



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS BASEADOS EM
POLIETILENO/NANOFIBRAS DE POLIANILINA E GRAFITE**

ANA PAULA GRAEBIN

QUÍMICA INDUSTRIAL

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE DE COMPÓSITOS BASEADOS EM POLIETILENO/NANOFIBRAS DE POLIANILINA E GRAFITE

ANA PAULA GRAEBIN

QUÍMICA INDUSTRIAL

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Nara Regina de Souza Basso

Tese de Doutorado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2015**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE DE COMPÓSITOS BASEADOS EM POLIETILENO/NANOFIBRAS DE POLIANILINA E GRAFITE

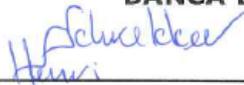
CANDIDATA: ANA PAULA GRAEBIN

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA

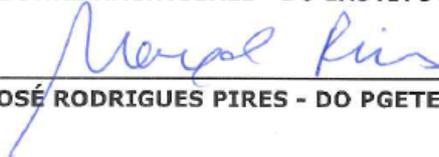
BANCA EXAMINADORA



DR. HENRI STEPHAN SCHREKKER - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS



DRA. SONIA MARLI BOHRZ NACHTIGALL - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS



DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

*“A mente que se abre a uma nova
ideia jamais voltará ao seu
tamanho original.”*

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luiz Antonio e Sonia, pelo incentivo, pelo amor, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais pelo exemplo de responsabilidade. Muito obrigada por acreditarem em mim e por estarem ao meu lado em todos os momentos. Muito obrigada pelo privilégio de tê-los como pais, pelo amor e dedicação incondicionalmente transmitidos.

À Professora Nara pela oportunidade no projeto de pesquisa, pelo conhecimento transmitido e por toda dedicação, orientação e paciência durante o desenvolvimento do trabalho. De todo meu coração e respeito, muito obrigada!

Ao grupo de pesquisa do Professor Dr. Philippe Dubois pela oportunidade de trabalho, aprendizagem e a experiência de vida a mim transmitidos durante minha estada em UMONS – Bélgica.

A todos os colegas e amigos da Faculdade de Química da PUCRS, pela amizade e companheirismo, em especial à Maria Helena Reis, Cristhiane Valente, Fabiana Pilar, Thuany Maraschin, Natália Nunes, Gabrielly Carrão, Giovana Garcez, Raiane Gonçalves.

Aos amigos e funcionários da Faculdade de Química da PUCRS, pela amizade e por toda a força a mim dadas durante este período, em especial: Luciane Munchen, Fernando de Conto Hessler, Paulo Roberto Hendler, Roberto Mota e Marcus Rogério Denck Correa.

A todos os colegas e amigos do prédio 96 A Tecnopuc, com os quais convivi nesse tempo, pela amizade e companheirismo.

À Professora Griselda Galland, aos colegas e amigos do Laboratório K-106 do Instituto de Química da UFRGS que foram de extrema importância durante as reações de polimerização: Gislaine, Letícia, Ariane, Giovani e Marcéo.

À Professora Zênis Novais da Rocha pela oportunidade de realização da análise por voltametria cíclica e de pulso diferencial na UFBA. Muito obrigada!

Ao Professor José Antonio Malmonge pela oportunidade de realização da análise elétrica pelo método da sonda de duas pontas na UNESP. Muito obrigada!

A todos os funcionários e professores do PGETEMA, em especial a Cláudia Marina que se tornou uma verdadeira amiga, muito obrigada pelo incentivo.

Aos professores membros da banca examinadora deste trabalho.

A todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente, que me apoiaram e acreditaram em mim e que, indiretamente, contribuíram para a realização deste sonho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Ana Paula Graebin, Leila Bonnaud, Olivier Persenaire, Philippe Dubois, Zenis Novais da Rocha, Nara Regina de Souza Basso. Polyethylene-polyaniline nanofiber composites: Evaluation of Experimental Conditions of *in situ* polymerization. **Materials Research**. Submetido em 12/11/2014.

Nara Regina de Souza Basso, Felipe Oliveira, **Ana Paula Graebin**, Cássio Stein Moura, Fabiana de Carvalho Fim, Griselda Barrera Galland, Leila Bonnaud, Oltea Murariu, Philippe Dubois. Polyaniline nanofibers for *in situ* MAO-catalyzed polymerization of ethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, 2014.

21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat
Apresentação do trabalho: “Preparação de nanocompósitos de nanofibras de polianilina e polietileno: Avaliação das condições experimentais na polimerização *in situ*”. Cuiabá, MT, Brasil. 09-13 Novembro 2014.

XIV Latin American Symposion on Polymers – SLAP 2014
Apresentação do trabalho: “Polymerization of ethylene in the presence of polyaniline: Electrochemical behavior by cyclic and differential pulse voltammetry”.
Porto de Galinhas, PE, Brasil. 12-16 Outubro 2014.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE SÍMBOLOS	18
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores	27
3.2. Polianilina	31
3.2.1. Mecanismo da polimerização da anilina	34
3.2.2. Nanofibras de Polianilina	38
3.2.2.1. Obtenção das nanofibras de PAni pelo método da Mistura Rápida	40
3.2.2.2. Morfologia das nanofibras de PAni	41
3.2.2.3. Forma da partícula de polianilina e o modo de	
nucleação/precipitação.....	42
3.2.2.4. Síntese e fatores que influenciam na estrutura e condutividade da	
PAni.....	44
3.3. Grafite.....	45
3.3.1.1. Formas do Grafite	47
3.4. Carga Híbrida formada por polianilina e grafite	51
3.5. Polietileno	54
3.6. Catalisadores.....	55
3.7. Compósitos Poliméricos	57
3.8. Compósitos de Polietileno/Polianilina	57

3.9. Compósitos de Polietileno/Polianilina/Grafite	59
3.10. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial	59
3.11. Metodologias para avaliação das propriedades elétricas das cargas e dos compósitos poliméricos	61
3.11.1. Método duas pontas (ou de dois terminais)	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1. Preparação das nanofibras de polianilina	64
4.1.1. Lavagem e Tratamento Térmico das nanofibras de polianilina	65
4.2. Preparação das nanolâminas de grafite	65
4.3. Preparação da Carga Híbrida	66
4.4. Preparação dos compósitos através da polimerização <i>in situ</i>	67
4.5. Preparação dos compósitos através da mistura por fusão	70
4.6. Preparação dos compósitos através de <i>Polymerization-Filling Technique</i> (PFT)	71
4.7. Preparação de <i>Masterbatch</i>	72
4.8. Técnicas de Caracterização	73
4.8.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	73
4.8.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	73
4.8.3. Ensaio de Tração	74
4.8.4. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível (UV-Vis) ..	74
4.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
4.8.6. Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial	75
4.8.7. Propriedades Elétricas.....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1. Síntese das Nanofibras de Polianilina	78
5.2. Síntese da Carga Híbrida – PAni/NLG	85
5.3. Polimerização <i>In Situ</i>	90
5.3.1. Estudo das condições experimentais na polimerização <i>in situ</i> de PE/PAni90	
5.3.2. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial	97
5.3.3. Síntese de compósitos poliméricos de PE/NLG	102
5.3.4. Síntese de compósitos poliméricos de PE/PAni/NLG	105
5.4. <i>Polymerization-Filling Technique</i> – PFT	110
5.4.1. Compósitos de PE/NLG através do PFT	110

5.5. Compósitos poliméricos sintetizados via mistura por fusão.....	113
5.5.1. PE Comercial/Nanofibras de PAni	113
5.6. Masterbatch	118
5.6.1. Preparação de compósitos poliméricos de PE/PAni em câmara de fusão utilizando masterbatch	118
5.6.2. Preparação de masterbatch de PE/PAni/NLG	121
6. CONCLUSÕES	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Conformação das ligações duplas conjugadas. Conformação da ligação dupla carbono-carbono [22].	27
Figura 3.2. Condutividade elétrica (S/cm) de alguns materiais [24].	28
Figura 3.2. Processo típico de dopagem/desdopagem da PANi [Adaptado de 25]. ..	29
Figura 3.3. Esquema de bandas de condução para materiais isolantes, semicondutores e condutores [27].	31
Figura 3.4. Monômero de anilina.....	31
Figura 3.5. Representação da estrutura da polianilina.....	32
Figura 3.6. Reações de oxidação e redução da polianilina (Adaptado de [29, 30]).	33
Figura 3.7. Estrutura da polianilina base esmeraldina [Adaptado de 29].	33
Figura 3.8. Voltamograma cíclico da polianilina apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mV.s^{-1}) [31].	34
Figura 3.9. Oligômeros da anilina. (Adaptado de [32]).....	35
Figura 3.10. Transformação de núcleos fenazina em centros de iniciação formando cadeias lineares <i>para</i> acopladas de polianilina sob forma de pernigranilina protonada (Adaptado de [32]).....	35
Figura 3.11. Oxidação da anilina em meio aquoso sob diferentes pHs (Adaptado de [32]).	36
Figura 3.12. Mecanismo da polimerização oxidativa da anilina (Adaptado de [33])..	37
Figura 3.13. Ilustração esquemática da síntese de nanofibras de polianilina via mistura rápida [43].	40
Figura 3.14. Ilustração esquemática dos modos de nucleação da polianilina [42, 44].	43
Figura 3.15. Ilustração esquemática da formação e agregação de partículas de polianilina. As fibras verdes e os pontos rosa representam as partículas de polianilina de nucleação homogênea e heterogênea, respectivamente (Adaptado de [41]).	44

Figura 3.16. Representação esquemática do grafite (Adaptado de [1]).....	46
Figura 3.17. Esquema dos tipos de grafite após os tratamentos [53].	47
Figura 3.18. Representação esquemática das fases I, II e III em que (-) representa a camada de carbono e (•) representa a camada intercalada [Adaptado de 55].	48
Figura 3.19. Ilustração esquemática da estrutura química do grafite expandido [Adaptado de 64].....	50
Figura 3.20. Ilustração esquemática da polimerização da anilina na presença de grafite [Adaptado de 67].....	51
Figura 3.21. Ilustração esquemática. (a) transporte de cargas na PANi pura; (b) transporte de cargas de grafite na PANi [Adaptado de 69].	52
Figura 3.22. Morfologia de um polímero semicristalino [77].....	54
Figura 3.23. Catalisador metallocênico utilizado neste trabalho, zirconoceno, a ciclopentadienila [81].....	56
Figura 4.1. Processo de síntese de nanofibras de polianilina através do método da mistura rápida. (a) Início da reação de polimerização da anilina; (b) Após as 2 horas de repouso. (c) Produto verde obtido – Nanofibras de PANi. Imagens obtidas pelo autor.....	65
Figura 4.2. Representação esquemática da polimerização da anilina na presença de grafite [Adaptado de 69].....	67
Figura 4.3. Reator PARR utilizado na síntese dos compósitos através da polimerização <i>in situ</i>	68
Figura 4.4. Esquema da reação de polimerização <i>in situ</i> de polietileno e nanofibras de polianilina.	69
Figura 4.5. Reator de vidro utilizado nas reações de polimerização na Universidade de Mons, UMONS – Bélgica.	70
Figura 4.6. Esquema da técnica de PFT [102].....	72
Figura 4.7. Metalização das amostras. (a) Antes da metalização; (b) Após a metalização.	75

- Figura 4.8. Sistema utilizado na Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial. 1. Eletrodo de trabalho; 2. Eletrodo de referência; 3. Eletrodo auxiliar e 4. Célula eletroquímica.....76
- Figura 4.9. Amostra metalizada em ambas as faces para medida de condutividade elétrica pelo método da sonda de duas pontas.....77
- Figura 5.1.TGA da PANi. (a) Nanofibras não tratadas; (b) Nanofibras tratadas.....79
- Figura 5.2. Curvas de DSC da PANi. (a) Nanofibras não tratadas; (b) Nanofibras tratadas.81
- Figura 5.3. MEV das nanofibras de PANi. (a) PANi não tratadas; (b) PANi tratadas; MET das nanofibras tratadas (c) (Imagens obtidas em CEMM da PUCRS).....82
- Figura 5.4. Espectro de UV-Vis para as nanofibras de PANi. (a) PANi não tratadas; (b) PANi tratadas.83
- Figura 5.5 MEV das nanolâminas de grafite. Magnificação de 20000 vezes. (Imagens obtidas em CEMM da PUCRS).86
- Figura 5.6 (a, b). MEV. Nanofibras de polianilina e as nanolâminas de grafite constituintes da carga híbrida. (a) PANi/NLG 20% e (b) PANi/NLG 80%. Magnificação de 20000 vezes. (Imagens obtidas em CEMM da PUCRS).87
- Figura 5.7. Curva de TGA da carga híbrida PANi/NLG.89
- Figura 5.9. (a, b). Imagens da influência do tempo de sonificação na dispersão das nanofibras de polianilina. (a) 20 minutos e (b) 120 minutos.....93
- Figura 5.10 (a, b, c, d, e, f, g, h). MEV dos compósitos PE/PAni preparados via polimerização *in situ*. (a) ISPE; b) ISPEPANI2; (c) ISPEPANI3; d) ISPEPANI4; e) ISPEPANI5; f) ISPEPANI6; g) ISPEPANI7; h) ISPEPANI10.....97
- Figura 5.11. Voltamograma de pulso diferencial. Curva a. Eletrodo modificado com PANi. Curva b. $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} [\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. Curva c. Eletrodo modificado com PANi/ Cp_2ZrCl_2 . $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$98
- Esquema 1. Processo de eletrodo para $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ em potenciais negativos.....98
- Figura 5.12. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} [\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$. Curva a: Varredura anódica. Curva b: Varredura catódica.99

- Figura 5.13. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$. Varredura catódica. Curva (preto): Cp_2ZrCl_2 em acetonitrila. Curva (vermelho): $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{PAni}$ em acetonitrila..... 100
- Figura 5.14. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ com MAO. $A/\text{MAO}=3$ e 6 . $V=100 \text{ m.s}^{-1}$. Varredura catódica..... 101
- Figura 5.15. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ com PAni/MAO. $\text{Al/Zr}=3$ e 6 . $V=100 \text{ m.s}^{-1}$. Varredura catódica. 101
- Figura 5.16 (a, b, c, d). MEV. (a) ISPE; (b) ISPENLG2; (c) ISPENLG3; (d) ISPENLG4..... 105
- Figura 5.17 (a, b, c, d, e). MEV. (a) ISPE; (b) ISPEPANINLG2; (c) ISPEPANINLG3; (d) ISPEPANINLG4; (e) ISPEPANINLG5..... 109
- Figura 5.18 (a, b, c). MEV. (a) PE; (b) PFTPENLG1; (c) PFTPENLG2..... 112
- Figura 5.19 (a, b, c). MEV da superfície de fratura dos compósitos PE comercial/PAni produzidos por mistura por fusão. (a) MFPE; (b) MFPEcPANI2th; (c) MFPEcPANI3th; (d) MFPEcPANI34th..... 116
- Figura 5.20 (a, b, c). Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MFPEcPANI2th; (b) MFPEcPANI3th; (c) MFPEcPANI4th. 117
- Figura 5.21 (a, b, c, d). MEV da superfície de fratura dos masterbatches PE comercial/PE/PAni. (a) MBMFPE; (b) MBMFPEPANI2; (c) MBMFPEPANI3; (d) MBMFPEPANI4..... 120
- Figura 5.22 (a, b, c).Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MBMFPEPANI2; (b) MBMFPEPANI3; (c) MBMFPEPANI4..... 121
- Figura 5.23 (a, b, c).Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MBMFPE; (b) MBMFPEPANINLG2; (c) MBMFPEPANINLG3. 124
- Figura 5.24 (a, b). Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MBMFPEPANINLG2; (b) MBMFPEPANINLG3..... 125

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Relação entre o dopante utilizado e o diâmetro médio das nanofibras de polianilina (Adaptado de [36]).....	41
Tabela 4.1. Reagentes utilizados neste trabalho.	63
Tabela 5.1. Propriedades elétricas das nanofibras de polianilina tratadas e não tratadas.	84
Tabela 5.2. Propriedades elétricas das cargas utilizadas neste trabalho.	88
Tabela 5.3. Parâmetros experimentais avaliados durante as reações de polimerização <i>in situ</i> de PE/PAni.	92
Tabela 5.4. Resultados das análises térmicas dos compósitos PE/PAni preparados.	94
Tabela 5.5. Propriedade elétricas dos compósitos PE/PAni preparados via polimerização <i>in situ</i>	95
Tabela 5.6. Descrição das reações de polimerização dos compósitos PE/NLG preparados.....	102
Tabela 5.7. Propriedades térmicas dos compósitos PE/NLG preparados via polimerização <i>in situ</i>	103
Tabela 5.8. Propriedades elétricas dos compósitos PE/NLG preparados via polimerização <i>in situ</i>	104
Tabela 5.9. Descrição das reações de polimerização dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos.....	106
Tabela 5.10. Propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos via polimerização <i>in situ</i>	107
Tabela 5.11. Propriedades elétricas dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos via polimerização <i>in situ</i>	108
Tabela 5.12. Compósitos de PE/NLG preparados através da técnica do PFT.	111
Tabela 5.13. Propriedades térmicas dos compósitos de PE/NLG preparados através da técnica do PFT.	111

Tabela 5.14. Propriedades térmicas e elétricas dos compósitos PE/PAni preparados através da mistura por fusão – Brabander.....	113
Tabela 5.15. Propriedades mecânicas dos compósitos PE/PAni preparados através da mistura por fusão – Brabander.....	114
Tabela 5.16. Propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni preparados através da mistura por fusão - Thermo Haake MiniLab.....	115
Tabela 5.17. Condições de reação da preparação do MBPEPANI.....	119
Tabela 5.18. Propriedades térmicas do masterbatch MBMFPEcPEPANI preparado.....	119
Tabela 5.19. Masterbatch preparados utilizando PAni/NLG através da polimerização <i>in situ</i>	122
Tabela 5.20. Propriedades térmicas dos compósitos MBPEPANINLG através da polimerização <i>in situ</i>	122
Tabela 5.21. Propriedades térmicas dos compósitos MBMFPEPANINLG através da mistura por fusão.	123

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área da secção	m ²
APS	Persulfato de potássio	
Cp ₂ ZrCl ₂	Diclorobis(ciclopentadienil)zircônio IV	
σ	Condutividade elétrica	S/cm
d	Espessura	m
DBSA	Ácido dodecilbenzenosulfônico	
E	Campo elétrico	N/C
Flu	Fluorenila	
i	Corrente elétrica	A
Ind	Indenila	
l	Comprimento da secção	m
Jc	Densidade da corrente	
L	Espessura	m
MAO	Metilaluminoxano	
NLG	Nanolâminas de grafite	
NTC	Nanotubos de carbono	
ρ	Resistividade elétrica	Ω m
PAni	Polianilina	
R	Resistência do material	Ω
S	Área de contato dos eletrodos com o filme	m
Tc	Temperatura de cristalização	°C
Tg	Temperatura de transição vítrea	°C
Tm	Temperatura de fusão	°C
T máx	Temperatura de máxima taxa de degradação	°C
T mín	Temperatura inicial de degradação	°C
V	Diferença de potencial ou tensão elétrica	V
Xc	Teor de cristalinidade	
Z	Impedância elétrica	Ω

RESUMO

GRAEBIN, Ana Paula. **Síntese de compósitos baseados em polietileno/nanofibras de polianilina e grafite**. Porto Alegre. 2015. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O trabalho de pesquisa está relacionado com a preparação de compósitos de polietileno (PE) contendo carga condutiva baseadas na polianilina (PAni) e grafite. Nanofibras de PAni foram sintetizadas através do método da mistura rápida. Carga híbrida (PAni/NLG) foi sintetizada por meio da polimerização da anilina na presença de nanolâminas de grafite (NLG). Compósitos foram preparados utilizando-se diferentes metodologias: mistura por fusão e polimerização *in situ*. Na preparação de compósitos poliméricos de polietileno (PE)/PAni, PE/NLG e PE/PAni/NLG, por meio da polimerização *in situ*, foi utilizado sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO . As cargas condutivas assim como os compósitos produzidos foram caracterizados por MEV (Microscopia Eletrônica de varredura), TGA (Análise Termogravimétrica), DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e propriedades elétricas (Sonda de Duas Pontas). A interação entre a PAni e o sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO foi investigada através da Técnica da Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial. A mistura rápida, metodologia de síntese de nanofibras mostrou-se eficiente, pois foram preparadas nanofibras com diâmetro de aproximadamente 50-80 nm e com rendimento de reação de 23%. A partir dos resultados constatou-se que a polimerização *in situ* foi a metodologia mais adequada para produzir compósitos poliméricos na presença de PAni, visto que os compósitos apresentaram boa dispersão da carga induzindo à formação da rede condutiva. A presença de grafite no material híbrido melhora a condutividade elétrica dos compósitos e a qualidade das nanofibras é afetada positivamente. A metodologia da mistura por fusão não foi eficiente para dispersar as nanofibras de PAni na matriz de PE.

Palavras-Chaves: compósitos – polietileno – polianilina – grafite - polimerização *in situ* – mistura por fusão.

ABSTRACT

GRAEBIN, Ana Paula. **Synthesis of composites based on polyethylene/polyaniline nanofibers and graphite.** Porto Alegre. 2015. PhD Thesis. Pos-Graduate Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The research work is related to the preparation of polymer composites based on polyaniline (PAni) and graphite. Polyaniline nanofibers were synthesized by the method of rapid mixing. Hybrid load (PAni/NLG) was synthesized by polymerizing aniline in the presence of graphite nanosheets (NLG). Polymer composites were prepared using different methodologies: melt blending and *in situ* polymerization. In preparing polymer composites of polyethylene (PE)/PAni, PE/NLG and PE/PAni/NLG by *in situ* polymerization, the catalyst system was used Cp_2ZrCl_2/MAO . Polymeric composites by melt blending with the melt PE and conductive load were prepared in the melting chamber. The conductive loads as well as those produced composites were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), TGA (Thermogravimetric Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry) and electrical properties (Probe Two Tips). Rapid mixing, nanofiber synthesis methodology was efficient, as were prepared nanofibers with a diameter of approximately 50-80 nm and with yield of the synthesis reaction of 23%. From the results it was found that the *in situ* polymerization was the most suitable method to produce polymeric composites in the presence of polyaniline, as the composite exhibited good load dispersion inducing the formation of the conductive network. The presence of graphite in hybrid material improves electrical conductivity of composites and the quality of nanofibers is affected positively. The methodology of the mixture by melting was not efficient to disperse the nanofiber PAni in PE matrix.

Key-words: composites - polyethylene - polyaniline - graphene - *in situ* polymerization – melt mixing.

1. INTRODUÇÃO

Compósito polimérico é todo material cuja fase matriz é constituída por um polímero e a fase dispersa é composta por cargas inorgânicas, orgânicas, naturais ou sintéticas. Quando as cargas estão em dimensão nanométrica tem-se nanocompósitos poliméricos. Nesta escala, a carga pode melhorar drasticamente as propriedades físicas e mecânicas do polímero, mesmo em quantidades muito baixas. As cargas nanométricas normalmente utilizadas são: nanotubos de carbono, ouro, prata e grafite [1].

Os polímeros intrinsecamente condutores (PCI) têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta em 1977 [2], tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas [3, 4]. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados “Metais Sintéticos” [5].

A PAni e seus derivados são um exemplo típico de polímeros intrinsecamente condutores. A polianilina é considerada um polímero condutor muito promissor devido à boa condutividade elétrica, à estabilidade química, à fácil síntese e ao baixo custo do seu monômero. Porém, a aplicação da PAni tem sido limitada devido a pouca solubilidade nos solventes orgânicos usuais, sua difícil processabilidade, baixas propriedades mecânicas e baixa estabilidade térmica que tem restringido o seu uso em larga escala [6]. Essa dificuldade é capaz de ser vencida por meio da mistura da PAni com polímeros convencionais que podem ser processados e

preparados em larga escala a um custo relativamente baixo. A preparação de novos materiais poliméricos condutores flexíveis, leves e de fácil processabilidade tem sido considerada importante sob o ponto de vista comercial e tecnológico, pois apresenta potencial aplicação como sensores, em revestimento anticorrosão, dispositivo para blindagem eletromagnética, absorção de microondas, etc. Além de que, recentemente tem sido muito investigada a síntese de polímeros condutores nanoestruturados (nanotubos, nanofibras, nanofios), pois combinam a vantagem de condutor com aquelas do sistema de baixa dimensionalidade criando interessantes propriedades físico-químicas e aplicações potencialmente úteis.

Na literatura encontra-se relatos da preparação de compósitos poliméricos de PANi com diferentes polímeros, tais como: poliestireno, polimetilmetacrilato, policloreto de vinila, poliamida, poliimida, poliuretana, etc [7]. Alguns trabalhos [8-11] descrevem a síntese de compósitos de PANi e PE; contudo a polimerização *in situ* não tem sido utilizada. Zhang e colaboradores [7] prepararam compósitos de PANi dopada com o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e polietileno e avaliaram as propriedades mecânicas das mesmas. A PANi-DBSA, na forma de pó com grãos irregulares de aproximadamente 1,5 μm , foi dispersa na matriz de polietileno usando o método da mistura por fusão. Os filmes dos compósitos apresentaram condutividade elétrica de 10^{-6} S/cm e 10^{-3} S/cm quando a fração de PANi-DBSA foi de 10% e 25%, respectivamente. Porém, propriedades mecânicas adequadas foram somente mantidas quando a fração de PANi-DBSA foi reduzida, 5 a 10% na matriz polimérica. Chipara e colaboradores [12] prepararam compósitos usando grãos de dimensões submicrométricas de PANi dopada com ácido clorídrico e grãos de PE de baixa densidade com grau de cristalinidade de cerca de 60%. Utilizando a metodologia por fusão foram obtidos compósitos de PANi/PE contendo 0,5; 10; 15; 20 e 40% em peso de PANi. Observaram que o aumento da concentração da PANi resulta num aumento da condutividade elétrica, porém afeta negativamente as propriedades mecânicas do compósito. Sugeriram que devido à pobre adesão, as cadeias de PE deslizam e aumentam a tensão sobre os aglomerados de PANi, os quais apresentam propriedades mecânicas muito pobres, e portanto, formam microfissuras que iniciam a fratura do polímero. Assim, a preparação de compósitos de PANi com um polímero de fácil processabilidade é a etapa chave para melhorar a

processabilidade da PANi e obter-se materiais poliméricos condutores. Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa sintetizou nanofibras de PANi através do método da polimerização interfacial. Foram produzidos compósitos poliméricos de PE/PAni através da polimerização *in situ* e foi observado que as nanofibras afetam a atividade catalítica do sistema final [13].

Também deve ser considerada a dificuldade na formação da rede condutora dentro da matriz polimérica, a qual tem limitado a utilização de polímeros convencionais na fabricação de dispositivos eletrônicos. Contudo, tem sido sugerido que a intercalação da polianilina entre as camadas de um material laminar possa resultar num sistema mais ordenado, aumentando a mobilidade dos carregadores de carga [14]. Tem sido bastante investigado o uso de nanolâminas de grafite para preparar compósitos poliméricos condutores, pois as nanolâminas apresentam uma elevada razão de aspecto e facilitam a formação da rede condutora no interior da matriz polimérica, mesmo quando pequenas quantidades de carga são adicionadas.

Compósitos polímero/grafite são interessantes devido ao seu potencial de propriedades condutoras. O grafite é encontrado na natureza sob forma de flocos, pó ou de partículas de diversos tamanhos. Os flocos de grafite, como as argilas, são compostos por camadas, normalmente menores do que 100 nm de espessura, e cada camada é subdividida em agregados de folhas de grafite [1].

Na literatura encontram-se trabalhos relacionados à produção de compósitos de polietileno/grafite. Grafite foi introduzido em polietileno ou polipropileno para formar compósitos ou nanocompósitos através da fusão da matriz polimérica [15-17] e de intercalação em solução [14]. Diversos trabalhos na literatura descrevem a preparação de nanocompósitos polímero/grafite utilizando a polimerização *in situ* com monômeros de metilmetacrilato [18], anilina [2] estireno [3].

Shen [4] sintetizou um nanocompósito com anidrido maleico em polipropileno e grafite via intercalação em solução. As nanocamadas foram preparadas pela técnica do ultrassom e constatou-se que as características especiais do grafite esfoliado favoreceu a formação de caminhos condutores na matriz polimérica com baixa

quantidade de grafite. Jerome [5] preparou compósitos de polietileno/grafite (15-38% em peso de carga) usando polimerização *in situ* com um catalisador de geometria simplificada, titanoceno. O grafite não foi esfoliado e o compósito foi preparado pela polimerização direta sobre a superfície de grafite, onde o catalisador foi suportado. Realizaram uma série de experimentos com grafite não tratado e grafite previamente tratado com metilaluminoxano (MAO). Fim [19, 20] sintetizou nanocompósitos de polietileno/grafite via polimerização *in situ* utilizando-se um sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO . Grafite com dimensões nano, previamente tratado com MAO foi adicionado ao reator com carga nas porcentagens de 0 a 20% (p/p). Os resultados mostraram que os tratamentos térmicos e químicos empregados preservaram a estrutura das lâminas de grafite. O PE cresceu entre as lâminas de grafite, originando nanocompósitos de grafite intercalados e esfoliados. O PE tornou-se mais rígido e termicamente mais estável e pode ser transformado de um material isolante para semicondutor na presença de nanolâminas de grafite.

Embora na literatura existam relatos da preparação de compósitos com PANi/poliolefinas e grafite/poliolefinas, não tem sido explorado o uso de nanofibras de PANi e nem a utilização de um material híbrido constituído de nanofibras de PANi e grafite em matrizes isolantes.

O polietileno (PE) é um polímero com excelentes propriedades mecânicas, tem elevada resistência a agentes químicos e uma boa processabilidade, porém é apolar e os compósitos de PANi apresentam boa adesão quando a matriz polimérica é polar. Boas propriedades mecânicas são obtidas quando existe uma suficiente adesão entre as fases que constituem o compósito.

A dispersão de nanopartículas em matrizes poliméricas tem sido uma estratégia muito utilizada para a obtenção de novos materiais com propriedades que combinam a fácil processabilidade dos polímeros com as propriedades das nanocargas, tais como efeito de barreira, condutividade elétrica, estabilidade térmica, efeito de reforço, etc. Mesmo considerando a vantagem de serem utilizadas pequenas quantidades da carga as propriedades resultantes no novo material dependem fortemente da dispersão e distribuição da nanocarga na matriz

polimérica. Dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica de forma adequada estão longe de serem simples, requerem técnicas especiais.

Assim, este trabalho está relacionado com a investigação de metodologias para preparação de compósitos de PE e carga condutiva baseada em nanofibras de PANi. A nanofibra em relação à polianilina particulada apresenta a vantagem de oferecer um melhor desempenho, onde é importante uma elevada área interfacial entre a PANi e o meio em que ela se encontra [18].

Primeiramente no capítulo 3, é apresentada uma revisão teórica sobre os polímeros intrinsecamente condutores, a polianilina, o grafite, o polietileno e compósitos de polietileno/polianilina. No capítulo 4, está descrita a metodologia utilizada para a preparação das cargas condutivas e dos compósitos. No capítulo 5, estão apresentados os resultados e discussões deste trabalho. No capítulo 6, estão descritas conclusões deste trabalho. No capítulo 7 estão descritas as atividades futuras deste trabalho.

O presente trabalho apresenta como contribuição científica e inovação os seguintes aspectos: (a) A utilização de nanofibras de PANi na preparação de compósitos poliméricos. Na literatura encontramos relatos da utilização de PANi sintetizada através do método tradicional, isto é, particulada e com forma irregular. Pelo conhecimento atual não se tem relato da utilização da PANi na forma de nanofibras para a preparação de compósitos com o PE. Devido a elevada razão de aspecto das nanofibras de PANi espera-se uma maior interação, e portanto, uma melhor adesão entre as nanofibras e o PE. (b) A maioria dos relatos de preparação de compósitos de PE utiliza a metodologia da mistura por fusão ou em solução. Através de análise bibliográfica não tem sido investigada a utilização da metodologia da polimerização *in situ* para a preparação de compósitos PE/PANi. (c) A investigação do efeito sinérgico da adição de duas diferentes cargas condutivas, nanofibras de PANi e nanolâminas de grafite. A nossa hipótese é que adição de nanolâminas de grafite possa contribuir principalmente para melhorar as propriedades elétricas dos compósitos. Pelo nosso conhecimento atual não se tem relato da adição desses dois tipos de cargas condutivas na matriz de PE.

2. OBJETIVOS

A pesquisa tem como principal objetivo a preparação de compósitos de polietileno e cargas condutivas baseadas em nanofibras de polianilina e nanolâminas de grafite por meio de diferentes metodologias visando a preparação de compósitos condutivos.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar nanofibras de polianilina utilizando a metodologia da mistura rápida;
- Preparar compósitos de polietileno e polianilina utilizando a metodologia da polimerização *in situ* na presença de catalisador metalocênico e via mistura por fusão;
- Preparar carga híbrida baseada em nanofibras de polianilina e nanolâminas de grafite;
- Preparar compósitos de polietileno na presença da carga híbrida;
- Caracterizar as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas dos compósitos preparados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores

Estes polímeros são inerentemente condutores naturais devido à presença de um sistema conjugado de elétrons π em sua estrutura [21]. Uma propriedade chave de um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia polimérica. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são alternadamente simples e duplas, conforme Figura 3.1. Esta conjugação, então, permite que seja criado um fluxo de elétrons π em condições específicas, colaborando para a condução de corrente elétrica [22]. Os polímeros intrinsecamente condutores (PCI) possuem uma baixa energia óptica de transição, baixo potencial de ionização e elevada afinidade eletrônica. Boa condutividade elétrica pode ser alcançada por meio de reação de oxidação-redução dos PCI, bem como por processo de dopagem por um agente dopante adequado [21]. Essas reações de oxidação-redução são efetuadas por agentes de transferência de carga, ou agentes dopantes, os quais promovem uma transição eletrônica do estado isolante para o estado eletricamente condutor.

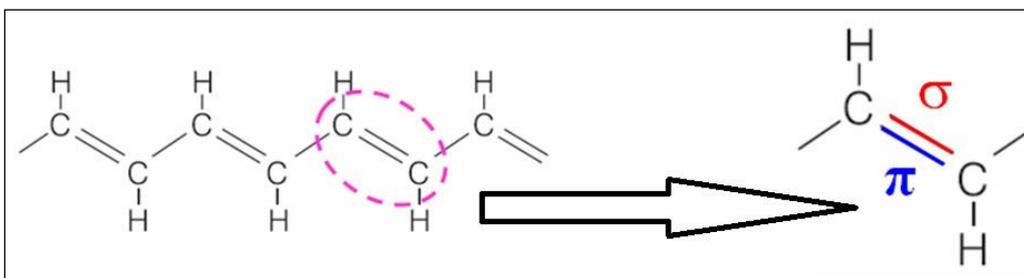


Figura 3.1. Conformação das ligações duplas conjugadas. Conformação da ligação dupla carbono-carbono [22].

Entre os PCI disponíveis (polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas), a polianilina é um dos polímeros mais promissores devido à sua facilidade de síntese, baixo custo do monômero – a anilina, propriedades ajustáveis e melhor estabilidade química em relação a outros polímeros intrinsecamente condutores [24]. A Figura 3.2 ilustra a condutividade de alguns materiais comparando-se com a condutividade da PAni.

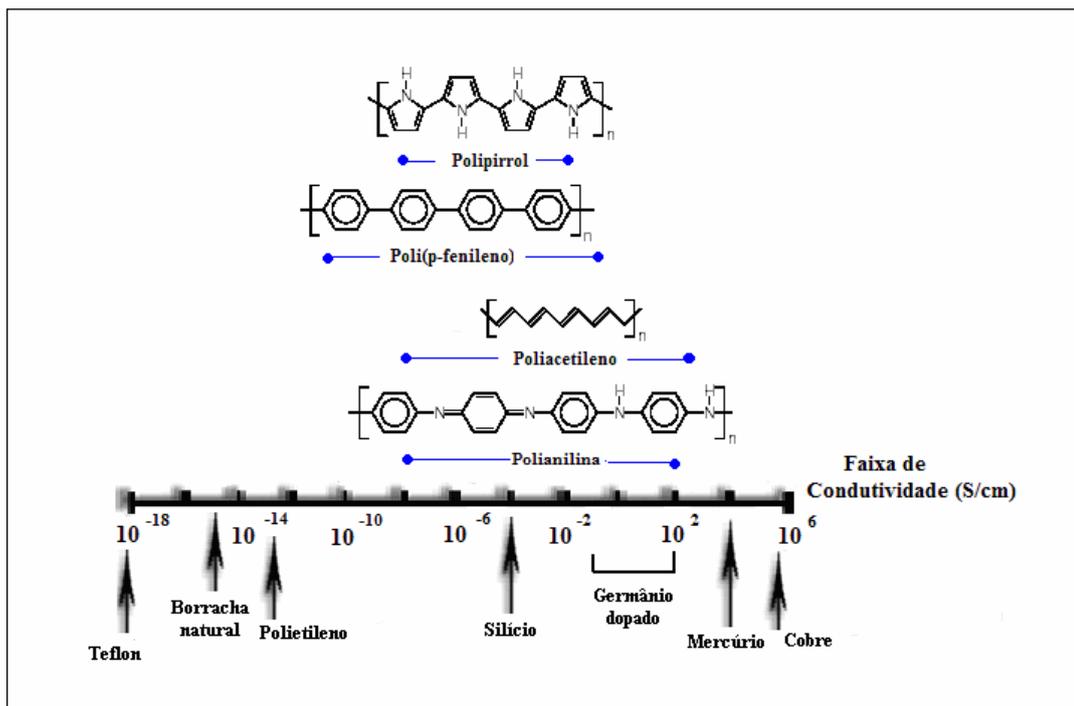


Figura 3.2. Condutividade elétrica (S/cm) de alguns materiais [24].

No entanto, o principal problema associado à utilização eficaz dos PCI, incluindo a polianilina, é a baixa condutividade elétrica em relação a um metal e a baixa solubilidade frente a solventes usuais. A solubilidade de alguns PCI pode ser melhorada através de mecanismo de dopagem, através da utilização de um dopante adequado ou modificando-se o monômero de partida. Portanto, há uma ampla possibilidade de modificação da condutividade e da processabilidade de polianilina através da seleção de um agente dopante, podendo-se controlar a estrutura da polianilina durante a síntese [21].

No caso da PAni, não basta estar na forma oxidada para que haja condução, pois a condução elétrica depende de duas variáveis: o grau de oxidação e o grau de

protonação das cadeias poliméricas [21]. A protonação ou dopagem é um processo reversível que ocorre sem alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Consiste na adição de prótons à cadeia por um agente dopante, provocando o deslocamento de elétrons do sistema π . A protonação da base esmeraldina (azul) em solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ produz um aumento de 10 ordens de grandeza na condutividade, levando à formação do sal esmeraldina (verde na forma dopada). A desprotonação da PANi ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica.

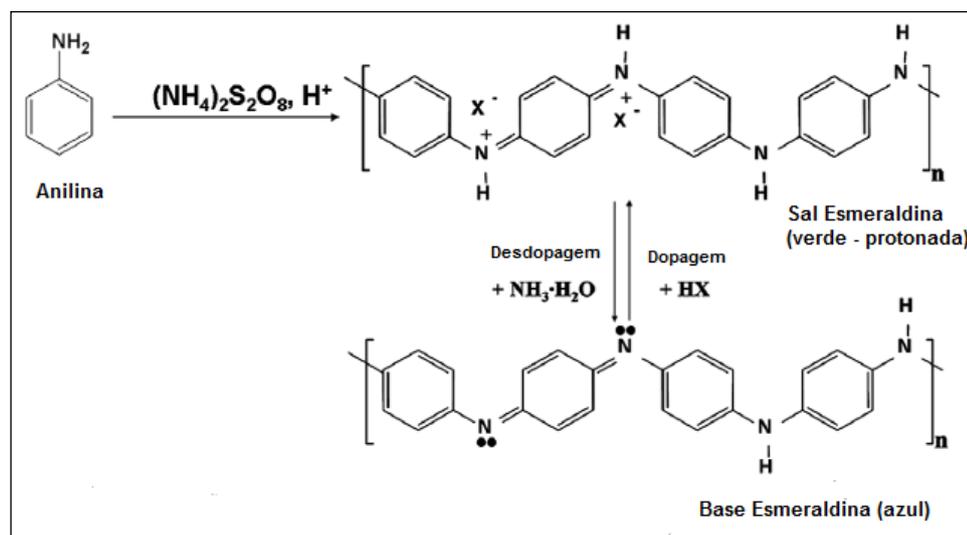


Figura 3.2. Processo típico de dopagem/desdopagem da PANi [Adaptado de 25].

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

A condutividade de um polímero conjugado dopado, portanto, depende do grau de dopagem. Outros fatores como estrutura do dopante, natureza do oxidante, concentração de dopante/oxidante e outras variáveis nos métodos de síntese contribuem significativamente na conformação das cadeias, morfologia, cristalinidade e tamanho determinando, portanto, a condutividade, estabilidade do

material, solubilidade, entre outras propriedades. Diversos polímeros condutores têm sido estudados apresentando diversas características e, maior ou menor facilidade de síntese e processabilidade em dispositivos. Um dos materiais mais versáteis em termos de estudo, síntese e aplicação é a polianilina, cujas principais características são apresentadas a seguir.

Importante observar que o termo “polímero condutor” – como será utilizado neste trabalho – ainda é bastante utilizado devido a esta mudança de condutividade que se observa na dopagem de estruturas conjugadas, embora o termo “polímero conjugado dopado” seja mais adequado. A razão disso é que polímeros conjugados também podem apresentar altos valores de condutividade sem a necessidade de dopagem como, por exemplo, polímeros que possuem naturalmente pequeno valor de *band gap*, que podem ser obtidos mediante a inclusão de estruturas que conferem conjugação π adicional ou estratégias sintéticas que diminuem efeitos estéricos nas cadeias [26].

A estrutura eletrônica determina as propriedades eletrônicas do material. Em materiais no estado sólido, o modelo de bandas eletrônicas é o mais adequado. Em um cristal ou quando os átomos estão muito próximos uns aos outros, os níveis de energia formam bandas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia na molécula (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) compõem a banda de valência (BV) no sólido enquanto os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbitals*) compõem a banda de condução (BC). As propriedades elétricas dos materiais são definidas pela forma como estas bandas são ocupadas, conforme esquema na Figura 3.3. Se um baixo valor de energia (*band gap*) separa a BV da BC, excitação térmica pode promover elétrons para a BC, dando origem à condutividade em semicondutores. Quando o valor do *gap* é muito grande, a excitação térmica não é suficiente e os materiais não conduzem eletricidade e são isolantes. Nos condutores, como é o caso dos metais, há preenchimento da banda de condução e os materiais exibem alta condutividade [27].

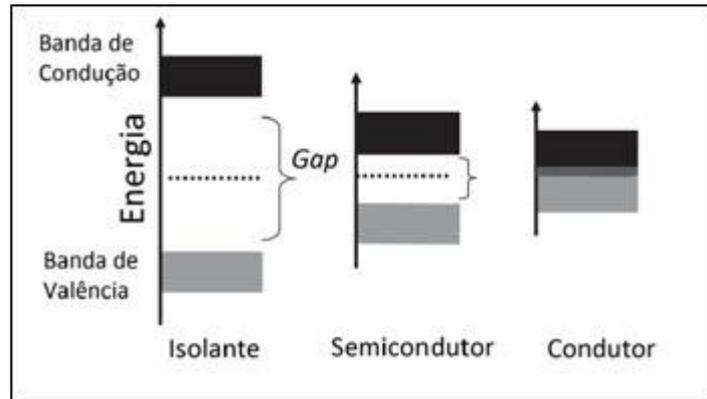


Figura 3.3. Esquema de bandas de condução para materiais isolantes, semicondutores e condutores [27].

3.2. Polianilina

A polianilina (PAni) é considerada um polímero condutor promissor devido a sua fácil síntese, baixo custo do monômero, elevada condutividade elétrica, estabilidade térmica e baixa toxicidade. É um dos polímeros mais estudados e o objetivo principal destes estudos está relacionado com sua estabilidade química em condições ambientais, a sua fácil polimerização, dopagem e caracterização. O monômero de anilina em condições ácidas é conhecido desde 1862, entretanto, o interesse na polianilina surgiu após a descoberta, em 1977, da condutividade metálica do poliacetileno dopado com iodo [17]. A Figura 3.4 ilustra o monômero de anilina.

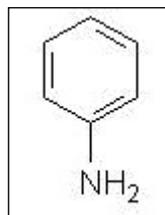


Figura 3.4. Monômero de anilina.

Um aspecto que difere a PAni dos outros polímeros condutores é a presença de um átomo de nitrogênio entre os anéis fenílicos da cadeia. A presença desse átomo de nitrogênio, conforme observado na Figura 3.5 confere à cadeia uma flexibilidade química que leva à existência de vários estados fundamentais que correspondem a diferentes estados de oxidação do polímero.

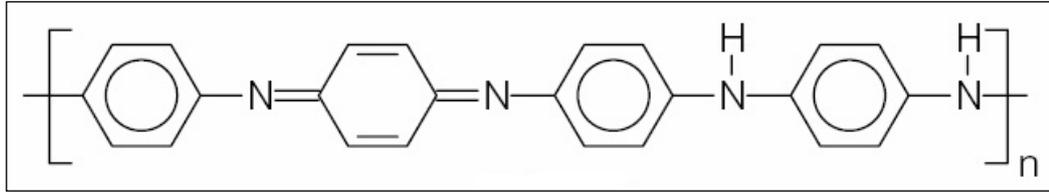


Figura 3.5. Representação da estrutura da polianilina.

Os diferentes estados de oxidação da polianilina são designados pelos termos: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina. No entanto, os três estados mais estudados são: a leucoesmeraldina, a esmeraldina e a pernigranilina.

A leucoesmeraldina é a forma totalmente reduzida, onde o polímero é isolante e apresenta-se incolor, sendo sua estrutura constituída basicamente de anéis benzóides ligados ao grupo amina (N-H), formando uma poliamina secundária aromática. A esmeraldina é a forma parcialmente oxidada, na qual 1/4 dos seus anéis encontram-se oxidados, ou seja, sua estrutura apresenta a proporção de 1/3 de anéis quinóides para anéis benzóides. A esmeraldina quando tratada com soluções ácidas torna-se eletricamente condutora, apresentando estrutura química de poli(cátion radical). A pernigranilina, forma totalmente oxidada, onde o polímero é isolante, de coloração violeta apresenta estrutura constituída de quantidades iguais de anéis benzóides e quinóides [28].

As reações de oxidação e redução, bem como o tratamento com ácidos e bases permitem converter reversivelmente a polianilina em suas diferentes formas, ou seja, os estados de oxidação da PANi envolvem equilíbrio redox e ácido-base. A Figura 3.6 apresenta os três principais estados de oxidação da PANi: esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigranilina, os quais podem ocorrer sob as formas básicas e de sal mediante tratamentos com soluções alcalinas e ácidas respectivamente.

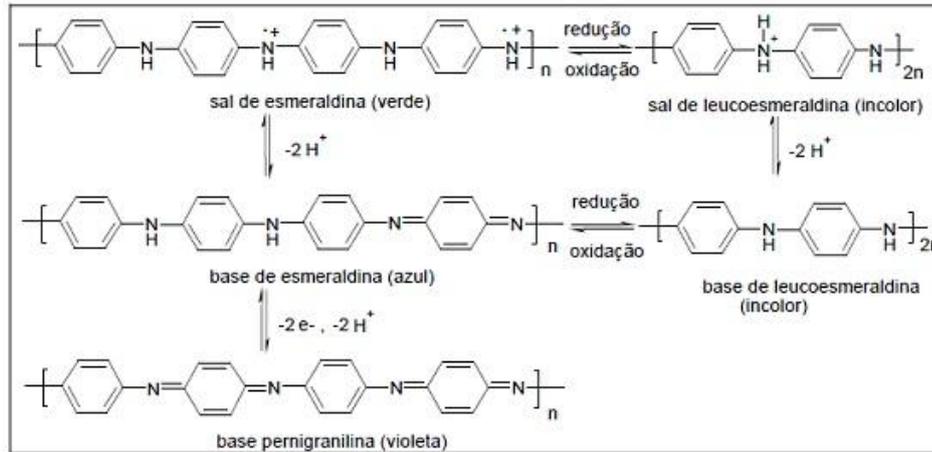


Figura 3.6. Reações de oxidação e redução da polianilina (Adaptado de [29, 30]).

A forma base de esmeraldina (isolante) do polímero reage com ácidos, como o ácido clorídrico, resultando na forma sal esmeraldina (condutora). A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da polianilina ($-\text{N}=\text{}$). Este estado, base esmeraldina, contém duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e a iminaquinona, conforme ilustra a Figura 3.7. Dentre todas as formas da polianilina, apenas a esmeraldina na forma de sal é condutora.

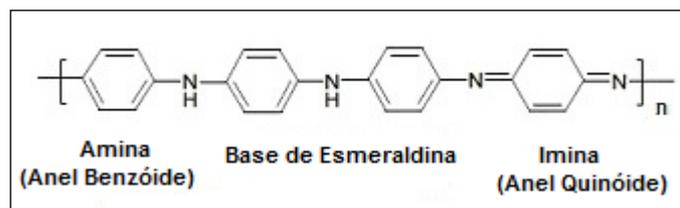


Figura 3.7. Estrutura da polianilina base esmeraldina [Adaptado de 29].

A unidade de repetição da polianilina é composta por uma porção que contém dois anéis aromáticos benzóides (porção reduzida) e uma porção que possui um anel benzóide e um quinóide (porção oxidada), nos quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e é o responsável pela variação de carga nas cadeias de protonação. A proporção das unidades reduzidas e oxidadas resulta em três estados de oxidação distintos claramente representados pela voltametria cíclica e por suas propriedades eletrocromáticas: leucoesmeraldina (cor amarela - estado mais

reduzido), esmeraldina (cor verde – estado intermediário) e pernigranilina (cor violeta – estado mais oxidado). A variação cromática no polímero, claramente observada em um voltamograma cíclico Figura 3.8 levou ao interesse de se estudar uma aplicação da PANi em displays e indicadores redox e de pH [31]. A eletroatividade da PANi pode ser estudada por voltametria cíclica. O pico na extremidade catódica corresponde à oxidação da leucoesmeraldina ao sal esmeraldina, com mudança de cor de amarelo para verde, e o pico na extremidade anódica corresponde à oxidação da forma esmeraldina para pernigranilina com mudança para cor violeta.

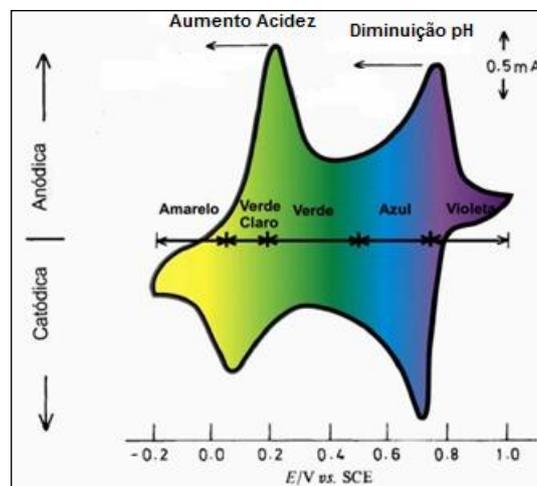


Figura 3.8. Voltamograma cíclico da polianilina apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mV.s^{-1}) [31].

3.2.1. Mecanismo da polimerização da anilina

Independentemente da acidez, a fase inicial da oxidação está sempre ligada à oxidação das moléculas neutras de anilina. Oligômeros contendo unidades mistas *orto* e *para* acopladas de anilina constitucionais e ciclos fenazina são produzidos, conforme ilustra a Figura 3.9. Moléculas *para* acopladas formam um trímero *para* acoplado. Moléculas *orto* e *para* acopladas formam um trímero chamado fenazina. As unidades de fenazina são o resultado da ciclização intramolecular de unidades *orto* acopladas da anilina, denominadas *orto*-semidina. Os oligômeros curtos de fenazina podem atuar como centros de iniciação para a polimerização subsequente, conforme a Figura 3.10 [32].

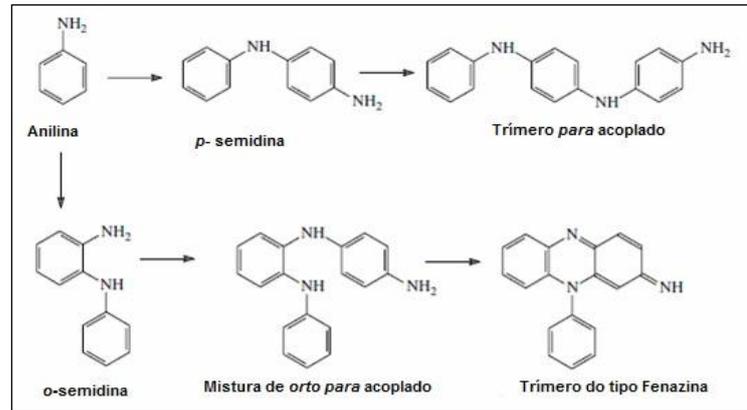


Figura 3.9. Oligômeros da anilina. (Adaptado de [32]).

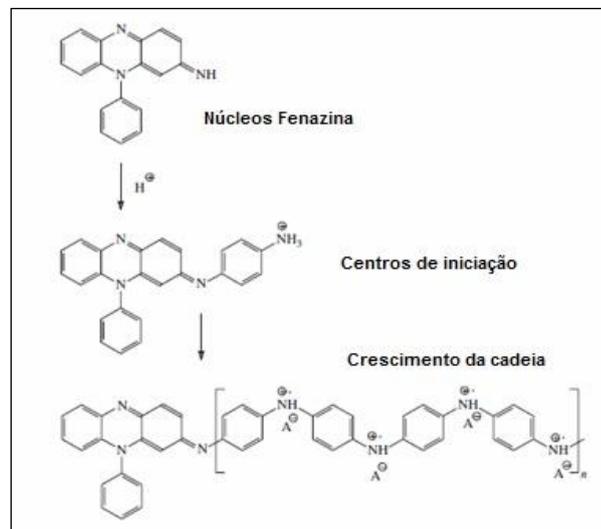


Figura 3.10. Transformação de núcleos fenazina em centros de iniciação formando cadeias lineares para acopladas de polianilina sob forma de pernigranilina protonada (Adaptado de [32]).

Dependendo das condições de acidez, a oxidação da anilina é governada por dois mecanismos completamente diferentes: polimerização dos cátions anilínicos e a oligomerização de moléculas neutras de anilina, conforme mostra a Figura 3.11.

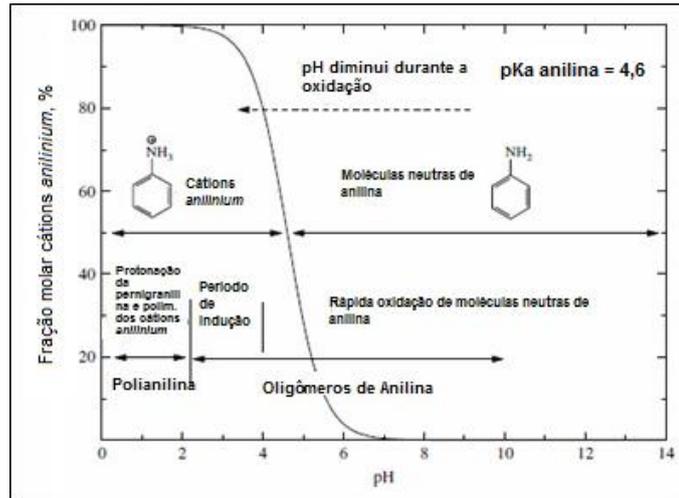


Figura 3.11. Oxidação da anilina em meio aquoso sob diferentes pHs (Adaptado de [32]).

De acordo com o diagrama apresentado na Figura 3.11, podemos separar a reação de polimerização oxidativa da anilina em três fases distintas:

1. $\text{pH} > 4,0$ (Baixa acidez)

A anilina presente principalmente como moléculas neutras de anilina. Ocorre a oligomerização de moléculas neutras de anilina, com formação de oligômeros mistos *orto* e *para* acoplados. Compreendem dezenas de unidades constitucionais e, ocasionalmente contém unidades fenazina produzidas pela oxidação de unidades *orto* acopladas.

2. $\text{pH} = 2,5 - 4,0$ (Acidez moderada)

As moléculas de anilina tornam-se deficientes, pois a maioria das moléculas são protonadas para formar cátions anilínicos. Estes cátions são oxidados para oligômeros curtos, compostos de várias unidades de anilina, ricos em estruturas fenazina. Chamado período de indução.

3. pH < 2,5 (Acidez elevada)

Os centros de iniciação fenazina iniciam a polimerização subsequente, formando moléculas lineares de polianilina sob forma de pernigranilina protonada.

A Figura 3.12 ilustra o mecanismo da polimerização oxidativa da anilina, onde a molécula neutra de anilina sofre oxidação química gerando uma mistura de oligômeros (*o*-Semidina e *p*-Semidina). As moléculas *para* acopladas formam um elevado índice de oligômeros da anilina, inclusive o trímero da anilina. As moléculas *orto para* acopladas formam um trímero da anilina que contém unidades chamadas Fenazina, as quais têm a função de centros de iniciação. Nestes centros de iniciação ocorre a polimerização dos cátions anilínicos, formando a estrutura de pernigranilina protonada, ou seja, a polianilina de coloração azul e caracterizada por ser isolante. A partir da pernigranilina protonada, através de tratamento químico com agente oxidante adequado, têm-se a esmeraldina protonada, isto é, a polianilina de coloração verde caracterizada por ser condutora.

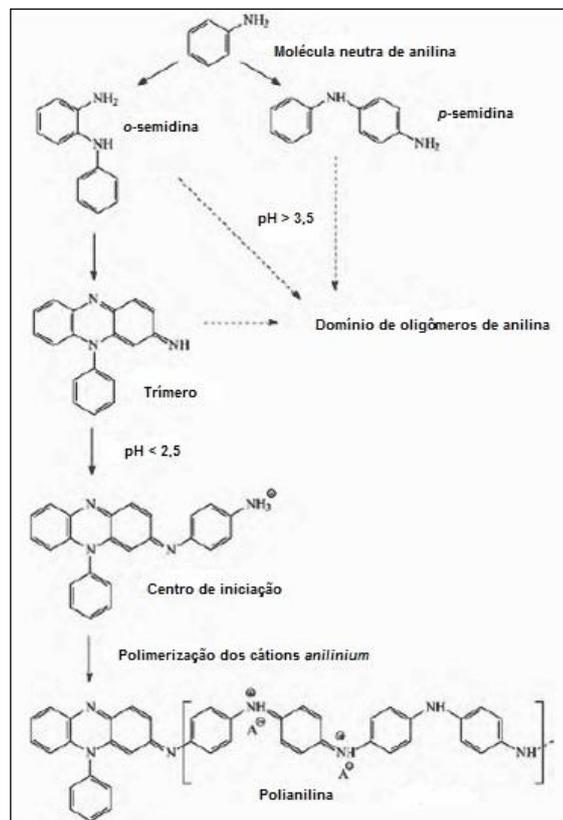


Figura 3.12. Mecanismo da polimerização oxidativa da anilina (Adaptado de [33]).

3.2.2. Nanofibras de Polianilina

A PAni pode ser preparada a partir de diferentes técnicas e o produto final pode estar na forma de pó (granulares), fibras ou filmes. Ao contrário da PAni sintetizada pelos métodos químicos convencionais que resultam na morfologia particulada (granular), as morfologias fibrilares apresentam grandes áreas superficiais. Portanto, devem fornecer um melhor desempenho em aplicações onde um contato de elevada área superficial entre as nanofibras e o meio é necessária [34].

As propriedades da PAni dependem do método de preparação. Usualmente a PAni na forma de pó é preparada por meio de dissolução da anilina em uma solução aquosa de um ácido forte (agente dopante), por exemplo, HCl 1M a temperatura ambiente ou não, onde a polimerização é iniciada pela adição lenta de um oxidante, por exemplo, o persulfato de amônio (APS). Este método resulta em produtos particulados com formas irregulares. A unidade morfológica básica formada inicialmente parece ser nanofibras com diâmetro médio de 30-35 nm. À medida que mais oxidante é adicionado, as nanofibras tornam-se suporte para o crescimento secundário da PAni e finalmente resulta em aglomerados com forma irregular contendo pequenas quantidades de nanofibras e principalmente particulados.

Os métodos mais apropriados para a preparação de grandes quantidades de nanofibras parecem ser o da polimerização interfacial e o da mistura rápida, por serem mais baratos e facilmente resultam em maior quantidade de nanofibras puras [35].

Utilizando a metodologia da polimerização interfacial Kaner e colaboradores [36, 37] relataram a síntese de nanofibras com diâmetro entre 50 nm e comprimento variando entre 50 nm e vários micrometros. Observaram que as condições de síntese podem variar amplamente e pode ser executada usando-se uma variedade de solventes orgânicos, ácidos dopantes, concentração do monômero e temperatura de reação. Embora a escolha do dopante não seja o fator mais importante ele afeta diretamente o diâmetro da nanofibra sintetizada.

Considerando o mecanismo proposto para a formação das nanofibras o mesmo grupo de pesquisa sugeriu o método da mistura rápida como sendo um método mais simples para se obter nanofibras de polianilina mais puras e em maior escala. Neste método uma solução do iniciador ou agente oxidante (APS em HCl 1M) é adicionada na solução do monômero (anilina em HCl 1mol.L⁻¹) de uma só vez, ao invés de lentamente como no método tradicional que resulta na formação de partículas irregulares da polianilina [38].

Chiou e Epstein [39, 40] relataram que o diâmetro das nanofibras de PAni podem ser controlados pela apropriada seleção das condições de síntese. A morfologia da nanofibra depende fortemente da concentração do monômero e do oxidante e propõem uma metodologia baseada em soluções diluídas de anilina. Propuseram também que a formação da nanofibra ocorre por meio de um mecanismo de nucleação seguido por crescimento que controla a morfologia da PAni. Em soluções diluídas ocorre a formação de um reduzido número de sítios de nucleação na superfície da nanofibra inicialmente formada, o que permite a PAni crescer com uma morfologia em uma dimensão.

Li & Kaner [41] propuseram que a formação de nanofibras de PAni se deve à ausência de agitação durante a polimerização. No estágio inicial da polimerização uma nucleação homogênea resulta em nanofibras de PAni com superfície regular e tamanhos uniformes. Porém, quando o sistema é mecanicamente agitado as nanofibras inicialmente formadas colidem umas com as outras e uma nucleação heterogênea acontece na superfície dessas partículas, resultando na agregação das nanofibras inicialmente formadas. Quando o sistema é deixado em repouso a nucleação heterogênea é impedida de ocorrer e as nanofibras são produzidas continuamente.

Huang & Li [42] polimerizaram anilina em soluções aquosas de ácido clorídrico a fim de investigar o mecanismo de formação da PAni nanoestruturada e relataram que o controle da concentração da solução ácida resulta na síntese de diferentes produtos, de nanotubos de PAni até nanofibras de PAni.

Assim, a partir do entendimento do mecanismo de formação das nanofibras têm sido propostas diferentes metodologias de preparação das mesmas. Porém, para que as nanofibras de PANi possam ser usadas como carga condutora na preparação de compósitos poliméricos, é necessário o desenvolvimento de metodologia apropriada capaz de produzir nanofibras com elevado grau de pureza, com diâmetro médio controlável e em grande escala.

3.2.2.1. Obtenção das nanofibras de PANi pelo método da Mistura Rápida

Este método tem por característica o consumo rápido do monômero e o menor tempo de polimerização. Não é utilizado solvente orgânico e os reagentes (monômero, agente oxidante e agente dopante) são rapidamente misturados em solução aquosa. Considera-se que, se todos os reagentes forem consumidos durante a formação inicial das nanofibras, o crescimento secundário será impedido de acontecer e resultará somente nanofibras de polianilina. A Figura 3.13 ilustra a síntese de nanofibras de PANi via mistura rápida. (a) A solução que contém o oxidante é adicionada à solução que contém a anilina e o dopante. (b) Uma solução homogênea é obtida quando todas as moléculas de anilina e as moléculas de oxidante estão uniformemente distribuídas, levando à rápida polimerização. (c) Uma vez que todos os reagentes são consumidos na formação das nanofibras, o crescimento secundário é suprimido.

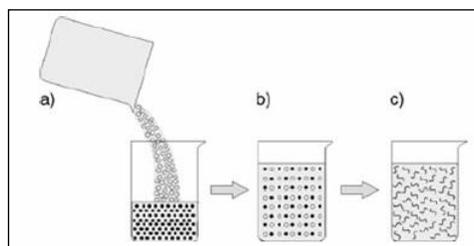


Figura 3.13. Ilustração esquemática da síntese de nanofibras de polianilina via mistura rápida [43].

□ Solução que contém o oxidante. • Solução que contém a anilina e o dopante.

A reação ocorre num espaço de tempo de 2 horas e o produto então é recolhido e purificado via filtração. Através desta metodologia tem-se como produto

final nanofibras de PAni puras e de boa qualidade em relação ao aspecto morfológico.

3.2.2.2. *Morfologia das nanofibras de PAni*

A morfologia das nanofibras de PAni sofre influência de alguns parâmetros experimentais:

a) Efeito dos dopantes: O tipo de ácido utilizado (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄) não afeta diretamente a forma das nanofibras de polianilina. Segundo Huang e Kaner [36] apenas os diâmetros das nanofibras são afetados, como ilustrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Relação entre o dopante utilizado e o diâmetro médio das nanofibras de polianilina (Adaptado de [36]).

Dopante utilizado	Diâmetro médio das nanofibras
Ácido clorídrico (HCl)	30 nm
Ácido canforsulfônico	50 nm
Ácido perclórico (HClO ₄)	120 nm
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	30-50 nm
Ácido nítrico (HNO ₃)	30-50 nm

b) Efeito das condições de síntese: A qualidade/uniformidade das nanofibras parece ser afetada apenas pela concentração de ácido dopante da fase aquosa. Quanto menor a concentração de ácido dopante utilizada, menores frações de nanofibras são observadas no produto final. Por exemplo, quando HCl é usado como dopante, concentrações mais elevadas (0,5 mol.L⁻¹ - 2,0 mol.L⁻¹) são preferidas, pois rendimentos maiores e alta qualidade de nanofibras são obtidos. Com concentração de HCl reduzida, a quantidade de partículas granulares começa a aumentar e prevalecem sobre as nanofibras de polianilina [36].

3.2.2.3. *Forma da partícula de polianilina e o modo de nucleação/precipitação*

A polimerização da anilina é sempre acompanhada pela precipitação do produto polimerizado. Como todos os processos de precipitação, a formação da polianilina é iniciada por alguns núcleos, isto é, pequenos agregados moleculares que são formados quando sua concentração exceder um nível específico de supersaturação na solução – teoria clássica da nucleação. Os núcleos podem ser formados espontaneamente (precipitação homogênea) na fase mãe, ou podem ser cultivados de forma heterogênea em outras espécies, como em partículas pré-formadas. O modo de nucleação da polianilina pode ser correlacionado com a forma das partículas, isto é, a nucleação homogênea resulta em nanofibras de polianilina e a nucleação heterogênea resulta em partículas granulares.

O modo de nucleação da polianilina está relacionado com a forma e com a agregação das partículas obtidas durante o processo de síntese. Inicialmente, há formação exclusivamente de nanofibras de polianilina, pois não existem heteronúcleos disponíveis. No entanto, como algumas fibras são formadas em solução, estas podem atuar como núcleos para a formação de novas moléculas de polianilina. Se as condições são favoráveis para a reação de nucleação heterogênea (rota I, Figura 3.14) a precipitação de novas moléculas de polianilina levará a um crescimento sobre as partículas pré-formadas. Além disso, as partículas pré-formadas serão forçadas a colidir umas nas outras. Assim, a nucleação heterogênea ocorre sobre os pontos de contato das partículas pré-formadas e os núcleos nos pontos de colisão funcionam como uma cola em nanoescala para unir as partículas entre si, provocando a agregação das partículas pré-formadas. Seguindo a rota II da Figura 3.14, ocorre a nucleação homogênea, onde a nucleação heterogênea é suprimida. Durante a nucleação homogênea nanofibras de polianilina bem dispersas são continuamente produzidas [42]. A Figura 3.14 ilustra os modos de nucleação da polianilina.

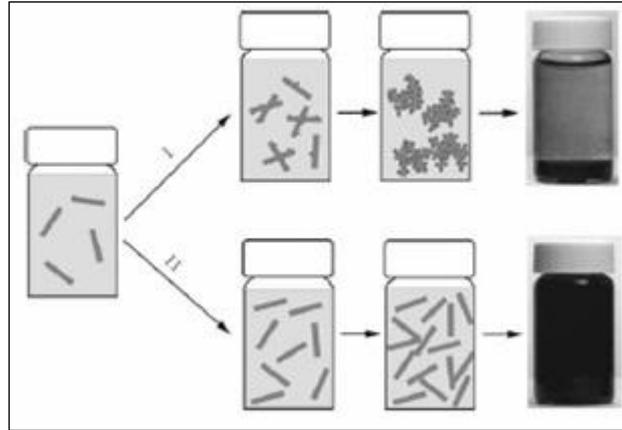


Figura 3.14. Ilustração esquemática dos modos de nucleação da polianilina [42, 44].

A nucleação exerce um importante papel sobre a agregação das partículas de polianilina. A agregação pode ser prevenida mediando-se o comportamento da nucleação via condições experimentais, incluindo agitação mecânica, temperatura e o uso de aditivos. A correlação da forma com o modo de nucleação da polianilina fornece um novo ponto de vista para entender a evolução morfológica das partículas de polianilina sob várias condições experimentais, especialmente o efeito contraditório da agitação mecânica na agregação das partículas durante a síntese. Foi observado que, se a solução de reação for agitada com vigor, as partículas de polianilina resultantes são altamente agregadas e precipitam muito rapidamente, enquanto o produto na ausência de agitação pode permanecer em suspensão no líquido por um longo período, conforme mostra a Figura 3.15. Análise granulométrica mostra que na reação com agitação mecânica um maior percentual de partículas de tamanhos maiores do que na reação livre de agitação. Aproximadamente 80% das partículas de polianilina preparadas sem agitação em temperatura ambiente são menores do que $1\ \mu\text{m}$, enquanto que as amostras preparadas sob uma velocidade de agitação de 380 rpm contém apenas 9% de partículas menores do que $1\ \mu\text{m}$ e 88% maiores do que $10\ \mu\text{m}$. Estes resultados indicam que as partículas grandes ($> 1\ \mu\text{m}$) são aglomeradas irreversivelmente. Ou seja, a agitação mecânica suprime a nucleação homogênea enquanto favorece a nucleação heterogênea. O aumento da temperatura de polimerização favorece a precipitação da polianilina através da nucleação homogênea. Assim, nanofibras de

polianilina de melhor qualidade com menor agregação podem ser preparadas através do aumento da temperatura e pela ausência de agitação mecânica [41].

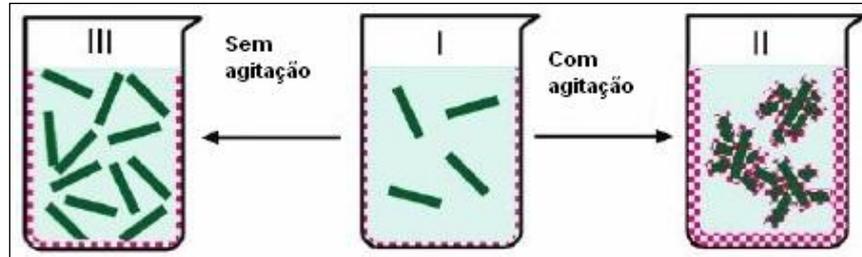


Figura 3.15. Ilustração esquemática da formação e agregação de partículas de polianilina. As fibras verdes e os pontos rosa representam as partículas de polianilina de nucleação homogênea e heterogênea, respectivamente (Adaptado de [41]).

Apesar de nanofibras de polianilina puras serem obtidas na polimerização da anilina antes do crescimento secundário, a produção de nanofibras é geralmente muito baixa para ser adequada para a síntese em grande escala. A síntese deve ser mais eficiente se a nucleação heterogênea for suprimida durante todo o processo de polimerização, o que permitirá formar nanofibras de polianilina continuamente através da nucleação homogênea. Experimentalmente, tanto realizar a mistura rápida das duas soluções, como realizar a reação a temperaturas elevadas são benéficos para a geração de nanofibras, uma vez que permitem a formação rápida de moléculas de polianilina [42]. Um aumento na temperatura de reação durante a síntese das nanofibras e a ausência de agitação mecânica fornece a precipitação da PANi através da nucleação homogênea. Assim, nanofibras de PANi de melhor qualidade com menor agregação podem ser preparadas [44].

3.2.2.4. Síntese e fatores que influenciam na estrutura e condutividade da PANi

A síntese química convencional pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3) e diferentes ácidos (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6). Neste processo, a razão molar agente oxidante/monômero varia entre 1 e 2. Assim o agente oxidante é adicionado ao meio reacional, levando à formação de um cátion radical. Alguns parâmetros afetam o curso da reação de polimerização, como a relação molar agente

oxidante/monômero, o tempo de reação, a temperatura do sistema e o tipo de dopante [23]. A relação monômero/oxidante tem influência direta no rendimento da polimerização e na obtenção de polímeros com maiores valores de condutividade [45].

3.3. Grafite

O grafite é uma forma alotrópica do carbono encontrado naturalmente em rochas ígneas, sedimentares, metamórficas e ainda em alguns meteoritos de ferro-níquel. As concentrações que apresentam condições de aproveitamento econômico são, na maioria das vezes, de origem metamórfica. Naturalmente abundante, tem sido utilizado como carga para produzir compósitos poliméricos para várias aplicações devido às propriedades elétricas, químicas, físicas e mecânicas, que são sinergicamente derivadas dos seus componentes. Tem sido observado que a combinação das propriedades elétricas, mecânicas e térmicas é enormemente influenciada pelo tipo, tamanho, forma, quantidade, distribuição da carga inorgânica e pelo método da preparação dos compósitos de polímero e grafite [17].

O grafite possui estrutura significativamente estável, além de apresentar excelente condutividade elétrica de 10^4 S/cm em temperatura ambiente. Por esses motivos, este material tem sido amplamente utilizado para produzir compósitos poliméricos, atribuindo ao material final, propriedades desejáveis, em especial boa condutividade elétrica e térmica, aceitável resistência à corrosão e elevada resistência mecânica [46, 47]. Além disso, as lâminas de grafite combinam o baixo custo e a estrutura lamelar das argilas com as propriedades térmicas e elétricas superiores dos nanotubos de carbono, podendo ser uma efetiva alternativa para ambos, resultando em excelentes propriedades multifuncionais [48].

O grafite é encontrado na natureza na forma de flocos de grafite natural ou em pó em vários tamanhos de partícula. Os flocos de grafite são compostos por camadas, frequentemente menores do que 100 nm em espessura e cada uma dessas camadas ainda podem ser subdivididas em agregados de lâminas de grafite de 1-2 nm de espessura. É um material laminado, formado por milhares de lâminas de grafeno, constituído de uma estrutura na qual os átomos de carbono com arranjo

hexagonal interagem através de ligações covalentes com outros átomos de carbono no mesmo plano, e somente forças de Van der Waals atuam entre as lâminas sucessivas. A Figura 3.16 representa esquematicamente a estrutura dos agregados de lâminas de grafite com uma distância de 7 a 16 Å entre eles, sendo que cada um é formado por um determinado número de lâminas com espessura correspondente a um simples átomo de carbono. Essas lâminas de grafite têm espaçamento de 3,35 Å. Cada lâmina contém anéis hexagonais de átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 com ligações π deslocalizadas. Essas ligações deslocalizadas no plano conferem ao grafite seu caráter condutor [49].

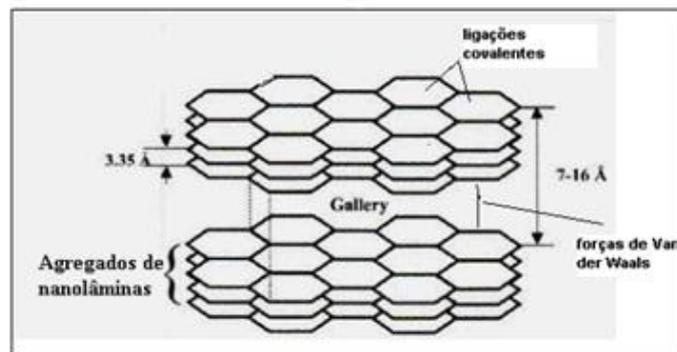


Figura 3.16. Representação esquemática do grafite (Adaptado de [1]).

Devido à natureza da ligação química e ao pequeno espaçamento de 3,35 Å, as camadas de grafite não têm afinidade nem espaço para a incorporação de polímeros. Assim, é difícil preparar compósitos por intercalação direta, sendo necessária a modificação química ou física do grafite natural para o grafite esfoliado.

A modificação do grafite pode ocorrer por meio de um método químico, ou seja, pela intercalação de diferentes espécies químicas, como por exemplo, ácido sulfúrico e ácido nítrico, chamados de agentes intercalantes, os quais formam compostos intercalados de grafite [49, 50]. Já, a separação das lâminas de grafite ocorre por meio de método físico, denominado expansão, o qual ocorre pelo aquecimento a altas temperaturas em um curto espaço de tempo.

3.3.1.1. Formas do Grafite

A partir de tratamentos químicos e físicos, o grafite pode apresentar-se sob 4 formas distintas: natural, intercalado, expandido e nanométrico [51, 52].

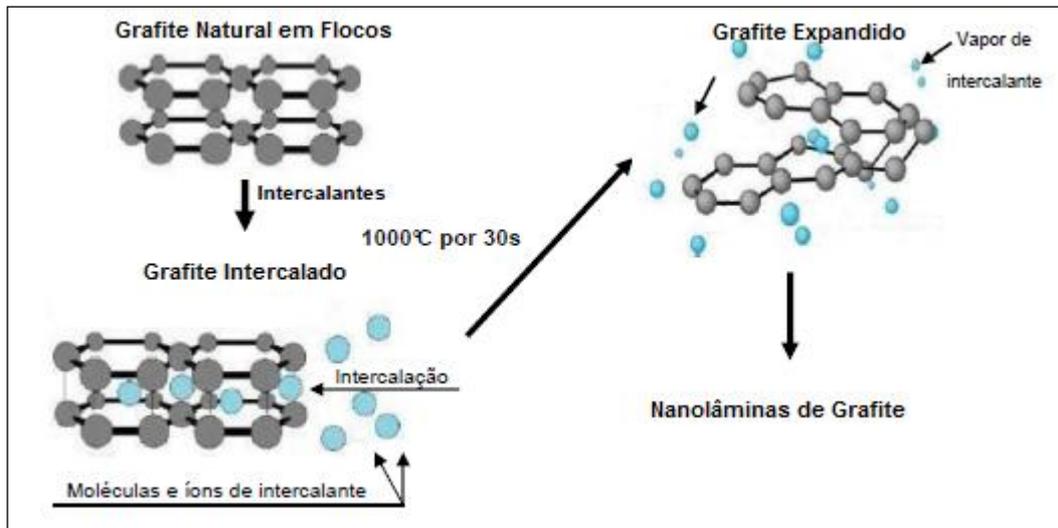


Figura 3.17. Esquema dos tipos de grafite após os tratamentos [53].

a) Grafite Natural:

O grafite natural é o mineral sem nenhuma modificação química ou física, é a forma extraída da mina. Os principais produtores mundiais de grafite natural cristalino são: China, Brasil, Canadá, Madagascar, Rússia, Índia e Sri Lanka, porém, o maior produtor mundial de grafite natural é a China, com cerca de 40% da produção.

O grafite natural pode ainda ser encontrado em mais de uma forma na natureza, a microcristalina conhecida comercialmente como “grafite amorfo”, a forma cristalina conhecida como grafite cristalino tipo “flocos” ou “flake” ou a grafite “lump” que apresenta-se em pedras de alta concentração, sendo esta uma forma mais rara produzida somente no Sri Lanka.

b) Grafite Intercalado:

O grafite intercalado provém do grafite natural, tendo como diferencial a presença de intercalantes entre suas camadas. Estes intercalantes aumentam o espaço interlamelar do grafite. O grafite intercalado pode ser preparado através de algumas técnicas como transporte de fase vapor (metal intercalado é vaporizado para entrar dentre as lamelas), intercalação líquida (grafite submerso em solução líquida ou intercalante), intercalação eletroquímica (usado principalmente para intercalar ácido sulfúrico e nítrico) e cointercalação (um átomo menor é primeiro intercalado – como hidrogênio – para posterior entrada de um átomo maior como sódio, célio ou potássio) [54-56].

A existência das fracas forças entre as lâminas de grafite é que permite a possibilidade de intercalar certos átomos, moléculas ou íons nos espaços interplanares dos agregados de grafite [57]. A cointercalação de monômeros nos GIC (“*graphite intercalated compound*”) seguida de polimerização resultará em compósitos intercalados de polímero/grafite [58, 59].

O GIC é composto de camadas de carbono e camadas intercaladas que se estruturam de uma maneira periódica formando um padrão de empilhamento cujo exemplo está representado na Figura 3.18. Uma peculiaridade do GIC é a sua tendência para formar compostos empilhados que compreendem camadas de carbono intercaladas de forma periódica. O empilhamento pode ser sob forma de fases 1, 2, 3 ou n, dependendo da situação de intercalação. A Figura 3.18 mostra a seção transversal esquemática das fases 1, 2 e 3 de GIC. Cada camada intercalada é separada por um determinado número de camadas de carbono e o número de fase n indica o número de camadas de carbono entre as camadas adjacentes as quais são prensadas.

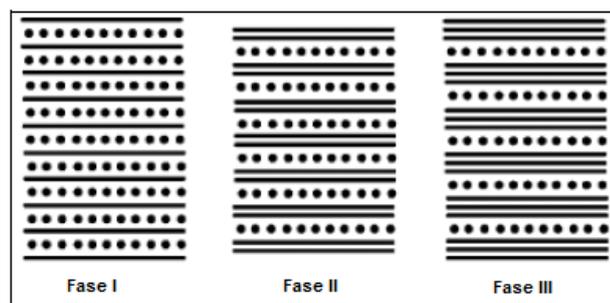
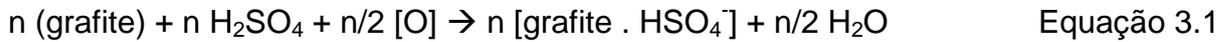


Figura 3.18. Representação esquemática das fases I, II e III em que (-) representa a camada de carbono e (•) representa a camada intercalada [Adaptado de 55].

O grafite intercalado pode ser preparado pela imersão dos flocos de grafite em ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado. A reação que ocorre pode ser representada na Equação 3.1 [55] como segue:



$[\text{O}] = \text{Oxidante}$ $[\text{grafite} \cdot \text{HSO}_4^-] = \text{GIC}$

O material resultante GIC compreende camadas de carbono intercaladas com outras camadas, empilhadas uma em cima das outras. Quando o grafite intercalado é aquecido rapidamente a uma determinada temperatura, a decomposição do agente intercalante (HSO_4^-) resulta na esfoliação do grafite [60].

Durante o processo de preparação do GIC ocorre a formação de grupos polares (grupos funcionais contendo oxigênio) devido à oxidação das ligações duplas entre os átomos das lâminas de grafite, o que pode facilitar as interações químicas e físicas entre o grafite esfoliado e o monômero ou o grafite esfoliado e o polímero [61]. Quando os GIC forem suficientemente aquecidos a uma alta temperatura, os intercalantes vaporizados induzem uma expansão significativa do GIC, na dimensão perpendicular à camada de carbono do GIC, produzindo formas vermiculares. Estas formas vermiculares, produto resultante após a expansão do GIC é conhecido como Grafite Expandido.

c) Grafite Expandido:

O grafite expandido é o mais utilizado na obtenção de compósitos devido ao maior espaçamento entre as lamelas, o que auxilia na dispersão da carga na matriz polimérica. Entre os processos, o mais utilizado é por meio de choque térmico do grafite intercalado a altas temperaturas, onde o grafite expande na direção perpendicular às camadas de grafeno, resultando em um material inchado com baixa densidade e elevada resistência à temperatura [62].

O choque térmico provoca um aumento na dimensão perpendicular às camadas de carbono de cada partícula GIC, que é transformado quase que

instantaneamente em grafite esfoliado e expandido. O floco de grafite original de 20 μm de espessura pode expandir até 2000 – 20000 μm em comprimento. A densidade diminui significativamente, enquanto que sua condutividade elétrica não é muito afetada.

A estrutura do grafite expandido é formada basicamente por lâminas paralelas que colapsaram e deformaram-se desordenadamente, resultando em vários poros de diferentes tamanhos na faixa de 10 nm a 10 μm . A espessura das lâminas de grafeno na superfície do grafite expandido está na faixa de 100 a 400 nm [63].

O grafite intercalado passa por um processo de oxidação quando em contato com ácidos intercalantes, o grafite expandido apresenta em sua estrutura grupos funcionais, como pode ser observado na Figura 3.19. Devido à boa afinidade por compostos orgânicos e polímeros, estes grupos funcionais podem auxiliar na interação dos mesmos nos compósitos, desta maneira alguns monômeros e polímeros podem ser absorvidos para os poros e galerias do grafite expandido, sabendo que o grafeno (que possui somente carbonos em sua estrutura) é inerte, ou seja, dificilmente seria esfoliado e a interação com a matriz seria desfavorável.

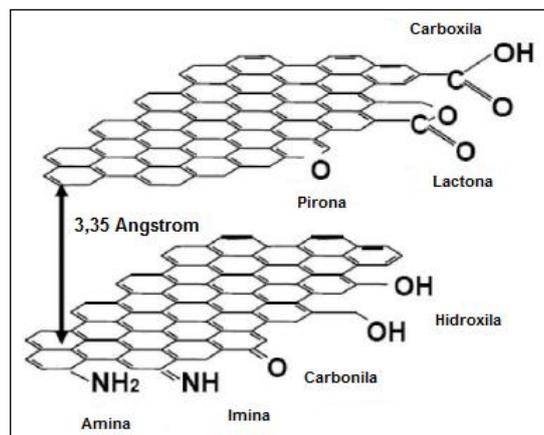


Figura 3.19. Ilustração esquemática da estrutura química do grafite expandido [Adaptado de 64].

d) Nanolâminas de Grafite:

Na literatura encontramos que uma das técnicas para preparar as NLG é aquela que utiliza o processo de ultrassom após a etapa de preparação do grafite expandido. O ultrassom libera vibrações fazendo com que as partículas de grafite diminuam de tamanho, resultando em nanolâminas de grafite [61, 62, 65].

3.4. Carga Híbrida formada por polianilina e grafite

A intercalação de moléculas de PANi em materiais em camadas tem recebido uma grande dose de atenção em função do confinamento de moléculas de PANi ser esperado para resultar em um elevado grau de ordenação e maior mobilidade de portadores de carga [66]. A reação de entre a PANi e o grafite está ilustrada na Figura 3.20 [67].

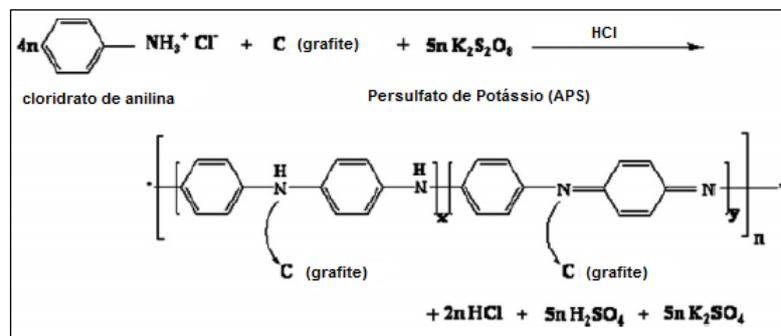


Figura 3.20. Ilustração esquemática da polimerização da anilina na presença de grafite [Adaptado de 67].

O modelo que descreve a condutividade dos polímeros condutores considera que o transporte de carga é principalmente controlado pelos processos de saltos dentro da cadeia e entre as cadeias poliméricas. A conformação e o arranjo das cadeias poliméricas na PANi são aspectos importantes para a mobilidade dos portadores [68]. Um arranjo mais ordenado da cadeia polimérica implica uma redução na barreira dos processos de saltos intra e intercadeias resultando num aumento da mobilidade do portador. A Figura 3.21 ilustra um esquema do transporte

de cargas do grafite proposto na cadeia de PAni. (a) Mecanismo da polimerização da PAni na ausência de grafite e transporte de carga intra e intercadeias. (b) Mecanismo de polimerização da PAni na presença de grafite e transporte de cargas em PAni/grafite [69].

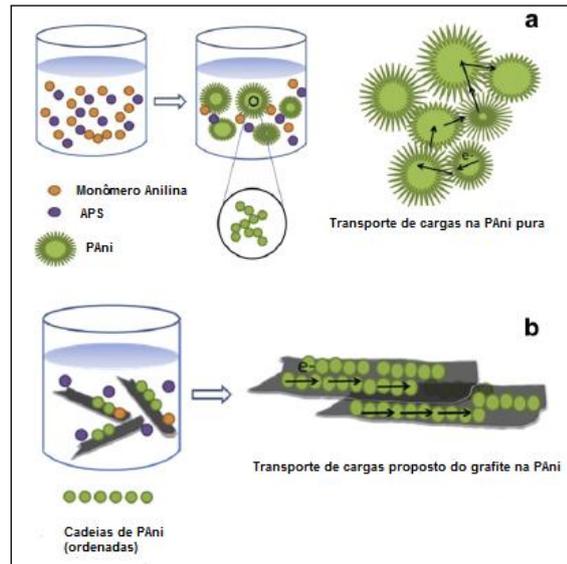


Figura 3.21. Ilustração esquemática. (a) transporte de cargas na PAni pura; (b) transporte de cargas de grafite na PAni [Adaptado de 69].

É bem conhecido que a estrutura gráfrica do fulereno C60 ou nanotubos de carbono pode reagir com aminas aromáticas, como descrito por Sun et al [70]. Devido à semelhança estrutural do grafite e NTC, o grafite deve ser um bom receptor de elétrons enquanto a anilina é uma boa doadora de elétrons. Assim, o grafite e a anilina podem formar um complexo de fraca taxa de transferência. Durante a polimerização, o grafite agindo como um material de suporte pode fornecer um grande número de locais ativos para a nucleação da PAni, induzindo assim o revestimento do grafite pela PAni [71].

Existem relatos na literatura de uma forte interação π - π entre as moléculas de PAni e a superfície dos nanotubos de carbono (NTC) [72, 73] resultando num crescimento mais ordenado da cadeia polimérica da PAni ao longo da superfície do

NTC. Além do mais a presença do monômero anilina facilita a dispersão dos NTCs na solução aquosa.

Chen e colaboradores relataram que o compósito resultante da polimerização da anilina na presença dos NTC apresentou um aumento significativo nos valores da condutividade elétrica quando comparado com os da PANi pura [68]. Esse resultado foi atribuído ao aumento da mobilidade do portador na estrutura ordenada da cadeia de PANi.

Nanolâminas de grafite (NLG) prometem ser uma alternativa de baixo custo e alta qualidade aos NTC e nanofibras de carbono [47, 74] com propriedades elétricas e mecânicas similares. Nanocompósitos de PANi/nanolâminas de grafeno esfoliadas foram preparados por meio da polimerização da anilina na presença das nanolâminas de grafeno e foi observado que a morfologia laminar fornece uma maior área superficial de contato com a PANi do que com os NTC. As nanolâminas exerceram um efeito de *template* para ordenar o crescimento das nanofibras individuais melhor do que o observado para os NTC, aumentando a mobilidade do portador [69,71].

Nos compósitos de PANi/NLG existe interação entre o anel quinoide da estrutura da PANi e a estrutura do grafite e assim NLG pode facilmente promover o transporte de carga entre os domínios da PANi. NLG é visto como uma ponte condutiva entre os domínios da PANi dentro da matriz e isto leva a um aumento da condutividade elétrica do compósito PANi/NLG. O aumento da quantidade de NLG aumenta a condutividade elétrica do compósito devido ao efeito ponte que NLG determinam na matriz de PANi [75, 76].

A combinação do baixo custo de preparação da PANi com a grande disponibilidade do grafite faz com que a carga híbrida PANi/grafite seja um atrativo para a preparação de materiais com propriedades elétricas e termomecânicas melhoradas.

3.5. Polietileno

O polietileno (PE) é uma poliolefina produzida por polimerização da olefina etileno. É um polímero parcialmente cristalino ou semicristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, as lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal. É encontrado como um polímero semicristalino, ou seja, apresenta uma combinação de zonas amorfas, onde as cadeias macromoleculares são desordenadas e zonas cristalinas, onde as cadeias poliméricas são organizadas, conforme mostra a Figura 3.22.

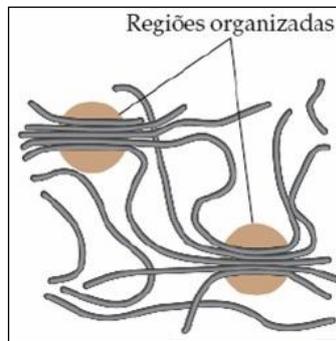


Figura 3.22. Morfologia de um polímero semicristalino [77].

O polietileno é, provavelmente, o polímero de maior utilização e o mais encontrado na vida diária. Está presente em sacolas e sacos plásticos, em frascos de alimentos e produtos de higiene. É um material tão versátil, mas com uma estrutura muito simples, talvez a mais simples de todos os polímeros comerciais [78].

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização do etileno, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)

- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

O polietileno e seus diferentes tipos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. A diversidade de polietilenos, em grande parte, se deve à utilização de diferentes sistemas catalíticos. Assim, o principal interesse dos pesquisadores da área de poliolefinas, nos últimos anos, tem sido o desenvolvimento de novos catalisadores que apresentem atividades superiores aos catalisadores Ziegler-Natta convencionais, os quais estão disponíveis comercialmente desde 1960 [79].

3.6. Catalisadores

A partir da década de 1980, catalisadores de coordenação metallocênicos foram desenvolvidos para reações de polimerização [80]. Assim, levou ao surgimento de sistemas metalloceno e metilaluminoxano (MAO), não só devido a alta eficiência desses sistemas, mas principalmente pela sua versatilidade e capacidade de produção de polímeros com propriedades não antes obtidas.

Catalisadores de coordenação metallocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII da Tabela Periódica, em geral zircônio, titânio ou háfnio, ligados a pelo menos um anel aromático tal como ciclopentadienila (Cp), como pode ser observado na Figura 3.23, indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações do tipo π , formadas por um elétron do metal de transição e um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel [81]. Os metallocenos são considerados o mais importante desenvolvimento em tecnologia de catalisadores desde a descoberta dos sistemas Ziegler-Natta. A principal razão para a intensa atividade nessa área é que, comparada à tecnologia Ziegler-Natta convencional, os metallocenos oferecem algumas vantagens significativas de processo: são mais econômicos e mais

eficientes, ou seja, são mais ativos e mais específicos, produzindo assim polímeros com propriedades especiais.

A superioridade dos catalisadores à base de metallocenos está associada à sua capacidade de atuar no controle de microestrutura do polímero obtido, em especial com relação à distribuição de massa molecular, ao tamanho das ramificações e à incorporação do monômero para produção de polímeros.

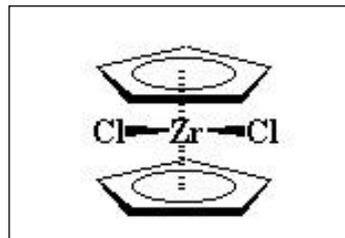


Figura 3.23. Catalisador metalocênico utilizado neste trabalho, zirconoceno, a ciclopentadienila [81].

Apesar dos catalisadores metalocênicos apresentarem muitas vantagens, as espécies catalíticas catiônicas devem ser geradas e estabilizadas pela adição de um cocatalisador, ou seja, esses sistemas são ativos apenas em presença de um cocatalisador, sendo o mais utilizado, o metilaluminoxano (MAO) [79].

Os cocatalisadores têm como função gerar espécies ativas em catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos. São baseados nos elementos boro e alumínio do Grupo 13 da Tabela Periódica, ligados a átomos de cloro ou grupos orgânicos R. Nas reações de polimerização, são utilizados vários tipos de cocatalisadores, como: o alquilalumínio, compostos de boro e metilaluminoxano (MAO), sendo este último o mais usado, pois garante a alta atividade para os catalisadores metalocênicos. O sistema metalocênico se torna cataliticamente ativo apenas quando a concentração de MAO atinge razões Al/Zr superiores a cerca de 200 e aumenta acentuadamente com o aumento da quantidade de MAO no meio reacional.

3.7. Compósitos Poliméricos

O compósito é qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades [82]. Geralmente, uma fase matriz é contínua e envolve completamente a outra fase dispersa, a carga. Smith [65] comenta não existir uma mesma definição que seja aceita por todos os pesquisadores, e define compósito como sendo um material formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência são insolúveis uns nos outros. Portanto, pode-se dizer que os compósitos são materiais com propriedades superiores, ou melhores, em alguns aspectos, do que as propriedades constituintes. As propriedades dos compósitos são, portanto, funções das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas, e da geometria da fase dispersa, estendendo-se por geometria da fase dispersa, o formato, o tamanho, a distribuição e a orientação de suas partículas. Os materiais componentes de um material compósito podem ser classificados em dois tipos: matriz e fase dispersa (ou reforço). A matriz é o que confere a estrutura ao compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais reforços, mantendo-os em suas posições relativas. Os materiais reforços são os que realçam propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do compósito como um todo [83].

3.8. Compósitos de Polietileno/Polianilina

Diferentes metodologias para preparação de compósitos contendo PAni como carga condutora têm sido reportadas na literatura [65], entre elas encontra-se a preparação por polimerização *in situ* e via mistura por fusão (*melt-mixing*).

Na mistura por fusão, a PAni e a matriz polimérica são misturadas na temperatura acima do ponto de fusão do polímero. Este método tem a vantagem de ser um método mais fácil e também é amplamente utilizado na indústria de polímeros [84]. A obtenção de compósitos de polímeros condutores por mistura por

fusão é o método mais simples. Mas, devido à ausência de interação interfacial específica, as propriedades mecânicas são muitas vezes reduzidas. A formação de compósitos poliméricos por mistura em fusão é simples, uma vez que a carga é misturada com o polímero em pó ou granulado seco em um misturador de alta velocidade, e esta pré-mistura é então processada no estado fundido sob condições específicas através de moinhos de dois rolos ou parafusos misturadores, por exemplo [85].

Na polimerização *in situ* existem três possibilidades de síntese: a) preparação da PANi e da matriz polimérica simultaneamente em um mesmo meio reacional; b) dispersão da matriz polimérica num solvente apropriado e consequente polimerização da anilina neste meio; c) dispersão da PANi num solvente apropriado e polimerização da matriz polimérica neste meio. A polimerização *in situ* tem a vantagem de conservar a razão de aspecto da carga, dispersá-la uniformemente na matriz polimérica e melhorar a interação (ligação química ou adsorção física) entre eles [13].

A técnica do *masterbatch* consiste em uma pré-mistura da carga com a matriz polimérica. Nesta pré-mistura tem-se grande quantidade de carga dispersa em pequena quantidade de matriz polimérica.

Outra técnica que atualmente tem sido bastante utilizada é *Polymerization-Filling Technique* PFT, porém não há relatos da utilização desta técnica na presença de PE/PANi. O objetivo é envolver a carga condutiva com uma fina camada de PE por meio do crescimento da cadeia na superfície da carga [86]. A diferença desta abordagem em relação à técnica do *masterbatch* é que o sistema catalítico está suportado na superfície da carga e não livre em solução de tolueno durante o processo de polimerização do etileno. Assim, o controle da quantidade de PE ao redor da condutiva é maior. A técnica do PFT foi desenvolvida principalmente para a polimerização de matrizes de poliolefinas e é muito mais eficiente em dispersar de forma homogênea a carga utilizada [85]. Este método conduz aos chamados compósitos homogêneos, isto é, com carga homogeneamente distribuída, como resultado da desaglomeração das partículas da carga, quando tratadas pelos constituintes do sistema catalítico da polimerização. Esta desaglomeração das

cargas leva a uma melhora considerável em relação à adesão interfacial da carga. Uma vez que as cadeias do polímero crescem a partir da superfície da carga (incluindo os poros abertos na superfície) fazendo com que este contato seja reforçado pela propensão das cadeias poliolefínicas a precipitar a partir do meio da polimerização à medida que crescem [87].

3.9. Compósitos de Polietileno/Polianilina/Grafite

A preparação de novos materiais poliméricos flexíveis, leves e de fácil processabilidade tem sido considerada importante do ponto de vista comercial e tecnológico, porque apresenta potencial aplicação em sensores, revestimento anticorrosão, dispositivo para blindagem eletromagnética, absorção de microondas, antiestática, etc. A incorporação de carga condutiva baseado na PANi e em grafite é uma excelente alternativa para a preparação desses materiais.

Embora na literatura existam relatos da preparação de compósitos com PANi/poliolefinas e grafite/poliolefinas, não tem sido explorado o uso de nanofibras de PANi e nem a utilização de carga híbrida constituída de nanofibras de PANi e grafite em matrizes isolantes, como o polietileno e o polipropileno.

3.10. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial

Os métodos eletroquímicos de voltametria têm se destacado nos últimos tempos devido à possibilidade de se conferir um alto grau de seletividade às medidas por meio da utilização de sensores especialmente desenvolvidos [88]. Este tipo de dispositivo pode ser utilizado diretamente no produto a ser analisado, eliminando-se etapas de elevado custo e demoradas de tratamento de amostra. Além disso, os métodos eletroquímicos podem ser classificados como tendo baixo custo, curto tempo de análise, e alta sensibilidade, quando comparado a outros métodos analíticos. Dos métodos eletroquímicos disponíveis, a voltametria, nas suas diversas formas, é talvez a técnica mais versátil e efetiva para estudar sistemas de oxidação/redução, além de ser bastante útil em eletroanálise [89].

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroquímicos nos quais as informações sobre o analito são obtidas por meio de medidas de correntes em função do potencial aplicado e em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho [90]. As espécies químicas analisadas são colocadas em uma cela eletroquímica, a qual é constituída por no mínimo dois eletrodos: o microeletrodo – eletrodo de trabalho: comumente feito de material inerte, como ouro, platina, carbono ou mercúrio [91] – e o eletrodo de referência que apresenta uma grande área superficial. A cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i). O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxiredução pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica [92]. As referidas informações são indicadas em curvas, as quais são denominadas voltamogramas, de corrente em função do potencial aplicado sobre o eletrodo. Nos voltamogramas podem ser observadas ondas ou sinais anódicos, aqueles associados a oxidações das espécies eletroativas, e/ou catódicos, aqueles associados a reduções das espécies eletroativas.

A voltametria cíclica e de pulso diferencial têm sido utilizadas a fim de investigar a reatividade de complexos alcóxidos bidentados de Zr- e Ti na presença de metilaluminoxano e etileno [93, 94]. As espécies catalíticas que resultam da interação entre $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ ou $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ com MAO ou trimetil-alumínio (TMA) também foram investigadas por voltametria cíclica [95]. Além disso, uma série de metallocenos com diferentes esferas de coordenação (Cp, MeCp, *n*-BuCp, *i*-BuCp, Ind, IndH₄), pontes (Et, Me₂Si) e centros metálicos (Zr, Ti, Hf) foi analisada comparativamente por voltametria e a correlação entre as características eletroquímicas e atividade catálise foram avaliadas [96-98]. Portanto, a compreensão da interação entre o sistema catalítico $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ e PANi pode ser fundamentada fazendo o uso da voltametria de pulso diferencial.

3.11. Metodologias para avaliação das propriedades elétricas das cargas e dos compósitos poliméricos

Um dos parâmetros físicos de grande importância, utilizado na caracterização elétrica de materiais é a resistividade elétrica dc (ρ), que é uma característica ou propriedade física de cada material ou elemento específico. Existem vários métodos experimentais descritos na literatura que podem ser usados para o cálculo e a determinação da resistividade elétrica dc (*direct current*, corrente contínua) ou ac (*alternating current*, corrente alternada) em sólidos. A diferença entre a resistividade dc e a ac está simplesmente no tipo de excitação usada para sua determinação. No caso da resistividade dc , a amostra é excitada por um campo elétrico dc e no caso da resistividade ac , a amostra é excitada por um campo elétrico ac [99].

3.11.1. Método duas pontas (ou de dois terminais)

O método de duas pontas consiste em aplicar um campo elétrico entre dois eletrodos metálicos em contato com as duas superfícies das amostras (capacitor de placas paralelas), e medir a corrente elétrica que circula no circuito externo. Na Figura 3.24 tem-se o esquema do circuito utilizado no método descrito.

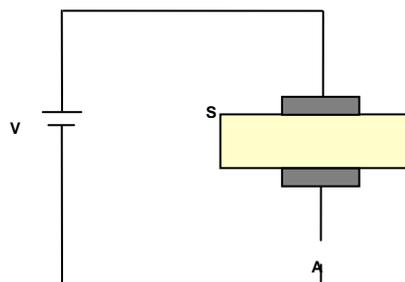


Figura 3.24 - Esquema de medida do método de duas pontas. V é a fonte de tensão, A é o amperímetro e S a amostra.

Para dielétricos, quando se aplica um campo elétrico, a corrente no instante inicial, atinge um valor alto que decai com o tempo até um valor de V/R , onde R é a

resistência da amostra, conforme Figura 3.25. Essa variação da corrente é atribuída aos processos de relaxação dielétrica superposto à corrente de condução ôhmica.

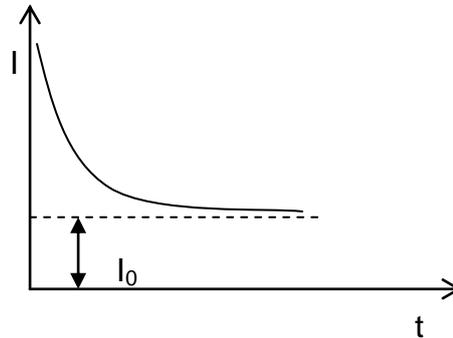


Figura 3.25: Variação da corrente em função do tempo. I_0 é a corrente ôhmica de condução.

A partir da corrente ôhmica, a condutividade pode ser determinada usando a seguinte expressão:

$$\sigma = J_c / E \quad \text{Equação 3.2}$$

onde J_c é a densidade de corrente, σ a condutividade e E o campo elétrico aplicado. Se a espessura da amostra for L e a diferença de potencial V , o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E = V / L \quad \text{Equação 3.3}$$

Supondo que A seja a área do eletrodo, a densidade de corrente também pode ser escrita como:

$$J_c = I_0 / A \quad \text{Equação 3.4}$$

Substituindo as equações (3.4) e (3.3) em (3.2), tem-se:

$$\sigma = \frac{I}{A} \cdot \frac{L}{V} \quad \text{Equação 3.5}$$

que é a equação usada para determinar a condutividade elétrica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 4.1 apresenta as características dos solventes e reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados neste trabalho.

Produto	Fórmula	Procedência	Grau de Pureza	Método de Purificação
Argônio	-	White Martins	Grau analítico	Utilizado como recebido
Acetona	CH ₃ COOH ₃	Merck	P.A.	Utilizado como recebido
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	P.A.	Utilizado como recebido
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	Synth	P.A.	Destilação simples
Benzofenona	C ₁₃ H ₁₀ O	Aldrich	-	Utilizado como recebido
Dicloro bis(ciclopentadienil) zircônio IV	Cp ₂ ZrCl ₂	Sigma-Aldrich	-	Utilizado como recebido
Eteno	C ₂ H ₄	White Martins	Grau polímero	Utilizado como recebido
Grafite	-	Sigma-Aldrich	-	Utilizado como recebido
Metilaluminoxano	-	Witco	-	Utilizado como recebido
Persulfato de Amônio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Vetec	P.A.	Utilizado como recebido
Polietileno SHC7260	(C ₂ H ₄) _n	Braskem	-	Utilizado como recebido
Sódio Metálico	Na	-	-	Utilizado como recebido
Tolueno	C ₇ H ₉	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio metálico e benzofenona

A fim de obtermos o solvente tolueno completamente seco e livre de impurezas, ele foi seco através de refluxo e destilado sob atmosfera inerte de argônio. Foram utilizados balão de três bocas, borbulhador com vaselina, condensador de refluxo de tipo bolas, manta de aquecimento, sódio metálico para

eliminar a umidade e benzofenona como indicador de secagem. A indicação de solvente seco é dada pela mudança de coloração, passando de verde para azul, indicando que a solução está pronta para ser utilizada.

4.1. Preparação das nanofibras de polianilina

A síntese das nanofibras de PAni baseia-se no método da mistura rápida, seguindo a metodologia proposta por Huang & Kaner [38]. Anilina previamente destilada foi utilizada, ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} foi utilizado como agente dopante, persulfato de amônio foi utilizado como agente oxidante e uma temperatura de reação de $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Numa típica síntese, são preparadas duas soluções, uma contendo $0,6 \text{ mL}$ ($6,32 \text{ mmols}$) de anilina previamente destilada e outra solução contendo $0,38 \text{ g}$ (192 mmols) de persulfato de amônio e 20 mL de $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Estas soluções são rapidamente vertidas para outro recipiente, agitação por aproximadamente 20 segundos para dar início à reação. Após um curto período de tempo entre 30 segundos e alguns minutos, aparece a polianilina verde preenchendo toda a solução final. Como produto final da reação, a solução que contém a anilina torna-se de coloração escura, quando esta mudança de coloração é cessada, indica o final da reação. Após as duas horas de repouso a reação é completada. Posteriormente o produto verde escuro é filtrado em funil de Büchner, lavado com água destilada e acetona e seco durante 48 horas em dessecador. Na fase inicial do processo de polimerização, quando a solução da reação torna-se azul, a amostra contém quase que exclusivamente nanofibras dispersas. A chave para a obtenção de nanofibras puras é evitar o crescimento excessivo subsequente de nanofibras de PAni pré-formadas. A Figura 4.1 ilustra o processo de síntese das nanofibras de PAni.

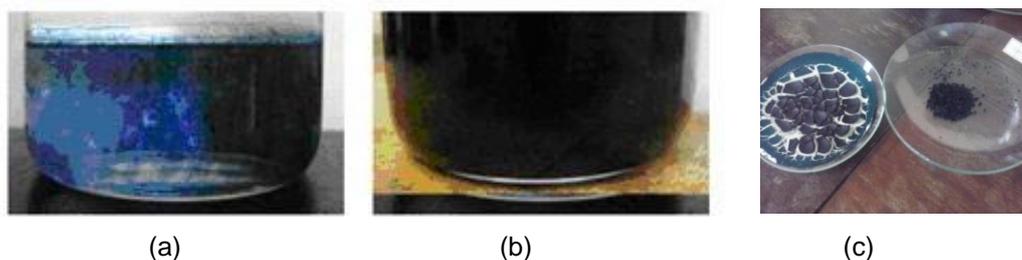


Figura 4.1. Processo de síntese de nanofibras de polianilina através do método da mistura rápida. (a) Início da reação de polimerização da anilina; (b) Após as 2 horas de repouso. (c) Produto verde obtido – Nanofibras de PAni. Imagens obtidas pelo autor.

4.1.1. Lavagem e Tratamento Térmico das nanofibras de polianilina

Sistemas catalíticos baseados em metalocenos e metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador são sensíveis aos contaminantes, e para evitar a desativação, a água e o excesso de HCl, utilizado na preparação das nanofibras de PAni, devem ser removidos. Portanto, foi realizada lavagem e tratamento térmico das nanofibras de PAni.

Nanofibras de PAni, foram lavadas repetidas vezes utilizando-se água destilada e acetona até atingirem pH 4,0. Em seguida, as nanofibras de polianilina foram secas em estufa a vácuo na temperatura de 80 °C por aproximadamente 30 horas consecutivas. Após este tratamento, as nanofibras foram deixadas em estufa a vácuo na temperatura de 60 °C até o dia da sua utilização nas reações de polimerização.

4.2. Preparação das nanolâminas de grafite

A intercalação de ácidos oxidantes entre as camadas de grafeno foi realizada baseada na metodologia de Chen [100]. Em um erlenmeyer de 125 mL colocou-se 2,0 g de grafite em flocos, o qual foi adicionado ácido sulfúrico (24 mL de H_2SO_4) e ácido nítrico (6 mL de HNO_3) concentrados, sendo utilizado uma proporção de 4:1 v/v respectivamente, à temperatura ambiente. A mistura foi colocada sob agitação

magnética, por um período de 24 horas. Após a agitação, a mistura contendo grafite e os ácidos (sulfúrico e nítrico), foi filtrada. Em seguida, o grafite intercalado foi lavado com água deionizada em funil de Büchner até atingir pH neutro. O grafite tratado com ácidos (grafite intercalado) foi seco em estufa a 100 °C por um período de 3 horas, para remover o excesso de água [62].

A etapa de expansão do grafite intercalado tem como objetivo a separação das camadas de grafeno do grafite, através do processo de evaporação dos ácidos oxidantes provenientes da etapa da interação do grafite. Em um forno pré-aquecido (Forno Jung, nº 1583, Ano 1992, Modelo 3012) à temperatura de aproximadamente 1000 °C, foi colocado um cadinho de quartzo contendo uma pequena quantidade de grafite intercalado por um período de 30 segundos, obtendo-se partículas de grafite esfoliado em dimensões micrométricas.

Para a síntese das nanolâminas de grafite ocorre a diminuição da dimensão das partículas de grafite, por meio da quebra das ligações presentes entre as lâminas de grafite. Em um erlenmeyer de 125 mL foi adicionado aproximadamente 0,50 g de grafite expandido juntamente com solução alcoólica 70% (álcool etílico + água deionizada), sendo que a amostra ficou submersa pela solução. Esta mistura foi colocada em um ultrassom Unique Ultracleaner (40 kHz) durante 8 horas. A dispersão resultante foi filtrada em funil sinterizado (G4), e o sólido resultante foi colocado em estufa a 120 °C durante 4 horas [49, 62].

Antes da realização das reações de polimerização *in situ*, as nanolâminas de grafite foram impregnadas com o cocatalisador MAO, para evitar que o metaloceno seja desativado pelos grupos funcionais na superfície das cargas, que poderiam permanecer a partir da oxidação do grafite durante o processo da intercalação

4.3. Preparação da Carga Híbrida

Foram preparadas carga híbrida com 20% (m/m) e 80% (m/m) de NLG em relação a massa de anilina. A carga híbrida foi obtida através da polimerização da anilina na presença de nanolâminas de grafite por meio de metodologia descritas nas referências [69, 71], porém adaptada para a formação de PAni com morfologia

de nanofibras. Uma solução aquosa de 20 mL de HCl 1 mol.L⁻¹, 0,6 mL de anilina previamente destilada e nanolâminas de grafite (0,01224 g no caso de 20% de NLG e 0,4896 g para 80% de NLG) foi deixada em banho de ultrassom durante aproximadamente 4 horas. 0,38g de persulfato de amônio (APS) foi adicionado à dispersão, deixada em banho de ultrassom durante 2 horas e, após filtração em Funil de Büchner, o sólido resultante foi lavado com solução de água destilada e acetona. A Figura 4.2 ilustra um esquema representativo da reação de polimerização da anilina na presença de grafite [69].

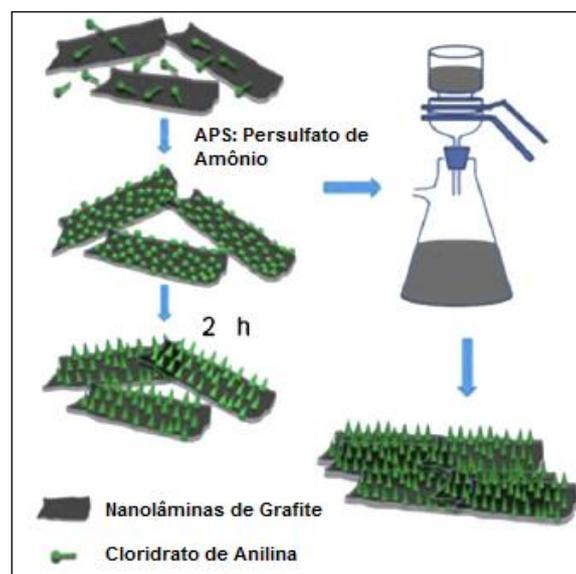


Figura 4.2. Representação esquemática da polimerização da anilina na presença de grafite [Adaptado de 69].

4.4. Preparação dos compósitos através da polimerização *in situ*

Os compósitos de polietileno na presença de diferentes concentrações de carga (PAni, NLG e PAni/NLG) foram obtidos por meio de polimerização *in situ*. As reações de polimerização *in situ* foram realizadas no Laboratório de Catálise Ziegler-Natta do Instituto de Química da UFRGS e no Laboratory of Polymeric and Composites Materials (LPCM), University of Mons UMONS.

No Laboratório de Catálise Ziegler-Natta do Instituto de Química da UFRGS utilizou-se um reator PARR com capacidade de 100 mL (Inox, Marca PARR 4843)

mostrado na Figura 4.3, com agitação mecânica e um sistema de aquecimento utilizando o argônio como gás inerte. Reações realizadas no Laboratório k-106 do Instituto de Química da UFRGS.



Figura 4.3. Reator PARR utilizado na síntese dos compósitos através da polimerização *in situ*.

Durante o processo de polimerização, as soluções e os solventes são executados, seguindo a técnica padrão do Schlenk, isto é, técnicas de síntese em atmosfera inerte. As vidrarias são lavadas com acetona, secas em estufa e submetidas a várias sequências de vácuo e fluxo de gás argônio para ficar em atmosfera inerte.

Antes de cada reação de polimerização, o reator é aquecido até a temperatura de 110 °C sob vácuo, para eliminação de umidade, pois o contato de umidade com o cocatalisador de metilaluminoxano pode ocasionar sérios danos ao sistema de polimerização. Após o aquecimento, o reator é purgado com gás argônio.

Utilizando-se seringas e agulhas previamente purgadas com gás argônio, são adicionados ao reator o solvente tolueno, o cocatalisador MAO em uma razão molar Al/Zr de 1000, o catalisador Cp_2ZrCl_2 em quantidade de 2×10^{-6} mol previamente dissolvido em tolueno e a carga tratada com 30% (p/p) de MAO e tolueno, exatamente nesta ordem. Após, acrescenta-se ao reator o gás eteno com pressão de 2,8 bar, velocidade de rotação de 200 rpm, temperatura de 60 °C e tempo reacional de 30 minutos [101]. O esquema das reações de polimerização *in situ* utilizadas para preparação dos compósitos pode ser observado na Figura 4.4.

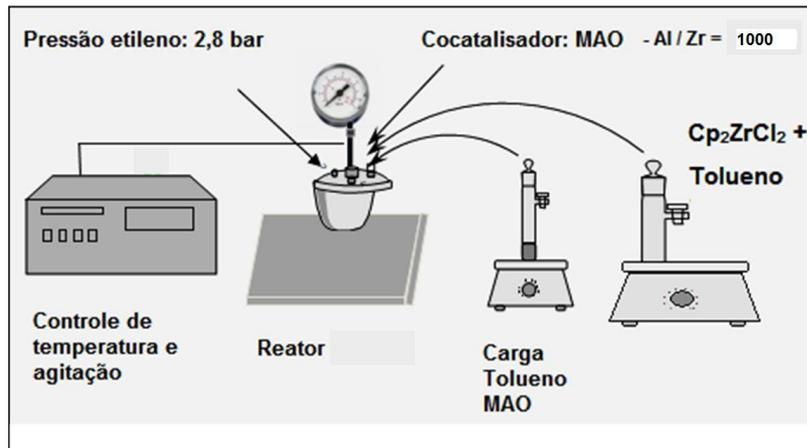


Figura 4.4. Esquema da reação de polimerização *in situ* de polietileno e nanofibras de polianilina.

A fim de melhorar a dispersão das cargas no solvente, as cargas foram dispersas em tolueno com auxílio de banho de ultrassom Unique Ultracleaner 1600A (40 kHz). Após, as cargas foram previamente tratadas com o cocatalisador MAO, isto é, foram colocadas em contato com o MAO utilizando-se agitação mecânica, temperatura ambiente e sob atmosfera inerte de nitrogênio durante 60 minutos.

No *Laboratory of Polymeric and Composites Materials (LPCM), University of Mons UMONS* foram sintetizados compósitos poliméricos e masterbatches de polietileno na presença de diferentes quantidades de nanofibras de polianilina em um reator de vidro, conforme pode ser observado na Figura 4.5, munido de sistema de agitação mecânica, sistema de aquecimento e gás nitrogênio como atmosfera inerte. Tolueno foi utilizado como solvente, metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador (razão molar Al/Zr de 1200) e $5,0 \times 10^{-3}$ mol de zirconoceno (Cp₂ZrCl₂) como catalisador. A fim de melhorar a dispersão das nanofibras no solvente, as nanofibras foram dispersas em tolueno com auxílio de banho de ultrassom (47 KHz, 90 W). Foram utilizados diferentes tempos de ultrassom, variando-se de 20 a 180 minutos. As nanofibras de polianilina foram previamente tratadas com o cocatalisador MAO, utilizando-se agitação mecânica, temperatura ambiente e sob atmosfera inerte de nitrogênio. Foram utilizados diferentes tempos de tratamento com MAO, variando-se de 30 a 120 minutos. As reações foram feitas com temperatura de 50 °C e pressão de eteno variando entre 1,8 e 2,8 bar.



Figura 4.5. Reator de vidro utilizado nas reações de polimerização na Universidade de Mons, UMONS – Bélgica.

4.5. Preparação dos compósitos através da mistura por fusão

Os objetivos nesta etapa do trabalho foram a preparação de compósitos poliméricos através da adição direta de PANi no PE comercial e fundido em câmara de mistura Brabander e Thermo Haake MiniLab. Também foi adicionada carga condutiva na forma de masterbatch.

Os compósitos de polietileno comercial (Polietileno SHC7260 de Alta Densidade, Braskem) na presença das cargas condutivas foram obtidos nas proporções 0; 2,0; 5,0 e 10,0% em massa na matriz de PE utilizando-se a câmara de mistura *Thermo Haake Minilab*, isto é, com extrusão mecânica de dois rolamentos durante 5 minutos a temperatura de 180 °C.

Nanofibras de polianilina foram misturadas com *pellets* de polietileno comercial utilizando câmara de fusão, Brabander, EHT model 50, de acordo com os seguintes procedimentos: 3 minutos de pré-mistura com 30 rpm de velocidade de rotação, seguido de mistura com 60 rpm por 2 minutos, 180 °C. Diferentes quantidades de nanofibras (2, 5 e 10% em peso) foram adicionadas. Nanofibras de polianilina foram misturadas com *pellets* de polietileno comercial utilizando câmara de fusão, Thermo Haake MiniLab, de acordo com os seguintes procedimentos: 3 minutos de pré-mistura com 30 rpm de velocidade de rotação, seguido de mistura

com 60 rpm por 5 minutos, 180 °C. Diferentes quantidades de nanofibras (2, 5 e 10%) foram adicionadas.

4.6. Preparação dos compósitos através de *Polymerization-Filling Technique* (PFT)

Nesta metodologia o objetivo é envolver a carga condutiva com uma fina camada de PE por meio do crescimento da cadeia na superfície da carga promovendo um maior controle da quantidade de PE ao redor da carga condutiva.

Compósitos foram produzidos por meio do PFT. As reações de PFT foram realizadas no Laboratório de Catálise Ziegler-Natta do Instituto de Química da Ufrgs.

O PFT consiste na ancoragem do MAO, o cocatalisador comumente utilizado na polimerização de olefinas à base de metaloceno, sobre a superfície da carga. A Figura 4.6 ilustra um esquema da técnica de PFT. Primeiramente (i) é realizada reação da carga e o MAO em tolueno a 60 °C, sob agitação, durante 2 horas. Em seguida (ii), evaporação do solvente a 100 °C durante 2 horas. Sob estas condições a maior parte de MAO é imobilizada sobre a carga e não pode ser removida mesmo com lavagens de tolueno a quente. O catalisador metalocênico é, então, adicionado à superfície ativada da carga em suspensão em tolueno (iii). Após a reação com o MAO ancorado, espécies metiladas catiônicas de zirconoceno, $Cp_2^*ZrMe^+$, permanecem imobilizadas sobre a superfície da carga por interações eletrostáticas com formações simultâneas de contraíons de MAO ancorados na superfície da carga. Após a adição de etileno no reator, o PE é exclusivamente formado sobre a superfície da carga e com o aumento da massa molecular, precipita na carga (iv) para revesti-las e finalmente ocorre a separação das cargas (v) [102].

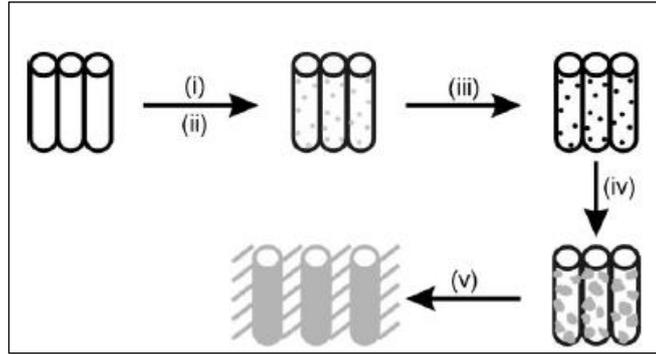


Figura 4.6. Esquema da técnica de PFT [102].

As reações de PFT foram realizadas em reator PARR com capacidade de 100 mL (Inox, Marca PARR 4843), mostrado na Figura 4.3. Foram utilizados cocatalisador MAO em uma razão molar Al/Zr de 1000, catalisador Cp_2ZrCl_2 em quantidade de 2×10^{-6} mol, pressão de eteno de 2,8 bar e tempo de reação de 10 minutos.

4.7. Preparação de *Masterbatch*

A preparação de masterbatch tem como objetivo fazer uma pré-mistura da carga polar com a matriz polimérica apolar, a fim e facilitar a dispersão da carga na matriz durante a preparação dos compósitos em câmara de fusão.

A metodologia utilizada para a preparação dos masterbatches foi a da polimerização *in situ*. O etileno foi polimerizado na presença de uma grande quantidade de carga (> 30% p/p). As reações de PFT foram realizadas no Laboratório de Catálise Ziegler-Natta do Instituto de Química da UFRGS.

As reações foram realizadas em reator PARR com capacidade de 100 mL (Inox, Marca PARR 4843), mostrado na Figura 4.3. Foram adicionados ao reator 3,0 g de carga condutiva. Foram utilizados cocatalisador MAO em uma razão molar Al/Zr de 1000, catalisador Cp_2ZrCl_2 em quantidade de 2×10^{-6} mol, pressão de eteno de 2,8 bar e tempo de reação de 4 minutos.

4.8. Técnicas de Caracterização

As técnicas utilizadas na caracterização dos compósitos poliméricos obtidos neste trabalho, assim como equipamentos e condições utilizadas nas análises encontram-se a seguir.

4.8.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das nanofibras de PANi e dos compósitos sintetizados em função de temperatura preestabelecida foi avaliada utilizando-se um equipamento TGA Q5000 de marca TA Instruments na UMONS, e também foi utilizado equipamento TGA SDT Q600 de marca TA Instruments na UFRGS. Os experimentos foram realizados com atmosfera inerte de nitrogênio, com temperaturas de 20 a 600 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Na discussão dos resultados serão assinalados os resultados referentes de cada equipamento.

4.8.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O efeito das cargas na propriedade térmica do compósito foi analisado através da técnica de DSC. A temperatura de fusão e a cristalinidade dos compósitos e das nanofibras de polianilina foram medidas em um calorímetro diferencial de varredura DSC Q2000 de marca *TA Instruments* na UMONS. Também foi utilizado o equipamento DSC Q20 de marca *TA Instruments* na UFRGS. Os experimentos foram realizados com atmosfera inerte de nitrogênio, com temperaturas variando entre 20 e 200 °C na análise dos compósitos e, entre 20 e 400 °C na análise das nanofibras de polianilina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes, mas apenas os resultados do segundo aquecimento foram considerados. A cristalinidade dos polímeros foi obtida a partir da Equação 4.1, descartando-se a massa de PANi.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100$$

Equação 4.1

em que X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão da amostra (área da curva endométrica) e ΔH_f° é o calor de fusão do polietileno completamente cristalino (273 J/g) [77]. Na discussão dos resultados serão assinalados os resultados referentes de cada equipamento.

4.8.3. Ensaio de Tração

Os testes de tração de corpo de prova moldados na forma de gravata foram feitos em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC DL, com velocidade de separação das garras de 5 mm/min, e célula de carga de 5 KN, de acordo com a norma ASTM D 638-02.

4.8.4. Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível (UV-Vis)

É uma técnica de caracterização espectroscópica que consiste na análise de estados de eletrônicos em moléculas ou substâncias. Essa região do espectro eletromagnético pode fornecer informações a respeito de sistemas π conjugados, especialmente em sistemas aromáticos.

Para a PANi – um sistema poli-aromático – esta técnica de caracterização tem sido bastante útil porque este polímero apresenta bandas de absorção bem características nesta região do espectro eletromagnético. O espectro de absorção da PANi sofre uma significativa mudança na região do UV-Visível, dependendo do estado de oxidação ou de dopagem, de modo que estes estados podem ser facilmente identificados por um conjunto de bandas características de cada estado com esta técnica [103-105].

Os espectros de UV-Vis foram analisados preparando-se soluções das nanofibras de PANi tratadas e não tratadas. Foram pesados 0,01 g de cada amostra e adicionados a 50 mL de água deionizada, de acordo com o método proposto por

Xing et al. [106]. As nanofibras de PANi dispersas em 50 mL de água deionizada foram colocadas em ultrassom por 20 minutos para total dispersão das nanofibras na solução. Da solução preparada foi retirada uma alíquota de 5 mL e completado com água deionizada a 50 mL. Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro HP Hewlett Packard 8453. Foi realizada uma varredura na amostra nos comprimentos de onda de 250 a 1000 nm.

4.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compósitos, bem como a morfologia das nanofibras de polianilina e das nanolâminas de grafite, foi analisada através de MEV. Os equipamentos utilizados foram Microscópio Eletrônico de Varredura marca Philips, modelo XL30 operando a 20 kV do Centro de Microscopia e Microanálise (CEMM) da PUCRS. Microscópio Eletrônico de Varredura marca Hitachi, modelo SU8020 operando a 1,5 kV da Materia Nova, UMONS. Para as análises de morfologia as amostras foram fixadas com fita de carbono dupla face em *stubs* de alumínio e metalizadas com ouro ambas as faces durante aproximadamente 200 segundos através da técnica de *sputter* de baixo vácuo. A evaporadora utilizada foi BAI-TEC modelo 005.

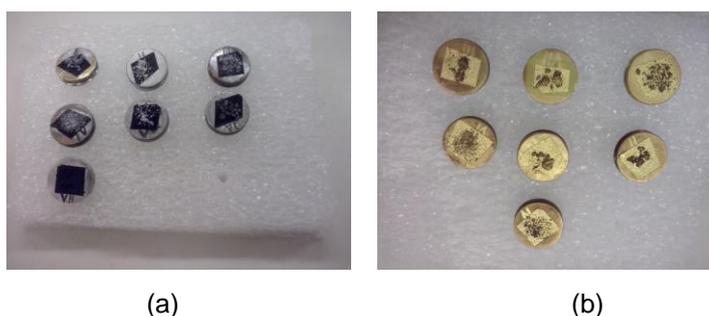


Figura 4.7. Metalização das amostras. (a) Antes da metalização; b) Após a metalização.

4.8.6. Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial

As medidas eletroquímicas, voltametria cíclica e de pulso diferencial e eletrólise foram realizadas utilizando-se um potenciostato EG e G, modelo 273A da Princeton Applied Research. Para a realização dessas medidas fez-se uso de uma

célula eletroquímica provida de uma tampa de teflon com quatro orifícios para adaptar a entrada de gás e os três eletrodos: um de trabalho, de carbono vítreo, um eletrodo de referência e um eletrodo de pasta de grafite com PANi. O eletrodo pasta de grafite/PAni foi preparado a partir da mistura da PANi com grafite na proporção de 30 mg PANi:100 mg grafite e gotas de óleo mineral foram adicionados de modo a formar uma pasta a qual foi aderida à superfície do eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência usou-se Ag/AgCl, como auxiliar, um fio de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução de tetrafluoroborato de tetrabutylamônio em acetonitrila, previamente destilada e coletada em peneira molecular ativada. O eletrólito de suporte não apresenta nenhum processo redox na faixa de potencial avaliada. Todas as soluções foram submetidas ao borbulhamento com argônio de alta pureza. Ferroceno (+0,45 V vs Ag/AgCl) foi empregado como padrão interno na solução de acetonitrila.

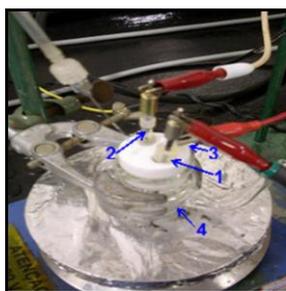


Figura 4.8. Sistema utilizado na Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial. 1. Eletrodo de trabalho; 2. Eletrodo de referência; 3. Eletrodo auxiliar e 4. Célula eletroquímica.

4.8.7. Propriedades Elétricas

Para as medidas elétricas realizadas através da técnica da sonda de duas pontas as amostras foram prensadas a frio com um pastilhador da marca Perkin Elmer com força de 10×10^4 N durante 2 minutos a fim da obtenção de amostras em forma de pastilhas – diâmetro de 13 mm e espessura de 2,5 mm. Eletrodos de ouro, em ambas as faces das amostras, foram depositados por evaporação numa evaporadora da HHV, modelo AUTO 360.

Para a medida de condutividade elétrica no método de duas pontas foi utilizada tensão contínua. Para amostras condutivas (condutividade elétrica acima

de 10^{-6} S/cm) foi utilizada uma fonte de tensão/corrente fabricada pela *Keithley Instruments*, Modelo 236. Neste caso, a fonte utilizada aplica uma tensão sobre a amostra de no máximo 110 V. Para amostras isolantes foi utilizada uma fonte de tensão fabricada pela *Keithley Instruments*, Modelo 237. Para medir a corrente utilizou-se um eletrômetro fabricado pela *Keithley Instruments*, Modelo 610C. Neste caso, a fonte utilizada aplica uma tensão sobre a amostra de no máximo 3000 V.

Ambas as faces da amostra foram pintadas com tinta de prata para o contato elétrico. Nas faces da amostra, a região metalizada em forma circular tem uma área de aproximadamente $0,385 \text{ cm}^2$. Na Figura 4.9, tem-se o esquema representativo da amostra metalizada.

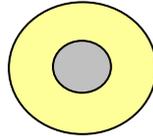


Figura 4.9. Amostra metalizada em ambas as faces para medida de condutividade elétrica pelo método da sonda de duas pontas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

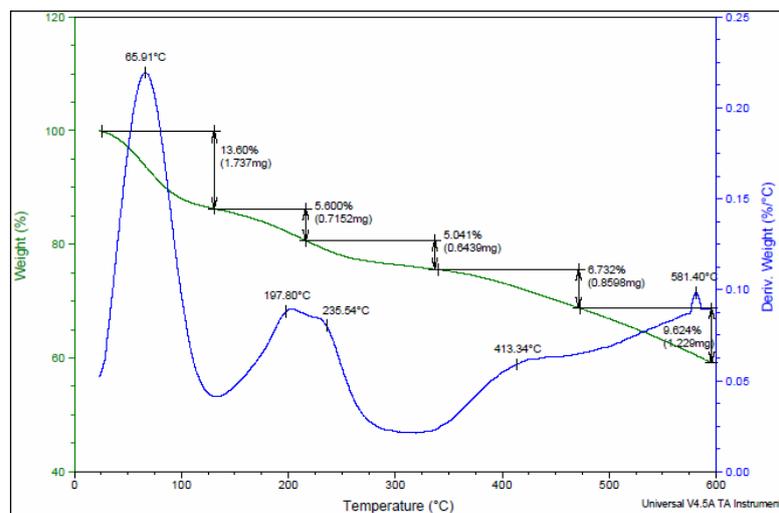
5.1. Síntese das Nanofibras de Polianilina

Nanofibras de PANi foram sintetizadas através do método da mistura rápida de acordo com a literatura [38]. A anilina e o agente oxidante, neste método, são rapidamente misturados na presença de HCl como agente dopante. Através desta metodologia, considera-se que se todos os reagentes forem consumidos durante a formação inicial das nanofibras, o crescimento secundário será impedido de acontecer resultando como produto somente as nanofibras de PANi [107]. A vantagem da metodologia da mistura rápida em relação a outras, como por exemplo, a metodologia da polimerização interfacial, é a ausência de solvente. O produto verde obtido é caracterizado por nanofibras de PANi sem a presença de particulados, e com rendimento similar à literatura, entre 17-23%. O rendimento é calculado pela razão entre a massa de nanofibras de PANi obtida e a massa de monômero de anilina utilizado [108]. A PANi nanoestruturada unidimensional, segundo a literatura [35] possui elevada área superficial, boa condutividade elétrica, controle de propriedades físicas e químicas, bem como boa estabilidade em condições ambientais.

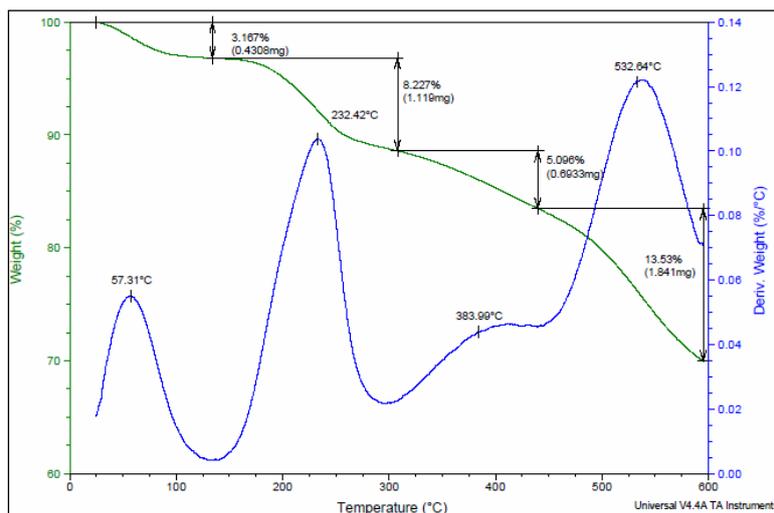
Nos experimentos de polimerização do etileno na presença de nanofibras de polianilina foi observado que as nanofibras podem desativar o sistema catalítico metalocênico zirconoceno/metilaluminoxano (Cp_2ZrCl_2/MAO) utilizados neste trabalho. Sistemas catalíticos baseados em MAO são sensíveis a contaminantes. Portanto, para prevenir a sua desativação, água e HCl utilizados na síntese das nanofibras de PANi, devem ser removidos. Para este propósito, uma etapa de lavagem até pH 4 e secagem em estufa foram realizadas para retirar o excesso do agente dopante e a umidade residual a fim de não desativar o sistema catalítico

durante a etapa de polimerização *in situ* do etileno [13]. Acima do valor de pH 4 a condutividade das nanofibras diminui drasticamente [23,109].

A Figura 5.1 apresenta o termograma das nanofibras sintetizadas. Na literatura encontramos dados sobre curvas de TGA de nanofibras de polianilina dopadas com HCl. De acordo com Bhadra [65, 110, 111] as fases de perda de massa de PAni não tratada durante o tratamento térmico em atmosfera inerte de nitrogênio são cinco.



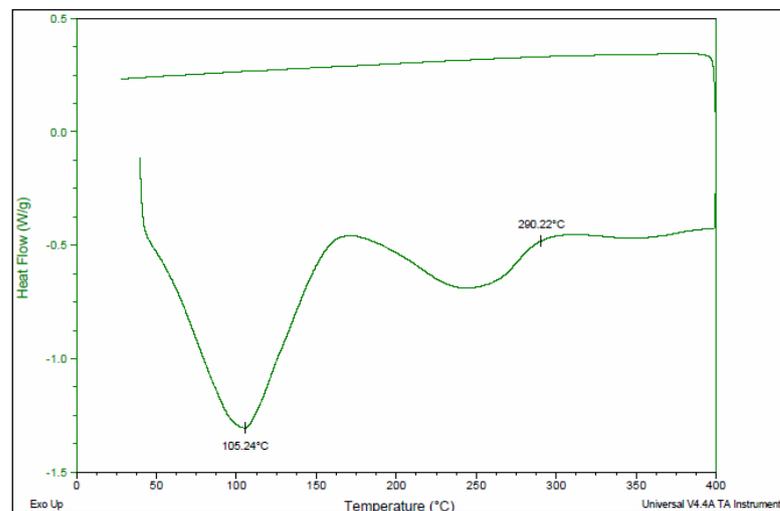
(a)



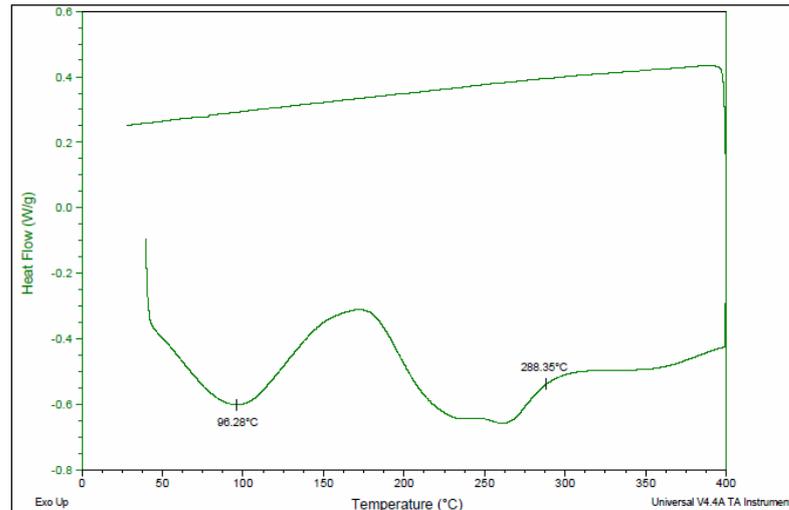
(b)

Figura 5.1.TGA da PAni. (a) Nanofibras não tratadas; (b) Nanofibras tratadas.

Na Figura 5.1 (a), no termograma das nanofibras não tratadas, a primeira fase de perda de massa ocorre abaixo de 100 °C, referente à água não ligada. A segunda fase de perda de massa ocorre próximo a 200 °C, relacionada com o ácido dopante, HCl, não ligado. A terceira fase de perda de massa ocorre em torno de 250 e 300 °C, referente à água ligada agindo como dopante secundário. A quarta fase de perda de massa ocorre próximo a 400 °C, relacionado ao HCl ligado utilizado como dopante primário. A quinta fase, a decomposição térmica da polianilina seguida da carbonização de constituintes intermediários pode ser observada a temperaturas acima de 450 °C. Na Figura 5.1 (b), no termograma das nanofibras tratadas – lavadas com água destilada e acetona até atingir pH 4 e secas em estufa – as curvas de TGA mostram que com o tratamento diminui o teor de água não ligada (de 13,6 para 3,2 %) aumentando o teor de água associada, conforme a literatura [110, 111], e a degradação da PANi ocorre de modo mais abrupto, embora o teor de resíduos no final tenha aumentado. As curvas de DSC das nanofibras sintetizadas estão apresentadas na Figura 5.2.



(a)



(b)

Figura 5.2. Curvas de DSC da PANi. (a) Nanofibras não tratadas; (b) Nanofibras tratadas.

Os termogramas apresentados na Figura 5.2, característicos das nanofibras não tratadas e tratadas apresentam um pico exotérmico em aproximadamente 100 °C relativo à perda de água e um pico endotérmico em torno de 250 e 300 °C atribuído à perda de água ligada agindo como dopante secundário [110,111]. Este resultado indica que mesmo após o tratamento de lavagem e secagem das nanofibras ainda resta umidade residual conforme observado no TGA. A temperatura de transição vítrea (T_g) das nanofibras de PANi não é facilmente detectada. Na verdade, valores de T_g relatados na literatura podem variar 36-250 °C evidenciando a dificuldade e sua localização [110, 112]. O valor de T_g depende de vários parâmetros tais como temperatura de síntese, tempo de tratamento térmico, tipo e concentração do dopante. Para melhor realçar o valor da T_g uma segunda corrida de aquecimento foi realizada (não mostrada aqui), mas nenhum evento térmico foi observado. Resultados semelhantes foram relatados por Ding et al [113] e de acordo com suas interpretações esta ausência de transição térmica indica que a morfologia da PANi pode mudar durante o tratamento térmico, o que provavelmente aumenta a T_g para um valor próximo a temperatura de degradação.

Segundo a literatura [114] o pico relativo à perda de moléculas de água fortemente ligadas, denominadas como água de ligação atuante como dopante

secundário, é mais intenso com a utilização de agente dopante inorgânico ou alifático, como o HCl. Isto pode ser devido ao tamanho/volume dos dopantes aromáticos, como por exemplo o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e ácido p-toluenosulfônico (PTSA), o que impede a interação da molécula de água como dopante secundário.

A Figura 5.3 mostra as imagens típicas de MEV e MET das nanofibras de PANi sintetizadas. É possível observar uma rede interligada de nanofibras que apresentam uma elevada razão de aspecto – relação entre o comprimento (1,4 μm) e o diâmetro (68 nm) das nanofibras.

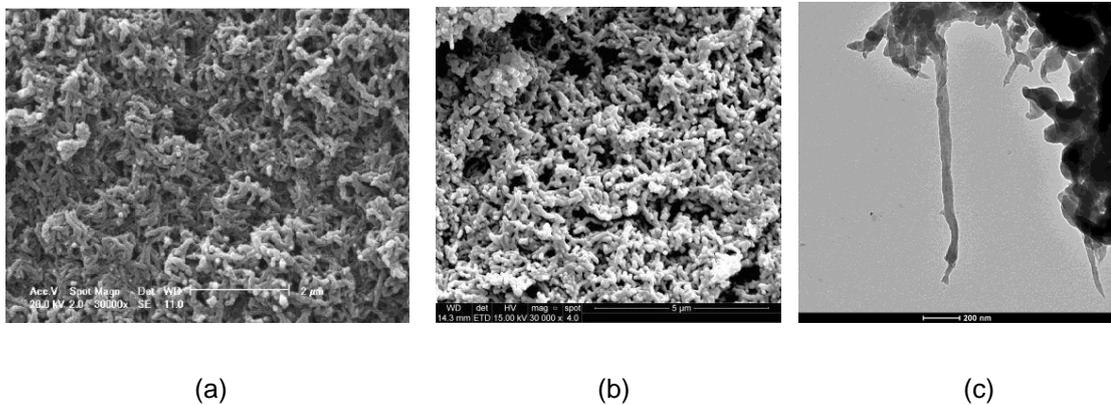
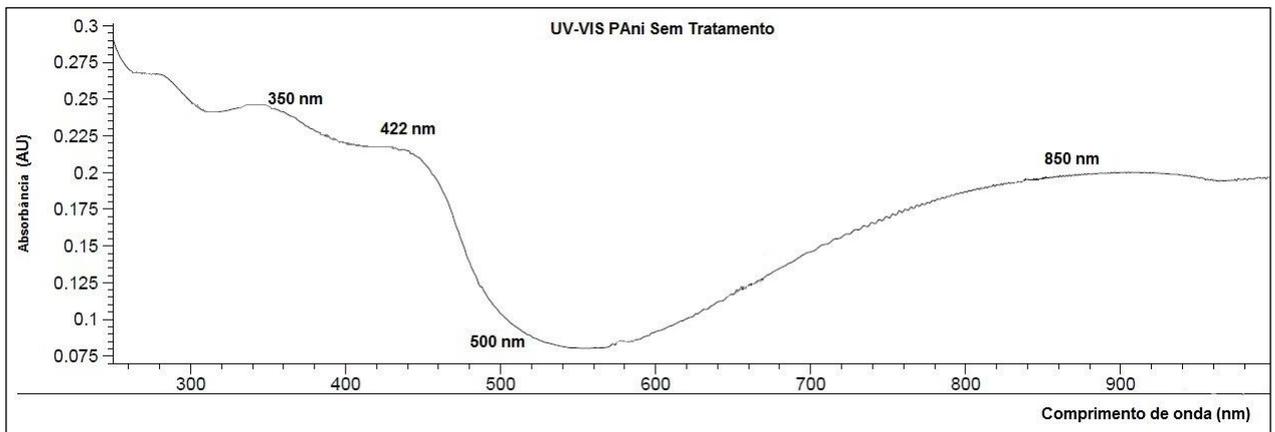


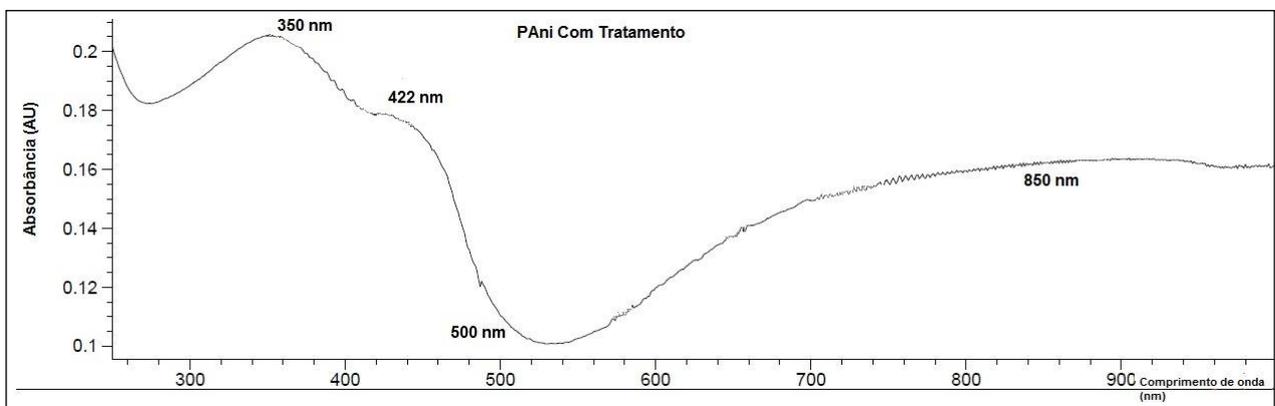
Figura 5.3. MEV das nanofibras de PANi. (a) PANi não tratadas; (b) PANi tratadas; MET das nanofibras tratadas (c) (Imagens obtidas em CEMM da PUCRS).

A morfologia das nanofibras de PANi sintetizadas através do método da mistura rápida na temperatura de 60 °C, antes e após a lavagem e o tratamento térmico foi observada utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As nanofibras obtidas apresentaram tamanhos uniformes. A Figura 5.3 (a) ilustra as nanofibras sem os tratamentos. A Figura 5.3 (b) apresenta as nanofibras tratadas em que observa-se uma distribuição homogênea de nanofibras de diâmetros entre 50 e 80 nm. Podemos concluir que os tratamentos de lavagem e térmico não afetaram significativamente a morfologia das nanofibras.

A PAni absorve bem na região do UV-Visível e depende significativamente do estado de oxidação ou de dopagem, sendo facilmente identificadas por um conjunto de bandas de cada estado. A Figura 5.4 apresenta os espectros de UV-Vis para as nanofibras de PAni não tratadas e tratadas, respectivamente, dissolvidas em água deionizada. Podemos observar que o tratamento de lavagem até pH 4 e o tratamento térmico não modificou o estado de oxidação das nanofibras.



(a)



(b)

Figura 5.4. Espectro de UV-Vis para as nanofibras de PAni. (a) PAni não tratadas; (b) PAni tratadas.

Os espectros apresentam quatro bandas de absorção características: em aproximadamente 350 nm, 422 nm, em aproximadamente 500 nm e 850 nm. A primeira banda em torno de 350 nm é atribuída às transições eletrônicas π - π^* envolvendo os anéis quinoides e benzoides da PAni, isto é, excitação de nitrogênio nos segmentos benzóides e quinóides [115] as bandas em 422 e 850 nm estão associadas às transições eletrônicas envolvendo bandas polarônicas de maior e

menor energia e entre 500 e 600 nm pode ser atribuída ao comprimento de onda da luz verde. De acordo com literatura [115] a banda em torno de 850 nm está relacionada com o estado de oxidação sal esmeraldina, forma condutora da PANi.

De acordo com a literatura [114] a banda de transição π - π^* está relacionada com a condutividade. O orbital π produz a banda de valência e o orbital π^* forma a banda de condução. A diferença de energia entre essas duas bandas (band gap) determina as propriedades ópticas dos polímeros semicondutores. Quanto menor essa diferença de energia, mais fácil é a transição eletrônica e maior a condutividade elétrica.

A Tabela 5.1 apresenta a condutividade elétrica das nanofibras antes e após os tratamentos. As nanofibras de PANi foram sintetizadas utilizando-se HCl 1,0 mol.L⁻¹ como agente dopante. Observou-se que a lavagem e o tratamento térmico não modificaram significativamente a condutividade elétrica das nanofibras de PANi.

Tabela 5.1. Propriedades elétricas das nanofibras de polianilina tratadas e não tratadas.

Amostra	pH	Tratamento térmico em estufa a vácuo	Condutividade Elétrica (S/cm) Sonda de duas pontas
Nanofibras PANi não tratadas	2,0	-	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
Nanofibras PANi tratadas	4,0	T=80 °C, 30 horas	$(2,0 \pm 0,6) \times 10^{-2}$

Segundo a literatura [116] a condutividade elétrica aumenta com o aumento da concentração molar de HCl utilizado na síntese das nanofibras. As concentrações molares de HCl mais indicadas estão na faixa entre 0,1 – 1,0 mol.L⁻¹. Este aumento na condutividade elétrica associada ao aumento da concentração molar de HCl é devido ao aumento do grau de protonação do grupo imina da PANi como resultado de uma maior força ácida. Em altas concentrações molares de HCl, 2,0 – 6,0 mol.L⁻¹, ocorre diminuição da condutividade elétrica, provavelmente devido a supraprotonação das cadeias de PANi. A natureza do ácido dopante, o que implica

uma mudança na força e no tamanho da molécula do ácido dopante, evidentemente, afeta a condutividade elétrica das nanofibras. O tamanho do ácido dopante também influencia a condutividade. A condutividade diminui à medida que aumenta o tamanho do ânion dopante. Ânions maiores podem mais facilmente perturbar a orientação das cadeias de PANi.

Em relação ao tratamento térmico ao qual as nanofibras foram submetidas, segundo a literatura [111], quando a PANi é tratada termicamente à uma temperatura de 150 °C, a condutividade elétrica é reduzida até certo ponto, devido à oxidação parcial causando perda de seqüência esmeraldina e diminuição da cristalinidade. Grande diminuição na condutividade é observada quando a PANi é tratada a uma temperatura de 200 °C, devido à cisão da cadeia e/ou formação de ligações cruzadas, e conseqüentemente, perda de seqüência esmeraldina e diminuição da cristalinidade. A diminuição máxima de condutividade é observada à uma temperatura de 250 °C, devido à grande diminuição de elétrons π deslocalizados devido à remoção de dopantes primário e secundário, diminuição na seqüência esmeraldina através da cisão da cadeia e de reticulação levando à destruição da estrutura polarônica juntamente com grande diminuição da cristalinidade. Sendo assim, os resultados de condutividade elétrica das nanofibras de PANi tratadas e não tratadas estão de acordo com os dados da literatura, isto é, PANi tratadas a temperaturas abaixo de 150 °C não sofrem alteração significativa de condutividade elétrica.

5.2. Síntese da Carga Híbrida – PANi/NLG

O grafite foi escolhido como uma das cargas inorgânicas a ser incorporadas na matriz de polietileno, pois se trata de um material relativamente abundante de estrutura significativamente estável, além de apresentar excelente condutividade elétrica de 10^4 S/cm em temperatura ambiente, o que auxiliaria na síntese de compósitos poliméricos condutores. A carga de grafite foi utilizada sob a forma de nanolâminas.

O grafite natural em flocos apresenta camadas extremamente próximas, e com uma superfície lisa e uniforme. O grafite intercalado apresenta aspecto rugoso, com muitas camadas, devido ao tratamento químico com H_2SO_4 e HNO_3 que resulta no grafite intercalado, alterando a superfície do grafite. O grafite intercalado, ao ser submetido a um choque térmico, faz com que os agentes intercalantes se volatilizem provocando o aumento do espaço entre as camadas de grafite, obtendo-se o grafite expandido, o qual é formado basicamente por lâminas paralelas que colapsaram e deformaram-se desordenadamente, resultando em vários poros de diferentes tamanhos. A eficiência dessa etapa, ou seja, o quanto as lâminas irão se separar depende da quantidade de agentes intercalantes inseridos durante a etapa de intercalação [50, 59]. As nanolâminas de grafite são obtidas através da diminuição da dimensão das partículas de grafite, por meio da quebra das ligações presentes entre as lâminas de grafite com a utilização de banho ultrassônico. A Figura 5.5 mostra o grafite expandido após o banho ultrassônico, resultando nas nanolâminas de grafite com espessura de aproximadamente 60 nm. Estas imagens mostram que os tratamentos químico e térmico não destroem a estrutura das lâminas de grafite, apenas auxiliam na separação das mesmas.

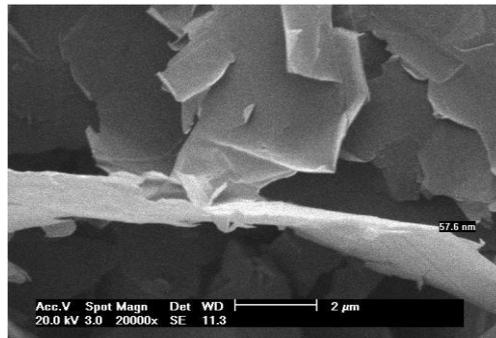


Figura 5.5 MEV das nanolâminas de grafite. Magnificação de 20000 vezes. (Imagens obtidas em CEMM da PUCRS).

O grafite foi utilizado como carga para PANi melhorar a sua estabilidade química, estabilidade térmica e para aumentar a condutividade elétrica do material [115]. A carga híbrida PANi/NLG (PANi/NLG 20% e PANi/NLG 80%) foi preparada por meio da polimerização da anilina na presença de nanolâminas de grafite em solução aquosa utilizando-se $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como agente dopante. Verificou-se que

as nanolâminas de grafite aceleram a polimerização da anilina, que foi evidenciado pelo rápido surgimento da coloração verde no meio reacional. Esse resultado está de acordo com o que foi observado por Saini [117] que descreve o efeito como sendo um processo de catálise heterogênea. Os autores consideram que a elevada área superficial das lâminas de grafite resulta em um grande número de sítios de ligação para a adsorção ou absorção da anilina. O grafite, que é um excelente condutor de elétrons, pode mediar a transferência de elétrons entre a anilina e o agente oxidante, não sendo necessário o contato da anilina com o oxidante para a transferência de elétrons. A Figura 5.6 ilustra as imagens de MEV da carga híbrida. Independente da quantidade de nanolâminas de grafite utilizada, nanofibras de polianilina são formadas na superfície do grafite. O MEV mostra as nanofibras de PANi sobre a superfície das nanolâminas de grafite, e está de acordo com a literatura [69,71] as quais mencionam que as nanolâminas exercem um efeito de *template* para ordenar o crescimento das nanofibras individuais. Quando o grafite é adicionado a uma solução anilina/HCl, o monômero de anilina pode imediatamente ser absorvido sobre a superfície do grafite devido à atração eletrostática [71].

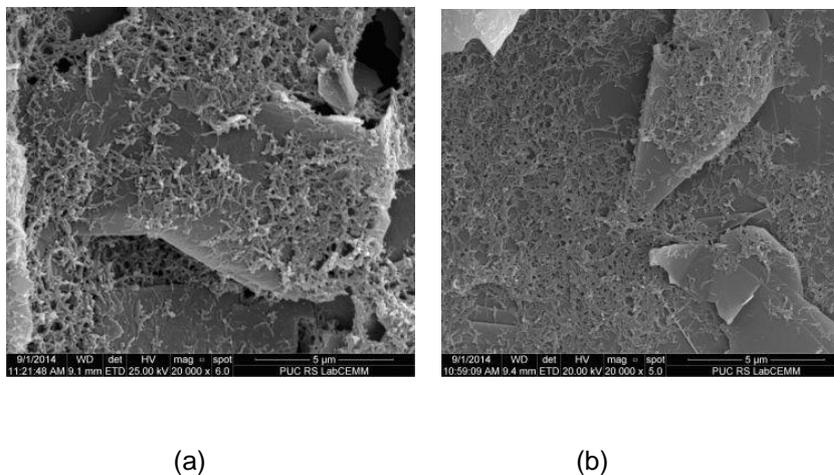


Figura 5.6 (a, b). MEV. Nanofibras de polianilina e as nanolâminas de grafite constituintes da carga híbrida. (a) PANi/NLG 20% e (b) PANi/NLG 80%. Magnificação de 20000 vezes. (Imagens obtidas em CEMM da PUCRS).

De acordo com a literatura [71], resultados revelaram que o dopante desempenha um importante papel na morfologia da carga híbrida PANi/grafite. Quando HCl foi utilizado como dopante, grafite revestido com PANi foi formado e não foi observado separação de fases entre a PANi e o grafite.

A Tabela 5.2 apresenta as propriedades elétricas das cargas utilizadas neste trabalho: nanofibras de PANi, NLG e PANi/NLG 20 e 80% de grafite.

Tabela 5.2. Propriedades elétricas das cargas utilizadas neste trabalho.

Amostra	Condutividade Elétrica (S/cm) Sonda de duas pontas
Nanofibras de polianilina	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
Nanolâminas de grafite	$(8,0 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
Carga Híbrida (PANi/Grafite 20%)	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^{-1}$
Carga Híbrida (PANi/Grafite 80%)	$(9,95 \pm 0,5) \times 10^{-2}$

No compósito PANi/NLG há interação entre o anel quinóide da PANi e a estrutura de grafite e assim, NLG pode facilmente promover o transporte de carga entre os domínios da PANi. O NLG é visto como ponte condutora entre os domínios de PANi dentro da matriz e isso leva a um aumento na condutividade elétrica do compósito PANi/NLG. O aumento da quantidade de NLG aumenta a condutividade elétrica do compósito devido ao efeito da ponte que NLG determina na matriz de polianilina [65, 118]. A adição do grafite aumentou a condutividade elétrica da carga híbrida, porém, uma maior quantidade de grafite não resultou num aumento na condutividade elétrica. Considerando que não foi verificada uma diferença significativa entre a condutividade elétrica da PANi e de NLG, o efeito de ponte não parece ser o motivo causador do aumento da condutividade. Neste caso, pode ser considerado que o aumento da condutividade foi devido à melhora da qualidade das nanofibras sintetizadas na presença de NLG.

A Figura 5.7 apresenta o termograma da carga híbrida. Na literatura encontramos dados a respeito de curvas de TGA de PANi/Grafite [69]. Os resultados de TGA estão de acordo com os dados encontrados na literatura.

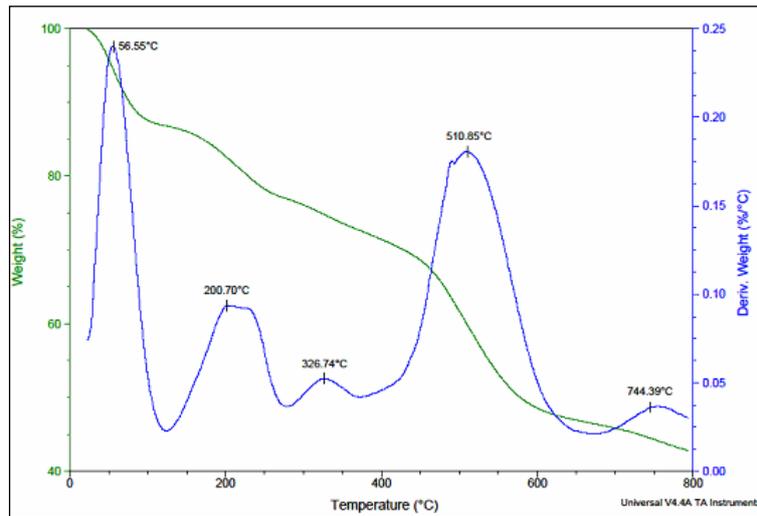


Figura 5.7. Curva de TGA da carga híbrida PAni/NLG.

Na Figura 5.7, no termograma de PAni/NLG, a primeira fase de perda de massa ocorre baixo de 100 °C refere-se à algumas espécies voláteis e à umidade. A segunda fase de perda de massa que ocorre entre 200 e 250 °C relacionada à água não ligada, a qual atua como dopante secundário na PAni já que sua síntese é realizada em meio aquoso. Em comparação às curvas de TGA da PAni pura tratada, Figura 5.2 (b), pode-se observar as temperaturas de decomposição. Isto é, enquanto a PAni pura inicia sua decomposição em torno de 500 °C, a decomposição do grafite inicia em torno de 700 °C. Em todas as etapas as temperaturas de decomposição da PAni diminuem na presença do grafite [119]. A Figura 5.8 representa as curvas de DSC da carga híbrida.

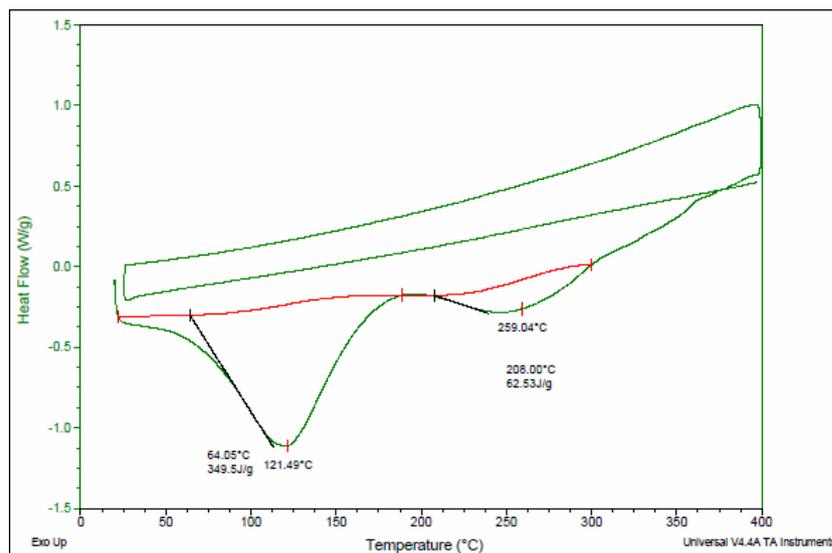


Figura 5.8. Curva de DSC da carga híbrida PAni/NLG.

Na Figura 5.8 o termograma de DSC para PAni/NLG apresenta um pico exotérmico em aproximadamente 120 °C relativo à perda de água (umidade) e um pico endotérmico em aproximadamente 250 °C atribuído à perda de água agindo como dopante secundário, conforme observado na curva de TGA, Figura 5.7.

5.3. Polimerização *In Situ*

5.3.1. Estudo das condições experimentais na polimerização *in situ* de PE/PAni

O objetivo da polimerização *in situ* é que o polímero cresça entre as cargas, auxiliando a separá-las favorecendo uma dispersão homogênea das cargas na matriz polimérica. Embora poucos estudos tenham sido relatados na literatura para a polianilina, este método tem provado grande potencial em estudos com outras cargas (argilas organomodificadas, nanotubos de carbono, grafeno etc) promovendo uma melhor dispersão das cargas na matriz polimérica [19, 87]. A polimerização *in situ* de olefinas ainda é mais atraente quando catalisadores metalocênicos são utilizados, pois estes promovem características únicas como elevada atividade catalítica, bom controle de peso molecular e boa dispersão [120].

Em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa foi realizado um estudo sobre a polimerização do etileno na presença de nanofibras de polianilina [13]. As nanofibras de polianilina foram sintetizadas através do método da polimerização interfacial na presença de tolueno como solvente orgânico, HCl como agente dopante e APS como agente oxidante. Foram preparados compósitos baseados em polietileno e polianilina por polimerização *in situ* utilizando $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ como sistema catalítico. Foram incorporados à matriz polimérica de polietileno diferentes quantidades de nanofibras de polianilina (0,2 a 7% em peso) e foi observado que a presença de PAni influencia significativamente a atividade catalítica do sistema. Isto é, a presença de nanofibras tratadas altera a atividade catalítica do sistema quando comparado à atividade catalítica do polietileno puro, mas não causa a desativação do sistema catalítico [13].

Assim, para melhor compreender a interação entre a PANi e o sistema catalítico durante a polimerização *in situ* foi realizado um estudo para avaliar as melhores condições experimentais para a preparação dos compósitos por meio da polimerização *in situ*. O sistema catalítico utilizado foi $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (MAO 10% em tolueno) e tolueno como solvente.

Antes da etapa de polimerização do etileno, as nanofibras de PANi foram impregnadas com o cocatalisador MAO, para prevenir que o catalisador metalloceno fosse desativado pelos grupos funcionais presentes na superfície das cargas de grafite e polianilina. No caso da polianilina os grupos funcionais podem ainda ser remanescentes do processo químico durante a etapa de dopagem, mesmo considerando a etapa de lavagem descrita no item 5.1.

A partir da Figura 5.1 (b) é possível observar que ainda existe umidade residual nas nanofibras, mesmo após a secagem em estufa a vácuo. Então, a etapa de pré-contato com MAO em tolueno, antes da polimerização serviu para a remoção da água residual. É importante salientar que sem o tratamento das nanofibras para remover o HCl livre, a atividade catalítica é muito baixa ou nula. Após o tratamento, observa-se que a presença de HCl na cadeia de PANi agindo como dopante primário não é capaz de desativar o sistema catalítico.

Devido à dificuldade de dispersão das nanofibras de polianilina no solvente tolueno, o banho de ultrassom foi utilizado antes da reação de polimerização.

A Tabela 5.3 ilustra os parâmetros experimentais avaliados durante as reações de polimerização *in situ*. Os parâmetros experimentais avaliados neste estudo foram: quantidade de PANi, pressão de etileno, quantidade de MAO e tempo de contato das nanofibras com MAO.

Tabela 5.3. Parâmetros experimentais avaliados durante as reações de polimerização *in situ* de PE/PAni.

Amostra	PAni (g)	Temperatura de reação (°C)	Pressão de Eteno	Tempo de reação (min)	MAO (mL)	Catalisador (mL)	Massa Final (g)	% PAni	Atividade Catalítica (kgPE/molZr.h.bar)
ISPE	--	50	2,8	12	3,6	1,0	0,75	--	252
ISPEPANI2	1,0	50	2,8	12	3,6	2,0	3,77	24	673
ISPEPANI3	0,25	50	2,8	12	3,6	1,0	3,52	7	1184
ISPEPANI4	0,25	50	2,0	12	3,6	1,0	1,35	18	636
ISPEPANI5	0,25	50	2,8	12	1,8	0,5	1,94	13	1307
ISPEPANI6	0,50	50	2,8	12	3,6	1,0	1,51	33	508
ISPEPANI7	0,25	50	2,8	12	1,8	0,5	1,26	20	849
ISPEPANI8	0,25	50	2,0	12	3,6	1,0	2,16	12	1224
ISPEPANI9	0,50	50	2,0	2,5	3,6	1,0	2,07	24	4641
ISPEPANI10	0,50	50	2,0	1	3,6	1,0	1,36	37	8000

ISPEPANI: *In Situ* Polietileno Polianilina

Condições de Reação: Solvente Tolueno; Sistema Catalítico Cp₂ZrCl₂/MAO; Al/Zr=1000; Zr=2x10⁻⁶ mol.

Foi observado que a pressão de eteno não exerce influência significativa na atividade catalítica (amostras ISPEPANI3 e ISPEPANI8), enquanto que as quantidades de PANi e de MAO adicionadas influenciam. Nas condições avaliadas a adição de pequenas quantidades de PANi aumenta a atividade catalítica do sistema, porém, um excesso diminui (amostras ISPE, ISPEPANI3 e ISPEPANI6). Maiores quantidades de MAO determinam um aumento na atividade catalítica (amostras ISPEPANI3 e ISPEPANI7). Um maior tempo de contato com MAO antes da polimerização também é um fator importante. Além do mais, foi observado que um maior tempo de sonificação resulta em uma melhor dispersão das nanofibras na matriz polimérica. Um maior período de banho de ultrassom resultou em uma melhor dispersão das nanofibras de polianilina na matriz polimérica de polietileno. A Figura 5.9 ilustra a influência do tempo de sonificação na dispersão das nanofibras. Podemos observar que com a utilização de um menor tempo de sonificação das nanofibras em tolueno originou um compósito de aparência bastante heterogênea, ou seja, formando aglomerados de PANi. Já no caso de um maior tempo de sonificação o compósito resultante teve uma boa dispersão das nanofibras na matriz polimérica de PE.



Figura 5.9. (a, b). Imagens da influência do tempo de sonificação na dispersão das nanofibras de polianilina. (a) 20 minutos e (b) 120 minutos.

As propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni preparados foram avaliadas por DSC e TGA e os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultados das análises térmicas dos compósitos PE/PAni preparados.

Amostra	% PAni	T inicial (°C)	T máxima (°C)	T fusão (°C)	Tc (°C)	Xc%
ISPE	-	453	477	132	119	83
ISPEPANI2	24	451	490	135	119	25
ISPEPANI3	7	407	450	132	119	60
ISPEPANI4	18	448	483	137	116	65
ISPEPANI5	13	416	455	136	118	68
ISPEPANI6	33	409	455	138	115	50
ISPEPANI7	20	429	454	139	114	57
ISPEPANI8	12	409	451	135	118	61
ISPEPANI9	24	442	485	136	116	15
ISPEPANI10	37	413	456	134	118	57

A Tabela 5.4 mostra os resultados das propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni produzidos através da polimerização *in situ*. Como pode ser observado, o PE produzido e utilizado neste trabalho, é o PEAD (Polietileno de Alta Densidade), caracterizado por temperatura de fusão entre 128-135 °C e grau de cristalinidade acima de 70% até 95%, de acordo com análise de DSC [77]. A temperatura inicial de degradação (T inicial ou T onset) diminui significativamente com a presença da PAni, independente da sua quantidade. Embora não seja observada uma tendência, a termoestabilidade dos compósitos dada pela temperatura de máxima taxa de decomposição também diminui na presença de PAni, porém há um aumento na temperatura de máxima taxa de decomposição na presença de elevadas quantidades de PAni. Este fato pode estar relacionado na questão da PAni deixar o compósito mais frágil, aumentando a mobilidade da cadeia, e conseqüentemente, diminuindo a temperatura de degradação em relação ao PE puro. A temperatura de amolecimento do polímero aumenta ligeiramente com a adição de PAni. A PAni dos compósitos obtidos por polimerização *in situ* podem estar distribuídas nas regiões amorfas da matriz polimérica. No caso de materiais compósitos PE/PAni, a fase polimérica consiste em cadeias lineares com ramificações reduzidas. Devido à flexibilidade da cadeia macromolecular de PE o polímero é dobrado em domínios

cristalinos de forma compacta. A cadeia macromolecular de PANi é mais curta e tem flexibilidade reduzida em relação à cadeia de PE. A baixa temperatura de transição vítrea do PE indica que à temperatura ambiente os movimentos segmentares são ativados e os domínios amorfos vão se comportar como um fluido de alta viscosidade. Isto sugere um local preferencial de cadeias de PANi [12]. A presença de PANi provoca diminuição na cristalinidade do compósito. Esta diminuição de cristalinidade pode estar relacionada com o fato de que a presença da PANi diminui a organização da cadeia polimérica, impedindo o alcance de um arranjo ordenado, aumentando a quota de polímero amorfo [19, 121].

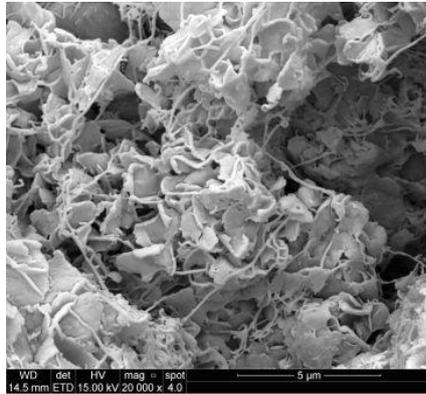
As propriedades elétricas dos compósitos produzidos foram avaliadas e foi verificado que maiores valores de condutividade elétrica são observados para aqueles compósitos com elevada quantidade de PANi.

Tabela 5.5. Propriedade elétricas dos compósitos PE/PAni preparados via polimerização *in situ*.

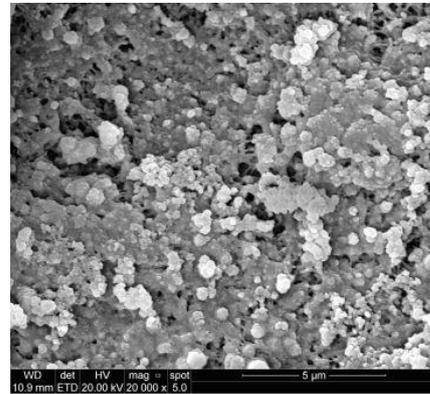
Amostras	% PANi	Condutividade Elétrica (S/cm) Sonda de duas pontas
ISPEPANI2	24	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-6}$
ISPEPANI9	24	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-8}$
ISPEPANI6	33	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
ISPEPANI10	37	$(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-2}$

Os demais compósitos, embora apresentassem uma boa dispersão das nanofibras na matriz de PE não foram condutivos. Esse resultado sugere que quando a quantidade de PANi é inferior a 24% o polietileno cresceu em solução ao redor das nanofibras de PANi impedindo o contato entre elas, não ocorrendo a formação da rede condutiva. Resultados semelhantes também foram obtidos utilizando-se matriz polimérica de polietileno de alta densidade na presença de carga condutiva de nanotubos de carbono [122].

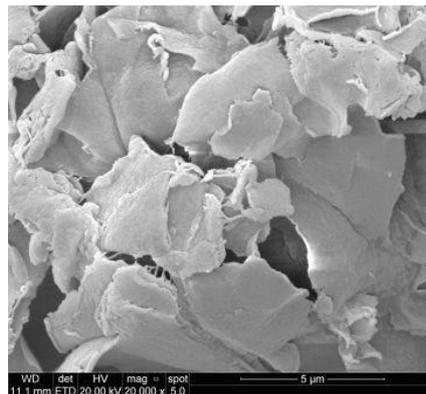
A morfologia dos compósitos produzidos foi analisada por MEV, Figura 5.10. De acordo com as imagens de MEV, não houve uma mudança significativa na morfologia dos compósitos preparados comparando-se com o PE puro.



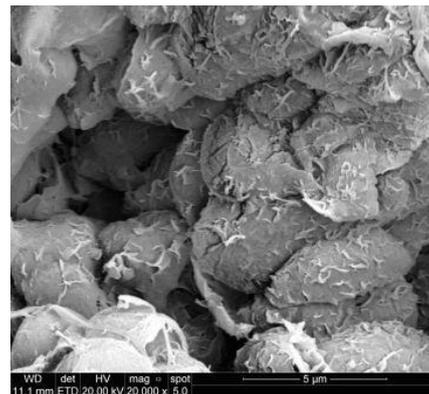
(a)



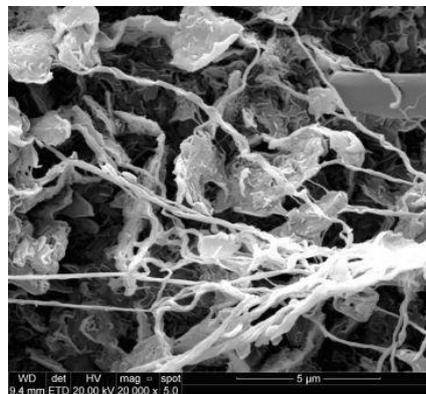
(b)



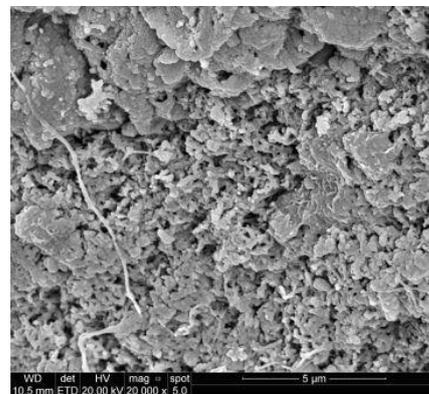
(c)



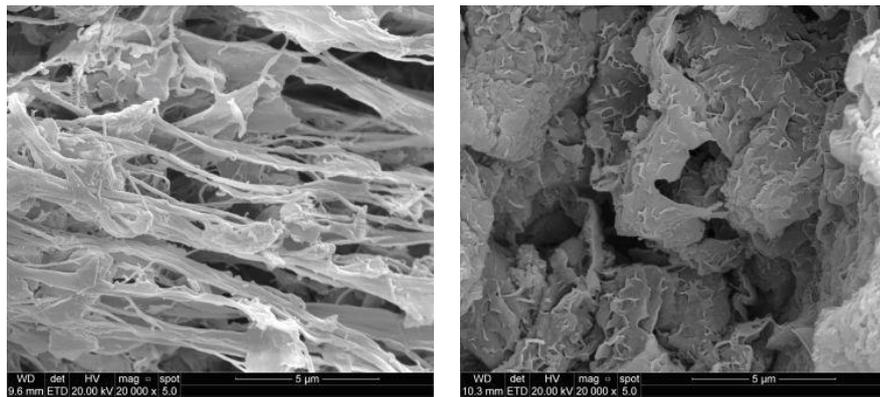
(d)



(e)



(f)



(g)

(h)

Figura 5.10 (a, b, c, d, e, f, g, h). MEV dos compostos PE/PAni preparados via polimerização *in situ*. (a) ISPE; b) ISPEPANI2; (c) ISPEPANI3; d) ISPEPANI4; e) ISPEPANI5; f) ISPEPANI6; g) ISPEPANI7; h) ISPEPANI10.

5.3.2. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial

A fim de entender a relação entre a PANi e o sistema catalítico utilizado neste trabalho foi realizado um estudo de voltametria cíclica e de pulso diferencial. A Figura 5.11 ilustra voltamogramas de pulso diferencial (VPD) com varredura catódica e anódica para o eletrodo modificado com PANi o qual mostrou um sinal catódico em -1,35 V. O referido polímero quando não faz parte da composição do eletrodo não ilustra nenhum sinal, assim pode-se afirmar que a PANi é um sistema condutor. Visto que na presença do referido polímero a atividade catalítica do zirconoceno, $[Cp_2ZrCl_2]$, o qual compõe o sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO , na polimerização de etileno, difere do sistema sem o referido polímero, o estudo eletroquímico serviu de suporte para compreender a alteração na atividade catalítica. Na curva b, são ilustrados os sinais catódicos, os quais apresentam sinais anódicos correspondentes, para o complexo metaloceno, o Cp_2ZrCl_2 , usado como catalisador no sistema catalítico (PANi/ Cp_2ZrCl_2/MAO). Verifica-se no perfil do VPD a existência de três sinais catódicos na faixa de -1,55 V, -1,75 V e -2,0 V, os quais de acordo com estudos já reportados são atribuídos ao processo redox centrados no zircônio, conforme representado nas equações de 1-4 do Esquema 1.

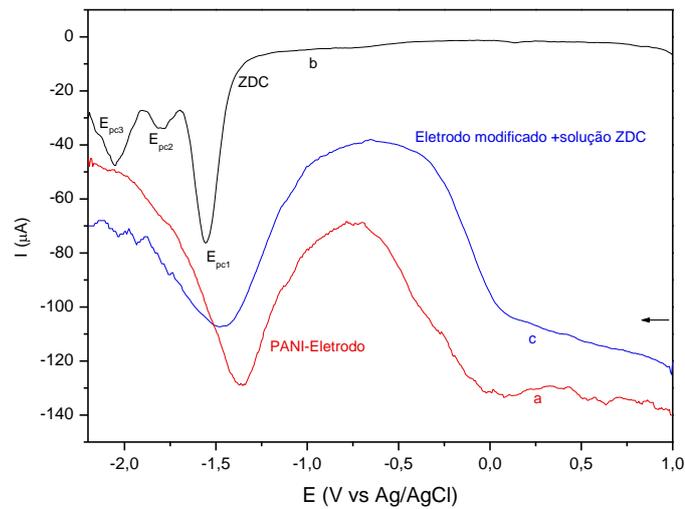
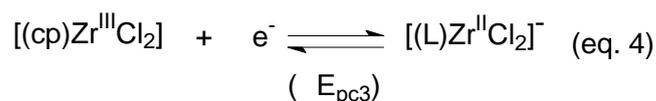
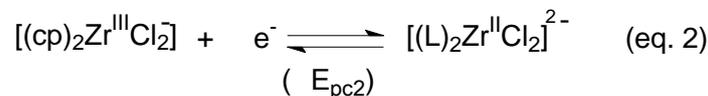
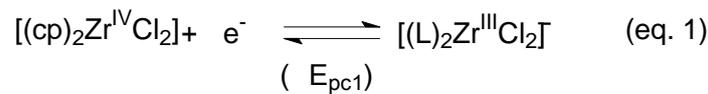


Figura 5.11. Voltamograma de pulso diferencial. Curva a. Eletrodo modificado com PANi. Curva b. $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} [\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. Curva c. Eletrodo modificado com PANi/ Cp_2ZrCl_2 . $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$.



Esquema 1. Processo de eletrodo para $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ em potenciais negativos.

Para a compreensão da curva c da Figura 5.11 se faz necessário avaliar o perfil do VPD da Figura 5.12, a qual ilustra a curva I (corrente elétrica) x E (potencial elétrico) para o Cp_2ZrCl_2 com varredura anódica e catódica. Os processos redox ilustrados e atribuídos à redução do zircônio situados em potenciais negativos indicam que se trata de um sistema reversível em função da existência dos sinais anódicos correspondentes aos catódicos. Além disso, verifica-se na Figura 5.12

(curva b-2) um sinal anódico em potencial positivo, o qual se deve a uma oxidação irreversível do ligante.

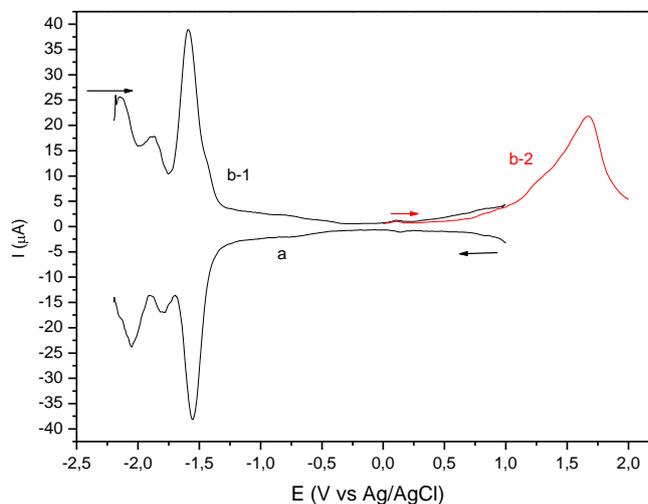


Figura 5.12. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$. Curva a: Varredura anódica. Curva b: Varredura catódica.

Em função das curvas a e b ilustradas na Figura 5.11, pode-se atribuir que o pico catódico da Figura 5.11 e curva c, o qual é relativamente largo na região de -1,5 V, pode ser atribuído à redução da PANi e do $\text{Zr}^{\text{IV/III}}$ do eletrodo modificado contendo $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{PANi}$. Verifica-se ainda dois outros sinais de baixa resolução em potenciais mais negativos o que estão relacionados às demais reduções do centro metálico.

A Figura 5.13 ilustra o VPD do Cp_2ZrCl_2 dissolvido em acetonitrila na presença de PANi. Verifica-se um deslocamento pequeno dos sinais catódicos do Cp_2ZrCl_2 atribuído à redução do Zr (Esquema 1), porém os números de sinais do Cp_2ZrCl_2 puro e na mistura com PANi, são iguais o que é indicativo da inexistência de interação de força significativa entre o metalloceno e o polímero.

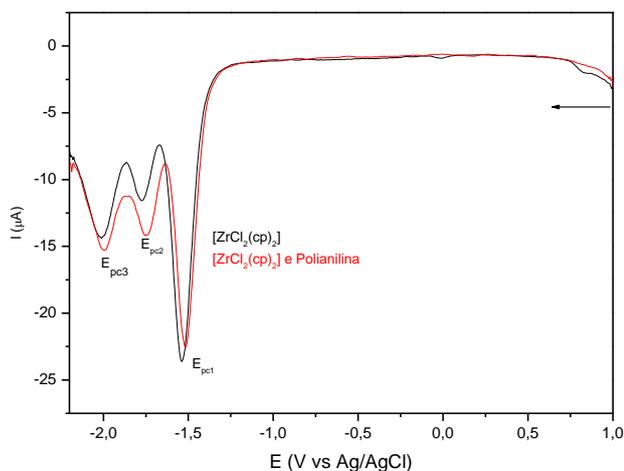


Figura 5.13. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} [\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$. $V=100 \text{ mV.s}^{-1}$. Varredura catódica. Curva (preto): Cp_2ZrCl_2 em acetonitrila. Curva (vermelho): $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{PAni}$ em acetonitrila.

Visto que as reações de polimerização do etileno foram avaliadas na presença do sistema catalítico PAni/MAO/ Cp_2ZrCl_2 , os estudos do perfil da curva $I \times E$ para o mesmo, também foram conduzidos na presença do cocatalisador. Na Figura 5.14, tem-se o perfil dos VPD para o $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ quando misturado com MAO em uma proporção de $\text{Al/Zr}=3$ e 6 . Verifica-se que há desaparecimento dos sinais catódicos representados E_{pc1} e E_{pc2} , cujos estudos já relatados por Silveira et al [123] se deve à formação da espécie monometilada a qual é ativa na referida reação de polimerização. Quando esses estudos foram conduzidos na presença da PAni verifica-se, na Figura 5.15, que o consumo do Cp_2ZrCl_2 para a formação da espécie ativa ocorre em um tempo maior, se comparado a situação relatada na Figura 5.14, o que provavelmente, se deve a parte do consumo do MAO pela PAni.

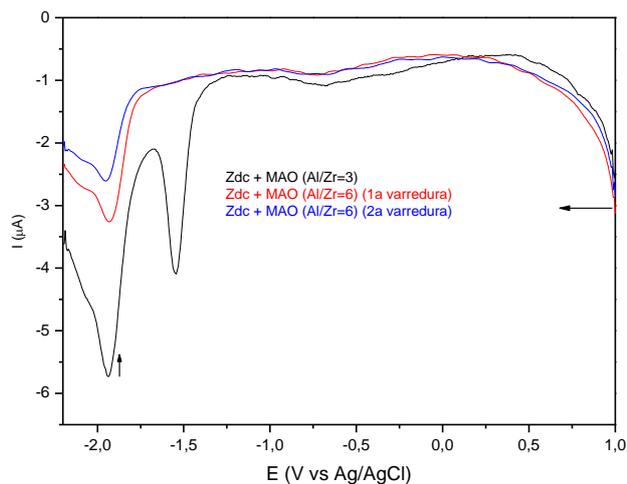


Figura 5.14. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} [\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ com MAO. A/MAO=3 e 6. $V=100 \text{ m.s}^{-1}$. Varredura catódica.

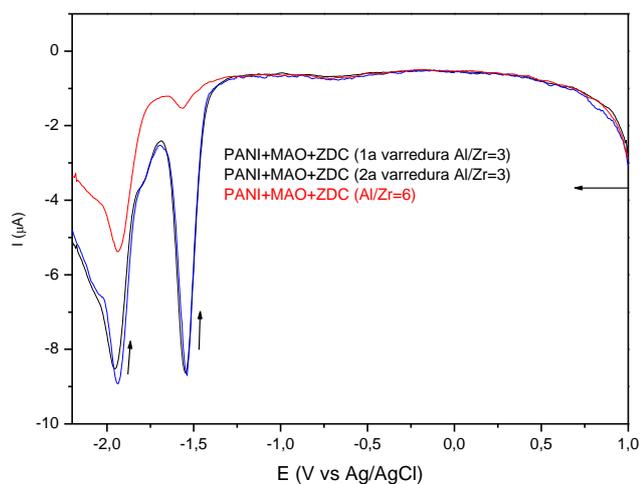


Figura 5.15. Voltamograma de pulso diferencial de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} [\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ com PANi/MAO. Al/Zr=3 e 6. $V=100 \text{ m.s}^{-1}$. Varredura catódica.

A alteração na atividade catalítica pode ser devido a um consumo cinético das espécies ativas, que é menor na presença das nanofibras de polianilina. Assim, com um tempo de meia vida maior para a espécie cataliticamente ativa no sistema MAO/ Cp_2ZrCl_2 /PANi, a etapa do mecanismo da reação de polimerização a qual envolve a coordenação do etileno ao centro metálico da espécie ativa é mais

favorecida, o que justifica o aumento da atividade sem alteração considerável do aspecto eletrônico. Essa afirmação é baseada na alteração não significativa do potencial de redução $Zr^{IV/III}$, do Cp_2ZrCl_2 puro e no sistema com PANi.

5.3.3. Síntese de compósitos poliméricos de PE/NLG

A fim de comparar os resultados das reações de polimerização *in situ* de PE/PAni, PE/PAni/NLG, também foram realizadas reações utilizando-se NLG como carga condutiva. Nesta etapa também foi necessário a impregnação da carga de grafite com o cocatalisador MAO, antes da reação de polimerização, para prevenir que o catalisador metalocênico fosse desativado pelos grupos funcionais presentes na superfície da carga de grafite. No caso do grafite estes grupos funcionais podem ter permanecido após o tratamento químico do grafite durante o processo de intercalação. Além disso, a presença de alguns grupos funcionais (OH, epóxi...) contendo oxigênio é importante para auxiliar as interações químicas e físicas entre o grafite e o cocatalisador.

Foram preparados compósitos baseados em polietileno na presença de nanolâminas de grafite em diferentes quantidades, via polimerização *in situ*. A Tabela 5.6 apresenta os dados e resultados das reações de polimerização.

Tabela 5.6. Descrição das reações de polimerização dos compósitos PE/NLG preparados.

Amostra	NLG (g)	Massa Final (g)	% NLG	Atividade Catalítica (KgPE/molZr.h.bar)
ISPE	--	5,5140	--	1969
ISPENLG4	0,1040	4,6292	2	1653
ISPENLG2	0,2502	5,9408	5	2062
ISPENLG3	0,5402	6,1036	9	2180

ISPENLG: *In Situ* Polietileno Nanolâminas de Grafite

Condições de Reação: Solvente Tolueno; Sistema Catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO ; $Al/Zr=1000$
 $Zr= 2 \times 10^{-6}$ mol; Pressão Eteno 2,8 bar; Tempo 30 minutos.

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 5.6, foi observado que a adição de diferentes quantidades de NLG não desativa o catalisador Cp_2ZrCl_2 , conforme pode ser observado pelos elevados valores das atividades catalíticas.

A Tabela 5.7 apresenta as propriedades térmicas dos compósitos PE/NLG preparados.

Tabela 5.7. Propriedades térmicas dos compósitos PE/NLG preparados via polimerização *in situ*.

Amostra	% NLG	T inicial (°C)	T máx. (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
ISPE	--	453	477	132	119	83
ISPENLG4	2	450	492	134	118	43
ISPENLG2	5	448	484	135	117	64
ISPENLG3	9	449	481	134	118	54

A Tabela 5.7 mostra os resultados das propriedades térmicas dos compósitos PE/NLG preparados por polimerização *in situ*. A temperatura inicial de degradação (T inicial ou T onset) diminui com a presença das nanolâminas de grafite. A termoestabilidade dos compósitos dada pela temperatura de máxima taxa de decomposição aumenta na presença de NLG. O aumento na temperatura de degradação na presença de NLG pode estar relacionada com a dificuldade de difusão das espécies ativas que provocam a degradação. A degradação de PEAD produz principalmente α -olefinas, tais como propeno e 1-hexeno. Este processo ocorre através de um mecanismo de clivagem das cadeias poliméricas [124]. Essa degradação torna-se menos eficaz quando as cadeias poliméricas têm sua mobilidade diminuída. A presença de grafite, que é um material altamente estável e mais rígido do que o PE, confere rigidez à matriz polimérica, diminuindo a mobilidade da cadeia e conseqüentemente retardando a degradação do polímero. O fato do PE ter sua estabilidade aumentada na presença de grafite sugere que as nanolâminas foram bem dispersas na matriz polimérica [20]. A análise de DSC mostra que a temperatura de fusão dos compósitos é comparável com a do PE puro. Embora não seja observado uma tendência, o grau de cristalinidade diminui na presença de grafite em comparação ao PE puro. Quanto à cristalização do PEAD em todos os sistemas, uma quantidade extra de carga leva a uma diminuição da

cristalinidade. Para isso, acredita-se que reorganização morfológica depende da mobilidade das cadeias do polímero, que pode ser amplamente dificultada pela agregação das cargas. A formação desses agregados de cargas depende da probabilidade de controlar os parâmetros da carga como tamanho e forma [125].

As propriedades elétricas dos compósitos produzidos foram avaliadas, Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Propriedades elétricas dos compósitos PE/NLG preparados via polimerização *in situ*.

Amostras	% NLG	Condutividade Elétrica (S/cm) Sonda de duas pontas
ISPE	-	NC
ISPENLG4	2	$(8,6 \pm 0,5) \times 10^{-7}$
ISPENLG2	5	NC
ISPENLG3	9	NC

NC: Não condutivo

De acordo com as propriedades elétricas dos compósitos PE/NLG produzidos, somente o compósito ISPENLG5, com 2% de NLG, teve caráter condutivo. Este resultado pode estar relacionado com a dificuldade de dispersão das nanolâminas na matriz polimérica para maiores quantidades de NLG o que impediu a formação da rede condutiva. Além do mais, pode ser considerado que o polímero cresceu na solução impedindo o contato entre as nanolâminas.

A morfologia dos compósitos PE/NLG preparados por polimerização *in situ* foram analisados por MEV, Figura 5.16.

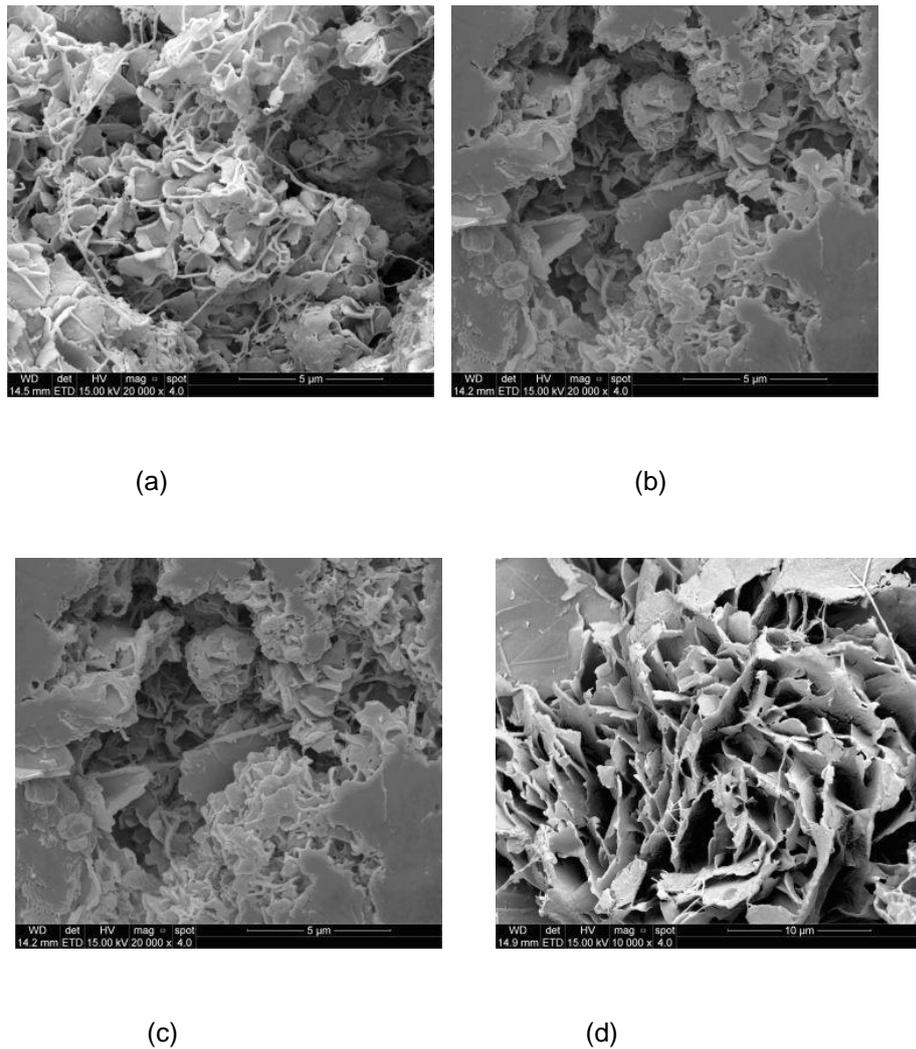


Figura 5.16 (a, b, c, d). MEV. (a) ISPE; (b) ISPENLG2; (c) ISPENLG3; (d) ISPENLG4.

A morfologia dos compósitos produzidos foi analisada por MEV, Figura 5.16. De acordo com as imagens de MEV, não houve uma mudança significativa na morfologia dos compósitos preparados comparando-se com o PE puro, e este resultado está de acordo com a literatura. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura [126].

5.3.4. Síntese de compósitos poliméricos de PE/PAni/NLG

Nesta etapa também foi necessário a impregnação da carga de PAni/NLG com o cocatalisador MAO, antes da reação de polimerização, para prevenir que o

catalisador metallocênico fosse desativado pelos grupos funcionais presentes na superfície da carga de grafite e da polianilina.

Neste trabalho foram produzidos compósitos baseados em polietileno na presença de material híbrido - nanofibras de polianilina e nanolâminas de grafite - em diferentes quantidades, via polimerização *in situ*. Foi preparada carga híbrida contendo 20% e 80% de NLG em relação à massa de anilina polimerizada. A Tabela 5.9 apresenta os dados e resultados das reações de polimerização.

Tabela 5.9. Descrição das reações de polimerização dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos.

Amostra	PAni/NLG (g)	Massa Final (g)	% PAni/NLG	Atividade Catalítica (kgPE/molZr.h.bar)
ISPE	--	5,514	--	1969
ISPEPANINLG2*	0,2561	4,070	6	1454
ISPEPANINLG3*	0,5129	3,4762	15	1241
ISPEPANINLG5**	0,2626	6,8359	4	2441
ISPEPANINLG4**	0,5175	3,2118	16	1147

ISPEPANINLG: *In Situ* Polietileno Polianilina Nanolâminas de Grafite

* PAni/20%NLG

** PAni/80%NLG

Condições de Reação: Solvente Tolueno; Sistema catalítico $Cp_2Zr/Cl_2/MAO$; Al/Zr=1000; Zr= 2×10^{-6} mol; Pressão Eteno 2,8 bar; Tempo de Reação 30 minutos.

A adição de carga híbrida influencia a atividade catalítica do sistema. Porém, uma maior quantidade de NLG presente na carga promove um aumento na atividade catalítica, ou seja, a presença de NLG contribui positivamente na reação da polimerização *in situ*. Foi observado que a adição de diferentes quantidades de carga híbrida não desativa o catalisador, porém quando aumentamos a quantidade da carga condutiva PAni/20%NLG (amostra ISPEPANINLG3) observa-se uma diminuição da atividade catalítica, provavelmente devido à interação do MAO com a PAni conforme descrito anteriormente. Uma maior quantidade de NLG presente em PAni/NLG, PAni/80%NLG, promove um aumento na atividade catalítica, ou seja, a presença de NLG contribui positivamente na reação da polimerização *in situ*.

A Tabela 5.10 apresenta os resultados das propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos via polimerização *in situ*.

Tabela 5.10. Propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos via polimerização *in situ*.

Amostra	% PAni/NLG	T inicial (°C)	T máxima (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
ISPE	-	453	477	132	119	83
ISPEPANINLG2	6 PAni/NLG20	443	487	132	120	57
ISPEPANINLG3	15 PAni/NLG20	453	490	134	115	14
ISPEPANINLG5	4 PAni/NLG80	449	487	131	121	67
ISPEPANINLG4	16 PAni/NLG80	463	490	131	120	54

PAni/NLG20: 20% NLG

PAni/NLG80: 80%NLG

A Tabela 5.10 mostra os resultados das propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos por polimerização *in situ*. A temperatura inicial de degradação (T inicial ou T onset) diminui na presença de material híbrido. Porém no compósito com uma maior quantidade de carga híbrida com 80% NLG houve um aumento desta temperatura. A termoestabilidade dada pela temperatura de máxima taxa de decomposição sofre aumento na presença de carga híbrida, indicando que a presença de PAni/NLG promove ao material uma certa resistência à degradação. As temperaturas de amolecimento e de cristalização não sofrem alterações significativas na presença de material híbrido. Assim como a presença de PAni pura e NLG puro provocam uma diminuição no grau cristalinidade do compósito, a presença de PAni/NLG segue este mesmo comportamento.

A condutividade elétrica dos compósitos sintetizados está apresentada na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Propriedades elétricas dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos via polimerização *in situ*.

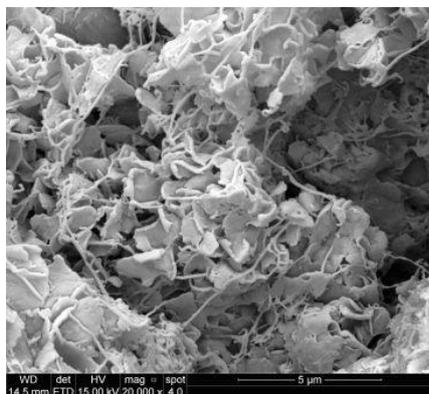
Amostra	% PAni/NLG	Condutividade Elétrica (S/cm) Sonda de duas pontas
ISPE	-	NC
ISPEPANINLG2	6 PAni/NLG20	NC
ISPEPANINLG3	15 PAni/NLG20	$(8,0 \pm 0,5) \times 10^{-8}$
ISPEPANINLG5	4 PAni/NLG80	$(1,6 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
ISPEPANINLG4	16 PAni/NLG80	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^{-7}$

NC: Não condutivo

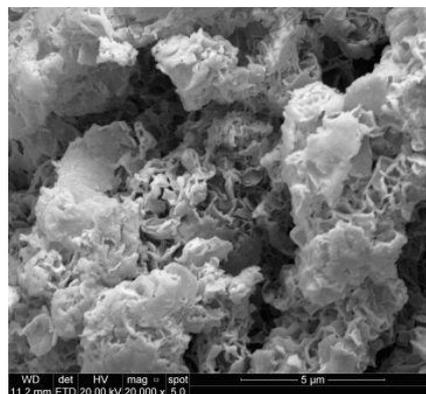
PAni/NLG20: 20% NLG PAni/NLG80: 80%NLG

Nos compósitos preparados na presença de PAni/NLG 20 foi necessária uma maior quantidade de carga para que o compósito apresentasse caráter condutivo (ISPEPANINLG3). Porém, nos compósitos preparados na presença de PAni/NLG80 foi observado caráter condutivo no compósito com 16% de carga condutiva. Uma maior quantidade de carga híbrida PAni/NLG80 determinou um aumento significativo na condutividade elétrica do compósito (ISPEPANINLG4). Comparando-se com os resultados de condutividade elétrica dos compósitos PE/PAni também preparados por polimerização *in situ*, a quantidade de PAni influencia a condutividade elétrica do sistema, sendo necessária a presença de no mínimo 24% de PAni para que o compósito seja condutivo. Já comparando-se com os resultados das propriedades elétricas de PE/NLG nota-se que com pouca quantidade de NLG o compósito apresenta caráter condutivo, porém, aumentando-se a quantidade de NLG o compósito torna-se não condutivo. Este fato pode estar relacionado com a má dispersão das nanolâminas na matriz polimérica impedindo a formação da rede condutiva.

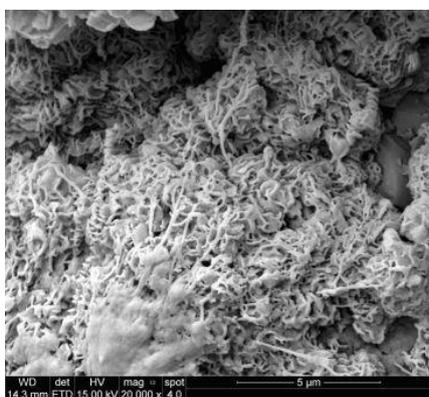
A morfologia dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos por polimerização *in situ* foram avaliadas por MEV, Figura 5.17.



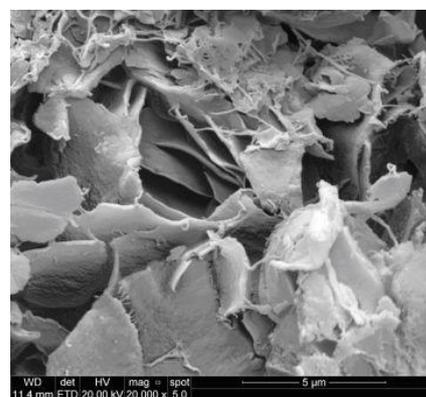
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.17 (a, b, c, d, e). MEV. (a) ISPE; (b) ISPEPANINLG2; (c) ISPEPANINLG3; (d) ISPEPANINLG4; (e) ISPEPANINLG5.

De acordo com as imagens de MEV a presença de carga híbrida modificou o aspecto morfológico dos compósitos em relação ao PE puro. Nos compósitos que apresentam maior quantidade de NLG na carga híbrida (d, e) foi observada morfologia laminar característica das nanolâminas de grafite.

5.4. Polymerization-Filling Technique – PFT

A busca por uma metodologia capaz de favorecer uma melhor dispersão da carga e formação da rede condutiva nos compósitos preparados pela polimerização *in situ* foi avaliada a técnica do PFT.

As reações para a preparação dos compósitos de PE/PAni e PE/PAni/NLG via PFT não apresentaram atividade catalítica. Este resultado pode estar relacionado com a presença da PAni no sistema, e estas podem apresentar uma dificuldade em anexar o sistema catalítico à superfície das nanofibras, provocando então, a desativação do sistema catalítico. Uma justificativa para esta dificuldade pode estar relacionada com o consumo cinético das espécies ativas, observado na reação entre o MAO e a PAni, analisados por voltametria cíclica e de pulso diferencial.

5.4.1. Compósitos de PE/NLG através do PFT

Compósitos de PE na presença de diferentes quantidades de carga condutiva NLG foram sintetizados através do PFT. A Tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos nas reações de polimerização.

Tabela 5.12. Compósitos de PE/NLG preparados através da técnica do PFT.

Amostra	NLG (g)	Compósito Final (g)	% NLG	Atividade Catalítica (kgPE/molZr.h.bar)	Condutividade Elétrica (S/cm) Sonda de duas pontas
PFTPENLG1	0,33	2,0	10	3277	$(9,4\pm 0,5)\times 10^{-5}$
PFTPENLG2	0,35	1,5	16	2665	$(1,7\pm 0,5)\times 10^{-5}$

PFTPENLG1: *Polymerization-Filling Technique* Polietileno Nanolâminas de Grafite

Condições de Reação: Solvente Tolueno; Sistema catalítico Cp_2ZrCl_2 ; Al/Zr=1000; Zr= 2×10^{-6} mol; Pressão Eteno 2,8 bar; Tempo 10 min.

Em relação às propriedades elétricas, pode-se observar que a presença de NLG nos compósitos preparados por PFT não apresentaram diferença na condutividade elétrica e mantiveram-se condutivos na mesma ordem de grandeza. Utilizando-se a técnica do PFT, isto é, suportando a carga condutiva com o sistema catalítico, ocorre a formação da rede condutiva mais facilmente. Este resultado pode ser comparado com os resultados da Tabela 5.8 para PE/NLG através da polimerização *in situ* e sugere que uma melhor dispersão foi obtida.

A Tabela 5.13 apresenta os resultados das propriedades térmicas dos compósitos preparados.

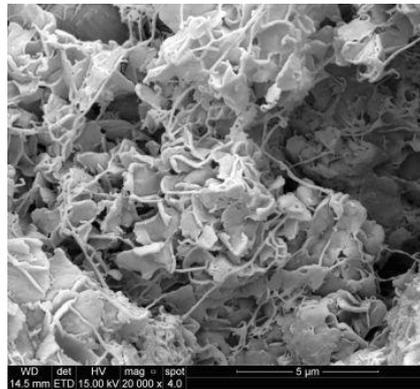
Tabela 5.13. Propriedades térmicas dos compósitos de PE/NLG preparados através da técnica do PFT.

Amostra	T inicial (°C)	T máxima (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
PE	453	477	132	119	83
PFTPENLG1	446	483	135	119	54
PFTPENLG2	451	485	138	117	32

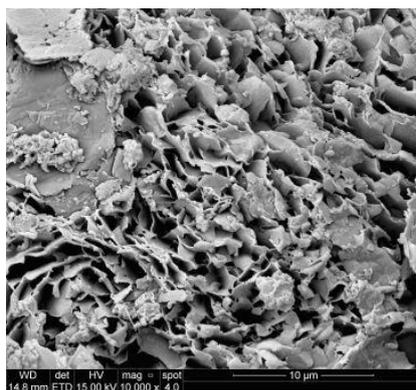
A Tabela 5.13 mostra os resultados das propriedades térmicas dos compósitos PE/NLG preparados por PFT. As propriedades térmicas não

apresentaram mudança significativa com a presença de NLG. A presença de NLG diminui a cristalinidade do compósito. De acordo com a literatura [96], a cristalinidade do compósito final sofre mudança com a presença de NLG. A presença de pequenas quantidades de NLG é suficiente para diminuir a organização na cadeia do polímero aumentando a quota de polietileno amorfo. Estes resultados estão semelhantes aos resultados de propriedades térmicas de compósitos PE/NLG preparados via polimerização *in situ*, indicando que, independente da técnica de polimerização utilizada, a presença de NLG produz os mesmos efeitos.

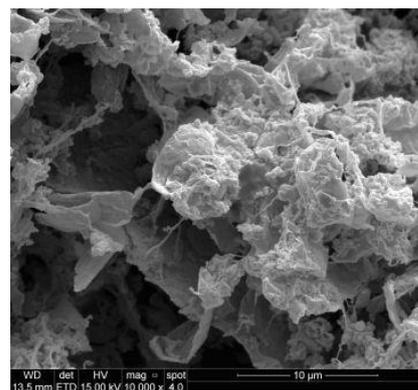
A morfologia dos compósitos foi analisada através do MEV, Figura 5.24.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.18 (a, b, c). MEV. (a) PE; (b) PFTPENLG1; (c) PFTPENLG2.

De acordo com as imagens de MEV não foram observadas mudanças na morfologia dos compósitos quando comparadas ao PE puro.

5.5. Compósitos poliméricos sintetizados via mistura por fusão

Na metodologia da mistura por fusão a matriz polimérica e a carga condutiva são misturadas em uma câmara de mistura a uma temperatura acima do ponto de fusão do polímero. Este método é considerado de fácil processamento e é bastante utilizado na indústria [65]. Neste sentido foi avaliado a metodologia da mistura por fusão para a preparação de compósitos de PE com nanofibras de PANi. Pelo nosso conhecimento não existem relatos na literatura da utilização desta metodologia para a preparação de compósitos de PE contendo PANi com morfologia de nanofibras.

Foram preparados compósitos através do método da mistura por fusão com a utilização de polietileno comercial, nanofibras de polianilina e masterbatch de PE/PAni. A síntese do masterbatch será discutida no próximo item.

5.5.1. PE Comercial/Nanofibras de PANi

Nanofibras de PANi (2, 5 e 10% em peso) foram misturadas diretamente com polietileno comercial utilizando-se câmara de fusão. Propriedades elétricas e térmicas foram avaliadas e estão apresentadas na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Propriedades térmicas e elétricas dos compósitos PE/PAni preparados através da mistura por fusão – Brabander.

Amostra	% PANi	Condutividade Elétrica (S/cm)	T máx (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
MFPE	-	NC	398	132	118	66
MFPAni2b	2	NC	447	131	119	66
MFPAni3b	5	10 ⁻⁸	451	131	119	71
MFPAni4b	10	10 ⁻⁸	481	131	119	72

MFPAni2b: Mistura Fusão Polietileno comercial Polianilina por Brabander

Condições de Reação: 3 minutos de pré-mistura com 30 rpm de velocidade de rotação; mistura com 60 rpm por 2 minutos.

NC: Não condutivo

A adição de nanofibras PANi resultou num material mais resistente à decomposição por meio de aquecimento, aumento da cristalinidade, mas não alterou significativamente a temperatura de fusão do polietileno. O efeito do processamento no PE diminuiu a estabilidade térmica e a cristalinidade, provavelmente por ter havido alguma degradação. Comparativamente, a cristalinidade e a condutividade aumentaram na presença de PANi. Compósitos com 5 e 10% de PANi preparados por mistura por fusão apresentaram condutividade semelhante ao compósito com 24% de PANi preparado por polimerização *in situ* (Tabela 5.5). A Tabela 5.15 apresenta as propriedades mecânicas de PE/PAni.

Tabela 5.15. Propriedades mecânicas dos compósitos PE/PAni preparados através da mistura por fusão – Brabender.

Amostra	% PANi	% Deformação na Ruptura	Módulo de Young (Mpa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Resistência ao Impacto
MFPE	-	764±107	1602±61	28±3	8±1
MFPAni2b	2	435±70	1652±25	19±1	5±1
MFPAni3b	5	6±2	1653±88	27±1	4±0
MFPAni4b	10	5±1	1739±29	26±2	3±1

MFPANI1th: Mistura Fusão Polietileno comercial Polianilina por Thermo Haake Minilab

Em relação às propriedades mecânicas, tem-se verificado que a adição de nanofibras mantém módulo de elasticidade, mas diminuiu a resistência ao impacto do material. Há uma diminuição na elasticidade (deformação na ruptura).

Na câmara de mistura Brabender a quantidade de composto preparado é de 45 g, exigindo quantidades de nanofibras PANi que não tínhamos disponíveis. Assim, optou-se por repetir os experimentos, utilizando uma câmara de mistura com menor volume: Thermo Haake Minilab, apenas 7 g de preparação de composto. Os compósitos foram preparados contendo 2, 5 e 10% em peso de nanofibras de PANi. A Tabela 5.16 apresenta os resultados obtidos para compósitos preparados utilizando polietileno comercial na presença de nanofibras de PANi.

Tabela 5.16. Propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni preparados através da mistura por fusão - Thermo Haake MiniLab.

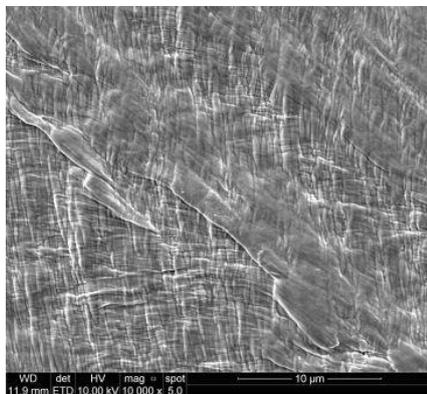
Amostra	% PAni	T inicial (°C)	T máxima (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
MFPANI1th	-	408	453	133	118	64
MFPANI2th	2	411	456	131	118	59
MFPANI3th	5	407	452	132	119	58
MFPANI4th	10	409	454	135	116	47

MFPANI1th: Mistura Fusão Polietileno comercial Polianilina por Thermo Haake Minilab

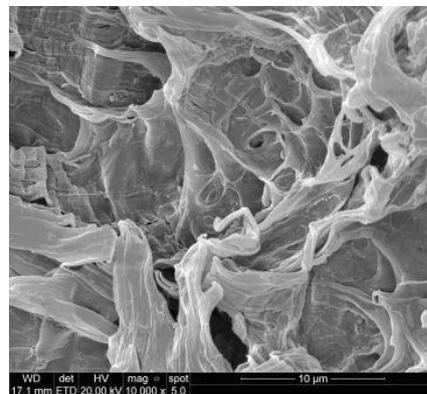
Condições de Reação: 3 minutos de pré-mistura com 30 rpm de velocidade de rotação; mistura com 60 rpm por 5 minutos; temperatura de 180 °C.

A adição de nanofibras PAni através da mistura por fusão em câmara de mistura Thermo Haake MiniLab não afetou significativamente as propriedades térmicas dos compósitos em relação ao PE puro. Houve uma diminuição na cristalinidade do compósito. Esta diminuição de cristalinidade pode estar relacionada com o fato de que a presença da PAni diminui a organização da cadeia polimérica, impedindo o alcance de um arranjo ordenado, aumentando a quota de polímero amorfo [19, 121].

A morfologia da superfície de fratura dos compósitos preparados por mistura por fusão foram analisadas através do MEV, Figura 5.19.



(a)



(b)

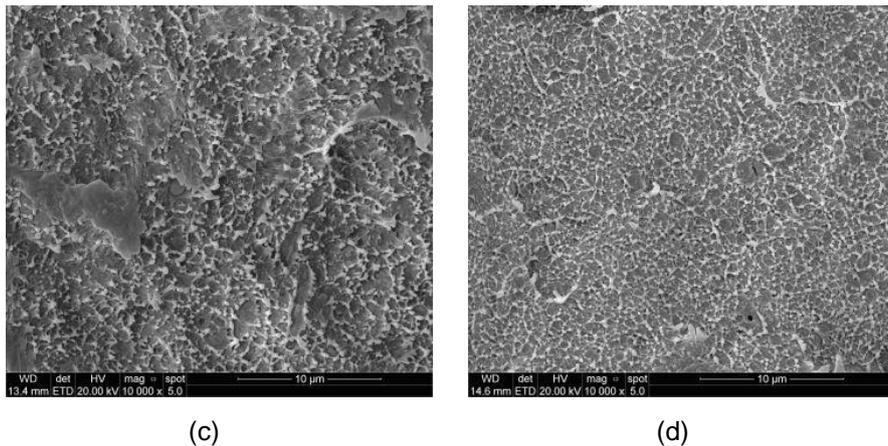


Figura 5.19 (a, b, c). MEV da superfície de fratura dos compósitos PE comercial/PAni produzidos por mistura por fusão. (a) MFPE; (b) MFPEcPANI2th; (c) MFPEcPANI3th; (d) MFPEcPANI34th.

A partir das imagens de MEV na Figura 5.19, observa-se que a adição de nanofibras de PAni modifica a morfologia na superfície da fratura dos compósitos preparados. Os compósitos com uma menor quantidade de PAni apresentam uma superfície mais lisa e homogênea enquanto que o aumento da quantidade de PAni resulta numa superfície mais irregular e com nanofibras aglomeradas. Os compósitos preparados na câmara de mistura Thermo Haake Minilab não apresentaram adequada dispersão das nanofibras na matriz polimérica, sendo possível a observação de aglomerados. Além disso, bolhas foram detectadas nas amostras, as quais foram atribuídas à liberação do excesso de ácido dopante presente nas nanofibras.

A Figura 5.20, mostra o aspecto heterogêneo dos compósitos preparados. Pode ser observado uma boa distribuição da PAni na matriz polimérica, porém uma péssima dispersão.



(a)

(b)



(c)

Figura 5.20 (a, b, c). Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MFPEcPANI2th; (b) MFPEcPANI3th; (c) MFPEcPANI4th.

Segundo a literatura [121], podem ser observadas diferentes fases entre a matriz polimérica e a PANi em compósitos produzidos por mistura por fusão. O aspecto heterogêneo indica a ausência de qualquer adesão interfacial significativa entre o PE e a PANi. Isto é atribuído à diferença de polaridade dos dois polímeros. Enquanto PE é um hidrocarboneto apolar, a PANi possui uma polaridade mais elevada.

As propriedades elétricas dos compósitos foram avaliadas utilizando-se a técnica da sonda de duas pontas. Todos os compósitos preparados por mistura por fusão utilizando-se Thermo Haake Minilab mostraram-se não condutivos. A dispersão inadequada das nanofibras na matriz de PE não permitiu a formação da rede condutiva, justificando a característica isolante dos compósitos preparados. Além do mais, deve ser considerado que temperaturas próximas a 200 °C tendem a diminuir a condutividade da PANi [127]. De acordo com a literatura [8], PANi particulada e dopada pode ser processada a temperaturas mais elevadas do que a temperatura de fusão de PE, já que o compósito permanece estável até uma temperatura de 270 °C, sem que haja a perda de condutividade elétrica. Então, podemos concluir que a polianilina na forma de nanofibras dificulta uma boa dispersão na matriz polimérica, impedindo a formação do caminho condutor, promovendo assim, compósitos de caráter isolante.

5.6. Masterbatch

A fim de melhorar a dispersão das cargas na matriz de PE foi avaliada a utilização de *masterbatch* na preparação de compósitos por mistura por fusão. Para isto, foi realizada uma pré-mistura da carga com a matriz polimérica. Nesta pré-mistura tem-se grande quantidade de carga dispersa em pequena quantidade de matriz polimérica. Assim, espera-se uma melhor dispersão deste pó polar pré-formado na mistura por fusão deste pó com matriz apolar de PE.

Masterbatch é o nome dado a um composto polimérico caracterizado por grande quantidade de carga condutiva (> 30% p/p) em sua estrutura. Esta técnica consiste em revestir a carga com uma fina camada de PE através da polimerização *in situ*. Neste trabalho foram preparados masterbatches de PE/PAni e PE/PAni/NLG.

5.6.1. Preparação de compósitos poliméricos de PE/PAni em câmara de fusão utilizando masterbatch

O masterbatch foi preparado por meio da polimerização *in situ* do etileno na presença de nanofibras de PAni. A fim de que as nanofibras de PAni ficassem revestidas por uma fina camada de PE, o tempo de polimerização foi de apenas 4 minutos e uma elevada quantidade de nanofibras foram adicionadas ao reator. Nanofibras revestidas por PE podem facilitar a dispersão das nanofibras e na matriz polimérica de PE durante o processo de fusão. Compósito com 37% em peso de nanofibras PAni foi preparado por polimerização *in situ* (MBPEPANI). A Tabela 5.17 ilustra as condições de reação do MBPEPANI.

Tabela 5.17. Condições de reação da preparação do MBPEPANI.

Amostra	PAni (g)	T (°C)	P. Eteno (bar)	Tempo (min)	MAO (mL)	Cp ₂ ZrCl ₂ (mL)	% PAni	Massa Final (g)	Atividade Catalítica (kgPE/molZr.h.bar)
MBPEPANI	3,0	50	2,8	4	12	3	37	8,79	3138

MBPEPANI: Masterbatch Polietileno Polianilina

Condições de Reação: Solvente Tolueno; Sistema catalítico Cp₂ZrCl₂/MAO, Al/Zr=1000, Zr=2x10⁻⁶ mol; Pressão Eteno 2,8 bar; Tempo 4 min.

O MBPEPANI foi misturado e redisperso em matriz polimérica de polietileno de alta densidade comercial SHC7260 utilizando uma câmara de fusão, a 180 °C, durante 5 minutos. Compósitos foram preparados adicionando-se na câmara de mistura diferentes concentrações do MBPEPANI. A Tabela 5.18 apresenta os resultados obtidos do masterbatch preparado.

Tabela 5.18. Propriedades térmicas do masterbatch MBMFPEcPEPANI preparado.

Amostra	% MB (PE/PAni)	T inicial (°C)	T máxima (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
MBMFPE	-	408	453	133	118	64
MBMFPEPANI2	2	406	456	131	118	59
MBMFPEPANI3	5	404	454	132	119	53
MBMFPEPANI4	10	403	458	135	116	47

MBMFPEPANI: Masterbatch Mistura Fusão Polietileno Comercial Polietileno Polianilina

A Tabela 5.18 mostra os resultados das propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni com utilização de MBPEPANI e PE comercial produzidos através da mistura por fusão. As propriedades térmicas não sofreram modificações significativas na presença do *masterbatch* com PAni.

As propriedades elétricas dos compósitos foram avaliadas utilizando-se a técnica da sonda de duas pontas. Todos os compósitos preparados apresentaram característica não condutiva.

A morfologia da superfície de fratura do masterbatch PE/PAni preparado por mistura por fusão foi analisada através do MEV, Figura 5.21.

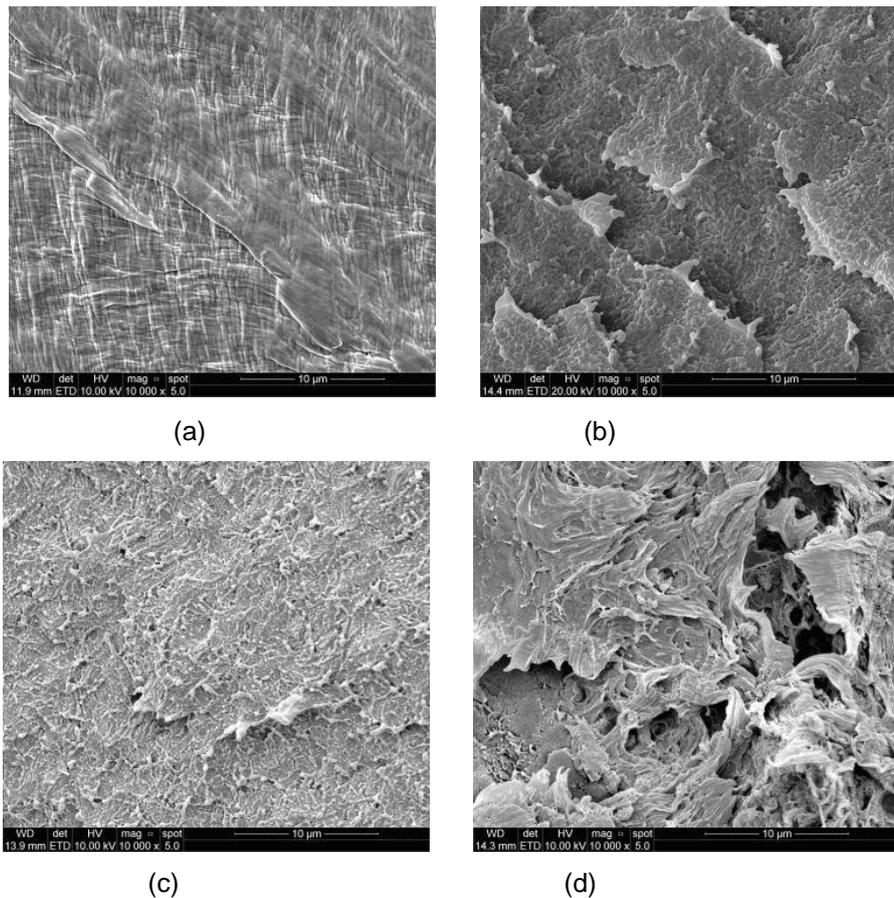


Figura 5.21 (a, b, c, d). MEV da superfície de fratura dos masterbatches PE comercial/PE/PAni. (a) MBMFPE; (b) MBMFPEPANI2; (c) MBMFPEPANI3; (d) MBMFPEPANI4.

A partir das imagens de MEV na Figura 5.21, observa-se que a adição de nanofibras de PAni modifica a morfologia na superfície da fratura dos compósitos preparados. Os compósitos com uma menor quantidade de PAni apresentam uma superfície mais lisa e homogênea enquanto que o aumento da quantidade de PAni resulta numa superfície mais irregular. A Figura 5.22, mostra o aspecto heterogêneo

dos compósitos preparados, indicando a má dispersão da PANi na matriz polimérica de polietileno.

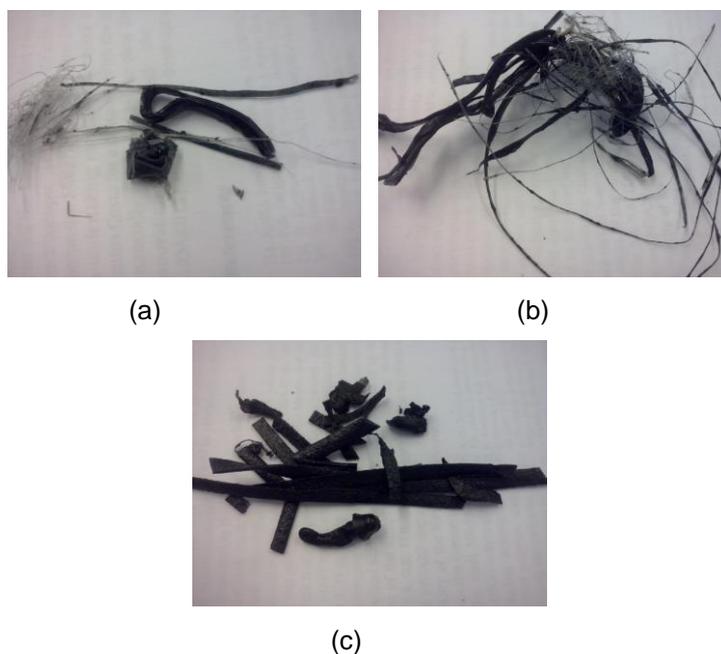


Figura 5.22 (a, b, c). Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MBMFPEPANI2; (b) MBMFPEPANI3; (c) MBMFPEPANI4.

Os compósitos preparados na câmara de mistura Thermo Haake Minilab não apresentaram adequada dispersão das nanofibras na matriz polimérica, sendo possível a observação de aglomerados. Além disso, bolhas foram detectadas nas amostras, as quais foram atribuídas à liberação do excesso de ácido dopante presente nas nanofibras. A dispersão inadequada das nanofibras na matriz de PE não permitiu a formação da rede condutora, justificando a característica isolante dos compósitos preparados. A diminuição da condutividade da PANi quando exposta a temperaturas elevadas tem sido explicada principalmente pela desprotonação e perda de dopante [127].

5.6.2. Preparação de masterbatch de PE/PAni/NLG

O masterbatch foi preparado por meio da polimerização *in situ* do etileno na presença de PANi/NLG 20%. A fim de que a carga híbrida ficasse revestida por uma fina camada de PE, o tempo de polimerização foi de apenas 4 minutos e uma

elevada quantidade de carga foi adicionada ao reator. Compósitos com diferentes concentrações de carga foram preparados por polimerização *in situ* (MBPEPANI).

A Tabela 5.19 ilustra as condições de reação do MBPEPANI.

Tabela 5.19. Masterbatch preparados utilizando PAni/NLG através da polimerização *in situ*.

Amostra	PAni/NLG (g)	Compósito Final (g)	% PAni/NLG	Atividade Catalítica (kgPE/molZr.h.bar)
ISPE	-	5,514	-	1969
MBPEPANINLG1	0,2576	0,6590	40	692
MBPEPANINLG3	0,2968	0,4453	66	468
MBPEPANINLG2	0,2555	0,3450	74	362

MBPEPANINLG: Masterbatch Polietileno Polianilina Nanolâminas de Grafite

Condições de Reação: Solvente Tolueno; Sistema Catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO ; Al/Zr=1000; Zr= 2×10^{-6} mol; Pressão Eteno 2,8 bar; Tempo 4 min.

A Tabela 5.20 ilustra as propriedades térmicas dos compósitos produzidos por polimerização *in situ*.

Tabela 5.20. Propriedades térmicas dos compósitos MBPEPANINLG através da polimerização *in situ*.

Amostra	% PAni/NLG	T inicial (°C)	T máxima (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc%
ISPE	-	453	477	132	119	83
MBPEPANINLG1	40	408	453	133	118	64
MBPEPANINLG3	66	410	455	132	120	61
MBPEPANINLG2	74	413	458	132	120	62

A temperatura inicial de degradação (T_{inicial} ou T_{onset}) diminui significativamente na presença de PAni/NLG. A termoestabilidade dada pela temperatura de máxima taxa de decomposição apresentou diminuição. Isto é, a presença de grande quantidade de carga híbrida provoca a degradação a temperaturas mais baixas quando comparado com a degradação de PE puro. A presença de elevadas quantidades de carga provoca uma diminuição no grau de cristalinidade do compósito.

Os compósitos produzidos foram misturados em matriz de polietileno comercial SHC7260 utilizando-se câmara de mistura Thermo Haake MiniLab. A Tabela 5.21 apresenta os resultados obtidos das propriedades térmicas dos compósitos preparados por mistura por fusão.

Tabela 5.21. Propriedades térmicas dos compósitos MBMFPEPANINLG através da mistura por fusão.

Amostra	% PAni/NLG	T inicial (°C)	T máx. (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c%
MBMFPE	-	408	453	133	118	64
MBMFPEPANINLG2	2	446	490	132	120	62
MBMFPEPANINLG3	5	449	488	132	120	61

Condições de Reação: 3 minutos de pré-mistura com 30 rpm de velocidade de rotação; mistura com 60 rpm por 5 minutos; temperatura de 180 °C.

A Tabela 5.21 mostra os resultados das propriedades térmicas dos compósitos PE/PAni/NLG produzidos por mistura por fusão. A temperatura inicial de degradação (T_{inicial} ou T_{onset}) aumentou significativamente na presença de PAni/NLG. A termoestabilidade dada pela temperatura de máxima taxa de decomposição apresentou um significativo aumento. Isto é, a presença, no compósito produzido por mistura por fusão, de carga híbrida provoca a degradação a temperaturas mais elevadas quando comparado com a degradação de PE puro. A temperatura de amolecimento dos compósitos não sofre alteração. A temperatura de cristalização dos compósitos não sofre alteração. A presença de PAni/NLG não

provoca alteração significativa no grau de cristalinidade do compósito. As propriedades elétricas dos compósitos foram avaliadas utilizando-se a técnica da sonda de duas pontas. Todos os compósitos preparados foram não condutivos.

A morfologia da superfície das fraturas dos compósitos foi analisada por MEV, Figura 5.23.

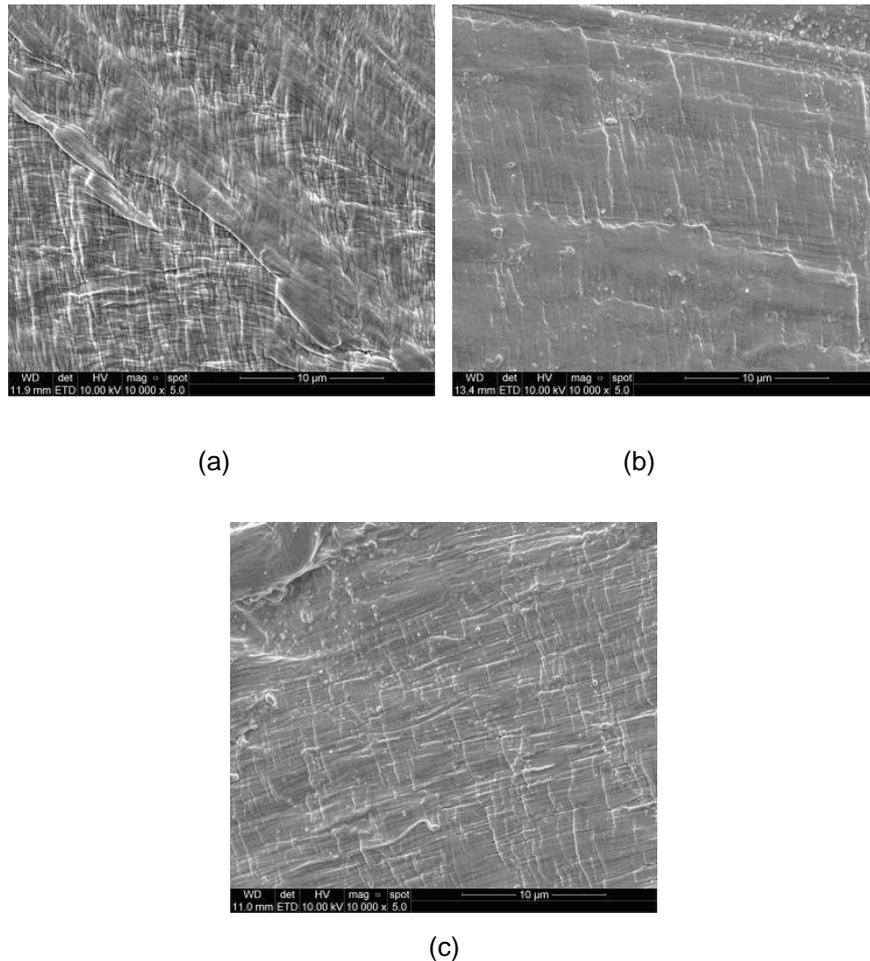


Figura 5.23 (a, b, c). Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MBMFPE; (b) MBMFPEPANINLG2; (c) MBMFPEPANINLG3.

De acordo com o MEV pode ser observado que não houve diferença morfológica em relação ao polietileno puro e o compósito com carga híbrida produzido por mistura por fusão, independente da quantidade de carga na matriz polimérica. Pode-se observar também, Figura 5.24, um aspecto mais homogêneo do

compósito formado, sugerindo uma melhor dispersão da carga na matriz de PE comercial durante a mistura por fusão.

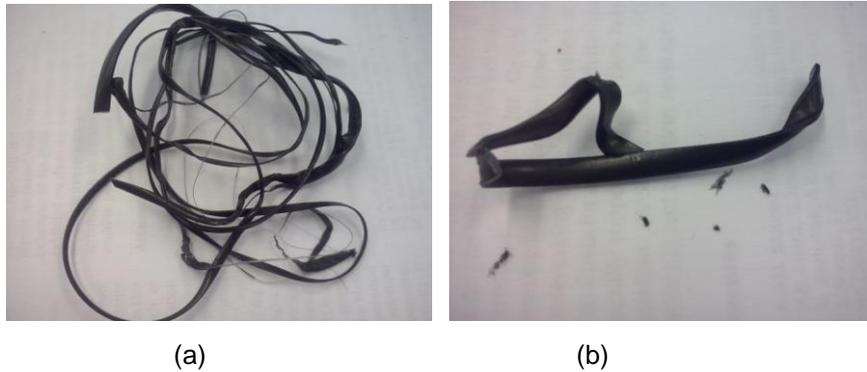


Figura 5.24 (a, b). Compósitos produzidos por mistura por fusão. (a) MBMFPEPANINLG2; (b) MBMFPEPANINLG3.

De acordo com a Figura 5.24 podemos concluir que houve uma boa distribuição e uma boa dispersão da carga de PANi/NLG na matriz polimérica. A falta de condutividade pode estar relacionada com a elevada temperatura utilizada na preparação na câmara de mistura e com o recobrimento da carga pelo polímero impedindo o contato para a formação da rede condutiva.

6. CONCLUSÕES

Nanofibras de PAni foram sintetizadas através do método da mistura rápida. Esta metodologia mostrou-se eficiente, pois foram preparadas nanofibras com diâmetro de aproximadamente 50-80 nm e o rendimento da reação de síntese foi de 17-23%. Foi observada a necessidade de um tratamento adicional, lavagem até pH 4 e secagem em estufa a vácuo das nanofibras de PAni para prevenir a desativação do sistema catalítico utilizado nas reações de polimerização *in situ*. A morfologia e a condutividade elétrica $((2,0 \pm 0,6) \times 10^{-2})$ das nanofibras não foram afetadas por este tratamento.

A polimerização da anilina na presença de nanolâminas de grafite (NLG) resultou na carga híbrida PAni/NLG. A presença das nanolâminas contribuiu para melhorar a qualidade das nanofibras de PAni e para aumentar a condutividade elétrica.

O estudo de voltametria cíclica e de pulso diferencial do sistema catalítico metalocênico Cp_2ZrCl_2/MAO na presença da PAni mostrou que o MAO reage com as nanofibras de PAni na presença do catalisador Cp_2ZrCl_2 formando a espécie ativa. A alteração na atividade catalítica pode ser devido a um consumo cinético das espécies ativas, que é menor na presença das nanofibras de polianilina.

A presença das cargas condutivas, PAni, NLG e PAni/NLG provocou uma diminuição no grau de cristalinidade e a presença das NLG aumentou a termoestabilidade dos compósitos preparados por meio da polimerização *in situ*. A polimerização do etileno na presença das nanofibras de PAni resultou em compósitos condutivos $(1,4 \times 10^{-6} \text{ S/cm})$ com elevadas quantidades de carga (24%).

Embora uma boa dispersão tenha sido obtida, o crescimento do PE em solução ao redor das nanofibras impedem a formação da rede condutiva para pequenas concentrações de PAni. Porém, 2% de NLG foram suficientes para produzir compósito com condutividade elétrica igual a $8,6 \times 10^{-7}$ S/cm por meio desta metodologia. Compósitos condutivos ($2,0 \times 10^{-7}$ S/cm) foram obtidos com a adição de 16% da carga híbrida PAni/NLG, evidenciando a contribuição positiva das NLG.

A mistura das nanofibras com o polietileno fundido na câmara de fusão com maior capacidade de amostra (Brabander) resultou em compósitos com maior estabilidade térmica, menor grau de cristalinidade, mantendo o módulo de elasticidade e diminuindo a resistência ao impacto. Compósito condutivo (10^{-8} S/cm) foi obtido com apenas 5% de PAni. Porém, quando a câmara de fusão com menor capacidade (Thermo Haake MiniLab) foi utilizada na preparação dos compósitos, foi observada uma maior dificuldade de dispersão das cargas avaliadas neste trabalho, fato esse que impediu a formação da rede condutiva dentro da matriz de PE. Mesmo a técnica do masterbatch não resultou numa melhora da dispersão das cargas na câmara de fusão.

Apesar das dificuldades relacionadas à desativação do sistema catalítico, a melhor técnica para produzir compósitos poliméricos na presença de PAni como carga condutiva é a polimerização *in situ*, visto que os compósitos apresentaram boa dispersão da carga induzindo à formação da rede condutiva. A *Polymerization-Filling Technique* (PFT) pode contribuir para evitar o crescimento do polietileno na solução, isto é, favorece um maior contato entre as nanocargas dentro da matriz de PE. A presença de grafite no material híbrido melhora a condutividade elétrica dos compósitos e a qualidade das nanofibras é afetada positivamente.

PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar nanofibras de polianilina com a utilização de agentes dopantes de ácidos orgânicos, tais como ácido dodecilbenzenosulfônico, ácido canforsulfônico para facilitar a dispersão das nanofibras e não promover a desativação do sistema catalítico;
- Preparar compósitos poliméricos utilizando carga condutiva de PAni sintetizada na presença de agentes dopantes de ácidos orgânicos através da técnica do PFT;
- Avaliar a utilização de agentes compatibilizantes a fim de uma melhora na dispersão das cargas para a preparação de compósitos através da mistura por fusão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GOPAKUMAR, T. G.; Pagè, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermokinetic mixing. **Polymer Engineering & Science**, v. 44, n. 6, p. 1162-1169, 2004.
2. CHIANG, G. K. et al. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098, 1977.
3. KANER, R. B.; Macdiarmid, A. G. Plastics that conduct electricity. **Scientific American**, v. 258, p. 106, 1998.
4. OKABAYASHI, K. et al. Electrochemical studies of polyaniline and its applications. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 365, 1987.
5. MACDIARMID, A. G.; Epstein, A. J. Proceedings of the first conference on frontiers of polymer research. Índia. Jan. 1991.
6. HAN, G. M. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.
7. ZHANG, Q. H. et al. Dynamic mechanical properties of melt processable PANI/DBSA/LDPE blends. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 481-482, 2003.
8. TSOICHEVA, D.; Terlemezyan, L. *In situ* prepared composite of ultrahigh molecular mass PE and PANI. Thermal behavior and supramolecular structure. **Journal of Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 3, p. 739-751, 2004.

9. CARDOSO, M. J. R.; Lima, M. F. S.; Lenz, D. M. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 425-429, 2007.
10. YANG, J. P. et al. Preparation of low density polyethylene –based polyaniline conducting polymer composite with low percolation threshold via extrusion. **Synthetic Metals**, v. 93, p. 169-173, 1998.
11. ANNALA, M.; Löfgren, B. Compatibilization of conductive polyethylene/polyaniline blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 7, p. 848-857, 2006.
12. CHIPARA, D. et al. On polyethylene – polyaniline composites. **Composites: Part B**, v. 34, p. 637-645, 2003.
13. BASSO, N. R. S. et al. Polyaniline nanofibers for *in situ* MAO-catalyzed polymerization of ethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, 2014.
14. MO, Z. et al. Synthesis of graphite nanosheets/polyaniline nanorods composites with ultrasonic and conductivity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 573-578, 2009.
15. KALAITZIDOU, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 1675-1682, 2007.
16. KALAITZIDOU, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 45, p. 1446-1452, 2007.
17. LI, Y. C.; Chen, G. H. HDPE/Expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, n. 6, p. 882-889, 2007.

18. HUANG, J.; Kaner, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 851-855, 2004.
19. FIM, F. de C. et al. Polyethylene/graphite nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, p. 692-698, 2010.
20. FIM, F. de C. et al. Thermal, electrical and mechanical properties of polyethylene-graphene nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. **Journal of Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2630-2637, 2013.
21. SAMBHU, B. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 783-810, 2009.
22. ABREU, M. M. S. P. Polímeros condutores fundamentos e aplicações. Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de Lorena, 2010.
23. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n.4, 1996.
24. MAIA, J. D. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, 2000.
25. HUANG, J. Synthesis and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers. *Pure Applied Chemistry*, v. 78, n. 1, p. 15-27, 2006.
26. OLIVEIRA, H. P. M. et al. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 277-286, 2006.
27. SALVATIERRA, R. V. Nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono obtidos por polimerização interfacial. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, 2010.
28. RATES, S. C. B. Síntese e caracterização do copolímero poli(anilina-co-melanina). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2006.

29. MACDIARMID, A. G.; Shimano, J. Y. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? **Synthetic Metals**, v. 123, p. 251-262, 2001.
30. KINLEY, P. J. Menon, V.; Ding, Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 10, p. 3690, 3695, 1999.
31. HUANG, W. S.; Humphrey, B. D.; Macdiarmid, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal Chemistry Society**. Faraday trans. 1, v. 82, p. 2385-2400, 1986.
32. SAPURINA, I.; Stejskal, J. Review: The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structure. **Polymer International**, v. 57, p. 1295-1325, 2008.
33. STEJSKAL, J.; Sapurina, I.; Irchová, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1420-1481, 2010.
34. KING, R. C. Y. Roussel, F. Morphological and electrical characteristics of polyaniline nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 153, p. 337-340, 2005.
35. ZHANG, D.; Wang, Y. Synthesis and applications of one-dimensional nanostructure polyaniline: An overview. **Materials Science and Engineering: B**, v. 134, n. 1, p. 9-19, 2006.
36. HUANG, J.; Kaner, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 851-855, 2004.
37. HUANG, J. et al. Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 314-315, 2003.
38. HUANG, J.; Kaner, R. B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study. **Angewandte Chemie**, v. 116, p. 5941-5945, 2004.

39. CHIOU, N. R.; Epstein, A. J. A simple approach to control the growth of polyaniline nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 153, n. 1-3, p. 69-72, 2005.
40. CHIOU, N. R.; Epstein, A. J. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization. **Advanced Materials**, v. 17, n. 13, p. 1679-1683, 2005
41. LI, D.; Kaner, R. B. Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. **Journal American Chemical Society**, v. 128, p. 968-975, 2006.
42. LI, D.; Kaner, R. B. Polyaniline nanofibers: A unique polymers nanostructure for versatile applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 1, p. 135-145, 2009.
43. HUANG, J.; Kaner, R. B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study. **Angewandte Chemie**, v. 116, p. 5941-5945, 2004.
44. LI, D.; Kaner, R. How nucleation affects the aggregation of nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 2279-2282, 2007.
45. RODRIGUES, M. A.; Paoli, M. A. Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). **Synthetic Metals**, v.41-43, 2957-2962, 1991.
46. UHL, F. M.; Wilkie, C. A. Polystyrene/graphite nanocomposites: Effect on thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, p. 111-122, 2002.
47. GEIM, A. K. Novoselov, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.
48. CHEN, G. et al. PMMA/Graphite nanosheets composite and its conducting properties. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2329-2335, 2003.
49. GENG, Y.; Wang, S. J.; Kim, J. K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 592-598, 2009.
50. XIAO, M. et al. Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. **Polymer**, v.43, p.2245-2248, 2002.

51. MU, Q.; Feng, S. Thermal conductivity of graphite/silicone rubber prepared by solution intercalation. **Thermochimica Acta**, v. 462, p. 70-75, 2007.
52. SUBRACHMANYAM, K. S. et al. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 1517-1523, 2008.
53. WISSLER, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 142-150, 2006.
54. UHL, F. M.; Wolkie, C. A. Polystyrene/graphite nanocomposites: effect on thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, p. 111-122, 2002.
55. CHEN, G. et al. PMMA/graphite nanosheets composites and its conducting properties. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2329-2335, 2003.
56. CAI, D.; Song, M. Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 3678-3680, 2007.
57. PAN, Y. X. et al. A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 38, n. 12, p. 1626-1633, 2000.
58. XIAO, M. et al. Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 2245-2248, 2002.
59. CHEN, G. et al. Preparation of polystyrene/graphite nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 1781-1784, 2003.
60. SHE, Y.; Chen, G.; Wu, D. Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite. **Polymer International**, v. 59, p. 679-685, 2007.
61. CHEN, G. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**, v. 42, p. 753-759, 2004.

62. YASMIN, A.; Luo, J.; Daniel, I. M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1182-1189, 2006.
63. CHEN, G. et al. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Carbon**, v. 41, p. 579-625, 2003.
64. XG Sciences. Graphene nanoplatelets for advanced materials applications. www.xgsciences.com - Acessado em Janeiro 2015.
65. BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v.34, p.783-810, 2009.
66. DU, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1489-1493, 2004.
67. KONWER, S.; Pokhrel, B.; Dolui, S. K. Synthesis and characterization of polyaniline/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 1138-1145, 2010.
68. YAO, Q. et al. Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites. **ACS Nano**, v.4, n.4, p.2445-2451, 2010.
69. XIANG, J.; Drzal, L. T. Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties. **Polymer**, v. 53, p. 4202-4210, 2012.
70. Sun, Y.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I. High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 2, p. 5348-5349, 2001.
71. TUNG, N. T. et al. The effects of dopant on morphology formation in polyaniline graphite nanoplatelet composite. **Synthetic Metals**, 161, 177-182, 2011.

72. ZENGIN, H. et al. Carbon nanotube doped polyaniline. **Advanced Materials**, v.14, n.20, p.1480-1483, 2002.
73. SAINZ, R. et al. Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites. **Advanced Materials**, v.17, n.3, p.278-281, 2005.
74. CHEN, G. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 753-759, 2004.
75. DU, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1489-1493, 2004.
76. ZHEMING, G.; Ling, Z.; Chunzhong, L. Emulsion polymerization: A new approach to prepare graphite oxide coated with polyaniline. **Journal of Macromolecular Science Part B: Physics**, v. 48, n. 2, 2009.
77. COUTINHO, F. M.; Mello, I. L.; Maria, L. C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
78. MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Editora Edgard Büchner. São Paulo, 1991.
79. RAZAVI, A. Metallocene catalysis technology and environment. Acad. Paris, **Chemistry**, v. 3, p. 615-625, 2000.
80. KAMINSKY, W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization. **Journal of Chemistry Society**, p. 1413-1418, 1998.
81. MARQUES, M. F. V. et al. Catalisadores metalocênicos: Aspectos gerais e heterogeneização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 3, p. 26-40, 1998.
82. CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., São Paulo, 589p., p. 359, 2002.

83. GUIMARÃES, I. S., 2009.

<http://www.ojs.ufpi.br/index.php/matagal/article/download/149/293> - Acessado em Agosto 2014.

84. AL-SALEH, M. H.; Sundararaj, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. **Carbon**, v. 47, p. 2-22, 2009.

85. DUBOIS, P. et al. Polyolefin-based composites by Polymerization-Filling Technique. **Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. C38, n.5, 511-565, 1998.

86. DUBOIS, P. et al. Use of metallocenes in the polymerization-filling technique with production of polyolefin-based composites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, p. 931-936, 2000.

87. ALEXANDRE, M. et al. Metallocene catalyzed polymerization of ethylene in the presence of graphite, 1. Synthesis and characterization of composites. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, p. 2239-2246, 2001.

88. OZOEMENA, K. I. Anodic oxidation and amperometric sensing of hydrazine at a glassy carbon electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine-cobalt (II) tetraphenylporphyrin (CoPc-(Cotpp)₄) supramolecular complex. **Sensors**, v. 6, p. 874-891, 2006.

89. VALENTE, C. O. Desenvolvimento de um biossensor à base de hemina para análise de amodiaquina em leite materno. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe, 2010.

90. SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Princípios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre. Bookman, 836p., 2002.

91. WANG, J. et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 3218-3222, 2000.

92. PACHECO, W. F. Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina.

Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.

93. BASSO, N. R. S. et al. Reactivity of zirconium and titanium alkoxides bidentate complexes on ethylene polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 267, p. 129-136, 2007.

94. GHENO, G. et al. Flavone complexes of Ti and Zr active in ethylene polymerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 439-449, 2013.

95. COSTA, F. et al. Study of the catalytic species metallocene/MAO and metallocene/TMA by cyclic voltammetry. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 211, p. 67-72, 2004.

96. SILVEIRA, F. et al. Metallocenes in ethylene polymerization studied by cyclic and differential voltammetry. **Applied Catalysis A: General**, v. 344, p. 98-106, 2004.

97. SILVEIRA, F. et al. Metallocene combinations in ethylene polymerization: A cyclic and differential pulse voltammetry study. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, n. 3, p. 253-264, 2008.

98. LOUKOVA, G. V. The first experimental approach to probing frontier orbitals and HOMO-LUMO gap in bent metallocenes. **Chemical Physics Letters**, v. 353, n. 3, p. 244-252, 2002.

99. GIROTTO, E. M.; Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

100. CHEN, G. H. et al. Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 10, p. 2506-2513, 2001.

101. DIAS, M.; Lopes, D. E. B.; Grafov, A. V. Propylene-ethylene copolymers by one-monomer metallocene catalyzed polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 185, p. 57-82, 2002.

102. BONDUEL, D. et al. Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyofefin carbon nanotube nanocomposites. **Chemical Communication**, p. 781-783, 2005.
103. INOUE, M.; Navarro, R. E.; Inoue, M. New soluble polyaniline: synthesis, electrical properties and solution electronic spectrum. **Synthetic Metals**, v. 30, p. 199-207, 1989.
104. WAN, M. The influence of polymerization method and temperature on the absorption spectra and morphology of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 31, p. 51-59, 1989.
105. STEJSKAL, J.; Kratochvil, P. Polyaniline dispersions 2. UV-Vis absorption spectra. **Synthetic Metals**, v. 61, p. 225-231, 1993.
106. XING, S.; Zheng, H.; Zhao, G. Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization. **Synthetic Metals**, v. 158, p. 59-63, 2008.
107. HUANG, J.; Kaner, R. B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study. **Angewandte Chemie**, v. 43, p. 5817-5821, 2004.
108. QIU, W. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanofiber colloids. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 8, p. 1631-1636, 2013.
109. MACDIARMID, A. G. et al. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1-3, p. 285-290, 1987.
110. BHADRA, S.; Khastgir, D. Glass-rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1141-1146, 2009.
111. BHADRA, S.; Khastgir, D. Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1094-1099, 2008.
112. PHAM, Q. M.; Kim, J. S.; Kim, S. Polyaniline nanofibers synthesized in compressed CO₂. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 394-399, 2010.

113. DING, L.; Wang, W.; Gregory, R. V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) powder. **Synthetic Metals**, v. 104, p. 73-78, 1999.
114. SINHA, S. et al. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3135-3140, 2009.
115. KONWER, S.; Pokhrel, B.; Dolui, S. K. Synthesis and characterization of polyaniline/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 1138-1145, 2010.
116. THANPITCHA, T. et al. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 560-568, 2006.
117. SAINI, P. et al. Elettromagnetic interference shielding behavior of polyaniline/graphite composites prepared by *in situ* emulsion pathway. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 5, p. 3146-3155, 2009.
118. ZHEMING, G.; Ling, Z.; Chunzhong, L. Emulsion polymerization: A new approach to prepare graphite oxide coated with polyaniline. **Journal of Macromolecular Science**, Part B, v. 48, n. 2, p. 226-237, 2009.
119. DU, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 7, p. 1489-1493, 2004.
120. SCHEIRS, J.; Kaminsky, W. Metallocene-based polyolefins: Preparation, properties and technology. Wiley and Sons. Chichester, 2000.
121. NAND, A. V. et al. Characterization of antioxidant low density polyethylene/polyaniline blends prepared via extrusion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2, p. 903-911, 2012.
122. PEETERBROECK, S. et al. Mechanical properties and flame-retardant behavior of ethylene vinyl acetate/high-density polyethylene coated carbon nanotube nanocomposite. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 2787-2791, 2007.

123. SILVEIRA, F. et al. Metallocenes in ethylene polymerization studied by cyclic and differential pulse voltammetry. **Applied Catalysts A: General**, v. 344, n. 1-2, p. 98-106, 1998.
124. LUCAS, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. Caracterização de polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro E-Papers, 2001.
125. DONG, Q.; Zhang, Q.; Zhang, M. Studies on the morphology and the thermal properties of high-density polyethylene filled with graphite. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 10, p. 3175-3178, 2006.
126. MILANI, M. A. et al. Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/grapheme nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, p. 3598-3605, 2012.
127. GARCIA, D. M. S. et al. Extruded polyaniline/EVA blends: Enhancing electrical conductivity using gallate compatibilizers. **Synthetic Metals**, v. 189, p. 193-202, 2014.