni, SP50:50s et SP70:30s	38
Figure 22: Contrainte seuil en fonction du champ électrique pour les fluides SP50:50s et PAni fraction volumique $\varphi=10\%$	40
Figure 23: Modèle d'interaction entre deux fibres	41
Figure 24: Viscosité relative en fonction du nombre de Mason pour le fluide SP50:50s	42
Figure 25 : Module de conservation (G') et module de perte (G'') en fonction de la fréquence angulaire pour le fluide SP50:50s	43

Index des Tableaux

Tableau 1: Structure des différents groupes présents dans l'hybride $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$	8
Tableau 2: Les quantités de réactifs utilisés dans le procédé sol-gel et des facteurs liés au processus sol-gel.....	22
Tableau 3: Détermination des composantes polaires et de l'énergie de surface dispersive de la silice modifiée avec le liquide ionique à partir des angles de contact avec l'eau et le di-iode-méthane (détermination de la silice pressée).....	24
Tableau 4: Ratios molaires $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}]$, les pH respectifs des solutions et le rendement des synthèses	29
Tableau 5: Quantité de réactifs utilisés pour préparer la polyaniline et son temps de réaction	29
Tableau 6: Conductivité électrique superficielle et rendement de la formation de PAniPh en fonction du ratio molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}]$	32
Tableau 7: Contrainte seuil (τ_y) sous différentes fréquences (f) à 0,5 kV/mm (AC).....	39
Tableau 8: Module de conservation (G') pour différentes champs électriques	43

Índice de Figuras

Figura 1: Demonstração do efeito eletrorreológico. (A) Aplicação do campo elétrico e (B) sem a presença do campo elétrico (Agafonov e Zakharov, 2010). (C) E da formação de filamentos que resistem ao escoamento sob cisalhamento (Tsuda <i>et al.</i> , 2010)	55
Figura 2: Esquema do comportamento do fluido ER, sem aplicar o campo elétrico, com o campo elétrico e com a aplicação do campo elétrico e sob uma taxa de cisalhamento. Modificado de (Mendes, 1996).....	57
Figura 3: Esquema ilustrativo do comportamento de partículas ER (a) e não ER (b) antes e depois do campo elétrico aplicado.....	60
Figura 4: Esquema ilustrativo de diferentes núcleos dielétricos com a mesma molécula polar, (Wu <i>et al.</i> , 2012)	61
Figura 5: Gráfico de tensão <i>vs</i> deformação para diferentes fluidos	63
Figura 6: Curva de escoamento de um fluido ER e fluido de Binghamman	65
Figura 7: Esquema ilustrativo de relação entre a viscosidade e o campo elétrico: (a) efeito ER negativo e (b) efeito ER positivo (Hao, 2002).	67
Figura 8: Aplicações de fluidos ER em partes de automóveis (Ssslab, 2010)	68
Figura 9: Aplicações de fluidos ER na medicina (Akrod, 2005)	69
Figura 10: Representação ilustrativa da transição do sol para um gel. O processo tridimensional, representado bidimensionalmente	71
Figura 11: Esquema ilustrativo de transformação do gel para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b)	72
Figura 12: Reações químicas do processo sol-gel.....	73
Figura 13: Sílica gel modificada usando álcool alifático de cadeia longa (Dash <i>et al.</i> , 2008).....	75
Figura 14: Modificação da sílica usando o método (ii) e (iii) (Dash <i>et al.</i> , 2008).....	75
Figura 15: Cloração da superfície da sílica seguido de modificação com reagente de Grignard (Dash <i>et al.</i> , 2008).....	76
Figura 16: Tipos de cátions usados na preparação de líquidos iônicos (Torimoto <i>et al.</i> , 2010)	78
Figura 17: Curva de tensão de cisalhamento <i>vs</i> taxa de cisalhamento (dinâmico) para fluido ER 15% PANi-DBSA (Kim <i>et al.</i> , 2007).	82
Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a) polianilina granular e (b) polianilina nanofibrilar (Yin <i>et al.</i> , 2008).....	83
Figura 19: Tensão crítica <i>vs</i> campo elétrico de fluidos contendo PANi pura e híbridos de PANi (Lim, Park e Park, 2002).	85
Figura 20: Esquema ilustrativo da hidrólise e condensação simultânea do TEOS e MPTMS	91

Figura 21: Espalhamento atômico devido a Lei de Bragg.....	93
Figura 22: Reômetro Anton Paar 302 com o módulo de eletrorreologia	94
Figura 23: Espectro de FTIR da amostra de SiO ₂ /SSQ-SH	95
Figura 24: Espectro de RMN ²⁹ Si das partículas de SiO ₂ /SSQ-SH	96
Figura 25: Espalhamento de raio-X a altos ângulos das partículas de SiO ₂ /SSQ-SH	99
Figura 26: Micrografia de SEM das partículas de mercapto-Ormosil SiO ₂ /SSQ-SH	101
Figura 27: SAXS em log-log das partículas de mercapto-ORMOSIL SiO ₂ /SSQ-SH	105
Figura 28: Curva de fluxo de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento no modo CSR do fluido com 2% em massa das partículas de SiO ₂ /SSQ-SH. As linhas correspondem ao fit pelo modelo de Bingham.....	109
Figura 29: Curva de fluxo de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento no modo CSR do fluido com 7% em massa das partículas de SiO ₂ /SSQ-SH. As linhas correspondem ao fit pelo modelo de Bingham.....	109
Figura 30: Curva de fluxo de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento no modo CSR do fluido com 10% em massa das partículas de SiO ₂ /SSQ-SH. As linhas correspondem ao fit pelo modelo de Bingham.....	110
Figura 31: Log da tensão de cisalhamento em função do campo elétrico para as partículas de SiO ₂ /SSQ-SH em óleo de silicone em diferentes concentrações.	112
Figura 32: Viscosidade na taxa de cisalhamento = 0.1 s ⁻¹ em função do campo elétrico para as partículas de SiO ₂ /SSQ-SH em óleo de silicone em diferentes concentrações	113
Figura 33: Estrutura dos líquidos iônicos brometo de 11-carboxi-undecil-trifenilfosfônio (a) e iodeto de octadecil-trifenilfosfônio (b).....	118
Figura 34: Espectro de RMN ¹³ C de brometo de 11-carboxi-undecil-trifenilfosfônio	118
Figura 35: Os espectros FTIR das amostras de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2 na região de 4000-1000 cm ⁻¹ (a) e 1.000-400 cm ⁻¹ (b)	122
Figura 36: Os espectros de RMN de ²⁹ Si das amostras de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2.....	124
Figura 37: Curva de difração de raio X das amostras de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2.....	125
Figura 38: Perfils de TGA das amostras de (a) sílica, (b) sílica/LI2 e (c) sílica/LI1.....	126
Figura 39: Tensão de cisalhamento vs taxa de cisalhamento medido no modo CSR de suspensões de sílica pura, sílica/LI1 e sílica/LI2. A linha é o ajuste pelo modo de Bingham.....	129

Figura 40: Eficiência eletrorreológica vs taxa de cisalhamento medido no modo CSR de suspensões de sílica pura, sílica/LI1 e sílica/LI2.....	130
Figura 41: Dependência da permissividade relativa em função da frequência para as suspensões de partículas de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2	131
Figura 42: Condutividade em função da frequência para as suspensões de partículas de sílica, sílica /LI1 e sílica /LI2	132
Figura 43: Estrutura molecular da sepiolita (Post, Bish e Heaney, 2007)	137
Figura 44: Evolução da polimerização da anilina pelo método lama.....	139
Figura 45: A imagem de MEV mostra a sepiolita aglomerada em um mesmo plano (a) e a seção transversal destes planos de sepiolita aglomerada (Garcia-Romero <i>et al.</i> , 2007)	140
Figura 46: Ilustração da evolução da polimerização em massa	141
Figura 47: AC impedance bridge usando um analisador Solartron SI 1260 gain phase, equipado com a interface dielétrica Solartron 1296.....	144
Figura 48: Sistema de amplificador, gerador de função e multímetro para gerar campo elétrico de corrente alternada.....	145
Figura 49: Fluidos ER a base PANi e PANi/Sepiolita	145
Figura 50: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 3,6$ PANiPh.1 (ver Tabela 6).....	147
Figura 51: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,9$ PANiPh.2. (ver Tabela 6)	148
Figura 52: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,5$ PANiPh.3. (ver Tabela 6)	149
Figura 53: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ PANiPh.4. (ver Tabela 6)	150
Figura 54: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ PANiPh.4.....	151
Figura 55: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ PANiPh.5, preparada sob agitação magnética.....	152
Figura 56: Difração de raio X à altos ângulos das amostras de PANiPh preparadas com razões molares de $[H_3PO_4]/[Ani] =$ (a) 3.6, (b) 0.9; (c) 0.5 e (d) 0.1 sobre condições estáticas e com razão molar $[H_3PO_4]/[Ani] =$ (e) 0.1 sob agitação magnética	153
Figura 57: Diagrama esquemático da formação de polianilina na superfície da sepiolita.....	155
Figura 58: Espectro de FTIR da sepiolita, SP90:10b, SP70:30b e SP50:50b	157
Figura 59: Micrografia de TEM com escala de 200 nm da sepiolita.....	158

Figura 60: Micrografia de TEM com escala de 200 nm SP90:10b.....	158
Figura 61: Micrografia de TEM com escala de 200 nm SP70:30b.....	158
Figura 62: Micrografia de TEM com escala de 200 nm SP50:50b.....	159
Figura 63: Espectro de FTIR da sepiolita, PAni, SP70:30s e SP50:50s preparadas pelo método lama.	160
Figura 64: Microscopias de TEM de PAni, SP50:50s e SP70:30s.....	161
Figura 65: Constante dielétrica relativa da partícula em função da frequência obtida de uma pastilha da amostra SP50:50s desdopada com a correção da fração volumétrica.....	162
Figura 66: Condutividade elétrica da partícula em função da frequência	163
Figura 67: Evolução da estruturação de materiais com diferentes morfologias com a presença do campo elétrico, (a) nanoesferas, (b) nanorods e (c) nanotubos	164
Figura 68: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para suspensão de SP50:50s sob diferentes intensidade de campo elétrico (a) e em escala log-log (b).....	167
Figura 69: Tensão limite de escoamento em função do campo elétrico para a suspensões de SP50:50s e PAni com fração volumétrica $\varphi=10\%$	168
Figura 70: Modelo de interação entre duas fibras	170
Figura 71: Viscosidade relativa em função do número de Mason para suspensão SP50:50s E^2	172
Figura 72: Viscosidade relativa em função do número de Mason para suspensão SP50:50s $E^{1.24}$	173
Figura 73: Módulo de armazenamento, G' e Módulo de perda, G'' versus deformação para suspensões de PAni e SP 50:50s sob 2kV/mm, e $\omega=20$ rad/s	174
Figura 74: Módulo de armazenamento, G' e Módulo de perda, G'' versus em função da frequência para suspensões de PAni e SP 50:50s sob 2kV/mm, e $\omega=20$ rad/s	175

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição de fluidos ER.....	56
Tabela 2: Estados de oxidação da polianilina. Modificada de (Fulgeiras, 2005).....	81
Tabela 3: Estrutura dos diferentes grupos presente no híbrido de $SiO_2/SSQ-SH$	97
Tabela 4: Quantidades de reagentes usados no processo sol-gel e alguns fatores relacionados ao processo sol-gel.	121

Tabela 5: Determinação dos componentes polares e energia superficial dispersiva da sílica modificada com líquido iônico a partir dos ângulos de contato com água e diiodometano (determinação da sílica em pó prensado).	127
Tabela 6: Razão molar $[H_3PO_4]/[Ani]$ com os respectivos pH das soluções e o rendimento de cada síntese.....	138
Tabela 7: Quantidade de reagentes usados para preparar a polianilina e os respectivos tempos de reação.....	142
Tabela 8: Condutividade elétrica superficial e rendimento da PANiPh em função da razão molar $[H_3PO_4]/[Ani]$	154
Tabela 9: Tensão limite de escoamento τ_y sob diferentes frequências (f) à 0.5 kV/mm (AC).....	165
Tabela 10: Módulo de armazenamento G' em diferentes campos elétricos	175

Lista de siglas e abreviações

AC – Corrente Alternada

AEROSIL® 200 – sílica pirogênicas hidrofílica, com uma área superficial específica de 200 m²/g, marca registrada da EVONIK *industries*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CCJ – Modelo Cho-Choi-Jhon

CRS – *Control rate shear* (Controle da Taxa de Cisalhamento)

CSA – Ácido canforsulfônico

DBSA – Ácido dodecil-benzeno-sulfônico

DC – Corrente Contínua

DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico

DRIFT – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*

DRX – Difração de raios-X

EDL – Dupla Camada Elétrica

ER – Eletrorreologia ou Eletrorreológico

F_E - Força elétrica

FEG-SEM – Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo

F_s – Força Cisalhante

FTIR – Intravermelho com Transformada de Fourier

G' – Módulo de Armazenamento

G'' – Módulo de Perda
GBX – Goniômetro
GER – Eletrorreológico Gigante
GPTMOS – γ - glicidoxipropil-trimetoxissilano
LI – Líquido iônico
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MMT – Montmorilonita
Mn – Número de Mason
MPTMS – 3- mercaptopropil-trimetóxisilano
MTEOS – Metiltrietoxissilano
MTMOS – Metilmetoxissilano
OAS – Organo-alcóxido-silano
ORMOSIL – *Organic modified silicate*
PA – *Pro Analyse*
PAni – Polianilina
PAni.Ph – Polianilina preparada com ácido fosfórico
PDMS – Polidimetilsiloxano
PMMA – Poli(metacrilato de metila)
POSS – Silsesquioxano oligomérico poliédrico
PS – Poliestireno
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
SAXS – Espalhamento de raios-X a baixos ângulos
SEI – Detector de elétrons Secundários
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura
SSQ-SH – Mercaptosilsesquioxano
TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEOS – Tetraetil-orto-silicato
TGA – Análise termogravimétrica
TMOS – Tetrametoxissilano
TMS – Tetrametilsilano
TRDC – *Triangle Research and Development Corporation*
UV – Ultra-violeta

VTEOS – Viniltriétoxisilano

Lista de Símbolos

- β – Função de permissividade e de condutividade de dois componentes
- C_s – Capacitância da suspensão
- C_p – Capacitância parasita
- d – Diâmetro
- d_i – Distância interplanar ou espaço interplanar do cristal
- d_m – Distância média
- ϵ_0 – Constante dielétrica no vácuo
- ϵ_r – Constante dielétrica relativa
- ϵ^* – Constante dielétrica absoluta $\rightarrow \epsilon^* = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$
- $\epsilon_{partícula}$ – Constante dielétrica relativa da partícula
- $\epsilon_{pastilha}$ – Constante dielétrica relativa da pastilha
- ϵ_{fluido} – Constante dielétrica relativa do fluido ou líquido
- ϵ_p^* – Constante dielétrica absoluta da partícula
- $\epsilon_{p'}^*$ – Constante dielétrica absoluta da pastilha
- ϵ_f^* – Constante dielétrica absoluta do fluido ou líquido
- E – Campo elétrico
- E_{loc} – Campo elétrico local, ou seja, campo elétrico no espaço entre duas partículas
- e – Distância entre os eletrodos
- G – Condutância
- f – Frequência de corrente alternada
- η_{ap} – Viscosidade aparente de Bingham
- η_{pl} – Viscosidade plástica obtida da equação de Bingham
- η_f – Viscosidade do fluido
- η_∞ – Viscosidade a uma taxa de cisalhamento elevada
- k_e – fator de empacotamento
- k – constante igual 0.9 para materiais amorfos
- k_B – Constante de Boltzmann

λ – Comprimento de onda

m – Momento dipolar

Q – Cargas equivalentes

q – Vetor espalhamento

r – Raio da partícula

R – Resistência

Rg – Raio de giro

S – área

σ – Condutividade elétrica

σ_p – Condutividade elétrica da partícula

σ_f – Condutividade elétrica do fluido ou líquido

τ – Tensão de cisalhamento

τ_y – Tensão limite de cisalhamento ou tensão limite de escoamento

τ_0 – Limiar de tensão cisalhamento

τ_e – Tensão limite de escoamento estático

χ_c – Grau de cristalinidade

ξ – Coeficiente de atrito

ζ – Largura meia altura de um pico

SUMÁRIO

Capítulo I: Résumé étendu	1
1. INTRODUCTION	1
2. OBJECTIFS GENERAL.....	3
2.1 Les objectifs spécifiques	3
3.1 Structure et morphologie	5
3.2 Propriétés électrorhéologiques	15
4. ÉLECTRORHEOLOGIE DES LIQUIDES IONIQUES ENCAPSULEES DANS DE LA SILICE	21
4.1 Synthèse des liquides ioniques à base de phosphonium	21
4.2 Procédé sol-gel et la caractérisation du réseau de silice	21
4.3 Comportement électrorhéologique et les propriétés diélectriques	25
4.4 Conclusion	27
5. PREPARATION DE FIBRES DE POLYANILINE ET D’HYBRIDE SEMI- CONDUCTEUR À BASE DE SEPIOLITE, POUR LA PREPARATION DE FLUIDES ER.....	28
5.1 Synthèse de fibres de polyaniline	28
5.2 Synthèses de PANi/Sépiolite par polymérisation en masse et en suspension	29
5.3 Structure et morphologie	29
<i>5.3.1 Fibres de polyaniline</i>	29
<i>5.3.2 Fibres de sépiolite recouvertes par la polyaniline</i>	33
5.4 Propriétés électrorhéologiques	38
5.5 Conclusion	44
REFERENCES	45
Capítulo II: Estado da arte	49
1. INTRODUÇÃO	49

2.1 Objetivo Geral	52
2.2 Objetivos específicos	52
3.1 Eletrorreologia	54
3.2 Comportamento dos fluidos ER	61
3.2.1 Modelos reológicos	61
3.2.2 Modelo de Mason	65
3.3 Aplicações dos Fluidos Eletorreológicos	66
3.4 Híbridos aplicados em fluidos ER	70
3.4.1 Processo Sol-gel	70
3.4.2 Líquido iônico aplicado ao processo Sol-gel	77
3.4.3 Híbridos de polianilina	79
Capítulo III: Materiais e Métodos	86
1. LISTA DE REAGENTES	86
2. EQUIPAMENTOS	87
Capítulo IV: Eletrorreologia de suspensões de ORMOSIL	89
1. INTRODUÇÃO	89
2. EXPERIMENTAL.....	91
2.1 Síntese de sílica modificada com mercaptosilsesquioxano (SiO₂/SSQ-SH)	91
2.2 Preparação dos fluidos ER a base de SiO₂/SSQ-SH	92
2.3 Caracterização	92
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
3.1 Análise estrutural do ORMOSIL de SiO₂/SSQ-SH	95
3.2 Análise morfológica do ORMOSIL de SiO₂/SSQ-SH	98
3.2.1 Difração de raios-X	98
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	100
3.2.3 Espalhamento de raios-X a pequenos ângulos	102
3.3 Propriedades Eletorreológicas	108
4. CONCLUSÕES PARCIAIS	114
Capítulo V: Eletrorreologia de líquidos iônicos encapsulados em sílica	115
1. INTRODUÇÃO	115

2. EXPERIMENTAL.....	117
2.1 Síntese dos líquidos iônicos.....	117
2.2 Síntese das partículas de sílica.....	118
2.3 Caracterização.....	119
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	121
3.1 Processo sol-gel e caracterização da rede de sílica.....	121
3.2 Comportamento Eletorreológico e propriedades dielétricas.....	128
4. CONCLUSÃO PARCIAL.....	133
Capítulo VI: Preparação de fibras de polianilina e híbridos semi-	
condutores a base de sepiolita para preparação de fluidos ER.....	134
1. INTRODUÇÃO.....	134
2. EXPERIMENTAL.....	137
2.1 Síntese de fibras de polianilina.....	137
2.2 Tratamento da Sepiolita.....	139
2.3 Síntese de PAni/Sepiolita pelo método de polimerização em	
massa.....	140
2.4 Síntese de PAni/Sepiolita pelo método de polimerização em	
lama.....	141
2.5 Caracterizações.....	142
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	146
3.1 Fibras de polianilina.....	146
3.2 Fibras de sepiolita recoberta por polianilina.....	155
3.2.1 Polimerização em massa de PAni/Sepiolita.....	156
3.2.2 Polimerização em lama da PAni/Sepiolita.....	159
3.3 Propriedades Elétricas.....	162
3.4 Propriedades Eletorreológicas.....	163
4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	176
Capítulo VII: Considerações finais e Perspectivas.....	178
REFERÊNCIAS.....	182
Anexo I.....	198
Anexo II.....	199

Capítulo I: Resumen étendu

1. INTRODUCCION

La combinacion de materiales organicos e inorganicos permite obtener materiales con propiedades mejores que las de los materiales puros. Sin embargo, al contrario de los compuestos organico-inorganicos habituales, existe en los híbridos una interpenetración a una escala nanométrica entre las dos fases. El hecho de que estos materiales sean homogéneos hasta la escala nanométrica les proporciona propiedades sin precedentes imposibles de lograr con materiales compuestos tradicionales.

Las propiedades de estos materiales no se describen por la suma de las contribuciones individuales de cada fase, ya que la interfaz juega un rol de primer plano. Los materiales híbridos se clasifican en función de la naturaleza de su interfaz organico-inorganica (Brinker et Scherer, 1989; Sanchez et Ribot, 1994): La clase I, agrupa los materiales para los cuales las dos capas están unidas por enlaces débiles (enlaces de hidrógeno, van der Waals, etc); la clase II se refiere a los materiales formados gracias a enlaces primarios (covalentes o iónicos) entre las fases organicas e inorganicas.

Un sector particularmente interesante es el desarrollo de híbridos que contienen híbridos de tipo ORMOSIL (silanos orgánicamente modificados). Se trata de un sistema no encontrado en la literatura para aplicaciones electrorreológicas. Se basa en el mercaptano silsesquioxano de sílice modificado. Este material se prepara mediante el proceso sol-gel que implica la hidrólisis y la condensación del 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) y del ortosilicato de tetraétilo (TEOS). Este tipo de híbrido pertenece a la clase II donde sus fases están interconectadas por enlaces covalentes. El uso del mercaptano resulta atractivo debido a su buena polarizabilidad que confiere a las partículas de sílice una polarización elevada.

Un autre système hybride intéressant est composé d'un liquide ionique (IL) encapsulé par la silice obtenue à partir de la réaction d'hydrolyse et condensation de TEOS en présence d'IL. Cet hybride entre dans la classe II. Il présente des liaisons ioniques. Les liquides ioniques sont très intéressants pour une utilisation dans les fluides ER en raison de leur caractère polaire et ionique.

La dernière classe d'hybrides que nous voulons présenter ici est à base de polymères conducteurs, qui ont des applications technologiques prometteuses. Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PAni) a été choisie pour la fabrication de l'hybride, en raison de sa facilité de préparation, de son faible coût de production par rapport aux autres polymères conducteurs et de la capacité à réaliser différents dopages. Le dopage de la polyaniline permet d'ajuster la conductivité à des niveaux désirés, qui peut varier d'un semi-conducteur à celle des métaux. L'ajustement de la conductivité permet une application dans les fluides électrorhéologiques. Cependant la polyaniline pure ne développe pas de très grande contrainte seuil sous champ électrique. Il est intéressant d'utiliser une phase inorganique, spécifiquement une argile de type sépiolite, qui a été choisie en raison de son rapport d'aspect élevé. Ce système PAni/argile forme un hybride de classe I.

2. OBJECTIFS GENERAUX

Le but de cette étude est d'examiner les structures et les propriétés des trois hybrides organiques/inorganiques ayant une nature diélectrique différente et d'étudier le comportement rhéologique de ces matériaux en suspension dans un fluide diélectrique en présence d'un champ électrique externe.

2.1 Les objectifs spécifiques

- Obtenir un hybride à base de silice fonctionnalisée *in situ* avec un type de silane MPTMS, par le processus sol-gel, $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$. Évaluer la structure et la morphologie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FITR), résonance magnétique nucléaire (RMN), microscopie électronique à balayage (SEM) et diffusion de rayons X aux petits (SAXS) et grands angles (DRX). Cet hybride est utilisé dans la fabrication de fluides électrorhéologiques à différentes concentrations dans un fluide suspendant.
- Encapsuler deux types de liquides ioniques en silice amorphe par le processus sol-gel. Évaluer la structure et la morphologie par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire et microscopie électronique à balayage et diffusion de rayons - X aux grands angles. Ces hybrides sont utilisés dans la fabrication des fluides électrorhéologiques en concentrations égales dans un fluide suspendant.
- Synthétiser la polyaniline en évaluant le meilleur ratio aniline/acide pour obtenir des fibres de ce polymère en utilisant la technique de polymérisation en milieu concentré (*slurry polymerization*) via une dispersion par ultrasons. Évaluer la structure des fibres par microscopie électronique de balayage et à transmission, diffraction de rayons – X ainsi que leurs propriétés électriques.

- Recouvrir une argile de type sépiolite avec de la polyaniline par deux techniques différentes de polymérisation, en masse et en suspension. Vérifier le recouvrement par spectroscopie d'infrarouge et par microscopie électronique en transmission. Évaluer les propriétés diélectriques des hybrides dédopés pour viabiliser la mise en œuvre des fluides électrorhéologiques.
- Mesurer les paramètres électrorhéologiques les plus appropriés pour l'optimisation des performances des fluides à base de fibres recouvertes par la polyaniline en parallèle avec les fibres de polyaniline pure. C'est à dire, observer le comportement en rhéologie de la contrainte seuil d'écoulement en faisant varier la fréquence des champs électriques appliqués aux fluides.

3. ÉLECTRORHEOLOGIE DES SUSPENSIONS D'ORMOSIL

3.1 Structure et morphologie

La **Figure 1** illustre la synthèse et la structure possible de cet ORMOSIL. Les particules de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ ont été préparées en utilisant un mode opératoire classique (Marins, Dahmouche et Soares, 2013). Les fluides ER ont été préparés en utilisant des quantités différentes de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ (2, 7, 10% en masse) dans l'huile silicone.

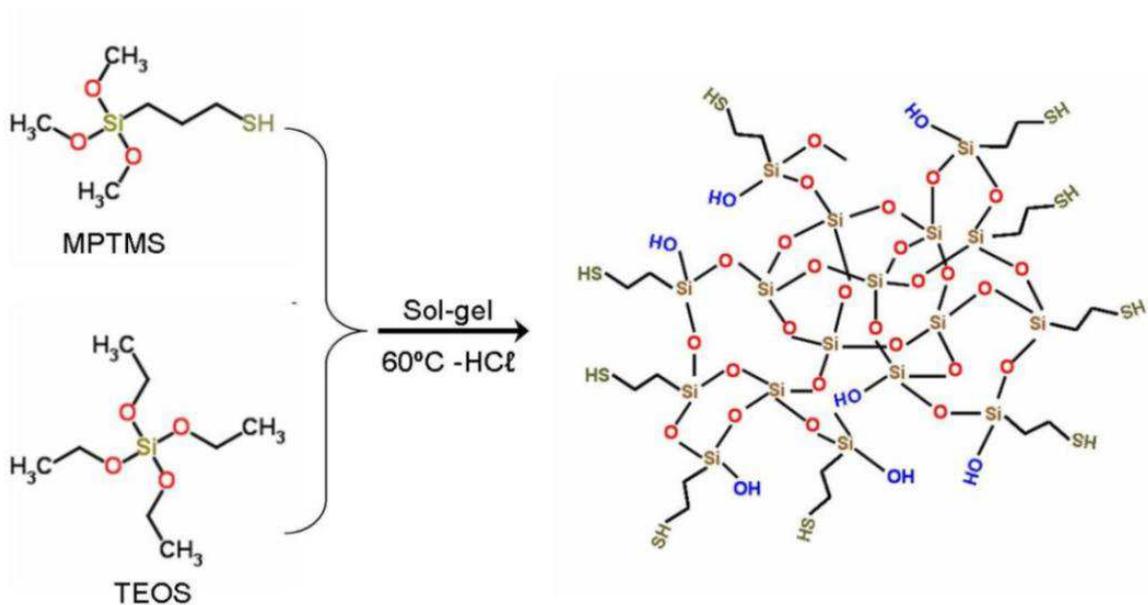


Figure 1 : Schéma illustratif de l'hydrolyse et de condensation simultanée du TEOS et MPTMS

La structure d'ORMOSIL a été étudiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FITR), **Figure 2**, le spectre a montré une large bande centrée à 3450 cm^{-1} (pic a). Cette bande est liée à la vibration d'élongation des -OH provenant des groupes silanol (Si-OH). La vibration d'élongation des groupes Si-O-Si sont à l'origine d'une absorption large et intense à 1135 et 1029 cm^{-1} (pic b) (Sambandam et Ramani, 2007). Aussi les absorptions à 800 cm^{-1} (pic c), et 455 cm^{-1} (pic d) sont affectées à la vibration asymétrique des réseaux de siloxane et de la vibration de flexion de la liaison Si-O (Sambandam et Ramani, 2007). Le pic faible à 2556 cm^{-1} (pic e) est caractéristique de la vibration d'élongation des

groupements thiols, celui-ci confirme la présence de MPTMS condensé en particules de silice (Silverstein, Bassler et Morrill, 1991).

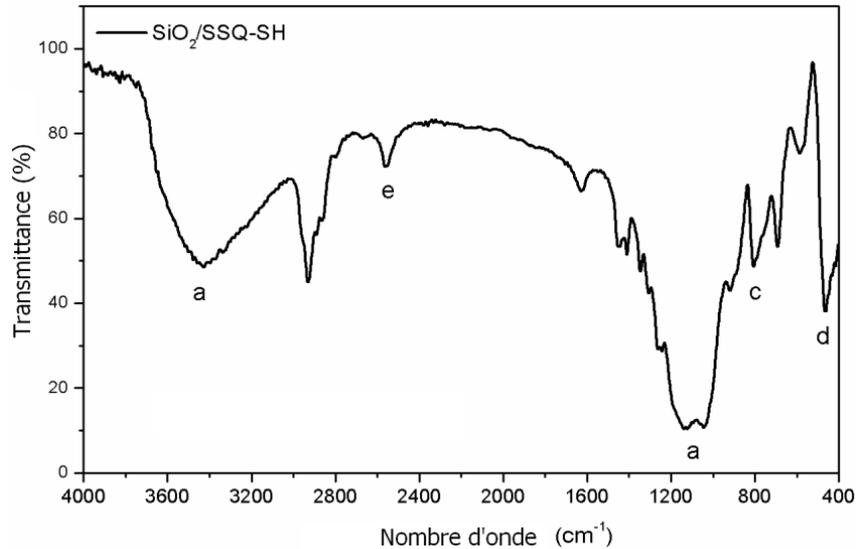


Figure 2: Spectre de FTIR pour le SiO₂/SSQ-SH

Pour plus d'informations sur la structure de l'espèce du silicium, les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) de ²⁹Si ont été obtenus, **Figure 3**. Sur le spectre des particules SiO₂/SSQ-SH il a été possible d'identifier deux zones principales de signaux correspondant aux unités trifonctionnelles (Tⁿ) du Si-O et aux unités tétrafonctionnelles (Qⁿ) du Si-O (Sassi, Bureau et Bakkali, 2002a; b). Ces zones résultent de l'hydrolyse/condensation des précurseurs MPTMS et TEOS, respectivement. Les signaux de -57,6 et -65,9 ppm sont attribués respectivement, à T2 [RSi(OSi)₂OH] avec 16% et T3 [RSi(OSi)₃] avec 39%. L'hydrolyse/condensation du TEOS sont responsables des principaux signaux à -92,4 ppm, -101,2 ppm et -109.1/-110.1 ppm, concernant Q2 [(SiO₂)(OH)₂] 3%, Q3 [(SiO₃)(OH)] 26%, et Q4 [(SiO₄)] 16%, respectivement.

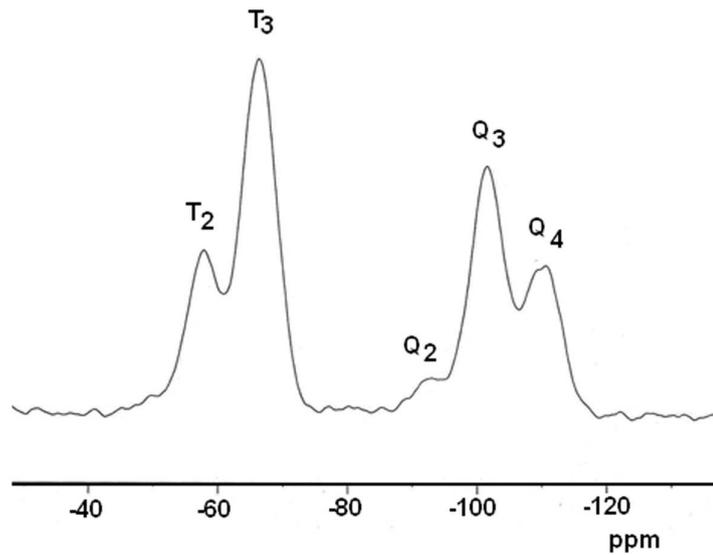


Figure 3: Spectre de RMN ^{29}Si CPMAS pour le $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$

Le **Tableau 1** résume la structure de chacune des espèces de silicium et leurs pourcentages, dont les valeurs ont été déterminées à partir de la zone du signal. À partir de ces valeurs, le degré de condensation des particules $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ a été estimé à 86,5%. Ce résultat confirme la présence de groupes $-\text{OH}$ non condensés. Ces groupes $-\text{OH}$ et les groupes mercaptan contribuent à une augmentation de la capacité de la polarisation de particules et justifient l'utilisation de ces particules pour des fluides électrorhéologiques.

Tableau 1: Structure des différents groupes présents dans l'hybride SiO₂/SSQ-SH

Espèce	Structure	Degré de condensation (%)
T ²	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-SiO-Si-R} \\ \\ \text{-SiO} \end{array} $	16
T ³	$ \begin{array}{c} \text{-SiO} \\ \\ \text{-SiO-Si-R} \\ \\ \text{-SiO} \end{array} $	39
Q ²	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-SiO-Si-OH} \\ \\ \text{-SiO} \end{array} $	3
Q ³	$ \begin{array}{c} \text{-SiO} \\ \\ \text{-SiO-Si-OH} \\ \\ \text{-SiO} \end{array} $	26
Q ⁴	$ \begin{array}{c} \text{-SiO} \\ \\ \text{-SiO-Si-O-Si-} \\ \\ \text{-SiO} \end{array} $	16

La diffraction des rayons X de particules de SiO₂/SSQ-SH est représentée sur la **Figure 4**. Les pics cristallins minces n'ont pas été observés. On peut dire que le mercapto-ormosil (SiO₂/SSQ-SH) est essentiellement sous forme amorphe. Cependant, par déconvolution de diffraction des rayons X, deux contributions différentes peuvent être distinguées: la première, une large bande centrée autour de 25°, correspond à la présence de silice condensée totalement liée à la phase amorphe résultant de l'hydrolyse et de la polycondensation du TEOS. Par contre les deux pics resserrés centrés autour de 7,1 et 22° (correspondant respectivement à la distance interplanare (d) égal à 1,15 nm et 0,40 nm) qui peuvent être associée à une phase de siloxane plus organisée, provenant du MPTMS.

Un fait intéressant est que la largeur de ces deux derniers pics est plus grande que celle normalement observée dans un POSS (Silsequioxane Oligomère

Polyèdre) bien cristallisée (Fu *et al.*, 2000; Waddon et Coughlin, 2003). Le POSS hautement cristallin présente généralement un degré très élevé en espèces de silicium condensée, ce résultat est cohérent avec le MPTMS de silicium de l'espèce de polycondensation incomplètes (comme détecté par RMN de ^{29}Si). Un autre effet possible pour expliquer cette tendance est l'éventualité de certaines réactions de polycondensation entre les espèces de silicium des MPTMS et des espèces de silicium provenant du TEOS, ce qui devrait empêcher la formation d'une phase bien cristallisée des POSS issus de MPTMS. À partir de l'équation Scherrer ($L_c = k \lambda / \beta \cos\theta$) il a été possible d'estimer la taille moyenne des domaines cristallins (L_c) de siloxane plus organisé issu de MPTMS qui sont présents dans le matériau $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$. Le L_c est égale à 2,3 nm.

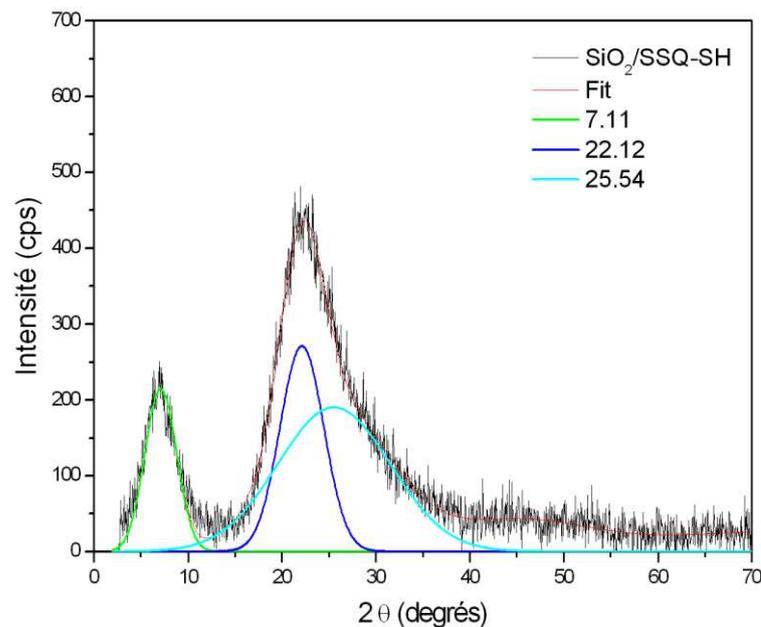


Figure 4: Diffraction des rayons X des particules $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$, les lignes sont les déconvolution des pics

La micrographie des particules de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ est illustrée sur la **Figure 5a**. Les particules ont un diamètre inférieur à $2 \mu\text{m}$ et leur surface semble être formée par des agrégats de petites particules ayant un diamètre compris entre 50 et 100 nm. La micrographie prises à un grossissement plus élevé (**Figure 5b et c**) montre que ces petites particules sont formées du même ensemble avec un

diamètre inférieur à 10 nm. Cette morphologie confirme l'hétérogénéité du SiO₂/SSQ-SH qui présente une structure hiérarchique qui s'étend de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. Cela implique également que la surface des particules micrométriques n'est pas lisse. Selon la littérature, les particules possédant une surface rugueuse ont un effet plus important en ER que les particules lisses (Yin *et al.*, 2009; Xiang, Zhao et Yin, 2011).

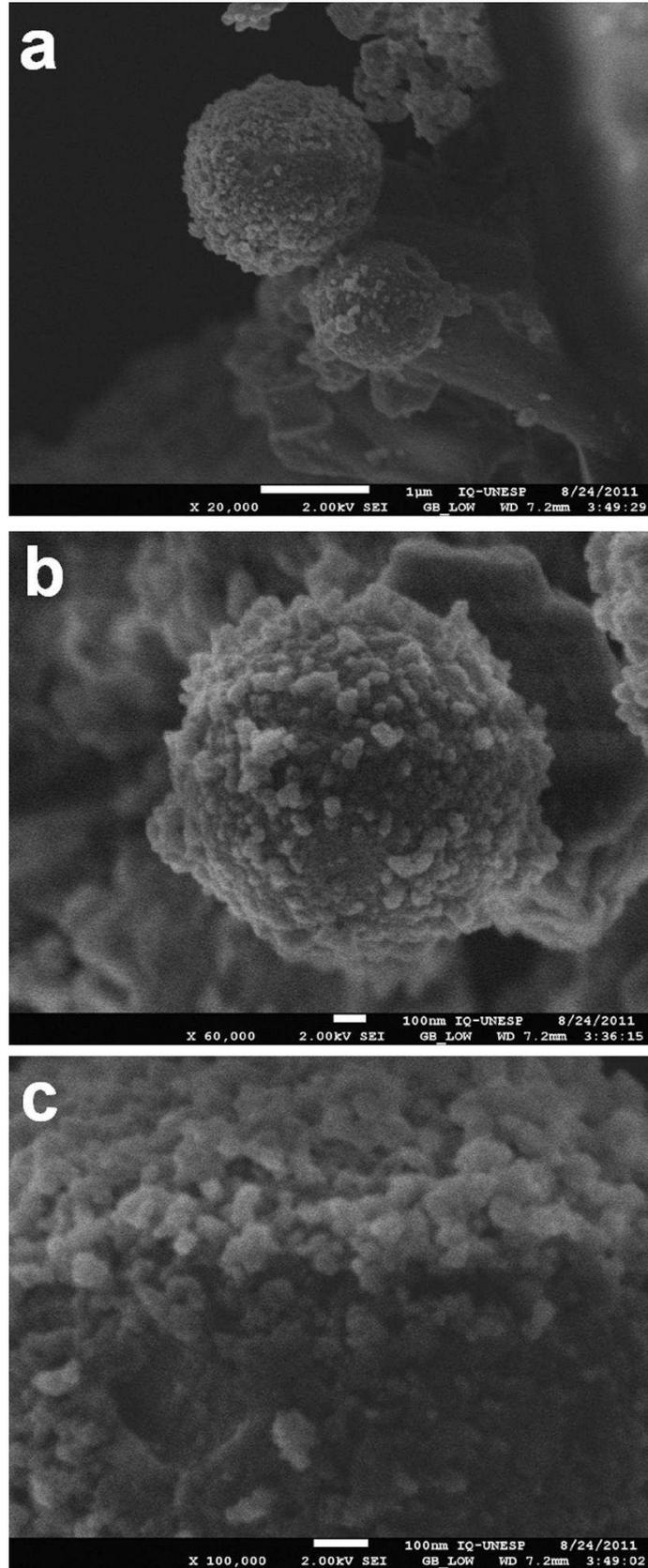


Figure 5: SEM de particules de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$

La nanostructure interne des particules hybrides microscopiques a également été étudiée par diffusion de rayons X aux petits (SAXS). Le profil d'un résultat SAXS des particules de SiO₂/SSQ-SH (en échelle logarithmique) est illustré sur la **Figure 6**. Deux régions de diffusion importante peuvent être observés: (i) un régime linéaire décroissant de faible q ($q \leq 0,45 \text{ nm}^{-1}$) présente une pente d'environ 1,6 et un pic large d'interférence situé dans la plus grande gamme de q . Il montre l'existence d'une corrélation spatiale entre des hétérogénéités présentes dans le matériau. Afin d'estimer quantitativement les paramètres structuraux associés à des hétérogénéités spatialement corrélés le modèle de Beaucage a été appliqué dans la région du pic. L'intensité de dispersion produit par les nano-objets spatialement corrélés peut être exprimée par **l'équation (1)** proposée par Beaucage (Beaucage, 1995; Beaucage *et al.*, 1995):

$$I(q) = \left[G \cdot e^{\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3} \right)} + B \left[\frac{\left(\text{erf} \left(\frac{q \cdot R_g}{2,449} \right) \right)^2}{q} \right]^P \right] \times \frac{1}{(1+k\theta)} \quad (1)$$

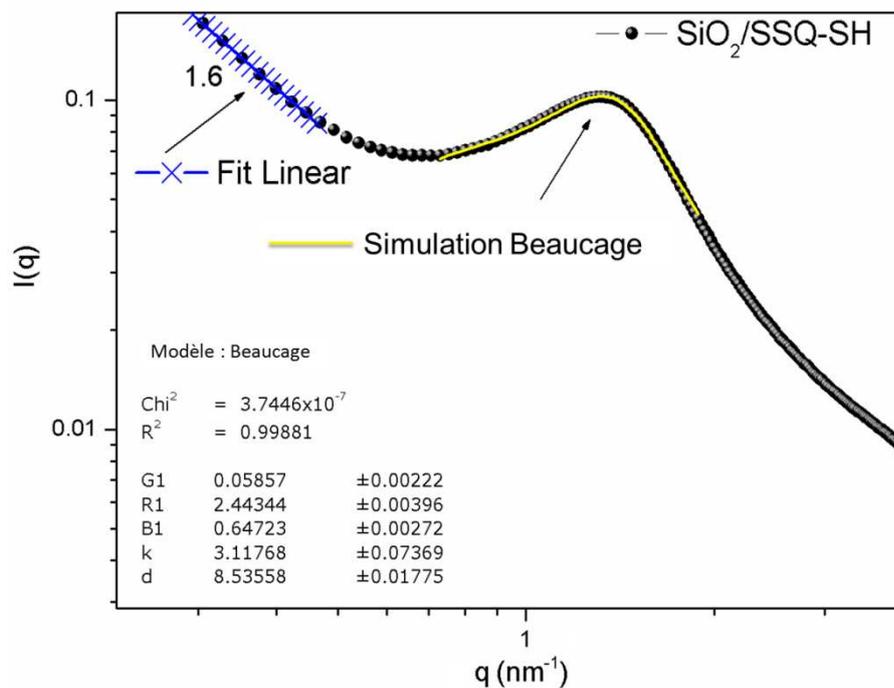


Figure 6: Courbe SAXS en l'échelle log-log des particules de SiO₂/SSQ-SH

Comme on peut le voir sur la **Figure 6**, les données expérimentales sont finement ajustées par l'équation de Beaucage, sur le pic de la région d'interférence. Les valeurs des paramètres structuraux, qui donnent un bon accord entre la fonction théorique exprimé par l'équation de Beaucage et la courbe SAXS expérimentale sont : 2,4 nm pour le rayon de giration (R_g) des hétérogénéités, 8,5 nm pour la distance entre les particules (d), 3,1 pour le facteur de groupage (k) et 4 pour l'exposant P. On peut alors conclure que les hétérogénéités spatialement corrélée détectée par SAXS sont plus petites que les particules détectées par microscopie électronique à balayage (SEM) (niveau 1). Les particules sont de plus grosses taille comprise entre 50 et 100 nm (niveau 2), comme le suggère la SEM. Les valeurs de k et d , respectivement, de 3 et 8,5 nm, montrent que les nanoparticules plus petites ne sont pas étroitement compactées, ainsi, les particules plus grosses (de niveau 2) sont microporeuses comme suggère la SEM. La valeur de $P = 4$ révèle une surface lisse pour les particules plus petites.

Une autre caractéristique intéressante qui peut être déduit des résultats de SAXS est liée à la nature fractale suggérée par le réseau formé par la liaison entre les particules de niveau 2. Pour les matériaux qui ont une structure fractale, l'intensité du SAXS peut être analysée en termes d'une loi de puissance liées à la dimension fractale du système, **l'équation (2)**, (Schaefer et Keefer, 1984):

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (2)$$

- Pour des fractals de masse: $1 < D < 3$ e $\alpha = D$ (D = dimension fractale)
- Pour des fractals de surface: $2 < D_s < 3$ e $\alpha = 6 - D_s$ (D_s = dimension fractale)

Sur la **Figure 6** on observe que pour les faibles valeurs de q^{-1} , le régime linéaire diminue, ceci peut indiquer que les particules d'agrégat du niveau 2 forment une structure fractale avec une dimension fractale, D , d'environ 1,6. Cette valeur de D est généralement mesurée expérimentalement sur des matériaux dérivés de

sol-gel dans lesquels un réseau solide se développe par l'agrégation de type *cluster-cluster* diffusion limité (DLCCA) (Brinker et Scherer, 1989).

Cependant, ces structures fractales correspondent aux réseaux mal ramifiés (Brinker e Scherer, 1989), ce qui n'est pas compatible avec la nature compacte des plus grandes particules microscopiques observées en SEM (niveau 3), voir **Figure 7**. Par conséquent, ce résultat suggère que, pendant le processus sol-gel, les particules du niveau 2 se sont agrégées ensemble afin de former la structure fractale ramifiée seulement sur la surface des particules microscopiques de niveau 3. La plupart des particules sont denses et le niveau 3 n'est pas composé de particules de niveau 2.

Sur la base de ce résultat, on peut penser que la plupart des microparticules de plus grande taille observées en SEM sont compactes (probablement résultant de la condensation, en particulier entre les molécules du TEOS hydrolysées), tandis que leur surface est constituée par un réseau ramifié moins dense de nanoparticules du niveau 2 (probablement résultant de la condensation impliquant des molécules MPTMS hydrolysées).

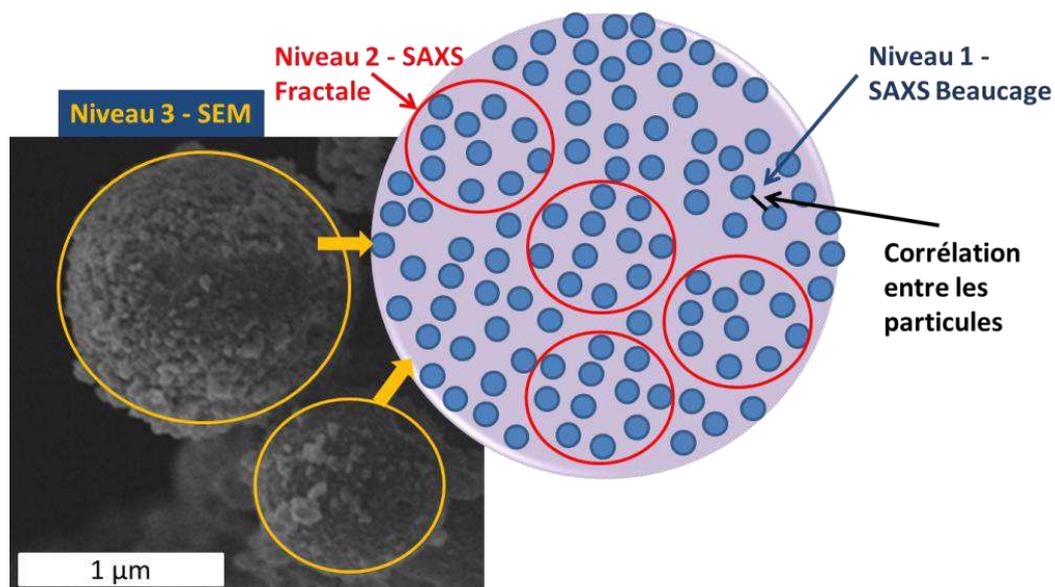


Figure 7: Illustration schématique de la formation d'un système hiérarchique de particules de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$

On note que cette interprétation est compatible avec l'absence d'espèces Q^1 et Q^2 (voir **Tableau 1**) dans le matériau, tandis que la fraction des espèces T^2 est important. Cependant, grâce à la valeur minimale de q qui est lié à la configuration SAXS, l'extension du régime linéaire représenté sur la **Figure 6**, est faible, et par conséquent, l'existence d'une structure fractale proposée ne peut être confirmée de manière non équivoque. D'autres mesures de SAXS pour des valeurs plus faibles de q sont nécessaires pour confirmer ce point.

3.2 Propriétés électrorhéologiques

La rhéologie des fluides a été étudiée en mode taux de cisaillement imposé (CRS), **Figure 8**, dans la gamme de taux de cisaillement de 0,001 à 1000 s^{-1} sur des liquides contenant 2, 7 et 10% masse des particules $SiO_2/SSQ-SH$ dans de l'huile silicone (viscosité cinématique = 95-105 cSt à 25 °C).

En l'absence de champ électrique, ces fluides se comportent comme des liquides Newtoniens au-dessus du taux de cisaillement égal à 10 s^{-1} : la contrainte de cisaillement augmente proportionnellement au taux de cisaillement. En présence du champ électrique, la contrainte de cisaillement augmente de manière significative avec l'augmentation de l'intensité du champ électrique, en particulier aux faibles taux de cisaillement. On observe que ce phénomène est plus important pour les fluides préparés avec 7% de particules $SiO_2/SSQ-SH$. En outre, il y a un allongement du *plateau* de taux de cisaillement avec l'augmentation de champ électrique. Ces comportements sont observés dans toutes les dispersions et caractérisent l'effet électrorhéologique.

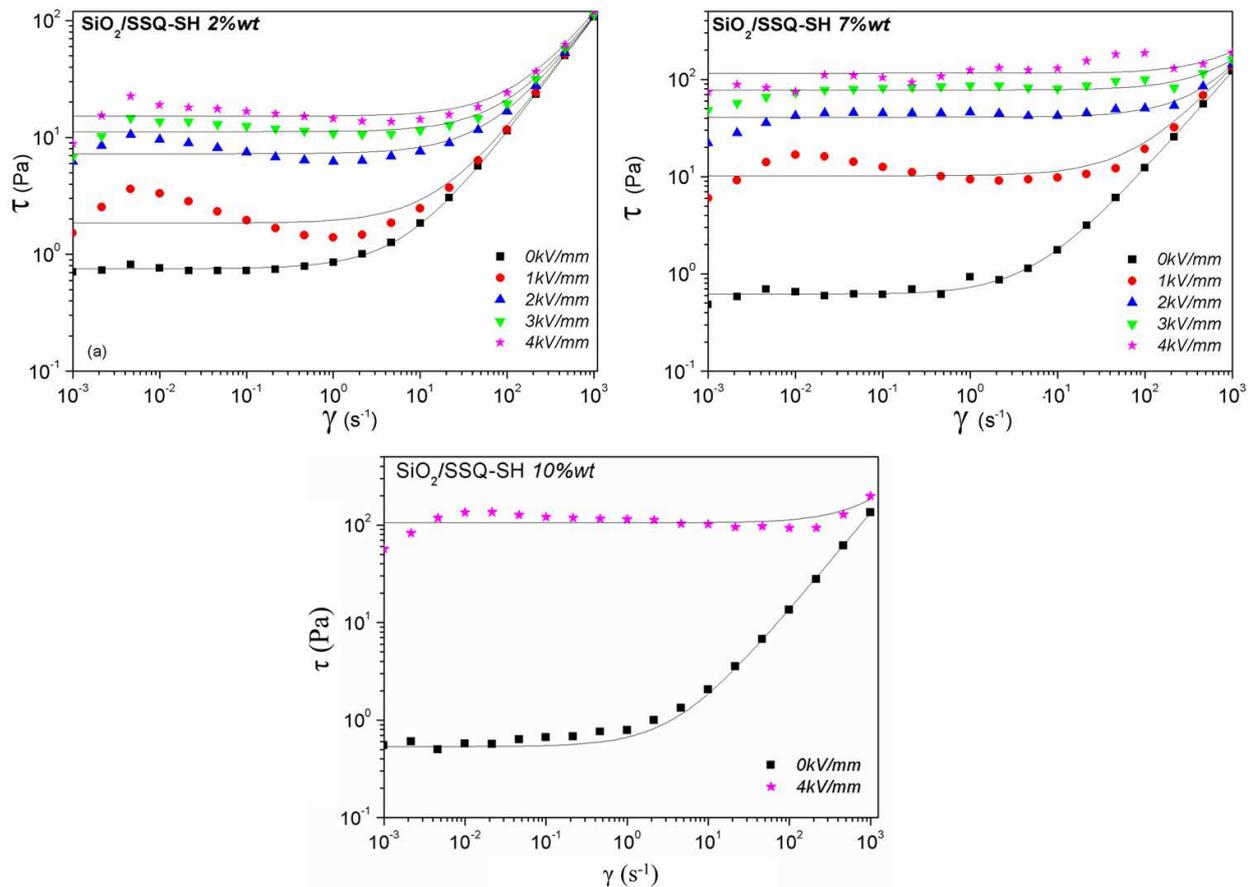


Figure 8: Courbe d'écoulement, contrainte vs. taux de cisaillement en mode CSR pour les fluides 2, 7 et 10% en masse de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$. Les lignes correspondent à l'ajustement par le modèle de Bingham

Il est important de souligner qu'à faible vitesse de cisaillement, la contrainte de cisaillement des dispersions de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ quand elles sont soumises à un champ électrique de 1 kV/mm augmente puis diminue en fonction du taux de cisaillement. Ce comportement est plus prononcé lorsque la dispersion contient une quantité faible de particules $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$. Un comportement similaire a été trouvé pour plusieurs fluides ER décrits dans la littérature (Cho *et al.*, 1999; See, Kawai et Ikazaki, 2002; Kim *et al.*, 2003). On peut interpréter ces observations comme suit: pour un taux de cisaillement très faible la contrainte de cisaillement augmente fortement traduisant une viscosité importante due aux agrégats formés par l'application du champ électrique. En augmentant encore le taux de cisaillement, les structures se brisent et n'ont pas de temps se reformer bien, parce que l'intensité du champ électrique n'est pas suffisamment grande pour

résister au cisaillement. La contrainte diminue alors jusqu'à ce que la contrainte hydrodynamique –qui augmente avec taux de cisaillement– vienne compenser cette diminution. Quand l'intensité du champ électrique augmente, ces structures, après s'être cassées, se reforment plus rapidement, et maintiennent ainsi la valeur de la contrainte seuil malgré l'écoulement; on voit alors que ce creux disparaît dans le cas de la suspension à 2% de SiO₂/SSQ-SH. Ce creux disparaît aussi quand on augmente la concentration cae, la distance entre particules diminuant, les structures peuvent, là encore, se reformer plus rapidement et continuer à maintenir une force attractive entre parties d'agregats malgré l'écoulement. On observe pour un champ de 4 kV/mm la présence évidente d'un plateau sur une large gamme de taux de cisaillement, ce qui indique effectivement une reformation rapide des agrégats et une stabilité de la contrainte nécessaire pour casser continument ces agrégats.

Comme on vient de le voir, on observe un plateau sur le rhéogramme de la dispersion contenant 7% des particules SiO₂/SSQ-SH pour une intensité du champ électrique supérieure à 2kV/mm. Ce comportement est dû à la formation de s'agregats de particules semblables à des colonnes, ce qui augmente la résistance à l'écoulement. Le modèle de Bingham, **l'équation (3)**, décrit bien la courbe obtenue, en reliant la contrainte de cisaillement (τ) et le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) de la façon suivante (Macosco, 1994; See, 2002; Kim *et al.*, 2007):

$$\tau = \eta_{pl}\dot{\gamma} + \tau_y \quad se(\tau > \tau_y) \quad (3)$$

Ou η_{pl} est la viscosité plastique.

On peut voir sur la **Figure 8**, que le modèle de Bingham est bien adapté notamment pour les champs électriques les plus élevés. Par conséquent, il est possible d'obtenir à partir de cette équation, la contrainte seuil (τ_y). La **Figure 9** illustre la dépendance de la contrainte seuil en fonction du champ électrique

appliqué, en échelle logarithmique. La réponse électrorhéologique des dispersions contenant des particules de SiO₂/SSQ-SH est décrite pour une loi de puissance $\tau_y \propto E^\alpha$ (Yin *et al.*, 2008; Tilki *et al.*, 2010), dans des conditions de faible taux de cisaillement. Les valeurs de α sont 1,52 et 1,66 pour le fluide à 2% et 7% en masse de SiO₂/SSQ-SH respectivement. Ces valeurs sont en accord avec le modèle de polarisation, tel que rapporté par (Liu, Kim et Choi, 2011).

Selon ces auteurs, ce comportement est attribué à des interactions de particules causées par la différence de conductivité entre les particules et le liquide (Liu, Kim et Choi, 2011). De plus, comme également indiqué par d'autres auteurs (Yin *et al.*, 2008; Tilki *et al.*, 2010), une forme de particules irrégulière, comme c'est le cas dans ce travail, implique un moment dipolaire non uniforme des particules, qui contribue à ce changement de loi par rapport à l'exposant 2.

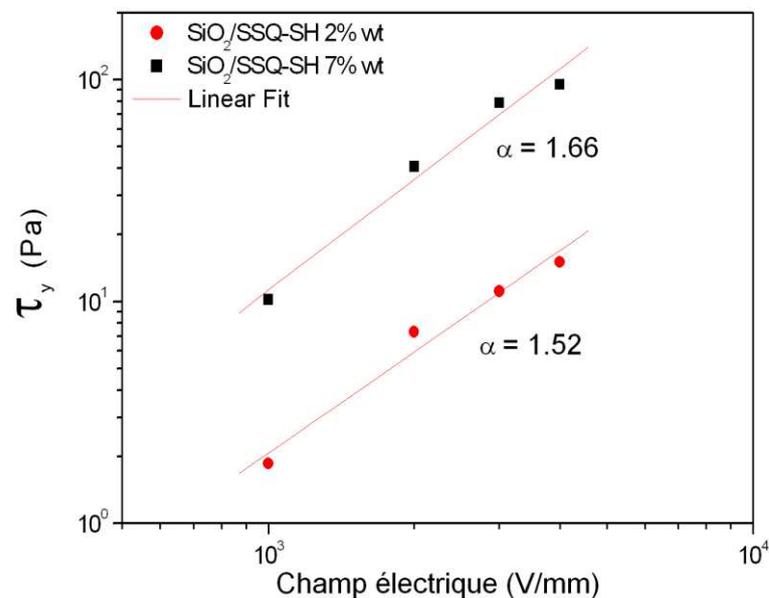


Figure 9: Dépendance de la contrainte de seuil en fonction du champ électrique appliqué, en échelle logarithmique, pour les dispersions de particules de SiO₂/SSQ-SH dans l'huile de silicone à différentes concentrations

La viscosité apparente de Bingham (η_{ap}) des fluides électrorhéologiques, obtenue dans le mode CSR, est tracée en fonction du champ électrique, la viscosité

apparente a été déterminée par $\eta_{ap} = \eta_{pl} + \tau_y/\dot{\gamma}$, **Figure 10**. Pour un champ électrique extérieur nul, les fluides ER ont montré des valeurs similaires de la viscosité apparente. Le fluide ER contenant 2% en masse SiO₂/SSQ-SH a montré une augmentation de η_{ap} suivie d'un plateau, ce qui indique que l'amplitude du champ électrique n'a pas d'influence sur ce paramètre (η).

Cependant, le fluide ER contenant 7% en masse de SiO₂/SSQ-SH a montré une augmentation significative de η_{ap} en fonction du champ électrique. Le fluide contenant 10% en masse a une viscosité apparente similaire à celle observée pour le fluide à 7% sous faible champ électrique et un peu plus basse sous champ électrique de 4 kV/mm. Ce comportement a également été observé par McIntyre qui a utilisé du polyédrique de silsesquioxane sulfoné (McIntyre, Oh et Green, 2010). Ce phénomène peut être attribué à l'agrégation des particules de silice à cette concentration.

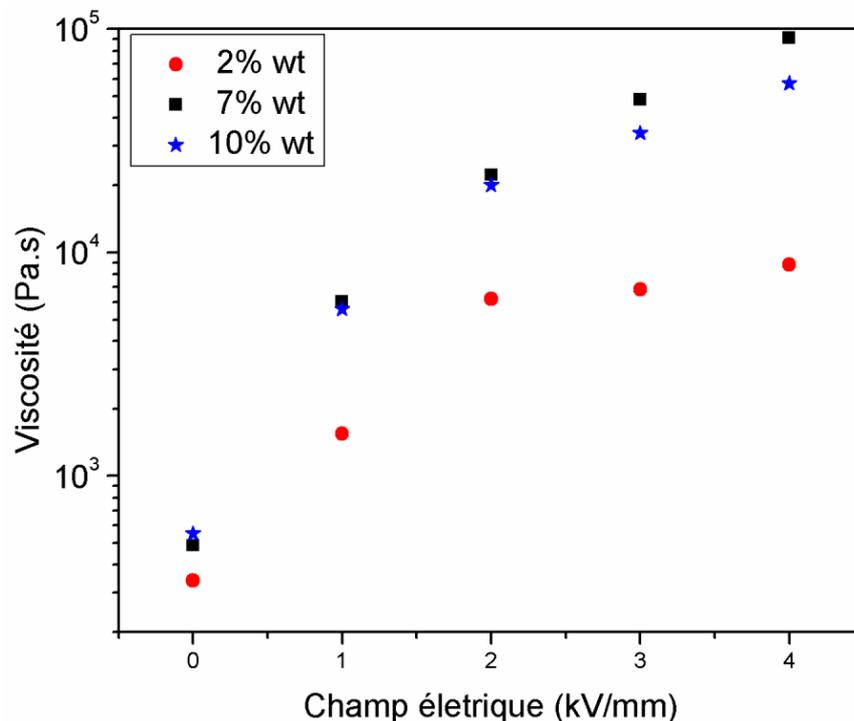


Figure 10: Viscosité apparente de Bingham en fonction du champ électrique par des particules SiO₂/SSQ-SH dans l'huile silicone à différentes concentrations

3.3 Conclusion

Cette étude démontre la possibilité d'obtenir de nouveaux fluides électrorhéologiques formés par des particules polarisables de silice modifiées avec du mercaptan silsesquioxane préparées par le processus sol-gel et dispersées dans une huile silicone. Les résultats combinés de DRX, SEM et SAXS donne la preuve d'une structure hiérarchique pour les particules polarisables. Elle s'étend de l'échelle microscopique à l'échelle nanométrique et consiste en trois niveaux structuraux.

Ce nouveau fluide électrorhéologique présente une bonne réponse au champ électrique de 1 à 4 kV/mm, dont les valeurs sont comparables à celles observées dans d'autres fluides ER classiques sous l'influence du champ électrique. La bonne performance ER des particules de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ peut être attribuée à la polarisabilité de la particule donnée en présence de deux groupes -OH et -SH à la surface, et la morphologie typique composé d'une hiérarchie de micro/nano structure, ce qui facilite la formation de structures en forme de chaînes sur la surface des particules microscopiques. Cette étude ouvre de nouvelles possibilités pour l'utilisation ORMOSIL à base de particules de silice modifiées par mercaptan silsesquioxane le développement des fluides ER dilués.

4. ÉLECTRORHEOLOGIE DES LIQUIDES IONIQUES ENCAPSULEES DANS DE LA SILICE

4.1 Synthèse des liquides ioniques à base de phosphonium

L'étude proposée dans cette partie a commencé avec la synthèse des deux liquides ioniques à base de phosphonium, **Figure 11**, ils sont développés dans notre laboratoire. Le premier est le bromure de 11-carboxy-undécyl-triphényl-phosphonium (LI1), dont la synthèse et la caractérisation sont bien détaillés dans l'article (Marins *et al.*, 2013) et le second: l'iodure d'octadécyl triphényl phosphonium (LI2) dans l'article (Livi *et al.*, 2010).

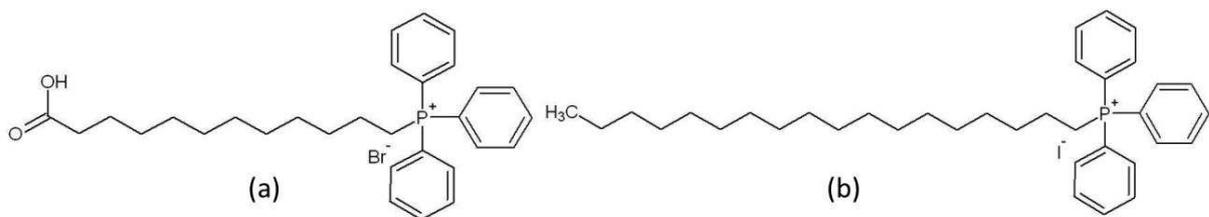


Figure 11: Structure de liquides ioniques bromure 11 carboxy-undécyl triphényl phosphonium (a) et iodure d'octadécyl triphényl phosphonium (b)

4.2 Procédé sol-gel et la caractérisation du réseau de silice

La méthode utilisée pour encapsuler le liquide ionique est de préparer un sol-gel de TEOS: Ethanol: Eau, en présence du liquide ionique, sans l'addition d'un catalyseur (acide ou base) et avec une agitation modérée, détaillés dans l'article (Marins *et al.*, 2013).

Le **Tableau 2** résume les quantités de réactifs utilisés dans la réaction, et montre l'effet du liquide ionique sur le temps de gel, le pH et la densité du produit final. Pour le sol-gel sans LI le pH du milieu était de l'ordre de 8. En revanche, il a diminué de manière significative dans des systèmes contenant LI. Cette caractéristique influe également sur la vitesse du procédé sol-gel. La

gélification s'est produite après 8 jours d'agitation à température ambiante pour le système sans LI. Les systèmes contenant LI avaient une diminution importante du temps de gélification, en particulier celle qui contient le LI1, probablement en raison de la présence d'un groupe carboxyle dans sa structure, ce qui peut également catalyser la première étape de l'hydrolyse.

Tableau 2: Les quantités de réactifs utilisés dans le procédé sol-gel et des facteurs liés au processus sol-gel.

Réactifs			Temps de gélification (jour)	pH	Densité (g/cm ³)
TEOS (g)	LI1 (g)	LI2 (g)			
18,8	-	-	8	8	1,42
18,8	-	1	4	4	2,61
18,8	1	-	1	4	2,61

La **Figure 12** montre les spectres infrarouges de la silice pure, silice/LI1 et silice/LI2. Les bandes larges sont centrées à 3470 cm⁻¹ pour la silice et en 3440 cm⁻¹ pour les silices/LI. Elles sont liées à la vibration d'étirement des groupes -OH dérivé de la partie des silanols (Si-OH) et les vibrations d'étirement de -OH liés à l'eau. La présence de liquides ioniques dans la silice peut être confirmée par la présence de bandes à 2931 et 2853 cm⁻¹ qui sont associées à la liaison de CH₂ et CH₃. Pour la silice/LI1, on a également observé une petite bande à 1724 cm⁻¹ correspondant à la liaison C=O de groupes carboxyles présents dans le LI1. La vibration d'étirement de bandes Si-O-Si donne lieu à une large et intense absorption à 1210 et 1076 cm⁻¹ (Sambandam e Ramani, 2007). La bande intense à 942 cm⁻¹ est associée à la vibration des liaisons Si-OH, et les bandes à 800 et 460 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à la vibration d'étirement antisymétrique du réseau de siloxane et les vibrations de flexion des liaisons Si-O. Les absorptions à 747 et 724 cm⁻¹ sont liées à la liaison -CH aromatique du benzène monosubstitué, et un pic faible à 690 cm⁻¹ est attribué au phosphono-alcane, ce qui confirme la présence du liquide ionique dans la matrice de silice.

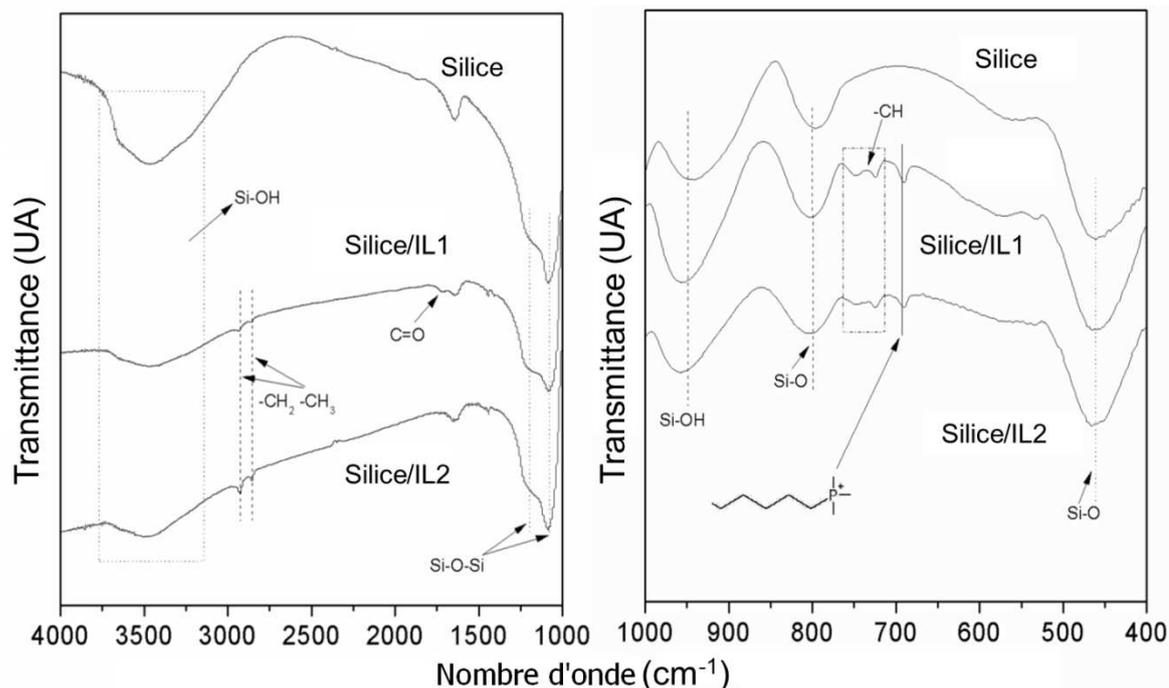


Figure 12: Spectres infrarouges de la silice, silice/LI1 et silice/LI2 en 4000-1000 cm^{-1} (a) et de 1000 à 400 cm^{-1} (b)

Le confinement de LI à l'intérieur du réseau de silice a également été évalué par analyse thermogravimétrique. Les courbes de perte de masse sont montrées sur la **Figure 13**. Tous les échantillons de silice présentent une première étape de décomposition à environ 100° C correspondant à des produits volatils (l'éthanol et l'eau) qui ont été piégés à l'intérieur du réseau de silice. La silice qui a été préparée sans le LI présente une perte de masse d'environ 5 % à la température la plus élevée, qui peut être attribuée à la perte d'eau liée et/ou des groupes hydroxyles, comme il est suggéré dans la littérature (Klingshirn *et al.*, 2005). Entre 200° C et 700° C les échantillons de silice/LI1 et silice/LI2 montrent une perte de masse d'environ 10 et 6%, respectivement, attribuée à la dégradation du LI. La dégradation de 200° à 350° C peut être liée à l'espèce d'IL physiquement adsorbée. Tandis que celle à environ 350 à 700° C peut être attribuée à liaison chimique ou confinement de LI. Cet effet est plus prononcé pour la silice/LI1 grâce à la présence de groupe COOH dans la structure du LI, qui peut interagir avec le groupe Si-O par liaison hydrogène ou même réagir avec les groupes Si-OH, par réaction d'estérification.

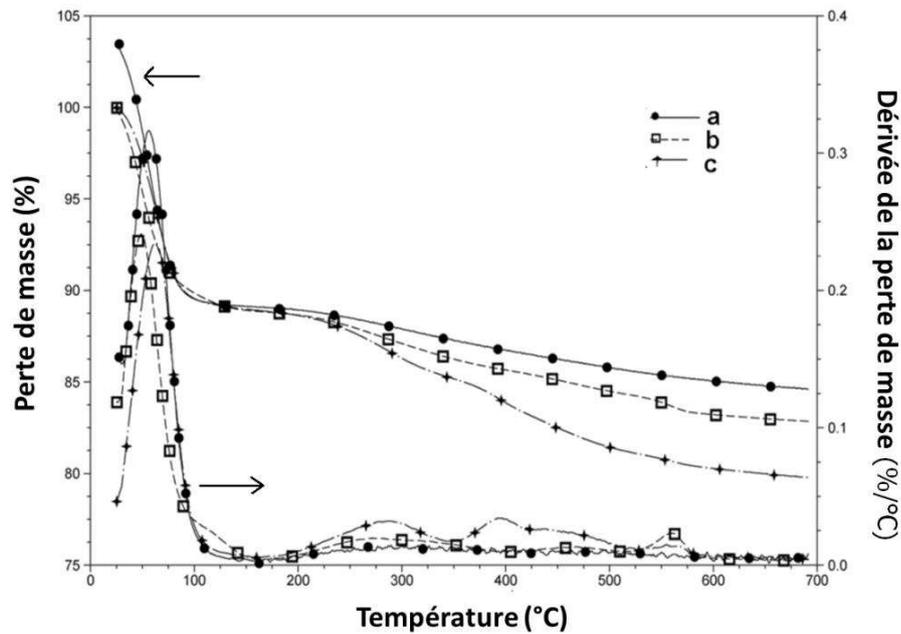


Figure 13: Les courbes de l'analyse thermogravimétrique de la (a) silice, (b) silice/IL2 et (c) silice/IL1

La présence du liquide ionique donne quelques caractéristiques hydrophobes au réseau de silice, en raison de la grande influence de la fraction organique sur la structure du LI. En fait, le réseau de silice pure peut être facilement dispersée dans l'eau, tandis que, ceux que contenant LI ont été dispersés dans l'éthanol. La nature hydrophobe du réseau de silice a été évaluée par détermination de l'énergie libre de la surface des particules, en mesurant l'angle de contact avec l'eau et avec le di-iode-méthane, comme liquides d'essai sur la silice/LI pressé en forme de disques (Owens et Wendt, 1969). L'énergie de surface a été déterminée par la méthode de la goutte et elle est présentée sur le **Tableau 3**.

Tableau 3: Détermination des composantes polaires et de l'énergie de surface dispersive de la silice modifiée avec le liquide ionique à partir des angles de contact avec l'eau et le di-iode-méthane (détermination de la silice pressée)

Echantillon	γ polaire (mN.m^{-1})	γ dispersif (mN.m^{-1})	γ totale (mN.m^{-1})
Silice/IL1	24.6	47.6	72
Silice/IL2	30.1	46.7	77

Il est impossible de mesurer l'énergie libre de la silice pure en raison de sa nature très hydrophile. Les échantillons de silice contenant LI1 et LI2 sont également hydrophiles, mais un peu moins intense. L'énergie libre de la surface totale des deux échantillons était semblable, elle est de l'ordre de 72 et 77 mN.m⁻¹ pour les silices contenant LI1 et LI2 respectivement. Cependant, le liquide ionique avec de longues chaînes alkyles (C₁₈) (silice/LI2), rend cette silice plus hydrophobe. En fait, l'encombrement stérique du liquide ionique phosphonium induit une couverture efficace de la surface hydrophile des nanoparticules de silice. Ainsi, la composante polaire est un peu plus faible (24,6 mN.m⁻¹) pour la silice/LI1 comparativement à 30,1 mN.m⁻¹ pour la silice/LI2. Cette différence est la preuve que les groupes hydroxyle sont bien couverts par les espèces organiques.

La taille moyenne des particules et la distribution des tailles de particules ont été déterminées par diffusion dynamique de lumière (DLS). La silice a montré une taille moyenne de 60±20 nm. Les silice/LI1 et silice/LI2 ont une taille moyenne de 281±80 nm et 367±100 nm, respectivement. Les deux échantillons préparés en présence de LI ont des tailles moyennes plus élevées que la silice pure. Ce comportement indique que le liquide ionique peut modifier la taille des particules ou favoriser la formation des agrégats des particules. (Ueno et al, 2008; Nordstrom, Aguilera et Matic 2012). Ce phénomène est lié à l'agrégation des particules et attribué à la concentration d'ions et à l'écrantage de la force électrostatique.

4.3 Comportement électrorhéologique et les propriétés diélectriques

La **Figure 14a** montre les courbes d'écoulement faite en CSR, pour les fluides ER contenant 10% en masse de particules de silice dispersées dans une huile silicone. En l'absence d'un champ électrique, ces fluides se comportent comme des liquides Newtoniens pour les valeurs de taux de cisaillement supérieures à 10⁻² s⁻¹. Cela indique que la contrainte de cisaillement augmente proportionnellement au taux de cisaillement.

En présence d'un champ électrique, les valeurs de la contrainte de cisaillement augmentent de manière significative, en particulier à faible taux de cisaillement. Nous avons observé qu'il y avait alors un changement de comportement de fluide Newtoniens vers un fluide de Bingham en présence d'un champ électrique. Cette caractéristique a été observée pour tous les échantillons, mais l'effet ER est plus important pour le fluide de silice/LI1. L'augmentation de la contrainte seuil pour le fluide de silice/LI1 était environ 140 fois sous 1kV/mm par rapport à la silice pure. Celle du fluide silice/LI2 était de 12 fois par rapport à la silice pure. Les lignes avec les courbes sur la **Figure 14a** représentent l'ajustement par le modèle de Bingham. Les données expérimentales sont bien décrites par ce modèle. La **Figure 14b** montre l'efficacité du fluide ER défini par viscosité spécifique $(\eta_E - \eta_0)/\eta_0$ (Lengalova *et al.*, 2003), en fonction du taux de cisaillement. Ce graphique permet d'évaluer les performances des différents fluides ER. La plus haute efficacité ER a été obtenue pour le fluide silice/IL1.

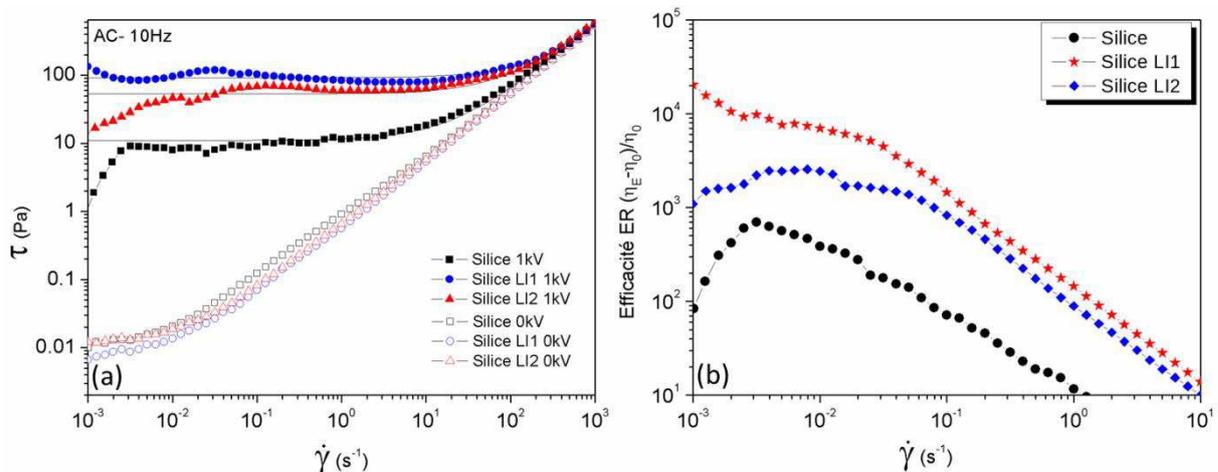


Figure 14: Courbe d'écoulement, contrainte en fonction du taux cisaillement dans le mode CSR pour les fluides de silice pure, silice/LI1 et silice/LI2 à $\phi=10\%$. Les lignes représentent l'ajustement par le modèle de Bingham (a). Efficacité ER en fonction du taux de cisaillement (b)

La permittivité relative ϵ_p de l'échantillon de silice/LI1 est élevée, $\epsilon_p = 1100$ à 10 Hz, elle est comparable à celle des particules de titanate de baryum (BaTiO_3), $\epsilon_p = 1200$ (Lan *et al.*, 2004). Le fluide préparé avec du BaTiO_3 recouvert par l'urée a montré un effet électrorhéologique géant (GER) (Wen *et al.*, 2003). Cependant, cet

effet GER n'a pas été observé dans les fluides silice/LI1, probablement en raison de la forte conductivité de cet échantillon qui a limité le champ électrique appliqué à 1kV/mm. De plus l'effet GER est obtenu avec des nanoparticules alors que nous avons ici des microparticules. Ce fluide a un effet ER classique en comparaison à la littérature.

4.4 Conclusion

Des nouveaux ionogels préparés par le processus sol-gel comportant du TEOS et un LI à base de phosphonium. La présence de liquides ioniques diminue le temps de gélification pour la préparation de réseaux de silice. Le liquide ionique contenant la silice avec des groupes carboxyles (bromure 11-carboxy undecyl triphenyl phosphonium -LI1) a un confinement au sein du réseau de silice, cette caractéristique contribue à une augmentation significative de la permittivité relative et de la conductivité.

La suspension contenant la silice/LI1 présente un bon comportement électrorhéologique sous un champ électrique de 1 kV/mm. La contrainte seuil est comparables à celle observée dans d'autres fluides ER classiques. Cependant, pour obtenir un effet électrorhéologique géant avec la combinaison silice/LI, des études supplémentaires sont nécessaires pour optimiser et avoir une association fiable entre le liquide ionique et la silice.

5. PREPARATION DE FIBRES DE POLYANILINE ET D'HYBRIDE SEMI-CONDUCTEUR À BASE DE SEPIOLITE, POUR LA PREPARATION DE FLUIDES ER

Ce paragraphe comporte deux études : La première est la préparation de polyaniline nano-structurée, en combinant le mode d'agitation et de polymérisation statique. Dans ce but, l'acide phosphorique a été utilisé comme agent de protonation pour plusieurs raisons, à savoir: (i) l'acidité du milieu peut être aisément contrôlée par la sélection de la concentration de l'acide phosphorique, qui est un paramètre très important pour atteindre la morphologie de nanotube et nano-fibres, et (ii) l'acide phosphorique devrait fournir une meilleure stabilité thermique. Nous avons réalisé une étude systématique impliquant l'effet de la concentration de l'acide phosphorique et effet de l'utilisation de l'irradiation ultrasonique, sur la morphologie.

La deuxième étude a pour but le recouvrement des fibres de sépiolite par la polyaniline, afin d'étudier le comportement électrorhéologique entre les deux types de fibres. Pour le développement d'un bon recouvrement de polyaniline sur la surface de la sépiolite, deux méthodes de synthèse ont été utilisées: la première est appelée de polymérisation en masse et la seconde méthode de polymérisation en suspension.

5.1 Synthèse de fibres de polyaniline

L'aniline a été ajoutée à une solution aqueuse contenant différentes quantités de H_3PO_4 (les ratios molaires de l'aniline et de l'acide phosphorique sont montrées dans le **Tableau 4**). La solution résultante a été soumise à l'ultrason. Ensuite, une solution aqueuse d'initiateur a été rapidement ajoutée et le milieu réactionnel a été soumis à un traitement aux ultrasons. La polymérisation a été effectuée à température ambiante, en conditions statiques. Le polymère a été lavé, filtré et redispersé dans une solution basique pour dédoper la polyaniline, et pour une utilisation ultérieure en fluide ER.

Tableau 4: Ratios molaires $[H_3PO_4]/[Ani]$, les pH respectifs des solutions et le rendement des synthèses

Échantion	Ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani]$	pH $[H_3PO_4]/[Ani]$	Rendement (%)
PAniPh.1 ^a	3,6	1,9	60
PAniPh.2 ^a	0,9	3,1	65
PAniPh.3 ^a	0,5	3,6	49
PAniPh.4 ^a	0,1	4,6	46
PAniPh.5 ^b	0,1	4,6	36

^aconditions statiques; ^bagitation magnétique

5.2 Synthèses de PAni/Sépiolite par polymérisation en masse et en suspension

Pour les deux méthodes de polymérisation les quantités de réactifs utilisées dans la réaction sont reportées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5: Quantité de réactifs utilisés pour préparer la polyaniline et son temps de réaction

Échantillon	Sépio. (g)	Ani (g)	H_3PO_4 (g)	APS (g)	Temps de réaction	
					Masse ^(b)	Suspension ^(s)
SP90:10	0,9	0,1	0,14	0,33	72h	*
SP70:30	0,7	0,3	0,42	0,98	24h	24h
SP50:50	0,5	0,5	0,71	1,65	4h	4h

* Après 72h de réaction la solution n'était pas verte.

5.3 Structure et morphologie

5.3.1 Fibres de polyaniline

La morphologie de la polyaniline dépend fortement de l'acidité du milieu réactionnel (Stejskal *et al.*, 2008), le ratio molaire acide/aniline (Zhang, Wei et Wan, 2002) et des conditions d'agitation (Yin *et al.*, 2008; Yin *et al.*, 2009). Le ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ a montré une morphologie fibrillaire, lorsqu'ils sont préparés à l'aide d'ultrasons, **Figures 15a et b**. Les fibres ont un diamètre

moyen d'environ 50 nm observé par microscopie électronique à transmission (TEM), **Figure 15c**.

Quand le même ratio molaire a été préparé sous agitation magnétique, la polyaniline a montré une morphologie arrondie, **Figure 15d**. Ce qui indique que ce genre d'agitation ne favorise pas la formation de structures fibrillaires. Les autres ratios molaires qui ont été préparés dans les mêmes conditions avec agitation d'ultrasons ont montré d'autres types de morphologie.

Li, Huang et Kaner, (2009), ont montré que l'agitation favorise la nucléation hétérogène de polyaniline, résultant en grandes tailles de particules. Il est important de noter que le diamètre des nano-fibres de polyaniline obtenu dans notre étude est plus faible que celui observé par Yin et al. 2008. En résumé, cela indique que la combinaison des conditions modérément acides et statiques est importante pour obtenir des nano-fibres de petit diamètre.

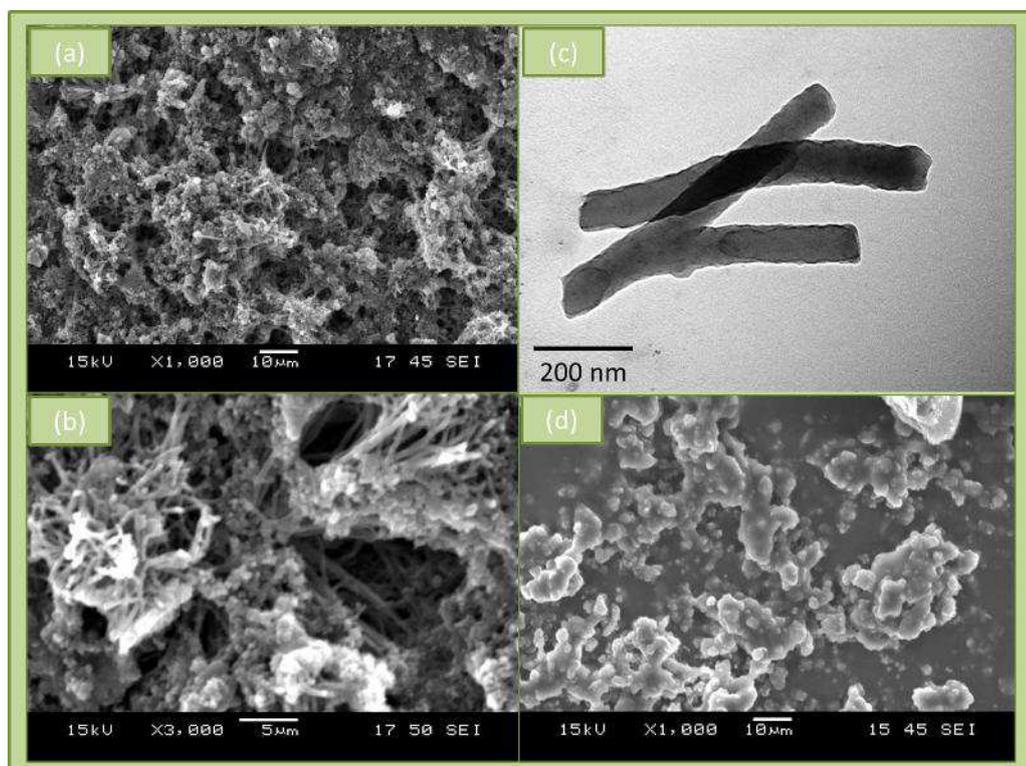


Figure 15: Microscopie électronique à balayage (a et b), à transmission (c) des échantillons des ratio molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] = 0,1$ (PAniPh.4) et préparé sous agitation magnétique (PAniPh.5) (d)

L'effet de la concentration d'acide et les conditions de mélange affecte le degré de cristallinité des échantillons de PANiPh. Ils ont été analysés par diffraction des rayons X, dont les profils sont représentés sur la **Figure 16**. Tous les échantillons présentent deux principaux pics de diffraction à environ 20° et $22-33^\circ$ en 2θ . Ils sont attribués respectivement à la fréquence et la direction parallèle et perpendiculaire à la chaîne de PANi, (Andreatta *et al.*, 1988; Qiu et Wan, 2001).

Cependant, l'échantillon préparé avec PANiPh.4, le plus faible ratio molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}]$ et un pH plus élevé, en conditions statiques, présente des pics à 2θ plus prononcés, ce qui confirme une structure plus ordonnée, et par conséquent, un degré de cristallinité élevé. Cet échantillon a également d'autres pics étroits visibles sur la courbe de diffraction des rayons X, ils sont attribués à différentes organisations des chaînes moléculaires de la polyaniline, ce qui conduit à l'apparition de plusieurs ordres de l'organisation de courte portée. Ces résultats sont en accord avec la morphologie fibrillaire observée par MEB (**Figure 15a et b**) et TEM (**Figure 15 c**).

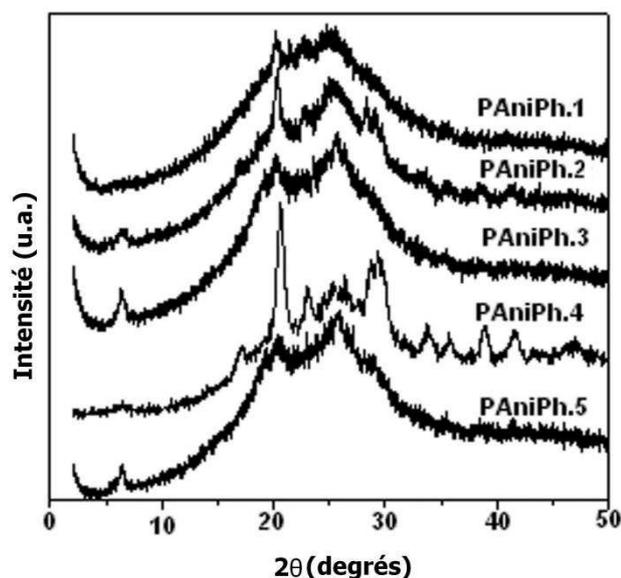


Figure 16: Diffraction des rayons X aux grands angles d'échantillons PANiPh préparés avec des ratios molaires $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] =$ (a) 3,6 (b) 0,9 (c) 0,5 et (d) 0,1 sous conditions statiques et $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] =$ (e) 0,1 sous agitation magnétique

L'effet de la concentration de l'acide sur la conductivité électrique et le degré de cristallinité de la PAniPh sont résumés sur le **Tableau 6**. La PAniPh.1 préparé avec une teneur élevée d'acide présente un rendement plus élevé. Sa conductivité correspond à 0,23 S/cm, et on observe une diminution légère de conductivité lorsque le montant de H_3PO_4 est réduit. Ce comportement est observé jusqu'au ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,5$. En revanche, la réaction effectuée avec des concentrations plus faibles d'acide donnent pour PAniPh une valeur de conductivité significativement plus élevée. Ceci est cohérent avec la morphologie particulière, caractérisée par des structures de type réseau fibrillaires et également avec le degré de cristallinité élevé.

Tableau 6: Conductivité électrique superficielle et rendement de la formation de PAniPh en fonction du ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani]$

Échantillon	Ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani]$	Conductivité ^a (S/cm)	Degré d'cristallinité (%)
PAniPh.1 ^b	3,6	0,23	25
PAniPh.2 ^b	0,9	0,14	27
PAniPh.3 ^b	0,5	0,13	25
PAniPh.4 ^b	0,1	1,53	38
PAniPh.5 ^c	0,1	0,15	26

^a méthode quatre coins en utilisant des échantillons avant le processus de dédopage; ^b conditions statiques; ^c agitation magnétique

L'échantillon préparé avec un ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$, PAniPh.5, sous agitation magnétique, présente une valeur de la conductivité électrique inférieure à celle obtenue en conditions statiques. Cet échantillon montre aussi un degré de cristallinité inférieur à celui de l'échantillon préparé avec le même ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani]$. Ces résultats confirment la grande influence de la morphologie sur la conductivité électrique et le degré de cristallinité de la polyaniline.

5.3.2 Fibres de sépiolite recouvertes par la polyaniline

Les fibres de PAni/sépiolite ont été obtenues par polymérisation d'aniline en présence de la sépiolite. Cette méthode a permis l'interaction à l'interface entre l'aniline et la surface de la sépiolite. Le schéma de principe de la polymérisation de l'aniline est représenté sur la **Figure 17**. Les -OH sur la surface de la sépiolite interagissent avec les monomères d'aniline, par liaison hydrogène, entre -NH₂ de l'aniline et -OH de la sépiolite.

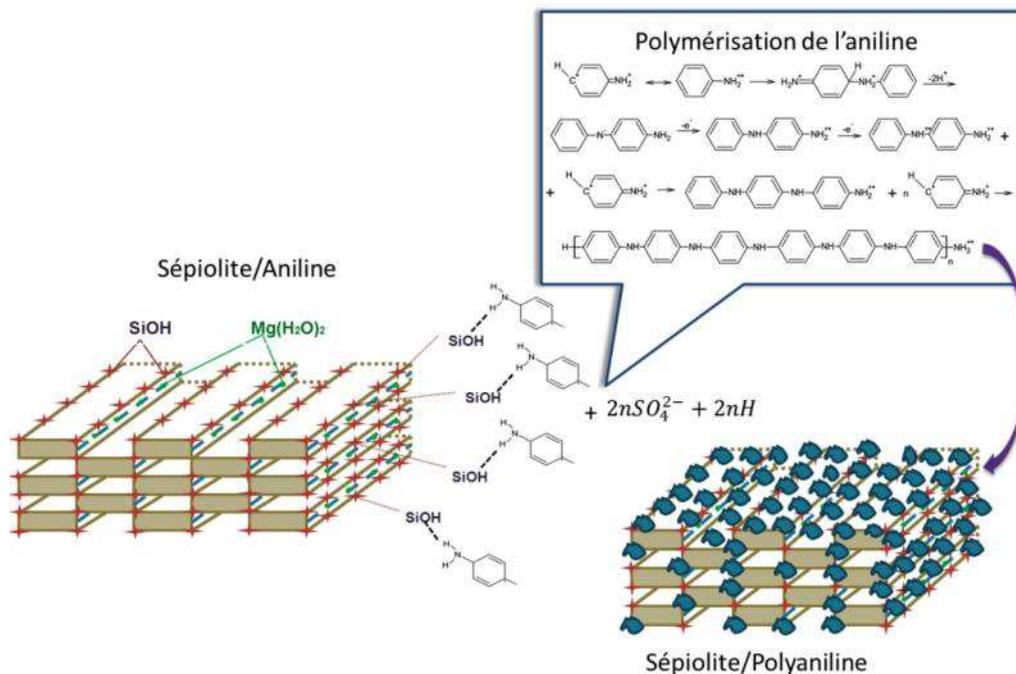


Figure 17: Le schéma de principe de la polymérisation de l'aniline sur la surface de la sépiolite

5.3.2.1 Polymérisation en masse de la PAni/Sépiolite

La **Figure 18** compare les spectres FTIR de la polyaniline/sépiolite faite par polymérisation en masse en utilisant différentes concentrations d'aniline:sépiolite. La bande **a** à 3688 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement du groupement hydroxyle de la structure de Mg-OH. Les bandes les plus intenses, **b** et **c** situés à 3622 et 3555 cm^{-1} sont associés à la présence de l'eau coordonnée v-OH (Ruiz-Hitzky, 2001). Ces bandes ont disparues pour les

échantillons SP70:30b et SP50:50b, ce qui indique que la sépiolite est complètement recouverte par des chaînes de polyaniline.

L'échantillon SP90:10b présente les bandes **b** et **c**, car la quantité de polyaniline n'était pas assez importante pour recouvrir les fibres de sépiolite. Les bandes **d** et **e** à 1576 et 1497 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux noyaux benzéniques et quinoniques, par rapport à la polyaniline. Ces bandes sont très faibles pour l'échantillon SP90:10b indiquant le mauvais recouvrement de la polyaniline. La bande **f** à 1307 cm^{-1} est attribuée à liaison C-N⁺ correspondant aux électrons- π , induite sur la chaîne de la polyaniline par protonation (Wu *et al.*, 1995; Bekri-Abbes, I. et Srasra, E., 2010), ce qui indique que la polyaniline n'est pas pleinement dédopée. La bande **g** à 1209 cm^{-1} est liée à la liaison Si-O-sépiolite. Cette bande est apparente dans l'échantillon SP90:10b, mais moins évidente pour les échantillons SP70:30b et SP50:50b.

Ces résultats sont des indications que la sépiolite n'a pas été complètement recouverte pour l'échantillon SP90:10b où la polymérisation conduit à des oligomères d'aniline. Les échantillons SP70:30b et SP50:50b ont une couverture qui sera examinée plus en détail en utilisant la technique de microscopie TEM.

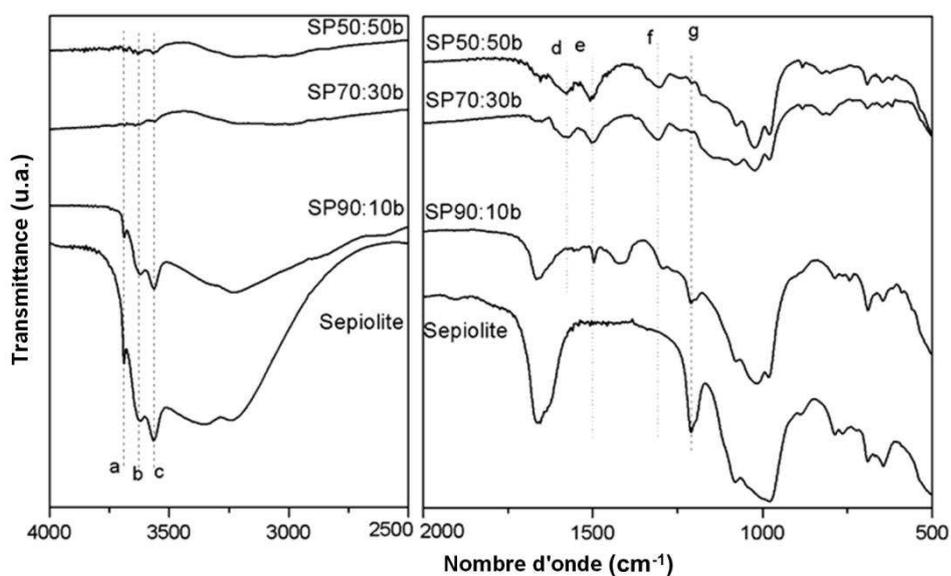


Figure 18: Spectre de FTIR de la sépiolite, SP90:10b, SP70:30b et SP50:50b

Les micrographies électroniques de transmission de la sépiolite pure et de la polyaniline/sépiolite sont illustrées sur la **Figure 19**. L'image de TEM montre les fibres de sépiolite dispersées, ce qui indique que le traitement était efficace pour la désagglomération des fibres; celles-ci ont une section transversale rectangulaire 20x40 nm et une longueur moyenne de 1 μm .

L'échantillon SP90:10b, **Figure 19b**, montre des fibres les unes près des autres, sans être agrégées, mais il n'était pas possible d'observer le recouvrement de polyaniline sur la surface de la sépiolite, comme l'indiquent les résultats de FTIR. Toutefois, les échantillons SP70:30b et SP50:50b ont montré la présence de grands agglomérats constitués de polyaniline et de fibres de sépiolite. Ces images indiquent que le procédé de polymérisation en masse ne convient pas pour obtenir des fibres isolées recouvertes par la polyaniline, et n'est pas intéressant pour la préparation des fluides ER.

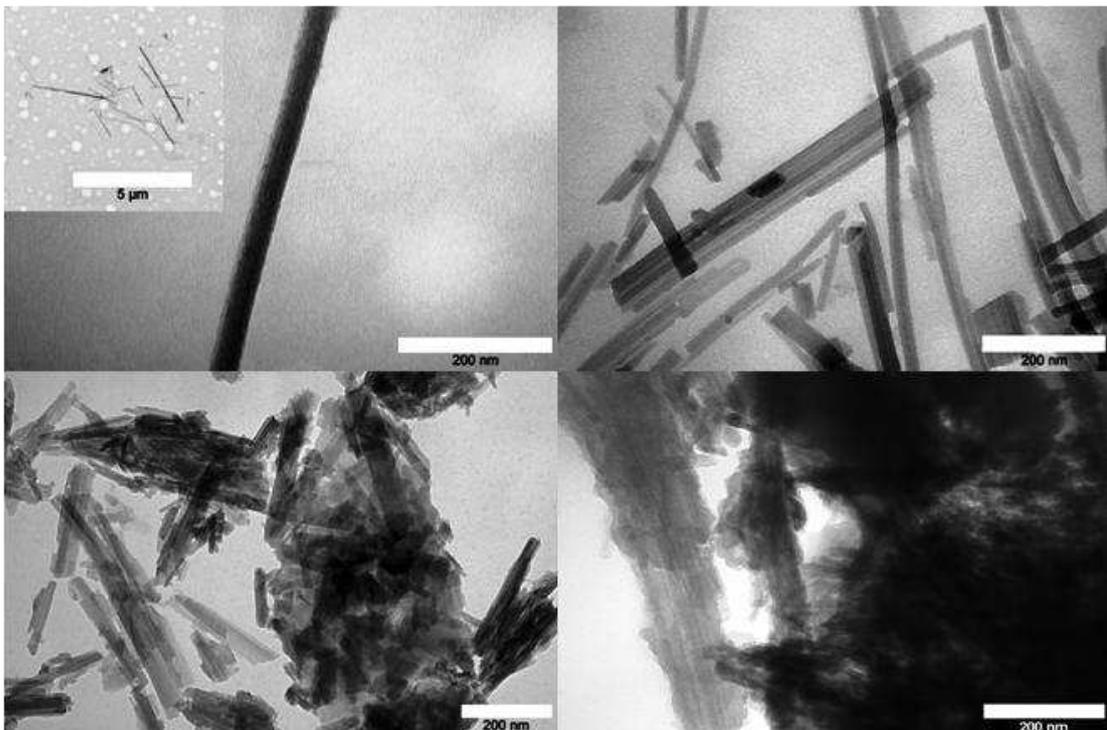


Figure 19: Micrographies de TEM avec une échelle de 200 nm pour les sépiolites
(a); (b); (c) et (d)

5.3.2.2 Polymérisation en suspension de la PANi/Sépiolite

La polymérisation en suspension est utilisée pour améliorer la dispersion de la sépiolite et aider à recouvrir les fibres par la polyaniline. Comme le montre le **Tableau 6**, la quantité de polyaniline dans l'hybride est très faible lors de l'utilisation de 10% d'aniline. Elle ne respecte pas la transformation de la solution de couleur jaune à couleur verte, ce qui est l'indication visuelle de la formation de la polyaniline.

La **Figure 20** montre le spectre de FTIR des hybrides PANi/sépiolite. L'échantillon de SP70:30s montre une bande **a** à 1650 cm^{-1} et une bande **d** à 1000 cm^{-1} . Elles sont typiques de la sépiolite et les bandes **b** et **c** en 1576 et 1497 cm^{-1} sont attribuées respectivement, à des *noyaux* de quinoïdes et benzonoïde, qui sont typiques de la polyaniline. La présence de bandes caractéristiques de la sépiolite indique que la fibre n'a pas été complètement recouverte par la polyaniline. Pour l'échantillon SP50:50s, les bandes de sépiolite ne sont pas si évidentes indiquant que la couche de polyaniline était plus efficace que pour l'échantillon SP70:30s.

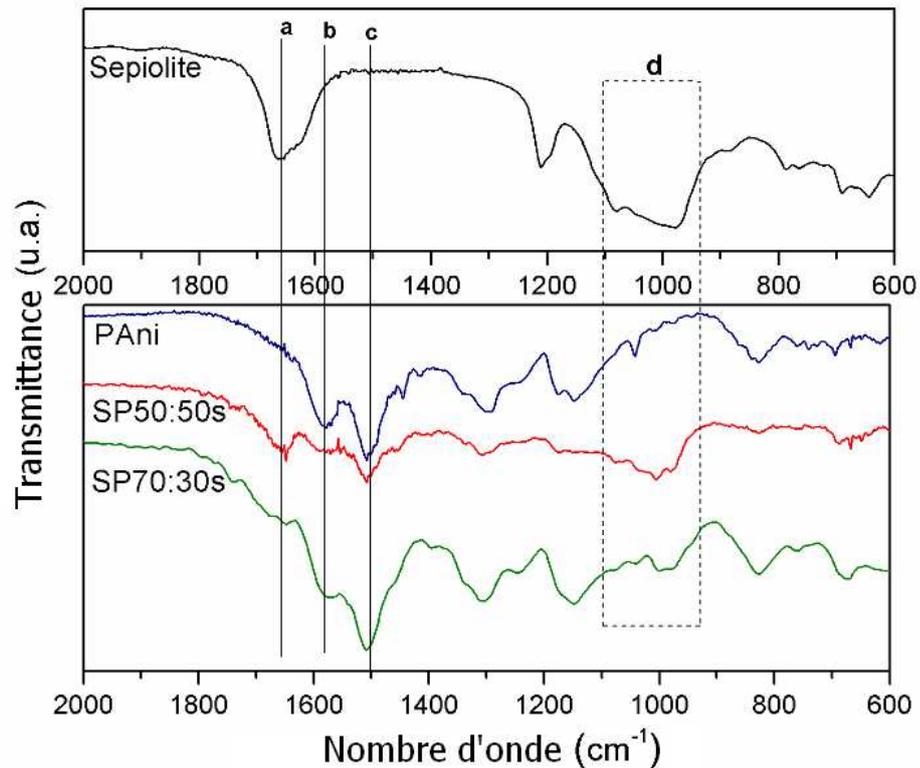


Figure 20: Spectre de FTIR de la sépiolite, PANi, SP70:30s et SP50:50s préparés par la polymérisation en suspension

Les images montrées sur la **Figure 21** corroborent avec les résultats de FTIR. On constate sur la micrographie la présence de plusieurs nanoparticules de polyaniline adhérentes à la surface de la sépiolite, sur toute la surface de la fibre. La quantité de polyaniline dans cet hybride a été estimée par analyse TGA, et correspond à 14 et 46% en masse de polyaniline pour les échantillons SP70:30s et SP50:50s, respectivement.

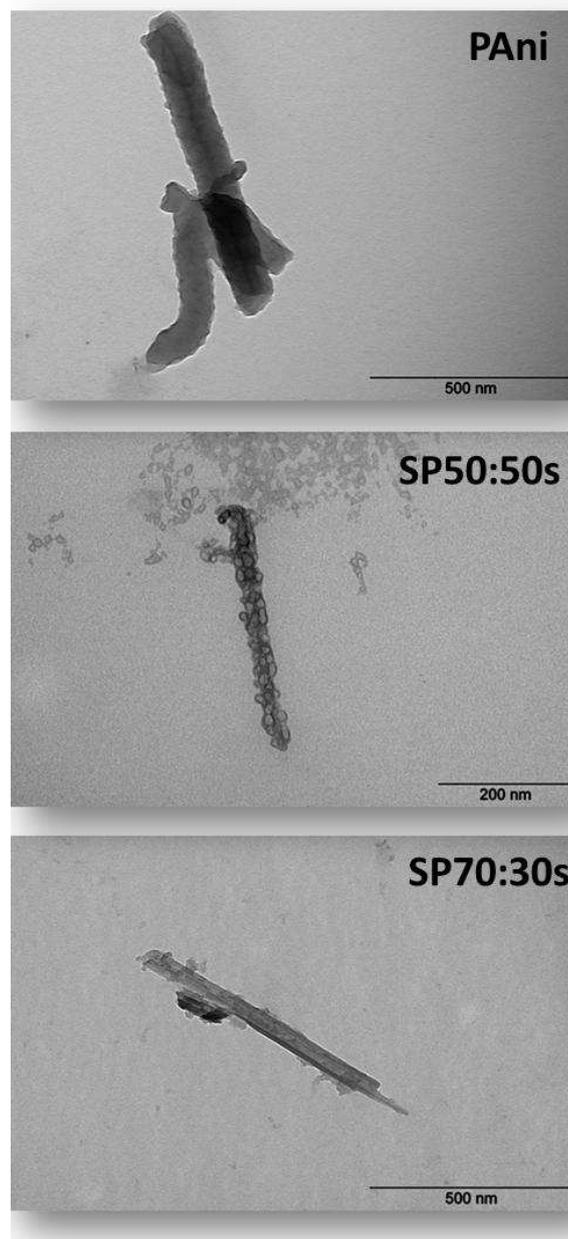


Figure 21: Micrographies TEM de PANi, SP50:50s et SP70:30s

5.4 Propriétés électrorhéologiques

Des essais préliminaires ont été effectués afin de déterminer les paramètres électrorhéologiques appropriés pour l'utilisation de fibres de sépiolite recouvertes de polyaniline. Pour mesurer les propriétés ER, un champ électrique (0,5 kV/mm) a été appliquée à diverses fréquences (f) 10 Hz, 5 kHz et 15 kHz, et la densité de courant a été mesurée dans chaque cas.

En examinant les résultats présentés sur le **Tableau 7**, on voit qu'à fréquences élevées la densité de courant (j) était élevée et la contrainte seuil (τ_y) petite. Pour cette raison, toutes les mesures ont été effectuées à 10 Hz, qui correspond au maximum de τ_y et à une densité de courant plus faible. Le champ électrique a été appliqué dans l'intervalle 0-2 kV/mm. Seul l'échantillon SP50:50s a été étudié en détail et les fibres de polyaniline ont été utilisées à titre de comparaison. Comme le montre le **Tableau 7**, l'échantillon SP70:30s a donné une valeur de τ_y , trois fois plus faible que l'échantillon SP50:50s et ne sera pas discuté par la suite.

Tableau 7: Contrainte seuil (τ_y) sous différentes fréquences (f) à 0,5 kV/mm (AC)

Échantillon	τ_y (Pa)	$j(\mu\text{A}/\text{mm}^2)$	τ_y (Pa)	$j(\mu\text{A}/\text{mm}^2)$	τ_y (Pa)	$j(\mu\text{A}/\text{mm}^2)$
	10 Hz		5 kHz		15 kHz	
PAni	36	$9,9 \times 10^{-3}$	15	0,17	10	0,19
SP70:30s	67	$6,5 \times 10^{-3}$	28	0,13	14	0,17
SP50:50s	192	$4,7 \times 10^{-3}$	82	0,05	30	0,16

La **Figure 22** compare la dépendance de la contrainte seuil en fonction du champ électrique appliqué, en échelle logarithmique. La réponse électrorhéologique des fluides contenant du SP50:50s et des fibres de polyaniline pure augmente fortement avec l'augmentation de champ électrique, sur faible taux de cisaillement. La corrélation de la contrainte seuil avec l'intensité du champ électrique (E) peut être représentée par une loi de puissance, **l'équation (4)**:

$$\tau_y \propto E^\alpha \quad (4)$$

Les deux échantillons « SP50:50s et fibres de PAni pures » ont une morphologie similaire et la même fraction volumique. Le changement de la pente ne peut pas être directement lié à la variation de morphologie. Cependant, des pentes différentes ont été obtenues : $\alpha = 1,52$ pour les fibres de PAni correspondant au modèle de conduction (Wu et Conrad, 1997; Liu *et al.*, 2012). Pour la SP50:50s $\alpha = 1,24$ peut être lié à une conductivité non linéaire qui tend à limiter le champ

électrique entre les deux fibres, affaiblissant la dépendance de la contrainte au champ électrique; dans ce cas, α peut varier entre 1,1 et 1,4 (Jones, 1995).

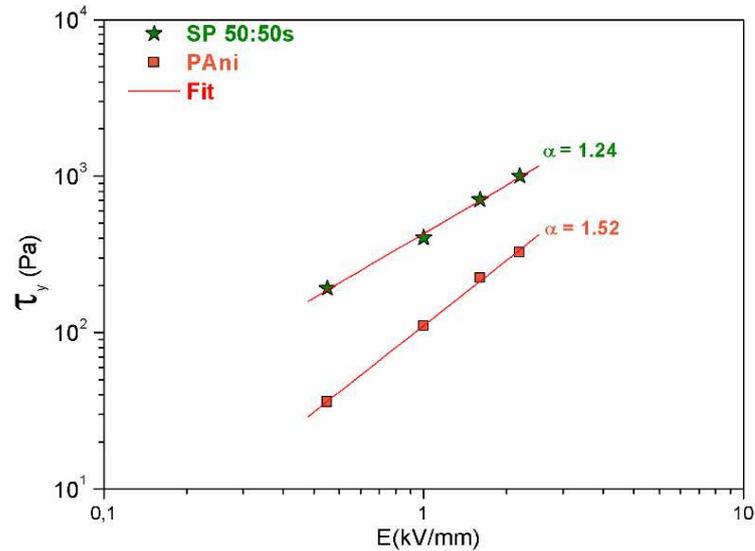


Figure 22: Contrainte seuil en fonction du champ électrique pour les fluides SP50:50s et PAni fraction volumique $\phi=10\%$

Le nombre de Mason (Mn) est défini comme le rapport entre les forces de cisaillement et la force dipolaire électrique entre deux particules (Marshall, Zukoski e Goodwin, 1989). Dans ce travail nous avons considérés un modèle d'interaction entre fibres, comme le montre la **Figure 23**. Par conséquent, l'équation pour le nombre de Mason, qui correspond habituellement à une interaction entre sphères, a été modifiée et a la forme suivante, **l'équation (5)**:

$$Mn = \frac{F_S}{F_E} = \frac{256}{9} \frac{\eta_f \dot{\gamma}}{\varepsilon_0 \varepsilon_f \beta^2 E^2} \left(\frac{L}{d} \right)^2 \quad (5)$$

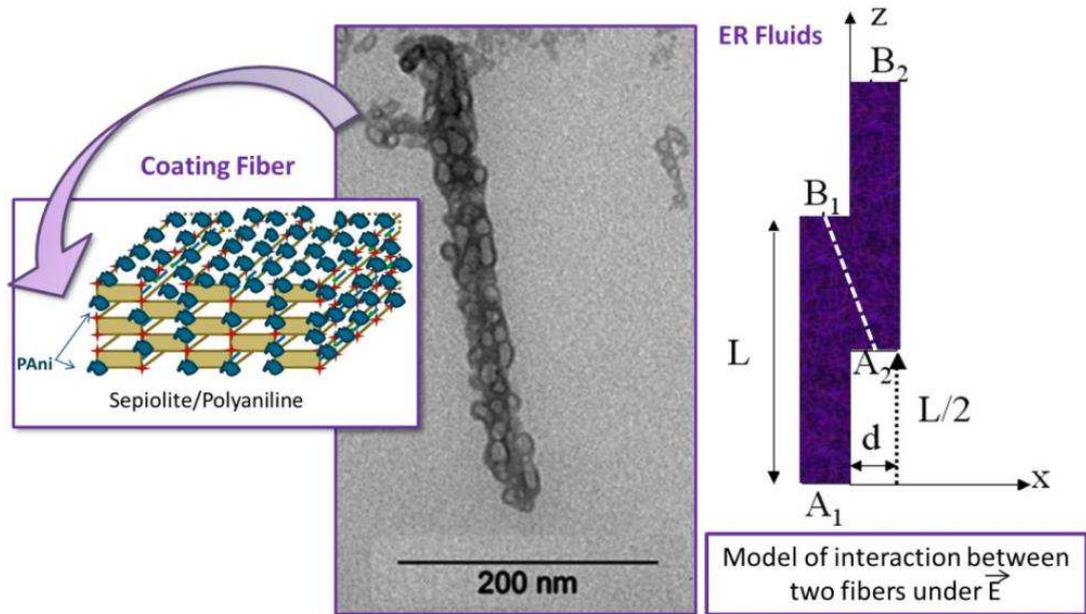


Figure 23: Modèle d'interaction entre deux fibres

Nous avons trouvé que l'exposant de la dépendance du champ électrique était $\alpha = 1,24$, pour l'échantillon SP50:50s. Pour cette raison l'exposant du champ électrique du nombre de Mason, doit être modifié, de E^2 à $E^{1,24}$. La **Figure 24** représente la viscosité relative (η/η_f) en fonction du nombre de Mason pour le fluide SP50:50s pour différents champs électriques. La forme de la courbe est similaire à celle obtenue avec les fluides ER avec des particules sphériques (Parthasarathy e Klingenberg, 1996): Il y a une partie à peu près linéaire entre $Mn = 10^{-3}$ et 1 et une partie non-linéaire pour $Mn > 1$ qui correspond au régime où la force de cisaillement domine sur la force dipolaire électrique.

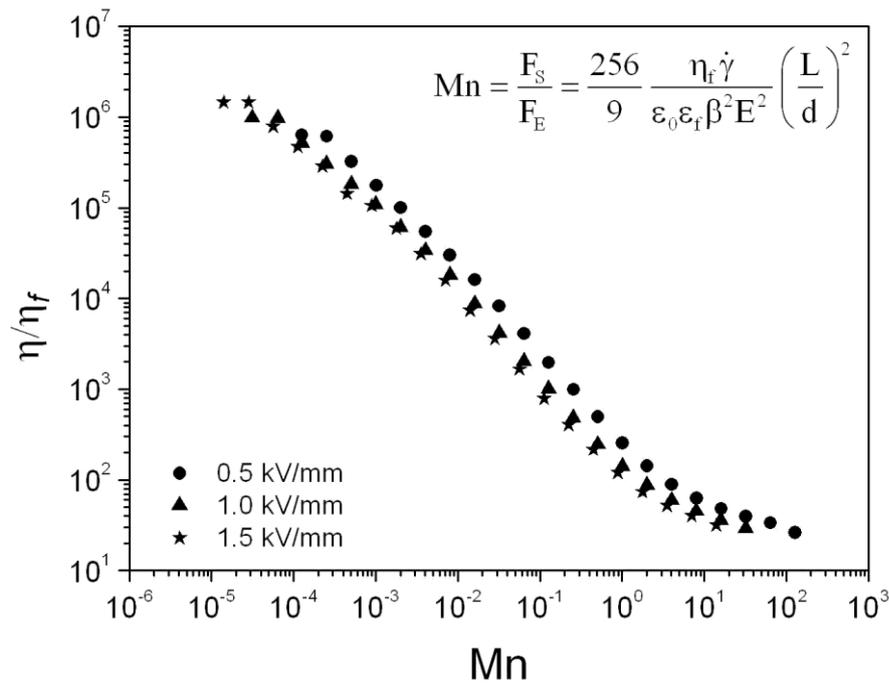


Figure 24: Viscosité relative en fonction du nombre de Mason pour le fluide SP50:50s

Les mesures de viscoélasticité ont été effectuées par balayage de la fréquence angulaire ω , de la déformation sinusoidale appliquée à l'échantillon, sous le champ électrique d'intensité 2kV/mm. Pour ce même champ électrique, le module de conservation (G') du fluide SP50:50s est supérieur d'un ordre de grandeur à celui du fluide PANi pure. Nous notons que pour ω faible il existe une petite réduction de G' et un maximum de module de perte (G'') pour les deux fluides, **Figure 25**. Ce phénomène est probablement lié au temps de relaxation structurale des colonnes de fibres. On observe une petite augmentation de G' et G'' avec ω pour le fluide SP50:50s tandis qu'ils restent constant pour l'échantillon de PANi pure. Avec l'élévation d'intensité du champ électrique les valeurs du module de conservation et de perte augmentent fortement.

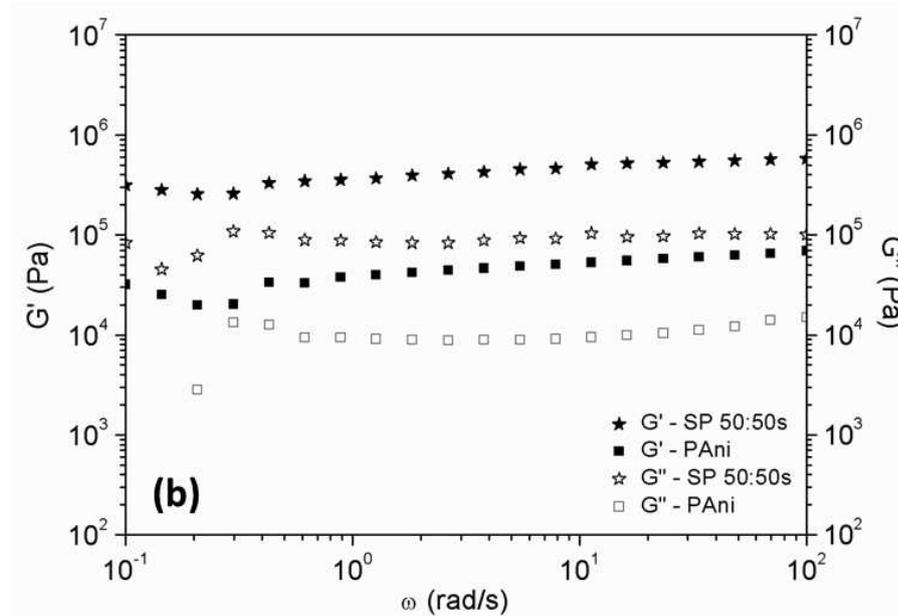


Figure 25 : Module de conservation (G') et module de perte (G'') en fonction de la fréquence angulaire pour le fluide SP50:50s

Les valeurs de G' en fonction du champ électrique sont données dans le **Tableau 8**, ainsi que l'exposant de la loi de puissance en fonction du champ. A noter que l'exposant de G' pour le fluide SP50:50s était approximativement le même que celui de la contrainte seuil en fonction du champ électrique (1,24 (τ_y) par rapport à 1,28(G')), mais elles sont différentes pour le fluide de PAni pure (1,52 (τ_y) par rapport à 1,32(G')).

Tableau 8: Module de conservation (G') pour différentes champs électriques

Champ électrique	PAni	SP50:50s
E (kV/mm)	G' (kPa)	
0	0,01	0,08
0.5	9	117
1.0	23	202
1.5	37	352
2.0	56	536
Pente*	1.32	1.28

* La pente est obtenu à partir de la courbe de G' en fonction du champ électrique appliqué, en échelle logarithmique.

5.5 Conclusion

Une structure fibrillaire a été obtenue avec succès en utilisant le ratio molaire $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$. Ce rapport correspond à une valeur de pH de 4,6 pendant le processus de synthèse, sous conditions statiques. Cette procédure simple et peu coûteuse a été employée à la préparation de PANi/sépiolite.

Cette étude présente deux méthodes différentes pour préparer la sépiolite recouverte de polyaniline: (i) polymérisation en masse et (ii) polymérisation en suspension. La première méthode est efficace pour obtenir un bon recouvrement de la polyaniline dans toutes les concentrations d'aniline:sépiolite, mais conduit à la formation d'agrégats de sépiolite qui sont intégrés dans la polyaniline. En revanche, la polymérisation en suspension de l'aniline en présence de sépiolite a donné de bons hybrides de nanoparticules de polyaniline bien adhérentes à la surface de la sépiolite, comme indiqué par FTIR et TEM.

La meilleure réponse a été obtenue avec le fluide SP50:50s, qui contenait 46% en masse de polyaniline. En effet, ce fluide a montré un meilleur effet ER que celui du fluide de fibres de PANi pure, avec un module de conservation, $G' = 536$ kPa, pour le fluide SP50:50s et seulement 56 kPa pour un fluide de fibres de polyaniline pure, sous 2 kV/mm. Nous notons également qu'une forme anisotrope (aiguille ou feuilles) augmente considérablement la force de contrainte seuil par rapport à la forme sphérique.

REFERENCES

ANDREATTA, A. et al. ELECTRICALLY-CONDUCTIVE FIBERS OF POLYANILINE SPUN FROM SOLUTIONS IN CONCENTRATED SULFURIC-ACID. **Synthetic Metals**, v. 26, n. 4, p. 383-389, Nov 30 1988. ISSN 0379-6779. Available at: < <Go to ISI>://WOS:A1988R598700008 >.

BEAUCAGE, G. Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, p. 717-728, Dec 1 1995. ISSN 0021-8898. Available at: < <Go to ISI>://WOS:A1995TP80300007 >.

BEAUCAGE, G. et al. MULTIPLE SIZE SCALE STRUCTURES IN SILICA-SILOXANE COMPOSITES STUDIED BY SMALL-ANGLE SCATTERING. **Hybrid Organic-Inorganic Composites**, v. 585, p. 97-111, 1995 1995. ISSN 0097-6156. Available at: < <Go to ISI>://WOS:A1995BD31A00009 >.

BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Characterization and AC conductivity of polyaniline-montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction. **Reactive & Functional Polymers**, v. 70, n. 1, p. 11-18, 2010. ISSN 1381-5148. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000274703200002 >.

BRINKER, J. C.; SCHERER, G. **Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1989.

CHO, M. S. et al. Electrorheological characterization of zeolite suspensions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 3, p. 233-239, Dec 1 1999. ISSN 1387-1811. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000083989500001 >.

FU, B. X. et al. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanostructured molecules. **High Performance Polymers**, v. 12, n. 4, p. 565-571, Dec 2000. ISSN 0954-0083. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000166125300012 >.

JONES, T. B. **Electromechanics of Particles**. New York: Cambridge University Press, 1995.

KIM, J. W. et al. Intercalated polypyrrole/Na⁺-montmorillonite nanocomposite via an inverted emulsion pathway method. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 289-293, Jan 2003. ISSN 0032-3861. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000179905000029 >.

KIM, S. G. et al. Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzenesulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect. **Polymer**, v. 48, p. 6622-6631, 2007. ISSN 0032-3861. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000250899600017 >.

KLINGSHIRN, M. A. et al. Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol-gel materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 48, p. 5174-5180, 2005. ISSN 0959-9428. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000233775500012 >.

LAN, Y. C. et al. Experimental investigation of the frequency dependence of the electrorheological effect. **Physical Review E**, v. 70, n. 2, Aug 2004. ISSN 1539-3755. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000223784400028 >.

LENGALOVA, A. et al. Influence of particle concentration on the electrorheological efficiency of polyaniline suspensions. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 4, p. 641-645, 2003. ISSN 0014-3057. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000181385300002 >.

LIU, Y. D.; KIM, J. E.; CHOI, H. J. Core-Shell Structured Monodisperse Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(Styrenesulfonic Acid) Coated Polystyrene Microspheres and Their Electrorheological Response. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 12, p. 881-886, Jun 16 2011. ISSN 1022-1336. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000292477000004 >.

_____. Conducting Material-incorporated Electrorheological Fluids: Core-shell Structured Spheres. **Australian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 9, 2012 2012. ISSN 0004-9425. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000309186900002 >.

LIVI, S. et al. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 424-433, Sep 1 2010. ISSN 0021-9797. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000279966700054 >.

MARINS, J. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. New electrorheological fluid obtained from mercaptosilsesquioxane-modified silicate suspensions. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 33, n. 1, p. 133-139, Jan 1 2013. ISSN 0928-4931. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000313155500020 >.

MARINS, J. A. et al. Electrorheological and dielectric behavior of new ionic liquid/silica systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p. 64-70, Sep 1 2013. ISSN 0021-9797. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000321598400010 >.

MARSHALL, L.; ZUKOSKI, C. F.; GOODWIN, J. W. EFFECTS OF ELECTRIC-FIELDS ON THE RHEOLOGY OF NON-AQUEOUS CONCENTRATED SUSPENSIONS. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 85, Sep 1989. ISSN 0300-9599. Available at: < <Go to ISI>://WOS:A1989AR42300013 >.

MCINTYRE, E. C.; OH, H. J.; GREEN, P. F. Electrorheological Phenomena in Polyhedral Silsesquioxane Cage Structure/PDMS Systems. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 965-968, 2010. ISSN 1944-8244. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000277042000006 >.

MACOSCO, C. **Rheology - Principles, measurements and applications**. New York: WILEY-VCH Publishers 1994.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. ESTIMATION OF SURFACE FREE ENERGY OF POLYMERS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741-&, 1969 1969. ISSN 0021-8995. Available at: < <Go to ISI>://WOS:A1969E436200015 >.

PARTHASARATHY, M.; KLINGENBERG, D. J. Electrorheology: Mechanisms and models. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 17, n. 2, p. 57-103, 1996. ISSN 0927-796X. Available at: <<Go to ISI>://WOS:A1996VL87300001 >.

QIU, H. J.; WAN, M. X. Synthesis, characterization, and electrical properties of nanostructural polyaniline doped with novel sulfonic acids (4-{n- 4-(4-nitrophenylazo)phenoxy alkyl}aminobenzene sulfonic acid). **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 39, n. 20, p. 3485-3497, Oct 15 2001. ISSN 0887-624X. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000171355400002 >.

RUIZ-HITZKY, E. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 1, 2001 2001. ISSN 0959-9428. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000166212400012 >.

SAMBANDAM, S.; RAMANI, V. SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 2, p. 259-267, 2007. ISSN 0378-7753. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000247685900004 >.

SANCHEZ, C.; RIBOT, F. DESIGN OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS SYNTHESIZED VIA SOL-GEL CHEMISTRY. **New Journal of Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1007-1047, 1994. ISSN 1144-0546. Available at: <<Go to ISI>://WOS:A1994PR09200004 >.

SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels - Previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, Apr 26 2002a. ISSN 0924-2031. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000175852000009 >.

_____. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 251-262, Apr 26 2002b. ISSN 0924-2031. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000175852000005 >.

SCHAEFER, D. W.; KEEFER, K. D. FRACTAL GEOMETRY OF SILICA CONDENSATION POLYMERS. **Physical Review Letters**, v. 53, n. 14, p. 1383-1386, 1984 1984. ISSN 0031-9007. Available at: <<Go to ISI>://WOS:A1984TK96900022 >.

SEE, H. Towards an understanding of the rheological response and microstructure of electro-rheological fluids and concentrated particulate suspensions. **Journal of the Society of Rheology Japan**, v. 30, n. 5, p. 259-268, 2002. ISSN 0387-1533. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000179919700006 >.

SEE, H.; KAWAI, A.; IKAZAKI, F. Differences in the electrorheological response of a particle suspension under direct current and alternating current electric fields. **Colloid and Polymer Science**, v. 280, n. 1, p. 24-29, Jan 2002. ISSN 0303-402X. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000173550000004 >.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectroscopic identification of organic compounds**. 5th. New Jersey, U.S.A.: John Wiley & Sons Inc, 1991.

STEJSKAL, J. et al. Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres. **Macromolecules**, v. 41, n. 10, p. 3530-3536, May 27 2008. ISSN 0024-9297. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000256058000022 >.

TILKI, T. et al. Investigation of electrorheological properties of biodegradable modified cellulose/corn oil suspensions. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 5, p. 672-679, 2010. ISSN 0008-6215. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000276471600014 >.

WADDON, A. J.; COUGHLIN, E. B. Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials: A study by x-ray diffraction and electron microscopy. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 24, p. 4555-4561, Dec 2 2003. ISSN 0897-4756. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000186886600005 >.

WEN, W. J. et al. The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles. **Nature Materials**, v. 2, n. 11, p. 727-730, Nov 2003. ISSN 1476-1122. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000186273500016 >.

WU, C. G. et al. REACTION OF ANILINE WITH FEOCL - FORMATION AND ORDERING OF CONDUCTING POLYANILINE IN A CRYSTALLINE LAYERED HOST. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 36, p. 9229-9242, Sep 13 1995. ISSN 0002-7863. Available at: <<Go to ISI>://WOS:A1995RU81800015 >.

WU, C. W.; CONRAD, H. Dielectric and conduction effects in non-Ohmic electrorheological fluids. **Physical Review E**, v. 56, n. 5, Nov 1997. ISSN 1063-651X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1997YH16800025 >.

XIANG, L.; ZHAO, X.; YIN, J. Micro/nano-structured montmorillonite/titania particles with high electrorheological activity. **Rheologica Acta**, v. 50, n. 1, p. 87-95, Jan 2011. ISSN 0035-4511. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000286391400008 >.

YIN, J. et al. Enhanced electrorheology of suspensions containing sea-urchin-like hierarchical Cr-doped titania particles. **Soft Matter**, v. 5, n. 23, p. 4687-4697, 2009 2009. ISSN 1744-683X. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000271907900012 >.

YIN, J. B. et al. Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline. **Polymer**, v. 49, n. 20, p. 4413-4419, 2008. ISSN 0032-3861. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000259715100013 >.

ZHANG, Z. M.; WEI, Z. X.; WAN, M. X. Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. **Macromolecules**, v. 35, n. 15, p. 5937-5942, Jul 16 2002. ISSN 0024-9297. Available at: <<Go to ISI>://WOS:000176814600034 >.

Capítulo II: Estado da arte

1. INTRODUÇÃO

Os fluidos eletorreológicos (ER) são suspensões coloidais. A fase líquida consiste de um fluido não-condutor e a fase sólida de partículas semi-condutoras, dielétricas ou polarizáveis. Estas partículas são capazes de adquirir um dipolo induzido quando submetidas à um campo elétrico forte. E elas atraem umas as outras alinhado-se e formando estruturas em cadeias na direção do campo elétrico externo aplicado. Esta organização das partículas converte o líquido em um quase-sólido.

Os fluidos ER apresentam uma rápida e reversível mudança nas suas propriedades reológicas na presença de um campo elétrico. Eles enquadram-se no grupo de materiais inteligentes, mais especificamente no grupo dos *smart fluids* (fluidos inteligentes), os quais têm suas propriedades controladas, em uma certa extensão, por estímulos externos.

Como as partículas presentes nos fluidos ER podem ser de diferentes naturezas, a magnitude das propriedades não é só definida pela intensidade do campo elétrico. As propriedades também são regidas pela particularidade dos materiais que compõem as partículas, considerando a definição de fluidos ER heterogêneos. O efeito ER é controlado pela fração volumétrica, tamanho e forma da partícula, condutividade elétrica e constante dielétrica da partícula e do fluido. Por estas características, o uso de materiais híbridos tem sido aplicado como uma alternativa para melhorar o desempenho dos fluidos ER.

A combinação de materiais orgânicos e inorgânicos permite obter propriedades aprimoradas em relação aos materiais individuais, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Entretanto, diferentemente dos compósitos orgânico-inorgânicos usuais, há nos híbridos uma interpenetração numa escala nanométrica entre as duas fases. O fato destes materiais serem homogêneos até a

escala nanométrica propiciam-lhes propriedades inéditas impossíveis de se obter com os compósitos clássicos.

Como as propriedades desses materiais não são descritas pela soma das contribuições individuais de cada fase, visto que a interface tem um papel preponderante. Eles são ordenados a partir da natureza da interface orgânico-inorgânica. Segundo Brinker e Scherer, (1989) e Sanchez e Ribot, (1994), materiais híbridos podem ser classificados em: classe I - onde as duas fases são interligadas por ligações fracas (pontes de hidrogênio, Van der Waals, etc) e classe II - onde há formação de ligações primárias (covalentes ou iônicas) entre as fases inorgânicas e orgânicas.

Uma área particularmente interessante consiste no desenvolvimento de híbridos contendo ORMOSIL (*organically modified silanes*). Este tipo de material até a presente Tese não haviam sido relatado em aplicações eletrorreológicas, o qual é baseado em sílica modificada com mercaptosilsesquioxane. Este material foi preparado a partir do método sol-gel envolvendo a hidrólise e co-condensação do 3-mercaptopropil trimetoxi silano (MPTMS) e tetraetil-orto-silicato (TEOS). Este tipo de híbrido enquadra-se na classe II onde suas fases são interligadas por ligações covalentes. O uso do mercapto torna-se um atrativo devido a sua boa polarizabilidade conferindo à partícula de sílica uma alta polaridade.

Outro sistema de híbrido a ser apresentado trata-se do sistema líquido iônico (IL) encapsulado por sílica obtido a partir da reação de hidrólise e condensação do TEOS na presença de IL, o qual ajusta-se na classe II de híbridos, entretanto apresenta ligações iônicas. Certos líquidos iônicos são bem atraentes para o uso em fluidos ER devido a sua característica polar e iônica.

A última classe de híbridos a ser exposta é a base de polímero condutor, o qual apresenta aplicações tecnológicas promissoras. Entre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) foi selecionada para a fabricação dos híbridos, devido a facilidade de preparo, ao seu baixo custo de produção em relação aos outros

polímeros condutores e à capacidade de dopagem diferenciada. A dopagem ou protonação da PANi permite ajustar a condutividade em níveis desejados, os quais podem variar desde a semicondução até condutividade de metais. O ajuste da condutividade permite sua aplicação em fluidos eletrorreológicos. Entretanto a polianilina sozinha não apresenta tensão limite de escoamento muito elevada, sendo mais interessante usar uma fase inorgânica, mas especificamente a argila do tipo sepiolita, a qual foi escolhida devido sua alta razão de aspecto, este sistema PANi/argila proporciona a fabricação de um híbrido da classe I.

O propósito deste trabalho é investigar as estruturas e propriedades de três híbridos orgânicos/inorgânicos, os quais apresentam natureza dielétrica diferente. Estudar o comportamento reológico destes materiais suspensos em um fluido dielétrico na presença de um campo elétrico externo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar híbridos para aplicação em fluidos eletrorreológicos e a avaliar suas propriedades reológicas e estruturais. Em seguida fazer um estudo detalhado sobre os fluidos à base de; ormosil funcionalizado com grupamentos mercaptans, sílica modificada com diferentes líquidos iônicos e fibras de polianilina e sepiolita recoberta por polianilina, todos dispersas em óleo dielétrico.

2.2 Objetivos específicos

- Obter um híbrido à base de sílica funcionalizada *in situ* com um silano do tipo MPTMS, através do método sol-gel. Avaliar sua estrutura e morfologia por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (NMR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espalhamento de raios-X à baixos (SAXS) e altos ângulos (DRX). Este híbrido será utilizado na fabricação de fluidos eletrorreológicos em diferentes concentrações num sistema de fluidos diluídos.
- Encapsular dois diferentes líquidos iônicos em sílica amorfa através do método sol-gel. Avaliar sua estrutura e morfologia por espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear e microscopia eletrônica de varredura e espalhamento de raios-X à altos ângulos. Estes híbridos são utilizados na fabricação de fluidos eletrorreológicos nas mesmas concentrações num sistema de fluidos diluídos.
- Sintetizar polianilina avalinado a melhor razão anilina/ácido para obter fibras deste polímero usando a técnica de polimerização em lama via dispersão ultrassônica. Avaliar sua estrutura por microscopia eletrônica de

varredura e transmissão, espalhamento de raios-X à altos ângulos e suas propriedades elétricas.

- Recobrir uma argila do tipo sepiolita com polianilina através de dois tipos diferentes de técnicas de polimerização; em masa e lama. Verificar o recobrimento por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de infravermelho. Avaliação das propriedades dielétricas dos sistemas condutores desdopados para viabilização da aplicação em fluidos eletrorreológicos.
- Investigar os parâmetros eletrorreológicos mais adequados para otimizar o desempenho dos fluidos eletrorreológicos à base de fibras recobertas por polianilina em paralelo com as fibras de polianilina pura, ou seja, aumentar a tensão limite de escoamento variando a frequência do campo elétrico aplicado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Eletrorreologia

O fenômeno eletrorreológico (ER) foi observado por Winslow na década de 40, portanto, este comportamento também é expresso por efeito Winslow (Winslow, 1949). Até recentemente os fluidos que apresentavam esta propriedade eram conhecidos como eletroviscosos devido à aparente mudança na sua viscosidade (Mendes, 1996)

O fluido eletrorreológico consiste de uma suspensão de partículas semi-condutoras, dielétrica ou polarizáveis em um líquido isolante, o qual muda suas propriedades óticas, elétricas, volumétricas, acústicas e mecânicas na presença de campo elétrico (Gozdalik, Wycislik e Plochanski, 2000). Dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado, o fluido pode escoar livremente como água, lentamente com mel ou geleificar, como pode ser observado na **Figura 1**. O fluido pode mudar de um estado para outro reversivelmente em tempos da ordem de 10^{-3} segundos. Sob a ação do campo elétrico as partículas se orientam na direção do campo elétrico, formam uma estrutura com filamentos, os quais resistem ao escoamento do fluido, como pode ser observado na **Figura 1C**, (Kim, J. W. *et al.*, 2001). Esta mudança remete à propriedade mecânica, mais especificamente a reologia.

Os parâmetros que influenciam a estrutura final das partículas alinhadas dependem da fração volumétrica e da relação entre as energias térmicas e eletrostáticas como mostra a **Equação (1)**. (Metayer, 2004),

$$\lambda = \frac{2m^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_f(2r)^3k_B T} \quad (1)$$

onde λ é um número adimensional que corresponde à energia de interação entre duas partículas perpendiculares ao campo elétrico, m é o momento dipolar entre duas partículas, ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, ε_f constante dielétrica do

líquido, r é o raio da partícula, k_B é a constante de *Boltzmann* e T é a temperatura.

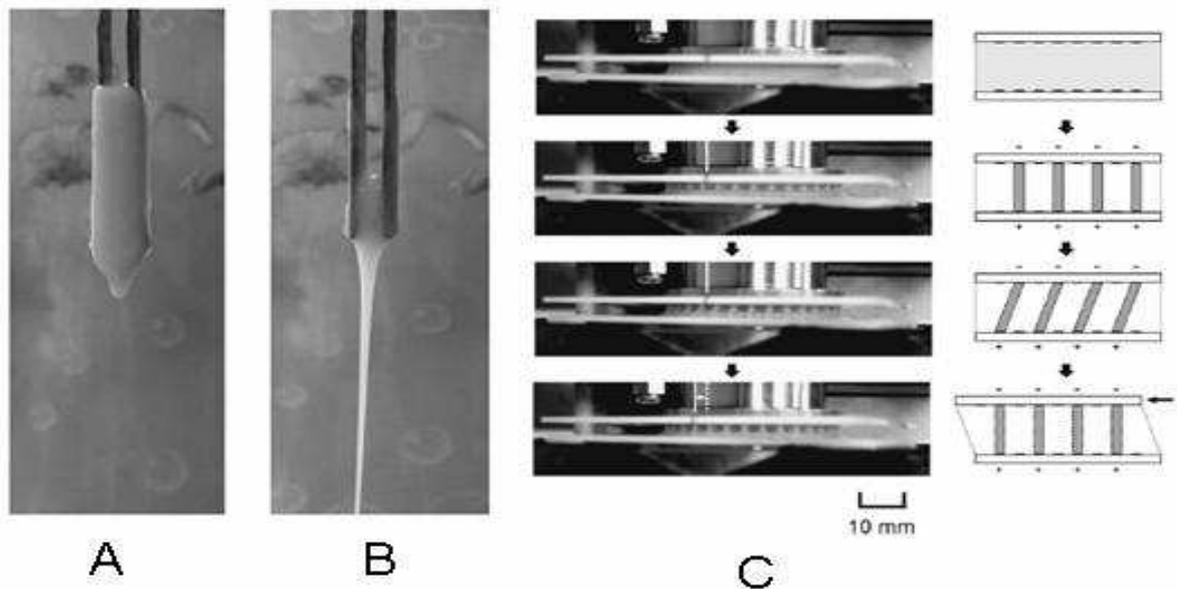


Figura 1: Demonstração do efeito eletrorreológico. (A) Aplicação do campo elétrico e (B) sem a presença do campo elétrico (Agafonov e Zakharov, 2010). (C) E da formação de filamentos que resistem ao escoamento sob cisalhamento (Tsuda *et al.*, 2010)

Os fluidos ER são formados por um líquido não condutor como óleo de silicone, querosene, parafinas, óleos vegetais e hidrocarbonetos halogenados em ambiente anidro ou hidratado (Mendes, 1996), e partículas semicondutoras, dielétricas ou polarizáveis. Essas partículas podem ser inorgânicas ou orgânicas. As partículas do tipo inorgânica mais usadas são as sílicas. E quando se trata de partículas orgânicas, os polímeros conjugados dopados são os mais empregados na preparação de fluidos ER (Plochanski *et al.*, 2005), dentre os quais a polianilina é um dos mais estudados (Lengalova *et al.*, 2003; Stenicka *et al.*, 2009), juntamente com os polímeros derivados da anilina (Choi, Kim e To, 1999; Gercek *et al.*, 2007), a **Tabela 1** mostra alguns tipos de fluidos e de partículas usados nos últimos anos.

Vários fenômenos diferentes são propostos para explicar o comportamento ER. O mecanismo ou modelo de polarização eletrostática parece explicar muitas

observações experimentais (Parthasarathy e Klingenberg, 1996). Este modelo foi primeiramente chamado de fibrilação, o qual foi proposto por Winslow (Winslow, 1949). Outra forma de explicar o comportamento ER é pelo mecanismo de condução (Kim *et al.*, 2007). Apesar dos modelos de polarização e de condução serem os mais estudados, pode-se ainda citar mais dois modelos: o de dupla camada elétrica (EDL) proposto por Klass e o de ponte água/surfactante proposto por Stangroom (Parthasarathy e Klingenberg, 1996; Hao, 2002).

Tabela 1: Composição de fluidos ER

Fase dispersa	Fase dispersante	Tensão limite de escoamento	Concentração	Referência
PAni-DBSA	Óleo de silicone*	30 Pa 1kV/mm	15% massa	Seo P 2012
Nano Fibra de PAni	Óleo de silicone*	200 Pa 1kV/mm	15% massa	Yin J 2008
Goetite alongada	Óleo de silicone*	225 Pa 1kV/mm	15% volume	Tejada Ramos 2009
PMMA/PAni	Óleo de silicone*	20 Pa 1kV/mm	10% volume	Liu DY 2012
PAni/Titania	Óleo de silicone*	20 Pa 1kV/mm	10% volume	Cheng Q 2009
PAni/MMT	Óleo de silicone*	300 Pa 1kV/mm	15% volume	Choi HJ 2001
Sílica/PAni	Óleo de silicone*	70 Pa 1kV/mm	13% massa	Liu DY 2010
Sílica/Uréia/DMF	Óleo de silicone*	1250 Pa 1kV/mm	20% massa	Belza T 2007
MCM-41	Óleo de silicone*	20 Pa 1kV/mm	20% massa	Choi HJ 2000
POSS-SO ₃ H	Óleo de silicone*	15 Pa 1kV/mm	10% massa	McIntyre EC 2010

* Fase dispersante óleo de silicone de diferentes valores de viscosidade.

O mecanismo de fibrilação ou polarização foi baseado nas observações experimentais de Winslow, no qual são formadas fibrilações gerando colunas no fluido, como poder ser observado na **Figura 2**. As partículas podem ser polarizáveis e são posicionadas como um dipolo ao longo da direção do campo elétrico (Choi *et al.*, 2005; Tsuda *et al.*, 2010). As interações entre as partículas polarizáveis é extremamente elevada, resultando no efeito ER. As partículas podem gerar uma rede de cargas, aumentando a partir da polarização não uniforme ou absorção iônica, assim a eletroforese pode contribuir para o movimento da partícula para sua reorganização. Este modelo pode ser chamado de polarização primária, porque a partícula polarizada é enfatizada (Hao, 2002).

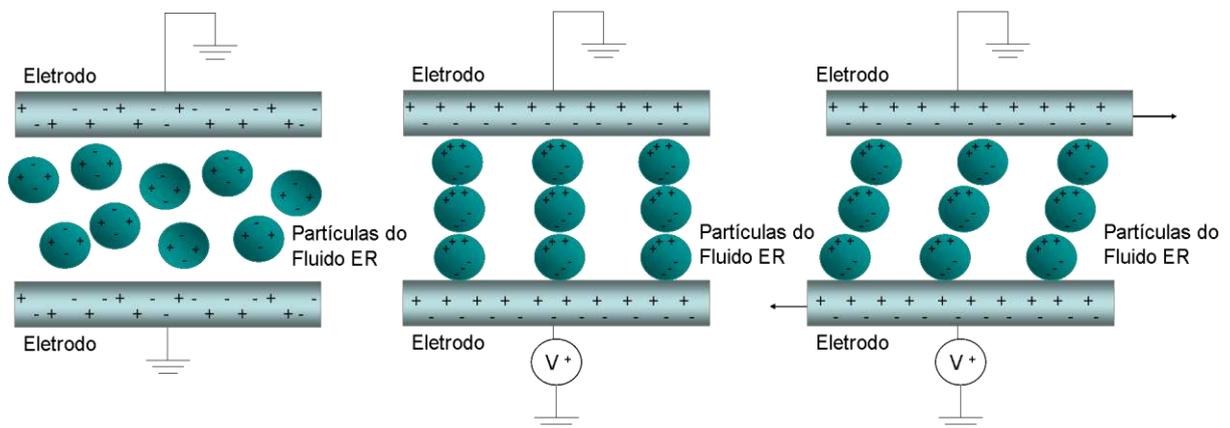


Figura 2: Esquema do comportamento do fluido ER, sem aplicar o campo elétrico, com o campo elétrico e com a aplicação do campo elétrico e sob uma taxa de cisalhamento. Modificado de (Mendes, 1996)

O modelo de fibrilação recebeu atenção novamente. Ademais muitas tentativas foram realizadas no sentido de fazer um cálculo quantitativo da força de polarização entre as partículas e a estrutura das colunas (fibrilação). O objetivo do modelo de polarização é correlacionar algumas características do fluido ER, como as propriedades dielétricas do líquido e das partículas, a fração volumétrica, a força do campo elétrico e as propriedades reológicas do líquido não condutor, com as características microestruturais do fluido ER, como por exemplo, a fibrilação de cadeia (Hao, 2002).

Usando um modelo que consiste em um fluido ER físico idealizado, uniforme, de esferas dielétricas rígidas, (constante dielétrica relativa ϵ_p , diâmetro $2r$) dispersas em um fluido Newtoniano (constante dielétrica relativa ϵ_f), a derivada da força eletrostática é encontrada e depende da constante dielétrica que corresponde à partícula e ao fluido (Foulc, Atten e Felici, 1994; Hao, 2002). Uma forma universal pode ser descrita na **Equação (2)** como:

$$F = k \epsilon_l (2r)^2 f^2 E^2 S \quad (2)$$

onde F é a força eletrostática;

k é a constante;

$$f = (g - 1)/(g + 2)$$

$$g = \epsilon_p/\epsilon_l;$$

S é o fator relacionado à microestrutura da partícula

O módulo de deformação aumenta linearmente com a razão da constante dielétrica ϵ_p/ϵ_m , indicando que a alta constante dielétrica da partícula proporcionaria um forte efeito ER. Obviamente, o modelo de polarização falha para descrever alguns fluidos ER, uma vez que a propriedade reológica também depende da frequência do campo elétrico e da condutividade elétrica da partícula (Hao, 2002). Contudo os estudos intensivos do modelo de polarização evoluíram e com as novas considerações foi denominado de modelo de condução (Hao, 2002).

O modelo de condução pode explicar o fenômeno ER melhor que o modelo de polarização eletrostática. Este modelo só é válido para fluidos ER ativados com campos elétricos proveniente de corrente contínua ou baixa frequência de corrente alternada. Para altas frequência em corrente alternada o modelo de polarização é dominante. O modelo de condução possibilita prever a densidade de corrente, a tensão crítica e a dependência da temperatura nos fluidos ER. Portanto o modelo de condução somente pode ser usado para situações onde a microestrutura do fluido é completamente formada. Este modelo somente considera as interações entre as partículas, sem se importar com a mudança de

microestrutura depois que o campo elétrico foi aplicado (Hao, 2002). O modelo de condução não pode dar uma explicação para o fenômeno dinâmico, como o tempo de resposta do fluido ER.

Ambos os modelos, de polarização eletrostática e de condução, explicam o fenômeno do ponto de vista eletrostático, e não relacionam o que ocorre com o fluido ER no processo dinâmico. Tanto nos eventos dinâmicos no fluido ER quanto nos efeitos da condução, o campo elétrico induz ao processo de agregação de partícula e ao processo de polarização interfacial (Hao, 2002).

Existem outros modelos disponíveis, porém nenhum deles inclui o modelo de polarização eletrostático e o de condução. Todos eles apresentam algumas limitações como: não podem prever a tensão crítica baseada na propriedade física dos componentes do fluido ER, bem como as condições de operação, por exemplo: intensidade do campo elétrico, temperatura, frequência, etc. Eles também não podem fornecer um indício ou uma implicação de como formular um bom fluido ER (Hao, 2002).

Hao (2002) propôs o modelo de perda dielétrica para compreender o mecanismo do efeito ER, onde a base dos seus experimentos encontra dois processos dinâmicos que baseiam o modelo. A primeira etapa consiste no processo de polarização das partículas, na qual a constante dielétrica da partícula é dominante. A segunda etapa é a rotação da partícula, ou seja, as partículas polarizáveis podem ter a capacidade de alinhar-se ao longo da direção do campo elétrico. Esta etapa foi determinada pela perda dielétrica da partícula. Esta etapa é mais importante que a primeira, a qual distingue as partículas ER das partículas não ER. Em outras palavras ambas as partículas podem se polarizar na presença do campo elétrico. Entretanto, somente as partículas ER podem se re-orientar ao longo da direção do campo elétrico, construindo as colunas entre os dois eletrodos. As partículas não ER, não tem esta habilidade, como mostra a **Figura 3** (Hao, 2002).

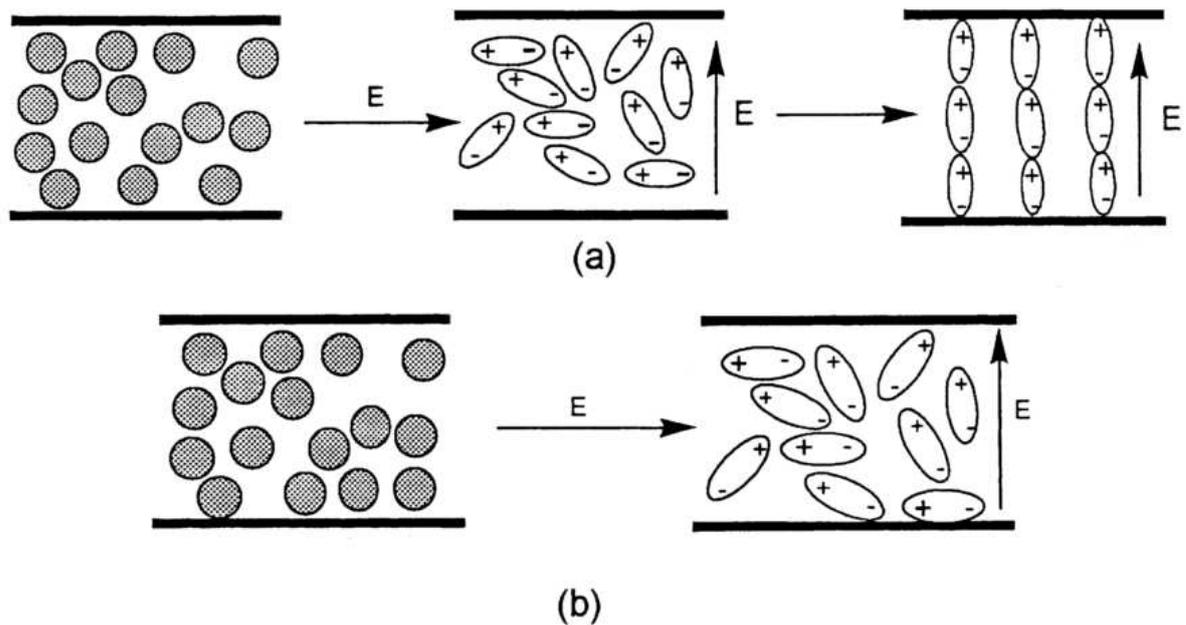


Figura 3: Esquema ilustrativo do comportamento de partículas ER (a) e não ER (b) antes e depois do campo elétrico aplicado

Recentemente há um grande interesse no estudo de fluidos ER contendo partículas com estrutura *core-shell* (núcleo-casca), onde o núcleo é constituído de uma partícula dielétrica e sua casca de moléculas polares. Tais partículas foram relatadas por (Wen *et al.*, 2003) sobre as observações dos fluidos ER gigantes. Estes fluidos tem a tensão limite de escoamento que excede muito o limite predicado para os fluidos ER dielétricos. Muitas teorias sobre o efeito ER gigante são baseadas no modelo de estrutura *core-shell*. A polarização das partículas no fluido ER faz com que elas se atraiam umas as outras e alinhem-se na direção do campo elétrico aplicado para formar cadeias. O campo elétrico local E_{loc} no espaço entre as partículas é mais intenso que o campo elétrico aplicado. O alto campo gerado nestes locais faz com que as moléculas polares alinhem-se em direção ao campo elétrico e interajam com as partículas vizinhas. Assim é possível aumentar o efeito ER através da confecção da estrutura, do tamanho e da composição do núcleo da partícula e de sua casca.

Wu *et al.*, (2012) propuseram determinar o papel da interação do núcleo dielétrico entre as moléculas polares das partículas aplicadas em fluidos ER, usando esferas monodispersas de SiO_2 e TiO_2 , (que apresentam diferentes constante

dielétricas) modificadas com oxalato de titânio hidroxilado, para obter a casca com moléculas polares. Os autores apresentaram um esquema ilustrativo do material estudado e do seus comportamentos de polarização como mostra a **Figura 4**. Esse esquema mostra duas esferas de partículas *core-shell* tocando-se. Com a ausência do campo elétrico as moléculas polares apresentam-se em um estado aleatório. Entretanto, quando um campo elétrico é aplicado, as moléculas polares são orientadas. O grau de orientação destas moléculas é afetado pelo campo elétrico local.

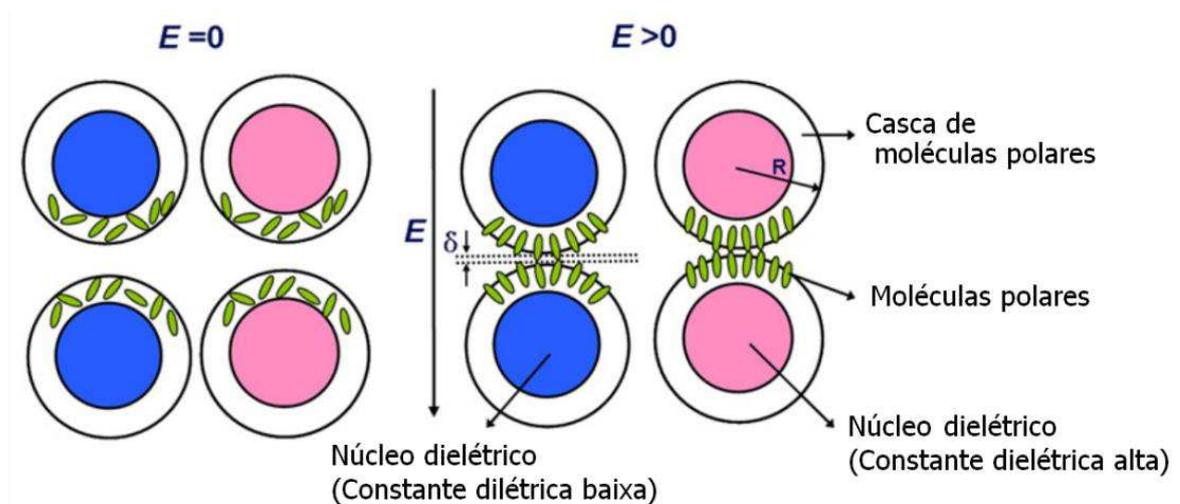


Figura 4: Esquema ilustrativo de diferentes núcleos dielétricos com a mesma molécula polar, (Wu *et al.*, 2012)

3.2 Comportamento dos fluidos ER

3.2.1 Modelos reológicos

Na ausência de um campo elétrico as partículas usadas na preparação de fluidos ER podem se comportar como um fluido Newtoniano ou até mesmo como um fluido pseudoplástico. Os fluidos Newtonianos são fluidos incompressível com viscosidade constante, ou seja, não tem sua viscosidade alterada com a taxa de cisalhamento, como descrito na **Equação (3)**, a **Figura 5** mostra que a tensão de escoamento é proporcional a deformação aplicada para um fluido Newtoniano, onde τ é a tensão de escoamento, μ é constante de proporcionalidade denominada

viscosidade, dV/dy é a derivada da velocidade na direção normal a essa componente.

$$\tau = \mu \frac{dV}{dy} \quad (3)$$

Os fluidos pseudoplásticos são fluidos não Newtonianos que apresentam uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade muda com a deformação aplicada, como descrito na **Equação (4)**. Este fluido pode ser descrito pelo Modelo de Ostwald-de-Waele ou Modelo Power Law:

$$\tau = -\kappa \left| \frac{dV}{dy} \right|^{n-1} \left| \frac{dV}{dy} \right| \quad (4)$$

onde κ é o índice de consistência do fluido e n é a inclinação da curva, que, no caso dos fluidos não Newtonianos, assume o valor menor que 1. (A inclinação da curva só atinge o valor da unidade para taxas de cisalhamento muito baixas ou muito altas, e o fluido torna-se newtoniano).

Sob um campo elétrico alto, os fluidos apresentam uma tensão limite de escoamento, τ_y , maior do que a esperada para o comportamento pseudoplástico. A tensão limite escoamento em um fluido ER geralmente aumenta com o incremento do campo elétrico aplicado, podendo apresentar um comportamento como fluidos de Bingham em moderada taxa de cisalhamento. Os fluidos de Bingham são fluidos não Newtonianos que apresentam uma τ_y , além de um limiar de tensão τ_0 próprio do fluido de Bingham, para que haja escoamento, como mostra a **Figura 5**. Quando submetidos a baixas tensões, $\tau < \tau_0$, eles se comportam como sólidos, ou seja, apresentam viscosidade infinita. E quando $\tau \geq \tau_0$ o fluido pode ser descrito pela **Equação (5)** (Macosco, 1994).

$$\tau = \tau_y + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad (5)$$

onde η_{pl} é a viscosidade plástica e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Para descrever as curvas de fluxo dos fluidos ER em altas taxas de cisalhamento e deve-se levar em conta o comportamento pseudoplástico, outro modelo reológico que pode ser levado em consideração é o modelo de Herschel-Bulkley quando aplicável (Seo e Seo, 2012).

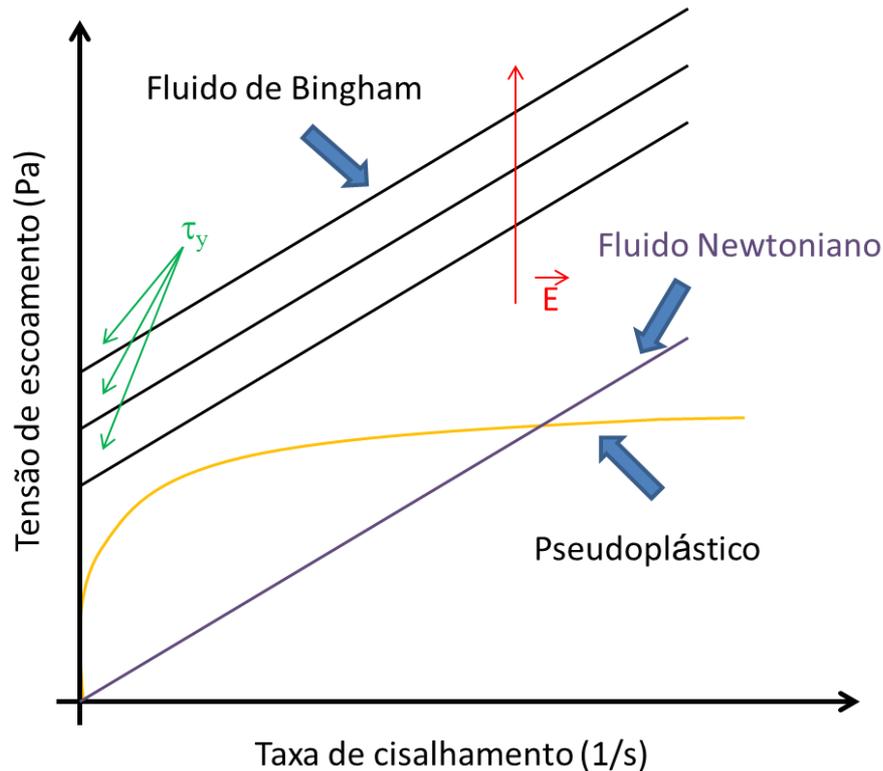


Figura 5: Gráfico de tensão *vs* deformação para diferentes fluidos

Os fluidos que podem ser descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley também chamado de Bingham generalizado, necessitam de uma tensão inicial para começar a escoar. Entretanto, a relação entre a tensão de escoamento e a taxa de cisalhamento não é linear, como descrito na **Equação (6)**. Esta relação depende do expoente adimensional n , característico para cada fluido.

$$\tau = \tau_y + \eta(\dot{\gamma})^n \quad \text{para } \tau \geq \tau_0 \quad (6)$$

Há casos que a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento não pode ser perfeitamente descrita pelo modelo de Bingham. Marshall et al (1989) observaram que existem alguns casos, onde a zona de transição é gradual, na qual a taxa de cisalhamento é muito fraca ou muito forte, sendo necessário a utilização de outro modelo, como por exemplo o modelo de Casson, o qual é descrito na **Equação (7)**.

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + \eta(\dot{\gamma})^{1/2} \quad (7)$$

Para descrever os fluidos ER em uma alta faixa de taxa de cisalhamento, Cho et al 2005 propuseram seis parâmetros empíricos denominado Modelo Cho-Choi-Jhon (CCJ), descrito na **Equação (8)**. Estes parâmetros tentam relacionar a tensão de escoamento decrescente que alguns fluidos ER apresentam em um taxa de cisalhamento baixa como observado na **Figura 6**, bem como fornecer um valor acurado do valor real da tensão limite de escoamento.

$$\tau = \frac{\tau_y}{1+(t_1\dot{\gamma})^\alpha} + \eta_\infty \left(1 + \frac{1}{(t_2\dot{\gamma})^\beta}\right)\dot{\gamma} \quad (8)$$

O primeiro termo na **Equação (8)** implica o comportamento de tensão de cisalhamento na região de baixa taxa de cisalhamento, especialmente no caso da sua diminuição. O segundo termo descreve o comportamento de tensão de escoamento na região de alta taxa. Nesta equação, α está relacionada com a diminuição na tensão, t_1 e t_2 são constantes de tempo, sendo t_1 considerado o inverso da velocidade de cisalhamento, na qual a tensão apresenta um mínimo em região de baixa velocidade e t_2 está relacionada ao inverso da velocidade de cisalhamento, quando o comportamento pseudo-newtoniano começa, e η_∞ é a viscosidade a uma taxa elevada o qual é interpretado como a viscosidade na ausência do campo elétrico. O expoente β apresenta uma faixa de $0 < \beta \leq 1$, uma vez que a $d\tau/d\dot{\gamma} \geq 0$, acima da taxa de cisalhamento crítica, na qual a tensão de escoamento torne-se mínima (Cho, Choi e Jhon, 2005; Kim *et al.*, 2007).

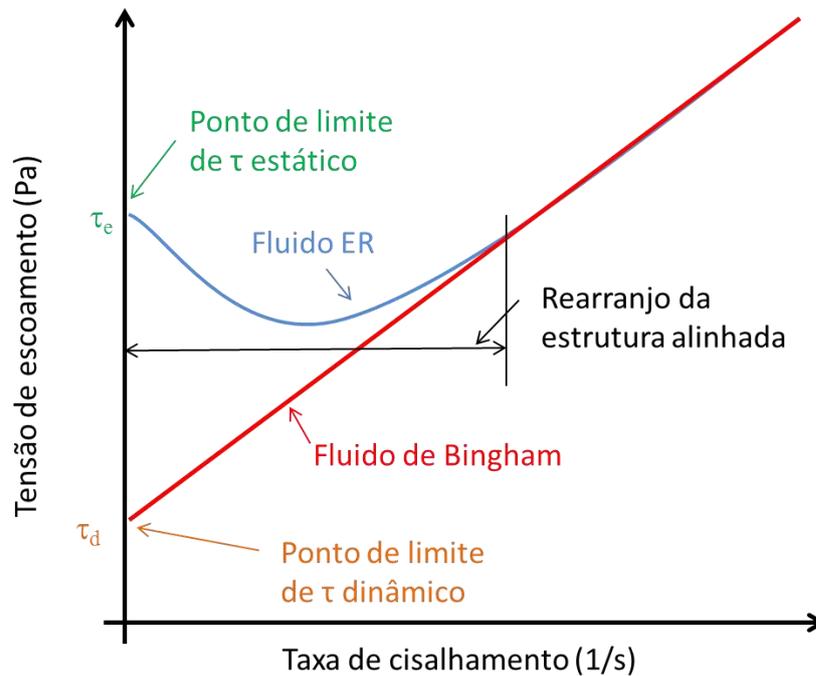


Figura 6: Curva de escoamento de um fluido ER e fluido de Bingham

3.2.2 Modelo de Mason

Marshall et al (1989), observaram a importância da interação entre diferentes partículas no que diz respeito ao controle da estrutura e da reologia de fluidos ER sob cisalhamento constante. A microestrutura e a reologia foram controladas somente pela razão da magnitude relativa de interações coloidais e da polarização que podem ser avaliadas considerando os seguintes grupos adimensionais, grupos (i, ii e iii):

$$\frac{\text{forças de van der Waals}}{\text{forças de polarização}} = \frac{A}{144 h \pi \epsilon_0 \epsilon_l (\alpha \beta E)^2} \quad (\text{i})$$

$$\frac{\text{forças eletrostáticas}}{\text{forças de polarização}} = \frac{\Psi_0^2}{3 (\alpha \beta E)^2} \quad (\text{ii})$$

$$\frac{\text{forças viscosas}}{\text{forças de polarização}} = \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{2 \epsilon_0 \epsilon_l (\beta E)^2} \quad (\text{iii})$$

Os grupos adimensionais caracterizam-se pela razão das forças térmicas e polares, sendo estas negligenciadas uma vez que as partículas são consideradas grandes e não apresentam movimento Browniano.

Em um estudo feito por Marshall et al (1989), os dois primeiros grupos adimensionais (i e ii) apresentaram uma faixa de 10^{-4} a 10^{-2} , sugerindo que as forças de polarização são capazes de alterar completamente a estrutura dos fluidos de baixa estabilidade coloidal. Entretanto, o terceiro grupo (iii) têm valores na faixa de 10^{-6} a 10 sugerindo que, à taxa cisalhamento muito baixa, as forças de polarização controlam a estrutura do fluido, mas quando a taxa de cisalhamento aumenta as forças viscosas passam a ser dominantes. Conseqüentemente, no grupo iii em taxa de cisalhamento > 1 , a viscosidade do fluido torna-se independente do campo elétrico aplicado.

Logo assim, o número de Mason (Mn) para um fluido ER é descrito na **Equação (9)**, relacionando as forças viscosas e de polarização das partículas em um fluido sob cisalhamento na presença de um campo elétrico extremo.

$$Mn = \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{2 \epsilon_0 \epsilon_1 (\beta E)^2} \quad (9)$$

O número de Mason pode ser interpretado como uma taxa de cisalhamento adimensional através da **Equação (9)**, de acordo com esta pode-se fazer uma análise quantitativa da reologia do fluido ER.

3.3 Aplicações dos Fluidos Eletorreológicos

Quando a propriedade reológica aumenta com a indução do campo elétrico, esta tendência é chamada de efeito ER positivo. Muitos materiais têm apresentado um alto incremento na propriedade reológica como pode ser visto na **Figura 7**. Entretanto foi observado um fenômeno diferente para um fluido contendo partículas em pó de poli(metacrilato de metila) (PMMA) em óleo de silicone (Hao,

2002). A viscosidade aparente do fluido diminui com o aumento do campo elétrico externo. Este fenômeno é totalmente oposto ao comumente relatado na literatura, e com isso, esse fenômeno foi chamado de efeito ER negativo como pode ser visto na **Figura 7**.

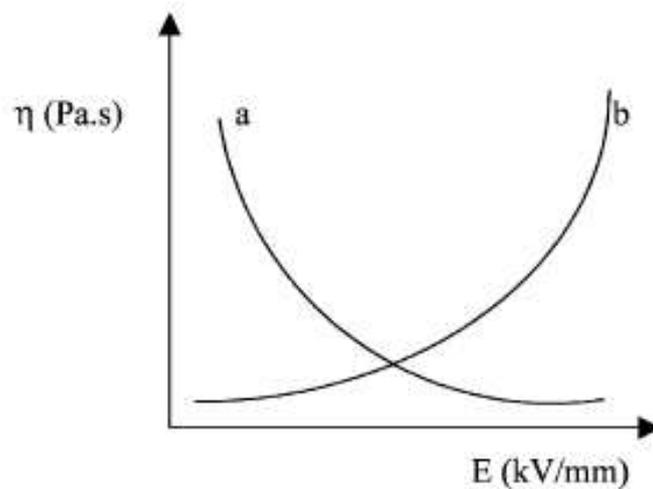


Figura 7: Esquema ilustrativo de relação entre a viscosidade e o campo elétrico: (a) efeito ER negativo e (b) efeito ER positivo (Hao, 2002).

O efeito ER positivo apresenta vasto potencial de aplicação na indústria. Entretanto o efeito ER negativo pode ser usado industrialmente onde é necessária a redução de viscosidade de um fluido.

Como os fluidos ER positivos convertem-se de líquido para sólido rapidamente e reversivelmente com a aplicação do campo elétrico, eles podem ser aplicado em diversos setores, tais como: (Mendes, 1996)

Indústria automobilística: os pesquisadores estão usando o fenômeno eletorreológico para desenvolver novos tipos de componentes, necessários aos automóveis, como por exemplo: embreagem, suspensão com amortecimento controlável, freio de torque de frenagem controlável ou pára-choque, **Figura 8**. As características destes componentes devem ser: alto desempenho, mínimo de desgaste e de quebra, longo tempo de serviço, simplicidade de fabricação, baixo

custo, facilidade de controle com um sinal eletrônico de microcomputador, alta sensibilidade e resposta rápida.



Figura 8: Aplicações de fluidos ER em partes de automóveis (Ssslab, 2010)

Indústria hidráulica: As válvulas para controle de pressão e taxa de escoamento usando o fenômeno eletorreológico podem substituir várias válvulas usadas atualmente. As características das novas válvulas devem incluir: estrutura simples com partes não móveis, baixo custo, baixo desgaste e quebra, além de longo tempo de serviço e devem ser facilmente controladas pelo uso de um sinal eletrônico.

Campos de fluidos de vedação: existem projetos sendo desenvolvidos na área de vedação rotacional com controle elétrico usando o fenômeno ER, em substituição às borrachas e fluidos de vedação magnética.

Indústria de autômatos: projetos estão sendo desenvolvidos para produção de juntas flexíveis, as quais são pequenas em volume e rápidas na resposta. Estas juntas trabalham melhor do que as que são usadas hoje, cujo controle é elétrico hidráulico.

Aeronáutica: os fluidos eletorreológicos podem ser empregados em dispositivos de amortecimento em aterrissagem de aviões e na eliminação da frequência ressonante que aparece nos helicópteros devido à vibração.

Medicina: equipamentos de fisioterapia usando o fenômeno ER já estão sendo desenvolvidos pela *Triangle Research and Development Corporation* (TRDC), como pode ser visto na **Figura 9a**, (Weinberg, Nikitzuk e Mavroidis, 2008). E dispositivos ortopédicos, onde o fluido ER é capaz de recuperar a forma instantaneamente e também de adaptar a uma postura ideal, em um tempo de resposta muito pequeno, **Figura 9b** (Ssslab, 2010).

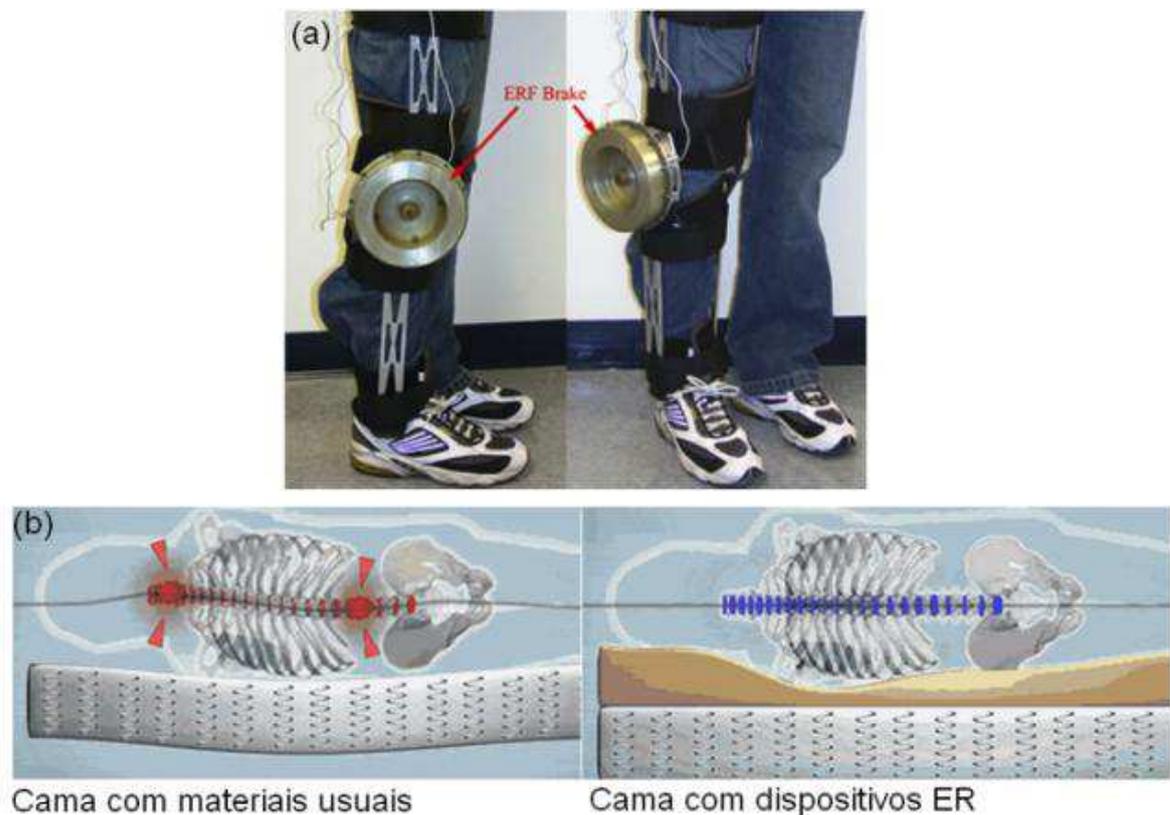


Figura 9: Aplicações de fluidos ER na medicina (Akrod, 2005)

Os fluidos ER positivos e negativos podem ter suas propriedades realçadas pela iluminação UV. Este fenômeno é chamado de fotoeletorreológico (efeito foto-ER), o que amplia o universo de aplicação destes fluidos (Hao, 2002).

3.4 Híbridos aplicados em fluidos ER

3.4.1 Processo Sol-gel

As propriedades químicas, elétricas e mecânicas dos materiais avançados dependem, fundamentalmente da: composição e da pureza dos reagentes e do processo de síntese utilizado. Outro fator determinante para essas propriedades é a homogeneidade da mistura de substâncias, que irão reagir para formar o material desejado (Brinker e Scherer, 1989).

O processo sol-gel tem sido muito estudado, por permitir a formação de materiais porosos com elevado grau de homogeneidade. Nesse processo, a síntese do material desejado resulta da conversão de uma solução em um gel e do gel a um sólido, geralmente por calcinação, no produto final, como por exemplo, óxidos, mantendo-se, no entanto, com o mesmo grau de homogeneidade da solução inicial (sol) no processamento final (gel).

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100 nm) estável em um líquido. O grau de homogeneidade dos precursores está relacionado com o tamanho e a distribuição das partículas existentes nesse material. Um grau de homogeneidade elevado significa que o material precursor é constituído por partículas com dimensões e distâncias médias da ordem de alguns nanômetros. Este é um parâmetro importante no processo de síntese, porque pode determinar, por exemplo, o mecanismo e a temperatura mínima de calcinação para a formação do material desejado, influenciando decisivamente no tipo e na quantidade de compostos intermediários (Brinker e Scherer, 1989).

A transição sol-gel é um fenômeno que permite formar um sistema inicialmente viscoso de caráter elástico de estrutura tridimensional; embora esta transição seja bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura rígida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida.

A **Figura 10** mostra as modificações estruturais que ocorrem durante a formação do gel, segundo a abordagem fenomenológica de Iler (Iler, 1979). Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas, resultante da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio, como: a temperatura e o pH, estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais, denominadas microgéis. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca da metade do volume total, onde o sistema atinge o ponto de gel.

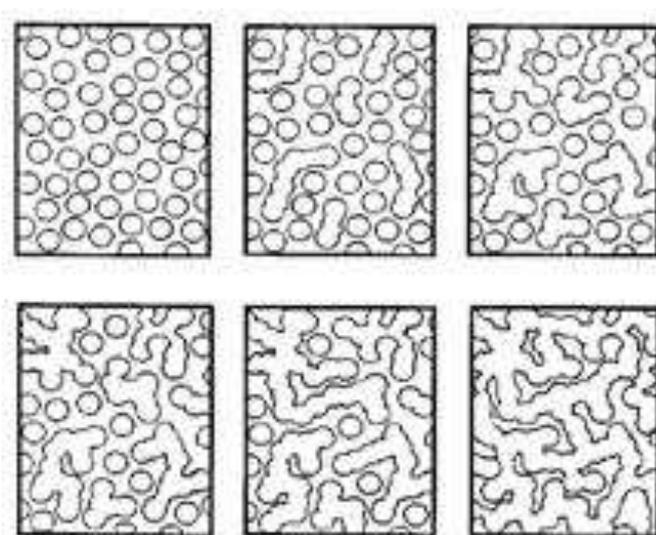


Figura 10: Representação ilustrativa da transição do sol para um gel. O processo tridimensional, representado bidimensionalmente

O passo inicial para a formação do microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Como o aumento do comprimento da cadeia, pela ligação lateral das partículas, há formação de regiões com cadeias ramificadas. As partículas livremente dispersas agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou a fase de gel. O tamanho destas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que circunda essa fase. Isto ocorre até a fase de gel ocupar a totalidade do volume do sistema. No ponto de gel as cadeias estruturais crescem conjuntamente, culminando na formação da estrutura constituída de uma rede contínua em todo sistema.

O gel apresenta uma estrutura de partículas coloidais, considerada rígida ou pode formar cadeias poliméricas. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (**Figura 11a**) que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as extensas cadeias poliméricas lineares (**Figura 11b**).

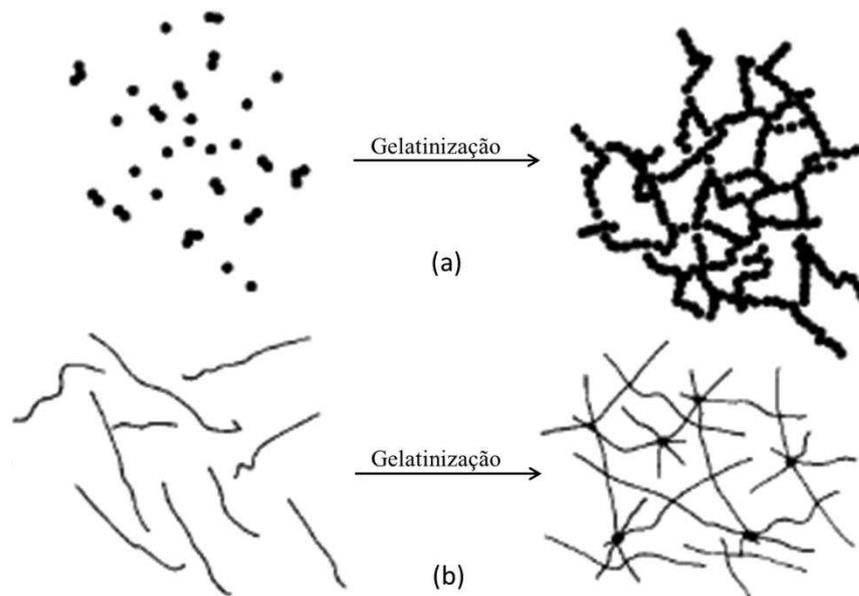


Figura 11: Esquema ilustrativo de transformação do gel para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b)

Do ponto de vista químico no processo sol-gel, a fase inorgânica é formada *in situ* pela hidrólise (OH) e condensação de alcóxido (OR) metálico, podendo ser via condensação alcoólica (alcoxolação) ou condensação aquosa (oxolação), como mostra as reações na **Figura 12**.

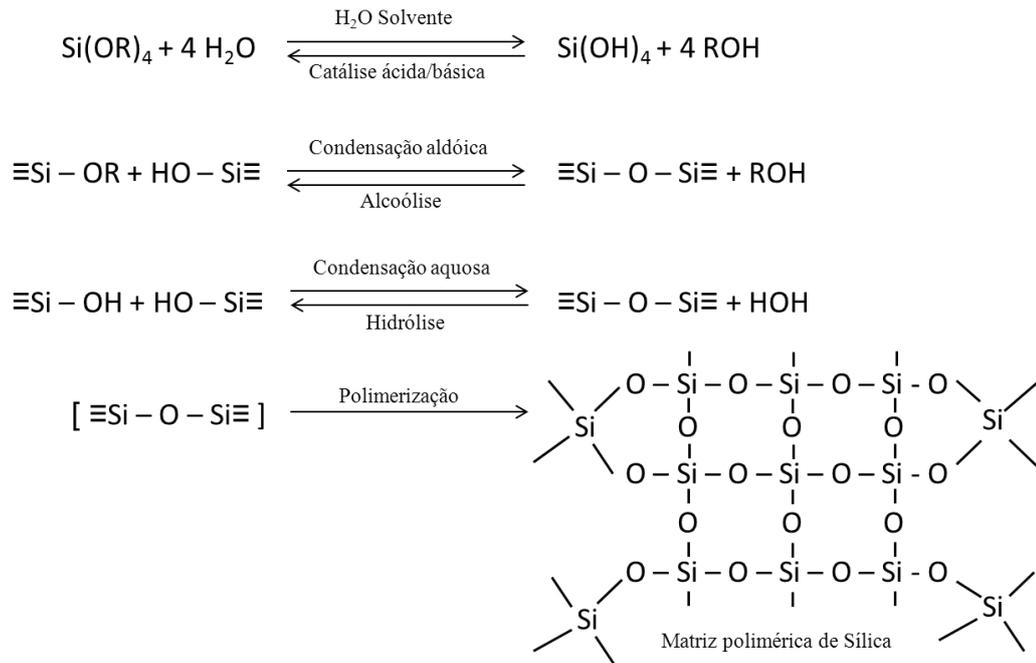


Figura 12: Reações químicas do processo sol-gel

As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente a partir do momento que a reação de hidrólise é iniciada. A água e alcóxidos de silano são imiscíveis, sendo assim usa-se um solvente como o álcool para homogenizar o sistema. Entretanto os géis podem ser formados desde que o álcool produzido a partir da hidrólise seja suficiente para homogeneizar a fase inicial. Deve ser notado que o álcool não atua somente como solvente, como também pode participar da esterificação ou condensação das reações.

As reações de hidrólise levam à formação de grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), enquanto que as reações de condensação produzem ligações de silício ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), resultando na produção de álcool e água como subprodutos.

Essas reações de hidrólise e condensação podem ser catalisadas por ácido ou por base. Os catalisadores mais usados nesse tipo de reação são amônia e ácidos minerais, porém também podem ser utilizado ácido acético, hidróxido de potássio, aminas e fluoreto de potássio.

A estrutura final, morfologia e porosidade do gel vão influenciar nas propriedades do produto final e são altamente dependentes de vários fatores, tais como: razão do precursor silano com a água, que podem variar de uma razão H_2O/Si menor que 1 até um pouco mais que 50; da natureza ácida ou básica do meio, que pode variar próximo de 0.01 até 7 M; da concentração desse catalisador; e como esses materiais são processados e secos (Brinker e Scherer, 1989).

O tetraetoxisilano (TEOS) e o tetrametoxisilano (TMOS) são os mais utilizados no processo sol-gel. Ambos apresentam quatro sítios ativos disponíveis para hidrólise e por consequência condensação. Para reduzir o número de funcionalidades de sítios ativos do precursor usa-se um organo-trialcóxido-silano ($R'Si(OR)_3$) ou um diorgano-dialcóxido-silano ($R'_2Si(OR)_2$), onde R representa um substituinte orgânico não hidrolisável (Brinker e Scherer, 1989).

Esses tipos de OAS são também úteis na modificação de nanopartículas de sílica, produzindo um material denominado *organic modified silicate* ORMOSIL, termo introduzido primeiramente por Schmidt (Schmidt, 1985), proveniente da adição de um OAS à sílica derivada do gel durante o processo sol-gel. Esse processo permite a introdução de moléculas orgânicas ou até polímeros orgânicos na rede inorgânica de silício via ligação covalente.

Os ORMOSILS são nanocompósitos que têm potencial para combinar propriedades únicas que não podem ser encontradas em outros materiais. A superfície da sílica consiste de dois tipos de grupos funcionais, siloxano ($Si - O - Si$) e silanóis ($Si - OH$). Assim a modificação do gel de sílica pode ocorrer no grupo siloxano via substituição nucleofílica do Si ou no grupo silanol a partir da reação direta do grupo hidroxila.

Existem três principais métodos de inserir moléculas orgânicas na superfície da sílica, (i) através da reação entre o OAS ou moléculas orgânicas na superfície da sílica, **Figura 13**, (ii) cloração da superfície da sílica seguindo por reação de Si-Cl com uma apropriada molécula funcional, ou ainda (iii) incorporação de grupos

funcionais via método sol-gel seguindo de uma pos-modificação quando necessário
Figura 14.

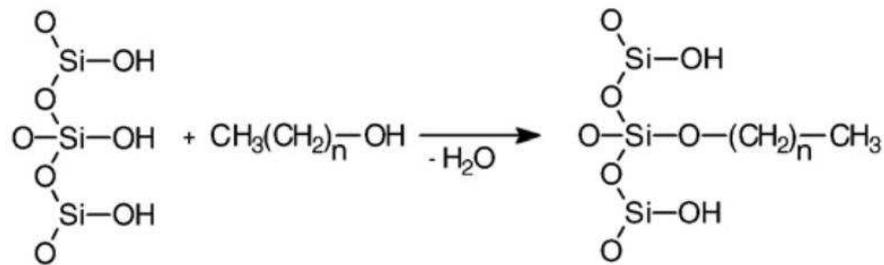


Figura 13: Sílica gel modificada usando álcool alifático de cadeia longa (Dash *et al.*, 2008)

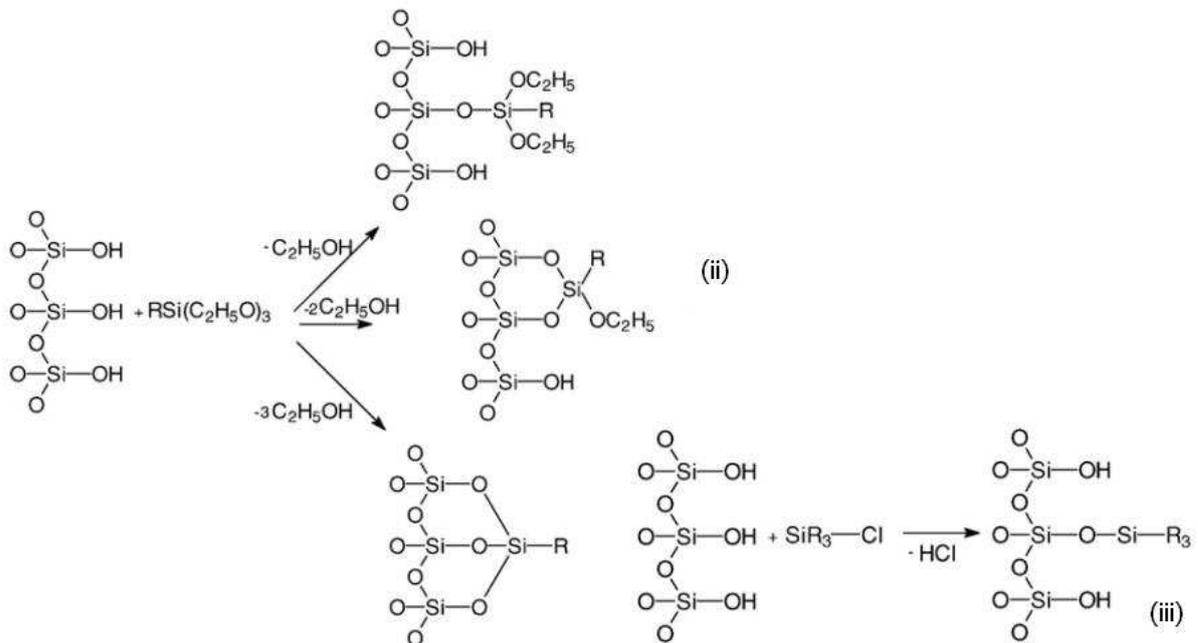


Figura 14: Modificação da sílica usando o método (ii) e (iii) (Dash *et al.*, 2008)

Halasz e Sebastian desenvolveram um método, no qual a sílica gel foi primeiro clorada usando cloreto de tionila. A função Si-Cl na superfície da sílica pode ser tratada com um reagente de Grignard ou outro OAS para transformar em Si - C, **Figura 15.** Entretanto, estes métodos produzem produtos perigosos como HCl, SO₂, quando se usa o SOCl₂ ou Cl₂CO. Uma alternativa para este método é incorporar um grupo orgânico funcional dentro da matriz durante a preparação da sílica, na qual envolva uma mistura de OAS e precursor de sílica como TEOS.

A área superficial e a porosidade final deste material podem não ser controladas usando este método.

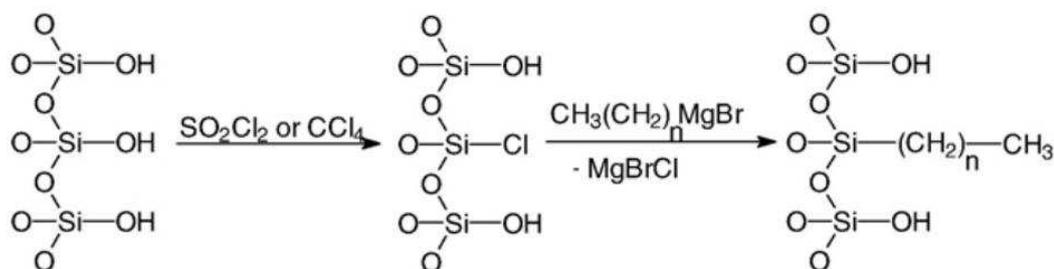


Figura 15: Cloração da superfície da sílica seguido de modificação com reagente de Grignard (Dash *et al.*, 2008)

Os ORMOSILS têm as propriedades mecânicas refletidas em suas estruturas variadas. A rigidez, isto é, a resistência da estrutura resultante de uma deformação elástica por uma força aplicada, correlaciona-se inversamente com a presença de $(\text{SiO})_6$ anéis na matriz organosílica, que é explicada pela estrutura maior, menos tensionada do seis anéis membros constituinte da organosílica. Por exemplo, o ORMOSIL derivado de metiltimetoxisilano (MTMOS) puro, apresenta um grau de ligações cruzadas de 90 %, gerando uma maior conectividade entre as unidades de siloxano (Dash *et al.*, 2008).

A introdução de grupos orgânicos não hidrolisáveis é outra rota para alcançar ORMOSILS com melhores propriedades mecânicas. Três tipos de ormosil foram obtidos por hidrólise de uma etapa de co-condensação de tetraetoxisilano, juntamente com metiltrietoxisilano (MTEOS), vinil-trietoxisilano (VTEOS) e γ -glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMOS), respectivamente. As amostras são compostas principalmente de sílica na fase amorfa sem apresentarem qualquer separação de fase. Os grupos orgânicos não hidrolisáveis introduzidos nestes ORMOSILs retardaram o processo sol-gel do OAS que atuam como agentes de enchimento na rede de sílica, que conduz à condensação do OAS. Estes híbridos possuem elevado índice de refração, dureza e módulo (Dash *et al.*, 2008).

3.4.2 Líquido iônico aplicado ao processo Sol-gel

Durante todo o século XX os “líquidos iônicos” (LI) era um termo para descrever sal fundido, ou seja, fundido a altas temperaturas. Atualmente, o termo líquido iônico é também aplicado para sais que existem no estado líquido na temperatura ambiente ou perto dela. E para serem classificados como LI, três definições devem ser enquadrada:

- [1] Os líquidos iônicos são composto integralmente por cátions e ânions;
- [2] Os líquidos iônicos não contém moléculas de solvente;
- [3] Embora o título de LI aplique-se a ambas definições de sais fundidos, foi acordado que somente serão sais líquidos aqueles que apresentarem temperatura de fusão abaixo de 100°C.

Em 1992 os grupos de Wilkes & Waworotko e Cooper & O’Sullivan, apresentaram a comunidade científica o conceito moderno de LI. A partir desta data, o interesse científico por esses líquidos cresceu exponencialmente. Existem muitos fatores que geram o interesse nos LI’s. Podem-se incluir nestes fatores à alta condutividade elétrica (maior que 100 mS/cm), extensa faixa de temperatura no estado líquido (-100 até 250°C), larga janela eletroquímica (maior que 5,8V), pressão de vapor desprezível e propriedades fisico-químicas que são facilmente ajustáveis via síntese. Essas propriedades fisico-químicas únicas contribuem para a criação de novas aplicações tecnológicas bem como para o melhoramento das tecnologias existentes (Torimoto *et al.*, 2010).

Existe uma infinidade de LI descritos na literatura desde a última década. Entretanto os mais utilizados podem ser classificados em sete famílias, baseados na estrutura dos seus cátions, que são: tetra-alquilamônio, 1,2,3 trialquilimidazol, alquilpiridina, dialquilpirrolidona, dialquilpiperidina, tetra-alquilsulfônio e trialquilsulfônio, como mostra a **Figura 16**.

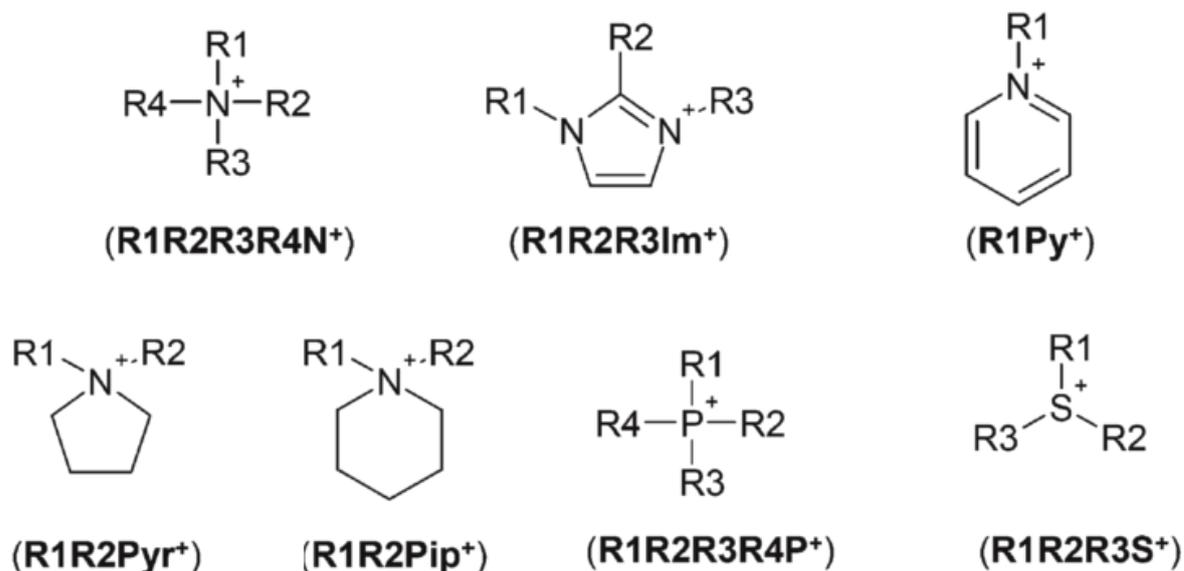


Figura 16: Tipos de cátions usados na preparação de líquidos iônicos (Torimoto *et al.*, 2010)

Na maioria das aplicações dos LI's é necessário a combinação do líquido iônico com um material sólido, como por exemplo: a combinação com materiais poliméricos ou partículas de inorgânicas, como as sílicas (Nordstrom, Aguilera e Matic, 2012).

A grande parte dos estudos envolvendo sílica com LI, utiliza sílica previamente sintetizada, como por exemplo, AEROSIL® 200 para a imobilização de LI na superfície da sílica, esta imobilização pode ser feita por ligação covalente através dos ânions e os grupos silanóis ou reação de alquilação (Valkenberg, Decastro e Holderich, 2002). Entretanto a síntese da sílica pelo processo sol-gel na presença de LI permite não só o seu uso como solvente e ou catalisador, mas também a possibilidade do seu encapsulamento ou confinamento, conferindo à sílica algumas propriedades físico-químicas dos LI's.

3.4.3 Híbridos de polianilina

3.4.3.1 Polianilinas em Fluidos Eletorreológicos

Durante muito tempo não se sabia que polímeros poderiam apresentar propriedades de condução elétrica. Acreditava-se que estes materiais só poderiam ser aplicados como isolantes, uma vez que a maioria dos materiais poliméricos apresentam alta resistividade elétrica. A primeira quebra deste paradigma ocorreu com a mistura de partículas condutoras aos materiais poliméricos isolantes, gerando os chamados “polímeros extrinsecamente condutores” (Biscaro, 2006).

Com o avanço do estudo de polímeros condutores, na década de 70, surgiram os polímeros intrinsecamente condutores, também conhecidos como metais sintéticos. Em 1977, MacDiarmid, Shirakawa e Heeger obtiveram que o polímero poli(acetileno) poderia apresentar características de condutor elétrico intrínseco. Este polímero apresentava condutividade elétrica entre 10^2 e 10^3 S.cm⁻¹. Como curiosidade, o poli(acetileno) na forma isolante apresenta condutividade igual a 10^{-6} S.cm⁻¹ (Mac Diarmid, 2001).

Em 1985 o uso de PANi como polímero intrinsecamente condutor foi proposto por MacDiarmid (Mac Diarmid, 2001). Desde então a PANi tem atraído grande interesse devido ao seu alto potencial de aplicação em áreas diversas entre as quais merece destaque a produção de eletrodos, circuitos microeletrônicos, sensores, *displays* eletrônicos e de blindagem eletromagnética.

O elevado potencial de aplicação da PANi está relacionado com algumas de suas características mais interessantes, como, por exemplo, a alta condutividade, o preparo relativamente fácil, a estabilidade ao calor e ao ar, associados a um baixo custo de preparo (Adhikari e Banerji, 2010).

A polianilina também se destaca por alcançar o limiar de percolação, quando em misturas poliméricas, com pequenas quantidades deste polímero condutor (ao

redor de 1 a 2% de PANi) (Ma *et al.*, 2007). Para que a PANi conduza eletricidade é necessário a dopagem por protonação com um ácido que pode ser mineral (como por exemplo, HCl ou H₂SO₄) ou orgânico (como por exemplo, ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) ou ácido canforsulfônico (CSA)) (Jacobó *et al.*, 2007). A PANi possui vários estados de oxidação e os principais estados de oxidação são apresentados na **Tabela 2**. A PANi pode ser facilmente encontrada em três formas: totalmente reduzida (leucoesmeraldina), totalmente oxidada (pernigranilina) e na forma mais estável que apresenta o mesmo número de grupos reduzidos e oxidados (esmeraldina). Estas três formas são isolantes, contudo, a forma esmeraldina pode reagir em meio ácido e formar um sal correspondente (sal esmeraldina) através de uma reação de protonação que ocorre preferencialmente nos átomos -N= e esta reação provoca um aumento na condutividade da polianilina. A protonação não é homogênea, gerando domínios completamente protonados, denominados de ilhas condutoras, circundados por polianilina de menor cristalinidade (Fulgeiras, 2005).

A polianilina pode ser preparada principalmente por polimerização em lama ou emulsão e até mesmo por polimerização interfacial. Michira *et al.* utilizaram o emulsificante com caráter ácido, como por exemplo, o DBSA, para obter a polianilina no estado sal de esmeraldina (Michira *et al.*, 2007). Assim o material obtido apresenta uma característica condutora elétrica e o uso de emulsificantes resulta em PANi com morfologia variada. Por exemplo, a polianilina dopada com DBSA apresenta a morfologia altamente aglomerada de difícil identificação. Um outro exemplo trata de filmes de PANi-DBSA puro que apresenta uma formação de microtubos. Alguns autores também relatam a formação de nanotubos de PANi, entretanto para obter este tipo de morfologia vários fatores, deve ser considerada a relação monômero emulsificante na determinação da morfologia da PANi resultante (Michira *et al.*, 2007).

Tabela 2: Estados de oxidação da polianilina. Modificada de (Fulgeiras, 2005)

Estado de oxidação	Estrutura química	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela	Completamente Reduzida <u>Isolante</u> Y=1
Sal de esmeraldina		Verde	Parcialmente Oxidada <u>Condutora</u>
Base de esmeraldina		Azul	Parcialmente Oxidada <u>Isolante</u> Y=0,5
Pernigranilina		Púrpura	Completamente Oxidada <u>Isolante</u> Y=0

A polianilina dopada, ou seja, semi-condutora, (15% em massa) quando dispersa em óleo de silicone exibe forte efeito ER, como mostra a **Figura 17** (Kim *et al.*, 2007). A tensão cisalhante simplesmente aumenta com a aplicação do campo elétrico e conforme a intensidade do campo aumenta. Segundo Plochanski (2005) o valor de pH por volta de 5,5 foi encontrado como o valor ótimo para exibir alto efeito ER. Aumentando o pH o nível de protonação diminui, a condutividade total diminui e a tensão crítica aumenta. Contudo, a polianilina pura no estado base de esmeraldina obtida por longo tratamento em solução aquosa de amônia (por exemplo, utilizando 10% deste polímero em polidimetilsiloxano (PDMS) na presença do campo elétrico com intensidade de 2,1 kV/mm) ainda exibe efeito ER. Quando o pH da PANi diminui resulta em uma alta protonação, aumentando a condutividade total e a densidade de corrente. Entretanto observa-se que a tensão crítica diminui, afetando o efeito ER.

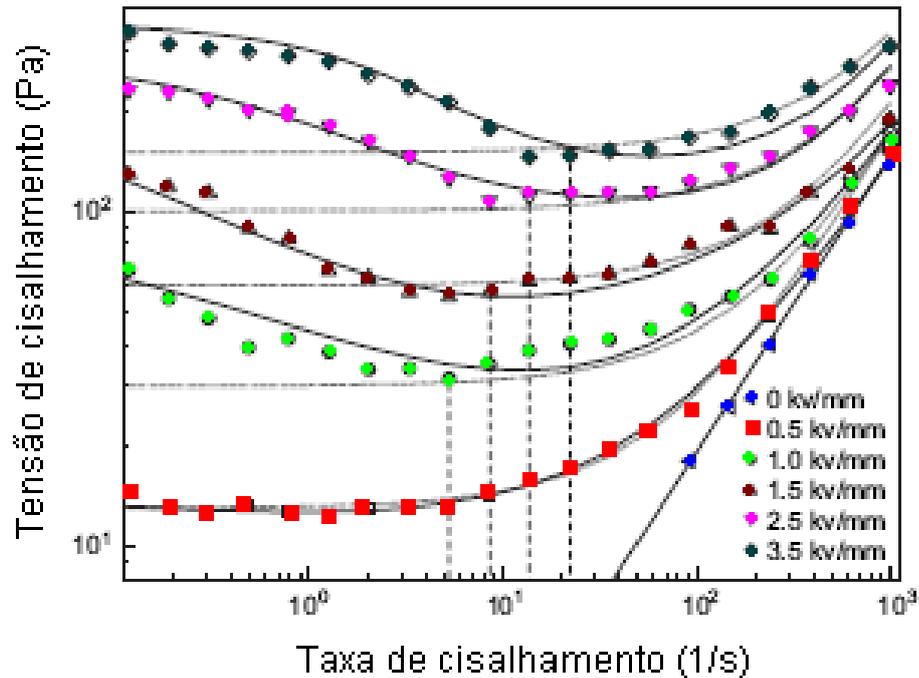


Figura 17: Curva de tensão de cisalhamento *vs* taxa de cisalhamento (dinâmico) para fluido ER 15% PANi-DBSA (Kim *et al.*, 2007).

Yin e colaboradores fizeram um estudo comparativo entre a polianilina granular e nanofibrilar e observaram que o desempenho da PANi em fluidos ER também depende da sua morfologia (Yin *et al.*, 2008), ver **Figura 18**. Com relação à estabilidade das partículas suspensas no líquido, Yin e colaboradores também mostraram que fluidos com polianilina nanofibrilar eram mais estáveis que fluidos com polianilina granular. Sob a ação do campo elétrico, os fluidos ER com polianilina nanofibrilar apresentou maior efeito ER comparado aos fluidos polianilina granular.

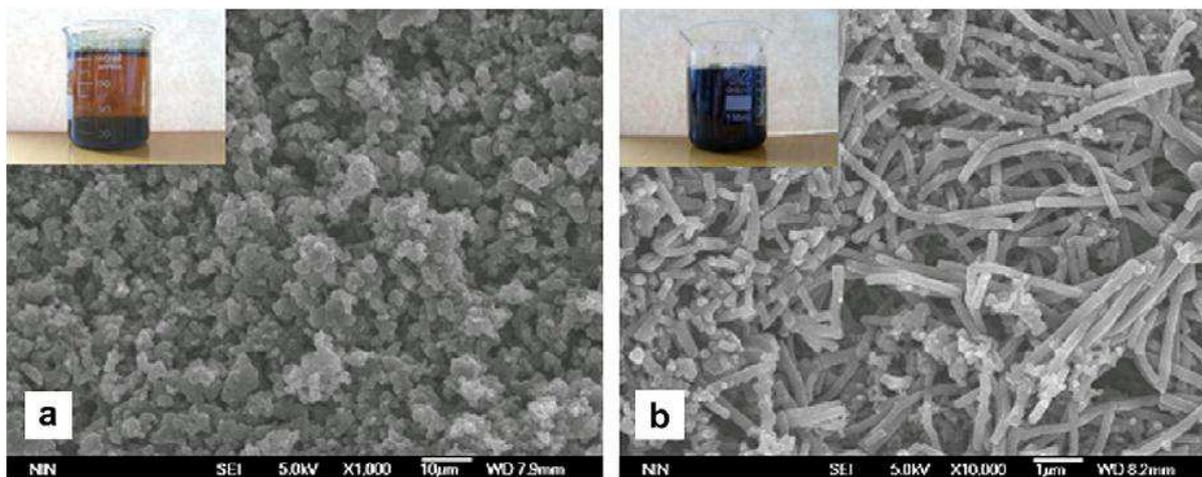


Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a) polianilina granular e (b) polianilina nanofibrilar (Yin *et al.*, 2008).

A preparação dos fluidos ER com PANi é feita com uma larga faixa de concentração de 10 a 20% em volume de PANi, em óleo de silicone (Kim *et al.*, 2002). As partículas apresentam propriedade semicondutora cuja condutividade é de cerca de $2,33 \times 10^{-6}$ S/cm (Choi *et al.*, 1997). Este fluido é misturado mecanicamente seguido de banho ultrassônico (Choi, Cho e To, 1998; Stenicka *et al.*, 2010). A polianilina é submetida a um processo de desdopagem para aumentar o pH para garantir que as partículas sejam semicondutoras (Foulc, Atten e Felici, 1994; Yin *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 2009), visto que a condutividade obtida quando dopada é de 0,1 a 100 S/cm (Choi *et al.*, 1997).

3.4.3.2 Híbridos de polianilina com argila

Como já comentado, a característica catiônica ativa entre as lamelas de montmorilonita (MMT) permite uma interação física e química entre a argila e o monômero de anilina (Choi *et al.*, 2001). A intercalação de espécies eletroativas no espaço interlamelar é um caminho para construção de um híbrido inovador associado com um comportamento elétrico particular. Além da condutividade elétrica do compósito PANi/argila, esses materiais podem apresentar boas propriedades de condutividade iônica (devido a condução de iônica da argila) (Ruiz-Hitzky e Aranda, 2000).

Essas novas propriedades elétricas podem ser aproveitadas no efeito ER. Kim e colaboradores introduziram o estudo de fluidos eletrorreológicos de híbridos de PANi/argila com intercalação nanoestruturada. A partir dos nanocompósitos de PANi/argila intercalados é possível obter um novo material para aplicação eletrorreológica, uma vez que a tensão crítica mostra-se menor que 100 Pa à 1,2 kV/mm (Kim *et al.*, 1999).

Lim e colaboradores estudaram três diferentes concentrações de PANi/argila (15:15, 30:15 e 50:15 anilina:argila) em óleo de silicone. O comportamento plástico de Bingham foi mostrado em todos os três fluidos. Entretanto, efeitos eletrorreológicos submetidos a intensidade diferentes de campo elétrico externo são apresentados, concordando com as quantidades relativas de PANi pura e partículas de argila (Lim, Park e Park, 2002).

Para verificar o efeito eletrorreológico dos nanocompósitos de PANi/argila no fluido, a tensão crítica dinâmica foi obtida através de várias curvas do logaritmo da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento na presença de três intensidades de campo elétrico. A **Figura 19** mostra a tensão crítica em função do campo elétrico. Duas características distintas são observadas nos resultados. A primeira é que a tensão crítica do fluido contendo 15/15 (PANi/argila) é menor que o da polianilina pura e os fluidos 30/15 e 50/15 são maiores que a PANi pura. A segunda característica observada é que parece existir um quantidade ótima de nanocompósitos de PANi/argila no fluido maximizando a tensão crítica dos fluidos ER. O fluido 30/15 foi o que apresentou a maior tensão crítica, cerca de 5,3 vezes maior que o fluido com PANi pura (Lim, Park e Park, 2002).

Os fluidos eletrorreológicos com híbridos de PANi/argila são geralmente hidratados, uma vez que as moléculas de água associada com cátions de montmorilonita apresentam alto grau de dissociação e conseqüentemente,

contribui para a condutividade iônica do sistema facilitando a polarização das partículas suspensas no fluido (Lim, Park e Park, 2002).

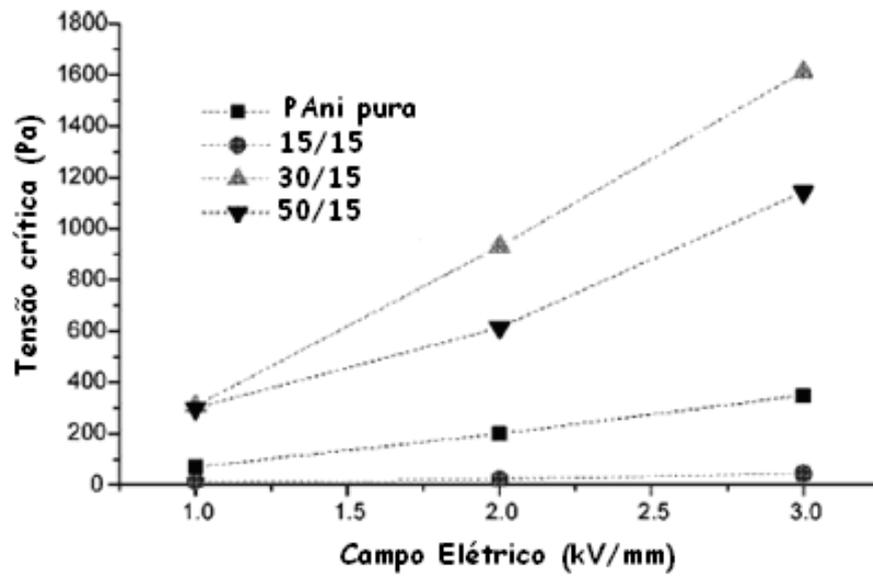


Figura 19: Tensão crítica *vs* campo elétrico de fluidos contendo PANi pura e híbridos de PANi (Lim, Park e Park, 2002).

Capítulo III: Materiais e Métodos

1. LISTA DE REAGENTES

- Ácido 11-bromo undecanóico - procedência: Sigma Aldrich – Brasil; grau de pureza: 95%, usado como recebido.
- Ácido fosfórico - procedência: Vetec Química Fina – Brasil; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Ácido fosfórico - procedência: Sigma Aldrich – França; grau de pureza: >85%; usado como recebido.
- Álcool isopropílico - procedência: Tedia Brasil – Brasil; grau de pureza: 99.7%, usado como recebido.
- Anilina – procedência: Vetec Química Fina – Brasil; grau de pureza: PA – previamente bidestilada a vácuo e posteriormente armazenada em frasco de vidro âmbar em geladeira.
- Anilina – procedência: Sigma Aldrich – França; grau de pureza: PA, utilizado como recebido.
- Etanol – procedência: Vetec Química Fina – Brasil; grau de pureza: PA, utilizado como recebido.
- Hidróxido de Amônio – procedência: Vetec Química Fina – Brasil; grau de pureza: PA, utilizado como recebido.
- Hidróxido de Amônio – procedência: Sigma Aldrich – França; grau de pureza: PA, utilizado como recebido.
- Iodeto de actadecila Sigma Aldrich – Brasil; grau de pureza: 95%, usado como recebido.
- 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) procedência: Sigma Aldrich – Brasil; grau de pureza: 95%, utilizado como recebido.
- Octadecil iodide procedência: Sigma Aldrich – Brasil; grau de pureza: 95%, usado como recebido.
- Óleo de Mamona/ Sigma Aldrich França; grau de pureza: PA, utilizado como recebido.

- Óleo de silicone tipo polidimetilsiloxano (PDMS) 47V500, Rhodorsil – França; densidade 0.97g/cm^3 , constante dielétrica 2,64 condutividade 1×10^{-12} (5-100kHz) a $25\text{ }^\circ\text{C}$; usado como recebido.
- Óleo de silicone tipo polidimetilsiloxano (PDMS), Aldrich – Brasil; densidade 0.97g/cm^3 , constante dielétrica 2,64 condutividade 1×10^{-12} (5-100kHz) a $25\text{ }^\circ\text{C}$; usado como recebido.
- Perssulfato de amônio – procedência: Vetec – Brasil; grau de pureza: PA, utilizado como recebido.
- Perssulfato de amônio – procedência: Sigma Aldrich – França; grau de pureza: 98%, utilizado como recebido.
- Sepiolita TOLSA – tipo: grade S9, grau de pureza 85% pura; 15% de outras argilas, utilizado como recebido.
- Tetraetoxisilano (TEOS) procedência: Sigma Aldrich – Brasil; grau de pureza: 98%, utilizado como recebido.
- Trifenilfosfina - procedência: Sigma Aldrich – Brasil; grau de pureza: 95%, usado como recebido.

2. EQUIPAMENTOS

- Analisador termogravimétrico TA Instruments, modelo TGA Q500.
- Condutividade elétrica - Keithley electrometer, modelo 6517A
- Difrátômetro de raios-X a altos ângulos (DRX), Rigaku Miniflex, $K\alpha$ Cu, a 2θ faixa de $2 - 60^\circ$, passo de 0.02° .
- Difrátômetro de raios-X a altos ângulos (DRX), Última IV.
- Espectrofotômetro no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Bruker.
- Espectrofotômetro no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Nicolet MAGNA, Modelo IR-760, FTIR, Excalibur Series.
- Espectrofotômetro no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer Paragon 1000 spectrometer - (Nice – França)
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM), JEOL, Modelo JSM-5300.

- Microscópio eletrônico de varredura FEG, Modelo 7500F, detector elétrons secundários (Araraquara -Brasil)
- Microscópio eletrônico de transmissão, JEOL- 1400 (Nice - França)
- Microscópio óptico modelo Diaphot – TMD, microscópio invertido – Nikon. (Nice -França)
- PHmetro, Seven Easy METTLER Toledo pHmeter (Nice-França).
- Picnometro, Micromeritics AccuPyc 133Q V2.03N, a 25 °C. (Araraquara - Brasil)
- Reômetro Physica MCR 501 Placa-placa (PP50/E) Fonte HVS/ERD80 célula PP50/E-SN12613 (medidas em corrente continua) - Anton Paar.
- Reômetro Physica MCR 302 Placa-placa (PP50/E) Fonte HVS/ERD80 célula PP50/E-SN12613 (medidas em corrente continua) - Anton Paar.
- Reômetro Physica MCR 301 Placa-placa (PP50/E) Fonte Modelo 609E6 Amplificado de alta voltagem Trek, controlo por multímetro modelo Hameg Instruments (Medidas em corrente alternada). PP50/E-SN12613 - Anton Paar. (Nice-França)
- Difração de Raios-X a baixos ângulos (SAXS) - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Campinas, SP.
- Ultrassom, modelo Branson – Digital sonifier.
- Ultrassom, modelo Vibracell 75041 - Bioblock scientific. (Nice – França)
- Solartron 1296 interface dielétrica interface.
- Ressonância magnética nuclear de sólidos (^{29}Si -RMN), Bruker, DRX-300 (7,05Tesla), Instituto de Química da UFRJ – Rio de Janeiro, RJ.
- Medida de ângulo de contato usando GBX goniômetro (Lyon – França)

Capítulo IV: Eletorreologia de suspensões de ORMOSIL

1. INTRODUÇÃO

Desde o trabalho pioneiro de Winslow sobre fluidos eletorreológicos (Winslow, 1949), vários tipos de partículas têm sido empregadas no desenvolvimento de fluidos ER, tais como a sílica (Pavlinek *et al.*, 1999; Bossis, Metayer e Zubarev, 2007; Cherif *et al.*, 2007; Agafonov, Nefedova e Davydova, 2008; Tsuda *et al.*, 2008), sílica revestida por titânia (Hong *et al.*, 2010), os sistemas core-shell envolvendo partículas inorgânicas revestidas com compostos orgânicos (Wen *et al.*, 2003), ou em sílica porosa (Cheng, Q. L. *et al.*, 2006; Fang, Choi e Ahn, 2010), etc. E no Brasil alguns estudos foram feitos (Bombard, 1996; Mendes, 1996; Vieira, 1996) usando diversos sistemas de partículas/fluidos. Nanomateriais híbridos orgânico-inorgânico têm atraído muita atenção durante as últimas décadas, devido à possibilidade de ajustar as suas propriedades por meio de precursores metalo-orgânicos específicos contendo grupos orgânicos apropriados (Sanchez *et al.*, 2010).

A popularidade de tais materiais híbridos aumentou com o desenvolvimento do processo sol-gel, que tornou possível a preparação de várias partículas inorgânicas ou híbridos por um processo de química inorgânica suave, com elevada pureza e homogeneidade, utilizando um processo de baixa temperatura e uma otimização de certos parâmetros, tal como a razão de precursor de pH, água/alcóxido, a temperatura, a pressão, o tipo de catalisador e solvente (Brinker e Scherer, 1989; Molina *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2008; Monticelli *et al.*, 2009).

Os materiais híbridos mais populares são os silsesquioxanos, preparados pela hidrólise/condensação de alcóxido de silício com diferentes grupos funcionais (Matejka *et al.*, 1999). Outras classes importantes de compostos de sílica são os silicatos organicamente modificados (ORMOSILs), que são geralmente preparados por hidrólise e co-condensação dos silanos modificados organicamente com precursores alcóxido tradicionais como tetrametoxi-silano ou tetraetoxi-silano

(Wu *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2011). Apesar da versatilidade destes materiais híbridos à base de sílica, a sua utilização no desenvolvimento de ER fluidos é muito escassa.

Recentemente McIntyre et al. publicaram alguns resultados relacionados com a utilização de materiais híbridos com base em funcionalizado silsesquioxano oligomérico poliédrico funcionalizado (POSS) sobre o desenvolvimento de novos fluidos eletorreológicos (Mcintyre, Oh e Green, 2010). Os autores testaram dois diferentes tipos de POSS, tendo grupo funcional o octa-isobutilo e ácido sulfônico, e concluíram que a presença de grupos sulfonados foi responsável pelo comportamento dipolar e a resposta ER do POSS-SO₃H.

Para o melhor conhecimento, nenhum trabalho foi relatado sobre o uso de ORMOSILs, especialmente aqueles que contêm grupos mercaptos, como a fase dispersa em fluidos ER. Por conseguinte, a importância do tema e da versatilidade desses materiais híbridos nos levou a preparar partículas de silicato do tipo mercaptosilsesquioxano modificados e utilizá-los para o desenvolvimento de um novo fluido eletorreológico à base de óleo de silicone. As partículas funcionalizadas foram preparadas pelo processo sol-gel envolvendo a hidrólise e a co-condensação dos precursores de tetraetoxisilane (TEOS) e 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTMS). As partículas de silicato mercaptosilsesquioxano modificados (SiO₂/SSQ-SH) foram caracterizados por difração de raios-X DRX, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier FITR, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício no estado sólidos (²⁹Si RMN), microscopia eletrônica de varredura SEM e espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), e sua avaliação como um componente potencial para fluidos ER. A utilização da técnica de SAXS possibilitou estimar o tamanho das partículas, bem como a hierarquia envolvendo um sistema nanoestruturado.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntese de sílica modificada com mercaptosilsesquioxano ($SiO_2/SSQ-SH$)

A **Figura 20** ilustra a síntese e a possível estrutura deste ORMOSIL. As partículas de $SiO_2/SSQ-SH$ foram preparadas usando um procedimento típico, 0,9 g (0,015 mol) de álcool isopropílico e 2,7 g (0,15 mol) de água destilada, que foram adicionados em um balão de três bocas equipado com um agitador mecânico. Em seguida, 1 g da solução aquosa de HCl (0,1 N) foi adicionada para ajustar o pH do meio a 1,6. Logo em seguida, 1,47 g (0,011 mol) de mercaptopropiltrimetoxissilano e 1,56 g (0,011 mol) de tetraetoxissilano foram adicionados ao balão e o meio reacional foi mantido a 60° C durante 8 horas, sob agitação vigorosa. O gel formado foi seco a 80° C sob vácuo durante 12h. O $SiO_2/SSQ-SH$ obtido nessas condições apresentaram densidade aparente de 1,734 g/cm³ a 25° C.

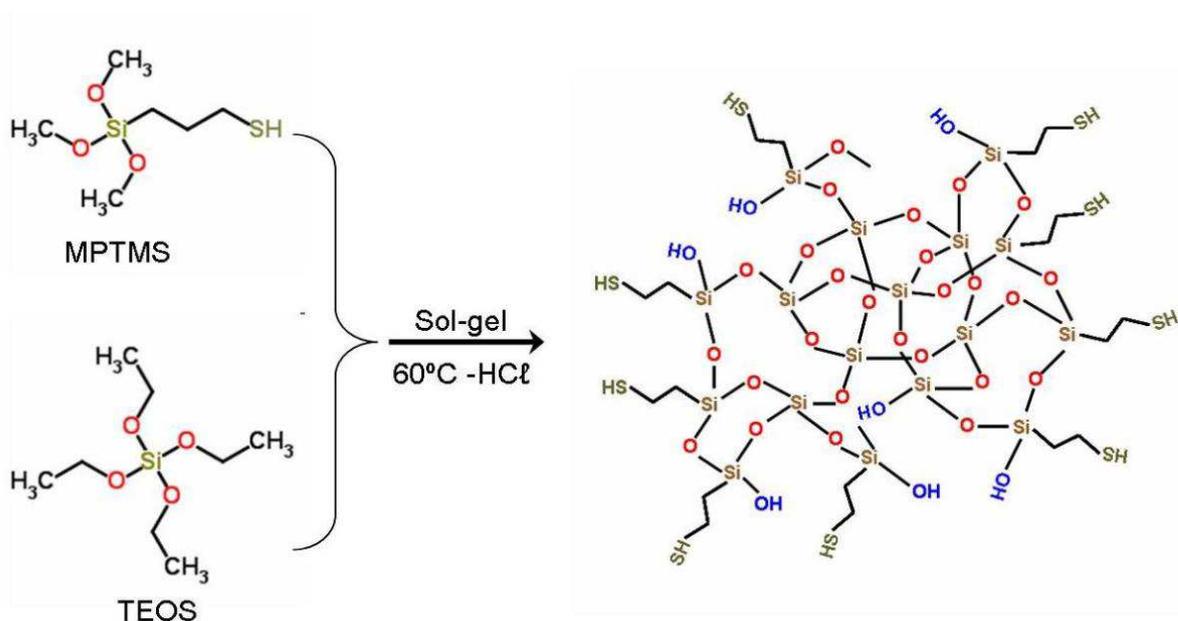


Figura 20: Esquema ilustrativo da hidrólise e condensação simultânea do TEOS e MPTMS

2.2 Preparação dos fluidos ER a base de $SiO_2/SSQ-SH$

Os fluidos ER foram preparados usando diferentes quantidades de $SiO_2/SSQ-SH$ (2, 7 e 10% em massa) em óleo de silicone (com viscosidade cinemática de 95-105 cSt a 25°C). As dispersões foram preparadas usando uma ponteira de ultrassom (Sonifier ® S-450D digital de ultrassons Branson) operando a 10% de amplitude (40 w) durante 20 min. Os fluidos ER foram armazenados em dessecador antes de usar.

2.3 Caracterização

- A densidade da amostra de $SiO_2/SSQ-SH$ foi determinada usando um picnômetro de hélio da Micromeritics AccuPyc 133Q V2.03N, a 25° C.
- Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram registrados a partir de pastilha de KBr em um espectrômetro Bruker no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , com 64 varreduras.
- Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos utilizando um aparelho Rigaku ULTIMA IV diffractometer, equipado com fonte de radiação de Cu com K_{α} de $\lambda = 0,145$ nm, operando a 40 kV e 100 mA. A faixa usada foi de $0,02^{\circ}s^{-1}$ e as intensidades correspondentes foram medidas ao longo de 2θ em um intervalo de 2 a 50°. O fenômeno da difração é descrito pela lei de Bragg (ver **Equação (10)**). A lei de Bragg prevê que em certas condições os raios-X podem ser difratados por um cristal. Quando raios-X atingem um átomo, eles formam nuvens eletrônicas que se comportam como onda eletromagnética (ver **Figura 21**), produzindo um padrão difração em um detector ou um filme.

$$n\lambda = 2 d_i \sin \theta \quad (10)$$

Na **Equação (10)**, n corresponde à ordem de difração; λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d_i corresponde ao espaço interplanar do cristal; e θ corresponde ao ângulo de difração.

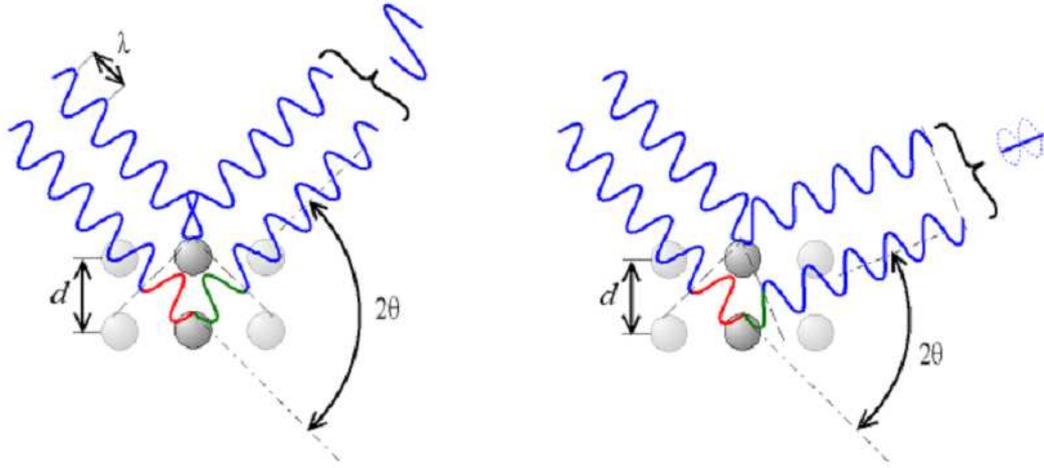


Figura 21: Espalhamento atômico devido a Lei de Bragg

- O espectro de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si CPMAS no estado sólido do material híbrido foi registrada em um aparelho Bruker DRX-300 (7,05 T). Empregou uma velocidade de rotação de 5 kHz, tempo de contato de 5 ms e intervalo de pulso 60 segundos, utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão externo, realizando 1000 acumulações durante 18 h.
- As micrografias das amostras de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ foram registrados a partir de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo FEG-SEM, JEOL-7500F, operando a 2 kV. Os materiais foram recobertos com carbono e analisados com a ajuda de um detector de elétrons secundários (SEI).
- O espalhamento de raios X a baixos ângulos da amostra de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$ foi realizado no linha de feixe de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas (Brasil), com um comprimento de onda fixo de 1,488 Å sob vácuo à temperatura ambiente. A dispersão de intensidade $I(q)$ foi representada graficamente como uma função do vector da onda $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, onde θ é o espalhamento ângulo. A intensidade da dispersão foi

normalizada pela subtração do fundo dispersado e tendo em conta a espessura da amostra.

- As propriedades dos fluidos de ER foram medidas usando um reômetro Anton Paar MCR 302 equipado com geometria placa-placa (PP50/E-SN12613 gap = 1 mm) e um HVS/ERD80 gerador de alta tensão (10 kV, 2 mA), **Figura 22**. As curvas de tensão limite de escoamento em função da taxa de cisalhamento foram obtidos pelo modo controle de taxa de cisalhamento (CRS) em um intervalo de taxa de cisalhamento 10^{-3} - 10^3 s⁻¹.

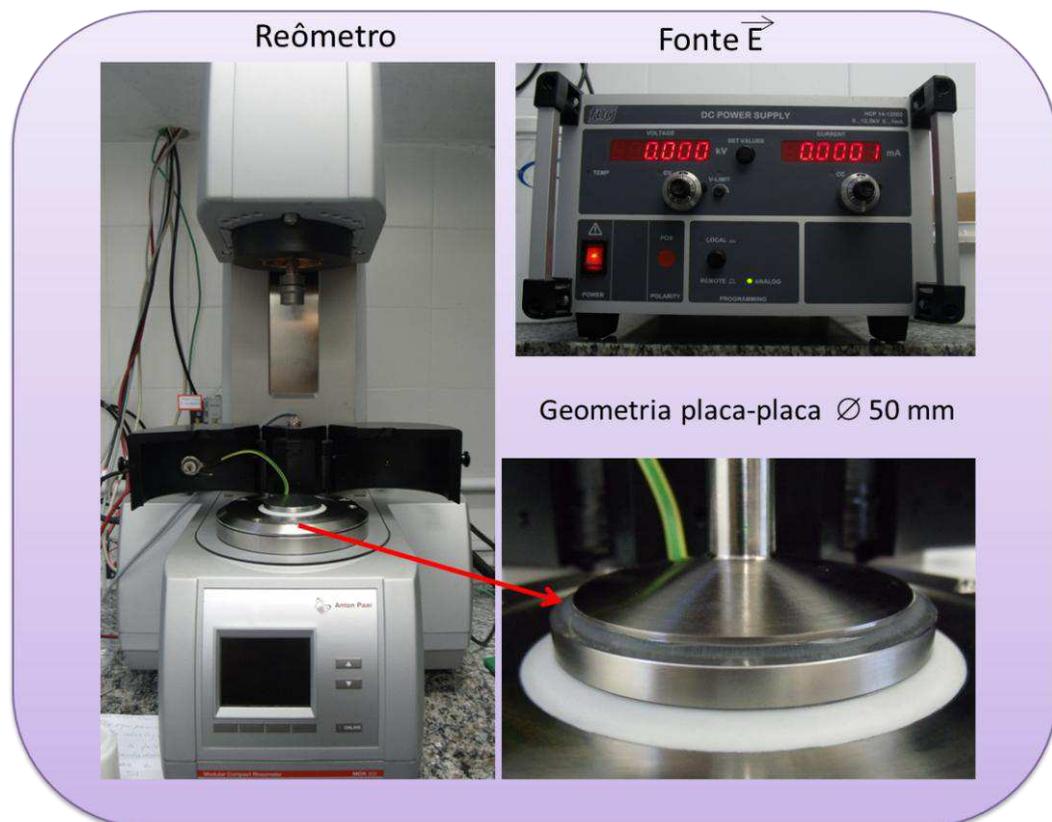


Figura 22: Reômetro Anton Paar 302 com o módulo de eletrorreologia

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise estrutural do ORMOSIL de $SiO_2/SSQ-SH$

A **Figura 23** ilustra o espectro de FTIR da partícula de sílica modificada com mercaptosilsesquioxano $SiO_2/SSQ-SH$. A banda larga centrada em 3450 cm^{-1} (pico a) está relacionada com a vibração de alongamento dos grupos-OH oriundos do silanol (Si-OH). A vibração de alongamento das ligações Si-O-Si dá origem às bandas de absorção amplas e intensas em 1135 e 1029 cm^{-1} (pico b) (Sambandam e Ramani, 2007). Também as absorções em 800 cm^{-1} (pico c), e a 455 cm^{-1} (pico d) são atribuídas à vibração assimétrica da rede de siloxano e a vibração de flexão da ligação Si-O (Sambandam e Ramani, 2007). O pico fraco em 2556 cm^{-1} (pico e) é característico da vibração de alongamento dos grupos tiol, que confirma a presença dos MPTMS condensadas na partícula de sílica (Silverstein, Bassler e Morrill, 1991).

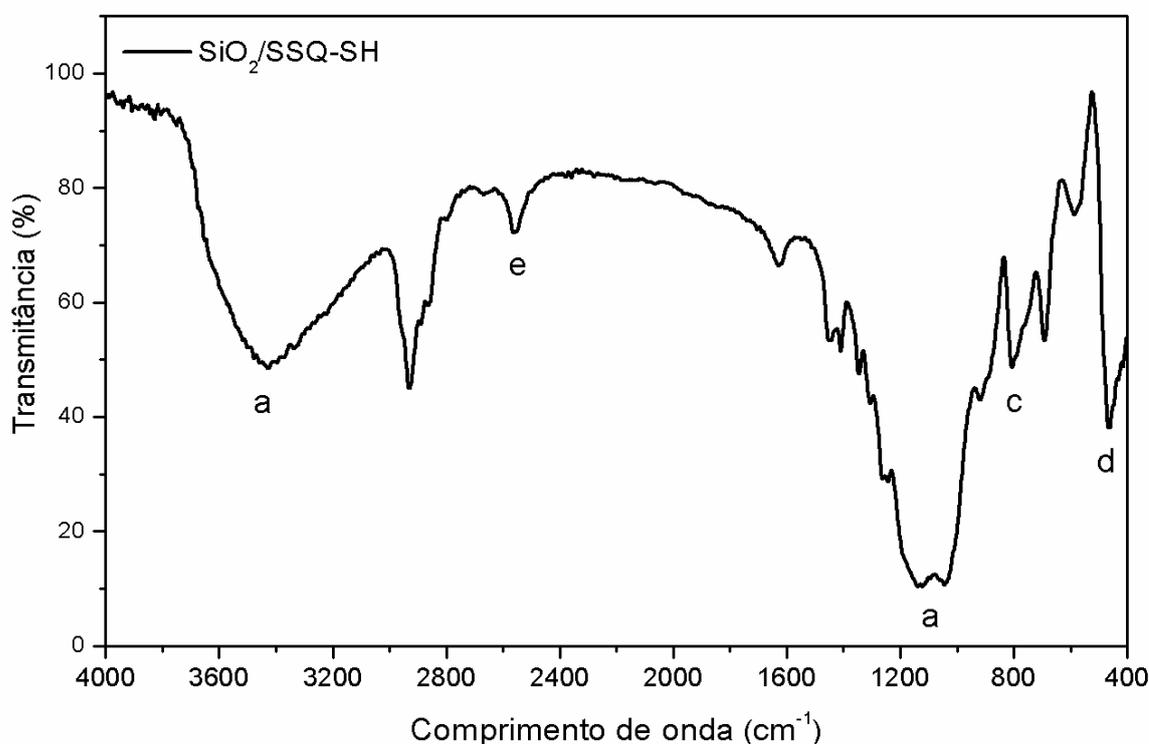


Figura 23: Espectro de FTIR da amostra de $SiO_2/SSQ-SH$

As informações sobre a estrutura das espécies de silício foram obtidas a partir da análise de RMN de ^{29}Si . A **Figura 24** ilustra o espectro das partículas de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$, onde é possível identificar duas regiões principais de sinais correspondentes às unidades trifuncionais (T^n) de Si-O e unidades tetrafuncionais (Q^n) de Si-O (Sassi, Bureau e Bakkali, 2002a; b), resultante da hidrólise/condensação dos precursores MPTMS e TEOS, respectivamente. Os sinais de -57,6 e -65,9 ppm são atribuídos à T^2 [$\text{RSi}(\text{OSi})_2\text{OH}$] com 16% (Loy *et al.*, 2000; Santilli *et al.*, 2009), e T^3 [$\text{RSi}(\text{OSi})_3$] (Silva *et al.*, 2002) com 39%, respectivamente. A hidrólise/condensação do componente de TEOS são responsáveis pelos sinais principais em -92,4 ppm, -101,2 ppm e -109.1/-110.1 ppm, relativos à Q^2 [$(\text{SiO}_2)(\text{OH})_2$], com 3%, Q^3 [$(\text{SiO}_3)(\text{OH})$] 26%, e Q^4 [(SiO_4)] 16%, respectivamente.

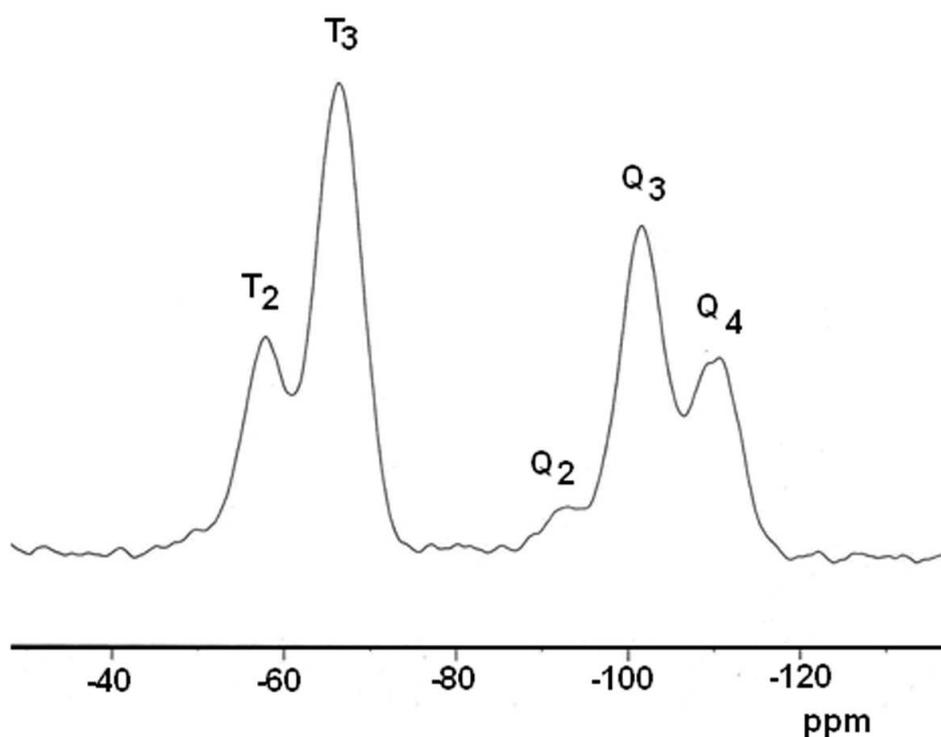


Figura 24: Espectro de RMN ^{29}Si das partículas de $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$

O grau de condensação do material foi determinado a partir das análises de RMN com núcleo de ^{29}Si , pois o grau de condensação D, pode ser calculado a partir das proporções de cada espécie (Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 , T^1 , T^2 e T^3), obtidas a partir da área integrada dos picos, segundo a **Equação (11)**.

$$D = \frac{1}{4}Q^1 + \frac{1}{2}Q^2 + \frac{1}{4}Q^3 + Q^4 + \frac{1}{3}T^1 + \frac{2}{3}T^2 + T^3 \quad (11)$$

A **Tabela 3** resume a estrutura de cada uma das espécies de silício e as percentagens correspondentes, cujos valores foram determinados à partir da área do sinal. A partir destes valores o grau de condensação das partículas de *SiO₂/SSQ-SH* foram estimadas como sendo de 86,5%. Este resultado confirma a presença de grupos-OH não condensado. Tais grupos e os grupos mercaptano contribuem para o aumento da capacidade de polarização das partículas de *SiO₂/SSQ-SH* e justificam a sua utilização em fluidos eletorreológicos.

Tabela 3: Estrutura dos diferentes grupos presente no híbrido de *SiO₂/SSQ-SH*

Espécie	Estrutura	Quantidade (%)
T ²	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-SiO-Si-R} \\ \\ \text{-SiO} \end{array}$	16
T ³	$\begin{array}{c} \text{-SiO} \\ \\ \text{-SiO-Si-R} \\ \\ \text{-SiO} \end{array}$	39
Q ²	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-SiO-Si-OH} \\ \\ \text{-SiO} \end{array}$	3
Q ³	$\begin{array}{c} \text{-SiO} \\ \\ \text{-SiO-Si-OH} \\ \\ \text{-SiO} \end{array}$	26
Q ⁴	$\begin{array}{c} \text{-SiO} \\ \\ \text{-SiO-Si-O-Si-} \\ \\ \text{-SiO} \end{array}$	16

3.2 Análise morfológica do ORMOSIL de $SiO_2/SSQ-SH$

A morfologia das partículas de ORMOSIL foi estudada por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espalhamento de luz a baixos ângulos.

3.2.1 Difração de raios-X

O espalhamento de raios-X das partículas de $SiO_2/SSQ-SH$ é mostrado na **Figura 25**. Não foram observados picos cristalinos finos, indicando que a mercapto-ormosil $SiO_2/SSQ-SH$ é essencialmente amorfo. No entanto, por deconvolução do difratograma de Raio-X, duas contribuições diferentes podem ser distinguidas: a primeira, a banda larga centrada em torno de 25° , corresponde à presença da sílica totalmente condensada referente à fase amorfa resultante da hidrólise e policondensação do TEOS, enquanto os dois picos mais estreitos centrado em torno de $7,1^\circ$ e 22° (correspondendo a distância interplanar (d_i) igual à 1,15 nm e 0,40 nm, respectivamente) as quais podem ser associados a uma fase de siloxano mais organizada, oriunda do MPTMS.

É interessante notar que a largura destes dois últimos picos é maior do que normalmente observado em POSS bem cristalizado (Fu *et al.*, 2000; Waddon e Coughlin, 2003). Os POSS altamente cristalinos geralmente exibem um grau muito elevado de suas espécies de silício condensada. Este resultado é consistente com a policondensação incompleta das espécies de silício oriundas do MPTMS (já detetados por RMN de ^{29}Si). Outro possível efeito para explicar esta tendência é a eventualidade de algumas reações de policondensação entre as espécies de silício provenientes do MPTMS e espécies de silício provenientes do TEOS, as quais devem inibir a formação de uma fase bem cristalizada de POSS provenientes do MPTMS.

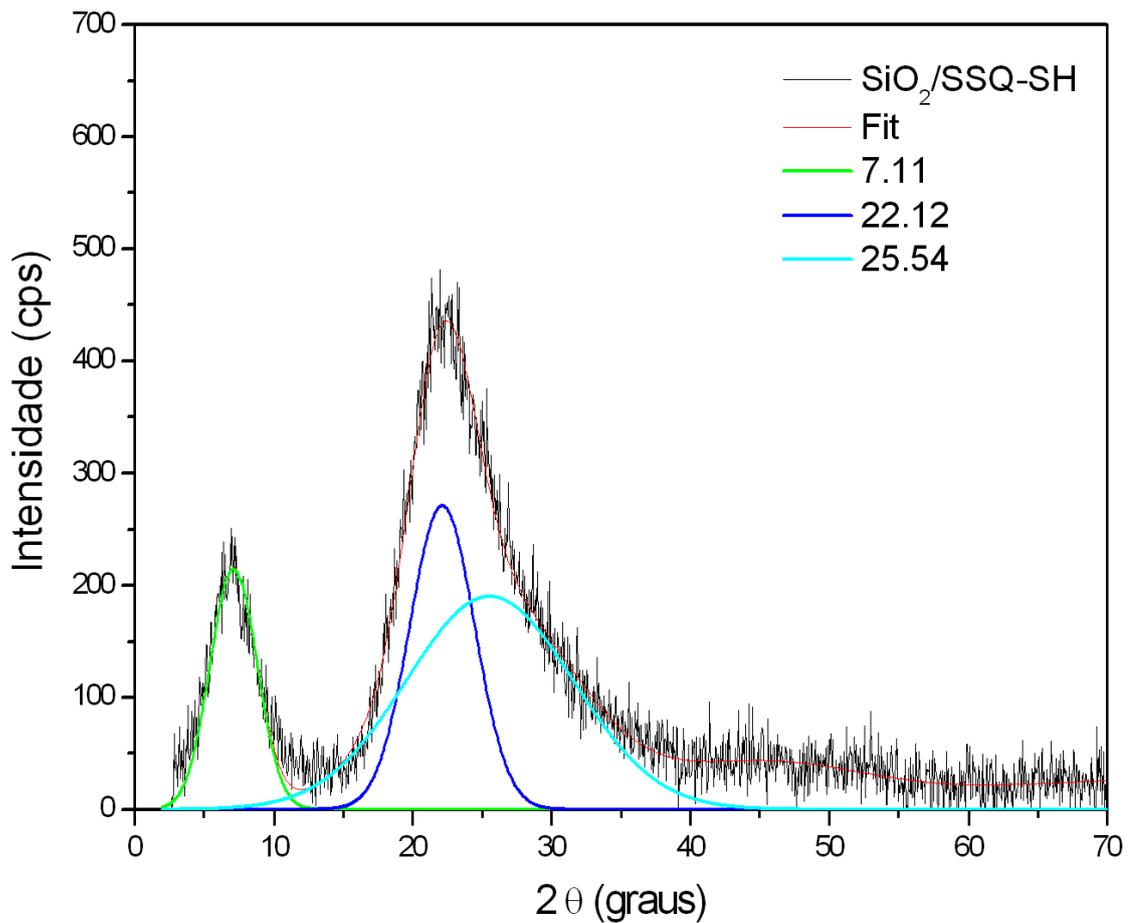


Figura 25: Espalhamento de raio-X a altos ângulos das partículas de $SiO_2/SSQ-SH$

Pela **Equação (12)** de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio dos domínios (L_c) de siloxano mais organizados provenientes do MPTMS que se encontram presentes no material:

$$L_c = k \lambda / \zeta \cos \theta \quad (12)$$

onde k é uma constante igual a 0,9 e ζ é a largura à meia altura (FWHM) do pico correspondente, localizado na posição 2θ . Foi determinado um tamanho médio de $L_c = 2,3$ nm.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das partículas mercapto-ormosil $SiO_2/SSQ-SH$ são ilustradas na **Figura 26**. As partículas possuem um diâmetro inferior a 2 μm e a superfície parece ser formada pela agregação de partículas menores, com um diâmetro no intervalo compreendido entre 50 e 100 nm. As micrografias feitas à uma ampliação maior (Figura 25 (b) e (c)) mostram que essas partículas são constituídas por pequenas unidades delas mesmas, com um diâmetro inferior a 10 nm. Esta morfologia confirma a heterogeneidade do mercapto-ormosil, que exhibe uma estrutura hierárquica que se estende a partir da escala micrô- a nanométrica. Isto também implica que a superfície da partícula de micro não seja lisa. De acordo com a literatura, as partículas com superfície rugosa tem efeito ER mais forte em comparação com partículas lisas (Yin *et al.*, 2009; Xiang, Zhao e Yin, 2011).

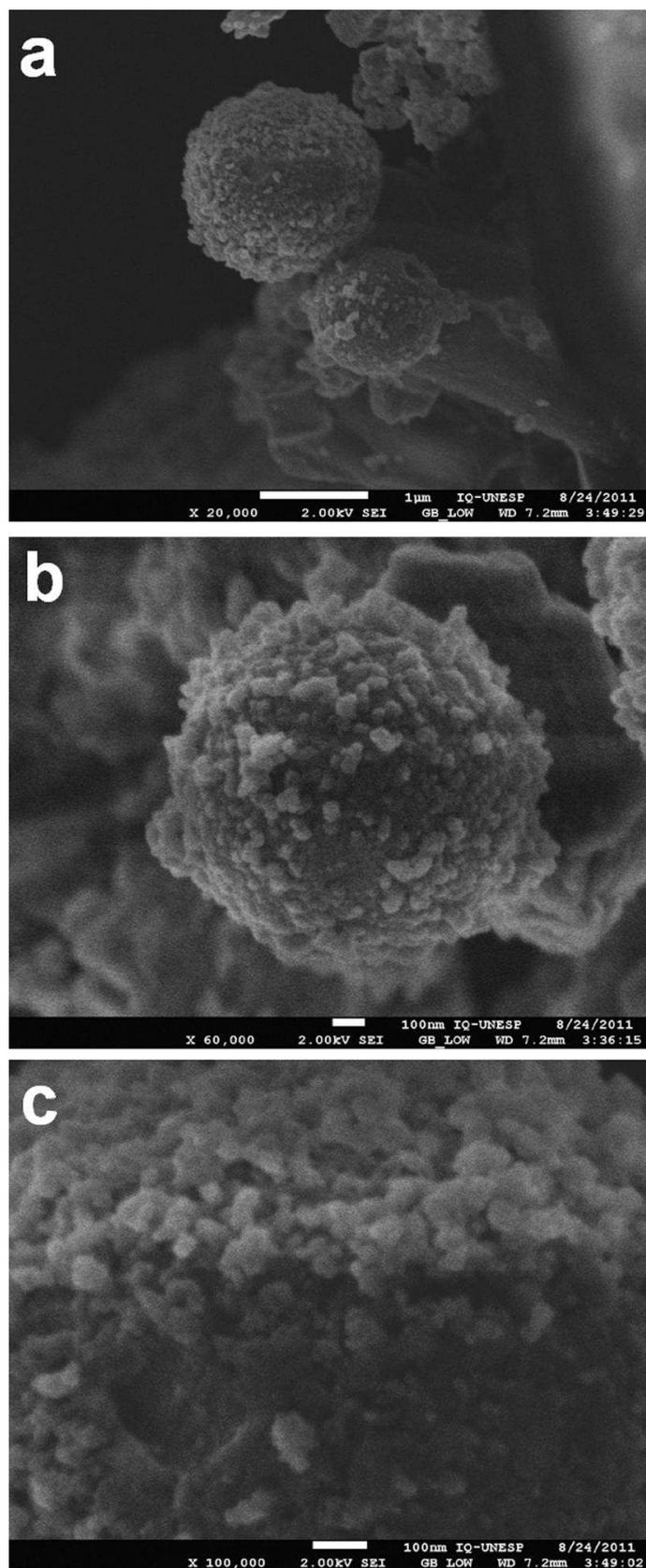


Figura 26: Micrografia de SEM das partículas de mercapto-Ormosil $\text{SiO}_2/\text{SSQ-SH}$

3.2.3 Espalhamento de raios-X a pequenos ângulos

A análise por espalhamento de raios-X à baixos ângulos (SAXS) foi realizada a temperatura ambiente, utilizando a linha correspondente do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas/SP. Esta linha gera um feixe de raios-X espalhado $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q , como mostra a **Equação (13)**, λ é o comprimento de onda.

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda} \quad (13)$$

O espalhamento de raios-X a baixos ângulos é observado devido a heterogeneidades na densidade eletrônica do material. A intensidade espalhada por uma partícula de tamanho e forma qualquer, é proporcional ao fator de forma $P(q)$ dessa partícula: $I(q) \propto P(q)$. Para um sistema diluído, ou seja, em que as partículas não apresentam interação entre si, a intensidade espalhada é proveniente apenas do fator de forma $P(q)$ das diferentes partículas que constituem o sistema diluído. Neste caso, a intensidade é a soma das contribuições das n partículas que estão presente no sistema. Entretanto, para um sistema concentrado em que as partículas interagem entre si e estão presentes em um número considerável, a intensidade espalhada depende da geometria e do arranjo das partículas. Então, para um sistema constituído de n partículas idênticas, a intensidade espalhada é $I(q)=N P(q).S(q)$. Porém, o fator de estrutura $S(q)$ pode assumir forma diferenciada dependendo do arranjo das entidades espalhadoras e também é difícil a distinção entre as contribuições $P(q)$ e $S(q)$. Portanto, quando observada na curva de espalhamento a presença de um pico máximo, este é associado à presença de correlações entre os centros espalhadores. Desta forma, a distância média (d_m) entre as partículas vizinhas pode ser determinada pela **Equação (14)**:

$$d_m = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (14)$$

Para obter informações mais quantitativas sobre o efeito dos precursores para fabricação do ORMOSIL de mercapta, usou-se o modelo de Beaucage (Beaucage *et al.*, 1995).

A intensidade de raios-X espalhada a baixos ângulos por um sistema de heterogeneidades de densidade determinada e de tamanho nanométrico dispersas numa matriz de densidade diferente pode ser expressa por:

$F(q)$ = fator de forma da heterogeneidades

$S(q)$ = fator de estrutura das heterogeneidades

Se as heterogeneidades não apresentam correlação espacial entre si (sistema diluído), $S(q) = 1$

Beaucage propôs uma expressão para o fator de forma de heterogeneidades ou partículas que apresentam morfologia próximo a esferas, **Equação (15)**, válida simultaneamente em baixos (região de Guinier) e altos (região de Porod) valores de q :

$$F(q) = G \left(-\frac{q^2 R_g^2}{3} \right) + B \left[\frac{\left(\operatorname{erf} \left(\frac{q \cdot R_g}{2,449} \right) \right)^3}{q} \right] \cdot P \quad (15)$$

R_g sendo o raio de giro das partículas, G é a intensidade para q próximo de zero, B a constante de Porod e P o expoente de Porod relacionado ao estado de superfície das partículas ($P=4$ para partículas lisas).

Para sistemas formados por partículas quase-esféricas que apresentam correlação espacial entre elas, o fator de estrutura pode ser definido pela **Equação (16)**:

$$S(q) = \frac{1}{(1 + k_e \theta)} \quad (16)$$

d sendo a distância média entre partículas e k_e um fator de empacotamento relacionado ao volume disponível para cada partícula no material.

E θ é descrito na **Equação (17)**;

$$\theta = \left[\frac{(\text{sen}(qd_m) - qd_m \cdot \cos(qd_m))}{(qd_m)^3} \right] \quad (17)$$

A nanoestrutura interna das partículas híbridas microscópicas também foi investigada por SAXS. A técnica de SAXS é uma técnica poderosa para a análise da estrutura dos materiais nanoscópicos, porque é capaz de cobrir um grande volume de amostra e fornece uma "imagem" estatística da amostra nanoestruturada. O perfil de SAXS no gráfico log-log da partícula mercapto-ormosil é ilustrado na **Figura 27**. Duas regiões de espalhamento importantes podem ser observadas: (i) um regime linear decrescente à baixo q ($q \leq 0,45 \text{ nm}^{-1}$) apresentou uma inclinação de cerca de 1,6 e um pico largo de interferência localizado em maior faixa de q , que revela a existência de uma correlação espacial entre algumas heterogeneidades presentes no material.

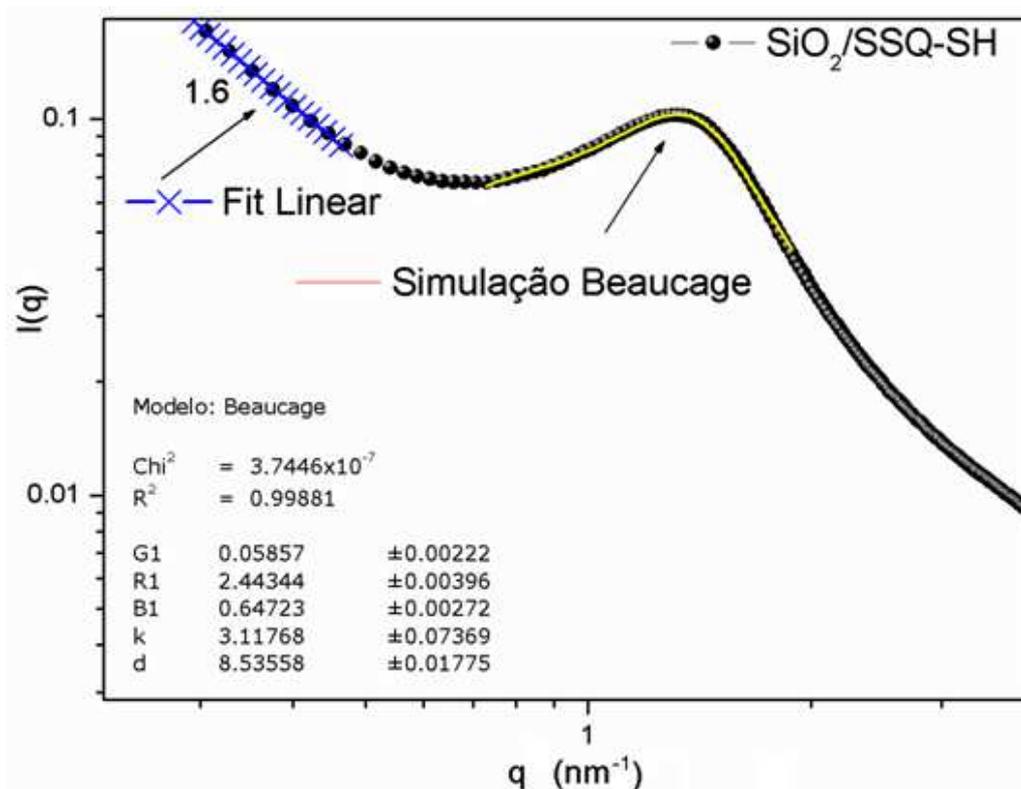


Figura 27: SAXS em log-log das partículas de mercapto-ORMOSIL $SiO_2/SSQ-SH$

Com a finalidade de estimar quantitativamente os parâmetros estruturais associados às heterogeneidades espacialmente correlacionadas foi aplicado o modelo de Beaucage na região de pico. Como consequência, as intensidades da dispersão produzidas pelos nano-objetos correlacionados espacialmente pode ser expressa pela seguinte **Equação (18)** proposta por Beaucage (Beaucage, 1995; Beaucage *et al.*, 1995):

$$I(q) = \left[G \cdot e^{\left(-q^2 R_g^2 / 3 \right)} + B \left[\frac{\left(\text{erf} \left(q \cdot R_g / 2.449 \right) \right)^{3-P}}{q} \right] \right] \times \frac{1}{(1 + k_s \theta)} \quad (18)$$

O expoente P dá informações sobre o estado de superfície da heterogeneidade: por heterogeneidades bastante esféricas tendo uma superfície lisa, $P = 4$, enquanto $3 < P < 4$, se tiverem uma superfície áspera e $P > 4$ para heterogeneidades apresentando flutuações de densidade de elétrons internos (Glatter e Kratky, 1982).

Como pode ser observado na **Figura 27**, os dados experimentais estão muito bem ajustados no pico da região da interferência, pela **Equação (18)**. Os valores dos parâmetros estruturais, determinados em função do bom acordo entre a função teórica expressa pela **Equação (18)** da curva experimental SAXS, são 2,4 nm para o raio de giro R_g das heterogeneidades, $d = 8,5$ nm para a distância interpartícula, $k_e = 3.1$ para o fator empacotamento e 4 para o expoente P . Conclui-se então que as heterogeneidades espacialmente correlacionadas detectadas por SAXS são: as partículas menores que as detectadas por SEM (nível 1). As partículas de tamanhos menores constituem as partículas maiores de tamanho de 50 e 100 nm (nível 2), tal como sugerido por SEM. Os valores de k_e e d_m cerca de 3 e 8,5 nm, respectivamente, revelam que as nanopartículas menores não estão intimamente empacotadas, sendo assim, as partículas de maiores dimensões (nível 2) são microporosas, como sugerido por SEM. O valor de $P = 4$ revela uma superfície lisa para as partículas menores.

Outra característica interessante que pode ser deduzida a partir dos resultados de SAXS está relacionado à natureza fractal sugerida pela rede formada pela ligação entre as partículas de nível 2. Para materiais que apresentam uma estrutura fractal, a intensidade de SAXS pode ser analisada em termos de uma lei de potência relacionada com a dimensão fractal do sistema, **Equação (19)** (Schaefer e Keefer, 1984):

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (19)$$

- Para fractal de massa: $1 < D < 3$ e $\alpha = D$ ($D =$ fractal dimensional)
- Para fractal de superfície: $2 < D_s < 3$ e $\alpha = 6 - D_s$ ($D_s =$ fractal dimensional)

Na **Figura 27** observou-se que o regime linear decresce no gráfico log-log a uma faixa inferior de q , sugerindo que as partículas do agregado de nível 2 formaram uma estrutura fractal de massa de dimensionalidade fractal D de cerca de 1,6. Este valor de D é geralmente medido experimentalmente em sol-gel derivado de materiais em que uma rede sólida cresce através da agregação de *cluster-cluster* de difusão limitada (DLCCA) (Brinker e Scherer, 1989). No entanto, tais estruturas fractais correspondem às redes mal ramificadas (Brinker e Scherer, 1989), o que não é consistente com a natureza compacta das partículas maiores, ou seja, as partículas microscópicas observadas por SEM (nível 3). Portanto, este resultado sugere que, durante o processo sol-gel, as partículas de nível 2 agregaram em conjunto para formar a estrutura ramificada fractal apenas na superfície das partículas microscópicas de nível 3 e que a maior parte das partículas de nível 3 são densas e não são constituídas por partículas de nível 2.

Com base neste resultado, podemos sugerir que a maior parte das micropartículas de dimensões maiores observadas em SEM são compactas (provavelmente resultante da condensação, principalmente entre as moléculas de TEOS hidrolisadas), enquanto que a sua superfície é constituída por uma rede ramificada menos densa de nanopartículas de nível 2 (provavelmente, resultantes da condensação envolvendo moléculas de MPTMS hidrolisadas).

Podemos notar que esta interpretação é consistente com a ausência de espécies Q^1 e Q^2 no material, enquanto que a fração de espécies T^2 é significativa. No entanto, devido ao valor mínimo de q está relacionado com a configuração de SAXS, a extensão do regime linear observado na **Figura 27**, é pequena e, conseqüentemente, a existência da estrutura fractal propostas não pode ser confirmadas de forma inequívoca. Novas investigações realizando medições de SAXS em valores de q mais baixos são necessárias para confirmar este ponto.

3.3 Propriedades Eletrorreológicas

As **Figura 28-30** apresentam as curvas de fluxo do modo CRS para os fluidos ER que contêm 2, 7 e 10% de partículas $SiO_2/SSQ-SH$ em óleo de silicone, respectivamente. Estes fluidos foram submetidos a um campo elétrico de corrente contínua, 0, 1, 2, 3 e 4 kV/mm, analisadas à temperatura ambiente, dentro do intervalo de velocidade de cisalhamento de 0,001-1000 s^{-1} . Na ausência do campo elétrico, estes fluidos comportam-se como líquidos Newtonianos acima de taxas de cisalhamento igual a 10 s^{-1} , o qual aumenta a tensão limite de escoamento proporcionalmente com a taxa de cisalhamento. Na presença do campo elétrico, a tensão de cisalhamento aumenta significativamente com o aumento da intensidade do campo elétrico, especialmente a uma taxa de cisalhamento baixa, e este fenômeno é mais importante para fluidos preparados com 7% de partículas $SiO_2/SSQ-SH$. Além disso, existe um alongamento do *plateau* através da faixa da taxa de cisalhamento, com os aumentos de campo elétrico. Estes comportamentos são observados em todas as dispersões, e caracteriza o efeito eletrorreológico. Portanto, é possível relacionar o efeito ER para a interação eletrostática entre as partículas à uma taxa de cisalhamento baixa, na presença de um campo elétrico (Kim, S. G. *et al.*, 2001; Park e Choi, 2010). A dispersão que contém 10% de partículas de $SiO_2/SSQ-SH$ apresentaram valores de tensão de cisalhamento semelhantes aos observados para a dispersão contendo 7% de partículas, as curvas correspondentes à dispersão que contém 10% são apresentadas na **Figura 30**, referentes a medidas na ausência e na presença de um único valor de campo elétrico.

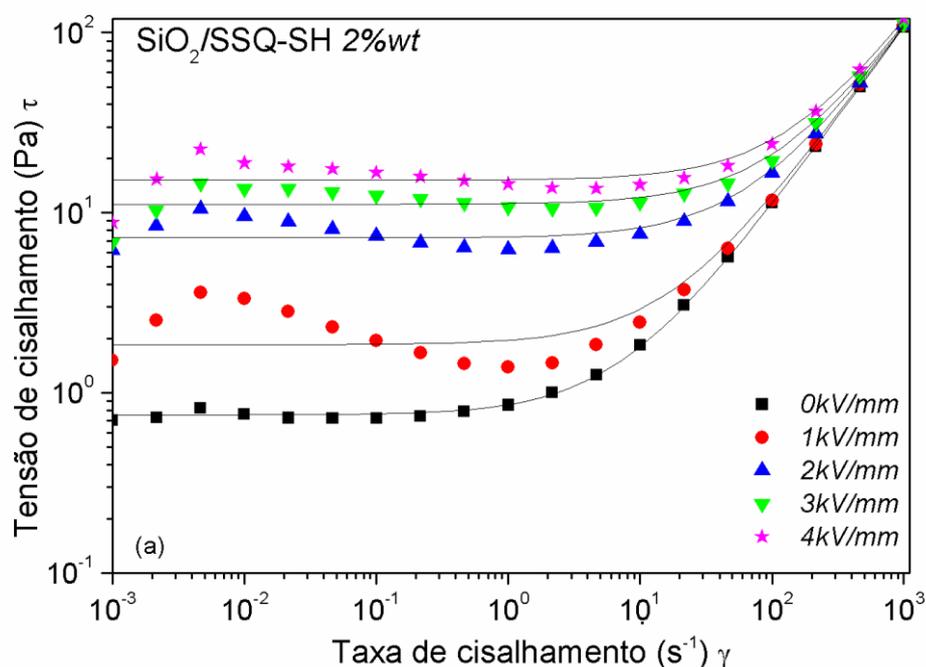


Figura 28: Curva de fluxo de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento no modo CSR do fluido com 2% em massa das partículas de *SiO₂/SSQ-SH*. As linhas correspondem ao *fit* pelo modelo de Bingham.

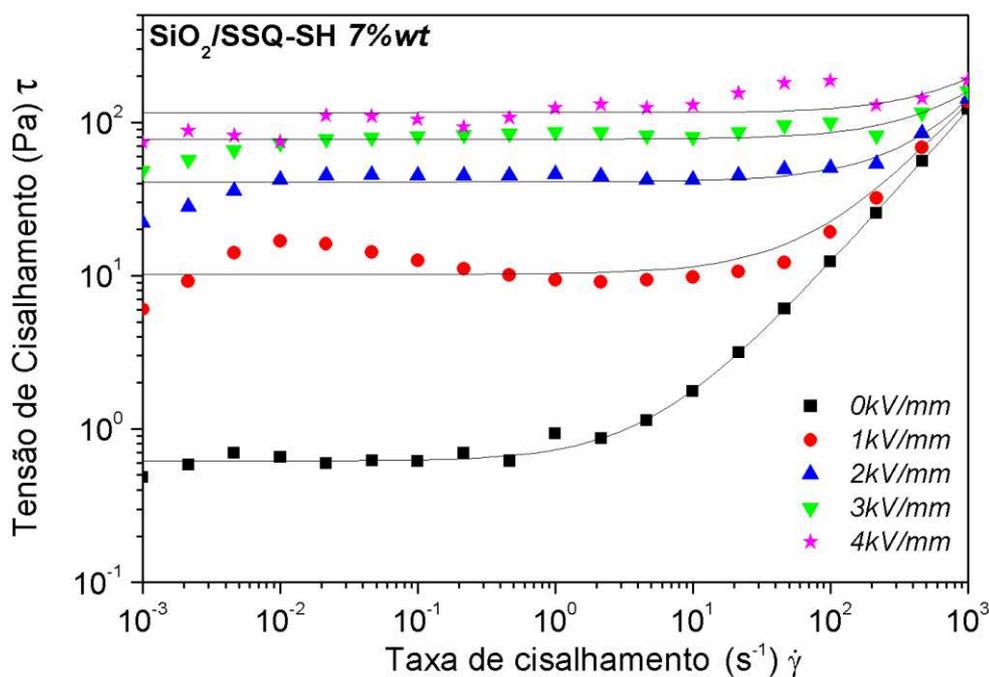


Figura 29: Curva de fluxo de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento no modo CSR do fluido com 7% em massa das partículas de *SiO₂/SSQ-SH*. As linhas correspondem ao *fit* pelo modelo de Bingham

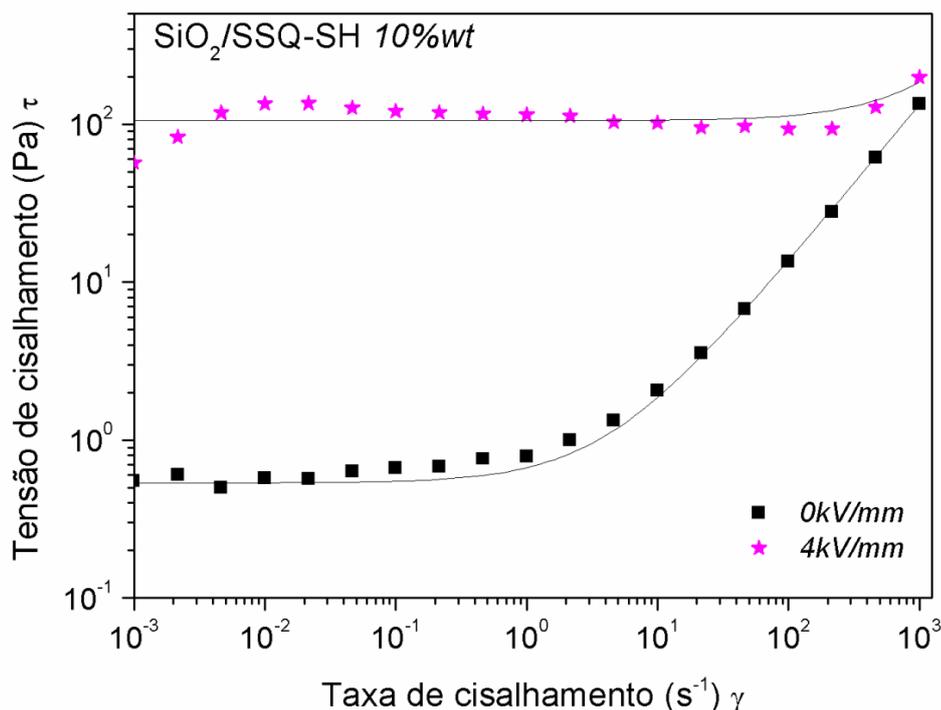


Figura 30: Curva de fluxo de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento no modo CSR do fluido com 10% em massa das partículas de *SiO₂/SSQ-SH*. As linhas correspondem ao *fit* pelo modelo de Bingham

É importante salientar que a baixa taxa de cisalhamento, a tensão de cisalhamento das dispersões submetidas a um campo elétrico de 1 kV/mm aumenta e depois diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é pronunciado na dispersão contendo menor quantidade de partículas *SiO₂/SSQ-SH*. Um comportamento semelhante foi encontrado em vários fluidos ER descritos na literatura (Cho *et al.*, 1999; See, Kawai e Ikazaki, 2002; Kim *et al.*, 2003). O qual pode ser interpretado como se segue: a uma taxa de cisalhamento muito baixa a tensão de cisalhamento aumenta, como consequência das forças de interação entre as partículas transmitidas por meio da orientação sob o campo elétrico. As estruturas são quebradas e não são completamente rearranjadas porque a intensidade do campo elétrico não é suficientemente forte para tal. Aumentando a intensidade do campo elétrico as estruturas quebradas diminuem de intensidade no fluido contendo 2% de partículas *SiO₂/SSQ-SH* e este comportamento está ausente nas dispersões contendo maior quantidade de partículas *SiO₂/SSQ-SH*. No último sistema, é

evidente a presença de um *plateau* ao longo de um amplo intervalo de taxa de cisalhamento, indicando uma ausência de uma ruptura das estruturas ou uma rápida reorientação da partícula.

O amplo *plateau* na faixa de taxa de cisalhamento e a maior intensidade do campo elétrico, principalmente para a dispersão que contém 7% de partículas $SiO_2/SSQ-SH$ é devido à formação de estruturas semelhantes a colunas, que aumentam a resistência ao fluxo. Este comportamento indica que estes sistemas seguem o modelo de Bingham, cuja relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é expressa pela **Equação (6)** (See, 2002; Kim *et al.*, 2007):

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma} \quad (6)$$

onde η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

Como pode ser observado na **Figura 29-30**, o modelo de Bingham adequa-se bem, principalmente para as medições de campos elétricos mais elevados. Portanto, é possível a partir desta equação obter o valor da tensão limite de escoamento (τ_y).

A **Figura 31** ilustra a dependência da tensão limite de escoamento, obtida da equação de Bingham, como uma função do campo elétrico aplicado, em escala logarítmica. A resposta eletrorreológica das dispersões que contêm partículas $SiO_2/SSQ-SH$ aumenta exponencialmente com o aumento do campo elétrico, nas condições de baixa velocidade de cisalhamento.

A correlação do limite de elasticidade para a intensidade do campo elétrico (E) pode ser representada na **Equação (20)** $\tau_y \propto E^\alpha$ (Yin *et al.*, 2008; Tilki *et al.*, 2010). Os valores α são 1,52 e 1,66 para os fluidos com 2% em massa e 7% em massa de $SiO_2/SSQ-SH$, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os encontrados para vários outros fluidos ER, mas varia dos valores esperados, onde α é igual a 2 definido pelo modelo de polarização eletrostática, como relatado por

(Liu, Kim e Choi, 2011). Segundo esses autores, este comportamento é atribuído às interações das partículas causadas pela incompatibilidade da condutividade entre as partículas e o líquido dos fluidos eletrorreológicos (Liu, Kim e Choi, 2011).

$$\tau_y \propto E^\alpha \quad (20)$$

Além disso, como também relatado por Yin *et al.*, (2008) e Tilki *et al.*, (2010), a forma das partículas desenvolvidas neste trabalho é irregular, o que resulta em um momento de dipolo não uniforme das partículas, o que contribui para este desvio a partir da idealização.

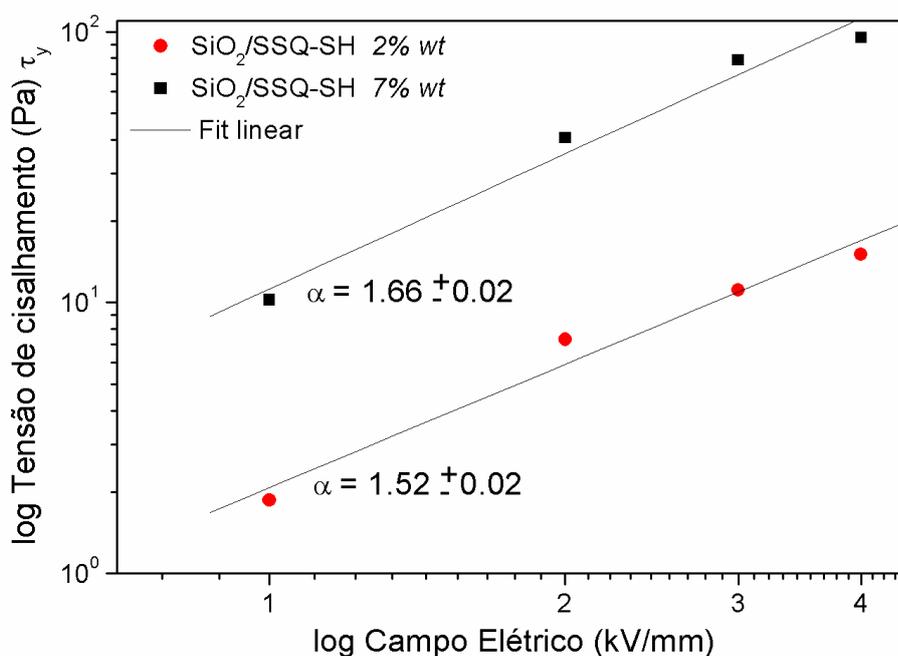


Figura 31: Log da tensão de cisalhamento em função do campo elétrico para as partículas de $SiO_2/SSQ-SH$ em óleo de silicone em diferentes concentrações.

A viscosidade aparente (η_{ap}) de fluidos eletrorreológicos, obtidos no modo CSR, foi representada graficamente como uma função do campo elétrico, a viscosidade aparente foi determinada por $\eta_{ap} = \eta_{pl} + \tau_y/\dot{\gamma}$, como mostra na **Figura 32**. Sem um campo elétrico externo, os fluidos ER apresentaram valores de viscosidade

aparente similares e baixos. O fluido ER contendo 2% em massa de $SiO_2/SSQ-SH$ mostrou um aumento na η seguido de *plateau*, o que indica que a magnitude do campo elétrico não exerce influência sobre este parâmetro.

No entanto, o fluido ER contendo 7% em massa de $SiO_2/SSQ-SH$ apresentaram um aumento significativo na η em função do campo elétrico. O fluido que contém 10% em massa de partículas $SiO_2/SSQ-SH$ apresenta uma viscosidade aparente semelhante à observada para o fluido com 7% em massa de $SiO_2/SSQ-SH$ sob baixo campo elétrico e um pouco menor sob o campo elétrico de 4 kV/mm. Este comportamento também foi observado por McIntyre e colaboradores utilizando poliédrico silsesquioxano sulfonados (McIntyre, Oh e Green, 2010) e pode ser atribuída à agregação das partículas de sílica para essas concentrações.

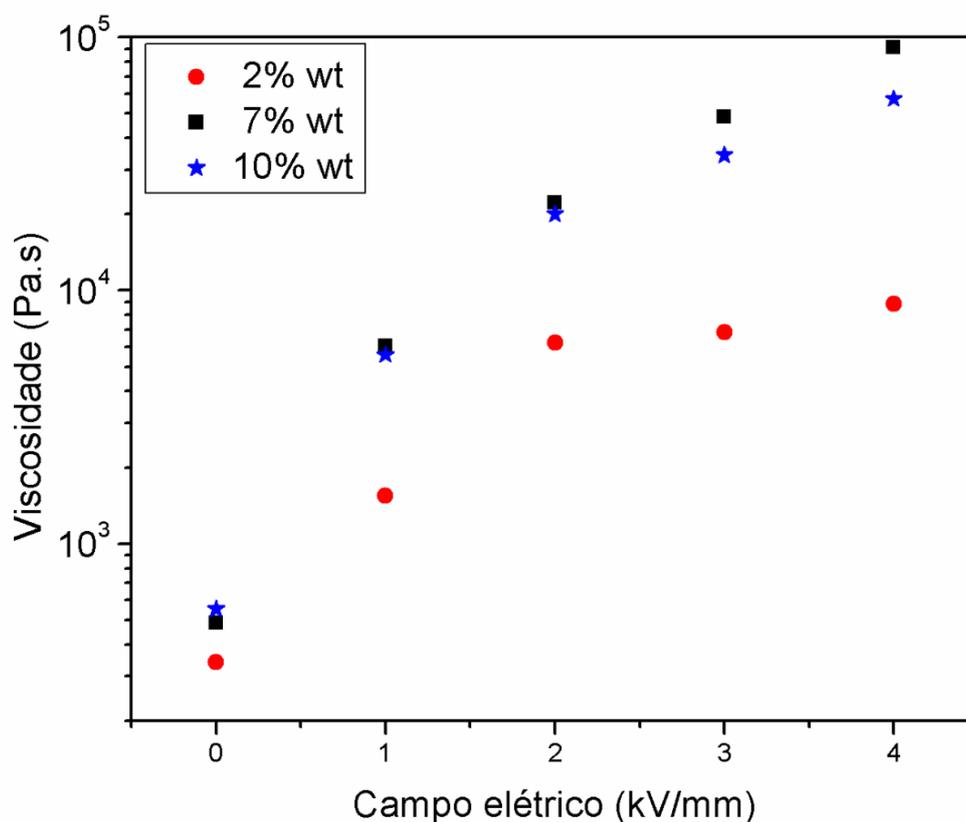


Figura 32: Viscosidade na taxa de cisalhamento = 0.1 s^{-1} em função do campo elétrico para as partículas de $SiO_2/SSQ-SH$ em óleo de silicone em diferentes concentrações

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Este estudo demonstra a possibilidade de obter novos fluidos eletrorreológicos formados por partículas de sílica polarizáveis modificada com mercaptosilsesquioxano preparado pelo processo sol-gel e dispersos óleo de silicone.

Os resultados combinados de DRX, FEG-SEM e SAXS evidência uma estrutura hierárquica para as partículas polarizáveis, que se estende desde a micro e nanoescala que consiste em três níveis estruturais.

Este novo fluido eletrorreológico apresenta uma boa resposta sob a ação do campo elétrico de 1 a 4 kV/mm, cujos valores são comparáveis àqueles observados nos outros fluidos ER convencionais, sob a influência do campo elétrico. O bom desempenho ER das partículas de $SiO_2/SSQ-SH$ pode ser atribuído à polarizabilidade da partícula conferida pela presença de ambos os grupos-OH e -SH em sua superfície, e como a morfologia típica consiste em uma estrutura micro/nano hierárquica, o que facilita a formação de estruturas do tipo cadeia na superfície das partículas microscópicas.

Este trabalho abre novas possibilidades para a utilização de ormosil com base em partículas de sílica mercaptosilsesquioxano modificada no desenvolvimento de fluidos ER diluído.

Capítulo V: Eletrorreologia de líquidos iônicos encapsulados em sílica

1. INTRODUÇÃO

Entre os vários tipos de partículas empregadas como componente dos fluidos ER, a sílica é uma das mais populares por causa de seu baixo custo e sua fácil preparação permitindo ajustar as propriedades utilizando o processo sol-gel (Otsubo, Sekine e Katayama, 1992b). A presença de uma pequena quantidade de água geralmente aumenta o efeito ER dos fluidos a base de sílica (Otsubo, Sekine e Katayama, 1992a; Gehin *et al.*, 2004). No entanto, a presença de água provoca várias desvantagens, tais como a faixa estreita de temperatura de trabalho, alta densidade de corrente, etc. Uma série de estratégias têm sido desenvolvidas para aumentar o efeito ER de suspensões à base de sílica. (Pavlinek *et al.*, 1999) observaram uma melhoria do efeito de ER em suspensões de sílica não tratada em comparação às partículas de sílica tratada com ácido 3-aminopropil (trietilo) (trietoxi) silano ou 2-cianoetilo silano.

Cherif *et al.*, (2007) observaram que partículas de sílica preparadas através do processo sol-gel, na presença de uma solução de cloreto de cátions metálicos de cobalto ou zircônio melhora o comportamento ER dos fluidos de sílica, devido aos cátions de zircônio presos a sua rede.

Agafonov, Nefedova e Davydova, (2008) também utilizou a técnica de sol-gel para preparar sílica na presença de diferentes aminas como moldes e relataram um efeito ER em fluidos de sílica mesoporosa, as quais contém compostos orgânicos.

Devido às suas propriedades únicas, tais como excelente estabilidade térmica e química, uma boa condutividade iônica, pressão de vapor desprezível, os líquidos iônicos (LIs) têm atraído um interesse enorme (Lu, Yan e Texter, 2009). Hoje em dia eles podem encontrar aplicações importantes como um novo "solvente verde"

para diversas sínteses orgânicas e polimerização, como plastificantes e eletrólitos poliméricos, etc (Wasserscheid e Welton, 2008).

Mais recentemente, surgiram LIs como um componente versátil para o processo sol-gel, a maioria envolvendo precursores de alcóxido de silício (Vioux *et al.*, 2010) Eles têm sido utilizados como aditivo para auxiliar o processo de sol-gel e obter sílicas com uma morfologia controlada (Karout e Pierre, 2007; Migliorini *et al.*, 2008; Donato *et al.*, 2009; Donato *et al.*, 2010; Wu, Lin e Chen, 2012), ou como *templete*, para obter blocos monolíticos de sílica mesoporosa (Zhou, Schattka e Antonietti, 2004; Zhang, J. *et al.*, 2009). Além disso, vários trabalhos na literatura relatam a preparação de ionogéis, onde o LI é confinado no interior da rede de sílica (Neouze *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2008; Viau *et al.*, 2012), as quais são de grande interesse no desenvolvimento de membranas eletrolíticas. A presença de LI confinado na matriz de sílica altera as propriedades dielétricas das partículas de sílica e pode melhorar as propriedades ER dos fluidos.

Devido à sua baixa volatilidade, os fluidos contendo sílica LI podem ser usados a temperaturas mais levadas do que aquelas que empregam aditivos voláteis. O uso de componentes iônicos para melhorar o efeito de ER foi relatado por (Cho, Choi e To, 1998), que estudaram o efeito dos grupos iônicos dependentes de derivados de polianilina.

Sedlacik *et al.*, (2012) observaram uma melhora do efeito eletrorreológico do óxido de titânio na forma de partículas globulares ocas quando recobertas por polipirrol, e a este foi atribuído o aumento da polarização das partículas. Bicak, Belek e Göksenli, (2005) investigaram o amortecimento de vibrações usando líquido iônico puro à base de formato de 2-hidroxi-etilamônio, sob o campo elétrico e magnético e observou-se que o LI não era estimulado por campo magnético, mas apresenta amortecimento de vibração, na presença de grandes intensidade de campo elétrico.

Para nosso conhecimento, não há relato na literatura disponível a utilização de sistemas sílica/líquidos iônicos como um componente sólido nos fluidos ER. Por consequência, o objetivo deste capítulo é preparar partículas de sílica a partir de tetraetoxisilano com o método de sol-gel, na presença de dois líquidos iônicos diferentes à base de sais de trifenilfosfônio e avaliar o desempenho dos ionogéis correspondentes como componentes sólidos em fluidos eletrorreológicos.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntese dos líquidos iônicos

As estruturas dos líquidos iônicos sintetizados são ilustradas na **Figura 33**. O brometo de 11-carboxil-undecil-trifenil-fosfônio (LI1) foi sintetizado como se segue: 4,73 g do ácido 11-bromodecanóico e 5 g de trifenilfosfina foram misturados com 20 mL de tolueno. O sistema foi mantido durante 24 h a 120° C, sob agitação. A reação foi filtrada e lavada repetidamente com hexano. A estrutura foi confirmada por espectroscopia de RMN de ¹³C, cujo espectro é mostrado na **Figura 34**. Apresentando um rendimento de 90-93% e ponto de fusão de $pf = 110^{\circ} C$.

O iodeto de octadecil-trifenil-fosfônio (LI2) foi preparada de acordo com a literatura (Livi *et al.*, 2010). Usando procedimento típico, 5 g de trifenilfosfina e 7,3 g de iodeto de octadecilo misturados com 20 mL de tolueno em balão de 100 mL sob atmosfera de nitrogênio. As suspensões foram agitadas deixando reagir durante 24 h a 120° C, quando um precipitado amarelo foi formado. O meio reacional foi filtrado e lavado repetidamente com pentano. A maior parte do solvente foi removida sob vácuo.

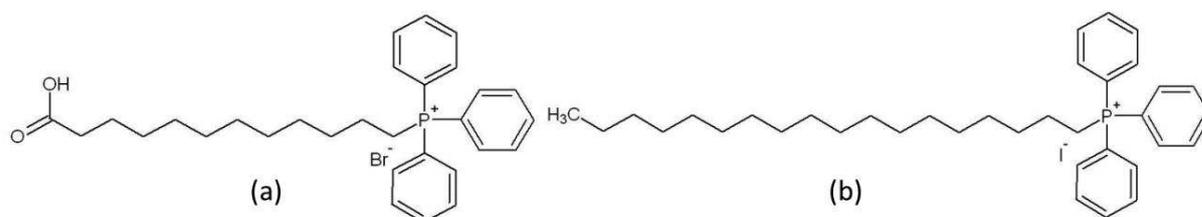


Figura 33: Estrutura dos líquidos iônicos brometo de 11-carboxi-undecil-trifenilfosfônio (a) e iodeto de octadecil-trifenilfosfônio (b)

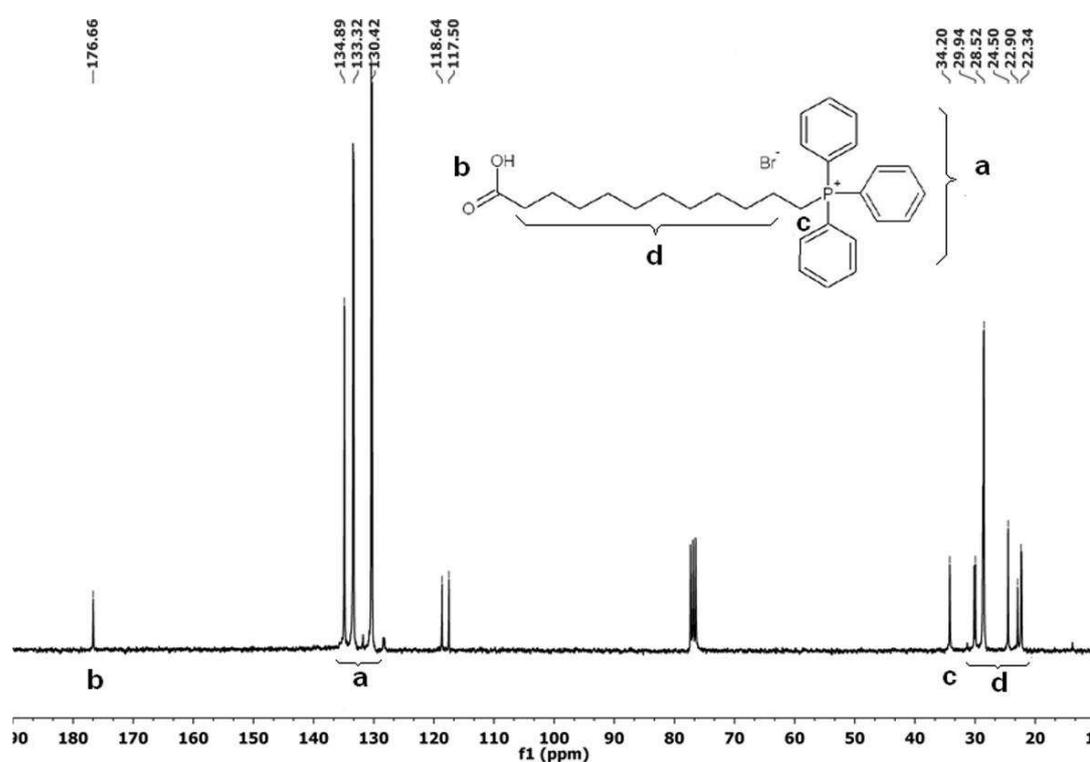


Figura 34: Espectro de RMN ^{13}C de brometo de 11-carboxi-undecil-trifenilfosfônio

2.2 Síntese das partículas de sílica

18,8 g (0,09 mol) de TEOS foram lentamente adicionados a uma solução agitada contendo 24 g (1,3 mol) de água destilada e 28,4 g (0,62 mol) de etanol. Após a adição de TEOS, o meio foi mantido sob agitação à temperatura ambiente até que a formação do gel e a evaporação completa dos compostos voláteis. Os ionogéis

contendo LI1 e LI2 foram preparados de forma semelhante, com a adição prévia de 1 g de LI na solução de água/etanol.

2.3 Caracterização

- Ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN) foi realizada para determinar a composição do LI utilizando um equipamento Varian Mercury 300. Aproximadamente 10 mg da amostra foram dissolvidos em 0,8 mL de clorofórmio deuterado.
- As amostras de sílica foram analisadas por RMN no estado sólido de ^{29}Si . As medidas de RMN foram realizadas em um espectrômetro VARIAN, empregando-se velocidade de rotação de 4 kHz, 7.05 T e 4.5 μs , 2 ms de tempo de contato e intervalo de pulso de 60 s. A referência para o deslocamento químico foi o tetrametilsilano (TMS), em um total de 1000 acumulações durante 18 horas.
- Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos utilizando um aparelho Rigaku ULTIMA IV diffractometer, equipado com fonte de radiação de Cu com K_{α} de $\lambda = 0,145$ nm, operando a 40 kV e 100 mA. O passo usado foi de $0,02^{\circ} \text{ s}^{-1}$ e as intensidades correspondentes foram medidas ao longo de 2θ em um intervalo de 2 a 50° .
- As análises termo-gravimétricas foram realizadas em um aparelho TA Instruments Q50 V20.10 Build 36 analyzer, operando a uma taxa de aquecimento de 20° C/min , em atmosfera de nitrogênio (fluxo gás na balança = $40,0 \text{ mL/min}$ e na amostra: $60,0 \text{ mL/min}$). Os perfis de TGA foram registrados na faixa de temperatura $30\text{-}700^{\circ} \text{ C}$. A massa de amostra utilizada foi de cerca de 9-11 mg em todos os casos.
- As medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) foram medidas usando um Zetasizer nanoseries Nano-ZS Malvern Instruments. As amostras de

sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2 foram dispersas em etanol usando uma ponteira ultrassom operando a 10% de amplitude durante 2 minutos.

- As medidas de reologia foram feitas usando um reômetro Anton Paar Instruments Physical MCR 301, reômetro com acessório de eletrorreologia (Generator HVS/ERD80 - DC), (Generator Model 609E-6 High voltage amplifier TREK com MultimeterHameg Instruments – AC, Figura 25) e geometria placa-placa (PP25/E-SN12613 gap 1 mm). Os fluidos ER analisados foram preparados a partir da dispersão da sílica pura, sílica/LI1 e sílica/LI2 a 10% massa em óleo de silicone, Rhodorsil 47V 500, ($\epsilon' = 2.64$; $\sigma = 1 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$; viscosidade cinemática $475\text{--}525 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$; density 0.97 g/cm^3). Para dispersar foi usado um equipamento de ultrassom durante 5 minutos de funcionamento a 20% da amplitude.
- A propriedade dielétrica e a condutividade de dispersão de sílica pura, sílica/LI1 e sílica/LI2 a 10% massa em óleo de silicone foram medidas usando um analisador de impedância 4192A LF, Hewlett-Packard HP, operado manualmente. Foram medidos 20 pontos em diferentes frequências em uma faixa de 1×10^1 - 10^5 Hz. As amostras analisadas foram dispersas em óleo de silicone.
- A energia de superfície das sílicas modificadas foi determinada pelo método da gota usando um goniômetro GBX. Para medir o ângulo de contato foram usados água e diiodometano como líquidos sondas sobre um disco de sílica prensada. As componentes polares e dispersivas da energia de superfície foram determinadas usando a teoria de Owens-Wendt.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Processo sol-gel e caracterização da rede de sílica

A preparação de partículas de sílica por meio do processo sol-gel foi realizada na presença de dois líquidos iônicos diferentes, sem a adição de um catalisador ácido ou básico e agitação moderada. A **Tabela 4** resume as quantidades de reagentes usadas na reação e apresenta o efeito do líquido iônico no tempo de gelificação, pH e densidade do produto final. No início, o pH do meio foi de cerca de 8 para o sistema preparado sem LI, mas diminuiu significativamente em sistemas contendo LI. Esta característica também afeta a velocidade do processo de sol-gel. A gelificação ocorreu após 8 dias de agitação à temperatura ambiente para o sistema sem o LI. Os sistemas contendo LI apresentaram uma diminuição substancial do tempo de gelificação, especialmente aquele que contém o LI1, provavelmente devido à presença de um grupo carboxila na sua estrutura, o qual também pode catalisar o passo inicial da hidrólise.

Tabela 4: Quantidades de reagentes usados no processo sol-gel e alguns fatores relacionados ao processo sol-gel.

Reagentes			Tempo de Gelificação (dias)	pH	Densidade (g/cm ⁻³)
TEOS (g)	LI1 (g)	LI2 (g)			
18,8	-	-	8	8	1,42
18,8	-	1	4	4	2,61
18,8	1	-	1	4	2,61

A **Figura 35** mostra os espectros de FTIR da sílica pura, sílica/LI1 e sílica/LI2. A banda larga centrada em 3470 cm⁻¹ para a sílica e em 3440 cm⁻¹ em relação aos sistemas de sílica/LI estão relacionados com a vibração de alongamento de grupos -OH a partir de porções de silanol (Si-OH) e as vibrações de alongamento de -OH referente a água.

A presença de LIs no sistema pode ser confirmada pela presença de bandas a 2931 e 2853 cm^{-1} que estão relacionadas à deformação axial dos grupo CH_2 e CH_3 . No caso de sílica/LI1, observa-se também uma pequena banda em 1724 cm^{-1} correspondente à deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxila presentes no LI1. A deformação das ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ dá origem a bandas de absorção amplas e intensa em 1210 e 1076 cm^{-1} (Sambandam e Ramani, 2007).

A banda intensa em 942 cm^{-1} está associada com a vibração do $\text{Si}-\text{OH}$, e as bandas em 800 e 460 cm^{-1} são atribuídas às vibrações assimétricas da rede de siloxano e às vibrações de deflexão das ligações $\text{Si}-\text{O}$, respectivamente. Também as absorções em 747 e 724 cm^{-1} estão relacionadas com a ligação CH aromático de benzeno mono-substituído e o pico fraco a 690 cm^{-1} é atribuído ao fosfônio-alceno, confirmando a presença de líquido iônico na matriz de sílica.

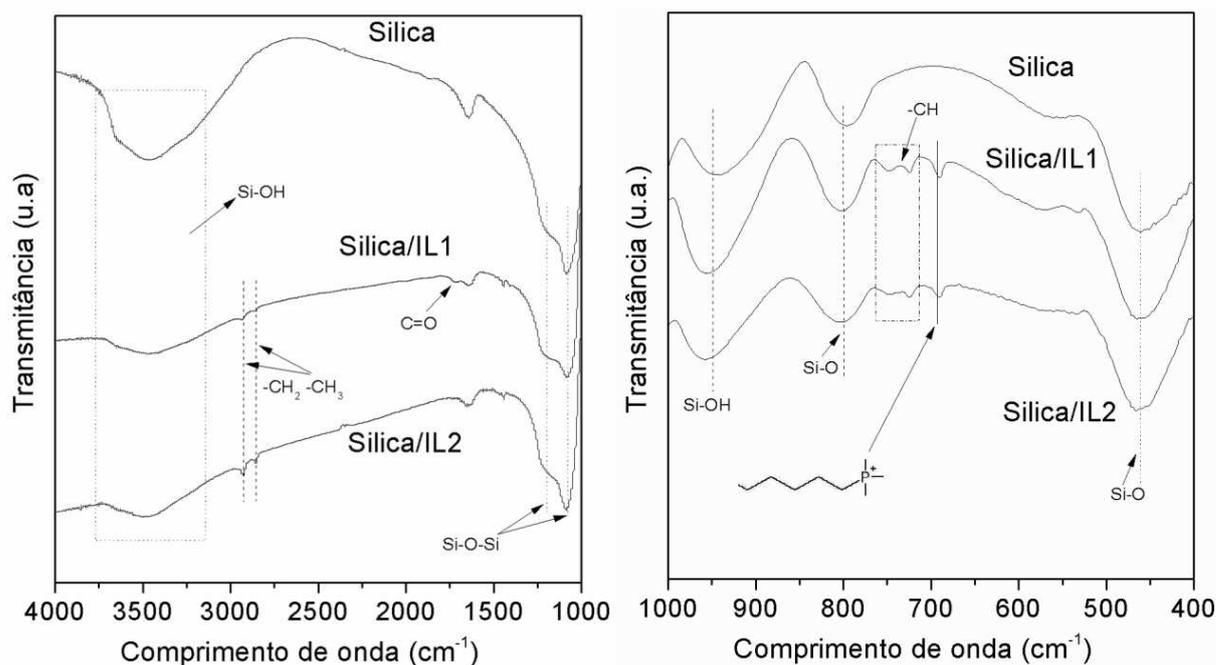


Figura 35: Os espectros FTIR das amostras de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2 na região de 4000-1000 cm^{-1} (a) e 1.000-400 cm^{-1} (b)

Informações sobre a estrutura das espécies de silício são obtidas a partir de espectroscopia de RMN de ^{29}Si . O grau de condensação do material foi determinado a partir das análises de RMN com núcleo de ^{29}Si , pois o grau de

condensação D , para este sistema, pode ser calculado a partir das proporções de cada espécie (Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4), obtidas a partir da área integrada dos picos, segundo a **Equação (21)**.

$$D = \frac{1}{4}Q^1 + \frac{1}{2}Q^2 + \frac{1}{4}Q^3 + Q^4 \quad (21)$$

A **Figura 36** ilustra os espectros da sílica pura e das amostras de sílica contendo diferentes líquidos iônicos, onde é possível identificar os desvios químicos em -93, -104 e -110 ppm, atribuídos ao $Q^2[(SiO_2)(OH)_2]$, $Q^3[(SiO_3)(OH)]$ e $Q^4 [SiO_4]$. A partir da área dos picos foi determinado o grau de condensação, cujos valores ficaram em um intervalo de 85-88%, indicando que o LI acelera o processo sol-gel, mas não influencia no grau de condensação.

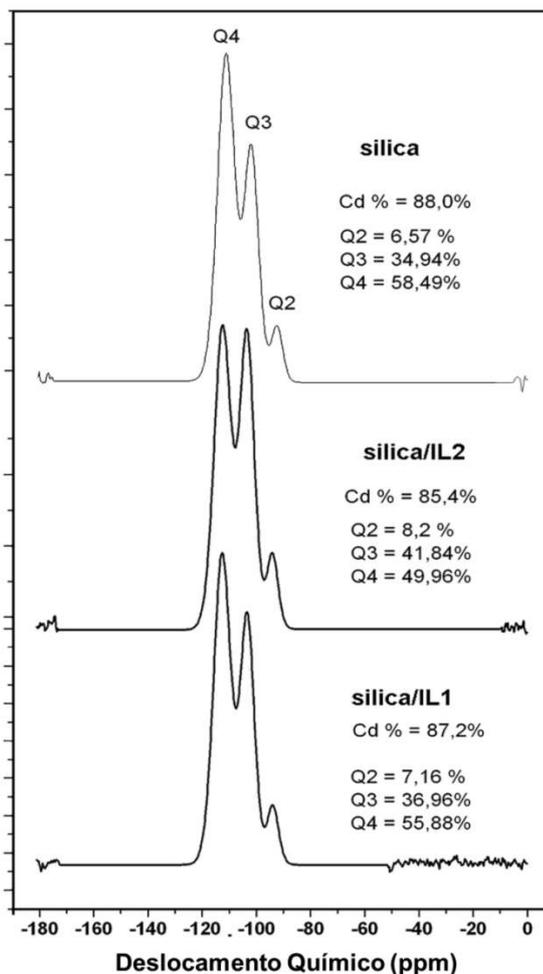


Figura 36: Os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2

As curvas de difração da sílica, sílica LI1, sílica/LI2 estão presentes na **Figura 37**. Todas as amostras apresentaram uma estrutura amorfa, indicando que ambos os líquidos iônicos não interferiram na estrutura da sílica. O halo mais intenso está centrado em $2\theta = 25^\circ$ corresponde à sílica amorfa parcialmente condensada. Os resultados permitem confirmar que as partículas de sílica preparadas pelo processo sol-gel na presença de líquido iônico apresentam uma maior hidrofobicidade da sílica devido à presença do sal de fosfônio de cadeia alquílica longa, sem mudar a estrutura da sílica.

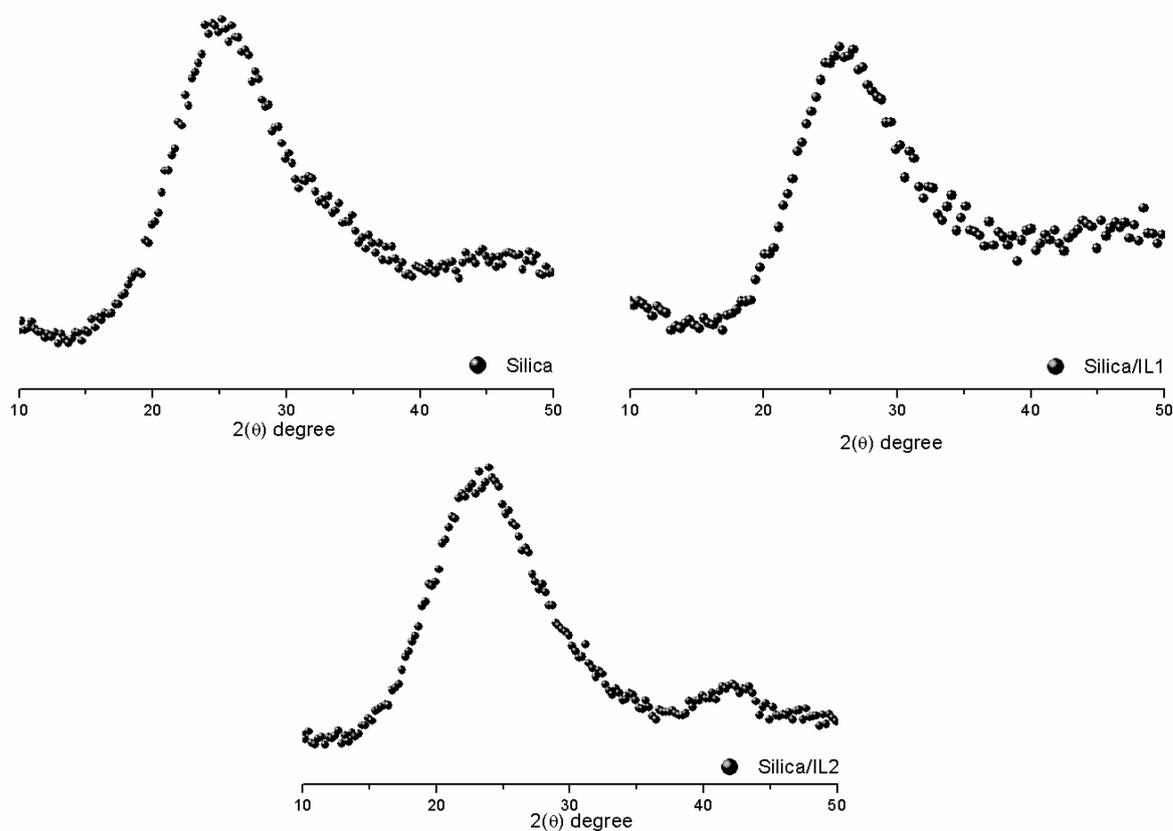


Figura 37: Curva de difração de raio X das amostras de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2

O confinamento de LI dentro da rede de sílica foi também avaliado por análise termogravimétrica. As amostras de sílica pura e sílica/LI foram lavadas com acetona a fim de extrair o excesso de líquido iônico e foram analisadas por TGA, cujas às curvas de decomposição são ilustradas na **Figura 38**. Todas as amostras de sílica apresentaram a primeira etapa de decomposição em torno de 100° C correspondente aos produtos voláteis (água e etanol) que ficaram presos no interior da rede de sílica. A sílica preparada sem LI também exibe uma perda de massa de cerca de 5%, à temperatura mais elevada, que pode ser atribuída à perda de água de ligada e/ou alguns grupos hidroxila, tal como sugerido na literatura (Klingshirn *et al.*, 2005). Entre 200 e 700° C, as amostras de sílica/LI1 sílica/LI2 mostraram uma perda de massa de cerca de 10% e 6%, respectivamente, atribuída à degradação do LI. A degradação em 200-350° C pode estar relacionada com as espécies de LI adsorvidas fisicamente, enquanto que em

torno 350-700° C pode ser atribuída à degradação do LI confinado ou ligado quimicamente. Este efeito é mais pronunciado para sílica/LI1, devido à presença do grupo COOH na estrutura do LI, que pode interagir com os grupos Si-O da sílica através de ligação de hidrogênio ou até mesmo reagir com os grupos Si-OH por meio de reações de esterificação.

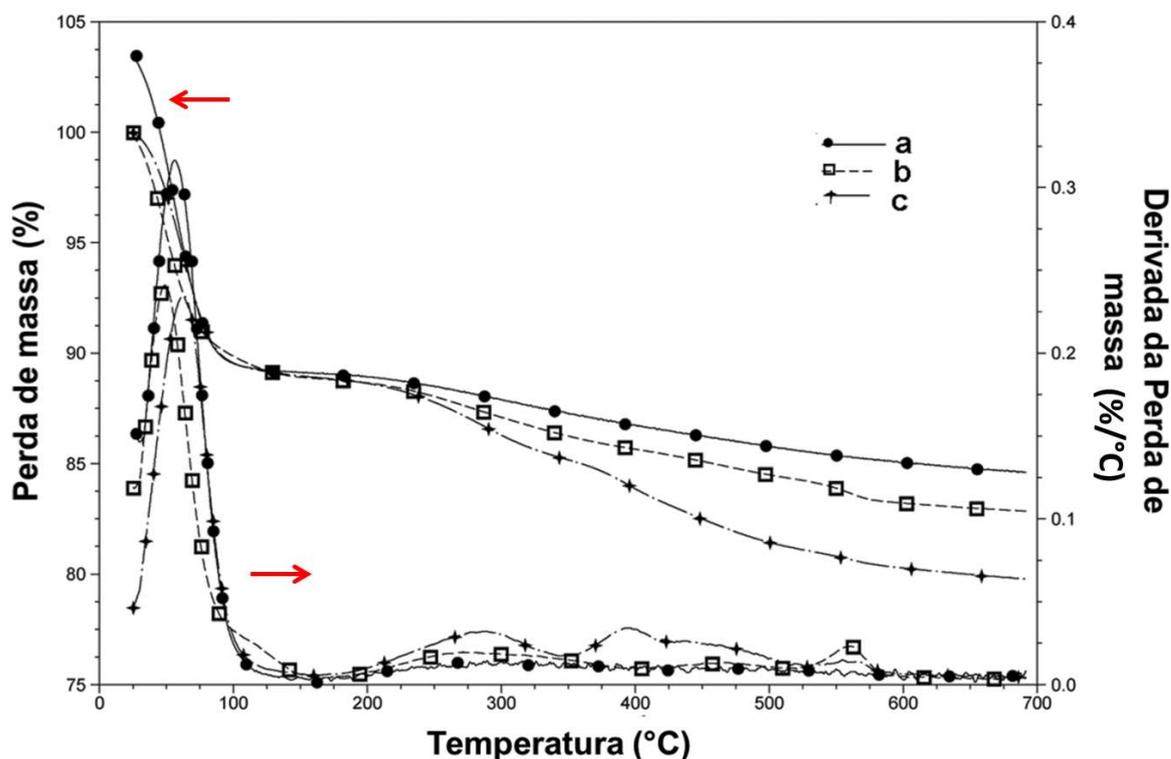


Figura 38: Perfis de TGA das amostras de (a) sílica, (b) sílica/LI2 e (c) sílica/LI1

A presença do líquido iônico confere algumas características hidrofóbicas para a rede de sílica, devido à grande influência da fração orgânica na estrutura dos LIs. Na verdade, a rede de sílica pura poderia ser prontamente dispersa em água, enquanto que aqueles contendo LI foram dispersos em etanol. A natureza hidrofóbica das redes de sílica foi avaliada através da determinação da energia livre de superfície das partículas, por meio de medições do ângulo de contato, efetuado com água e di-iodo-metano como líquidos de teste em sílica/LIs na forma de discos prensados (Owens e Wendt, 1969). Os valores de energia de superfície determinado pelo método da gota são mostrado na **Tabela 5**.

Tabela 5: Determinação dos componentes polares e energia superficial dispersiva da sílica modificada com líquido iônico a partir dos ângulos de contato com água e diiodometano (determinação da sílica em pó prensado).

Amostra	γ polar (mN.m ⁻¹)	γ dispersiva (mN.m ⁻¹) 1)	γ total (mN.m ⁻¹)
Sílica/LI1	24.6	47.6	72
Sílica/LI2	30.1	46.7	77

A energia livre da sílica pura foi impossível de medir por causa de sua natureza altamente hidrofílica. As amostras de sílica contendo o LI1 e LI2 também são hidrofílicas, mas com menor intensidade. A energia livre de superfície total de ambas as amostras foi semelhante, ficam na faixa de 72-77 mN.m⁻¹. Contudo, o líquido iônico com cadeias alquílicas longas (C₁₈) faz com que a sílica fique mais hidrofóbica (sílica/LI2). Na verdade, o estéreio-impedimento do líquido iônico do tipo fosfônio provoca uma eficiente cobertura da superfície hidrofílica das nanopartículas de sílica. Assim, o componente polar é um pouco mais baixo (24,6 mN.m⁻¹) para Sílica/LI1 em comparação com 30,1 mN.m⁻¹ para Sílica/LI2, que é uma evidência de que os grupos hidroxila são bem abrangidos pelas espécies orgânicas.

O tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas foram determinados por dispersão de luz dinâmica (DLS). A sílica apresentou um tamanho médio de 60 ± 20 nm. sílica/LI1 e sílica/LI2 apresentaram um tamanho médio das partículas de 281 ± 80 nm e 367 ± 100 nm, respectivamente. Ambas as amostras preparadas na presença de LI apresentam tamanhos médios superiores a sílica pura. Este comportamento indica que o líquido iônico pode alterar o tamanho de partículas ou favorecem a formação de agregados de partículas. (Ueno *et al.*, 2008; Nordstrom, Aguilera e Matic, 2012) relacionaram este fenômeno à agregação de partículas devido à concentração iônica e força eletrostática.

3.2 Comportamento Eletrorreológico e propriedades dielétricas

A **Figura 39** apresenta as curvas de fluxo no modo de controle de taxa de cisalhamento (*CSR*) para os fluidos ER contendo 10% em massa de partículas de sílica dispersas no óleo de silicone. Na ausência de um campo elétrico, estes fluidos comportam-se como líquidos Newtonianos em valores de taxa de cisalhamento superiores a 10^{-2} s^{-1} , ou seja, a tensão de cisalhamento aumenta proporcionalmente com a taxa de cisalhamento. Na presença de um campo elétrico, os valores de tensão de cisalhamento aumentam significativamente, especialmente a baixa velocidade de cisalhamento. O comportamento dos fluidos (sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2) mudam de fluidos newtonianos para fluidos de Bingham, na presença de um campo elétrico. Esta característica foi observada para todas as amostras. Entretanto o efeito ER foi mais pronunciado para o fluido preparado com partículas de sílica/LI1.

O incremento de tensão de cisalhamento em 10^{-3} s^{-1} para a amostra de sílica/LI1 foi cerca de 140 vezes quando comparados ao valor observado para sílica pura a 1kV/mm. Com relação à amostra de sílica/LI2, a tensão limite de escoamento aumentou 12 vezes em comparação com a sílica pura. As linhas apresentadas com as curvas da **Figura 39** representam o ajuste pelo modelo de Bingham, descrito na **Equação (6)**, onde τ é a tensão de cisalhamento, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a velocidade de cisalhamento. Os dados experimentais encaixam-se bem com este modelo, especialmente aqueles relacionados com a suspensão de sílica/LI1.

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma} \quad (6)$$

A **Figura 40** apresenta a eficiência do ER, definida por $(\eta_E - \eta_0) / \eta_0$ (Lengalova *et al.*, 2003), em função da taxa de cisalhamento. Este gráfico permite avaliar o desempenho do efeito ER da sílica modificada com os diferentes líquidos iônicos. A melhor eficiência ER foi alcançada com suspensões contendo sílica/LI1.

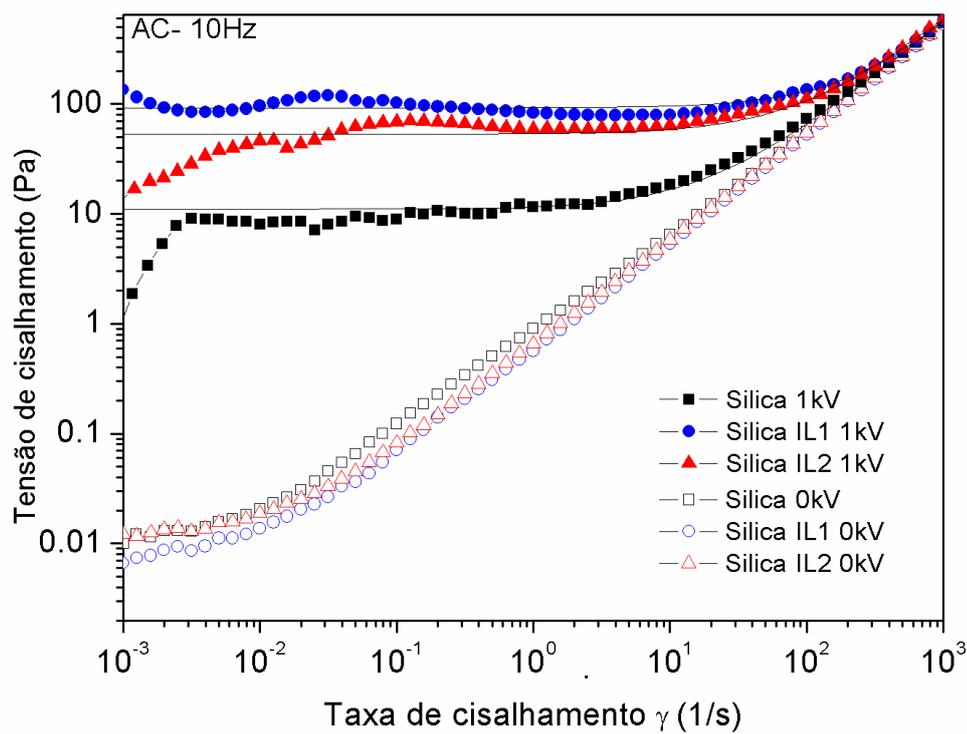


Figura 39: Tensão de cisalhamento vs taxa de cisalhamento medido no modo CSR de suspensões de sílica pura, sílica/LI1 e sílica/LI2. A linha é o ajuste pelo modo de Bingham

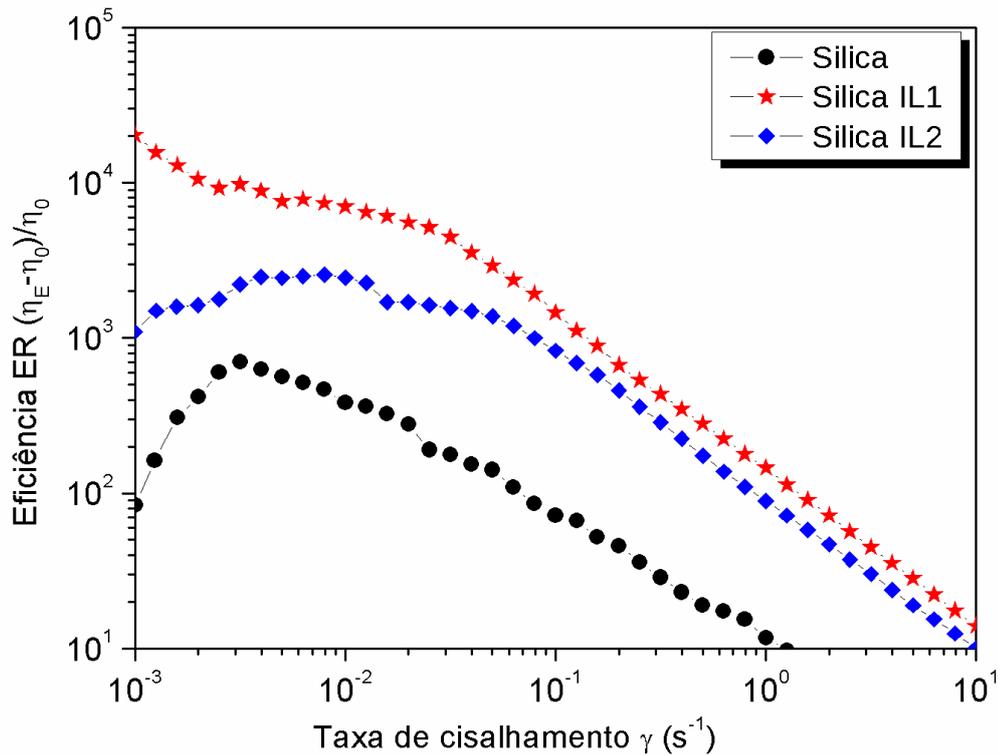


Figura 40: Eficiência eletrorreológica vs taxa de cisalhamento medido no modo CSR de suspensões de sílica pura, sílica/LI1 e sílica/LI2.

A permissividade relativa e a condutividade das suspensões correspondentes foram determinadas por análise de impedância, cujos resultados estão ilustrados na **Figura 41** e **Figura 42** respectivamente. A capacitância e condutância das suspensões foram medidas diretamente em diferentes frequências, entre 5-100 kHz. A permissividade relativa do fluido, ϵ_s , está relacionada com a capacidade de medida de C_s e esta relação foi descrita em **Equação (22)**.

$$C_s(f) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s(f) S}{e} + C_p \quad (22)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, S é a superfície dos eletrodos, e é a distância entre os eletrodos e C_p é a capacitância parasita. A condutância, G , é o inverso da resistência, R , ($G = 1 / R$), para calcular a condutividade (σ) foi utilizada a **Equação (23)**:

$$\sigma = \frac{d}{R.S} \quad (23)$$

A permissividade relativa ϵ_p da amostra de sílica/LI1 foi alta $\epsilon_p = 1100$ em 10 Hz, a qual é comparável a partículas do titanato de bário (BaTiO_3), $\epsilon_p = 1200$ (Lan *et al.*, 2004), conhecidas por apresentar efeito eletrorreológico gigante (GER), quando revestidas com uréia (Wen *et al.*, 2003). No entanto, tal efeito GER não foi observado nos fluidos contendo sílica/LI1, provavelmente devido à alta condutividade desta amostra, e o tamanho não ser nanométrico, o que limitou o campo elétrico aplicado a 1kV/mm, e tamanho de partículas grandes. Porém, este fluido apresenta um efeito ER convencional em comparação aos fluidos descritos na literatura, como partículas de sílica porosas (Pavlinek *et al.*, 1999), partículas de polianilina (Lim, Park e Park, 2002; Stenicka *et al.*, 2009), partículas de sílica recobertas com polianilina (Pavlinek *et al.*, 2005; Liu, Fang e Choi, 2011) e polipirrol confinado em sílica mesoporosa (Cheng, Q. *et al.*, 2006), todas dispersas em óleo de silicone.

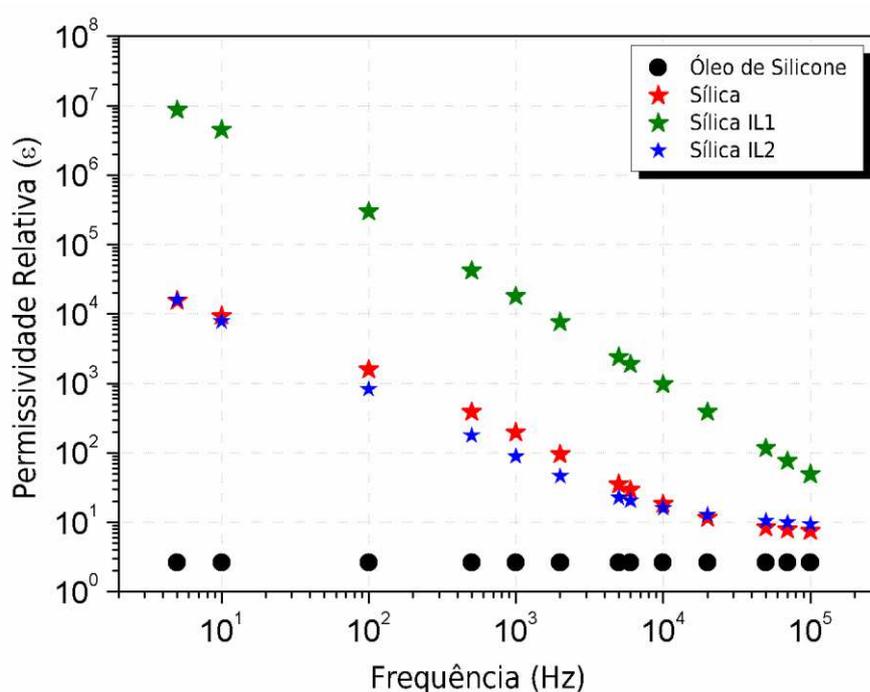


Figura 41: Dependência da permissividade relativa em função da frequência para as suspensões de partículas de sílica, sílica/LI1 e sílica/LI2

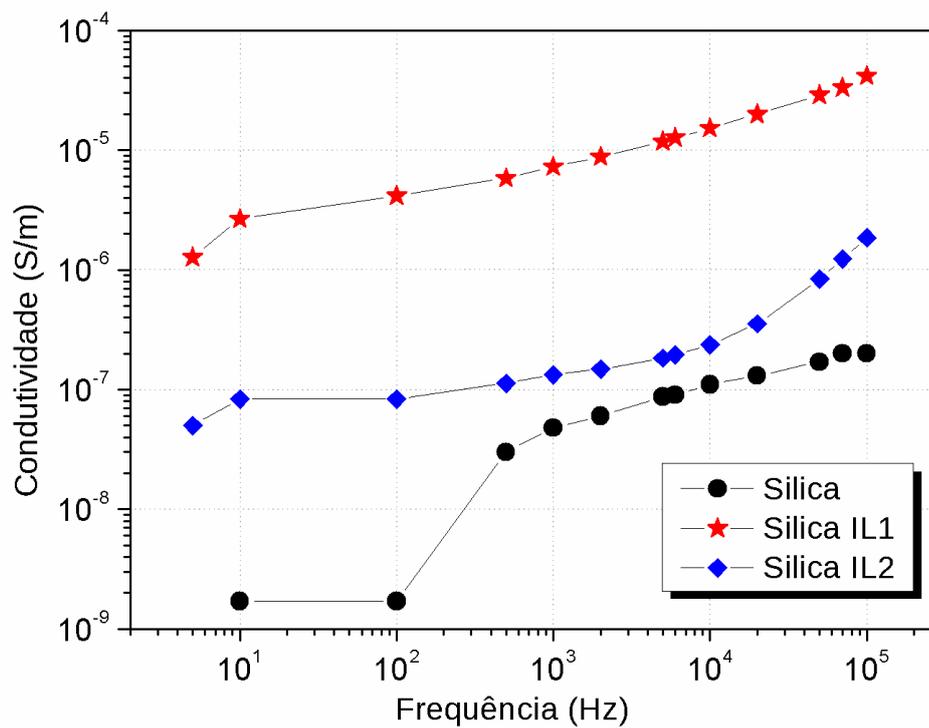


Figura 42: Condutividade em função da frequência para as suspensões de partículas de sílica, sílica /LI1 e sílica /LI2

4. CONCLUSÃO PARCIAL

Novos ionogéis preparados pelo processo sol-gel envolvendo TEOS e Lis, os quais são à base de sais de fosfônio foram preparados com sucesso. A presença dos líquidos iônicos diminui o tempo de gelificação para a preparação de redes de sílica. A sílica contendo líquido iônico com grupos carboxila (brometo de 11-carboxi-undecil-trifenilfosfônio, LI1) apresenta confinamento no interior da rede de sílica, esta característica contribui para um aumento significativo na permissividade relativa e condutividade.

A suspensão contendo sílica/LI1 exibe um bom comportamento eletrorreológico sob um campo elétrico de 1 kV/mm, cujos valores são comparáveis àqueles observados nos outros fluidos ER convencionais. No entanto, para alcançar um efeito eletrorreológico gigante com a combinação sílica/LIs, uma série de estudos são necessários para otimizar e localizar uma associação sustentável entre espécies de líquido iônico e de sílica.

Capítulo VI: Preparação de fibras de polianilina e híbridos semi-condutores a base de sepiolita para preparação de fluidos ER

1. INTRODUÇÃO

A polianilina nano-estruturadas unidimensional, como: nanofibras, nanotubos, nanofitas, etc., tem recebido atenção considerável por causa de suas propriedades únicas, elétricas e mecânicas, que a tornam um importante material para aplicações, tais como células solares, displays, emissores de luz, diodos líquidos, fluidos eletrorreológicos, etc. (Kong *et al.*, 2000). O desenvolvimento de novas tecnologias para a preparação de nanofibras de PANi começou durante a última década e várias abordagens diferentes foram relatadas (Zhang e Wang, 2006; Liu e Zhang, 2009; Stejskal, Sapurina e Trchova, 2010; Long *et al.*, 2011).

A literatura apresenta o emprego de materiais porosos rígidos como modelos físicos ou rígidos (*templates*) para a síntese de nanofibras de PANi. Outras técnicas, sem a presença de modelos rígidos também são estudadas. As técnicas de automontagem têm sido intensamente exploradas como uma forma de desenvolver nanofibras e nanotubos de PANi. Os primeiros trabalhos apresentados na literatura empregaram ácidos orgânicos volumosos como agente dopante, por exemplo, ácido salicílico (Zhang e Wan, 2003), ácido canforsulfônico (Zhang e Wan, 2002), ácido p-toluenosulfônico (Wang *et al.*, 2008; Bhandari *et al.*, 2009), ácido naftaleno sulfônico (Wan e Li, 2000; Long *et al.*, 2003), etc.

As nanofibras de PANi foram também obtidas através da polimerização de anilina em solução ácida usando ácidos inorgânicos, tais como HCl, H₂SO₄, HBF₄ e H₃PO₄, na presença ou ausência de tensoativos (Zhang, Wei e Wan, 2002; Li *et al.*, 2006). A razão molar [ácido]/[anilina] e a força do ácido utilizado no meio foram relatadas por exercerem uma forte influência sobre a morfologia da PANi (Zhang e Wan, 2002; Zhang, Wei e Wan, 2002; Zhang e Wan, 2003; Wang *et al.*,

2008). Outras estratégias para a obtenção de PANi nano-estruturada incluem a utilização da polimerização estática, após a adição dos reagentes (Li *et al.*, 2005; Zhang, H. *et al.*, 2009), o uso de radiação ultrassônica (Jing *et al.*, 2006; Jing *et al.*, 2007), a mistura rápida da solução oxidante na solução de anilina (Huang e Kaner, 2004) e mais recentemente, a polimerização interfacial¹ (Huang *et al.*, 2003; He e Lu, 2007; Sun e Deng, 2008; Chen *et al.*, 2010).

A polianilina que apresenta estrutura com cadeias ordenadas pode também ser preparada através da polimerização de anilina no interior das cavidades de partículas inorgânicas porosas. Entre os vários materiais porosos disponíveis, estão: silicatos em camadas, tais como montmorilonita, os quais têm sido extensivamente utilizados por causa da sua ocorrência natural, abundância, baixo custo, alta razão de aspecto e elevada área superficial (Liu, 2007). Além disso, os cátions Na^+ e Ca^{2+} presentes na região interlamelar podem ser facilmente trocados por outros cátions orgânicos, incluindo cátions de anilina.

Várias estratégias têm sido descritas na literatura para a preparação de nanocompósitos do tipo PANi/argila. Este capítulo dedica-se a um método fácil para a preparação de PANi unidimensional, através da combinação do procedimento de polimerização rápida mistura/estático. E também a preparação de híbridos usando *templete* baseado em silicato em forma de fibra. Para este fim, o ácido fosfórico foi utilizado como o agente de protonação, por diversas razões, a saber: i) a acidez do meio pode ser facilmente controlada através da seleção da concentração do ácido fosfórico (Blinova *et al.*, 2006; Blinova *et al.*, 2008), o qual é um parâmetro muito importante para atingir a morfologia de nanotubo e nanofibras; ii) o ácido fosfórico proporciona uma melhor estabilidade térmica (Li e Wan, 1999; Trchova *et al.*, 2004) e iii) melhor proteção contra a corrosão de metais, quando utilizado como contra-ânion para a polianilina (Moraes, Huerta-Vilca e Motheo, 2003).

¹ A Polimerização interfacial ocorre na interface de dois solventes imiscíveis, cada uma contendo um dos componentes, para a polianilina uma fase contém o iniciador/oxidante e a outra fase anilina.

As boas características da PANi fazem com que ela seja considerada um dos mais versáteis e barato polímero condutor (Anilkumar e Jayakannan, 2006), para uso em fluidos ER. Contudo, após várias investigações a utilização de polianilina não obteve grande sucesso devido à baixa elasticidade, instabilidade coloidal e principalmente devido à maior densidade de corrente elétrica geradas nos fluidos (Liu, Fang, *et al.*, 2011). A fim de resolver esses problemas foi proposto o uso da polianilina como revestimento em partículas de polímero isolante ou partículas inorgânicas. Choi *et al.*, (2001), Lim, Park e Park, (2002) e Song *et al.*, (2008) relataram a utilização de polianilina com morfologia sem forma definida com um bom efeito ER.

Diferentes sistemas como PANi/sílica também foram empregados na preparação de fluidos ER, como por exemplo as nanopartículas de sílica decorando as fibras de polianilina, empregadas por (Liu, Fang e Choi, 2010b). Entretanto, um melhor efeito ER foi obtido com fibra de polianilina pura, a qual apresentou instabilidade na estrutura do alinhamento em função da taxa de cisalhamento. O mesmo grupo preparou nanocompósitos a base de PANi/nanosílica, e neste caso, os nanocompósitos apresentaram melhor desempenho como fluidos ER (Liu, Fang, *et al.*, 2011). A PANi revestindo o polímero isolante como as microesferas de poliestireno (PS) em fluido ER foram estudadas por (Liu, Park, *et al.*, 2011), tendo apresentado um melhor limite escoamento e um comportamento linear com o aumento da intensidade do campo elétrico.

Um sistema baseado em um revestimento com nanotubos de polianilina e aluminossilicato de de razão de aspecto cerca de 10 foi recentemente explorado, mas não mostrou efeito ER superior a outros sistemas à base de polianilina como mostrado por (Zhang e Choi, 2012). Neste capítulo as fibras utilizadas são do tipo sepiolita, que não apresentam condutividade elétricas e têm alta razão de aspecto (1 - 5 μm de comprimento e 20-40 nm de diâmetro). A sepiolita consiste em argilo mineral de silicatos hidratados de magnésio. Além disso, a superfície da fibra de sepiolita é coberta com grupos silanóis espaçados à 5 Å de distância, e os canais externos são cobertos em um ou dois lados de $\text{Mg}(\text{OH}_2)_2$. Os canais internos são

cobertos com $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em dois lados e com ligações Si-O-Si nos outros dois lados, estes canais são preenchidos com água zeolítica (Serna, Ahlrichs e Serratosa, 1975; Rautureau e Tchoubar, 1976) como mostra a **Figura 43**. Os grupos silanóis da superfície permitem a construção de ligação de hidrogênio com a PANi sem a necessidade de adicionar agente compatibilizante.

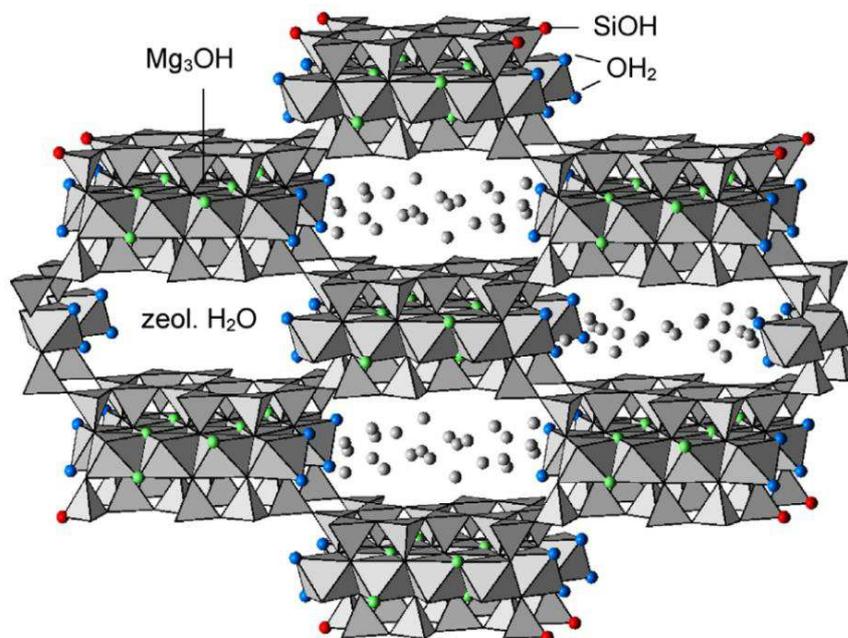


Figura 43: Estrutura molecular da sepiolita (Post, Bish e Heaney, 2007)

O presente trabalho trata de um estudo sistemático envolvendo o efeito da concentração de ácido fosfórico e o uso de irradiação ultrassônica sobre a morfologia e as propriedades elétricas de PANiPh. E do estudo da sepiolita revestida com polianilina e a avaliação deste novo material híbrido como um componente eficaz para fluidos ER.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntese de fibras de polianilina

A anilina foi adicionada a uma solução aquosa contendo diferente quantidade de H_3PO_4 dissolvida em 80 mL de água destilada, e a solução resultante foi

submetida ao ultrassom durante 10 minutos a amplitude de 10% (a razão molar entre ácido fosfórico e anilina utilizada para as diferentes sínteses de polianilina são mostradas na **Tabela 6**). Em seguida, uma solução aquosa contendo 0,008 mol de APS em 10 ml de água, foi rapidamente adicionada e ao meio de reacional. A solução foi submetida a um tratamento de ultrassom durante 5 min. A polimerização foi realizada à temperatura ambiente durante 6 h em condições estáticas. O precipitado verde-escuro formado foi lavado com acetona, filtrado e redispersos em uma solução aquosa contendo 0,1 M de NH_4OH , para desdopar a polianilina, mantida sob agitação durante 4 horas, secou-a a 70°C , para o uso em fuidos ER. A **Figura 44** mostra o comportamento da polimerização em lama.

Tabela 6: Razão molar $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}]$ com os respectivos pH das soluções e o rendimento² de cada síntese

Amostra	Razão molar $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}]$	pH $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}]$	Rendimento (%)
PAniPh.1^a	3.6	1.9	60
PAniPh.2 ^a	0.9	3.1	65
PAniPh.3^a	0.5	3.6	49
PAniPh.4 ^a	0.1	4.6	46
PAniPh.5^b	0.1	4.6	36

^a condições estáticas; ^b agitação magnética

² O método empregado para o cálculo do rendimento é descrito no item 2.5 deste capítulo.



Figura 44: Evolução da polimerização da anilina pelo método lama

2.2 Tratamento da Sepiolita

A sepiolita em seu estado natural apresenta-se na forma de grandes aglomerados de fibras, como mostra a **Figura 45**. Como o objetivo é recobrir as fibras de sepiolita com polianilina foi necessário fazer um tratamento prévio para a separação das fibras. Uma solução aquosa a 10% de sepiolita foi dispersa usando uma ponteira de ultrassom operando a 28% da amplitude de pulso 2/2 seg durante 40 minutos. Em seguida a solução foi vertida em um recipiente antiaderente e levados à estufa para evaporação da água.

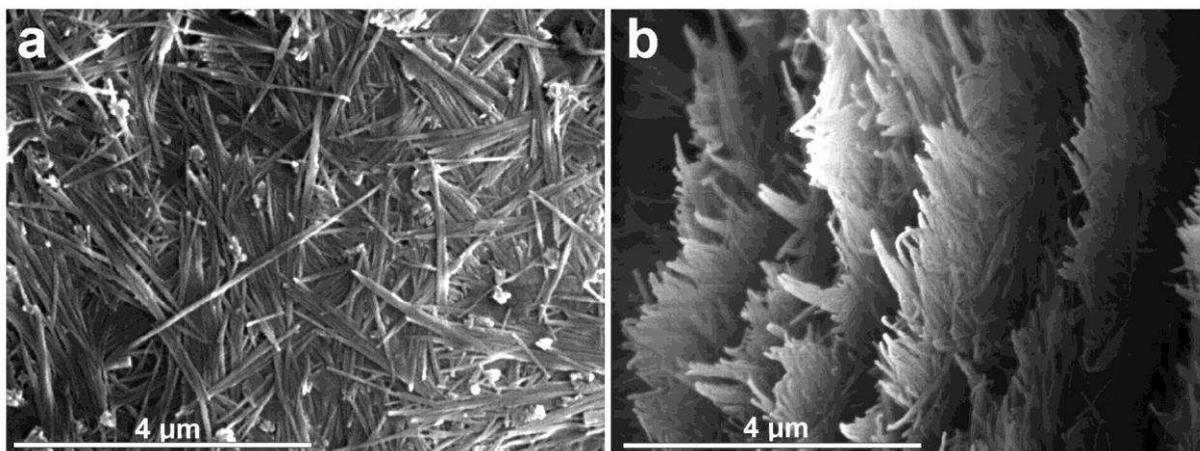


Figura 45: A imagem de MEV mostra a sepiolita aglomerada em um mesmo plano (a) e a seção transversal destes planos de sepiolita aglomerada (Garcia-Romero *et al.*, 2007)

2.3 Síntese de PAni/Sepiolita pelo método de polimerização em massa

A sepiolita tratada foi moída num almofariz durante 15 minutos. Em seguida, a anilina foi adicionada lentamente. E após a obtenção de um pó visualmente homogêneo, o H_3PO_4 foi adicionado. Quando o meio reacional tornou-se mais claro, (formação do sal de anilina) adicionou-se o APS e a mistura foi mantida até que a cor passasse da cor-de-rosa claro a verde escuro, como mostra a **Figura 46**. As quantidades utilizadas na reação são indicadas na **Tabela 7**. O meio reacional contendo as fibras de sepiolita, anilina, ácido fosfórico e APS foi misturado periodicamente até a formação de um pó verde escuro também ilustrado na Figura 12. O pó verde escuro foi disperso em acetona, filtrando e redisperso em uma solução aquosa contendo 0,1 M de NH_4OH , mantendo-o sob agitação durante 4 horas, para a desdopagem e secou-o a $70^\circ C$.



Figura 46: Ilustração da evolução da polimerização em massa

2.4 Síntese de PANi/Sepiolita pelo método de polimerização em lama

Diferentes quantidades de sepiolita foram dispersas em água (150 mL) utilizando uma ponteira de ultrassom operando a 28% da amplitude de pulso 2/2 seg durante 20 minutos. Em seguida, uma mistura de anilina (0,001 mol) e H_3PO_4 (0,0013 mol) foi dissolvida em 50 mL de água, e adicionada à dispersão de sepiolita. Após 24 horas sem agitação, 10 mL de uma solução aquosa contendo 0,0013 mol de APS foram rapidamente adicionados ao meio reacional e a mistura foi novamente submetida a um tratamento de ultrassom (20 minutos de funcionamento a 28% de amplitude de pulsos 2/2 seg³). A polimerização continuou à temperatura ambiente sem agitação durante diferentes tempos, indicados na **Tabela 7**. O precipitado verde escuro foi disperso em acetona, filtrou-se e redispersou-o em uma solução aquosa contendo 0,1 M de NH_4OH , mantida sob agitação durante 4 horas para a desdopagem e secou-o a 70° C, para o uso em fluidos ER.

³ Significa que o ultrassom fica 2 segundos ligado e 2 segundos desligado e o tempo total corresponde somente ao tempo ligado.

Tabela 7: Quantidade de reagentes usados para preparar a polianilina e os respectivos tempos de reação

Amostra	Sepiolita (g)	Ani (g)	H ₃ PO ₄ (g)	APS (g)	Tempo reacional	
					Massa (h)	Lama (s)
SP90:10	0.9	0.1	0.14	0.33	72h	*
SP70:30	0.7	0.3	0.42	0.98	24h	24h
SP50:50	0.5	0.5	0.71	1.65	4h	4h

* Não foi obtido produto depois de 72h de reação. Diferrentes tempos de polimerização foram usados para não gerar excesso de polímero ao redor das fibras. Quando a reação mudava de cor (verde escuro) a reação era finalizada.

2.5 Caracterizações

- O rendimento das amostras de polianilina foram calculados considerando a massa do ácido protonador.

2 moles de anilina para produzir 1 dúmero protonado 2 moles de anilina + 1 mol de ácido

$$\text{Cálculo de massa teórica} \rightarrow M_{\text{teórica}} = \frac{284 \cdot \text{Ani}}{186}$$

* Ani – quantidade em gramas adicionada à reação.

$$\text{Cálculo do Rendimento} \rightarrow R = \frac{P\text{Ani}}{M_{\text{teórica}}}$$

* PAni – quantidade em gramas de polianilina obtida após ser seca antes do processo de desdopagem.

- Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados em um aparelho Perkin-Elmer Paragon 1000. A sepiolita, PAni e seus híbridos foram caracterizados por reflexão difusa (DRIFT). Os materiais em forma de pó foram misturados com KBr e colocados em copinho e o espectro *background* do KBr foi subtraído. Todo o espectro de transmitância

foi coletado com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans em uma faixa de 4000 to 400 cm^{-1} .

- Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidas utilizando um aparelho Rigaku Ultima IV diffractometer, equipado com fonte de radiação de Cu com K_{α} de $\lambda = 0,145 \text{ nm}$, operando a 40 kV e 100 mA. O passo usado foi de $0,02^{\circ} \text{ s}^{-1}$ e as intensidades correspondentes foram medidas ao longo de 2θ em um intervalo de 2° a 50° . O grau de cristalinidade (χ_c) das amostras de polianilina foi estimado a partir do difratograma através método do Ruland (Ruland, 1961).
- As micrografias das amostras de polianilina puras foram registradas a partir de um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 5600, operando a 15 kV. Os materiais foram recobertos com carbono e analisados com a ajuda de um detector de elétrons secundários (SEI).
- A microscopia eletrônica de transmissão TEM foi feita a partir de um microscópio JEOL-1400 operando a 90 kV. As amostras de PANi pura e os híbridos PANi/sepiolita, foram dispersas em água deionizada com a ajuda de um ultrassom e as dispersões diluídas foram coletadas sobre um *grid* e posteriormente analisadas.
- O pH das amostras foram medidos no início do processo de polimerização em um aparelho Seven Easy METTLER Toledo pHmeter.
- As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho TA Instruments Q50 V20.10 Build 36 analyzer, operando a uma taxa de aquecimento de 20° C/min , em atmosfera de nitrogênio (fluxo gás na balança = $40,0 \text{ mL/min}$ e na amostra: $60,0 \text{ mL/min}$). Os perfis de TGA foram registrados na faixa de temperatura $30\text{-}700^{\circ} \text{ C}$. A massa de amostra utilizada foi de cerca de 9-11 mg em todos os casos.

- Condutividade eléctrica DC dos materiais foi determinada pelo método de quatro pontas (ASTM D 991-89) com o auxílio de um eletrômetro Keithley modelo 6517A, que atua como fonte e voltímetro de alta impedância, e um multímetro Minipa modelo ET-2900 que atua como amperímetro. As amostras foram prensadas em discos de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura aplicando uma pressão de 5 bar. Os valores usados foram a média de cinco medidas.
- Para determinar a constante dielétrica e condutividade em função da frequência, as amostras foram prensadas em forma de discos com uma área de $1.33 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e espessura de $4 \times 10^{-4} \text{ m}$. As medidas foram feitas um *AC impedance bridge* usando um analisador Solartron SI 1260 *gain phase*, equipado com uma *interface* dielétrica Solartron 1296, como mostra a **Figura 47**. As medidas foram registrada na faixa de frequência de 0.01 Hz to 100 kHz com voltagem oscilatória de 2V.

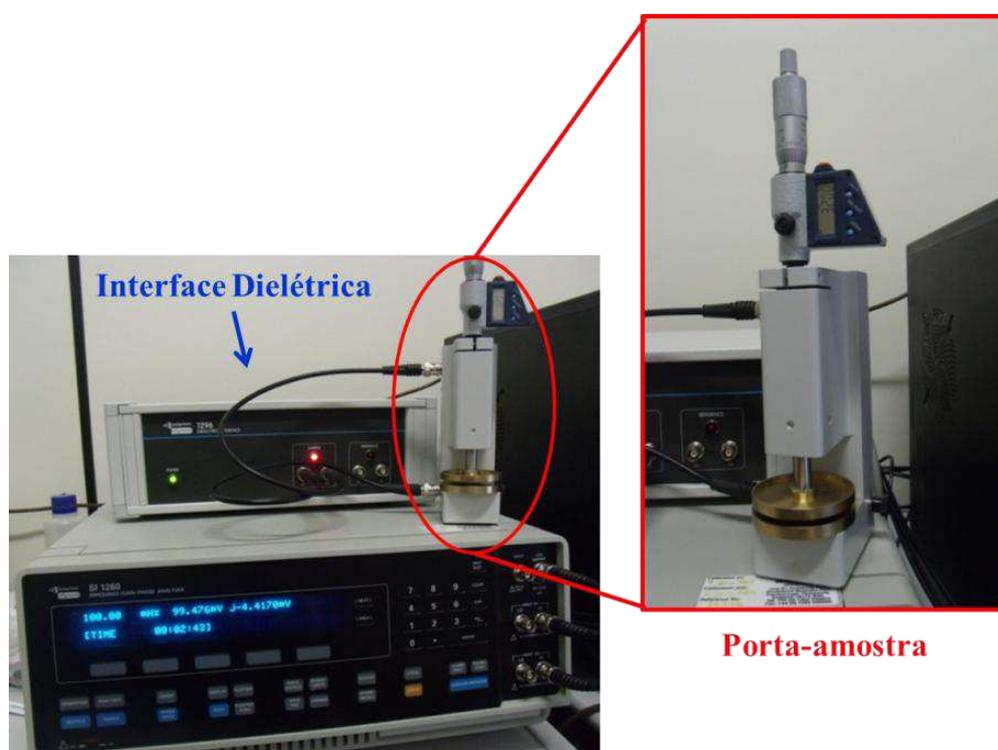


Figura 47: *AC impedance bridge* usando um analisador Solartron SI 1260 *gain phase*, equipado com a interface dielétrica Solartron 1296

- As medidas de reologia foram feitas usando um reômetro Anton Paar Instruments Physical MCR 302, reômetro com acessório de eletrorreologia (Generator HVS/ERD80 - DC), (Generator Model 609E-6 High voltage amplifier TREK with MultimeterHameg Instruments – AC, **Figura 48**) e geometria placa-placa (PP25/E-SN12613 gap 1 mm). Os fluidos ER medidos foram preparados e dispersando as fibras de PAni pura, SP70:30s e SP50:50s a 10% vol. em óleo de mamona, proveniente da Sigma Aldrich, para dispersar foi usado um ultrassom durante 2 minutos de funcionamento a 28% da amplitude (**Figura 49**).



Figura 48: Sistema de amplificador, gerador de função e multímetro para gerar campo elétrico de corrente alternada

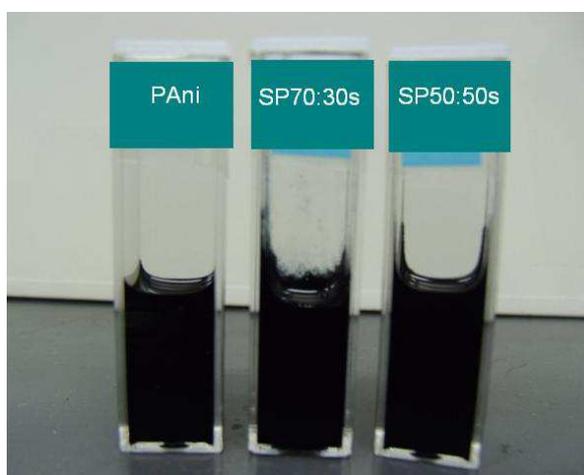


Figura 49: Fluidos ER a base PAni e PAni/Sepiolita

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o desenvolvimento de um bom revestimento de polianilina na superfície da sepiolita, foram utilizados dois métodos de síntese diferentes: o primeiro é chamado de mistura sólido-sólido ou polimerização em massa, devido à ausência do solvente. Este método da adsorção mecano-química que ocorre entre materiais no estado sólido (Bekri-Abbes, I. e Srasra, E., 2010; Bekri-Abbes, Imene e Srasra, Ezzeddine, 2010). O segundo método é a polimerização em lama. Este tipo de polimerização é realizado em duas fases: a primeira consiste na solução de monômeros e iniciador e a segunda fase é formada quando as cadeias de polímeros crescem, e perdem a afinidade com o solvente, resultando em precipitação dos polímeros. Em busca de um revestimento eficiente, diferentes concentrações foram testadas 90:10, 70:30 e 50:50, proporção em massa de sepiolita:anilina. As propriedades dielétricas foram investigadas em correlação ao efeito ER. A curva de fluxo e ensaios viscoelásticos dinâmicos foram efetuadas, como a varredura de deformação e de frequência.

3.1 Fibras de polianilina

A morfologia de polianilina é fortemente dependente da acidez do meio reacional (Stejskal *et al.*, 2008), da razão molar de ácido/anilina (Zhang, Wei e Wan, 2002) e das condições de agitação (Yin *et al.*, 2008; Yin *et al.*, 2009). Portanto, antes de estudar o comportamento dos nanocompósitos de PANiPh/Argila, é necessário estabelecer as melhores condições para a preparação de PANiPh pura, em forma de fibra para futura comparação. As **Figura 50** e **Figura 53** ilustram as micrografias das amostras de PANiPh, preparados com diferentes razão molar $[H_3PO_4]/[Ani]$ em condições estáticas, descrita na **Tabela 6**.

As polianilinas preparadas com maior quantidade de H_3PO_4 ($[H_3PO_4]/[Ani] = 3,6$, pH = 1,9) (**Figura 50**) apresenta a morfologia granular típica de PANi, com tamanho de grão menor do que 0,3-0,4 μm . Diminuindo a razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani]$, é possível observar alterações significativas na morfologia. A

utilização da razão molar de $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] = 0,9$ ($\text{pH} = 3,1$) resulta na formação de algumas barras, juntamente com as partículas granulares (**Figura 51**). A amostra preparada com a razão molar de $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] = 0,5$ ($\text{pH} = 3,6$) apresenta uma estrutura semelhante a plaquetas (**Figura 52**) e a preparada com menor razão molar de $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] = 0,1$ (**Figura 53**) apresenta uma morfologia fibrilar.

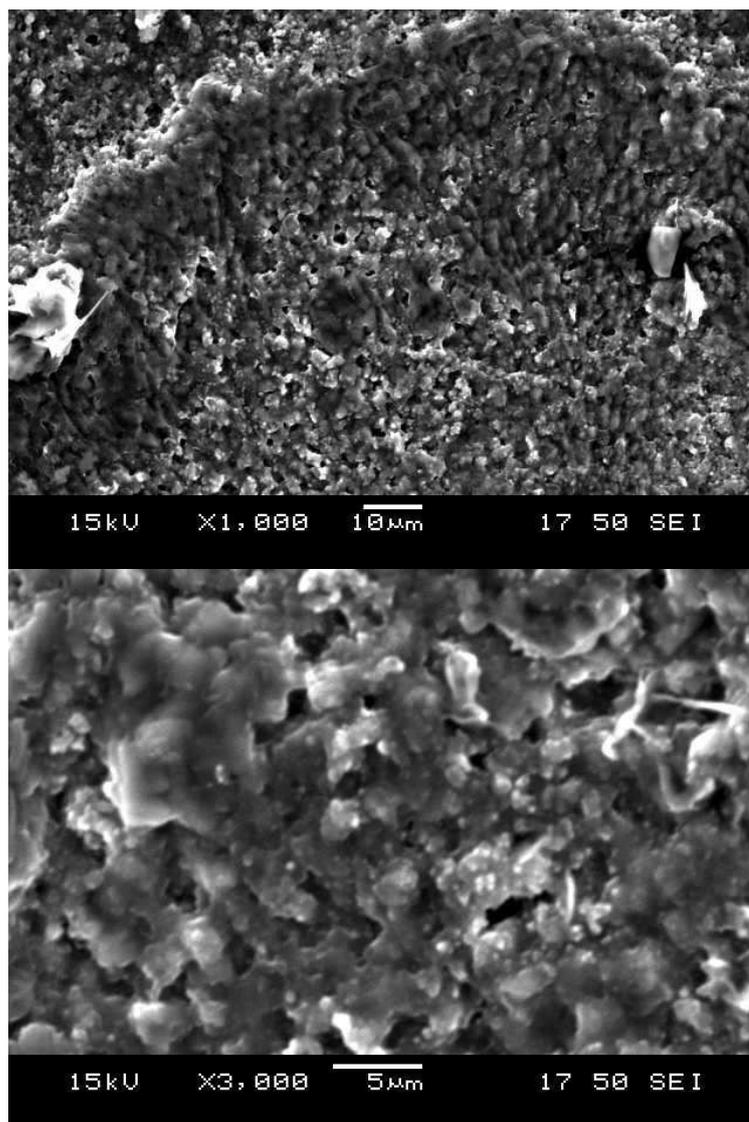


Figura 50: Microscopias eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] = 3,6$ PANiPh.1 (ver **Tabela 6**)

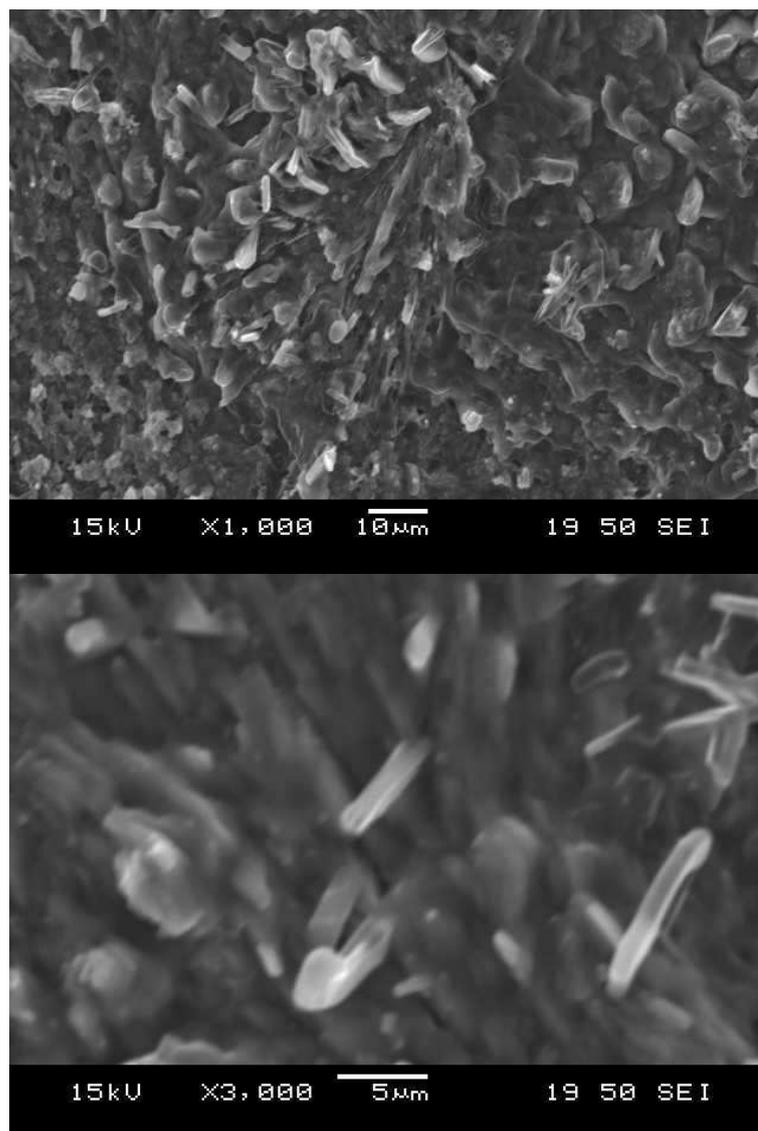


Figura 51: Microscopias eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,9$ PaniPh.2. (ver **Tabela 6**)

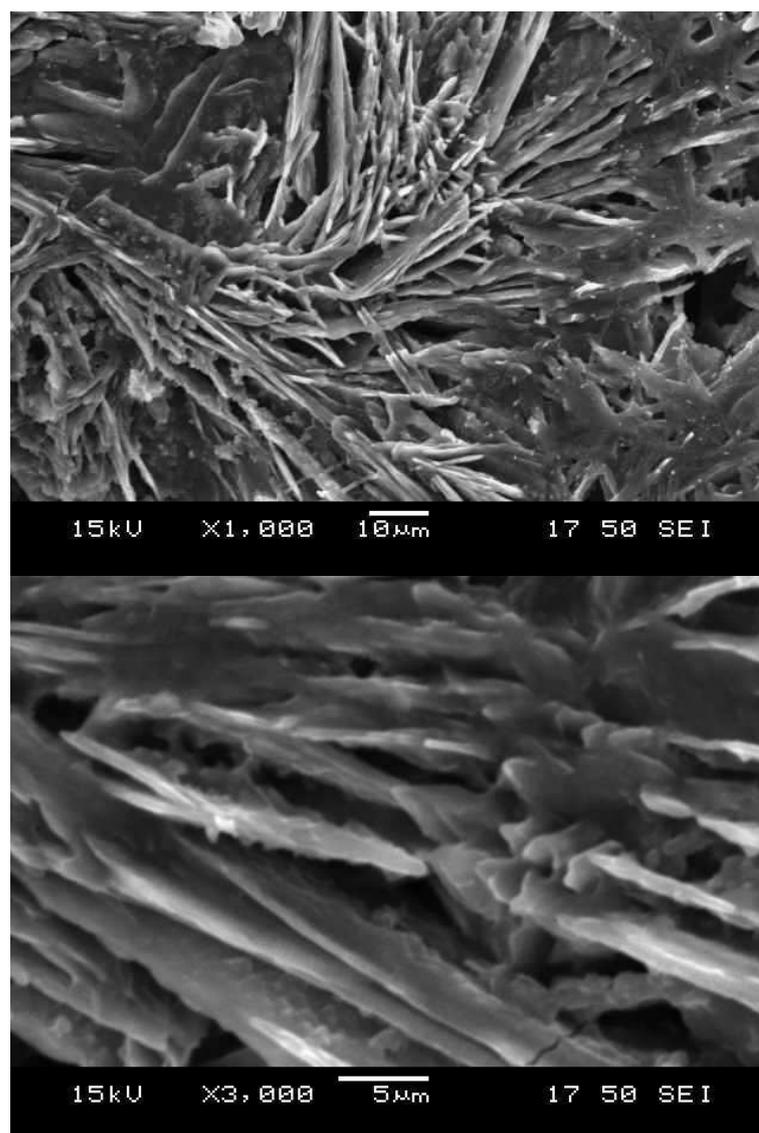


Figura 52: Microscopias eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,5$ PaniPh.3. (ver **Tabela 6**)

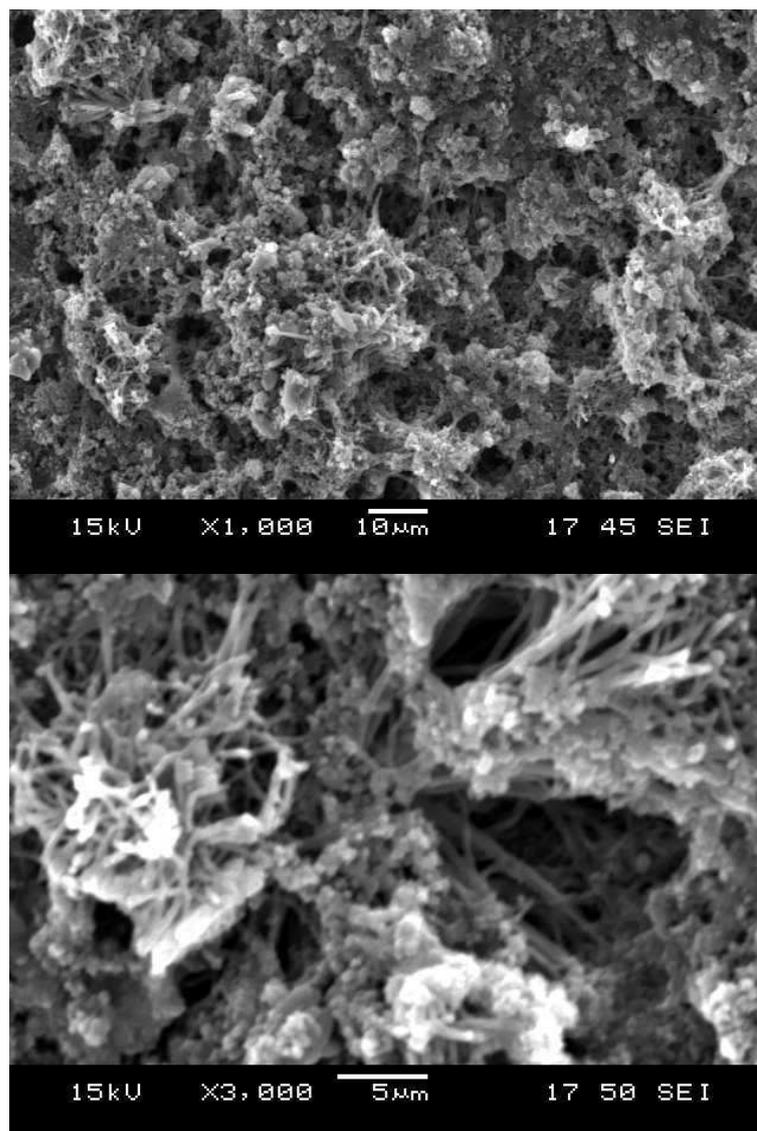


Figura 53: Microscopias eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ PaniPh.4. (ver **Tabela 6**)

A estrutura de nanofibras com diâmetro médio de cerca de 50 nm, correspondente à amostra preparada com a razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ é melhor observado pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM), também apresentada na **Figura 54**. Resultados semelhantes foram relatados na literatura utilizando diferentes sistemas, em condições moderadamente ácidas. Por exemplo, Zhang, Wei e Wan, (2002) usou o H_3PO_4 como agente protonante, enquanto que He e Lu, (2007) empregaram baixas concentrações de ácido tolueno sulfônico e Stejskal *et al.*, (2008) usaram ácido acético.

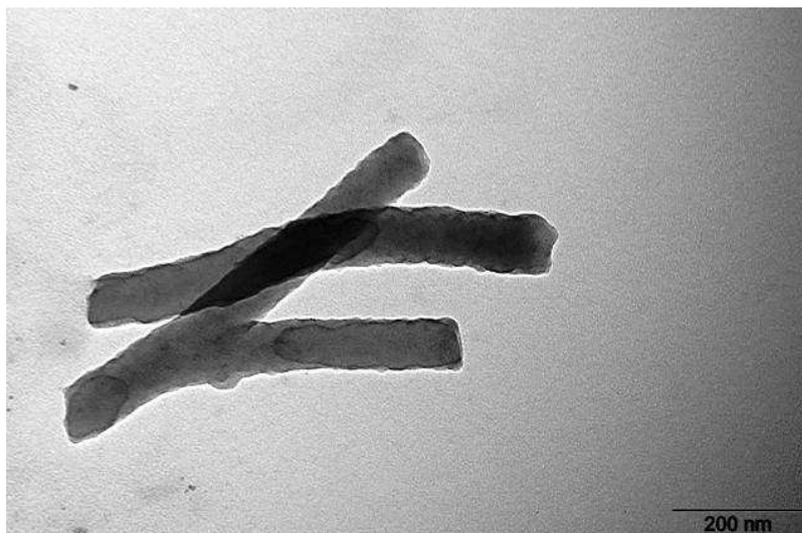


Figura 54: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de PANiPh com razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ PaniPh.4

Conforme descrito no item 2.1 deste capítulo, estas amostras foram preparadas em condições estáticas, depois que um tratamento de ultrassom de 10 minutos foi empregado. A fim de investigar o efeito da agitação sobre a morfologia, a PANiPh.5 também foi sintetizada usando razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$, mas no âmbito do processo convencional por exemplo, sob agitação magnética durante 6 horas. Como pode ser observado na **Figura 55**, esta amostra apresenta uma morfologia com formas arredondadas, o que indica que este tipo de agitação não favorece a formação de estruturas fibrilares. Yin *et al.*, (2008 e 2009) também observaram estrutura nanofibrilar de polianilina preparada pela rápida adição do agente oxidante e sem o uso da agitação, durante o processo de polimerização.

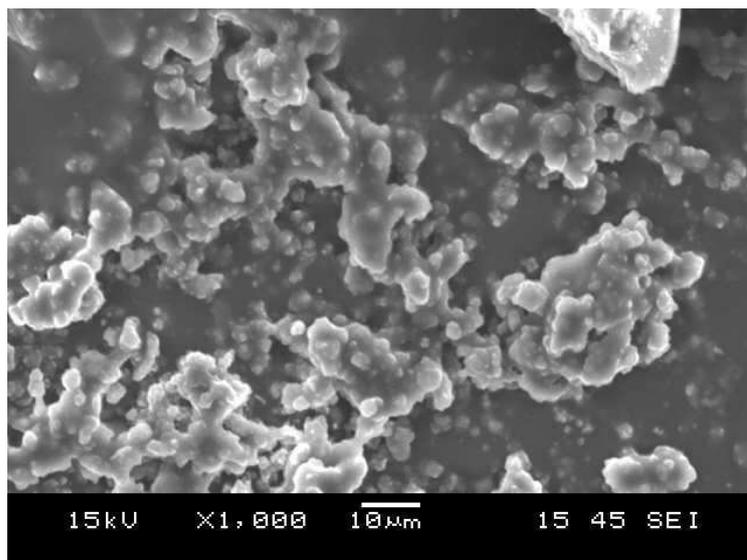


Figura 55: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANiPh com razão molar $[H_3PO_4]/[Ani] = 0,1$ PaniPh.5, preparada sob agitação magnética

Como discutido por Li, Huang e Kaner, (2009), a agitação favorece a nucleação heterogênea da polianilina, resultando em grandes tamanhos de partículas. É importante salientar que o diâmetro das nanofibras PANi obtidos neste trabalho é menor do que o observado por Yin et al. (2008), indicando que uma combinação de condições moderadamente ácidas e estática são importantes para a obtenção de nanofibras com diâmetro pequeno.

O efeito da concentração de ácido e as condições de mistura interferem no grau de cristalinidade das amostras PANiPh, as quais foram avaliadas por DRX, cujos perfis são ilustrados na **Figura 56**. Todas as amostras apresentam dois picos de difração principais, a cerca de 20° e na faixa de $22-33^\circ$, em 2θ , o que é atribuído à periodicidade e à direção paralela e perpendicularmente de cadeia PANi, respectivamente (Andreatta *et al.*, 1988; Qiu e Wan, 2001).

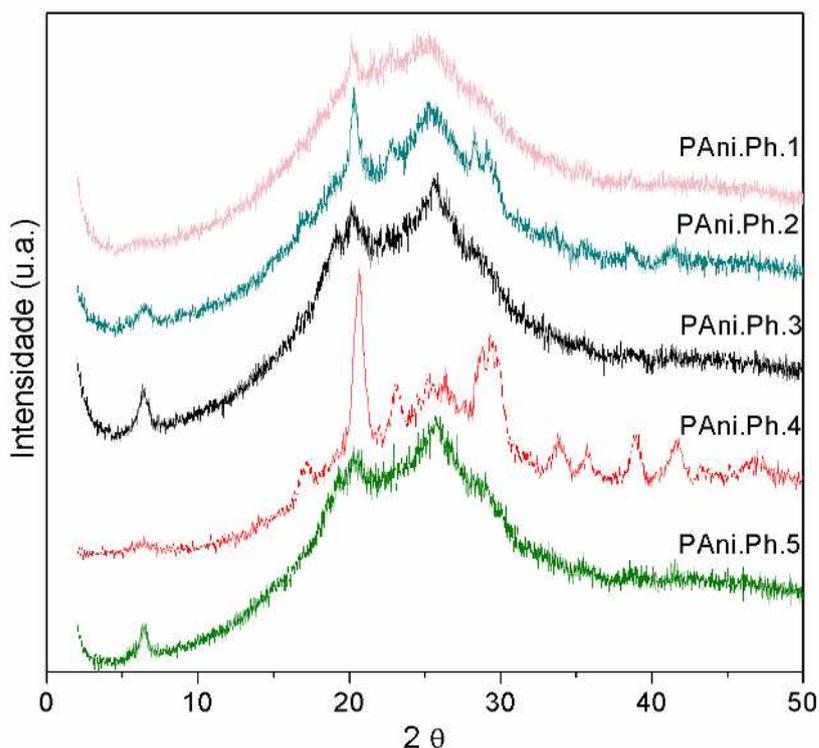


Figura 56: Difração de raio X à altos ângulos das amostras de PANiPh preparadas com razões molares de $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] =$ (a) 3.6, (b) 0.9; (c) 0.5 e (d) 0.1 sobre condições estáticas e com razão molar $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}] =$ (e) 0.1 sob agitação magnética

No entanto, a amostra PANiPh.4, preparada com menor razão molar $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Ani}]$ e pH mais elevado, sob condições estáticas, exibe picos mais nítidos nestas regiões em 2θ , confirmando a uma estrutura mais ordenada da amostra e consequentemente, maior grau de cristalinidade, conforme apresentado na **Tabela 8**, esta amostra também apresenta outros picos finos na curva de DRX, atribuída à diferentes organizações das cadeias moleculares de PANi, que levam ao aparecimento de várias ordens de organização de curto alcance. Estes resultados estão de acordo com a morfologia fibrilar do tipo observado por SEM (**Figura 53**), e TEM (**Figura 54**).

Tabela 8: Condutividade elétrica superficial e rendimento da PANiPh em função da razão molar $[H_3PO_4]/[Ani]$

Amostra	Razão molar $[H_3PO_4]/[Ani]$	Condutividade ^a (S/cm)	Grau de Cristalinidade (%)
PAniPh.1^b	3.6	0.23	25
PAniPh.2 ^b	0.9	0.14	27
PAniPh.3^b	0.5	0.13	25
PAniPh.4 ^b	0.1	1.53	38
PAniPh.5^c	0.1	0.15	26

^a método quarto pontas usando as amostras antes do processo de desdopagem; ^b condições estáticas; ^c agitação magnética

O efeito da concentração de ácido na condutividade elétrica e o rendimento da PANiPh estão resumidos na

Tabela 8. A PaniPh.1 preparada com elevado teor de ácido apresenta maior rendimento. A condutividade da amostra PANiPh.1 corresponde à 0,23 S/cm, e ocorre uma ligeira diminuição quando a quantidade de H_3PO_4 é reduzida. Este comportamento é observado até que a razão molar de $[H_3PO_4]/[Ani]$ seja igual a 0,5. Contrariamente, a reação realizada com a menor concentração de ácido resultou em PANiPh com valor de condutividade significativamente maior, o que está de acordo com a morfologia peculiar, caracterizada por estruturas semelhantes à rede fibrilares, e também com o grau elevado de cristalinidade, ou seja, cadeias mais organizadas.

A amostra preparada com razão molar $[H_3PO_4]/[Ani]$ semelhante, chamada PANiPh.5, sob agitação magnética apresenta menor valor de condutividade elétrica do que as obtidas em condições estáticas. Esta amostra também apresenta uma morfologia de forma arredondada e um grau de cristalinidade menor do que a amostra preparada com a mesma razão molar $[H_3PO_4]/[Ani]$, mas sob condições estáticas. Estes resultados confirmam a grande influência do

método de síntese na morfologia e conseqüentemente na condutividade elétrica e grau de cristalinidade de PANi.

3.2 Fibras de sepiolita recoberta por polianilina

As fibras de PANi/sepiolita foram obtidos por polimerização da anilina na presença de sepiolita. Este método permitiu a interação interfacial entre a anilina e a superfície da sepiolita. O diagrama esquemático da polimerização da anilina é mostrado na **Figura 57**. Os grupos -OH na superfície da sepiolita interagiram com o monômero de anilina, por meio de ligação de hidrogênio, entre -NH₂ da anilina e do -OH da sepiolita. Esta mesma interação é reportada no estudo de sepiolita com polimida (Yu *et al.*, 2011) e nos recentes estudos de fibras de celulose revestidas de polianilina (Hu *et al.*, 2011).

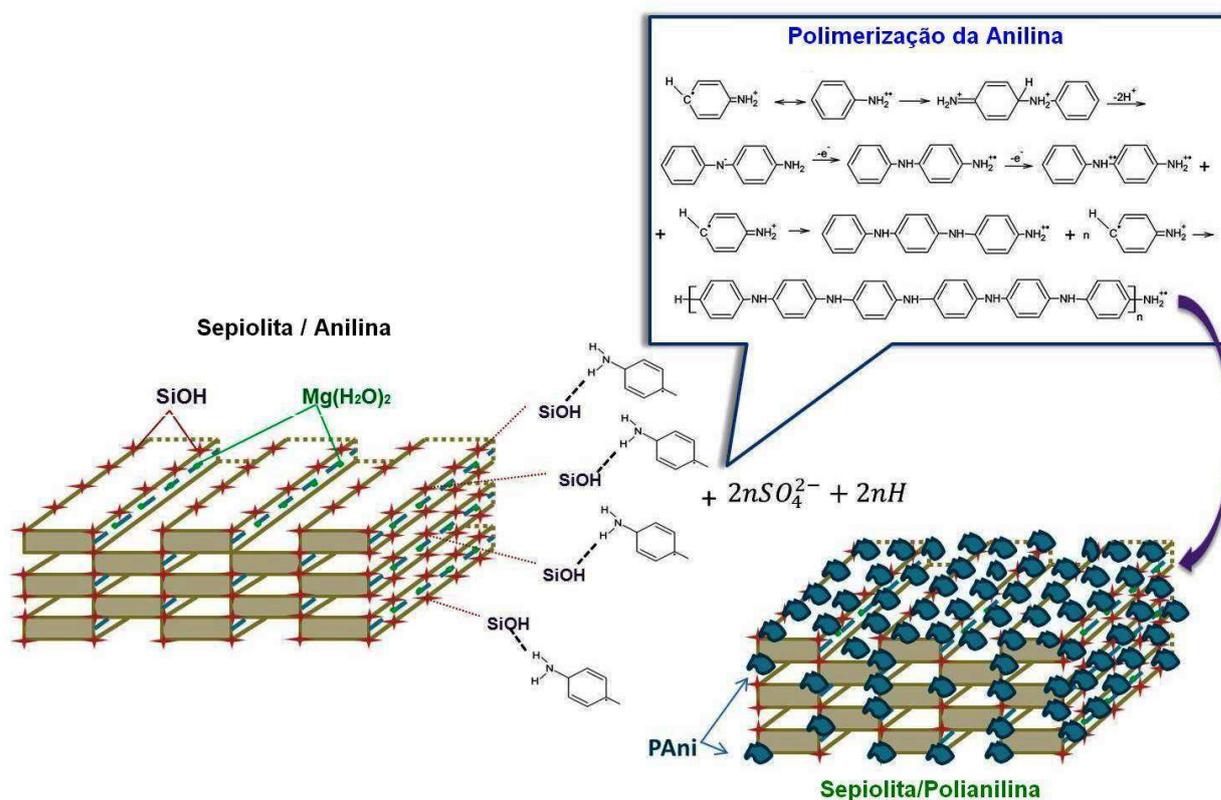


Figura 57: Diagrama esquemático da formação de polianilina na superfície da sepiolita

3.2.1 Polimerização em massa de PANi/Sepiolita

A **Figura 58** compara os espectros FTIR de polianilina/sepiolita feita por polimerização em massa, usando diferentes concentrações de anilina:sepiolita. A banda **a**, em 3688 cm^{-1} é atribuída às vibrações de alongamento do grupo hidroxila estrutural da Mg-OH. As bandas mais intensas, **b** e **c** localizadas em 3622 e 3555 cm^{-1} estão associadas com a presença de água coordenada v-OH (Ruiz-Hitzky, 2001). Estas bandas desapareceram nas amostras de SP70:30b e SP50:50b, indicando que a sepiolita está completamente revestida pelas cadeias de PANi para essas concentrações de anilina:sepiolita.

A amostra SP90:10b apresenta essas bandas **b** e **c**, porque a quantidade de PANi não foi suficiente para recobrir as fibras de sepiolita. A banda **d** e **e** em 1576 e 1497 cm^{-1} são atribuídas aos anéis quinóide e benzenóides respectivamente, relativos à polianilina. Essas bandas são muito fracas para a amostra SP90:10b indicando o pobre recobrimento com PANi. A banda **f** em 1307 cm^{-1} é atribuída à ligação C-N⁺ correspondente aos elétrons- π induzidos na cadeia de polianilina por protonação (Wu *et al.*, 1995; Bekri-Abbes, I. e Srasra, E., 2010), indicando que a polianilina não foi totalmente desdopada. A banda **g** em 1209 cm^{-1} está relacionada com a ligação Si-O de sepiolita. Esta banda é aparente na amostra de SP90:10b, entretanto menos evidente para as amostras SP70:30b e SP50:50b.

Estes resultados são indicações de que a sepiolita não foi completamente revestidas para amostra SP90:10b ou a polimerização resultou em oligômeros de anilina e para as amostras SP70:30b e SP50:50b houve um recobrimento que foi melhor investigado com o uso da técnica de microscopia TEM.

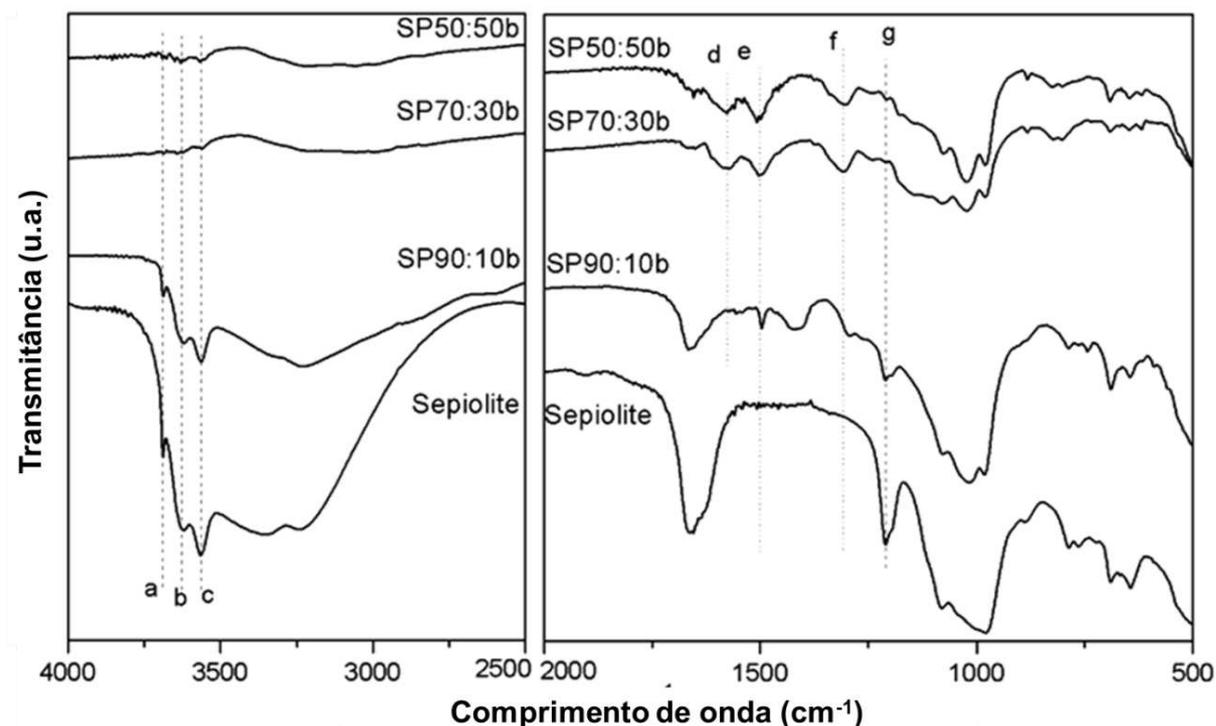


Figura 58: Espectro de FTIR da sepiolita, SP90:10b, SP70:30b e SP50:50b

As micrografias de TEM da sepiolita pura e da polianilina/sepiolita encontram-se ilustrados na **Figura 59-Figura 62**. A sepiolita apresentada na imagem de TEM fibras dispersas, mostrando que o tratamento para desaglomeração das fibras foi eficiente, com seção transversal retangular em 20x40 nm e seu comprimento com média 1 μm .

A amostra SP90:10b, **Figura 60**, apresenta fibras próximas umas das outras, sem estarem agregadas, mas não foi possível observar o revestimento de polianilina na superfície da sepiolita, tal como indicado nos resultados de FTIR. Entretanto as amostras SP70:30b e SP50:50b mostram a presença de grandes aglomerados constituídos por polianilina e de fibras de sepiolita, **Figura 61-Figura 62**. Estas imagens indicam que o método de polimerização em massa não é adequado para obter as fibras isoladas revestidas por polianilina, e não são interessantes para preparar os fluidos ER.

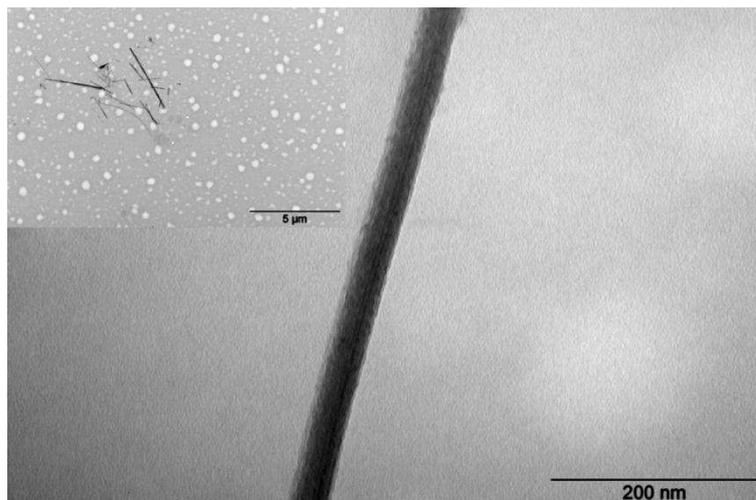


Figura 59: Micrografia de TEM com escala de 200 nm da sepiolita.

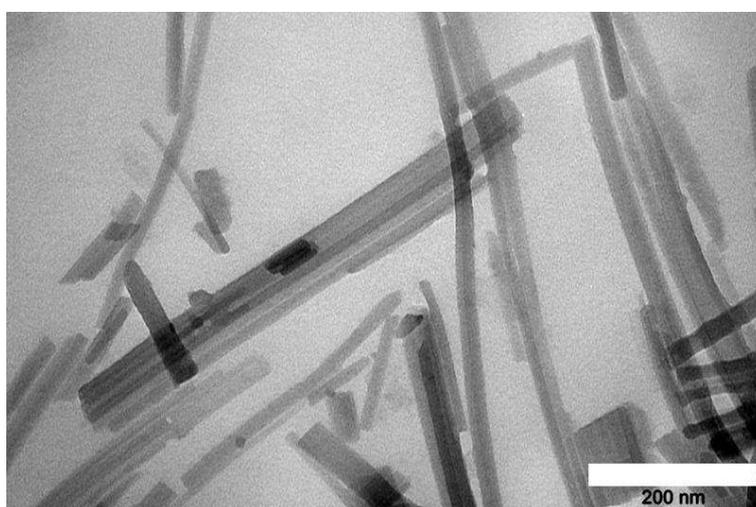


Figura 60: Micrografia de TEM com escala de 200 nm SP90:10b.

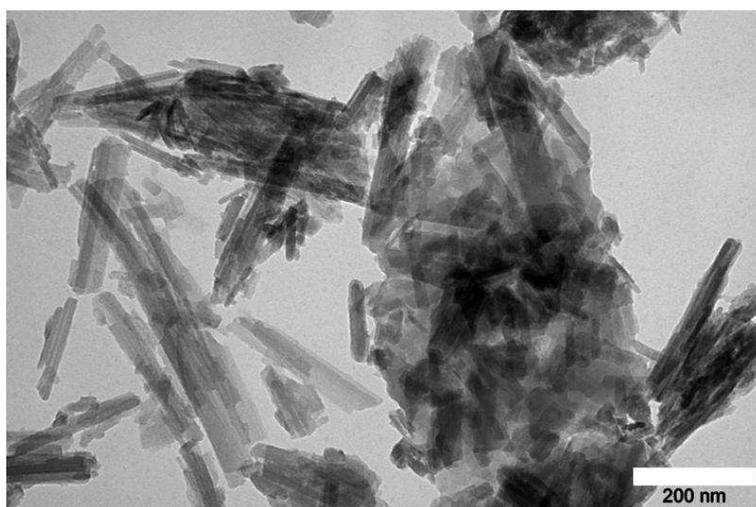


Figura 61: Micrografia de TEM com escala de 200 nm SP70:30b.

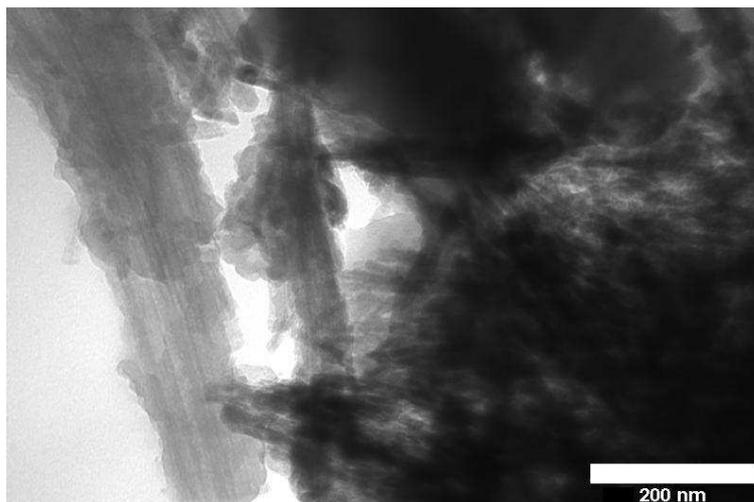


Figura 62: Micrografia de TEM com escala de 200 nm SP50:50b.

3.2.2 Polimerização em lama da PANi/Sepiolita

A polimerização em lama foi utilizada para melhorar a dispersão da sepiolita e para ajudar no revestimento das fibras com polianilina. Tal como indicado na **Tabela 7**, a quantidade de polianilina no híbrido é muito pequena, quando se utiliza 10% de anilina, não observando a transformação da solução amarela a verde no período de 72 h, como mostrada na **Figura 44**. A **Figura 63** mostra o espectro de FTIR dos híbridos de PANi/sepiolita. A amostra SP70:30s apresenta bandas **a** 1650 cm^{-1} e banda **d** a 1000 cm^{-1} , que são típicas de sepiolita e as bandas **b** e **c** em 1576 e 1497 cm^{-1} , atribuídas aos anéis quinóide e benzenóide (Marins *et al.*, 2011), respectivamente, que são típicos de polianilina. A presença de bandas típicas de sepiolita indicam que a fibra não foi completamente revestida pela polianilina. Na amostra de SP50:50s, as bandas relacionadas à sepiolita não são evidentes indicando que o revestimento de polianilina foi mais eficaz.

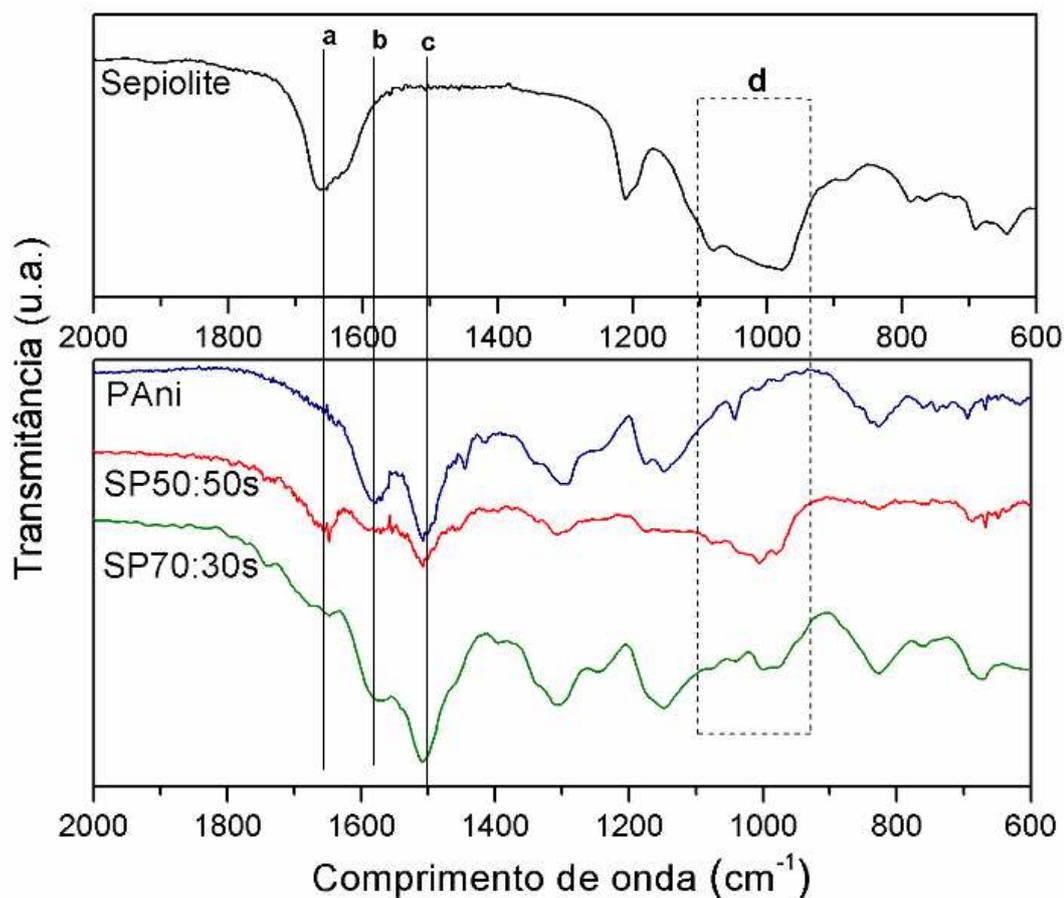


Figura 63: Espectro de FTIR da sepiolita, PANi, SP70:30s e SP50:50s preparadas pelo método lama.

As imagens apresentadas na **Figura 64** corroboram os resultados de FTIR. É possível observar na micrografia a presença de várias nanopartículas de polianilina bem aderidas à superfície da sepiolita, ao longo de toda a superfície da fibra. A quantidade de polianilina neste híbrido foi estimada por análise TGA, e corresponde a 14 e 46% em massa de PANi para as amostras de SP70:30s e SP50:50s, respectivamente.

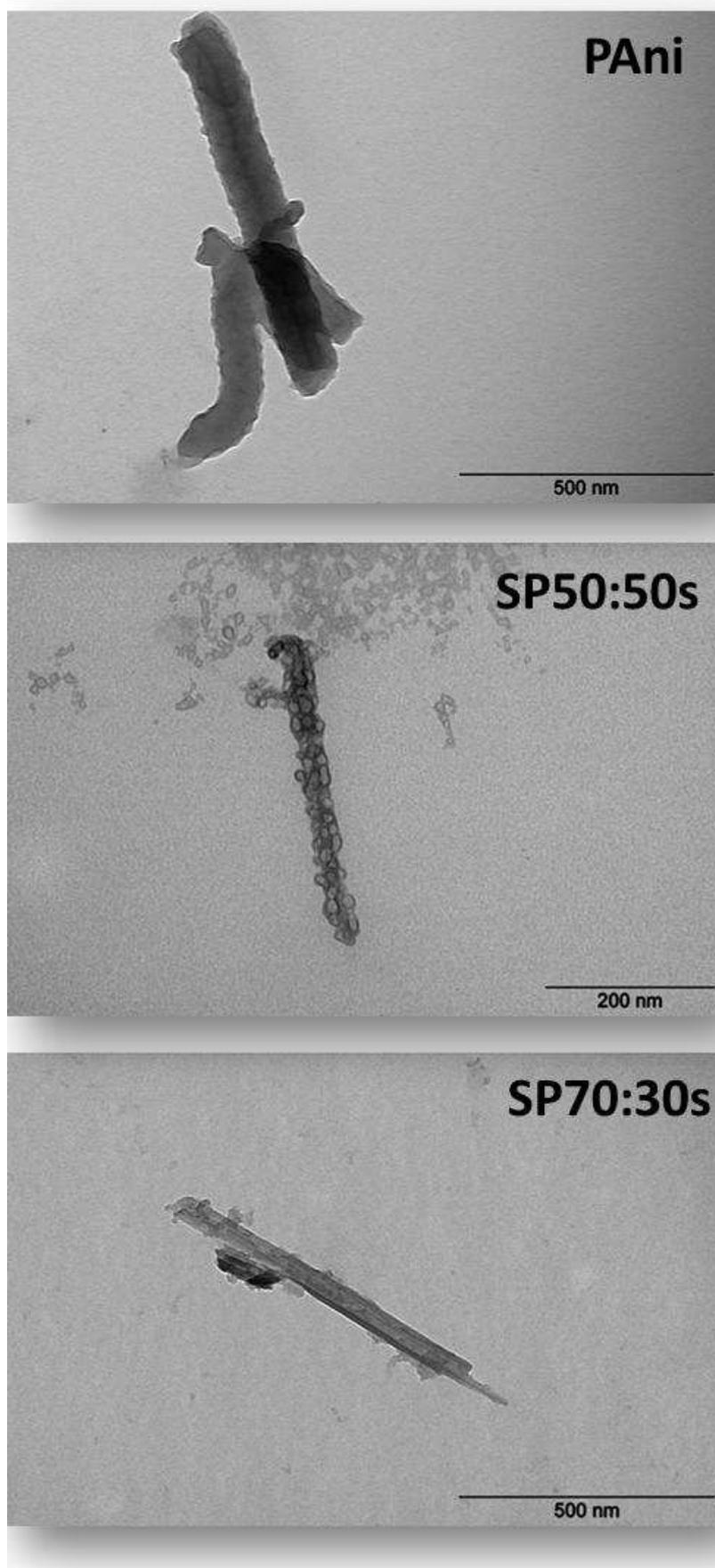


Figura 64: Microscopias de TEM de PANi, SP50:50s e SP70:30s

3.3 Propriedades Elétricas

A constante dielétrica relativa das partículas de SP50:50s foram calculadas por $\epsilon_{\text{partícula}} = 1,5 (\epsilon_{\text{pastilha}} - 1) / \varphi$, onde $\epsilon_{\text{pastilha}}$ é a constante dielétrica medida e φ é a fração volumétrica de partículas na pastilha ($\varphi = 0,65$, o volume de partículas /volume da pastilha). Esta relação é baseada na teoria de Maxwell-Garnett para partículas na forma de agulhas, admitindo uma orientação isotrópica das agulhas no interior da pastilha. A constante dielétrica absoluta é definida como o produto da constante dielétrica relativa e da constante dielétrica no vácuo, $\epsilon^* = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$.

A **Figura 65** mostra a constante dielétrica relativa em função da frequência. A **Figura 66** mostra a condutividade elétrica relativa em função da frequência. A condutividade das partículas é aproximadamente a condutividade da pastilha dividida pela fração volumétrica das partículas.

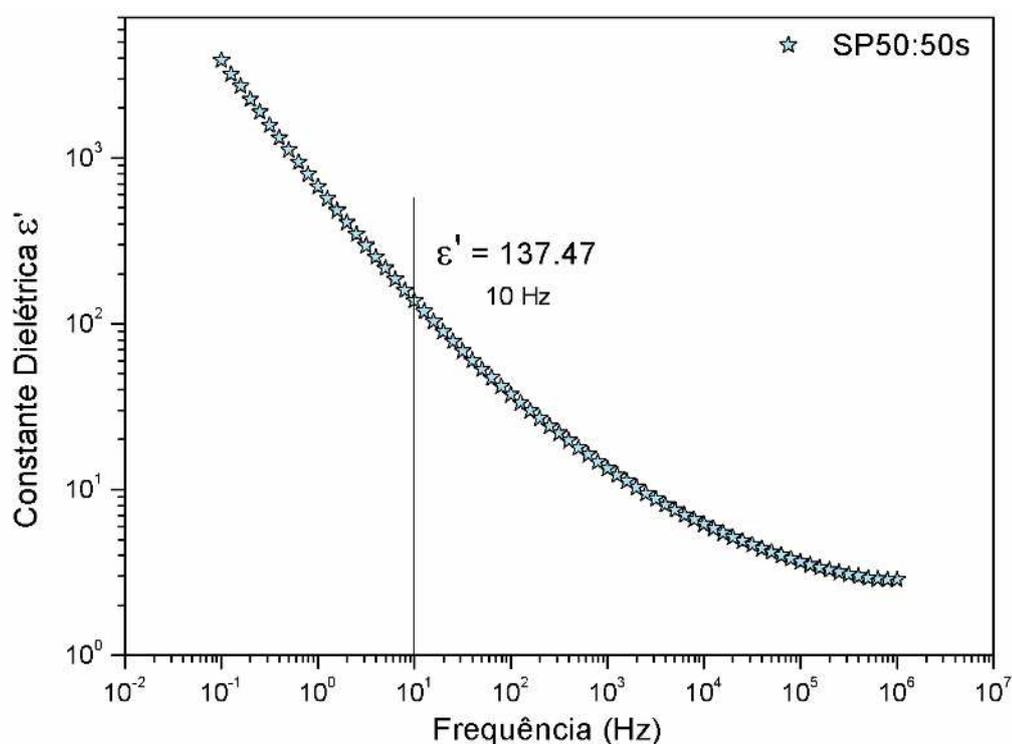


Figura 65: Constante dielétrica relativa da partícula em função da frequência obtida de uma pastilha da amostra SP50:50s desdopada com a correção da fração volumétrica

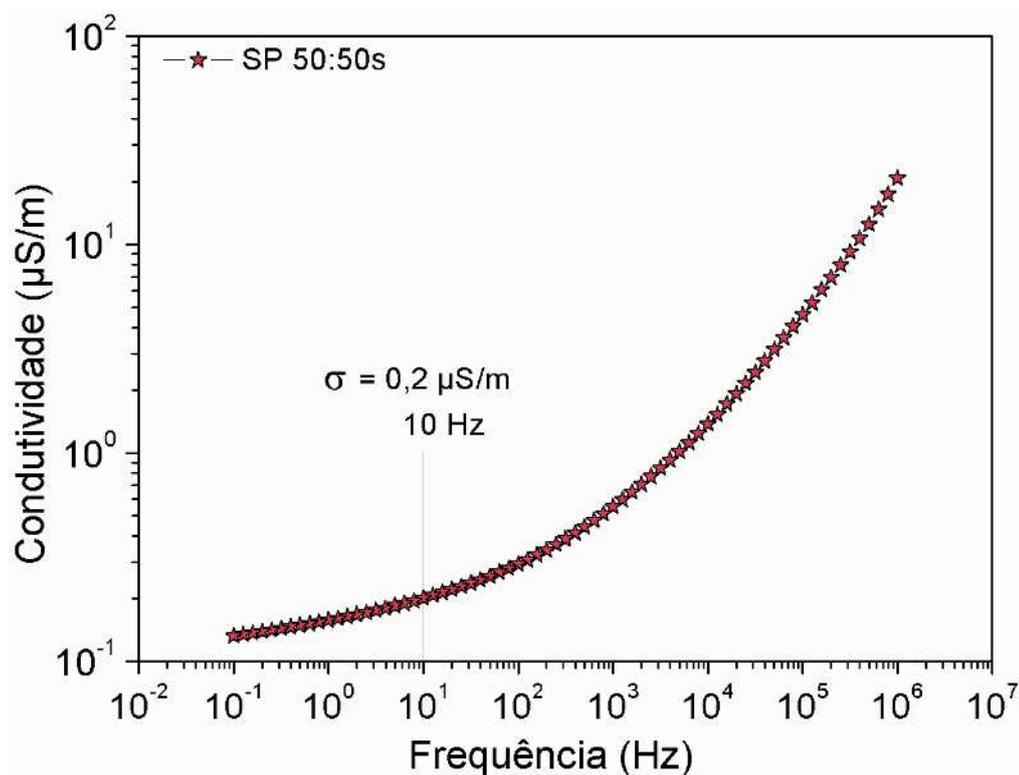


Figura 66: Condutividade elétrica da partícula em função da frequência

3.4 Propriedades Eletorreológicas

A motivação do presente trabalho baseia-se no pre conhecimento de que as partículas alongadas têm melhor desempenho nas propriedades dos fluidos ER que as partículas esféricas, isso porque o momento dipolar é maior para partículas alongadas do que para partículas esféricas de mesmo tamanho e polarizabilidade (Ramos-Tejada *et al.*, 2009), **Figura 67**.

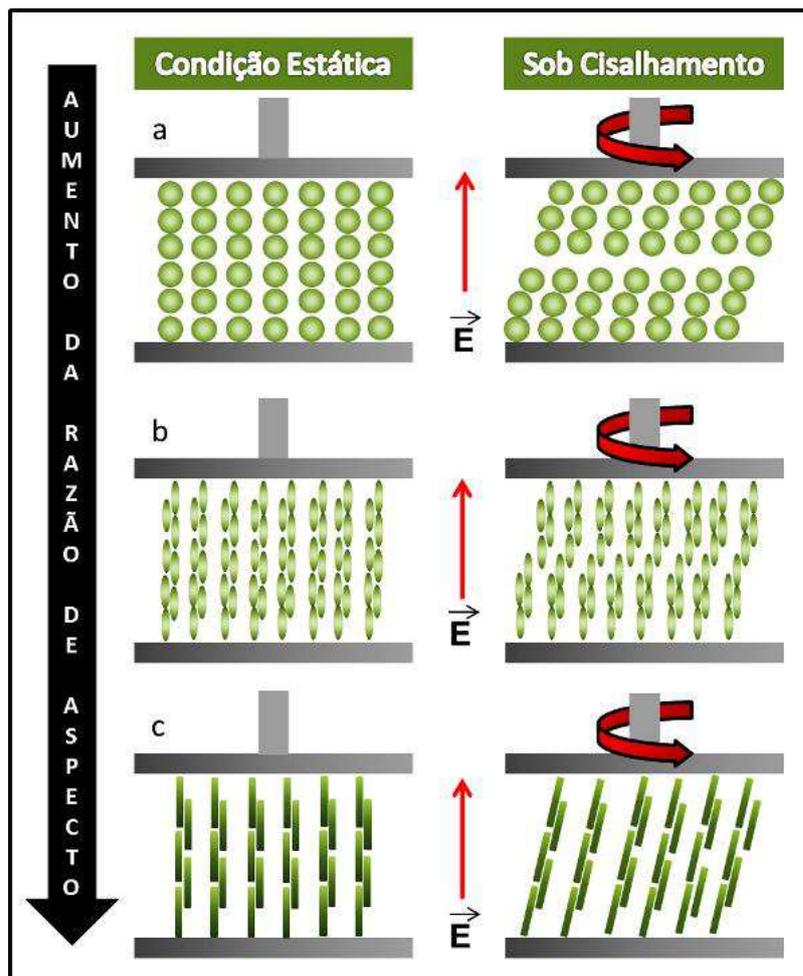


Figura 67: Evolução da estruturação de materiais com diferentes morfologias com a presença do campo elétrico, (a) nanoesferas, (b) nanorods e (c) nanotubos

Foram realizados testes preliminares para determinar os parâmetros eletrorreológicos apropriados para o uso de fibras de sepiolita recobertas com PANi. Para medir as propriedades ER um campo elétrico de 0,5 kV/mm foi aplicado em diferentes frequências (f) 10 Hz, 5 kHz e 15 kHz e a densidade da corrente foi medida em cada caso.

Com base nos resultados indicados na **Tabela 9**, sob altas frequências a densidade de corrente (j) foi elevada e a tensão limite de escoamento (τ_y) pequena. Por este motivo, todas as medidas foram realizadas a 10 Hz que corresponde a maior tensão limite de escoamento τ_y e uma menor densidade de corrente e usando intervalos de campo elétrico de 0-2 kV/mm. Apenas a amostra SP50:50s foi estudada em detalhe e as fibras de polianilina foram usadas para comparação,

uma vez que, tal como apresentado na **Tabela 9**, a amostra SP70:30s apresentou uma tensão limite de escoamento inferior três vezes menor que a amostra SP50:50s.

Tabela 9: Tensão limite de escoamento τ_y sob diferentes frequências (f) à 0.5 kV/mm (AC)

Amostra	τ_y (Pa)	$j(\mu\text{A}/\text{mm}^2)$	τ_y (Pa)	$j(\mu\text{A}/\text{mm}^2)$	τ_y (Pa)	$j(\mu\text{A}/\text{mm}^2)$
	10 Hz		5 kHz		15 kHz	
PAni	36	9.9×10^{-3}	15	0.17	10	0.19
SP70:30s	67	6.5×10^{-3}	28	0.13	14	0.17
SP50:50s	192	4.7×10^{-3}	82	0.05	30	0.16

A **Figura 68** apresenta as curvas no modo de controle da taxa de cisalhamento (CSR) para dispersões contendo SP50:50s sob diferentes intensidades de campo elétrico. Este fluido foi submetido a um campo elétrico de corrente alternada (AC), 0, 0,5, 1 e 1,5 kV/mm à 10 Hz de frequência e foi analisada a dependência da tensão de cisalhamento com taxa de cisalhamento, à temperatura ambiente, usando uma faixa de taxa de cisalhamento de 001-1000 s^{-1} .

Sem a aplicação de um campo elétrico externo, os fluidos contendo SP50:50s apresenta o fenômeno de pseudoplasticidade e a tensão limite de escoamento de 2,4 Pa. Este tipo de comportamento foi observado por Yin *et al.*, (2008), utilizando fluidos baseados em PAni nanofibrilar. Estes resultados diferem daqueles observados por Choi *et al.*, (2001), para PAni/MMT com 20% em massa e por Lim, Park e Park, (2002), com 15% em massa, observaram um comportamento típico newtoniano na ausência de campo elétrico.

Na presença de um campo elétrico, a dispersão contendo SP50:50s ainda apresentou o fenômeno de pseudoplasticidade, mas com uma tensão limite de escoamento, como os materiais plásticos. Ocorreu aumento do limite de escoamento τ_y com aumento do campo elétrico, $\tau_y = 195$ Pa sob 0,5 kV/mm, para $\tau_y = 400$ Pa sob 1 kV/mm, $\tau_y = 707$ Pa sob 1,5 kV/mm e $\tau_y = 926$ Pa sob 2,0 kV/mm.

Sob taxa de cisalhamento elevadas (500-1000 s⁻¹), foi observado que a inclinação da curva de fluxo elevou-se com o aumento do campo elétrico aplicado, em comparação com a curva na ausência de campo elétrico.

Os valores dos ângulos tangências à curva em altas taxas de cisalhamento são apresentados na **Figura 68a**. Esta última observação indica que, ao contrário da predição do modelo de Bingham, a tensão necessária para quebrar os agregados aumenta com a taxa de cisalhamento. Este comportamento pode ser atribuído à alteração da estrutura dos referidos agregados, que se tornam menos compactos e, em seguida, ocupam uma maior fração volumétrica efetiva quando a taxa de cisalhamento aumenta.

A **Figura 69** compara a dependência da tensão limite de escoamento em função do campo elétrico aplicado, em escala logarítmica, para o fluido o SP50:50s. A resposta eletorreológica do fluido contendo SP50:50s e fibras PANi pura aumenta fortemente com o aumento do campo elétrico à baixa taxa de cisalhamento. A correlação da tensão limite de escoamento e a intensidade do campo elétrico (E) podem ser representadas como indicado na **Equação (20)** de lei das potências:

$$\tau_y \propto E^\alpha \quad (20)$$

De acordo com a literatura, $\alpha = 2$, corresponde ao modelo de polarização e $\alpha = 1,5$ ao modelo de condução (Wu e Conrad, 1997; Liu *et al.*, 2012). Uma relação linear entre a tensão (τ_y) e o campo elétrico podem ser a confirmação da polarização de moléculas polares na superfície das partículas, tal como encontrado no efeito eletorreológico gigante (Vemuri *et al.*, 2012). Esse comportamento também é muitas vezes atribuído à saturação do campo elétrico local, devido ao aumento exponencial da condutividade no espaço entre duas partículas (Klingenberg, Vanswol e Zukoski, 1991; Liu *et al.*, 2012).

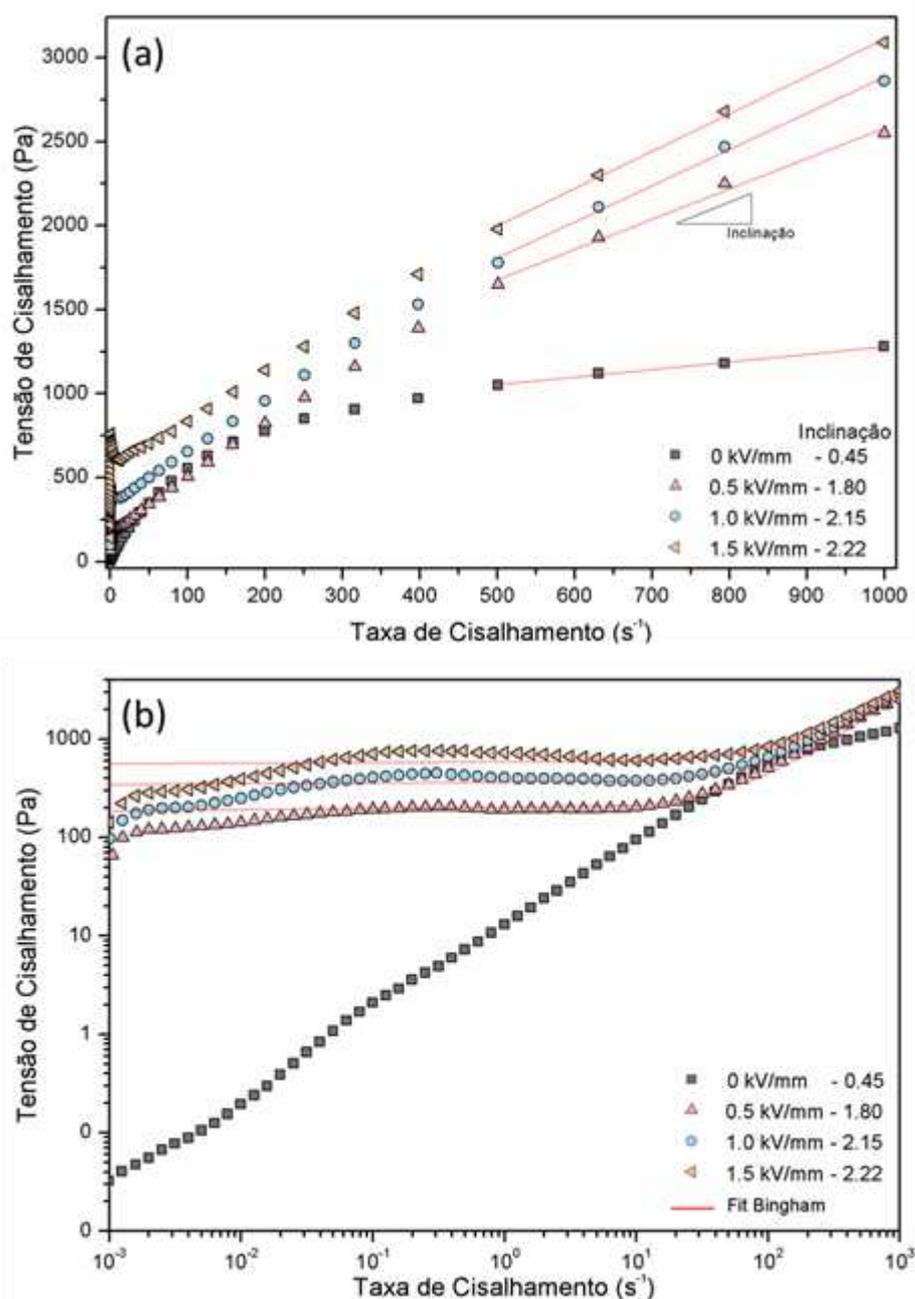


Figura 68: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para suspensão de SP50:50s sob diferentes intensidade de campo elétrico (a) e em escala log-log (b)

Tsuda *et al.*, (2007) encontraram uma inclinação de 1,8 para partículas esféricas de borato de alumínio, mas para *whiskers* com a mesma composição a inclinação diminuiu para 1,3. Além disso, no estudo referido por Cheng *et al.*, (2011), eles notaram que a alteração da morfologia das partículas de TiO₂ influenciavam no processo de estruturação sob um campo elétrico.

Yin *et al.*, (2008) obtiveram um intervalo de $\alpha = 1,8-1,2$ para as fibras de PANi feitas com diferentes concentrações de ácido L-canforsulfônico, fazendo com que as fibras apresentassem diferentes valores de condutividade, os autores observaram uma redução da tensão limite de escoamento em função do campo elétrico aplicado com o aumento da concentração de ácido.

Com relação às amostras de sepiolita recoberta com PANi e fibras de PANi pura, ambas apresentaram uma morfologia similar e com mesma fração volumétrica. Então a mudança da inclinação não pode ser diretamente relacionada com a alteração da morfologia. Contudo, diferentes inclinações foram obtidas, como $\alpha = 1,52$ para as fibras de PANi que correspondem ao modelo de condução e $\alpha = 1,24$ para a sepiolita revestida com polianilina (SP50:50s) que pode estar relacionado ao processo de condução não linear tendendo ao limite do campo entre as duas fibras, assim enfraquecendo a dependência da tensão em relação ao campo elétrico, neste caso α pode variar entre 1,1 e 1,4 (Jones, 1995).

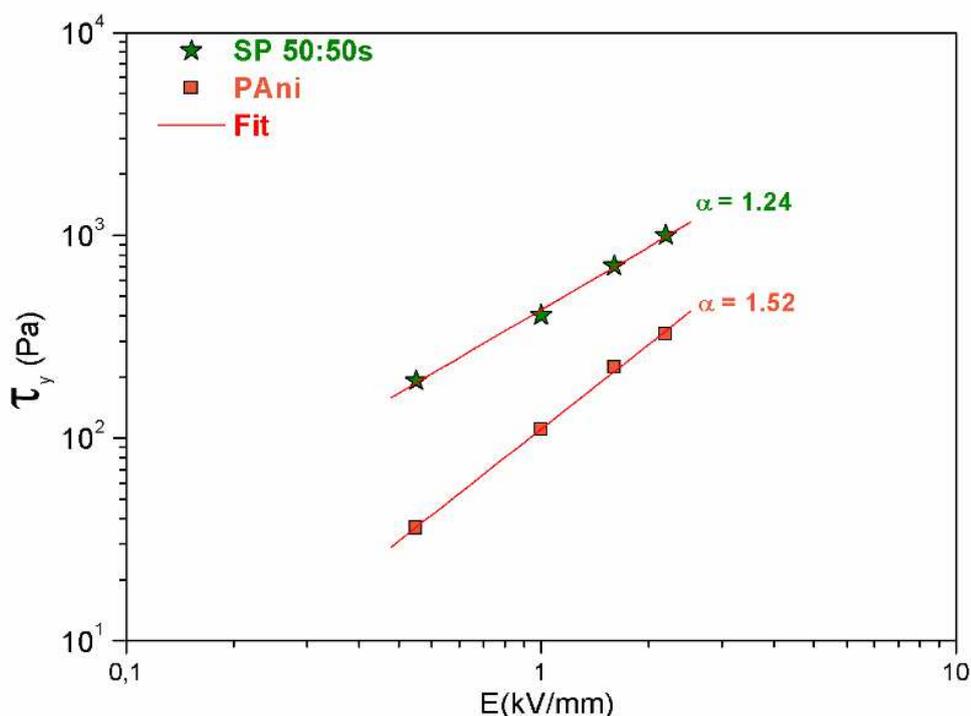


Figura 69: Tensão limite de escoamento em função do campo elétrico para a suspensões de SP50:50s e PANi com fração volumétrica $\phi=10\%$

O número de Mason (Mn) é dado pela relação entre as forças cisalhantes (F_s) e a força elétrica (F_E) atuantes entre duas partículas (Marshall, Zukoski e Goodwin, 1989). No modelo de polarização linear a força entre dois dipolos alinhados na direção do campo é separados por uma distância L que é dado pela **Equação (24)**:

$$F_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_f} \frac{6m^2}{L^4} \quad (24)$$

O momento dipolar de uma fibra é dado pela **Equação (25)**:

$$m = 3V\beta \epsilon_0\epsilon_f E_0. \quad (25)$$

onde $V=L\pi d^2/4$ e β é uma função de permissividade e de condutividade de dois componentes; para uma fibra pode-se obter a **Equação (26)**:

$$|\beta|^2 = \frac{1+(\omega\tau_0)^2}{1+(\omega\tau_{MW})^2} \left(\frac{\sigma_p - \sigma_f}{3(\sigma_f(1-n_z) + \sigma_p n_z)} \right)^2 \quad (26)$$

$$\text{Com } \tau_0 = \frac{\epsilon_f^*}{\sigma_f} \text{ e } \tau_{MW} = \frac{(1-n_z)\epsilon_f^* + n_z\epsilon_p^*}{(1-n_z)\sigma_f + n_z\sigma_p}$$

Onde σ_p é a condutividade da partícula, σ_f é a condutividade do fluido, ϵ_p^* é a constante dielétrica absoluta das partículas, ϵ_f^* é constante dielétrica absoluta do líquido e ω é a frequência angular. O fator de despolarização ao longo do eixo principal, n_z , pode ser aproximado a um elipsóide:

$$n_z = \frac{1}{r^2 - 1} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{r^2 - 1}} \arg \cosh(r) \right) \text{ onde } r=L/d \text{ é a razão de aspecto.}$$

Na verdade, a **Equação (24)**, não está bem adaptada às fibras, supondo que os dipolos estejam localizados no centro da fibra, enquanto que estão distribuídos uniformemente sobre a partícula. Neste caso, uma melhor aproximação a ser considerada é a interação entre cargas pontuais localizadas na extremidade das fibras com carga equivalentes: $Q = m/L$ em que L é o comprimento da fibra (Bossis *et al.*, 2003). A força entre duas fibras é atrativa quando o desvio entre os seus centros é maior do que $L/2$ (**Figura 70**). A principal força de atração entre as cargas é única entre elas localizada nos pontos B_1 e A_2 , dada por: $F = Q^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_f r^2)$. Supomos que as fibras vão escorregar ao longo uma da outra antes de se separarem. No ponto final a força de atração será ao longo do eixo x e sua magnitude será como reescrita na **Equação (27)**:

$$F_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_f} \frac{m^2}{L^2} \frac{1}{d^2} \quad (27)$$

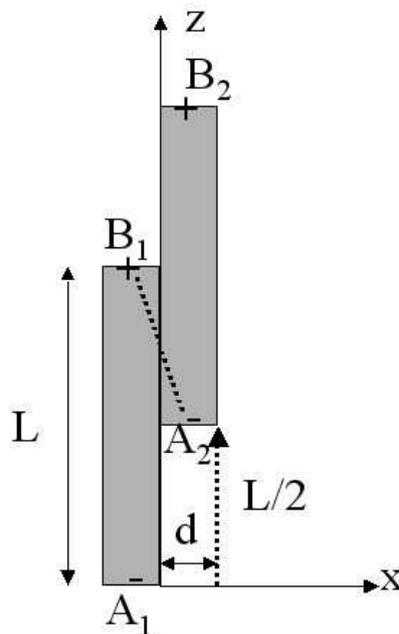


Figura 70: Modelo de interação entre duas fibras

Expressando m da **Equação (25)**, obtemos a forma final da força média entre duas fibras: então temos a **Equação (28)**:

$$\langle F_E \rangle = \frac{9\pi}{64} \varepsilon_0 \varepsilon_f \beta^2 d^2 E^2 \quad (28)$$

Onde β^2 é dado pela **Equação (26)**.

Observamos aqui que a força é apenas proporcional ao quadrado do diâmetro da fibra, enquanto que se utilizarmos as **Equação (24)-(25)** poderíamos considerar um fator extra de $6(d/L)^2$, o que iria diminuir bastante a estimativa da força elétrica. A força hidrodinâmica que puxa as duas fibras, pode ser aproximada pelo coeficiente de atrito de uma fibra vezes a diferença de velocidade, $\Delta v = \dot{\gamma}L$. O coeficiente de atrito, ξ , de uma fibra num fluxo transversal é dado por Batchelor (Batchelor, 1970), **Equação (29)**:

$$\xi = \frac{4\pi\eta_f L}{\log(2L/d) + 0.5} \quad (29)$$

Considerando que o denominador começa de uma ordem de unidade, a força de cisalhamento é finalmente: $F_s \approx 4\pi\eta_f \dot{\gamma}L^2$ e o número de Mason para fibras passa a ser expresso pela **Equação (30)**:

$$Mn = \frac{F_S}{F_E} = \frac{256}{9} \frac{\eta_f \dot{\gamma}}{\varepsilon_0 \varepsilon_f \beta^2 E^\alpha} \left(\frac{L}{d}\right)^2 \quad (30)$$

onde η_f é a viscosidade do fluido, e ε_f a constante dielétrica absoluta do fluido (Marshall, Zukoski e Goodwin, 1989; Wu e Conrad, 1997; Volkova, Cutillas e Bossis, 1999). Como mostrado na **Figura 69**, o expoente da dependência do campo elétrico $\alpha = 1,24$ para amostra SP5050s, de modo que o expoente do campo elétrico na **Equação (20)** deve ser alterado em conformidade. No cálculo para amostra SP50:50s foi usado $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$, $\varepsilon_f = 3.8 \varepsilon_0$, $\varepsilon_p = 137,47\varepsilon_0$, $\sigma_f = 3 \times 10^{-10}$ S/m, $\sigma_p = 0,2 \mu\text{S/m}$, e uma razão de aspecto de $r = L/d = 25$. Estes valores foram medidos a 10 Hz e a razão de aspecto obtida através da micrografia de TEM. A

Figura 71 e 72 mostra a viscosidade relativa (η/η_f) como uma função do número de Mason para a suspensão de SP50:50s em diferentes campos elétricos.

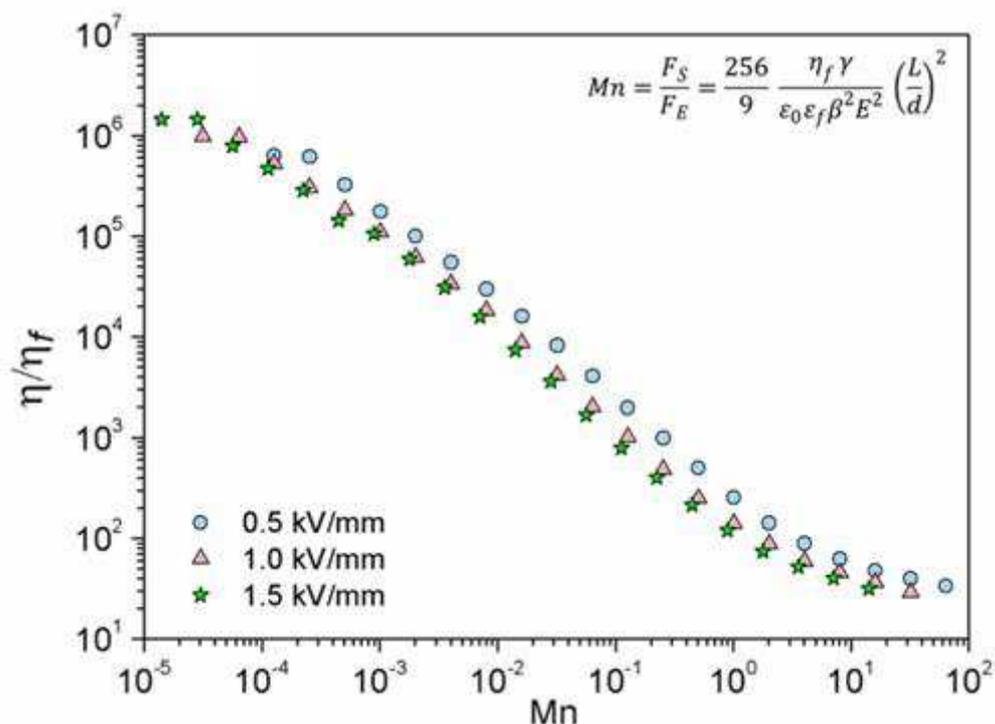


Figura 71: Viscosidade relativa em função do número de Mason para suspensão SP50:50s E^2

A **Figura 72** mostra o número de Mason considerando o $E^{\alpha=1,24}$, este valor de α foi obtido experimentalmente. Quando se traça a viscosidade relativa em função do número de Mason nessa condição, as curvas se sobre põem, indicando que o campo elétrico local entre duas partículas não seja E^2 como definido na teoria, no caso de duas esferas. Entretanto o problema de considerar o $E^{1,24}$ como um coeficiente que descrever o fenomeno é a obtenção do valor de Masson alto, $Mn > 10$, diferentemente do observado na literatura, geralmente $Mn < 100$. As modificações foram feitas no sentido de incluir as interações entre as fibras, a razão de aspecto e o momento dipolar de fibra.

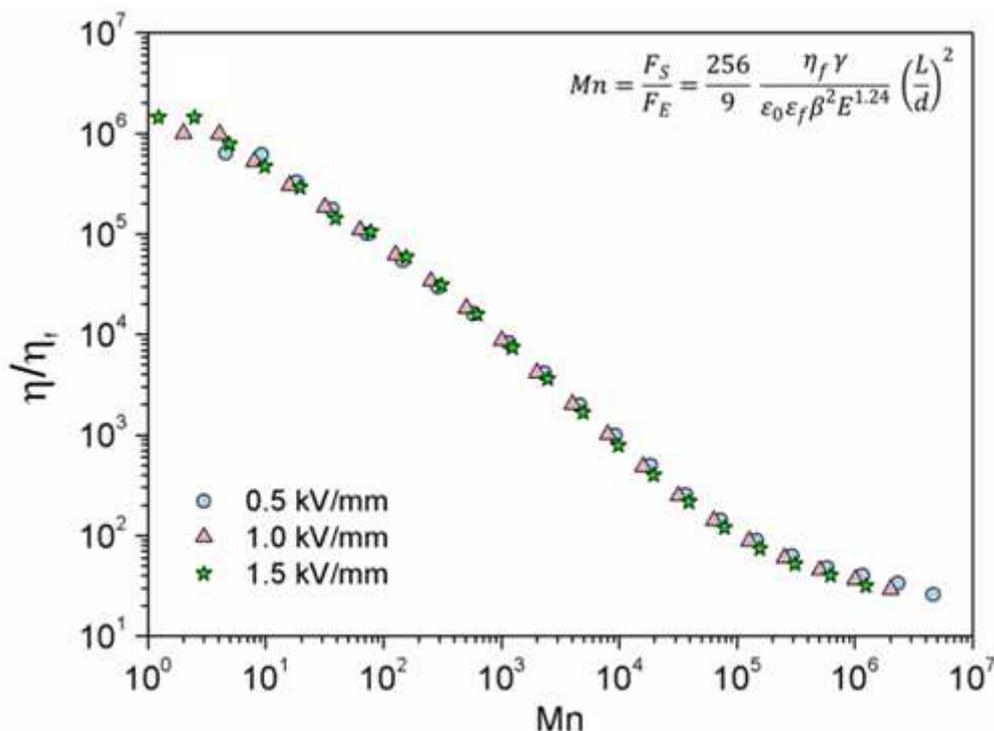


Figura 72: Viscosidade relativa em função do número de Mason para suspensão SP50:50s $E^{1.24}$

Testes viscoelásticos foram realizados através da varredura de deformação na faixa de deformação de 0,01-5% e frequência angular ($20 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$). A **Figura 73** mostra o módulo de armazenamento e o módulo de perda como uma função da deformação, para a polianilina pura e SP50:50s, sob campo elétrico de intensidade 2 kV/mm . A suspensão de fibras de PANi apresentou um comportamento puramente viscoso, na ausência de um campo elétrico, mas a sepiolita revestida pela polianilina (SP50:50s) apresentou uma contribuição fraca para o módulo de armazenamento na ausência de campo (95 Pa). Ambas as amostras (polianilina pura e SP50:50s) na presença de um campo elétrico apresentaram um comportamento viscoelástico sólido com G' maior do que G'' . A amostra SP50:50s tem uma região viscoelástica linear menor do que polianilina pura. Essa região varia de 0,01 a 0,1% para polianilina pura e 0,01 a 0,04% para SP50:50s. Entretanto, a magnitude do campo induzido módulo de cisalhamento é muito maior para a SP50:50 amostras.

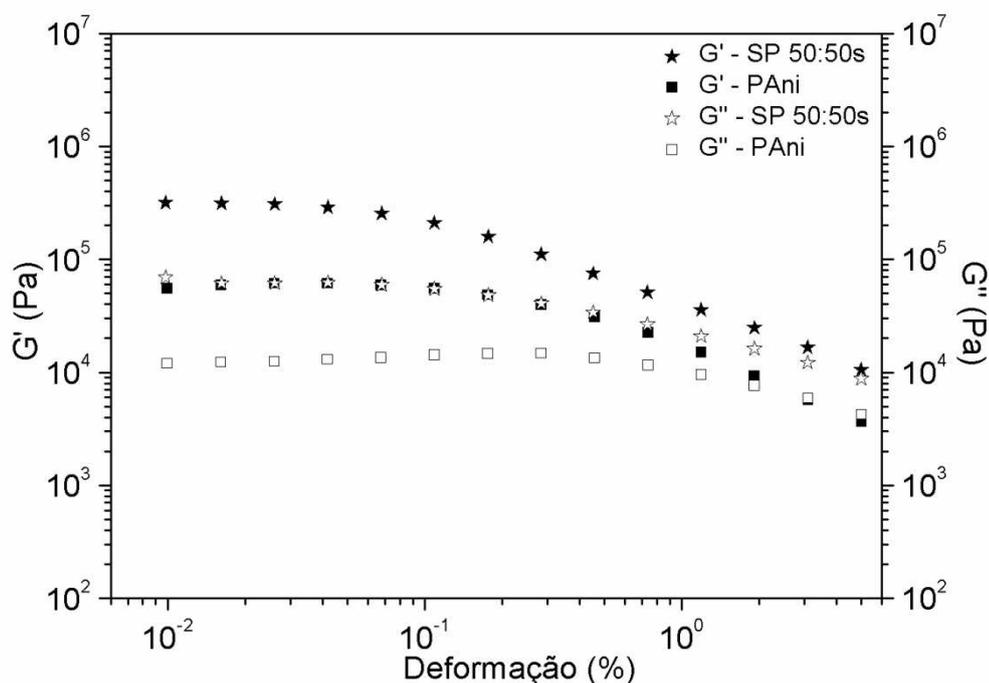


Figura 73: Módulo de armazenamento, G' e Módulo de perda, G'' versus deformação para suspensões de PANi e SP 50:50s sob 2kV/mm, e $\omega=20$ rad/s

A **Figura 74** representa os resultados para fluidos contendo 10% vol. de fibras de PANi e SP50:50s, para uma varredura de frequência angular (ω) de 0,01 – 100 rad/s realizada com 0,03% de deformação, sob campo elétrico de 2kV/mm. Aqui também vemos que sob o mesmo campo, G' do fluido de SP50:50s é uma ordem de magnitude maior do que G' do fluido de PANi pura. Fazemos notar que, para ω cerca de 0,3 rad/s existe uma pequena redução de G' e um máximo de G'' para ambos os fluidos.

Esse fenômeno é provavelmente relacionado com um tempo de relaxamento estrutural das colunas de fibras. Então, há um pequeno aumento de G' e G'' , com ω para o SP50:50s ao passo que se mantém constante para a amostra pura polianilina. Com o aumento da intensidade de campo elétrico, os valores de módulos de armazenamento e perda aumentam fortemente.

As relação entre G' versus o campo elétrico é dada na **Tabela 10**, obtidas através da inclinação. Note-se que a inclinação de G' para a suspensão SP50:50s foi

aproximadamente a mesma que a inclinação da tensão limite de escoamento em função do campo elétrico (1,24 em comparação com 1,28), mas eles são mais diferentes para a suspensão PANi pura (1,32 em comparação com 1,52).

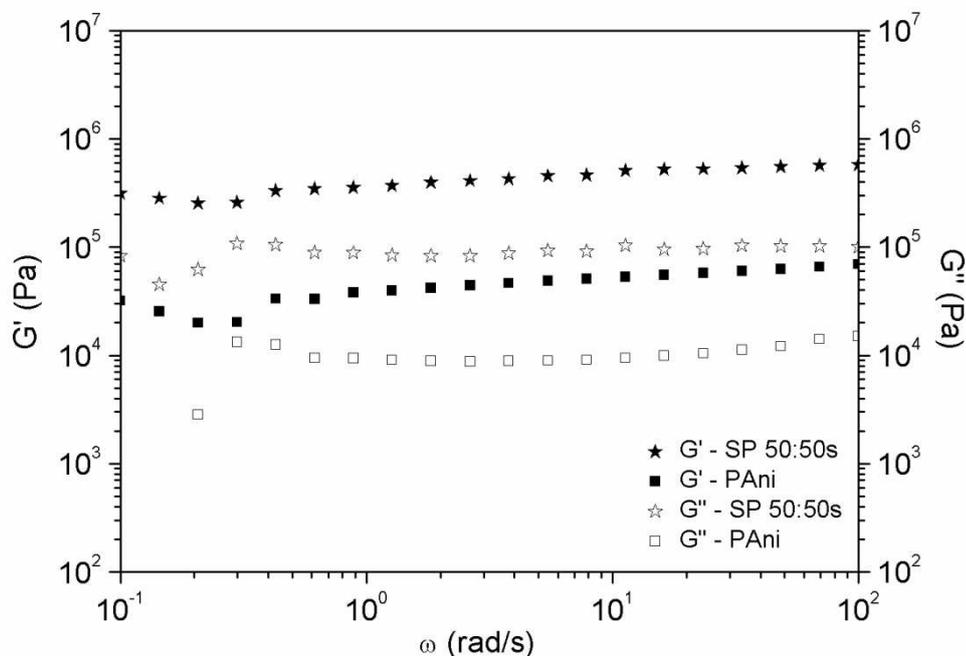


Figura 74: Módulo de armazenamento, G' e Módulo de perda, G'' versus em função da frequência para suspensões de PANi e SP 50:50s sob 2kV/mm, e $\omega=20$ rad/s

Tabela 10: Módulo de armazenamento G' em diferentes campos elétricos

Campo elétrico	PAni	SP50:50s
E (kV/mm)	G' (kPa)	
0	0,01	0,08
0.5	9	117
1.0	23	202
1.5	37	352
2.0	56	536
Inclinação*	1.32	1.28

* A inclinação é obtida a partir da curva do módulo de armazenamento (G' em 10 rad/s) em função do campo elétrico aplicado, em escala logarítmica.

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A polianilina dopada com H_3PO_4 com elevada condutividade elétrica, elevada cristalinidade e uma estrutura fibrilar foi obtida com sucesso usando $[H_3PO_4]/[Ani]$ razão molar = 0,1, que corresponde a um valor de pH de 4,6 durante o processo de síntese, sob condições estáticas, após a mistura dos ingredientes com a ajuda de irradiação ultrassom. Este procedimento simples e de baixo custo também foi empregado pela primeira vez na preparação de PANi/sepiolita.

Este trabalho apresenta dois métodos diferentes para preparar a sepiolita revestida com polianilina, chamados de polimerização em massa e lama. O primeiro método é eficaz para alcançar um bom rendimento de polianilina em todas as concentrações sepiolita:anilina, mas resultou na formação de agregados de sepiolita incorporados pela polianilina. Contrariamente, a polimerização em lama da anilina na presença de sepiolita deu origem a bons híbridos com nanopartículas de polianilina bem aderidas à superfície da sepiolita, como indicado por FTIR e TEM. A concentração sepiolita:anilina para conseguir o revestimento por sepiolita com polianilina em maior extensão foi SP50:50s que corresponde a 46% em massa da polianilina, quantificada por análise de TGA.

A melhor resposta obtida foi com o fluido contendo a amostra SP50:50s, que contém a sepiolita revestido com 46% em massa de PANi. Na verdade, este fluido apresentou melhor efeito ER do que o fluido constituído por fibras de PANi pura. Com um módulo de armazenamento, $G' = 536$ kPa para o fluido SP50:50s e apenas 56 kPa para o fluido contendo fibras polianilina pura sob 2 kV/mm. Estes valores estão bem acima daqueles publicados em trabalhos anteriores baseados em partículas de polianilina (Cho *et al.*, 2003; Liu, Fang e Choi, 2010a). O valor da tensão limite de escoamento de cerca de 1 kPa a 2kV/mm para o fluido de SP50:50s é o mesmo que o obtido por Lim, Park e Park, (2002) para um revestimento de polianilina em folhas de argila do tipo montmorilonita.

Observamos também que uma forma anisotrópica (agulha ou de folhas) aumenta consideravelmente a tensão limite de escoamento em comparação a forma esférica, onde a tensão limite de escoamento de cerca de 300 Pa foi obtida sob o mesmo campo elétrico em um revestimento de sílica com PANi (Liu, Fang e Choi, 2010b). Estes resultados destacam a importância de desenvolver nanopartículas à base de híbridos de polianilina com estruturas alongadas para obter fluidos ER com melhor desempenho e abrem novas possibilidades de síntese de outros materiais híbridos com morfologia alongada para fluidos eletrorreológicos com melhor desempenho do que os ER constituídos pelos componentes puros.

Capítulo VII: Considerações finais e Perspectivas

Considerando uma perspectiva geral do estudo apresentado nesse trabalho, o qual reúne quatro publicações realizadas durante a tese. Os fluidos ER mostraram um bom desempenho eletorreológico. Pode-se interpretar que os fluidos são interessantes do ponto de vista científico. Visto que os três sistemas inserem híbridos inéditos que apresentam propriedades adequadas não somente ao uso em fluidos ER.

Revedo cada sistema separadamente:

1 - O ORMOSIL modificado com mercaptan apresenta uma estrutura micro/nano hierárquica. O qual podemos classificar em níveis; graça à combinação de técnicas poderosas com SAXS, FEG-SEM e RMN em complemento com técnicas mais acessíveis como o FTIR e DRX. Nesse estudo calculamos por SAXS, com o auxílio do modelo de Beaucage, partículas 5 nm de diâmetro separadas umas das outras de 8 nm (nível 1). Essa população de partículas dão origem a outra população de partículas de tamanhos variado de 50 a 100 nm (nível 2). A combinação das técnicas permite dizer que estas partículas são formadas somente pelo precursor MPTMS. O nível 3 é identificado nas imagens de FEG-SEM onde vemos micropartículas de 2 μm formadas pelo precursor TEOS.

Os fluidos preparados com o ORMOSIL é o único nesse trabalho capaz de suportar 4 kV/mm sem dar indícios de arco elétrico. Isso indica que a densidade de corrente para este fluido não é elevada. Mesmo que o fluido contendo 10% em massa de ORMOSIL apresente uma tensão limite de escoamento igual ao fluido contendo 7 % em massa, seria imprescindível testar concentrações acima de 50% em massa para avaliar a propriedade ER em fluidos concentrados. Pela mesma razão da densidade de corrente, é interessante estudar detalhadamente as propriedades dielétricas destes materiais e se pertinente efetuar medidas eletorreológicas usando campo elétrico de corrente alternada.

Durante o desenvolvimento destes fluidos à base de ORMOSIL, verificamos que a estabilidade da suspensão não era boa. Como solução para este inconveniente várias tentativas de sintetizar o fluido *in situ* em óleo de silicone foram realizadas com sucesso, sendo possível a obtenção de um fluido homogêneo, entretanto os fluidos não apresentaram nenhuma reação ao campo elétrico aplicado.

2- Este trabalho apresentou também a síntese de um líquido iônico inédito, o qual foi construído para proporcionar uma característica mais polarizável à partícula de sílica. Para isso foi usado o carboxil-undecil-trifenil-fosfônio para sintetizar o LI. Durante o processo sol-gel observa-se que o LI age como catalisador da geleificação, isso para ambos os líquidos iônicos.

Quando a caracterização dos híbridos as medidas de DLS mostraram que o LI influencia no tamanho das partículas de sílica, de forma aumentá-las. Além de diminuir a hidrofobicidade da sílica. É possível confirmar através da análise de TGA que o IL está confinado na rede de sílica e também adsorvido fisicamente na superfície da sílica.

O líquido iônico aumenta a propriedade dielétrica dos híbridos, que ao primeiro instante torna esses híbridos altamente interessantes para obter efeito ERG. Contudo a densidade de corrente para os fluidos contendo esses híbridos é muito elevada, sendo possível aplicar somente 1 kV/mm em um fluido contendo 10% massa, geralmente o efeito ERG é melhor observado em campos elétricos acima de 2 kV/mm e em fluidos com concentrações acima de 30%.

Algumas medidas podem ser aplicadas no sentido de solucionar este problema. O primeiro passo é modificar o processo sol-gel, devido a alta quantidade de água usada no método empregado em nosso trabalho, sendo um das razões do aumento de densidade de corrente e reduzir o tamanho das partículas para escala nanométrica. Tendo em conta que a literatura mostra sílicas puras que suportam um campo elétrico mais intenso do que nós apresentamos aqui. O segundo passo

é a escolha do outro tipo de líquido iônico. E o terceiro passo seria o aumento da concentração de híbrido no fluido.

Testes preliminares modificando o processo sol-gel e o tipo de líquido iônico já estão sendo iniciados em nossos laboratórios. É possível aumentar o efeito ER usando o método Stöber, o qual trata-se de um processo sol-gel que apresenta um controle maior sobre a morfologia da sílica, resultando em esferas monodispersas. E a usando variados LI tanto inéditos como comerciais. Um resultado preliminar do efeito ER para estes novos sistemas é apresentado no **Anexo I**.

3- Antes de expor os híbridos de PANi/sepiolita, vale lembrar o estudo sistemático realizado para obtenção de fibras de polianilina. Com essa investigação podemos mostrar que a modo de agitação pode ser um fator primordial para atingir uma morfologia específica, em combinação com concentrações e acidez do meio. A morfologia de fibras afeta a cristalinidade e conseqüentemente a condutividade elétrica da PANi, de forma a aumentá-la.

Para o desenvolvimento do híbrido PANi/sepiolita algumas considerações foram antevistas na literatura e em estudos preliminares como: a escolha da argila, o ácido usado para síntese e dopagem, o tipo da base para desdopar a polianilina e sua concentração. Nesse trabalho apresentamos o estudo da razão anilina:sepiolita e duas técnicas de polimerização (massa e lama). Essas foram propostas com o objetivo de obter o melhor recobrimento da sepiolita pela PANi.

Antes de iniciarmos o estudo com a argila do tipo sepiolita, um estudo com diferentes tipos de MMT foi realizado. Esta parte não foi incluída no trabalho apresentado devido ao fato de menor ineditismo, visto que podemos encontrar na literatura híbridos de PANi/MMT aplicados em fluidos ER. Além de disso os híbridos de PANi/MMT apresentam uma resposta ER inferior aos híbridos de PANi/sepiolita. Um gráfico comparativo destes híbridos são apresentados no **Anexo II**.

Com os híbridos de PANi/sepiolita foi possível fazer um estudo mais detalhado do ponto de vista físico, tanto prático como teórico. Na prática usamos diferentes frequências de campo elétrico para obter menor densidade de corrente e maior tensão limite de escoamento, verifica-se que a 10 Hz a polianilina apresenta as características desejadas. E teoricamente podemos relacionar as propriedades elétricas e morfológicas com a reologia usando o número de Mason, o qual foi modificado para atender melhor o estudo de fibras.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI, S.; BANERJI, P. Enhanced conductivity in iodine doped polyaniline thin film formed by thermal evaporation. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 19, p. 5421-5425, 2010. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000279885700012 >.

AGAFONOV, A. V.; NEFEDOVA, T. A.; DAVYDOVA, O. I. Electrorheology of suspensions of mesostructured and mesoporous silica in poly(dimethylsiloxane). **Colloid Journal**, v. 70, n. 5, p. 535-540, Oct 2008. ISSN 1061-933X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000259721300001 >.

AGAFONOV, A. V.; ZAKHAROV, A. G. Electrorheological fluids. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 567-575, 2010. ISSN 1070-3632. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000277416800038 >.

AKROD. AKROD v2 - Active Knee Rehabilitation Device Human Trials
<http://www.technovelgy.com/ct/Science-Fiction-News.asp?NewsNum=455>. 2005.
 Disponível em: < <http://www.technovelgy.com/ct/Science-Fiction-News.asp?NewsNum=455> >.

ANDREATTA, A. et al. ELECTRICALLY-CONDUCTIVE FIBERS OF POLYANILINE SPUN FROM SOLUTIONS IN CONCENTRATED SULFURIC-ACID. **Synthetic Metals**, v. 26, n. 4, p. 383-389, Nov 30 1988. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1988R598700008 >.

ANILKUMAR, P.; JAYAKANNAN, M. New renewable resource amphiphilic molecular design for size-controlled and highly ordered polyaniline nanofibers. **Langmuir**, v. 22, n. 13, p. 5952-5957, Jun 20 2006. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000238217000071 >.

BATCHELO.GK. SLENDER-BODY THEORY FOR PARTICLES OF ARBITRARY CROSS-SECTION IN STOKES FLOW. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 44, n. NOV26, p. 419-&, 1970 1970. ISSN 0022-1120. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1970H915600002 >.

BEAUCAGE, G. Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, p. 717-728, Dec 1 1995. ISSN 0021-8898. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995TP80300007 >.

BEAUCAGE, G. et al. MULTIPLE SIZE SCALE STRUCTURES IN SILICA-SILOXANE COMPOSITES STUDIED BY SMALL-ANGLE SCATTERING. **Hybrid Organic-Inorganic Composites**, v. 585, p. 97-111, 1995 1995. ISSN 0097-6156. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995BD31A00009 >.

BEKRI-ABBES, I.; SRASRA, E. Characterization and AC conductivity of polyaniline-montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction. **Reactive & Functional Polymers**, v. 70, n. 1, p. 11-18, 2010. ISSN 1381-5148. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000274703200002 >.

_____. Solid-state synthesis and electrical properties of polyaniline/Cu-montmorillonite nanocomposite. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, Dec 2010. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000285678800028 >.

BHANDARI, H. et al. Influence of reaction conditions on the formation of nanotubes/nanoparticles of polyaniline in the presence of 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid and applications as electrostatic charge dissipation material. **Polymer International**, v. 58, n. 5, p. 489-502, May 2009. ISSN 0959-8103. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000265469600006 >.

BICAK, M. M. A.; BELEK, H. T.; GÖKSENLI, A. Vibration damping of a new ionic liquid under electric field effect. **Acta Polytechnica**, v. 45, n. 3, p. 68-72, 2005.

BISCARO, R. S. **Estudo dos mecanismos de absorção de microondas (100MHz-20GHz) de revestimento à base de polímeros condutores**. 2006.

BLINOVA, N. V. et al. Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions. **Polymer**, v. 47, n. 1, p. 42-48, Jan 2006. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000234617600009 >.

_____. Control of polyaniline conductivity and contact angles by partial protonation. **Polymer International**, v. 57, n. 1, p. 66-69, Jan 2008. ISSN 0959-8103. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000252413800010 >.

BOMBARD, A. J. F. **Fluidos Eletroreológicos: Suspensões de PVA em óleo de milho**. 1996. 82 (Mestre). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP.

BOSSIS, G.; METAYER, C.; ZUBAREV, A. Analysis of chaining structures in colloidal suspensions subjected to an electric field. **Physical Review E**, v. 76, n. 4, 2007. ISSN 1539-3755. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000250621900063 >.

BOSSIS, G. et al. Magnetorheology: Fluids, Structures and Rheology. In: ODENBACH, S. (Ed.). **Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications**: Springer Berlin Heidelberg, v.594, 2003. cap. III, p.202-230. (**Lecture Notes in Physics**). ISBN 978-3-540-43978-3.

BRINKER, J. C.; SCHERER, G. **Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1989.

CHEN, J. et al. NH₃ and HCl sensing characteristics of polyaniline nanofibers deposited on commercial ceramic substrates using interfacial polymerization. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 23-24, p. 2452-2458, Dec 2010. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000286910000012 >.

CHENG, Q. et al. Synthesis and electrorheological characteristics of sea urchin-like TiO₂ hollow spheres. **Colloid and Polymer Science**, v. 289, n. 7, May 2011. ISSN 0303-402X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000290538000007 >.

_____. Conducting polypyrrole confined in ordered mesoporous silica SBA-15 channels: Preparation and its electrorheology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, n. 1-3, p. 263-269, Jul 28 2006. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000239252700033 >.

CHENG, Q. L. et al. Electrorheological characteristics of polyaniline/titanate composite nanotube suspensions. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 4, p. 435-441, 2009. ISSN 0303-402X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000264261800007 >.

_____. Electrorheological properties of new mesoporous material with conducting polypyrrole in mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1-3, p. 193-199, 2006. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000240279200025 >.

CHERIF, K. et al. Electrorheological response of modified silica suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1199-1202, 2007 2007. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000243265100133 >.

CHO, M. S. et al. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly(methyl methacrylate) microsphere: Size effect. **Langmuir**, v. 19, n. 14, Jul 8 2003. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000183994400043 >.

_____. Electrorheological characterization of zeolite suspensions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 3, p. 233-239, Dec 1 1999. ISSN 1387-1811. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000083989500001 >.

CHO, M. S.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Shear stress analysis of a semiconducting polymer based electrorheological fluid system. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11484-11488, 2005. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000233733700038 >.

CHO, M. S.; CHOI, H. J.; TO, K. W. Effect of ionic pendent groups on a polyaniline-based electrorheological fluid. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 19, n. 6, Jun 1998. ISSN 1022-1336. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000074302400001 >.

CHOI, H. J.; CHO, M. S.; TO, K. Electrorheological and dielectric characteristics of semiconductive polyaniline-silicone oil suspensions. **Physica A**, v. 254, n. 1-2, p. 272-279, 1998. ISSN 0378-4371. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000074426400027 >.

CHOI, H. J. et al. Synthesis and electrorheology of emulsion intercalated PANI-clay nanocomposite. **Synthetic Metals**, v. 121, n. 1-3, p. 1325-1326, 2001. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000168831200109 >.

CHOI, H. J.; KIM, J. W.; TO, K. W. Electrorheological characteristics of semiconducting poly(aniline-co-o-ethoxyaniline) suspension. **Polymer**, v. 40, n. 8, p. 2163-2166, 1999. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000078143100029 >.

CHOI, H. J. et al. Electrorheological characterization of polyaniline dispersions. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 5, p. 699-703, 1997. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1997XG26200015 >.

_____. Electrorheological application of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p. 766-769, 2005. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000229751400101 >.

DASH, S. et al. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 77-94, Aug 5 2008. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000257367200002 >.

DONATO, R. K. et al. Imidazolium Salts as Liquid Coupling Agents for the Preparation of Polypropylene-Silica Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 1, p. 304-307, Apr 2010. ISSN 0021-8995. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000274545000037 >.

_____. Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 71-77, Jan 2009. ISSN 0928-0707. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000261958100011 >.

FANG, F. F.; CHOI, H. J.; AHN, W. S. Electrorheology of a mesoporous silica having conducting polypyrrole inside expanded pores. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, n. 1-3, p. 338-343, 2010. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000275702600047 >.

FOULC, J. N.; ATTEN, P.; FELICI, N. MACROSCOPIC MODEL OF INTERACTION BETWEEN PARTICLES IN AN ELECTORRHEOLOGICAL FLUID. **Journal of Electrostatics**, v. 33, n. 1, p. 103-112, 1994. ISSN 0304-3886. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1994NQ30700006 >.

FU, B. X. et al. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanostructured molecules. **High Performance Polymers**, v. 12, n. 4, p. 565-571, Dec 2000. ISSN 0954-0083. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000166125300012 >.

FULGEUIRAS, L. D. C. **Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina**. 2005. (Tese de doutorado). Instituto de Aeronáutica, São José dos Campos.

GARCIA-ROMERO, E. et al. Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the Allou Kagne deposit, Senegal. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 6, p. 606-617, Dec 2007. ISSN 0009-8604. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000251992600008 >.

GEHIN, C. et al. Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 2, p. 658-667, 2004. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000220999000042 >.

GERCEK, B. et al. Comparison of electrorheological properties of some polyaniline derivatives. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1-3, p. 124-132, 2007. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000245879300018 >.

GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small-Angle Scattering of X-Ray**. London: 1982.

GOZDALIK, A.; WYCISLIK, H.; PLOCHARSKI, J. Electrorheological effect in suspensions of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 109, n. 1-3, p. 147-150, 2000. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000085941500029 >.

HAO, T. Electrorheological suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 97, n. 1-3, p. 1-35, 2002. ISSN 0001-8686. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000175284300001 >.

HE, Y.; LU, J. Synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology by a two-phase strategy. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, n. 5, p. 476-480, May 2007. ISSN 1381-5148. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000247231100012 >.

HONG, J. Y. et al. Geometrical study of electrorheological activity with shape-controlled titania-coated silica nanomaterials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 2, p. 177-182, 2010. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000278707400003 >.

HU, W. et al. Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 26, Jul 7 2011. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292281200010 >.

HUANG, J. X.; KANER, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 3, p. 851-855, Jan 28 2004. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000188318300035 >.

HUANG, J. X. et al. Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 2, p. 314-315, Jan 15 2003. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000180311800004 >.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**. New York: Wiley, 1979.

JACOBO, S. E. et al. Influence of the preparation procedure on the properties of polyaniline based magnetic composites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1333-1346, 2007. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000246347900024 >.

JING, X. et al. Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 1, p. 75-80, Jan 2007. ISSN 1350-4177. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000240796600011 >.

JING, X. L. et al. Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 1014-1019, Jan 15 2006. ISSN 0887-624X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000234349600027 >.

JONES, T. B. **Electromechanics of Particles**. New York: Cambridge University Press, 1995.

KAROUT, A.; PIERRE, A. C. Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 30-31, p. 2900-2909, Oct 2007. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000249670300012 >.

KIM, J. W. et al. Electrorheological fluid characterization via a vertical oscillation rheometer. **Polymer Testing**, v. 20, n. 8, p. 913-918, 2001. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000171243000012 >.

_____. Electrorheological semi-active damper: Polyaniline based ER system. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 13, n. 7-8, p. 509-513, 2002. ISSN 1045-389X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000182297000020 >.

_____. Synthesis and electrorheological properties of polyaniline-Na⁺-montmorillonite suspensions. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 20, n. 8, p. 450-452, 1999. ISSN 1022-1336. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000082020100010 >.

_____. Intercalated polypyrrole/Na⁺-montmorillonite nanocomposite via an inverted emulsion pathway method. **Polymer**, v. 44, n. 1, p. 289-293, Jan 2003. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000179905000029 >.

KIM, S. G. et al. Electrorheological characteristics of phosphate cellulose-based suspensions. **Polymer**, v. 42, n. 11, p. 5005-5012, 2001. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000167382100027 >.

_____. Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzenesulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect. **Polymer**, v. 48, p. 6622-6631, 2007. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000250899600017 >.

KLINGENBERG, D. J.; VANSWOL, F.; ZUKOSKI, C. F. THE SMALL SHEAR RATE RESPONSE OF ELECTORRHEOLOGICAL SUSPENSIONS .2. EXTENSION BEYOND THE POINT-DIPOLE LIMIT. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 9, p. 6170-6178, May 1 1991. ISSN 0021-9606. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1991FH76500046 >.

KLINGSHIRN, M. A. et al. Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol-gel materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 48, p. 5174-5180, 2005. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000233775500012 >.

KONG, J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 622-625, Jan 28 2000. ISSN 0036-8075. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000084989400038 >.

LAN, Y. C. et al. Experimental investigation of the frequency dependence of the electrorheological effect. **Physical Review E**, v. 70, n. 2, Aug 2004. ISSN 1539-3755. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000223784400028 >.

LENGALOVA, A. et al. Influence of particle concentration on the electrorheological efficiency of polyaniline suspensions. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 4, p. 641-645, 2003. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000181385300002 >.

LI, D.; HUANG, J.; KANER, R. B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 1, p. 135-145, Jan 2009. ISSN 0001-4842. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000262616700014 >.

LI, G. et al. Synthesis of polyaniline submicrometer-sized tubes with controllable morphology. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 6, p. 1039-1044, Dec 2006. ISSN 1388-0764. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000242326900026 >.

LI, G. C. et al. Templateless and surfactantless route to the synthesis of polyaniline nanofibers. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 43, n. 17, p. 4012-4015, Sep 1 2005. ISSN 0887-624X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000231369700029 >.

LI, W. G.; WAN, M. X. Stability of polyaniline synthesized by a doping-dedoping-redoping method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 4, p. 615-621, Jan 24 1999. ISSN 0021-8995. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000077714800013 >.

LIM, Y. T.; PARK, J. H.; PARK, O. O. Improved electrorheological effect in polyaniline nanocomposite suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 245, n. 1, p. 198-203, 2002. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000173221900022 >.

LIU, P. Polymer modified clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 1-2, p. 64-76, Dec 2007. ISSN 0169-1317. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000252069400009 >.

LIU, P.; ZHANG, L. Hollow Nanostructured Polyaniline: Preparation, Properties and Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 34, n. 1-2, p. 75-87, 2009 2009. ISSN 1040-8436. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000265637900003 >.

LIU, P. G. et al. Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol-gel process. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 3, p. 940-951, 2008. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000255604600038 >.

LIU, Y. D.; FANG, F. F.; CHOI, H. J. Core-Shell Structured Semiconducting PMMA/Polyaniline Snowman-like Anisotropic Microparticles and Their Electrorheology. **Langmuir**, v. 26, n. 15, p. 12849-12854, 2010a. ISSN 0743-7463. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000280353800054 >.

_____. Silica nanoparticle decorated conducting polyaniline fibers and their electrorheology. **Materials Letters**, v. 64, n. 2, p. 154-156, 2010b. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000272875700015 >.

_____. Silica nanoparticle decorated polyaniline nanofiber and its electrorheological response. **Soft Matter**, v. 7, n. 6, p. 2782-2789, 2011 2011. ISSN 1744-683X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000288162500069 >.

LIU, Y. D. et al. Fabrication of semiconducting polyaniline/nano-silica nanocomposite particles and their enhanced electrorheological and dielectric characteristics. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 381, n. 1-3, p. 17-22, May 20 2011. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000291417800004 >.

LIU, Y. D.; KIM, J. E.; CHOI, H. J. Core-Shell Structured Monodisperse Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(Styrenesulfonic Acid) Coated Polystyrene Microspheres and Their Electrorheological Response. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 12,

p. 881-886, Jun 16 2011. ISSN 1022-1336. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000292477000004 >.

LIU, Y. D. et al. Smart monodisperse polystyrene/polyaniline core-shell structured hybrid microspheres fabricated by a controlled releasing technique and their electro-responsive characteristics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 43, 2011 2011. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000296207300052 >.

_____. Conducting Material-incorporated Electrorheological Fluids: Core-shell Structured Spheres. **Australian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 9, 2012 2012. ISSN 0004-9425. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000309186900002 >.

LIVI, S. et al. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 424-433, Sep 1 2010. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000279966700054 >.

LONG, Y.-Z. et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 10, p. 1415-1442, Oct 2011. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000295309100003 >.

LONG, Y. Z. et al. Resistivity study of polyaniline doped with protonic acids. **Physica B-Condensed Matter**, v. 325, n. 1-4, p. 208-213, Jan 2003. ISSN 0921-4526. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000180354600027 >.

LOY, D. A. et al. Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 12, p. 3624-3632, Dec 2000. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000166073600017 >.

LU, J.; YAN, F.; TEXTER, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 5, p. 431-448, May 2009. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000265569700002 >.

MA, X. F. et al. Growth of ramification-like ZnO rods in the presence of polyaniline. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, p. 1631-1635, 2007. ISSN 0303-402X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000250630100013 >.

MAC DIARMID, A. G. "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001. ISSN 1433-7851. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000169988300002 >.

MACOSCO, C. **Rheology - Principles, measurements and applications**. New York: WILEY-VCH Publishers 1994.

MARINS, J. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. New electrorheological fluid obtained from mercaptosilsesquioxane-modified silicate suspensions. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 33, n. 1, p. 133-139, Jan 1 2013. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000313155500020 >.

MARINS, J. A. et al. Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites. **Cellulose**, v. 18, n. 5, p. 1285-1294, Oct 2011. ISSN 0969-0239. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000293707900014 >.

_____. Electrorheological and dielectric behavior of new ionic liquid/silica systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, p. 64-70, Sep 1 2013. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000321598400010 >.

MARSHALL, L.; ZUKOSKI, C. F.; GOODWIN, J. W. EFFECTS OF ELECTRIC-FIELDS ON THE RHEOLOGY OF NON-AQUEOUS CONCENTRATED SUSPENSIONS. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 85, Sep 1989. ISSN 0300-9599. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1989AR42300013 >.

MATEJKA, L. et al. Formation and structure of the epoxy-silica hybrids. **Polymer**, v. 40, n. 1, p. 171-181, Jan 1999. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000076196300017 >.

MCINTYRE, E. C.; OH, H. J.; GREEN, P. F. Electrorheological Phenomena in Polyhedral Silsesquioxane Cage Structure/PDMS Systems. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 4, p. 965-968, 2010. ISSN 1944-8244. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000277042000006 >.

MENDES, E. S. **Propriedades Eletorreológicas de suspensões de sulfato de hidrazina-lítio em óleo de silicone**. 1996. (Tese de doutorado). UNICAMP, Campinas - São Paulo.

METAYER, C. **Etude de la structuration de suspensions colloïdales sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique**. 2004. 155 Faculté des sciences.; École doctorale Sciences fondamentales et appliquées, Université de Nice-Sophia Antipolis., Nice.

MICHIRA, I. et al. Synthesis, characterization of novel polyaniline nanomaterials and application in amperometric biosensors. **Macromol. Symp**, v. 255, p. 57-69, 2007.

MIGLIORINI, M. V. et al. Imidazolium ionic liquids as bifunctional materials (morphology controller and pre-catalyst) for the preparation of xerogel silica's. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 48, n. 3, p. 272-276, Dec 2008. ISSN 0928-0707. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000260359000003 >.

MOLINA, C. et al. Structure and properties of Ti⁴⁺-ureasil organic-inorganic hybrids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 3, p. 443-452, 2006. ISSN 0103-5053. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000237738400003 >.

MONTICELLI, O. et al. Preparation, Characterization, and Properties of Novel PSMA-POSS Systems by Reactive Blending. **Macromolecules**, v. 42, n. 17, p. 6614-6623, 2009. ISSN 0024-9297. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000269635900036 >.

MORAES, S. R.; HUERTA-VILCA, D.; MOTHEO, A. J. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 1, p. 28-33, Nov 2003. ISSN 0300-9440. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000187666000003 >.

NEOUZE, M. A. et al. Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 17, p. 3931-3936, Aug 2006. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000239758300005 >.

NORDSTROM, J.; AGUILERA, L.; MATIC, A. Effect of Lithium Salt on the Stability of Dispersions of Fumed Silica in the Ionic Liquid BMImBF(4). **Langmuir**, v. 28, n. 9, p. 4080-4085, Mar 6 2012. ISSN 0743-7463. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000301038000007 >.

OTSUBO, Y.; SEKINE, M.; KATAYAMA, S. EFFECT OF ADSORBED WATER ON THE ELECTORRHEOLOGY OF SILICA SUSPENSIONS. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 150, n. 2, p. 324-330, May 1992a. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1992HQ28200004 >.

_____. ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF SILICA SUSPENSIONS. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 3, p. 479-496, Apr 1992b. ISSN 0148-6055. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1992HM92900004 >.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. ESTIMATION OF SURFACE FREE ENERGY OF POLYMERS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741-&, 1969 1969. ISSN 0021-8995. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1969E436200015 >.

PARK, B. J.; CHOI, H. J. Comment on "Universal yield stress equation for transient response of zeolite based electrorheological fluid". **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, n. 2, p. 554-555, 2010. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000276729200059 >.

PARTHASARATHY, M.; KLINGENBERG, D. J. Electrorheology: Mechanisms and models. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 17, n. 2, p. 57-103, 1996. ISSN 0927-796X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1996VL87300001 >.

PAVLINEK, V. et al. Electrorheological behaviour of suspensions of various surface-modified porous silica particles. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 155, n. 2-3, p. 241-247, 1999. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000082131600015 >.

_____. The effect of polyaniline layer deposited on silica particles on electrorheological and dielectric properties of their silicone-oil suspensions. **Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications**, v. 353, p. 21-28, 2005. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000229915200003 >.

PLOCHARSKI, J. et al. Conjugated polymers as active components of electrorheological fluids. **International Journal of Modern Physics B**, v. 19, n. 7-9, p. 1090-1096, 2005. ISSN 0217-9792. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000229251600006 >.

POST, J. E.; BISH, D. L.; HEANEY, P. J. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. **American Mineralogist**, v. 92, n. 1, p. 91-97, Jan 2007. ISSN 0003-004X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000243611000010 >.

QIU, H. J.; WAN, M. X. Synthesis, characterization, and electrical properties of nanostructural polyaniline doped with novel sulfonic acids (4-{n- 4-(4-nitrophenylazo)phenoxy alkyl}aminobenzene sulfonic acid). **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 39, n. 20, p. 3485-3497, Oct 15 2001. ISSN 0887-624X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000171355400002 >.

RAMOS-TEJADA, M. M. et al. Electrorheology of suspensions of elongated goethite particles. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 159, n. 1-3, Jun 2009. ISSN 0377-0257. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000266182200005 >.

RAUTUREAU, M.; TCHOUBAR, C. STRUCTURAL-ANALYSIS OF SEPIOLITE BY SELECTED AREA ELECTRON-DIFFRACTION - RELATIONS WITH PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, n. 1, p. 43-&, 1976 1976. ISSN 0009-8604. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1976BR64800005 >.

RUIZ-HITZKY, E. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 1, 2001 2001. ISSN 0959-9428. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000166212400012 >.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P. Electroactive Polymers Intercalated in Clays and Related Solids. In: PINNAVAIA, T. J. e BEALL, G. W. (Ed.). **Polymer-Clay Nanocomposites**. Wiley, 2000. cap. 2,

RULAND, W. X-RAY DETERMINATION OF CRYSTALLINITY AND DIFFUSE DISORDER SCATTERING. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180-&, 1961. ISSN 0108-7673. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A19611294A00021 >.

SAMBANDAM, S.; RAMANI, V. SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 2, p. 259-267, 2007. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000247685900004 >.

SANCHEZ, C.; RIBOT, F. DESIGN OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS SYNTHESIZED VIA SOL-GEL CHEMISTRY. **New Journal of Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1007-1047, 1994. ISSN 1144-0546. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1994PR09200004 >.

SANCHEZ, C. et al. "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 1-2, p. 3-39, 2010. ISSN 1631-0748. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000276751100002 >.

SANTILLI, C. V. et al. Effects of Synthesis Conditions on the Nanostructure of Hybrid Sols Produced by the Hydrolytic Condensation of (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilane. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 33, p. 14708-14714, Aug 20 2009. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000268907500022 >.

SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels - Previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, Apr 26 2002a. ISSN 0924-2031. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000175852000009 >.

_____. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 251-262, Apr 26 2002b. ISSN 0924-2031. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000175852000005 >.

SCHAEFER, D. W.; KEEFER, K. D. FRACTAL GEOMETRY OF SILICA CONDENSATION POLYMERS. **Physical Review Letters**, v. 53, n. 14, p. 1383-1386, 1984 1984. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1984TK96900022 >.

SCHMIDT, H. NEW TYPE OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS BETWEEN INORGANIC AND ORGANIC MATERIALS. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, n. 1-3, p. 681-691, 1985 1985. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1985APZ1800057 >.

SEDLACIK, M. et al. Electrorheological properties of suspensions of hollow globular titanium oxide/polypyrrole particles. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 1, p. 41-48, Jan 2012. ISSN 0303-402X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000298647100005 >.

SEE, H. Towards an understanding of the rheological response and microstructure of electro-rheological fluids and concentrated particulate suspensions. **Journal of the Society of Rheology Japan**, v. 30, n. 5, p. 259-268, 2002. ISSN 0387-1533. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000179919700006 >.

SEE, H.; KAWAI, A.; IKAZAKI, F. Differences in the electrorheological response of a particle suspension under direct current and alternating current electric fields. **Colloid and Polymer Science**, v. 280, n. 1, p. 24-29, Jan 2002. ISSN 0303-402X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000173550000004 >.

SEO, Y. P.; SEO, Y. Modeling and Analysis of Electrorheological Suspensions in Shear Flow. **Langmuir**, v. 28, n. 6, p. 3077-3084, Feb 14 2012. ISSN 0743-7463. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000300138500004 >.

SERNA, C.; AHLRICHS, J. L.; SERRATOSA, J. M. FOLDING IN SEPIOLITE CRYSTALS. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, n. 6, p. 452-457, 1975 1975. ISSN 0009-8604. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1975BQ09300007 >.

SILVA, C. R. et al. Layered inorganic-organic talc-like nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 1, p. 175-179, Jan 2002. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000173459300032 >.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectroscopic identification of organic compounds**. 5th. New Jersey, U.S.A.: John Wiley & Sons Inc, 1991.

SONG, D. H. et al. Intercalated conducting polyaniline-clay nanocomposites and their electrical characteristics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5-6, p. 1383-1385, 2008. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000256817000085 >.

SSSLAB. ER fluids http://www.ssslab.com/ehhtml/3_1.php. Inha University - Korean, 2010. Disponível em: <http://www.ssslab.com/ehhtml/3_1.php>.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVA, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 12, p. 1420-1481, Dec 2010. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000286287900002 > .

STEJSKAL, J. et al. Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres. **Macromolecules**, v. 41, n. 10, p. 3530-3536, May 27 2008. ISSN 0024-9297. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000256058000022 > .

STENICKA, M. et al. The electrorheological efficiency of polyaniline particles with various conductivities suspended in silicone oil. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 4, p. 403-412, 2009. ISSN 0303-402X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000264261800004 > .

_____. Effect of hydrophilicity of polyaniline particles on their electrorheology: Steady flow and dynamic behaviour. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 1, p. 236-240, 2010. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000277132700035 > .

SUN, Q.; DENG, Y. The unique role of DL-tartaric acid in determining the morphology of polyaniline nanostructures during an interfacial oxidation polymerization. **Materials Letters**, v. 62, n. 12-13, p. 1831-1834, Apr 30 2008. ISSN 0167-577X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000255612400024 > .

TILKI, T. et al. Investigation of electrorheological properties of biodegradable modified cellulose/corn oil suspensions. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 5, p. 672-679, 2010. ISSN 0008-6215. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000276471600014 > .

TORIMOTO, T. et al. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. **Advanced Materials**, v. 22, n. 11, p. 1196-1221, Mar 19 2010. ISSN 0935-9648. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000276056500004 > .

TRCHOVA, M. et al. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 179-185, Oct 2004. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000224313000021 > .

TSUDA, K. et al. Effect of electric fields on the surface profiles of electrorheological suspensions. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 324, n. 1-3, p. 228-233, Jul 1 2008. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000257908600038 > .

_____. Motion control of pattern electrode by electrorheological fluids. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 360, n. 1-3, p. 57-62, 2010. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000277931400009 > .

_____. Electrorheological behavior of whisker suspensions under oscillatory shear. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1-3, May 15 2007. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245879300036 > .

UENO, K. et al. Colloidal stability of bare and polymer-grafted silica nanoparticles in ionic liquids. **Langmuir**, v. 24, n. 10, May 20 2008. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000255856100014 > .

VALKENBERG, M. H.; DECASTRO, C.; HOLDERICH, W. F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. **Green Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 88-93, Apr 2002. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000175547900005 > .

VEMURI, S. H. et al. New analysis of yield stress on giant electrorheological fluids. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 2, Jan 2012. ISSN 0303-402X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000299512200010 > .

VIAU, L. et al. Ionic Liquid Mediated Sol-Gel Synthesis in the Presence of Water or Formic Acid: Which Synthesis for Which Material? **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 16, p. 3128-3134, Aug 28 2012. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000307988800005 > .

VIEIRA, S. L. **Caracterização das propriedades mecânicas e reológicas de fluidos eletro-reológicos (FER)**. 1996. 263 (Doutor). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP.

VIOUX, A. et al. Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 1-2, p. 242-255, Jan-Feb 2010. ISSN 1631-0748. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000276751100021 > .

VOLKOVA, O.; CUTILLAS, S.; BOSSIS, G. Shear banded flows and nematic-to-isotropic transition in ER and MR fluids. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 1, p. 233-236, 1999. ISSN 0031-9007. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000077887000058 > .

WADDON, A. J.; COUGHLIN, E. B. Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials: A study by x-ray diffraction and electron microscopy. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 24, p. 4555-4561, Dec 2 2003. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000186886600005 > .

WAN, M. X.; LI, J. C. Formation mechanism of polyaniline microtubules synthesized by a template-free method. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 38, n. 13, p. 2359-2364, Jul 1 2000. ISSN 0887-624X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000087513100008 > .

WANG, J. et al. A novel strategy for the synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology. **Reactive & Functional Polymers**, v. 68, n. 10, p. 1435-1440, Oct 2008. ISSN 1381-5148. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000260265800004 > .

WASSERSCHIED, P.; WELTON, J. **Ionic Liquid in Synthesis**. second. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2008.

WEINBERG, B.; NIKITCZUK, J.; MAVROIDIS, C. **Electro-rheological fluid brake and actuator devices and orthotic devices using the same**. Patent Applications Publication. STATES, U. United States. US 2008/0097269 A1: 29 p. 2008.

WEN, W. J. et al. The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles. **Nature Materials**, v. 2, n. 11, p. 727-730, Nov 2003. ISSN 1476-1122. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000186273500016 > .

WINSLOW, W. M. INDUCED FIBRATION OF SUSPENSIONS. **Journal of Applied Physics**, v. 20, n. 12, p. 1137-1140, 1949. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1949UD92400002 >.

WU, C.-M.; LIN, S.-Y.; CHEN, H.-L. Structure of a monolithic silica aerogel prepared from a short-chain ionic liquid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 156, p. 189-195, Jul 1 2012. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000303625200027 >.

WU, C. G. et al. REACTION OF ANILINE WITH FEOCL - FORMATION AND ORDERING OF CONDUCTING POLYANILINE IN A CRYSTALLINE LAYERED HOST. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 36, p. 9229-9242, Sep 13 1995. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1995RU81800015 >.

WU, C. W.; CONRAD, H. Dielectric and conduction effects in non-Ohmic electrorheological fluids. **Physical Review E**, v. 56, n. 5, Nov 1997. ISSN 1063-651X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1997YH16800025 >.

WU, J. et al. The influence of high dielectric constant core on the activity of core-shell structure electrorheological fluid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, Jul 15 2012. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000305165500005 >.

WU, K. H. et al. Dynamics and corrosion resistance of amine-cured organically modified silicate coatings on aluminum alloys. **Thin Solid Films**, v. 513, n. 1-2, p. 84-89, Aug 14 2006. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000238963600013 >.

_____. Preparation and characterization of aminosilane-modified silicate supported with silver for antibacterial behavior. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 802-806, Feb 15 2011. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000286904800075 >.

XIANG, L.; ZHAO, X.; YIN, J. Micro/nano-structured montmorillonite/titania particles with high electrorheological activity. **Rheologica Acta**, v. 50, n. 1, p. 87-95, Jan 2011. ISSN 0035-4511. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000286391400008 >.

YIN, J. et al. Enhanced electrorheology of suspensions containing sea-urchin-like hierarchical Cr-doped titania particles. **Soft Matter**, v. 5, n. 23, p. 4687-4697, 2009 2009. ISSN 1744-683X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000271907900012 >.

YIN, J. B. et al. Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline. **Polymer**, v. 49, n. 20, p. 4413-4419, 2008. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000259715100013 >.

YU, Y. et al. Polyimide/sepiolite nanocomposite films: Preparation, morphology and properties. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 10, Oct 2011. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000294520500011 >.

ZHANG, D.; WANG, Y. Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: An overview. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 134, n. 1, p. 9-19, Sep 25 2006. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000241529200002 >.

ZHANG, H. et al. Facile synthesis of polyaniline nanofibers using pseudo-high dilution technique. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 14, p. 1508-1511, Jul 2009. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000268648100022 >.

ZHANG, J. et al. Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol-gel method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 97-103, Mar 1 2009. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000263158700014 >.

_____. Greatly enhanced fluorescence of dicyanamide anion based ionic liquids confined into mesoporous silica gel. **Chemical Physics Letters**, v. 461, n. 4-6, p. 229-234, Aug 2008. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000258395300012 >.

ZHANG, L. J.; WAN, M. X. Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes doped with D-10-camphorsulfonic acid. **Nanotechnology**, v. 13, n. 6, p. 750-755, Dec 2002. ISSN 0957-4484. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000180238100012 >.

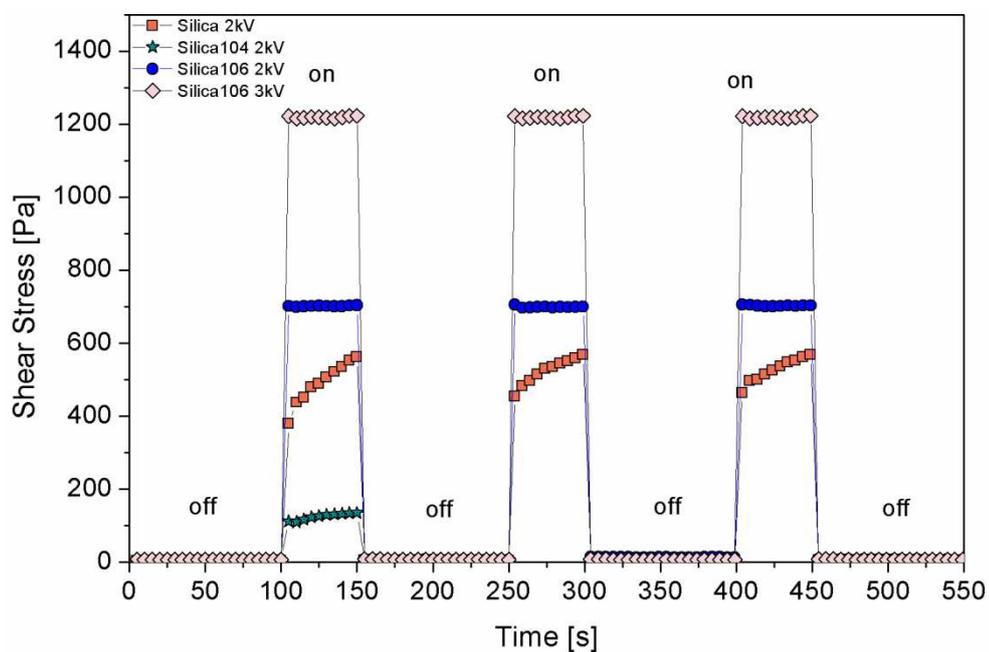
_____. Self-assembly of polyaniline - From nanotubes to hollow microspheres. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 10, p. 815-820, Oct 2003. ISSN 1616-301X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000185997800012 >.

ZHANG, W. L.; CHOI, H. J. Fabrication of semiconducting polyaniline-wrapped halloysite nanotube composite and its electrorheology. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, n. 17, p. 1743-1748, Nov 2012. ISSN 0303-402X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000310319000003 >.

ZHANG, Z. M.; WEI, Z. X.; WAN, M. X. Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. **Macromolecules**, v. 35, n. 15, p. 5937-5942, Jul 16 2002. ISSN 0024-9297. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000176814600034 >.

ZHOU, Y.; SCHATTKA, J. H.; ANTONIETTI, M. Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with wormlike pores via a sol-gel nanocasting technique. **Nano Letters**, v. 4, n. 3, p. 477-481, Mar 2004. ISSN 1530-6984. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000220170600018 >.

Anexo I

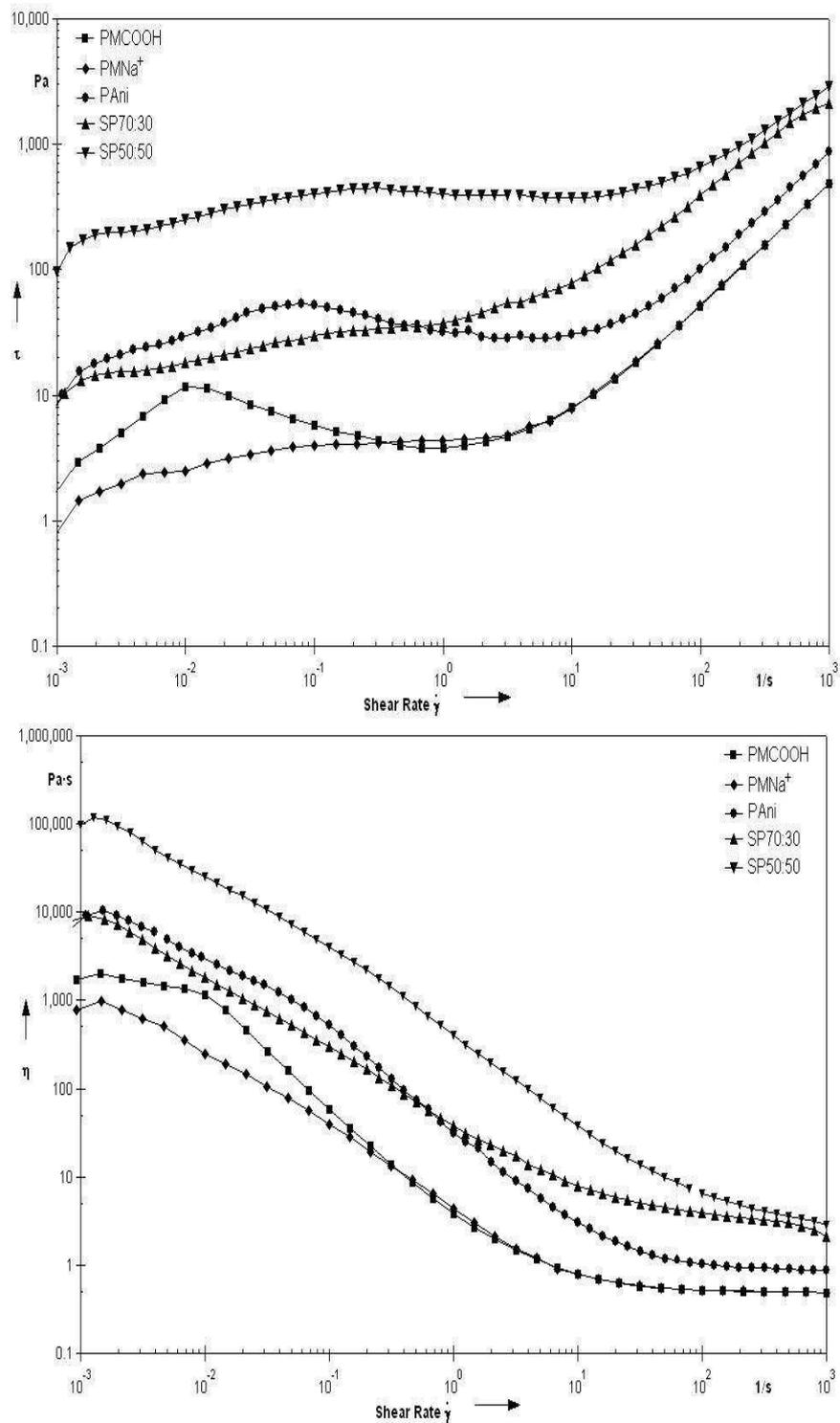


Shear stress as a function of time, in constant shear rate = 0.5 s^{-1} , using a system off-on of DC electric field

Electrorheological feature of different fluids based on silica

Sample	Voltage DC (kV/mm)	Current density (A/m ²)	Shear stress at 0.5 s^{-1} (Pa)
Silica	2	0.041	373-568
Silica 106	2	0.023	708
Silica 106	3	0.048	1215
Silica 104	2	0.117	104-149

Anexo II



Shear stress (a) and viscosity (b) as a function of shear rate for PAri, and nanocomposites of PAri/clay under electric field 1 kV/mm