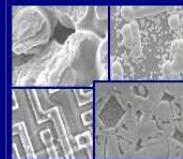




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**OBTENÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS DE POLIPROPILENO CONTENDO
COMO CARGA CONDUTIVA UM NANOCOMPÓSITO FORMADO POR
NANOFIBRAS DE POLIANILINA E NANOLÂMINAS DE GRAFITE**

PIERRE WEINMANN DA SILVA

QUÍMICO INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Julho, 2012



**OBTENÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS DE
POLIPROPILENO CONTENDO COMO CARGA CONDUTIVA
UM NANOCOMPÓSITO FORMADO POR NANOFIBRAS DE
POLIANILINA E NANOLÂMINAS DE GRAFITE**

CANDIDATO: PIERRE WEINMANN DA SILVA

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

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

**DRA. GRISELDA BARRERA GALLAND - INSTITUTO DE QUÍMICA -
UFRGS**

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

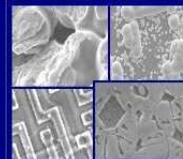
Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

OBTENÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS DE POLIPROPILENO CONTENDO
COMO CARGA CONDUTIVA UM NANOCOMPÓSITO FORMADO POR
NANOFIBRAS DE POLIANILINA E NANOLÂMINAS DE GRAFITE

PIERRE WEINMANN DA SILVA

QUÍMICO INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a) NARA REGINA DE SOUZA BASTOS.

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Julho, 2012**

O bom humor espalha mais felicidade que todas as riquezas do mundo. Vem do hábito de olhar para as coisas com esperança e de esperar o melhor e não o pior.

(Alfred Montapert)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em especial aos meus pais, que sempre me apoiaram em todos os momentos de minha vida.

À Juliana, pelo amor, apoio e carinho que tanto me motivaram para concluir este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Profª. Drª. Nara Regina de Souza Basso pela amizade, empenho e compreensão em todas as etapas e execução deste trabalho.

Agradeço a Hewlett-Packard Brasil Ltda. pela bolsa de estudos para a realização deste projeto.

Aos amigos e colegas Ana Paula Graebin, Gabrielly e Guilherme

À todos os professores do PGETEMA pelo ensino e por contribuírem para a minha formação

À Profª. Drª. Sônia Marli Bohrz Nachtigall, pela ajuda durante a preparação das blendas e testes.

Ao CEMM pelas análises de MEV, a Profª Berenice Dedavid e aos operadores do Microscópio, Maurício e Eduardo.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO.....	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS	11
RESUMO	12
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Nanocompósitos Poliméricos.....	17
3.1.1. Morfologia dos Nanocompósitos	17
3.1.2. Obtenção de Nanocompósitos	18
3.2. Polianilina	20
3.2.1. Estados de Oxidação	22
3.2.2. Nanoestruturas da PANI	23
3.2.2.1. Nanopartículas	24
3.2.2.2. Nanofibras.....	24
3.2.2.3. Nanotubos.....	27
3.2.3. Propriedades Elétricas.....	27
3.3. Nanolâminas de Grafite	28
3.4. Polipropileno (PP) como matriz polimérica	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Preparação das nanofibras de polianilina	33
4.2. Preparação das nanolâminas de grafite.....	34

4.3. Preparação do compósito polianilina/nanolâminas de grafite (PANI/NLG).	35
4.4. Preparação do compósito nanofibras de polianilina/nanolâminas de grafite com polipropileno (PP).....	37
4.5. Caracterização.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1. Obtenção e caracterização das nanofibras de polianilina	43
5.1.1. Análise das propriedades térmicas nanofibras de polianilina	45
5.2. Obtenção e caracterização das nanofibras de polianilina na presença de nanolâminas de grafite (PANI/NLG).....	47
5.3. Adição da nanocarga no polipropileno (PP).....	52
5.3.1. Análise dos ensaios de propriedades mecânicas	54
5.3.2. Análise das propriedades elétricas.....	56
5.3.3. Análise das propriedades térmicas.....	59
6. CONCLUSÃO.....	61
7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Morfologia dos nanocompositos.	18
Figura 3.2. Demonstração de dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição, (b) pobre distribuição e pobre dispersão, (c) distribuição pobre e boa dispersão e (d) boa distribuição e boa dispersão..	19
Figura 3.3. Tempo de reação variando (a) pH (b) temperatura durante a oxidação de 0,2M de anilina em 0,25M de persulfato de amônio utilizando um meio altamente ácido (0,1 M de ácido sulfúrico), pouco ácido (0,4 M de Ácido Acético) e alcalino (0,2M de hidróxido de amônia).....	21
Figura 3.4. Rota da oxidação da anilina.	22
Figura 3.5. Estados de oxidação da polianilina e sua reversibilidade.	23
Figura 3.6. Crescimento da cadeia na formação de nanoparticulas.....	24
Figura 3.7. Crescimento da cadeia na formação de nanofibras.....	25
Figura 3.8. Crescimento da cadeia na formação de nanotubos.....	27
Figura 3.9. Imagens do MEV no modo SE: (a) grafite natural (b) grafite intercalada, (c) GE e (d) NG.....	29
Figura 3.9. Ilustração do processo de interação entre PANI/NLG.....	30
Figura 4. 1 Dispersão das nonolaminas de grafite: (a) antes do ultrassom (b) após 1 hora de ultrassom.....	35
Figura 4.2.Fluxograma de obtenção das nanofibras de polianilina contendo nanolaminas de grafite.....	36
Figura 4.3. Fluxograma de obtenção das nanofibras de polianilina contendo nanolâminas de grafite.....	36
Figura 4.3. Corpo de prova utilizado para os ensaios de tração.....	41
Figura5.1.Nanofibras de polianilina reação realizada a 25°C (a), 60°C(b) e 100°C (c).....	44

Figura 5.2. Termograma de DSC obtido para as nanofibras de polianilina.....	45
Figura 5.3. Termograma de TGA obtido para as nanofibras de polianilina.....	46
Figura 5.4. Dispersão das nanolâminas no APS durante 30min (a) Dispersão das nanolâminas em 30min e reação no ultrassom (b).....	47
Figura 5.5. Dispersão das nanolâminas na anilina durante 30min (a) Dispersão das nanolâminas em mais 30 minutos de polimerização no ultrassom (b).....	48
Figura 5.6. Micrografias de MEV para PANI/NLG 1% a 25°C (a), PANI/NLG 1% a 60°C, PANI/NLG 0,5% a 25°C (c).....	49
Figura 5.7. Imagens de MEV da interação entre polianilina/nanolâminas de grafite.....	51
Figura 5.8. Imagem de AFM da blenda PANI/NLG 0,5/PP 1.....	52
Figura 5.9. Imagem de AFM da blenda PANI/NLG 0,5/PP 1 (a) PANI/NLG 0,5/PPA 1 (b).....	53
Figura 5.10. Micrografia de microscopia ótica PANI/NLG 0,5/PP 1 200x (a) PANI/NLG 0,5/PPA 1 200x (b).....	54
Figura 5.11 Espectroscopia de condutividade elétrica dos compostos poliméricos avaliados.....	57
Figura 5.12. Termogramas de TGA para blenda PANI/PP 1(a) e PANI/NLG 1 PP 1(b).....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Materiais Utilizados.....	33
Tabela 4.2. Relação de matiz (PP) e nanocompósitos (PANI/NLG) confeccionados...	38
Tabela 4.3. Relação de compósitos e nomenclaturas.....	38
Tabela 5.1. Tabela de resistividade elétrica para PANI sem grafite e com 1% de grafite.....	51
Tabela 5.2. Tabela de resultado do ensaio de tração.....	55
Tabela 5.3. Condutividade AC na região independente de frequência.....	58
Tabela 5.4. Condutividade AC na região de alta frequência.....	58
Tabela 5.5. Resultados das análises termogravimétricas das blendas preparadas....	59

LISTA DE ABREVIATURAS

APS	Persulfato de Amônio
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico (<i>Do-decyl benzene sulfonic acid</i>)
Hz	Hertz
lbf	Libra-força
NLG	Nanolâminas de Grafite
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minuto
PANI	Polianilina
PIC	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PP	Polipropileno
PTSA	Ácido p-toluenosulfônico (<i>p-Toluenesulfonic acid</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
Ω	Ohm

RESUMO

WEINMANN DA SILVA, Pierre. **Obtenção de blendas poliméricas de polipropileno contendo como carga condutiva um nanocompósito formado por nanofibras de polianilina e nanolâminas de grafite**. Porto Alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho busca a obtenção de blendas poliméricas de polipropileno contendo nanocarga condutiva formada por nanofibras de polianilina (PANI) e nanolâminas de grafite (NLG). Foram estudados os efeitos da nanocarga na morfologia e nas propriedades elétricas e mecânicas do polímero resultante. As nanofibras de PANI foram sintetizadas na presença das nanolâminas de grafite por meio da metodologia da mistura rápida. A preparação das blendas com polipropileno foi realizada por fusão em câmara interna. A morfologia e estrutura da carga nanométrica e das blendas foram avaliadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica, as propriedades mecânicas por meio de ensaio de tração, as propriedades elétricas por meio da Espectroscopia de Impedância. Foi observado que a melhor dispersão das nanolâminas de grafite junto à polianilina ocorre quando feita na solução aquosa contendo o monômero, anilina, na presença do Persulfato de Amônio (APS) durante 1h de ultrassom. As propriedades elétricas dos nanocompósitos sintetizados indicam características de semicondutor. As propriedades mecânicas e térmicas das blendas não sofreram alterações significativas com a adição da nanocarga. Maiores valores de condutividade foram obtidos para elevados valores de frequência, 10^6 Hz.

Palavras-Chaves: nanofibra de polianilina, nanolâminas de grafite, polipropileno, polímero condutor.

ABSTRACT

WEINMANN DA SILVA, Pierre. ***Obtain polymer blends of polypropylene containing a conductive filler nanocomposite with polyaniline nanofibers and graphite nanosheets.*** Porto Alegre. 2012. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work aims to obtain polymer blends containing polypropylene with conductive nanofibers formed by polyaniline and graphite nanosheets. Will study the effects of morphology and the electrical and mechanical properties of the resulting polymer. The polyaniline nanofibers are synthesized in the presence of graphite nanosheets using the methodology of rapid mixing. The preparation of blends of polypropylene is made by melting in the inner chamber. The morphology and structure of the nanofillers and blends will be evaluated by scanning electron microscopy (SEM), and Atomic Force Microscopy (AFM). The mechanical properties through tensile testing. The electrical properties by impedance spectroscopy. It was observed that a better dispersion of graphite with polyaniline nanofibers occurs when made in the aqueous solution containing the monomer, aniline in the presence of APS ultrasound for 1 hour. The electrical properties of the synthesized nanocomposite indicate characteristics of semiconductor. The mechanical and thermal properties of the blends did not change significantly with the addition of nanofillers, Higher conductivity values were obtained for high values of frequency, 10^6 Hz

Key-words: polyaniline nanofibers, nanosheets gravitate, polypropylene, conductive polymer.

1. INTRODUÇÃO

A Polianilina (PANI) é o produto da polimerização da anilina por meio de uma reação de oxidação das moléculas de anilina, podendo apresentar características condutivas interessantes por se tratar de um polímero. As propriedades das PANI foram descobertas por volta de 1980 e foram estudadas para uma série de aplicações, como por exemplo, eletrodos para baterias ultraleves, dispositivos para blindagem eletromagnética, camada anticorrosiva, sensores e etc. A polianilina apresenta diversas estruturas (nanotubos, nanofibras, nanopartículas e etc) que pode oferecer uma melhora de desempenho do material de acordo com a área superficial da polianilina e o ambiente em que a mesma é inserida (Huang e Kaner, 2004).

Porém, a aplicação da PANI tem sido limitada devido a pouca solubilidade nos solventes orgânicos usuais e sua difícil processabilidade, que tem restringido o seu uso em larga escala. Essa dificuldade pode ser vencida por meio da mistura da PANI com polímeros convencionais que podem ser preparados e processados em larga escala a um custo relativamente baixo. Em outras palavras, é proposta a preparação de compósitos poliméricos onde a PANI é a carga condutiva dispersa numa matriz polimérica isolante (Bhadra, *et al.* 2009). Uma das possibilidades de incrementar as propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos poliméricos é a utilização de grafite junto à polianilina.

O grafite é uma forma alotrópica do carbono encontrada naturalmente, tal como carvão e diamante, a manipulação de sua estrutura têm atraído bastante interesse como reforço para diversos materiais, incluindo polímeros, devido a sua capacidade de melhorar suas propriedades elétricas e mecânicas, o grafite também é um excelente condutor de calor e eletricidade, resistente a ataques químicos e

choque térmico; é compressível, maleável e altamente refratário (Kim e Macosko, 2009).

Ao atingir a escala nanométrica tanto o grafite quanto a polianilina tem em suas propriedades uma significativa melhora quando comparado com cargas convencionais, devido ao efeito de confinamento. O efeito de confinamento é responsável pelas alterações na condutividade elétrica de alguns materiais, este efeito é mais forte quanto maior a área superficial da partícula, desta forma os elétrons de condução se movimentam totalmente sem impedimentos pelos planos do cristal, deslocando-se mais rapidamente (Geim e Kim, 2008).

A utilização de polímeros condutores e sua melhoria de desempenho são alvos de diversos estudos e avanços, tanto por parte dos centros universitários quanto por parte da indústria, pois são materiais com custo relativo baixo, principalmente se tratando da anilina, e com grandes potencialidades. Essas melhorias estão sendo observadas nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas que podem ser influenciadas pelo tamanho das partículas dos compósitos, formas, distribuição etc. (Wang *et al.* 2001, Li e Chen, 2007)

Desta forma os materiais poliméricos condutores, devem apresentar propriedades morfológicas que garantam boas propriedades elétricas e mecânicas, condições de processamento e estabilidade, e, quando utilizados como carga nanométrica para melhoria de propriedades de outros materiais, devem possibilitar uma interação satisfatória entre as nanocargas e a matriz a ser adicionada.

Este projeto de pesquisa tem o objetivo de investigar o efeito sinérgico da adição de dois diferentes tipos de carga condutiva, formada por nanofibras de PANI e nanolâminas de grafite, numa matriz polimérica isolante como o polipropileno.

2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo sintetizar blendas poliméricas de polipropileno contendo como carga condutiva um nanocompósito formado por nanofibras de polianilina e nanolâminas de grafite.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanocompósitos de nanofibras de polianilina/grafite via polimerização *in situ* da anilina na presença de nanolâminas de grafite;
- Caracterizar a morfologia e verificar as propriedades térmicas e elétricas dos nanocompósitos sintetizados;
- Preparar blendas poliméricas de polipropileno com diferentes quantidades de nanocargas sintetizados por meio da mistura por fusão (melt mixing);
- Caracterizar a morfologia, a estrutura, as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas das blendas sintetizadas;
- Correlacionar as propriedades elétricas e mecânicas com a quantidade de carga condutiva adicionada e com a morfologia da blenda.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósito são materiais formados por dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades onde pelo menos um de seus constituintes está na escala nanométrica. O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único material com propriedades superiores às dos componentes unitários. Os compósitos são formados por uma matriz e uma carga, em que a carga pode ser adicionada para melhorar propriedades como, por exemplo, peso, resistência ao desgaste, força, módulo de elasticidade, propriedades de barreira, condutividade, entre outros (Yasmin, *et al*, 2006). Neste trabalho de pesquisa o polipropileno (PP) foi utilizado como matriz polimérica e nanofibras de polianilina/nanolâminas de grafite (PANI/NLG) como carga.

3.1.1. Morfologia dos Nanocompósitos

Em nanocompósitos podemos observar três tipos principais de morfologia de dispersão Figura 3.1. Quando encontramos as partículas do reforço aglomeradas na matriz, com separação de fases, evidenciando incompatibilidade entre matriz/reforço chamamos de *microcompósito*, este material apresenta comportamento semelhante ao compósito convencional; caso o material apresente estrutura bem ordenada e a nanocarga se encontra entre as cadeias poliméricas sem separá-las denominamos como intercalado e por último, o reforço encontra-se separado suficientemente ao ponto de não haver interação entre ele, portanto,

desordenando a estrutura da matriz, chamamos de *esfoliada* ou *delaminada*. Esta última é desejada para nanocompósitos, pois apresenta o contato de todas as partículas da nanocarga com o polímero, resultando no máximo aproveitamento das propriedades que o reforço confere na matriz (Alexandre e Dubois, 2000).

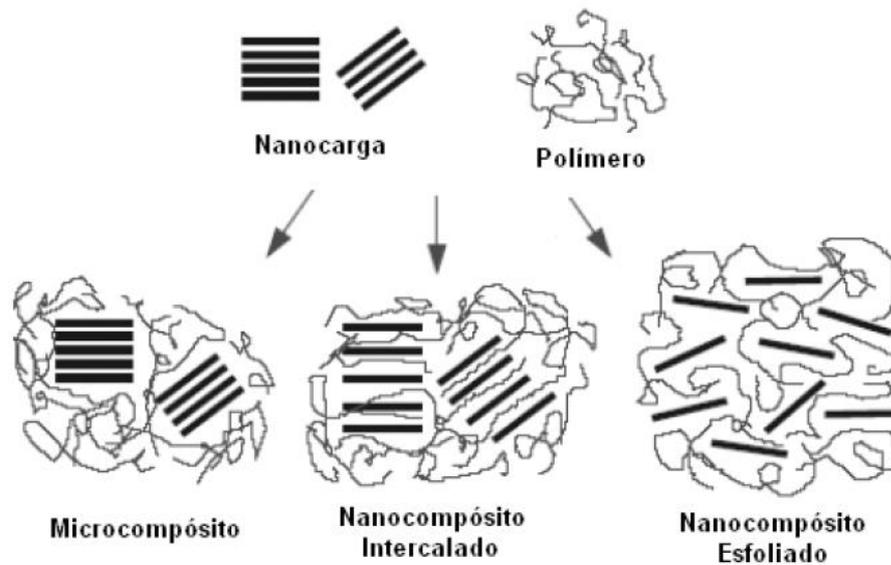


Figura 3. 1 Morfologia dos nanocompositos, adaptado de Alexandre e Dubois, 2000

3.1.2. Obtenção de Nanocompósitos

Os nanocompósitos são obtidos, principalmente, através das seguintes rotas (Alexandre e Dubois, 2000):

- Método da solução: a matriz polimérica é dissolvida em um solvente e a nanocarga é adicionada a essa solução, caso o solvente seja compatível com a nanocarga esta tem suas ligações rompidas e é facilmente dispersada. O solvente é evaporado e a estrutura do polímero/nanocarga é refeita resultando, em geral, em um nanocompósito intercalado.

- Método da polimerização *in situ*: a nanocarga é dispersa em uma solução contendo o monômero do polímero e posteriormente é realizada a reação para

obtenção do polímero da matriz desejada. A polimerização *in situ* geralmente resulta em nanocompósitos esfoliados.

- Método da intercalação no fundido: a nanocarga é misturada ao polímero fundido, geralmente é obtido um nanocompósito intercalado, se as condições de processamento forem adequadas, ou ainda, se houver compatibilidade da nanocarga com o polímero podemos obter um nanocompósito esfoliado. Este método foi o escolhido para ser utilizado neste trabalho por não utilizar solvente e pela facilidade de seu uso e implantação em processamento de polímeros já existentes.

Uma vez que o nanocompósito esteja pronto devemos observar a distribuição da nanocarga na matriz polimérica, uma má distribuição da nanocarga acarretará na não obtenção das propriedades desejadas e ainda poderá formar pontos de tensão na matriz polimérica influenciando negativamente as propriedades originais da matriz, na Figura 3.2 podemos observar os tipos de dispersão comumente encontrados (Ajayan et al, 2003 e Ferreira, C. I, 2008).

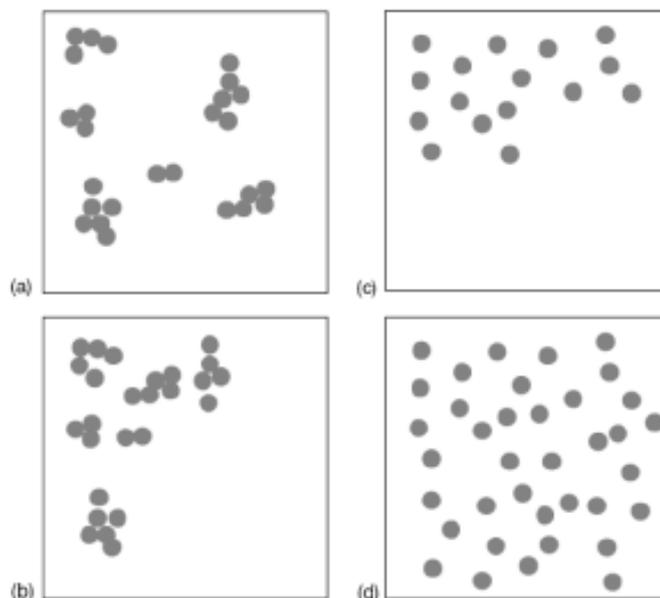


Figura 3. 2 Demonstração de dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição, (b) pobre distribuição e pobre dispersão, (c) distribuição pobre e boa dispersão e (d) boa distribuição e boa dispersão (Ajayan et al, 2003 e Ferreira, C. I, 2008).

3.2. Polianilina

A polianilina possui uma propriedade única entre a família dos polímeros conjugados, pois neste polímero o nível de dopagem de suas moléculas pode ser controlado através do processo da dopagem ácida/dedopagem básica que confere a este polímero a propriedade condutiva de sua cadeia (Huang e Kaner, 2004)

A polianilina é obtida a partir da oxidação da molécula neutra da anilina, utilizando um agente oxidante, como por exemplo o persulfato de amônio (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e um ácido orgânico ou inorgânico como dopante. Quando a reação ocorre em $\text{pH} > 3,5$ oligômeros são produzidos e a reação adquire uma coloração marrom, com predominância de moléculas de anilina neutras possuindo condutividade a baixo de $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$, quando a reação é feita em $\text{pH} < 3,5$ a formação da fase de oligômeros não é observada devido ao menor tempo de reação e a sua pouca formação e, uma cor azul é observada evidenciando o dímero oxidado N-phenil-*p*-benzoquinonadiimina, que se torna em centro de nucleação iniciando o crescimento da cadeia da polianilina.

Assim sendo a reação que ocorre de forma rápida e no pH ideal tem como característica a formação do polímero condutor, ao passo que, a reação que ocorre em pH elevado e de forma lenta tende a favorecer a formação de oligômeros não condutores, conforme podemos observar na Figura 3.3. foram utilizados diferentes ácidos para avaliar a cinética de formação do polímero, ficando comprovado que quanto mais ácido o meio reacional menor é o tempo de reação e por consequência menor a formação de oligômeros dessa forma favorecendo a formação de moléculas condutoras.

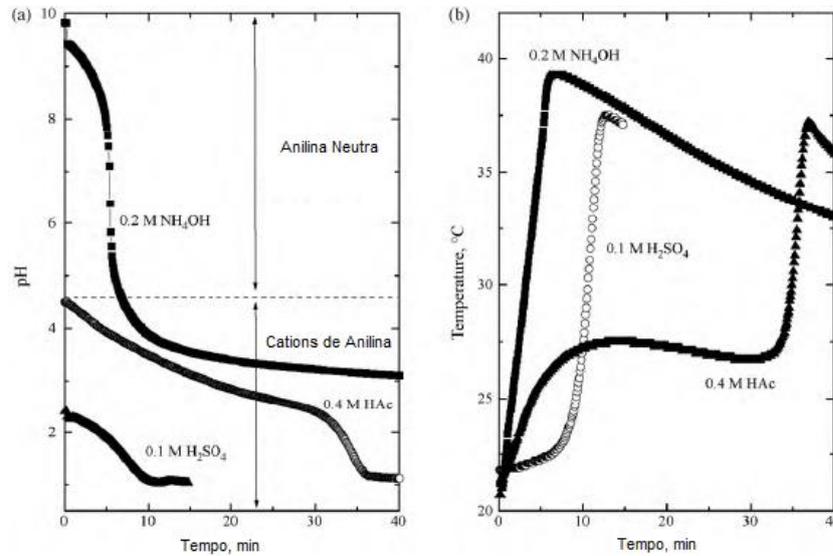


Figura 3. 3 Tempo de reação variando (a) pH (b) temperatura durante a oxidação de 0,2M de anilina em 0,25M de persulfato de amônio utilizando um meio altamente ácido (0,1 M de ácido sulfúrico), pouco ácido (0,4 M de Ácido Acético) e alcalino (0,2M de hidróxido de amônia) (Stejskal *et al.*, 2010).

O crescimento da cadeia da polianilina se dá em três fases: iniciação, propagação da cadeia e finalização. Quando a reação tem início ocorre a ligação das moléculas de anilina na posição orto do anel aromático da anilina formando seu dímero, iniciando assim um estado considerado como pré-polimerização, a etapa seguinte é a formação do trímero com o acoplamento na cadeia de mais uma molécula de anilina, o próximo passo é a inserção de mais um átomo de anilina para dar origem ao tetrâmero que, a partir deste, promove a nucleação. Estes centros de nucleação quando protonados dão origem aos centros de iniciação de cadeia, a partir destes fragmentos é iniciado o crescimento das cadeias de PANI em $\text{pH} < 2,5$, dando início a propagação.

A propagação dá início ao crescimento da cadeia da polianilina originando a forma chamada de pernigralina, evidenciado por uma coloração azul escura da reação tendo absorção óptica em 350 e 690nm, as moléculas de anilina são inseridas na cadeia de crescimento exclusivamente na posição para. O crescimento na configuração para é energeticamente favorecido em função do deslocamento da densidade eletrônica ao longo da cadeia polimérica, a reação de polimerização é

representada na Figura 3.4. A finalização da cadeia ocorre através da hidrólise do grupo imínico terminal ou pela reação com algum intermediário ou alguma cadeia completa, este mecanismo ainda permanece sendo discutido (Stejskal *et al.*, 2010).

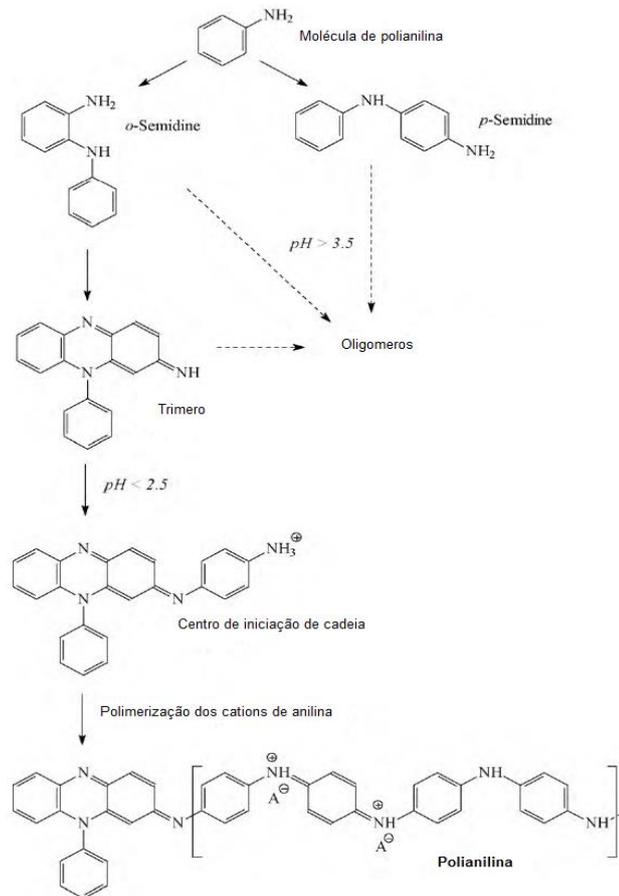


Figura 3. 4 Rota da oxidação da anilina, adaptado de (Stejskal *et al.* 2010).

3.2.1. Estados de Oxidação

A polianilina é caracterizada pelo arranjo de unidades repetidas, que contém quatro anéis separados por átomos de nitrogênio e apresenta três estados de oxidação: a pernigralina, esmeraldina e leucosmeraldina. Através de reações de oxidação/redução é possível, reversivelmente, converter a polianilina em suas diferentes formas como podemos ver na Figura 3.5. (Stejskal *et al.* 2010).

3.2.2.1. Nanopartículas

A ocorrência da polianilina na forma de nanopartículas é explicada pela reação da mesma em meio fortemente ácido, utilização de fortes oxidantes e alta concentração de moléculas de anilina, promovendo assim uma nucleação e crescimento de cadeia de forma desordenada em um período muito curto e sob agitação. Essa é uma forma comum de preparar a PANI na sua forma condutiva e é descrita na maioria dos trabalhos, podemos observar a representação esquemática dessa morfologia na Figura 3.6. (Li e Kaner, 2006 e Stejkal *et al.* 2010).

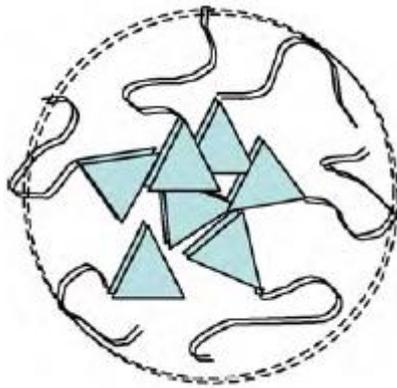


Figura 3. 6 Crescimento da cadeia na formação de nanopartículas. Adaptado Stejkal *et al.* 2010.

3.2.2.2. Nanofibras

Nanofibras são estruturas unidimensionais que possuem diâmetro característico entre 20-100 nm podendo chegar até alguns micrometros de comprimento, na formação da nanofibras a cadeia cresce perpendicular a um único centro de nucleação e esse é responsável pelo crescimento do corpo da nanofibra, a espessura da nanofibra é proporcional ao tamanho da cadeia central que dá origem ao crescimento da nanoestrutura.

Por esta razão, o raio da nanofibra diminui em função do aumento da temperatura proporcionando assim nanofibras mais longas e estreitas, pois em temperaturas elevadas ocorre uma maior formação de centros de nucleação com cadeias menores, e da mesma maneira que o raio diminui com a temperatura

também o peso molecular das cadeias de PANI tende a diminuir, resultando em fibras maiores, podemos observar a representação esquemática dessa morfologia na Figura 3.7 (Stejskal *et al.* 2010).

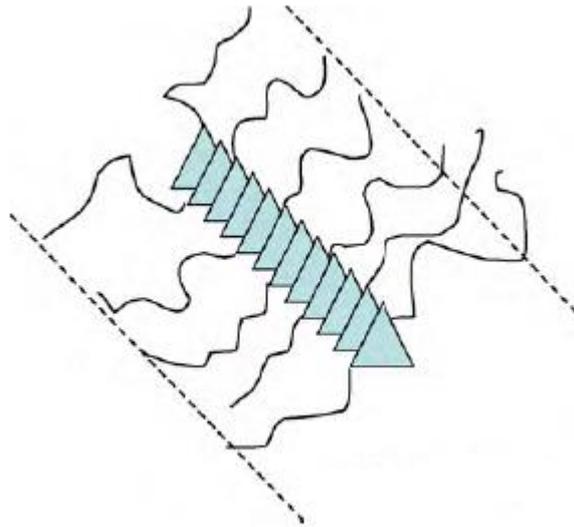


Figura 3. 7 Crescimento da cadeia na formação de nanofibras. Adaptado Stejskal *et al.* 2010

Existem quatro métodos básicos de obtenção de nanofibras de polianilina, técnica de diluição, mistura rápida, polimerização interfacial e semeadura (Stejskal *et al.* 2010). A técnica de diluição produz nanofibras em um meio fortemente ácido na presença de ácidos inorgânicos ou ácidos orgânicos fortes, a tendência da formação de nanopartículas é minimizada pela condição diluída da reação, a desvantagem desta técnica é a obtenção de uma pequena quantidade de nanofibras (Chiou e Epstein, 2005, Zhang *et al.* 2009, Kim *et al.* 2009).

A polimerização interfacial é outra técnica também excelente para a preparação de nanofibras e excepcional para a preparação de nanotubos de PANI, nesta técnica os reagentes ficam distribuídos entre as fases líquidas representadas por dois líquidos imiscíveis, normalmente água e um solvente orgânico como clorofórmio, diclorometano, tolueno e etc. A polimerização interfacial pode ser feita de duas formas: deposição cuidadosa da anilina no solvente orgânico acima da fase

aquosa contendo oxidante ou pela mistura das duas fases deixando que a separação das mesmas ocorra de forma espontânea (Huang e Kaner, 2004).

Quando a técnica é a semeadura as nanofibras crescem na presença de uma superfície hidrofóbica inserida na solução aquosa contendo a anilina e o oxidante, esta superfície adsorve os centros de nucleação e atua de forma parecida a interface líquido-líquido da mistura interfacial. Existem trabalhos que utilizaram negro de fumo na mistura que levou a formação de nanofibras ao invés de nanopartículas, esses experimentos sugerem que a presença destas superfícies controlam a proporção entre os centros de nucleação responsáveis pelo crescimento ordenado da cadeia polimérica levando a crescimento das nanofibras (Surwade *et. al.* 2009 e Reddy *et al.* 2009).

Outra técnica é a mistura rápida, que será utilizada neste trabalho, na mistura rápida os reagentes são adicionadas rapidamente, ao contrário da técnica convencional que devido à reação ser exotérmica sempre foi recomendada a ser realizada a baixas temperaturas com os reagentes sendo adicionadas de forma muito lenta com agitação vigorosa, este método resultava em polianilina altamente agregada e conseqüentemente com propriedades abaixo da expectativa.

Porém foi observado que quando os reagentes são adicionados de forma rápida a temperatura ambiente e sem agitação ocorre a formação de nanofibras, a agitação neste caso desencadeava a nucleação da cadeia polimérica de forma desordenada. Assim a reação deve ocorrer de forma a proporcionar a interação necessária entre as moléculas de anilina para que aconteça a formação dos centros de nucleação e também ocorra de forma a não causar colisões em excesso.

Desta forma a técnica de mistura rápida satisfaz todas as necessidades para o crescimento ordenado da cadeia e obtenção das nanofibras, principalmente quando a reação ocorre sem agitação e a determinadas temperaturas (Li e Kaner, 2006)

3.2.2.3. Nanotubos

Os nanotubos são estruturas que diferente das nanofibras necessitam de um “template” para se formarem. A sua identificação é mais adequadamente realizada pela técnica de microscopia de transmissão, um dado interessante é que a formação de nanotubos não se dá se ocorrer a formação de nanofibras, a representação esquemática do crescimento do nano tubo pode ser observada na Figura 3.8. (Stejskal *et al.* 2010)

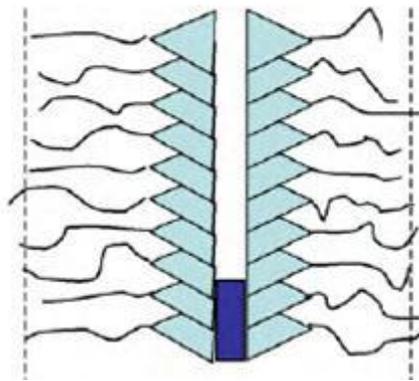


Figura 3. 8 Crescimento da cadeia na formação de nanotubos. Adaptado Stejskal et al. 2010.

3.2.3. Propriedades Elétricas

A polianilina apresenta interessantes propriedades de condutividade, porém na literatura são observados diferentes valores de condutividade elétrica, pois esta propriedade depende do tipo de dopante utilizado, tipo de oxidante e o tipo de nanoestrutura presente, estes valores podem variar de $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ até $6,41 \text{ Scm}^{-1}$, para tentar chegar a uma normatização. Stejskal e Gilbert (2002) reuniram oito pesquisadores para verificar experimentalmente os valores de condutividade para a polianilina, as polimerizações foram realizadas utilizando quatro dopantes que são: ácido clorídrico, ácido láurico, Ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e Ácido p-toluenosulfônico (PTSA).

Os resultados mostraram que a PANI dopada com HCl apresentou melhor valor de condutividade e de cristalinidade, neste caso a estrutura cristalina organizada favorece a mobilidade das cargas do polímero justificando assim o melhor resultado de condutividade (Stejskal e Gilbert, 2002., Huang e Kaner, 2004).

Para melhorar essas propriedades é adicionado grafite à polianilina, estudos mostram que quando adicionado ao polímero o grafite tem a característica de melhorar as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, estas propriedades também dependem do tamanho da carga, dispersão, afinidade com a matriz e outras características (Wu *et al.* 2007, Mao *et al.* 2012).

3.3. Nanolâminas de Grafite

Cargas nanométricas são frequentemente utilizadas para a melhoria das propriedades dos materiais poliméricos, alguns exemplos de cargas são: argila, alumina, nanotubos de carbono, grafite, ouro, prata e etc. (Gopakumar e Pagé, 2004).

O carbono é um elemento alotrópico, ou seja, apresenta diferentes estruturas que diferem entre si na maneira pelas quais os átomos estão ligados. Dependendo das condições de formação, o carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas: diamante, fulereno, grafite, etc. A principal diferença entre o diamante e a grafite é a maneira como os átomos estão organizados na molécula, no diamante as ligações entre os carbonos envolvem hibridização sp^3 e no grafite a hibridização é do tipo sp^2 . Como consequência da hibridização, o diamante possui uma estrutura cristalina tridimensional formando um sólido covalente reticular e a grafite consiste em camadas de carbono com ligação covalente dentro das camadas (Chung, 2002).

Na Figura 3.9.(a). é possível observar que a grafite natural em flocos é subdividida em agregados de lâminas de grafite compactadas na direção horizontal do floco. As lâminas podem ser parcialmente afastadas por meio da adição de agentes químicos oxidantes, como por exemplo, a mistura ácida de H_2SO_4/HNO_3

Figura 3.9.(b). Quando a grafite intercalada é aquecida rapidamente a uma determinada temperatura, a decomposição do agente intercalante, HSO_4^- , resulta na expansão da grafite. O choque térmico provoca um aumento na dimensão perpendicular às camadas de carbono de cada partícula da grafite intercalada, que é transformada quase que instantaneamente em grafite esfoliada. A estrutura da grafite esfoliada é formada basicamente por lâminas paralelas que colapsaram e deformaram-se desordenadamente, resultando em vários poros de diferentes tamanhos, Figura 3.9.(c). A última etapa do processo corresponde à obtenção da grafite em dimensões nanométricas por meio utilizando um processo ultrasônico. A micrografia da Figura 3.9.(d). mostra que a grafite natural em flocos resultou em um material com dimensões nanométricas de aproximadamente 60 nm (Ghenou, 2009 e Montagna, 2011).

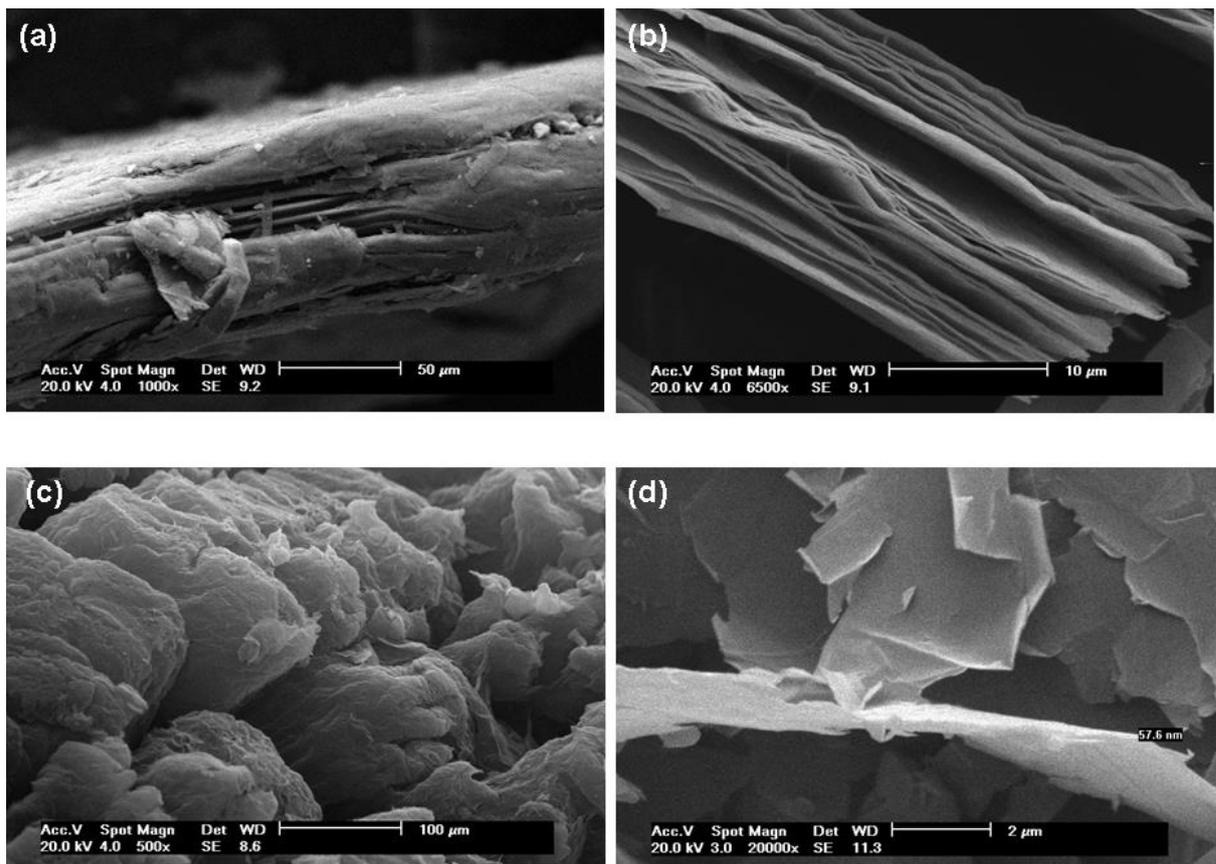


Figura 3. 9 . Imagens do MEV no modo SE: (a) grafite natural (b) grafite intercalada, (c) GE e (d) NG.

O grafite possui ainda a propriedade de acelerar a reação de formação da polianilina diminuindo a fase inicial de formação das cadeias e diminuindo o tempo de formação da polianilina na forma esmeraldina condutora, isto ocorre, pois o grafite atua como um facilitador da oxidação da anilina pelo seu agente oxidante, o grafite também interfere na reação por possuir grande área superficial promovendo assim o aumento das colisões dos reagentes. (Mao *et al.* 2012)

Além disso, a reação de oxidação da anilina se dá através de uma reação de mecanismo redox, o grafite como excelente condutor pode servir como meio de transferência dos elétrons entre anilina e o oxidante, isto sugere que a molécula de anilina em contato com o grafite pode se oxidar com ou sem contato direto com a molécula do oxidante (Saini, P. *et al.* 2009).

Podemos esperar que as nanofibras de polianilina (PANI) se formam sobre as nano lâminas de grafite (NLG), justamente por este possuir grande área superficial e assim contribuindo efetivamente para a melhoria das propriedades elétricas da polianilina visto que a PANI se dispersa na superfície da nanolâmina de grafite o mesmo fará o papel de substrato para as fibras condutoras, podemos observar a forma que ocorre esta interação na Figura 3.9 (Mao *et al.* 2012).

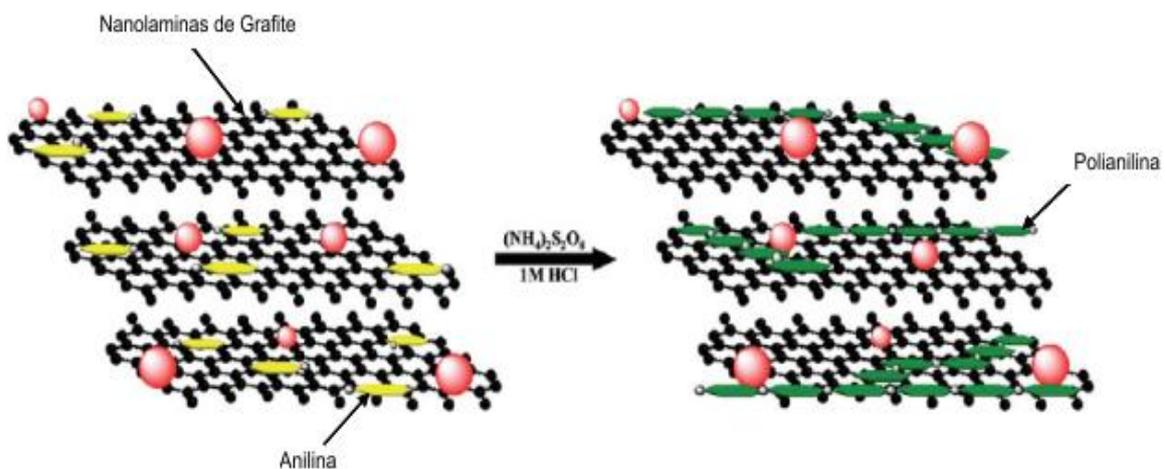


Figura 3. 10 Ilustração do processo de interação entre PANI/NLG, adaptado de Mao *et al.* 2012.

As nanolâminas de grafite apresentam alto valor de condutividade, fazendo com que as nanolaminas de grafite tornem-se alternativas atrativas como material para fabricação de eletrodos, material de substrato quando compósito com polímeros e partículas inorgânicas para baterias de íon lítio e capacitores eletroquímicos (Mao et al. 2012. e Zhu *et. al.* 2010).

Desta forma visando melhorar as propriedades da polianilina, é interessante utilizar como carga deste polímero as nanolâminas de grafite, visto que esta forma do carbono apresenta maior condutividade, podendo assim, conferir melhores propriedades de condutividade elétrica da PANI, além de melhorar as propriedades mecânicas do compósito formado.

3.4. Polipropileno (PP) como matriz polimérica

Os polímeros condutores surgem como uma nova alternativa para a micro eletrônica, por possuírem propriedades muito interessantes aliadas ao custo-benefício, porém apresentam a desvantagem de possuírem propriedades mecânicas e térmicas precárias, dificultando assim seu processamento e aplicação de um modo geral. Desta forma as blendas destes polímeros condutores com outros polímeros conhecidos podem trazer vantagens nesta questão, pois quando misturados as características mecânicas e térmicas do polímero hospedeiro são geralmente mantidas sendo agregadas as características do polímero condutor, assim temos um material com um bom custo benefício e possibilidades de aplicação (Cardoso *et. al.*, 2007).

Para este trabalho foi selecionado como matriz polimérica o polipropileno (C_3H_6)_n, pois trata-se de um polímero termoplástico, possui baixo custo, alta resistência à fratura por fadiga e boa estabilidade térmica. Além de ser utilizado para a fabricação de diversos materiais que vão de um simples brinquedo até peças de automóveis.

O polipropileno também é utilizado em capacitores como material isolante, possuindo permissividade elétrica bastante baixa. Em algumas aplicações, por exemplo, capacitores de potência, valores mais elevados de permissividade do material de isolamento podem oferecer vantagens, pois em um capacitor uma alta permissividade faz que a mesma quantidade de carga elétrica seja guardada com um campo elétrico menor e, portanto, a um potencial menor, levando a uma maior capacitância. Assim como forma de melhoria destas propriedades é necessário à formação de um compósito envolvendo este termoplástico e um polímero condutor, em alguns estudos foi observado que, a permissividade do PP quando misturado a 1% e 2.5% de grafite em relação à massa do polipropileno teve uma melhora de 13% a 21% de sua propriedade (Kannus, K. *et. al.* 2004).

Por estes motivos foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas e a melhoria na condutividade deste polímero quando misturada à carga de PANI/NLG. E estes resultados comparados a estudos realizados com outros polímeros com a finalidade de avaliar a viabilidade da utilização deste compósito em aplicações na microeletrônica (Angelopoulos., 2001, Pinto *et. al.*, 2003. e Cardoso *et. al.*, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre todos os reagentes, procedimentos experimentais e as técnicas empregadas na preparação e caracterização dos compósitos nanofibras de polianilina/nanolâminas de grafite e preparação das blendas com polipropileno. A Tabela 4.1 apresenta os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 4. 1 Materiais Utilizados

Produto	Fórmula	Procedência	Grau de Pureza	Método de Purificação
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Merck	P.A	-
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	P.A.	-
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	Sigma- Aldrich	P.A	Destilação
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Merck	P.A	-
Grafite	(C) _n	Sigma- Aldrich	-	-
Polipropileno H503	(C ₃ H ₆) _n	Brasken S/A	-	-

4.1. Preparação das nanofibras de polianilina

Para a preparação das nanofibras de polianilina, foi utilizada a técnica de mistura rápida, como descrita em Li e Kaner (2006).

Foi utilizado ácido clorídrico na concentração de 1molL^{-1} . Também foram avaliadas diferentes temperaturas da reação, 25°C , 60°C e 100°C , a fim de determinar as melhores condições experimentais que resultassem em nanofibras.

Foram preparadas duas soluções de 20 mL do ácido dopante (HCl) a primeira contendo 0,38g de persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com 98% de pureza (APS) e a segunda 0,6 mL de anilina previamente destilada. A solução contendo anilina é levada até a temperatura desejada e rapidamente adicionada a solução contendo o APS e agitadas rapidamente. A mistura é deixada em repouso por 2h, filtradas em funil de Büchner com papel filtro qualitativo (Whatman) com 9,0 cm de diâmetro e lavadas com acetona pura para remover os oligômeros residuais da reação de polimerização da polianilina na amostra

No método foi utilizado para investigação da influência da temperatura na formação das nanofibras as temperaturas de 25°C , 60°C ou 100°C , antes de ser vertida na solução contendo anilina.

4.2. Preparação das nanolâminas de grafite

A metodologia utilizada para preparação da nanolaminas de grafite foi a desenvolvida pelo grupo de pesquisa conforme descrito em Graebin, 2011, Gheno et al 2011, e Montagna, *et. al.* 2011. As nanolâminas utilizadas neste trabalho apresentavam espessura em torno de 60 nm, Figura 4.1.

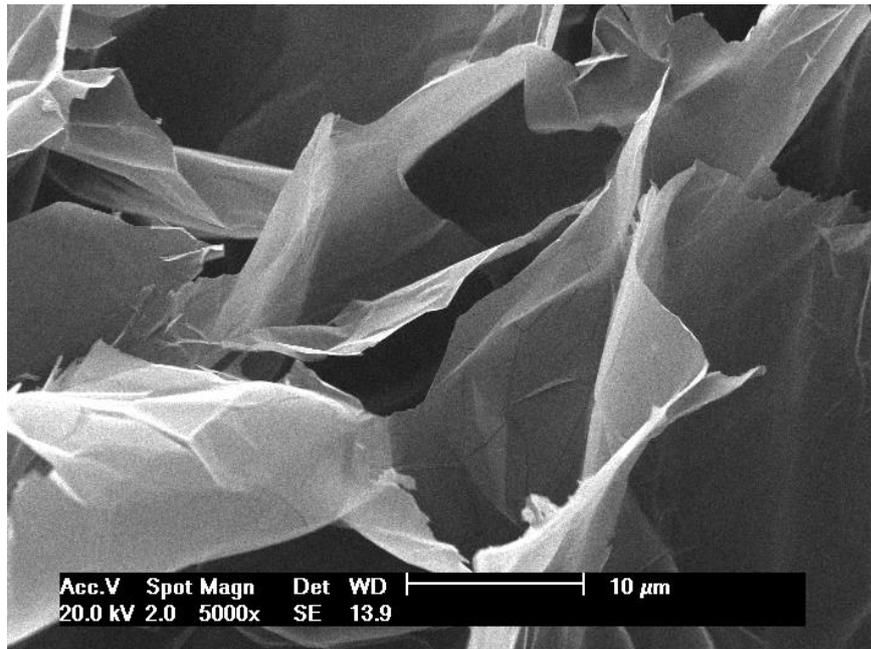


Figura 4.1. Imagens do MEV das nanolâminas de grafite

4.3. Preparação do compósito polianilina/nanolâminas de grafite (PANI/NLG).

As nanofibras de PANI foram sintetizadas na presença das nanolâminas de grafite usando a técnica da mistura rápida. Huang e Kaner, (2004), Li e Kaner, (2006) e Mo, Z. *et. al.* (2009).

Numa síntese típica uma pré-determinada quantidade de nanolâminas de grafite foram adicionadas a 20 mL de uma solução de HCl 1M e 0,6mL de anilina previamente destilada, a dispersão é deixada em banho de ultrassom durante 1h. Podemos observar na Figura 4.1 o resultado da dispersão.



Figura 4. 2 Dispersão das nonolâminas de grafite: (a) antes do ultrassom (b) após 1 hora de ultrassom.

Após esse período, 20 mL de HCl 1M contendo 0,38g de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com 98% de pureza (APS) é rapidamente adicionada à dispersão que contém as nanolâminas de grafite. A mistura é deixada em repouso por 2h, filtradas em funil de Büchner com papel filtro qualitativo (Whatman) com 9,0 cm de diâmetro e lavadas com acetona pura para remover os oligômeros residuais da reação de polimerização da polianilina na amostra. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma do processo de obtenção das nanofibras contendo nanolâminas de grafite.

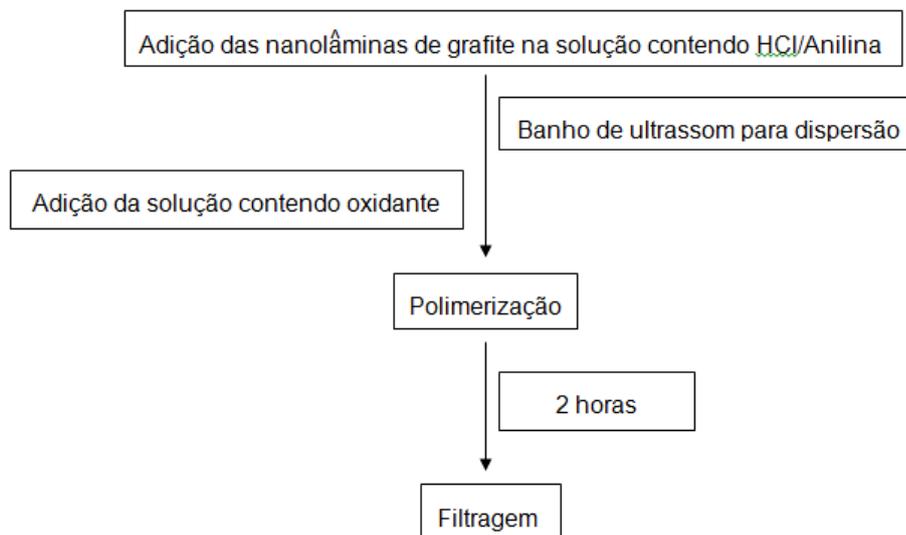


Figura 4. 3 Fluxograma de obtenção das nanofibras de polianilina contendo nanolâminas de grafite

Foram preparadas as seguintes amostras: nanofibras de PANI, nanofibra de polianilina com 0,5% em peso de nanolâminas de grafite (m/m) e nanofibra de polianilina com 1% em peso de nanolâminas de grafite, a partir daqui serão denominados PANI, PANI/NLG 0,5% e PANI/NLG 1% respectivamente.

Para testes de dispersão e verificação da melhor morfologia das nanofibras de polianilina foram realizados testes de dispersão e condições de reação para PANI/NLG 0,5% e 1% variando as seguintes condições: tempo de dispersão no ultrassom, reação de polimerização realizada no ultrassom ou sem ultrassom e temperatura de reação 25°C, 60°C e 100°C.

4.4. Preparação do compósito nanofibras de polianilina/nanolâminas de grafite com polipropileno (PP)

A PANI/NLG foi misturada em uma matriz de polipropileno homopolímero em pellets com o nome comercial H503 fabricado pela Braskem S/A, para que ocorra a formação da blenda PP/PANI/NLG, diferentes quantidades de PANI/NLG foram misturadas juntamente com “pellets” de PP a 180°C, durante 8 minutos utilizando uma câmara de mistura Haake.

A Tabela 4.2 apresenta a relação de amostras confeccionadas, as quantidades de carga PANI/NLG em relação à massa da matriz polimérica e a nomenclatura que utilizaremos nesse trabalho.

Tabela 4. 2 Relação de matriz (PP) e nanocompósitos (PANI/NLG) confeccionados

Compósito	Massa de PP (g)	Massa de PANI/PP (g)
PANI/NLG 0,5/PP 1	45,54	0,46
PANI/NLG 0,5/PP 3	44,62	1,38
PANI/NLG 0,5/PPA 1	45,54	0,46
PANI/NLG 0,5/PPA 3	44,62	1,38
PANI/NLG 1/PP 1	45,54	0,46
PANI/NLG 1/PP 3	44,62	1,38
PANI/NLG 1/PPA 1	45,54	0,46
PANI/NLG 1/PPA 3	44,62	1,38

Também foram avaliadas duas técnicas para uma melhor dispersão da carga PANI/NLG na matriz de PP:

- Mistura direta: introdução simultânea do nanocompósito polianilina/nanolâminas de grafite previamente secas e do polipropileno na câmara de mistura.
- Dispersão prévia em etanol: dispersão do nanocomposto PANI/NLG previamente secas juntamente com 10% p/p dos *pellets* de PP em 20 mL de etanol para dispersão do nanocompósito e recobrimento dos *pellets*. Após esta etapa a mistura é aquecida com a finalidade de evaporar o solvente e então adicionada na câmara de mistura com o restante de PP.

A Tabela 4.3 apresenta a relação de amostras confeccionadas, as quantidades de carga PANI/NLG em relação à massa da matriz polimérica, a técnica utilizada e a nomenclatura que utilizaremos nesse trabalho

Tabela 4. 3 Relação de compósitos e nomenclaturas

Composição dos Compósito de Polipropileno (m/m)		Técnica	Nomenclatura
Carga	Massa em relação ao PP (%)		
PANI/NLG 0,5%	1	Mistura Direta	PANI/NLG 0,5/PP 1
PANI/NLG 0,5%	3	Mistura Direta	PANI/NLG 0,5/PP 3
PANI/NLG 0,5%	1	Solubilização em Etanol	PANI/NLG 0,5/PPA 1
PANI/NLG 0,5%	3	Solubilização em Etanol	PANI/NLG 0,5/PPA 3
PANI/NLG 1%	1	Mistura Direta	PANI/NLG 1/PP 1
PANI/NLG 1%	3	Mistura Direta	PANI/NLG 1/PP 3
PANI/NLG 1%	1	Solubilização em Etanol	PANI/NLG 1/PPA 1
PANI/NLG 1%	3	Solubilização em Etanol	PANI/NLG 1/PPA 3

4.5. Caracterização

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um microscópio Philips XL30. As amostras sólidas foram fixadas sobre uma fita de dupla face e posteriormente recobertas com ouro. As análises foram realizadas no CEMM, Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS, utilizando o modo Elétrons Secundários (SE). Com esta técnica foi possível analisar a morfologia da superfície do material identificando a formação das nanofibras, aglomeração das mesmas e a dispersão das nanolâminas de grafite na amostra.

4.4.2. Medidas de Condutividade Elétrica

Impedância elétrica em circuitos elétricos pode ser definida com a relação entre o valor eficaz da diferença de potencial entre dois pontos do circuito e o valor eficaz da corrente elétrica resultante no circuito.

A impedância elétrica como função da frequência foi medida à temperatura ambiente por meio da técnica EIS (Espectroscopia por Impedância Elétrica) usando o método da sonda de quatro pontas (GIROTTI e SANTOS, 2002). Um gerador de funções (Agilent, 33210A) injeta uma corrente alternada no par de eletrodos externos e um multímetro digital (Icel, MD-6700) conectado ao par de eletrodos internos monitora a diferença de potencial (ddp) e a corrente na superfície da amostra devido ao campo elétrico externo. A ddp foi ajustada para manter um valor constante de 1 V_{pp}. A frequência do sinal foi variada de 1 kHz até

100 kHz. A relação entre a corrente e a ddp dada pela 1ª lei de Ohm permite encontrar o módulo da impedância elétrica como função da frequência.

4.4.3. Determinação das Propriedades Mecânicas

Foram confeccionados corpos de prova para todas as blendas, os produtos retirados da câmara de mistura foram moldados por compressão na forma de gravata (Figura 4.4), utilizando um prensa hidráulica Carver Monarch 371C, a 190°C, com 5 minutos de pré-aquecimento seguidos de compressão a 2500 lbf durante 2 minutos, na mesma temperatura.



Figura 4. 4 Corpo de prova utilizado para os ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC-DL, com velocidade de afastamento das garras de 5mm/min e célula de carga de 5000 N de acordo com a norma ASTM 0638-90.

4.4.4. Análises Térmicas

A temperatura de fusão e a cristalinidade dos nanocompósitos foram medidas em um calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer, modelo DSC-4 com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e uma faixa de temperatura de 20 a 400 °C.

Para acompanhar as etapas de decomposição térmica dos nanocompósitos, as amostras foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica realizadas em um analisador Universal V2.6D, Ta Instruments. As amostras foram aquecidas de 25 a 800°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de N₂. Estas

análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica na UFRGS.

4.4.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica tem a finalidade de estudar mais profundamente a morfologia do material, o tamanho das partículas, identificando as variações espaciais na superfície do material.

A análise de microscopia de força atômica (MFA) foram feitas em um microscópio Nanoscope IIIa®, operando no modo contato e usando *probes* de nitrato de sílica. O tratamento das imagens foi realizado com o programa WS M 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. As amostras de nanocompósitos e blendas foram analisadas como tabletes fragmentados.

4.4.6. Microscopia Óptica

A microscopia optica tem a finalidade de estudar as características de distribuição da nanocarga na amostra, as análises de microscopia óptica foram feitas em um Microscopio Optico Invertido Olympus Modelo PMG3 com câmera digital acomplada de 2 mega pixels.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Obtenção e caracterização das nanofibras de polianilina

As nanofibras foram preparadas por meio da mistura rápida conforme descrito na metodologia. Nesta reação foram avaliadas três temperaturas distintas: 25°C, 60° e 100°C.

As micrografias de MEV das nanofibras de polianilina mostram que as melhores nanofibras de polianilina foram obtidas quando a temperatura de reação de polimerização foi de 60°C, pois apresentavam uma distribuição mais homogênea e sem a presença de aglomerados, Figura 5.1.

As reações de polimerização que ocorreram nas temperaturas de 25°C e 100°C apresentaram formação de placas ou nanofibras aglomeradas, isto pode ser consequência da alteração da cinética de reação sendo que na temperatura de 25°C a conversão do monômero que origina a polianilina se dá de forma lenta e assim o tempo de reação não é suficiente para a formação das nanofibras e a fase de formação de oligômeros é favorecida (Stejskal *et al*, 2010), na temperatura de 100°C a fase de formação das nanofibras ocorre rapidamente, porém a reação continua e desta forma favorece a propagação desordenada das cadeias de polianilina resultando em nanofibras aglomeradas.

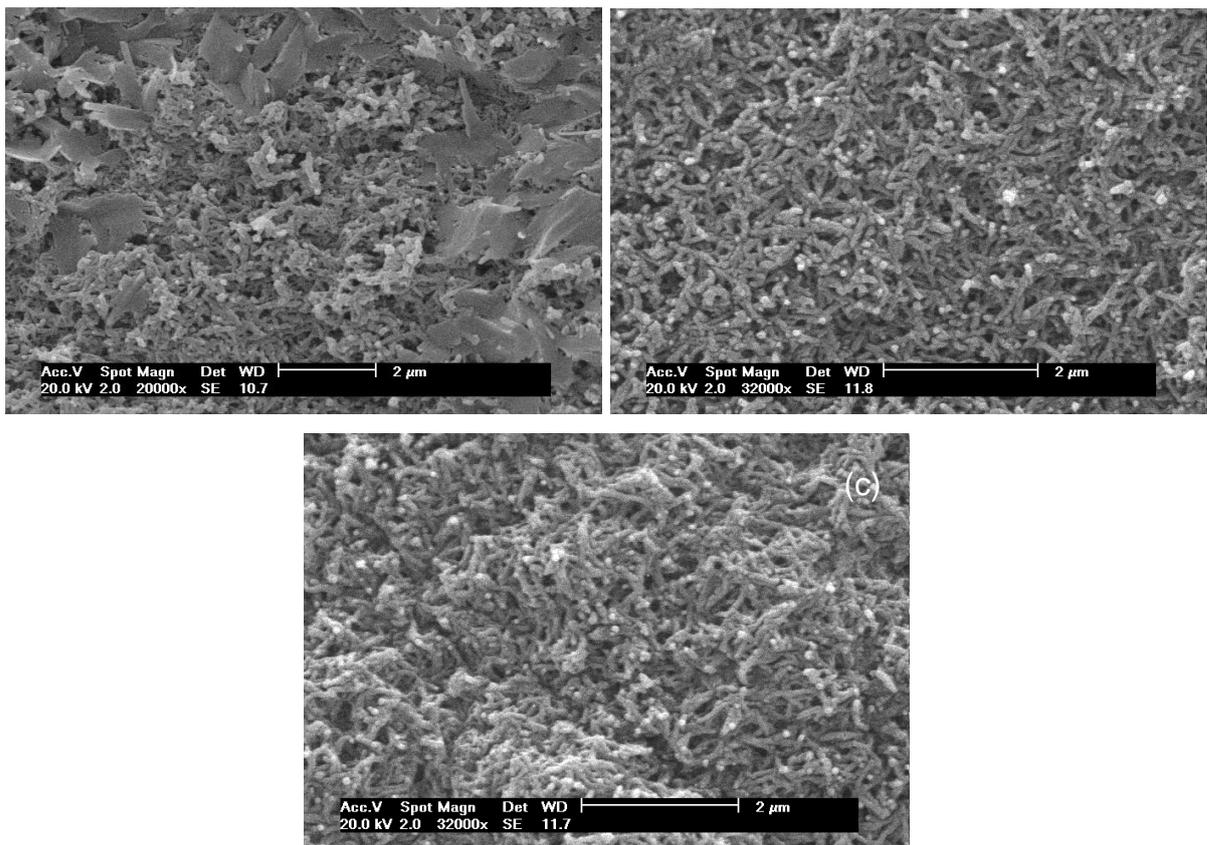


Figura 5.1 Nanofibras de polianilina reação realizada a 25°C (a), 60°C (b) e 100°C (c)

Portanto para fins de polimerização das nanofibras de polianilina utilizaremos a condição da reação ocorrendo a 60°C, visto que neste temperatura foram obtidas nanofibras com morfologia mais homogênea.

5.1.1. Análise das propriedades térmicas nanofibras de polianilina

Na Figura 5.2 temos o termograma de DSC para as amostras de polianilina, onde são observados três picos na região de 100°C a 150°C que estão relacionados à perda de água, agente dopante e impurezas voláteis. O pico largo em 200°C pode ser relacionado com a dopagem secundária da PANI. As moléculas de água podem estar ligadas à cadeia polimérica por meio de ligação de hidrogênio ou ligação química e podem ser removidas pela passagem de fluxo de nitrogênio na temperatura ambiente ou por aquecimento na temperatura de 70 a 150°C. As moléculas de água também podem estar ligadas à cadeia polimérica ocupando a posição do dopante e, portanto agindo como um agente dopante secundário (BHADRA, e KHASTGIR, 2008).

O pico exotérmico em 320°C corresponde as fortes reações de crosslink que ocorrem entre as cadeias da PANI. As reações de crosslink se deve ao acoplamento de dois grupos $-N=Q=N-$ (Q representa o anel quinoide) resultando em dois grupos $-NH-B-NH-$ (B representa o anel benzóide) por meio de uma ligação do átomo de nitrogênio com seu anel quinoide vizinho (CHENG-HO, 2003).

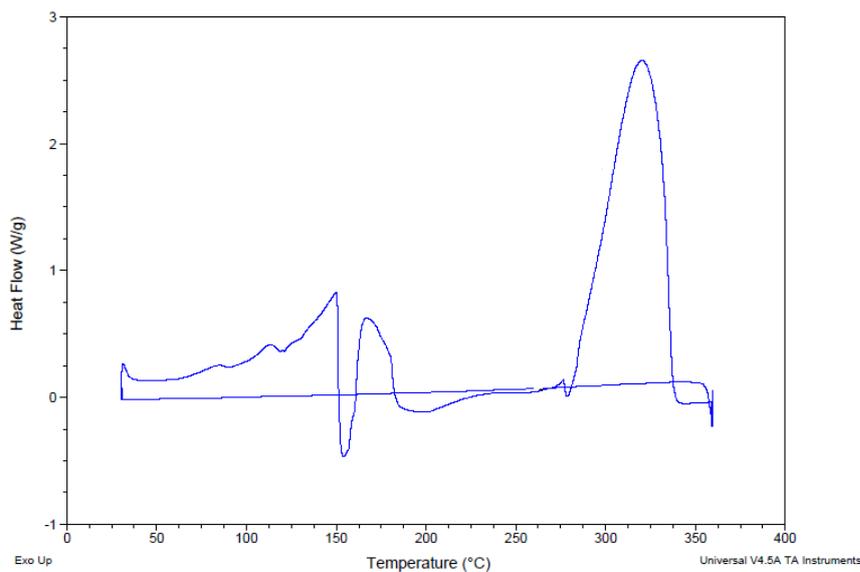


Figura 5. 2 Termograma de DSC obtido para as nanofibras de polianilina

Na Figura 5.3 é apresentado o termograma de TGA para as nanofibras de polianilina, a faixa de temperatura utilizada para esta análise foi de 25°C até 500°C, na qual cada etapa corresponde a perda de determinadas espécies. Pode ser visto que o primeiro período de perda da amostra ocorre entre 50-130°C e pode ser atribuído à perda de moléculas de água, a segunda etapa começa o intervalo de 130-320°C, devido à perda de moléculas do dopante na estrutura do polímero na forma de gás HCl e oligômeros de baixa massa molecular (Bhadra, Singha e Khastgir, 2008). A terceira etapa de perda ocorre na faixa de 320-500°C e revela uma curva típica de perda de peso proveniente da eliminação de fragmentos de baixo peso molecular, ligações cruzadas entre as cadeias e início da degradação do polímero (Saini *et. al.* 2009a), resultados semelhantes foram obtidos em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa (GHENO, G. 2009).

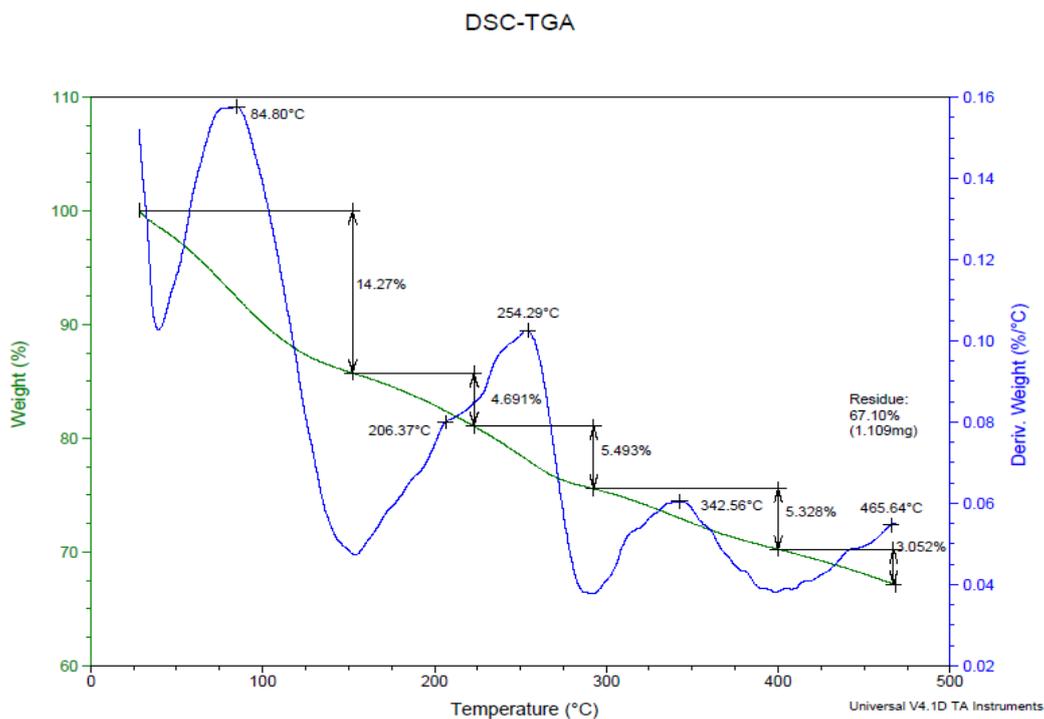


Figura 5. 3 Termograma de TGA obtido para as nanofibras de polianilina

5.2. Obtenção e caracterização das nanofibras de polianilina na presença de nanolâminas de grafite (PANI/NLG).

Os compósitos de PANI/NLG foram preparados a partir da polimerização da anilina na presença das nanolâminas de grafite, a fim de garantir uma melhor dispersão das nanolâminas de grafite nas nanofibras de PANI formadas.

Inicialmente as NLG foram dispersas na solução aquosa que continha o APS, o agente oxidante, durante 30 minutos em banho de ultrassom. A reação de polimerização inicia-se quando à essa dispersão é adicionada o monômero, a anilina. Foram preparados nanocompósitos contendo 0,5% e 1% (m/m) de grafite em relação a massa de anilina. Após a adição do monômero, a reação de polimerização foi conduzida sem ultrassom ou com mais 30 minutos de banho de ultrassom e nas temperaturas de 25 ou 60°C.

A Figura 5.4(a) apresenta as micrografias MEV dos nanocompósitos preparados com 1% de NLG na temperatura de 25°C e sem ultrassom e pode ser observado que não houve a formação das nanofibras e também não foi possível visualizar as nanolâminas de grafite. Resultados semelhantes foram obtidos quando a reação de polimerização foi deixada durante 30 minutos no ultrassom, Figura 5.4 (b) Esses resultados parecem indicar que o crescimento da cadeia de PANI se deu de uma forma descontrolada recobrimdo toda a superfície das NLG e assim formando nanofibras aglomeradas.

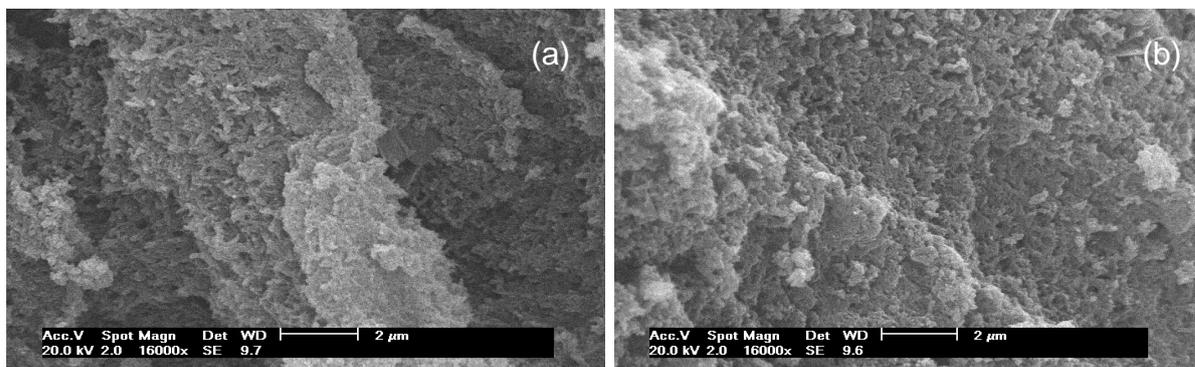


Figura 5.4 Nanocompósitos de PANI/NLG 1% a) reação sem ultrassom e b) reação de polimerização durante 30 min no ultrassom

A reação de polimerização da anilina é realizada em meio aquoso e isso dificulta a dispersão das nanolâminas de grafite que apresentam um caráter apolar. A fim de vencer essa dificuldade as nanolâminas de grafite foram inicialmente dispersas em banho de ultrassom numa solução aquosa de HCl contendo o monômero, a anilina, durante 30 minutos visto que a presença da anilina, que tem um caráter mais apolar, contribuiu para facilitar a dispersão das NLG na solução aquosa.

Neste caso, a reação de polimerização da anilina inicia-se quando à essa dispersão é adicionada o agente oxidante, APS. Como no caso descrito anteriormente, foram preparados nanocompósitos contendo 0,5% e 1% (m/m) de grafite em relação a massa de anilina. A reação de polimerização foi conduzida sem banho de ultrassom ou com mais 30 minutos no ultrassom e nas temperaturas de 25 ou 60°C

A dispersão inicial das NLG na solução aquosa que continha o monômero, a anilina, resultou na formação de nanofibras de PANI. A partir da Figura 5.5(a) é possível observar o crescimento das nanofibras na superfície das nanolâminas de grafite. Fibras mais aglomeradas foram visualizadas quando a reação de polimerização ficou 30 minutos no ultrassom, Figura 5.5 (b).

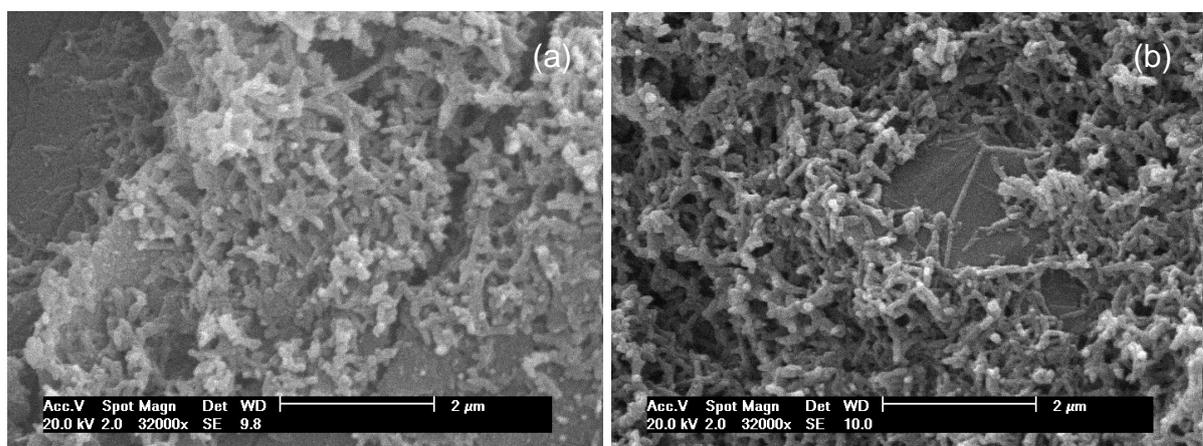


Figura 5. 5 Dispersão das nanolâminas na anilina durante 30min (a) Dispersão das nanolâminas em mais 30 minutos de polimerização no ultrassom (b).

A partir dos resultados anteriores, decidiu-se ampliar o tempo de dispersão das nanolâminas de grafite no banho de ultrassom e realizar a reação de polimerização da anilina fora do banho de ultrassom. A reação de polimerização da anilina no banho de ultrassom pode contribuir para a aglomeração das nanofibras de polianilina, pois provoca a vibração das cadeias do polímero e assim aumentando o número de choques entre elas, desta forma favorecendo a nucleação desordenada e proporcionando a aglomeração das nanofibras. Assim, as nanolâminas de grafite foram dispersas na anilina por 1 hora, na temperatura de 25°C ou 60°C. Na Figura 5.6 (a) é possível observar o crescimento das nanofibras de polianilina por sobre as nanolâminas de grafite, ainda é possível observar que a reação ocorrida a 60°C apresentou as nanofibras com melhores morfologias.

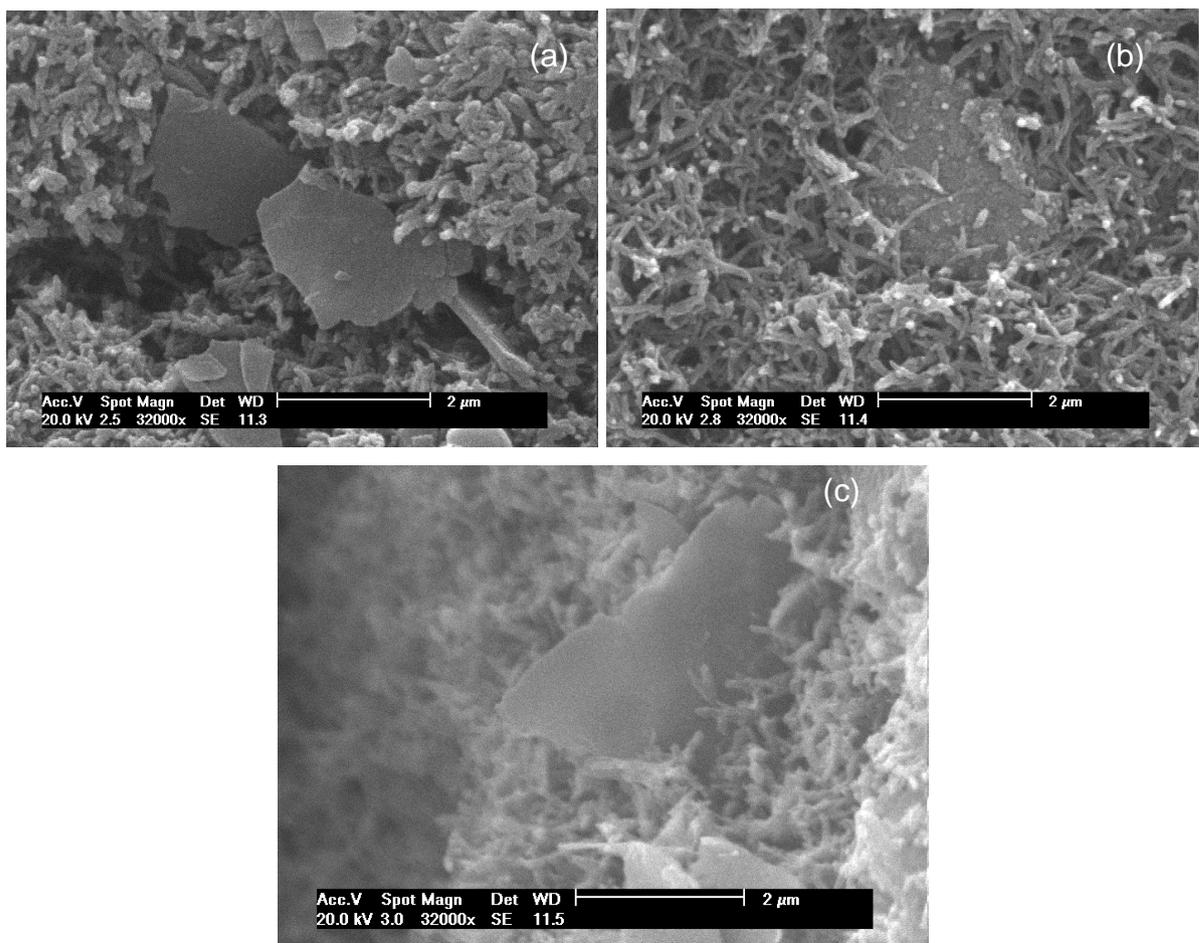


Figura 5.6 Micrografias de MEV para PANI/NLG 1% a 25°C (a), PANI/NLG 1% a 60°C, PANI/NLG 0,5% a 25°C (c).

Ainda foi observado a partir das micrografias de MEV, que quando utilizamos 0,5% (m/m) de grafite temos uma melhor distribuição na amostra, sendo assim as condições de reação escolhidas para este trabalho foram a dispersão das nanolâminas de grafite na anilina em uma hora de ultrassom e a reação de polimerização para obtenção das nanofibras de polianilina ocorrendo na temperatura de 60°C, pois a formação de nanofibras de polianilina é de melhor qualidade. Podemos observar ainda, a interação entre as nanofibras de polianilina e as nanolâminas de grafite evidenciado sua deposição na superfície das nanolâminas, conforme Figura 5.7, comprovando o que Mao et al. (2011), propõem em seu trabalho, isto é, as nanofibras de polianilina crescem na superfície das nanolaminas.

Também foi observado que as nanolâminas de grafite apresentaram um efeito de acelerar a velocidade de oxidação da anilina, evidenciado pelo rápido surgimento da coloração verde no meio reacional. Esse resultado está de acordo com o que foi observado por Saini et al, 2009b. que descreve o efeito como um processo de catálise heterogênea. Considera que a elevada área superficial das lâminas de grafite resulta num número grande 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 (APS), não sendo necessário o contato da anilina com o oxidante para transferir elétrons. Assim, a probabilidade da reação de polimerização oxidativa da anilina ocorrer na superfície das nanolâminas de grafite é muito maior do que na solução.

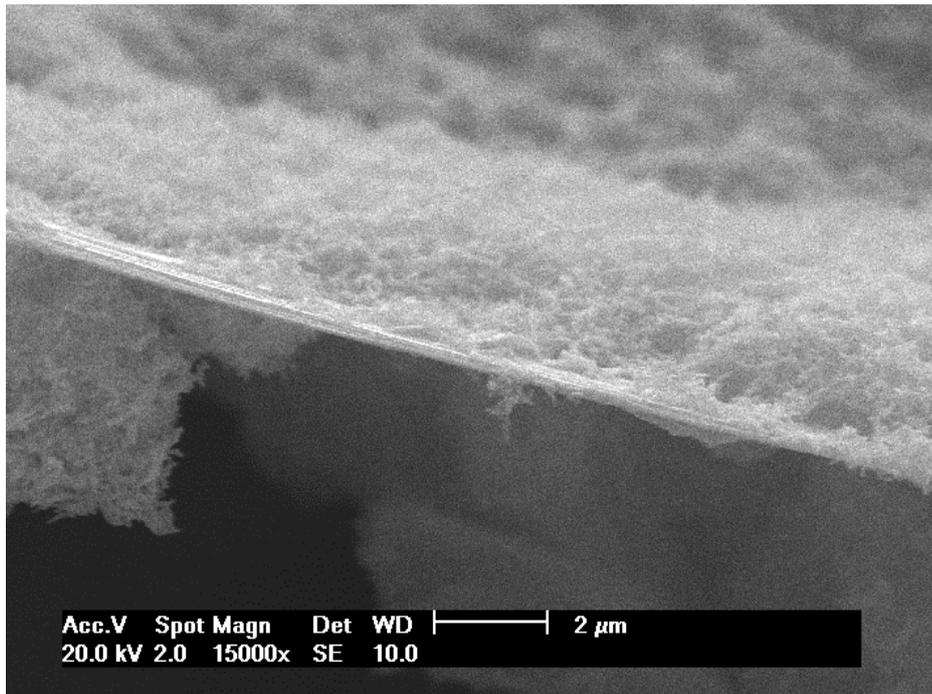


Figura 5.7 Imagens de MEV da interação entre polianilina/nanolâminas de grafite.

A medida da condutividade elétrica foi realizada utilizando amostras dos materiais poliméricos na forma de pastilhas com aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As propriedades elétricas das pastilhas foram obtidas através de um sistema de bancada constituído de um gerador de ondas senoidais, um osciloscópio e dois multímetros digitais. A Tabela 5.1 mostra o as medidas de resistividade elétrica para as amostras com 1% de nanolaminas de grafite, a resistividade elétrica encontrada foi de 1 Ω .cm. As nanofibras de polianilina sem a presença de grafite apresentaram resistividade de 10^2 Ω .cm. Na literatura encontramos que semicondutores apresentam resistividade elétrica com valores na faixa de 10^{-2} a 10^9 Ω .cm (SZE, 2007).

Tabela 5. 1 Tabela de resistividade elétrica para PANI sem grafite e com 1% de grafite

Nanocompósito	Resistividade (Ω .cm)
PANI	10^2
PANI/NLG 1%	1

5.3. Adição da nanocarga no polipropileno (PP).

Para a adição de carga no polipropileno foi utilizado uma misturadora com câmara interna, a uma temperatura de 170°C durante 8min, utilizando uma proporção de 1% e 3% (m/m) de carga, PANI/NLG, em relação ao peso do PP. A carga PANI/NLG foi dispersada na matriz de PP por meio da mistura direta ou solubilização em etanol.

A distribuição da carga PANI/NLG foi avaliada por meio da análise de AFM e microscopia óptica. As imagens de AFM obtidas para as diferentes blendas preparadas evidenciam uma morfologia semelhante aquela observada nas micrografias de MEV para as nanofibras de PANI, indicando que as nanofibras estão dispersas por toda a superfície da amostra e com espessura em torno de 10nm. Também se observa aglomerados que em alguns pontos parecem ser centros de nucleação das nanofibras, conforme podemos observar na Figura 5.8, onde temos a imagem de AFM para a PANI/NLG 0,5/PP 1.

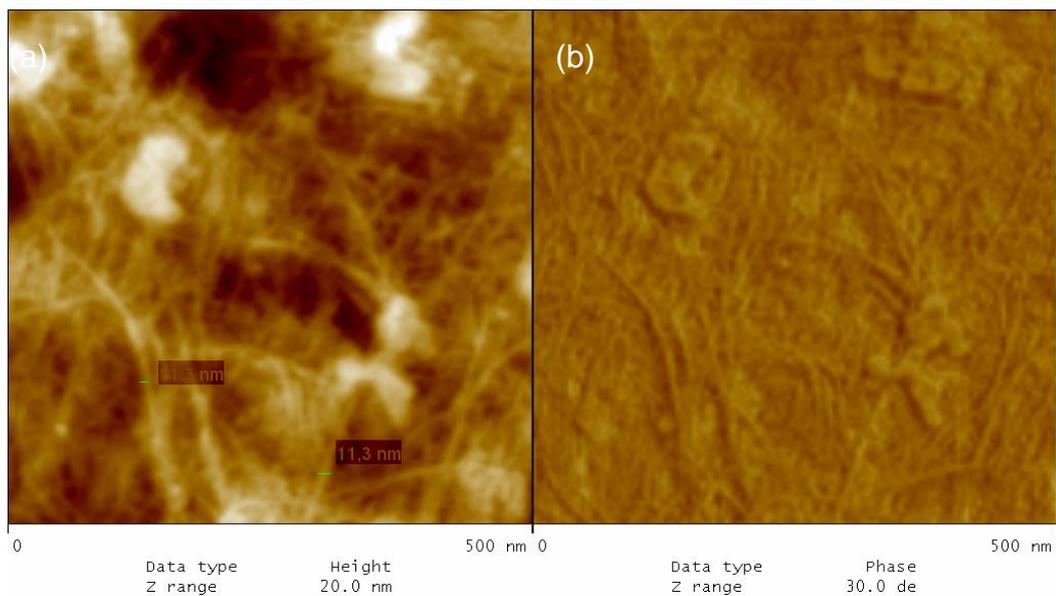


Figura 5. 8 Imagem de AFM da blenda PANI/NLG 0,5/PP 1 (a) topo (b) fase

As imagens de AFM parecem indicar que a dispersão da PANI/NLG não apresentou uma melhora significativa quando se comparam as duas técnicas de dispersão da carga: mistura direta e dispersão prévia em etanol, Figura 5.9. Portanto a técnica de mistura direta surge como melhor alternativa de dispersão do nanocompósito na matriz polimérica visto que não envolve a adição de um solvente junto a matriz e ainda não gera a necessidade de um estágio anterior a preparação do polímero para seu processamento.

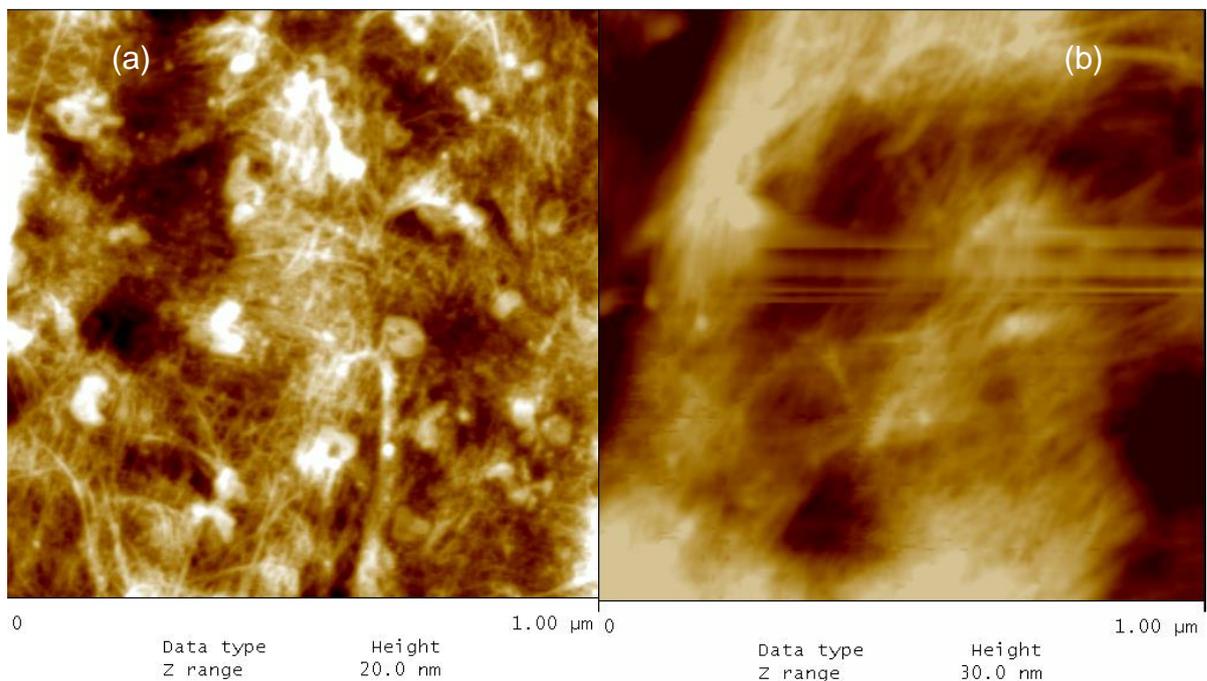


Figura 5. 9 Imagem de AFM, topo, da blenda PANI/NLG 0,5/PP 1 mistura direta, (a) PANI/NLG 0,5/PPA 1 solubilizada previamente em etanol (b)

A análise de microscopia óptica mostra que na escala micrométrica é observado o caráter bifásico das amostras das blendas, indicando uma superfície onde é possível identificar a dispersão de carga no polímero, esta dispersão ocorre de forma uniforme pela amostra.

Quando comparamos as técnicas utilizadas para dispersar a nanocarga na matriz de polipropileno, observamos a partir das imagens de microscopia óptica que não apresentam diferenças significativas, Figura 5.10

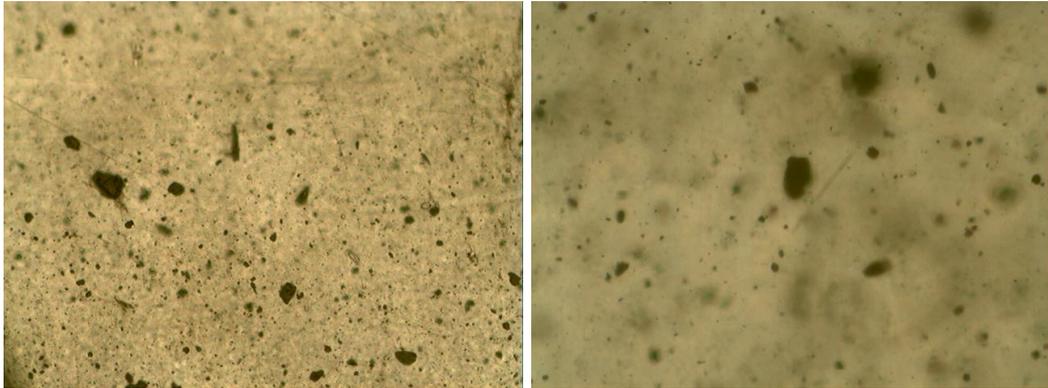


Figura 5.10 Micrografia de microscopia ótica PANI/NLG 0,5/PP 1 200x (a) PANI/NLG 0,5/PPA 1 200x (b)

5.3.1. Análise dos ensaios de propriedades mecânicas

Medidas e ensaio de tração foram feitas para as amostras das blendas sintetizadas. Na Tabela 5.2 estão os resultados obtidos para o polipropileno puro e para as blendas.

Tabela 5. 2. Tabela de resultado do ensaio de tração

Blenda	Módulo Elástico (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Along. na Ruptura (%)
PP	1978 ± 191	28,80 ± 0,71	8,7 ± 1,7
PANI/NLG 0,5/PP 1	1686 ± 182,2	27,37 ± 1,46	22,41 ± 11,21
PANI/NLG 0,5/PP 3	540,0 ± 157,6	29,08 ± 1,86	12,97 ± 1,96
PANI/NLG 0,5/PPA 1	601,3 ± 211,7	28,20 ± 0,80	20,40 ± 9,09
PANI/NLG 0,5/PPA 3	494,0 ± 56,69	24,58 ± 3,40	30,15 ± 13,1
PANI/NLG 1/PP 1	1875 ± 289,1	28,17 ± 1,62	17,27 ± 7,21
PANI/NLG 1/PP 3	575,9 ± 151,5	25,32 ± 10,5	11,60 ± 5,66
PANI/NLG 1/PPA 1	705,2 ± 210,7	32,47 ± 0,43	19,59 ± 2,64
PANI/NLG 1/PPA 3	610,7 ± 198,4	30,24 ± 1,23	14,86 ± 6,17

A partir dos resultados da Tabela 5.1 observamos que a adição da carga de PANI/NLG não afetou significativamente as propriedades mecânicas do PP. Na literatura tem sido reportado que a adição de PANI diminui as propriedades mecânicas da matriz polimérica. Chipara e colaboradores (2003) prepararam blendas de polietileno (PE) e PANI e sugeriram que devido à pobre adesão, as cadeias de PE deslizam e aumentam tensão sobre aglomerados de PANI que apresentam propriedades mecânicas muito pobres e, portanto, formam microfissuras que iniciam a fratura do polímero (Chipara *et. al.* 2003).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.1, verificou-se que na adição de 1% do compósito PANI/NLG 0,5 e PANI/NLG 1 manteve o módulo elástico e a tensão máxima estáveis, produzindo ainda um aumento na elasticidade do material o que sugere uma boa interação entre a nanocarga e a matriz polimérica.

Os demais resultados com a adição de nanocargas em maior quantidade em relação ao PP e ainda com maior concentração de nanolâminas de grafite influenciaram negativamente o módulo elástico, isso se deve ao fato de que a dispersão da nanocarga na matriz com aumento dos constituintes de nanocompósito não ocorre de forma satisfatória. É possível analisar que as misturas realizadas pelo método de solubilização em etanol também influenciaram negativamente o módulo elástico, esse resultado pode estar relacionado a presença deste solvente no produto final, atuando como plastificante do compósito.

Assim, os resultados indicam que existe uma boa adesão entre a nanocarga e a matriz polimérica, evidenciado pelo aumento alongamento máximo de ruptura em relação ao PP puro, no entanto a dificuldade em dispersar a nanocarga na matriz polimérica afeta as demais propriedades.

5.3.2. Análise das propriedades elétricas

Neste trabalho as propriedades elétricas foram avaliadas por meio da espectroscopia de impedância elétrica e para isso, foram preparadas amostras na forma de pastilhas com aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As propriedades elétricas das pastilhas foram levantadas através de um sistema de bancada constituído de um gerador de ondas senoidais, um osciloscópio e dois multímetros digitais. As amostras foram mantidas em um suporte com contatos cilíndricos feitos de prata para melhorar a condução e reduzir efeitos de impedância de contato nas superfícies.

Para uma frequência determinada, uma onda senoidal foi introduzida nas superfícies planas da amostra e mediu-se a tensão e a corrente elétrica. Variando a frequência aplicada na faixa de 1 Hz a 100 kHz, fizemos o levantamento espectroscópico da impedância elétrica das pastilhas e convertemos os valores para condutividade elétrica. O resultado das medidas pode ser observado na Figura 5.11. Para comparação, foram incluídos os resultados referentes aos materiais equivalentes preparados sem as nanolâminas de grafite. (Ractz, 2012)

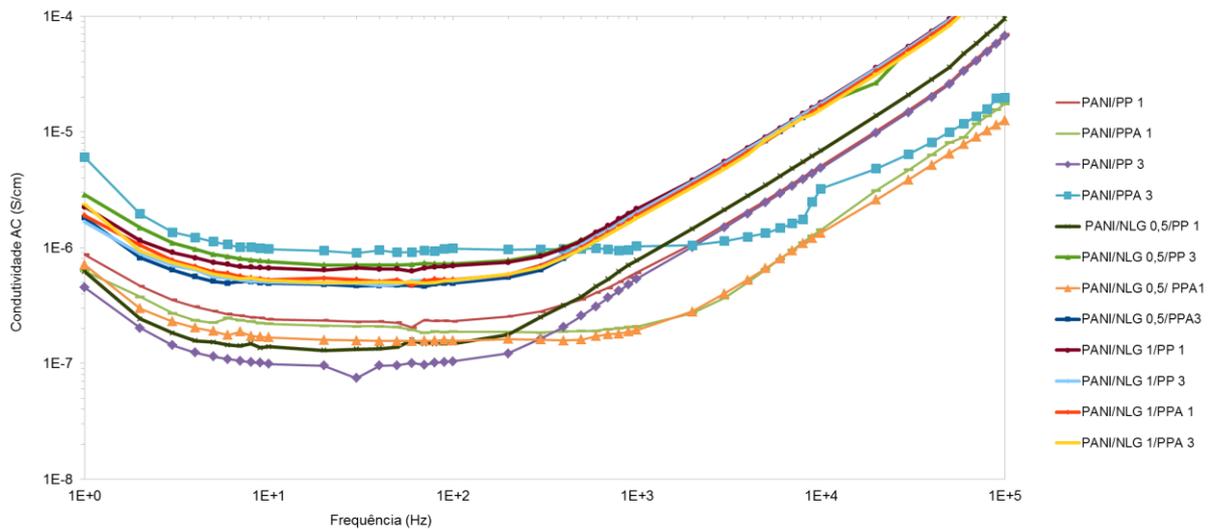


Figura 5. 11 Espectroscopia de condutividade elétrica dos compostos poliméricos avaliados

Observamos um comportamento similar nas amostras analisadas, esse comportamento pode ser descrito como uma região de condutividade constante na faixa de baixas frequências e um comportamento do tipo lei de potência na faixa de altas frequências. Num gráfico log-log o comportamento do tipo lei de potências é identificado por uma linha reta que pode ser ajustada experimentalmente para obtenção do melhor expoente que a descreve.

Na Tabela 5.3 reunimos os valores de condutividade que obtivemos na região independente de frequência ($10\text{-}10^2$ Hz). Esses valores foram calculados mediante a média da condutividade na região de frequência em que ela se mantém constante. Para comparação, foram incluídos os resultados referentes aos materiais equivalentes preparados sem as nanolâminas de grafite (Ractz, 2012).

Tabela 5. 3 Condutividade AC na região independente de frequência.

Blenda	Condutividade Elétrica (S/cm)
PP	10^{-15}
PANI/PP 1	$2,3 \times 10^{-7}$
PANI/PPA 1	$1,9 \times 10^{-7}$
PANI/PP 3	$9,9 \times 10^{-7}$
PANI/PPA 3	$1,0 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 0,5/PP 1	$4,1 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 0,5/PP 3	$7,6 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 0,5/PPA 1	$1,6 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 0,5/PPA 3	$4,8 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 1/PP 1	$6,9 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 1/PP 3	$5,1 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 1/PPA 1	$5,3 \times 10^{-7}$
PANI/NLG 1/PPA 3	$5,1 \times 10^{-7}$

Os resultados demonstram o potencial das nanofibras de PANi como carga condutiva em poliolefinas, pois a condutividade do PP aumentou significativamente com a adição de pequena quantidade de nanofibras. Na região de baixa frequência em que a condutividade permanece constante, a adição de pequenas quantidades de nanolâminas de grafite não modificou a condutividade elétrica dos nanocompósitos. Porém em frequências mais elevadas (10^6 Hz), a adição das nanolâminas de grafite resultaram no aumento da condutividade elétrica, conforme se pode observar na Tabela 5.4.

Tabela 5. 4 Condutividade AC na região de alta frequência

Amostra	Condutividade elétrica (S/cm)
PANI/PPA 1	1×10^{-3}
PANI/NLG 0,5/PPA 1	1×10^{-2}
PANI/NLG1/PPA 1	4×10^{-1}

5.3.3. Análise das propriedades térmicas

A Tabela 5.4 apresenta os resultados referentes a análise termogravimétrica das blendas preparadas. Para comparação foram adicionados os resultados obtidos para blendas sem a presença de nanolâminas de grafite, sendo elas nanofibras de polianilina com 1% (m/m) em relação ao polipropileno, denominada PANI/PP 1 e nanofibras de polianilina com 3% (m/m) em relação ao polipropileno, denominada PANI/PP 3.

A partir dos resultados obtidos podemos observar que a adição das nanofibras de polianilina não modificam significativamente a temperatura de decomposição do polipropileno. A adição das nanolâminas de grafite não afeta a temperatura de decomposição da blenda quando comparada com a blenda sem a presença das nanolâminas

Tabela 5. 5 Resultados das análises termogravimétricas das blendas preparadas

Blenda	Temperatura máxima de decomposição (°C)
PP	462
PANI/PP 1	448
PANI/PP 3	447
PANI/NLG 0,5/PPA 1	449
PANI/NLG 0,5/PP 1	450
PANI/NLG 0,5/PP 3	449
PANI/NLG 1/PP 1	449
PANI/NLG 1/PP 3	448

Quando comparado o PP puro a temperatura de decomposição das blendas é levemente menor, isso pode estar relacionado com a menor temperatura de decomposição da polianilina que começa em torno de 310°C.

A Figura 5.12 apresenta um termograma típico das amostras de blendas com e sem nanolâminas de grafite.

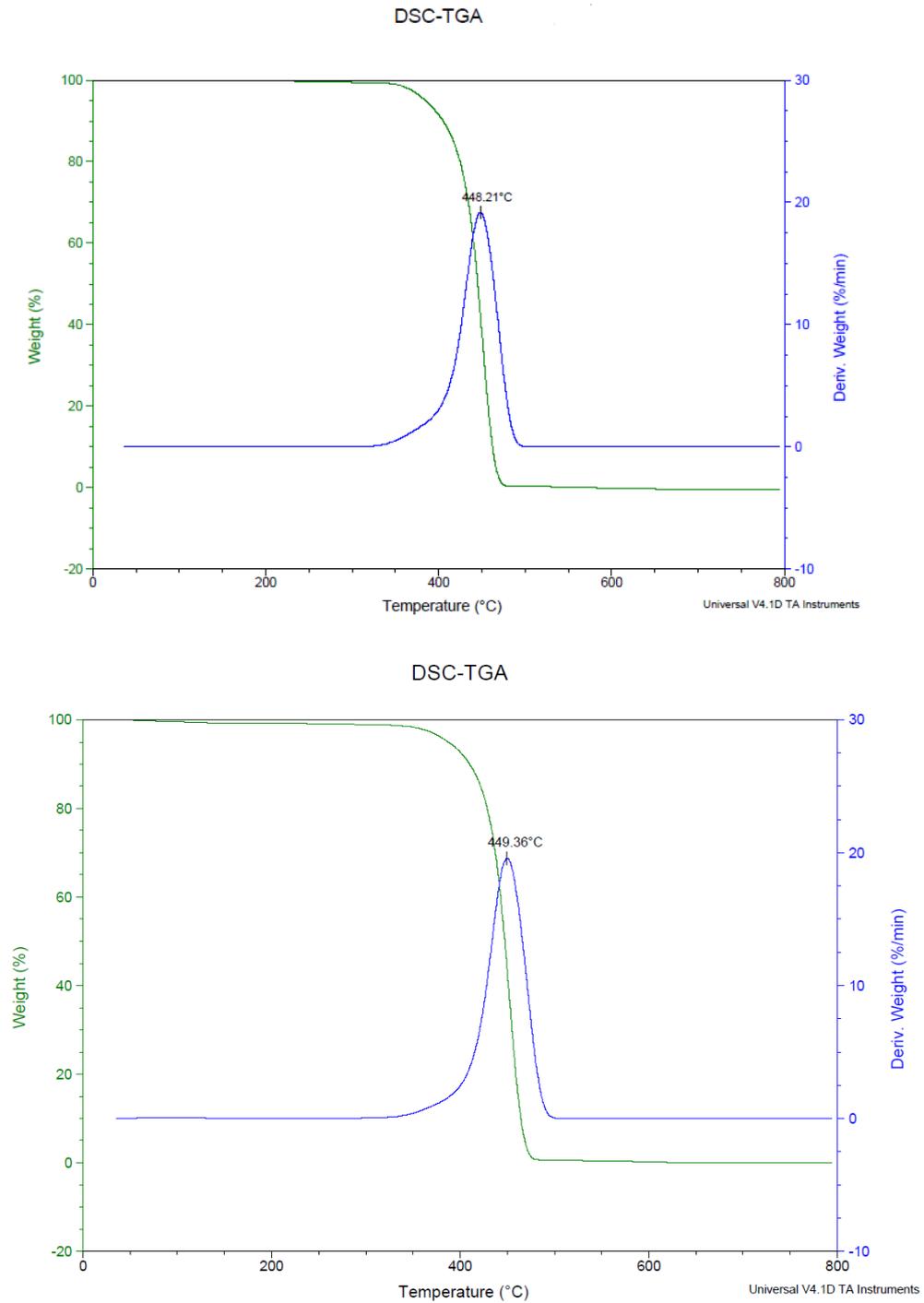


Figura 5. 12 Termogramas de TGA para blenda PANI/PP 1(a) e PANI/NLG 1 PP 1(b)

6. CONCLUSÃO

A polimerização da anilina usando a metodologia da mistura rápida na presença de grafite resultou no crescimento de nanofibras de PANI na superfície das nanolâminas. Devido à natureza mais polar da anilina, a mistura prévia do grafite na solução aquosa que continha a anilina, em banho de ultrassom, resultou numa melhor dispersão das nanolâminas na polianilina. Porém, as imagens de micrografia de MEV indicaram que nanofibras com morfologia mais definidas são obtidas quando a reação de polimerização da anilina ocorre na ausência de banho de ultrassom.

As micrografias de MEV das nanofibras de PANI mostram que melhores nanofibras foram obtidas na temperatura de polimerização de 60 °C, pois essas apresentam uma distribuição mais homogênea, sem presença de aglomerados. Nas temperaturas de 25 e 100 °C foram evidenciadas a formação de placas e aglomerados.

Os resultados de AFM e de microscopia óptica indicam que não são observadas diferenças significativas em relação à distribuição da nanocarga na matriz polimérica, quando se compara a metodologia da mistura direta e a da dispersão em álcool, sendo neste caso, a mistura direta o método mais eficiente devido a sua facilidade.

Foi verificado que as propriedades térmicas das blendas não foram afetadas negativamente com o a adição do compósito formado pela nanolâminas de grafite/nanofibra de PANI, indicando que essas blendas podem ser processadas e aplicadas utilizando as metodologias convencionais de processamento do polipropileno. A adição de 1% da nanocarga produziu blendas com propriedades de

tração semelhantes à matriz de PP, com maior alongamento na ruptura, mostrando-se um material interessante para estudos e aplicações posteriores relacionados com propriedades de condutividade elétrica e térmicas.

A adição das nanolâminas de grafite melhorou as propriedades elétricas da blenda formada por polipropileno e nanofibra de polianilina. Os resultados de espectroscopia de impedância elétrica indicam um material desordenado e altamente capacitivo, apresentando significativa melhora na condutividade quando comparado a matriz polimérica. Foi observado que a nanolâmina de grafite em maior quantidade tende a melhorar as propriedades elétrica do material, em frequências mais elevadas. As blends possuem características condutivas interessantes, principalmente pelo seu comportamento frente a diferentes voltagens e frequência que foram submetidos, podendo ser utilizado no campo da microeletrônica principalmente em capacitores.

7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar metodologias mais eficientes de dispersão do nanocompósito PANI/NLG na matriz polimérica de polipropileno fundido;
- Avaliar o uso de ácidos orgânicos como agentes dopantes da polianilina na preparação de blendas com o polipropileno;
- Investigar o efeito da adição de maior quantidade de nanolâmina de grafite nas propriedades elétricas das blendas;
- Desenvolver aplicações práticas para a blenda polimérica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELOPOULOS, M. Conducting polymers in microelectronics. **IBM Journal of Research and Development.**; v. 45, p. 57-76,2001.

ALEXANDRE, M., & Dubois, P.. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

AJAYAM P. M., Schandler L. S., Braun P. V. Nanocomposites Science and Technology, **Wiley VCH**, Weinheim, 2003

BHADRA, Sambhu; Singha, Nikhil K., Khastgir, Dipak. Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1763–1770, 2008a.

BHADRA, S., KHAHGIR, D. Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, 93, 1094-1099, 2008b.

BHADRA, s., Khastgir, D., Singha, N. K., Lee, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v.34 p. 783–810, 2009.

CARDOSO, M. J. R., Fogliato, Lima, M. F. S., Lenz, D. M. Polyaniline Synthesized with Functionalized Sulfonic Acids for Blends. **Manufacture Materials Research**, v. 10, p 425-429, 2007.

CHENG-HO, C., Thermal and Morphological Studies of Chemically Prepared Esmeraldine-Base-Form Polyaniline Powder. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 89, 2142-2148, 2003

CHIOU, N.-R., Epstein, A. J. Polyaniline Nanofibers Prepared by Dilute Polymerization, **Advanced Materials** v. 17, p. 1679, 2005.

CHIPARA, M., D. Huib, P.V. Notingher, M.D. Chiparad, K.T. Lau, J. Sankar, D. Panaitescu. Composites: Part B 34. p. 637-645, 2003.

CHUNG, D.D.L., Review graphite. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 1475-1489, 2002.

FERREIRA, C. I. **Nanocompósitos PP/Grafite: Obtenção e Propriedades**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

GEIM, Andre K., Kim, Philip. A versatilidade do carbono. **Scientific American Brasil**, v. 72, p. 80-87, Maio 2008.

GHENO, G. **Preparação de Nanolâminas de Grafite e Síntese de Nanocompósitos de Polianilina**. Porto Alegre. 2009. 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

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

GRAEBIN, A. P. **Compósitos poliméricos para modelagem de correntes de densidade não conservativas em tanques de simulação hidráulica**. Porto Alegre. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

GOPAKUMAR, T.G., Pagé, D.J.Y.S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n^o 6, p. 1162-1169, Junho 2004.

HUANG, J., Kaner, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**. v. 126, p. 851-855, 2004.

KANNUS, K., Harju, P., Lahti, K., Pelto, J., & Paajanen, M. (2004). Electrical properties of polypropylene and polyaniline compounds. **Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 2004**.

KARIAN H. G. Handbook of polypropylene and Polypropylene Composites. Marcel Dekker: New York, 2003

KIM, H., Macosko, C. W. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. **Polymer**, v. 50, p. 3797-3809, 2009

LI, D., Kaner, R. B. Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, p. 968-75, 2006.

LI, Yu-Chao., Chen, Guo-Hua. HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, n^o 6, p. 882-888, Junho 2007.

MAO, L., Zhang, K., On Chan, H. S., & Wu, J. Surfactant-stabilized graphene/polyaniline nanofiber composites for high performance supercapacitor electrode. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 80-85, 2012

MO, Z., Shi, H., Chen, H., Niu, G., Zhao, Z., & Wu, Y. Synthesis of Graphite Nanosheets / Polyaniline Nanorods Composites with Ultrasonic and Conductivity. **Journal of Applied Polyme Science**, v. 112, p. 573-578, 2009

MONTAGNA, L. S., Fim, F. D. C., Galland, G. B., & Basso, N. R. D. S. Synthesis of Poly(propylene)/Graphite Nanocomposites by in Situ Polymerization. **Macromolecular Symposia**, 299-300, p. 48-56. 2011

PINTO, N. J., Johnson, A T., MacDiarmid, A G., Mueller, C. H., Theofylaktos, N., Robinson, D. C., Miranda, F. Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 4244-4246, 2003.

RACTZ, G. S., **Síntese de nanofibras de polianilina e preparação do nanocompósito de polipropileno/polianilina**. Porto Alegre. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

REDDY, K. R., Sin B. C. , Ryu K. S., Noh J., Lee Y. In-situ self-organization of carbon black–polyaniline composites from nanospheres to nanorods: synthesis, morphology, structure and electrical conductivity. **Synth Met**, v. 159, p. 1934-1939, 2009.

SAINI, P., Choudhary, V., Singhc,B.P., Mathurc, R.B., Dhawana, S.K. . Polyaniline–MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 919– 926, 2009a

SAINI, P., Choudhary, V., Sood, K. N., & Dhawan, S. K. Electromagnetic Interference Shielding Behavior of Polyaniline / Graphite Composites Prepared by In Situ Emulsion Pathway. **Journal of Applied polymer Science**, v. 113, p 3146-3155, 2009b.

STEJSKAL, J., Gilbert, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 857-867, 2002.

STEJSKAL, J., Sapurina, I., Trchová, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.1420-1481, 2010.

SURWADE SP, Dua V, Manohar N, Manohar SK, Beck E, Ferraris JP. Oligoaniline intermediates in the aniline–peroxydisulfate system. **Synth Met**, v. 159, p. 445-455, 2009.

SZE, S. M., Ng, K. K. **Physics of semiconductor devices**. 3^a ed. Hoboken, New Jersey (USA). John Wiley & Sons, 2007. 815p.

WANG, K.H., Choi, M.H., Koo, C.M., Choi, Y.S., Chung, I.J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

WU, J. Li, Y. Feng, W. A novel method to form hollow spheres of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): growth from a self-assemble membrane synthesized by aqueous chemical polymerization. **Synth Met**, v. 157, p. 1013-1018, 2007.

YASMIN, A., Luo, Jyi-Jiin., Daniel, I. M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1182-1189, 2006.

ZHANG, L., Webster, T. J. Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration. **Nano Today**, v. 4, p. 66-80, 2009.

ZHU, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906-3924, 2010.