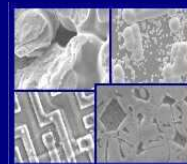




PUCRS

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

# **PREPARAÇÃO DE NANOLÂMINAS DE GRAFITE E SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA**

**GRASIELA GHENO**

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA E QUÍMICA INDUSTRIAL

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

**Porto Alegre**

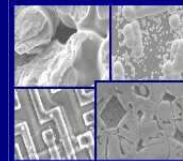
**Janeiro, 2010**



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

## **PREPARAÇÃO DE NANOLÂMINAS DE GRAFITE E SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA**

**GRASIELA GHENO**

Licenciatura Plena em Química e Química Industrial

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

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. ROBERTO HÜBLER

Dissertação 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**

**Janeiro, 2010**

*"O que prevemos raramente  
ocorre; o que menos  
esperamos geralmente  
acontece."*

*(Benjamin Disraeli)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho em especial aos meus pais, Luiz e Dionila, que sempre me apoiaram em todos os momentos de minha vida e sempre me incentivaram a estudar.

Ao meu marido, Luis Augusto, pelo incentivo, apoio, auxílio e paciência nos momentos mais difíceis.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os meus amigos, familiares e conhecidos que influenciaram positivamente na realização deste trabalho. Aos meus pais pela paciência e incentivo aos estudos. Ao Guto pelo amor, ternura e pelo maravilhoso presente, o computador, sem a qual não conseguiria trabalhar minha dissertação. À Marta Schütz pela eterna amizade; pelos momentos de felicidade e os de aflição; pela companhia durante os estudos, que eram muitos, e pelos conselhos nos momentos difíceis.

À Prof(a). Nara Basso pela amizade e empenho na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Hübler pelos conselhos e pelo espaço oferecido no laboratório para preparação das minhas amostras.

A todos os professores do PGETEMA pelo ensino e por contribuírem para minha formação.

Ao CEMM pelas análises de MEV e ao Luis Fernando de Franceschi Nunes e Carlos Schössler, do Idéia/PUCRS, pela ajuda no desenvolvimento do dispositivo para medida de condutividade elétrica.

Aos queridos colegas e amigos do GEPSI pela amizade, descontração e paciência nos momentos de felicidade e angústia. Em especial ao André Vargas pela incansável ajuda ao longo deste ano; pela paciência e dedicação do seu tempo na caracterização das amostras. À Larissa Montagna pela amizade, pelos agradáveis momentos de descontração e força de vontade no desenvolvimento do trabalho. Por ser decidida e por me ensinar muitas coisas. Ao Jonnathan Guterres pelo auxílio e pelas várias discussões que contribuíram muito para este trabalho, desde a primeira esfoliação da grafite.

Ao Prof. Carlos Alexandre pela sugestão do termopar durante a expansão da grafite e ao “Serginho” pelo auxílio no uso do forno.

À CAPES, CNPq e principalmente ao meu PAI pelo apoio financeiro.

É um agradecimento muito especial àqueles que foram, são e sempre serão os principais responsáveis por chegar aonde cheguei: meus pais, Luiz e Dionila, e Augusto. Agradeço a vocês todo o amor, carinho, apoio, incentivo, compreensão, dedicação, auxílio e paciência desde a graduação e por muitas vezes terem desistido de seus próprios sonhos para realizarem o meu. Eu amo muito vocês todos!

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>13</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>14</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>15</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
3.1. Nanotecnologia .....	20
3.2. Nanocompósitos Poliméricos .....	22
3.3. Grafite como Nanocarga.....	23
3.3.1. Esfoliação da grafite .....	30
3.4. Polianilina - PANI.....	32
3.4.1. Estados de oxidação da PANI .....	35
3.4.2. Método de polimerização da Anilina .....	38
3.4.3. Propriedades da Polianilina .....	39
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
4.1. Esfoliação da Grafite.....	42
4.1.1. Intercalação .....	42
4.1.2. Expansão .....	42
4.1.3. Obtenção das Nanolâminas de Grafite.....	42
4.2. Polimerização <i>in situ</i> da PANI .....	43
4.3. Caracterizações.....	44
4.3.1. Medidas de condutividade elétrica.....	44

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	45
4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
4.3.5. Difração de raios X (DRX).....	46
4.3.6. Espectroscopia RAMAN .....	46
4.3.7. Microscopia Eletrônica de transmissão (MET).....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1. Preparação e caracterização das nanolâminas de grafite.....</b>	<b>48</b>
<b>5.2. Síntese e caracterização dos nanocompósitos.....</b>	<b>55</b>
<b>5.3. Propriedades elétricas e térmicas dos nanocompósitos sintetizados .....</b>	<b>60</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>68</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>77</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Publicações de nanociência e nanotecnologia entre 1991-2007 (Porter e Youtie, 2209).....	20
Figura 3.2. Diferentes áreas para o desenvolvimento na nanotecnologia (Santucci, 2008).....	21
Figura 3.3. Representação dos materiais gráfiticos em diferentes dimensões: (a) grafeno envolvido nos “buckyballs” (0D), (b) enrolados na forma de nanotubos (1D) e (c) empilhados em grafite (3D) (Geim e Novoselov, 2007) .....	25
Figura 3.4. Imagem de um microscópio com lentes objetivas de 50x e 100x: (a) pedaços de grafite de diversas formas e cores e (b) lâminas de grafeno bastante transparentes (Modificado de Geim e Kim, 2008). .....	26
Figura 3.5. Representação esquemática da estrutura lamelar da grafite (Modificado de Gopakumar <i>et al.</i> , 2004). .....	28
Figura 3.6. Estrutura da grafite oxidada (Steurer <i>et al.</i> , 2009). .....	29
Figura 3.7. Modelo estrutural para o processo de oxidação-intercalação da grafite (Modificado de Zongrong <i>et al.</i> , 2008). .....	30
Figura 3.8. Modelo estrutural para o aumento de radicais entre as camadas da grafite (Zongrong <i>et al.</i> , 2008).....	30
Figura 3.9. Imagem de MEV da grafite expandida preparada por irradiação de microondas (Falcão <i>et al.</i> , 2007 e Wei <i>et al.</i> , 2008).....	31
Figura 3.10. Imagens do MEV: (a) grafite intercalada e (b) grafite expandida (Modificado de Yasmin <i>et al.</i> , 2006).....	32
Figura 3.11. Estrutura heterogênea da PANI com regiões cristalinas, ordenadas, e regiões amorfas, desordenadas (Bhadra <i>et al.</i> , 2009). .....	34
Figura 3.12. Esquema de interconversão entre as diferentes formas de polianilina (Menezes, 2007). .....	36
Figura 3.13. Tautomerização presente na anilina (Shimano e MacDiarmid, 2001). .	37
Figura 3.14. Tautomerização e segregação de fase na Polianilina (Shimano e MacDiarmid, 2001). .....	37

Figura 3.15. Oxidação da anilina hidroclorada com persulfato de amônio gera a polianilina hidroclorada (Stejskal e Gilbert, 2002). .....	38
Figura 3.16. Perfil da temperatura de polimerização da anilina: (●) representa em meio aquoso de 100 mL e (○) meio aquoso de 500 mL (Stejskal e Gilbert, 2002). .....	39
Figura 4.1. Preparação das nanolâminas de grafite: (a) grafite imersa em solução alcoólica no aparelho de ultrassom e (b) filtragem em funil sinterizado. ....	43
Figura 4.2. Esquema do dispositivo desenvolvido para análise de condutividade elétrica.....	44
Figura 5.1. Imagens de MEV no modo SE: (a) GE no forno a 5 segundos, (b) GN no forno a 15 segundos e (c) GE no forno a 30 segundos. ....	48
Figura 5.2. Imagens de MEV no modo SE: (a) GE a 30 segundos e (b) GE a 5 minutos no forno. ....	49
Figura 5.3. Imagens do MEV no modo SE: (a) grafite natural (b) grafite intercalada, (c) GE e (d) NG. ....	51
Figura 5.4. Imagem topográfica de AFM para amostra de grafite esfoliada. ....	51
Figura 5.5. Gráfico de AFM mostrando distância interlamelar de 49 nm entre as lâminas de grafite. ....	52
Figura 5.6. Gráfico de AFM indicando espessura lamelar de 22 nm. ....	52
Figura 5.7. Imagem de MET das nanolâminas de grafite. ....	53
Figura 5.8. Espectro Raman das nanolâminas de grafite. ....	53
Figura 5.9. Difração de raios X da grafite: (a) grafite natural em flocos, (b) grafite intercalada, (c) grafite expandida e (d) grafite em dimensões nanométricas. Inserido: difração de raios X das amostras de grafite intercalada e grafite expandida no intervalo de 20-30°. ....	55
Figura 5.10. Mecanismo proposto para polimerização da polianilina (Modificado de Wei et al, 1990).....	56
Figura 5.11. Imagens de MEV no modo SE: (a) PANI pura e (b) PANI/NG.....	58
Figura 5.12. Difração de raios X (DRX) para a PANI pura e os nanocompósitos de PANI/NG. ....	59

- Figura 5.13. Espectro RAMAN da PANI pura e nanocompósitos de PANI/NG.....60
- Figura 5.14. Dispositivo desenvolvido para medir a resistência das amostras. ....61
- Figura 5.15. Dispositivo para testes de condutividade: (a) descrição dos materiais que compõem o aparelho e (b) dispositivo totalmente montado.....62
- Figura 5.16. Equipamento desenvolvido junto ao Instituto Idéia/PUCRS. ....64
- Figura 5.17. Variação da condutividade elétrica dos nanocompósitos conforme adição de grafite.....65
- Figura 5.18. Curvas de TGA para a polianilina pura e PANI/1%NG e PANI/2%NG. 66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Condutividade, estabilidade e processabilidade de polímeros dopados (Bhadra <i>et al</i> , 2009). .....	33
Tabela 3.2. Propriedades da PANI dopada com diferentes ácidos (Modificado de Sinha, Bhadra e Khastgir, 2009). .....	41
Tabela 5.1. Dados de DRX do grafite natural em flocos e nanolâminas de grafite...55	
Tabela 5.2. Massa dos nanocompósitos obtidos. ....	57
Tabela 5.3. Dados de DRX das NG nos nanocompósitos de PANI/NG.....	59
Tabela 5.4. Resultados de resistência elétrica e condutividade elétrica para o polímero puro e os nanocompósitos. ....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
CEMM	Centro de Microscopia e Microanálise
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico ( <i>Do-decyl benzene sulfonic acid</i> )
DRX	Difração de raios X
EG	Grafite Expandida ( <i>Expanded Graphite</i> )
GIC	Composto Intercalado de Grafite ( <i>Graphite Intercalated Compound</i> )
GE	Grafite Expandida
GEPSI	Grupo de Estudo de Propriedades de Superfícies e Interfaces
LA	Ácido láurico ( <i>Lauric acid</i> )
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Microondas ( <i>Microwave</i> )
NG	Nanolâminas de grafite
PANI	Polianilina
PIC	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PTSA	Ácido p-toluenosulfônico ( <i>P-toluene sulfonic acid</i> )
TGA	Análise Termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )

## RESUMO

GHENO, Grasiela. **Preparação de Nanolâminas de Grafite e Síntese de Nanocompósitos de Polianilina**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Pesquisas envolvendo polímeros condutores têm mostrado grande interesse para aplicações tecnológicas no setor industrial. Recentemente tem sido evidenciado um crescente interesse pela preparação de nanocompósitos poliméricos utilizando grafite como carga inorgânica. A grafite é um material naturalmente abundante que, quando utilizada em dimensões nanométricas, pode alterar algumas propriedades do material em relação às do compósito convencional. Entre os polímeros condutores, a polianilina tem atraído interesse devido às propriedades elétricas e térmicas que pode apresentar, podendo ser utilizada em diversas aplicações como, por exemplo, dispositivos eletrônicos, díodos emissores de luz e células fotovoltaicas. Esta pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de metodologias para preparação de nanolâminas de grafite a partir da grafite natural em flocos e avaliar a utilização das mesmas na preparação de nanocompósitos com matriz polimérica de polianilina. A esfoliação das nanocargas foi realizada por meio de tratamento químico e físico para posterior utilização na polimerização da anilina. A modificação da morfologia e da estrutura cristalina da grafite durante o processo de esfoliação foi acompanhada por MEV, DRX, AFM, MET e Espectroscopia Raman. Os nanocompósitos de PANI/grafite foram caracterizados por MEV, DRX, TGA e Espectroscopia Raman. Variações nas propriedades elétricas foram investigadas utilizando um dispositivo desenvolvido pelos autores. Resultados apontam que a metodologia utilizada para produzir as nanolâminas de grafite mostrou-se adequada, pois foi verificado que as mesmas se apresentam em dimensões nanométricas. Em relação à morfologia dos nanocompósitos, as micrografias indicam que houve uma boa interação da grafite na matriz polimérica, resultando num aumento da estabilidade térmica e da condutividade elétrica do nanocompósito.

Palavras-Chaves: grafite, polianilina, nanocompósitos.

## ABSTRACT

GHENO, Grasiela. **Preparation of Graphite Nanosheets and Synthesis Polyaniline Nanocomposites**. Porto Alegre. 2009. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Graphite is naturally abundant material that has been used to prepare polymeric nanocomposite, because in nanometric dimensions it can improve the properties when such properties are compared with conventional composites. The polyaniline has attracted interest due to its high conductivity and excellent thermal stability. Nanoscale PANI has gained a wide range of interest for promising applications in electronic devices, light emitting diodes, solar cells, etc. In this work, nanosheets were obtained from natural graphite flakes and they are used to prepare polyaniline nanocomposites. The nanoloads exfoliation process was carried through a chemical and physical treatment for posterior use in the aniline polymerization. Graphite exfoliated and nanocomposite structures were studied by Scanning Electronic Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Transmission Electron Microscope (TEM) and Raman. Electrical properties were studied by using a device for electrical conductivity measurements developed by the authors. Results show that the methodological procedure to obtain the graphite nanosheets was adequate, and it indicates a good dispersion of the graphite in the polymeric matrix. The thermal and electrical property results of the nanocomposites show an increase of stability and conductivity.

Key-words: graphite, polyaniline, nanocomposites.

## 1. INTRODUÇÃO

A grafite ou grafita é uma forma alotrópica do carbono encontrada naturalmente. Bastante abundante e de estrutura significativamente estável e resistente, a grafite tem atraído grande interesse como reforço para polímeros devido à capacidade em melhorar as propriedades elétricas e mecânicas dos mesmos, sendo para isso necessário estudar as propriedades das camadas que o formam (Kim e Macosko, 2009).

A grafite é constituída por milhares de folhas (lâminas) de grafeno, onde os átomos de carbono estão firmemente empacotados em uma rede bidimensional de sucessivos hexágonos que formam um único plano, com apenas um átomo de espessura. O grafeno tem apresentado um crescente interesse de pesquisa devido às diversas aplicações e às propriedades que podem conferir quando combinados com outros materiais, além de ser considerado extremamente duro e por apresentar propriedades elétricas excepcionais com condutividade elétrica em torno de  $10^4$  S/cm (Zheng *et al.*, 2004, Chen *et al.*, 2004, Geim e Kim, 2008 e Afanasov *et al.*, 2009).

Diferentes metodologias vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de separar as lâminas de grafite, uma das mais utilizadas consiste na esfoliação química. Nesse processo, inicialmente são incorporados, entre as camadas de grafite, átomos ou moléculas de intervenção com o objetivo de afastar as lâminas. Essa etapa é chamada de intercalação. Numa etapa posterior, a grafite intercalada passa por um tratamento térmico, sendo desejado que no final de todo o processo as lâminas de grafite apresentem dimensões nanométricas (Geim e Novoselov, 2007).



As propriedades da grafite na escala nanométrica tendem a melhorar quando comparadas com cargas convencionais de carbono como o negro de fumo e as fibras devido ao efeito de confinamento. O efeito de confinamento provoca alterações na condutividade elétrica da grafite e é mais pronunciado quanto menor o tamanho da partícula, pois a área superficial se torna maior, o que garante que os elétrons de condução, além de se movimentarem totalmente desimpedidos através dos planos do cristal, deslocam-se muito mais rapidamente (Geim e Kim, 2008).

Uma nova linha de pesquisa está centrada na produção de nanocompósitos poliméricos que são uma classe de materiais híbridos compostos de uma matriz polimérica orgânica na qual cargas inorgânicas particuladas com dimensões nanométricas estão dispersas. Estas cargas estão sendo adicionadas em matrizes poliméricas por propiciarem uma melhora nas propriedades dos materiais. A síntese de diferentes nanocompósitos de matriz polimérica é de interesse tanto de indústrias como de institutos de pesquisas das Universidades, devido à potencial aplicabilidade desses novos materiais. Tem sido observado que as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas são enormemente influenciadas pelo tipo, tamanho, forma, quantidade, distribuição da carga inorgânica e pelo método de preparação dos nanocompósitos de polímero/grafite (Wang *et al.*, 2001, Li e Chen, 2007).

Nesse sentido, estudos mostram que a adição de nanocargas em uma matriz polimérica altera consideravelmente algumas propriedades do polímero, que antes não eram observadas nos compostos convencionais. Tal melhoria nas propriedades como, por exemplo, resistência elétrica, condutividade, barreira a gases, entre outras, só pode ser alcançada se forem adicionadas ao material cargas que proponham estas qualidades (Jang *et al.*, 2008). Além da escolha do reforço, é desejado que estes apresentem, de preferência, dimensão nanométrica que facilitará o contato e a dispersão das nanocargas na matriz, promovendo uma melhor interação entre as propriedades das nanocargas com a matriz polimérica. Portanto, são necessárias modificações na estrutura da carga para se preparar nanocompósitos de elevada qualidade. Esse fato justifica a importância da investigação e desenvolvimento de novas metodologias de preparação da grafite

esfoliada e de síntese desses materiais para que os mesmos apresentem as propriedades desejadas.

A importância fundamental para o estudo da PANI, Polianilina, é o elevado número de aplicações no setor industrial devido às propriedades elétricas que pode apresentar, além da facilidade nas condições de preparo, síntese, e sua estabilidade.

Nesta pesquisa, nanolâminas de grafite, NG, foram adicionadas ao monômero anilina para preparação de nanocompósitos de PANI/NG objetivando melhorar as propriedades condutoras e térmicas dos mesmos. Sabendo-se que a condutividade elétrica da PANI está numa faixa de  $10^0$ - $10^3$   $\text{Scm}^{-1}$ , valor considerado mais alto do que aquele encontrado para polímeros comuns que exibem uma condutividade de aproximadamente  $10^{-9}$   $\text{Scm}^{-1}$  e um pouco menor em relação a alguns metais típicos,  $> 10^4$   $\text{Scm}^{-1}$ , (Stejskal e Gilbert, 2002), se tem interesse em reforçar este polímero, PANI, com nanolâminas de grafite para tentar obter um nanocompósito com uma capacidade condutora superior à do polímero na forma pura (Shreepathi e Holze, 2009).

Assim, esse projeto de pesquisa está relacionado com o desenvolvimento de uma metodologia para a preparação de lâminas de grafite em dimensões nanométricas e a preparação de nanocompósitos utilizando a polianilina como matriz polimérica. No capítulo a seguir serão explicitados os objetivos do projeto, no terceiro a revisão bibliográfica, no quarto a metodologia utilizada, no quinto os resultados obtidos e finalmente no sexto as conclusões.

## 2. OBJETIVOS

Desenvolver metodologias para preparação de lâminas de grafite em dimensões nanométricas a partir da grafite natural em flocos e avaliar as propriedades elétricas e térmicas dos nanocompósitos de PANI/grafite.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Promover a esfoliação da grafite natural em flocos para obtenção das nanolâminas;
- Sintetizar nanocompósitos de PANI/grafite via polimerização *in situ* da anilina na presença de diferentes quantidades de nanocargas;
- Caracterizar as nanolâminas de grafite e os nanocompósitos em relação à morfologia;
- Desenvolver um dispositivo para analisar as propriedades elétricas dos nanocompósitos sintetizados na forma de pó sem a necessidade de obtenção da amostra na forma de filme;
- Avaliar as propriedades térmicas e elétricas dos nanocompósitos resultantes.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Nanotecnologia

Nanociência e nanotecnologia são consideradas áreas muito promissoras para o desenvolvimento científico e tecnológico das décadas futuras. Conseqüentemente, pesquisadores de diversos países escolheram investir significativamente nesta área. Recentemente o uso de nanomateriais, materiais com dimensões nanométricas inferiores a 100 nm, atraiu uma enorme atenção para estudos em diferentes áreas, contribuindo para o desenvolvimento tecnológico e a inovação (Salerno, Landoni e Verganti, 2008).

O desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia durante os últimos anos foi acompanhado por patentes e publicações. Como pode ser observado na Figura 3.1., os dados indicam que há um crescente aumento de publicações envolvendo a área de nanomateriais a cada ano durante o período de 1991-2007. A evolução de submissão de patentes mostra que a utilização tecnológica é uma das tarefas principais dos nanotecnologistas (Salerno, Landoni e Verganti, 2008 e Porter e Youtie, 2009).

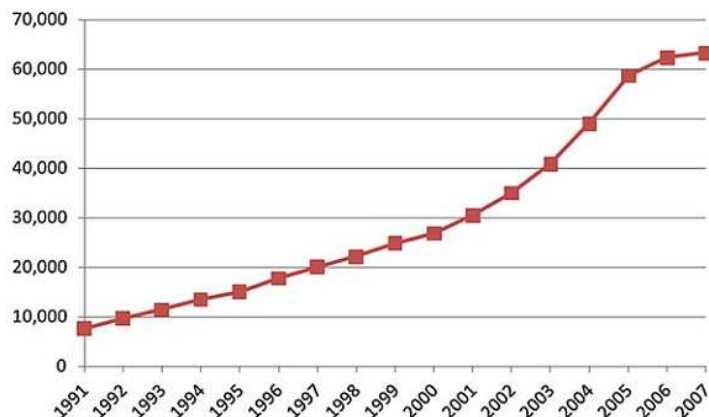


Figura 3.1. Publicações de nanociência e nanotecnologia entre 1991-2007 (Porter e Youtie, 2009).

A importância em estudar materiais na escala nanométrica está em desenvolver estruturas muito pequenas que possam substituir significativamente dispositivos convencionais na escala macrométrica, objetivando melhorar a qualidade dos mesmos. Para que se possam criar esses materiais especiais, é muito importante manter a interdisciplinaridade no setor nanotecnológico para explorar toda a potencialidade de um novo nanodispositivo. Nanotecnologia representa atualmente um dos temas de maior interesse em todo o mundo, por seu enorme e revolucionário potencial de aplicação nos mais variados setores industriais. Como mostra a Figura 3.2., são inúmeras as aplicações da nanotecnologia, abrangendo áreas como, por exemplo, Química, Física, Engenharia, Informática, Biologia e Medicina (Santucci, 2008).

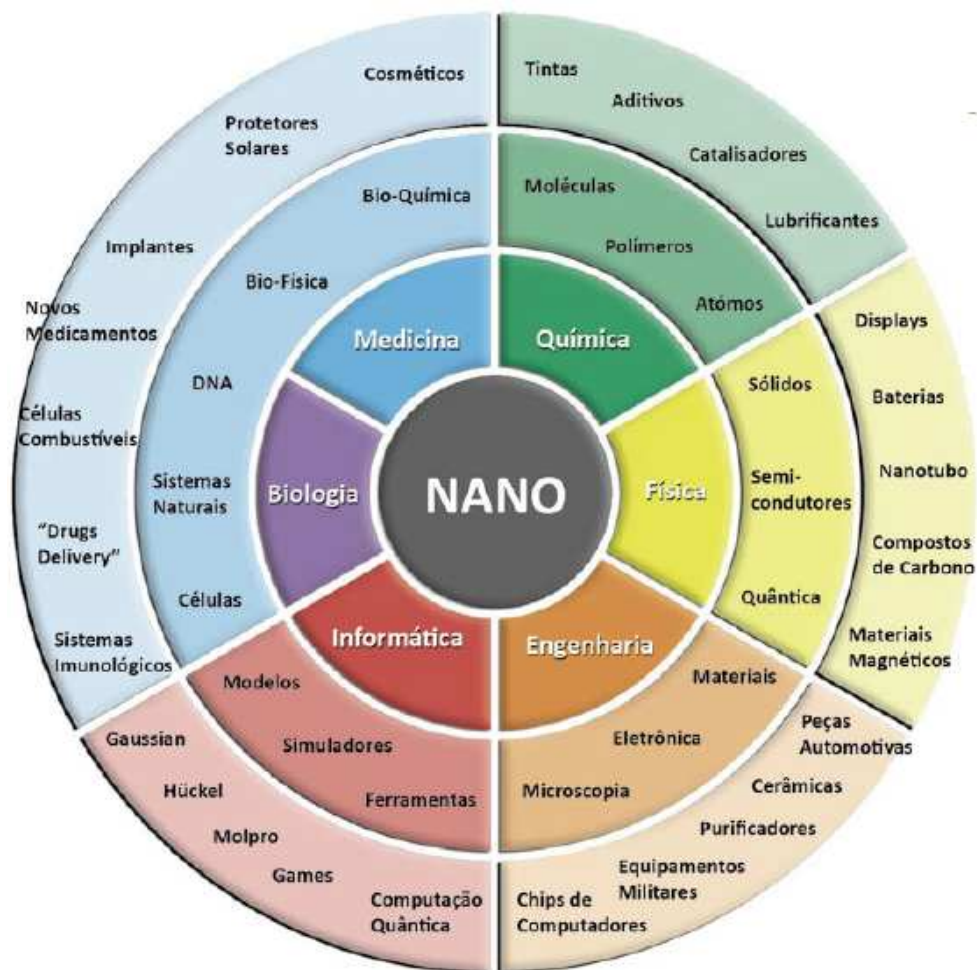


Figura 3.2. Diferentes áreas para o desenvolvimento na nanotecnologia (Santucci, 2008).

Os nanomateriais podem ser feitos de metais, cerâmicas, polímeros, materiais orgânicos e compósitos, materiais convencionais ou micro-estruturados. Os nanomateriais incluem nanopartículas, nanocristais, nanotubos, nanofibras, nanofios, nanofilmes, entre outros. Na área da medicina, por exemplo, os nanomateriais foram destacados como candidatos promissores para melhorar os materiais de engenharia de tecido biológico, por possuírem capacidade de imitar propriedades de superfície de tecidos naturais, tais como topografia e energia e também para melhorar a prevenção de doenças, diagnóstico e tratamento (Zhang e Webster, 2009).

Algumas propriedades dos materiais na escala nanométrica divergem das propriedades na escala macrométrica. Na área da Química, por exemplo, podemos observar que o carbono na forma de grafite, como o do lápis, é macio e maleável, porém quando está em nanoescala pode ser mais resistente do que o aço e até seis vezes mais leve. Já o óxido de zinco que é normalmente branco e opaco, em nanoescala se torna transparente (Pedroso, 2005).

### **3.2. Nanocompósitos Poliméricos**

Compósitos são definidos como materiais formados por dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades. O objetivo principal em se produzir compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único com propriedades superiores às dos componentes unitários. A maioria dos compósitos é formada por uma matriz e um reforço, em que o reforço pode ser adicionado para melhorar, por exemplo, propriedades como peso, resistência ao desgaste, força, isolamento térmica e acústica, módulo de elasticidade, propriedades de barreira, entre outros (Yasmin, Luo e Daniel, 2006).

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais híbridos compostos de uma matriz polimérica orgânica na qual cargas inorgânicas particuladas com dimensões nanométricas estão dispersas. Nessa escala, a carga inorgânica aumenta dramaticamente as propriedades físicas e mecânicas do polímero, mesmo quando suas quantidades são pequenas. As melhorias nas propriedades são alcançadas mesmo com pouca quantidade de carga, por exemplo, 5% em

comparação com 30% em compósitos convencionais (Ramazani e Tayakolzadeh, 2008). Nesse sentido, tem aumentado o interesse em nanocompósitos à base de grafite devido às potenciais propriedades condutoras que esta nanocarga pode oferecer. Nos últimos anos, nanocompósitos poliméricos reforçados com grafite mostraram melhorias substanciais nas propriedades mecânicas, elétricas e de barreira em relação ao polímero não modificado (Yasmin, Luo e Daniel, 2006).

Um exemplo de preparação de nanocompósitos poliméricos foi descrito por Chen e sua equipe, que propuseram a preparação das nanocargas utilizando o banho de ultrassom. A grafite previamente intercalada com  $H_2SO_4/HNO_3$  foi submetida a uma solução alcoólica e colocada no ultrassom para promover uma dispersão homogênea da grafite na matriz polimérica. O processo de polimerização *in situ* do monômero metilmetacrilato (MMA) na presença de nanolâminas de grafite também foi realizado com ultrassom resultando em nanocompósitos de PMMA/grafite (Jang *et al*, 2008). Os autores relacionaram o excelente comportamento condutor do nanocompósito com a elevada relação entre largura e espessura das nanolâminas da grafite. Usando o mesmo procedimento experimental de preparação das nanolâminas também sintetizaram um nanocompósito de poliestireno/grafite. As nanolâminas foram dispersas em uma matriz de poliestireno via polimerização *in situ* com o auxílio do ultrassom. O processo permitiu a preparação de filmes condutores dos nanocompósitos com maior condutividade elétrica do que aqueles obtidos para compósitos preparados por métodos convencionais (Chen *et al*, 2003b). Esse mesmo grupo de pesquisa relatou a síntese de nanodispersões de grafite em poliestireno (Chen *et al.*, 2001c) e policloreto de vinila (Chen *et al.*, 2001a). Kang e Chung também relataram o processo de preparação de compósitos de nylon/grafite (Kang e Chung, 2003).

### **3.3. Grafite como Nanocarga**

As cargas nanométricas freqüentemente usadas para polimerização são: argila, alumina, nanotubos de carbono, ouro, prata e grafite (Gopakumar e Pagé, 2004). Recentemente tem aumentado o interesse da grafite como carga inorgânica devido às potenciais propriedades condutoras, térmicas e mecânicas (Du *et al*, 2008).

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 uma hibridização  $sp^3$  e na 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. As camadas de carbono na grafite são conhecidas como camadas e lâminas de grafeno (Chung, 2002).

O fulereno difere da grafite e do diamante, que formam redes, pelo fato de formar moléculas. Sua estrutura é em geral esférica, formada por hexágonos interligados por pentágonos, sendo estes últimos responsáveis pela curvatura da molécula e, conseqüentemente, por sua forma tridimensional. Nos fulerenos os átomos de carbono estão hibridizados em  $sp^2$  e formam ligações simples com outros átomos de carbono (Lee, 2003).

Grafeno é o nome dado a uma camada de átomos de carbono empacotados firmemente em uma rede bidimensional (2D) podendo gerar materiais grafíticos de todas dimensões, Figura 3.3. As camadas de carbono podem estar envolvidas nos fulerenos, serem enroladas nos nanotubos ou empilhadas na grafite. Estudos teóricos sobre o grafeno foram acompanhados por muitos anos e são amplamente utilizados para descrever propriedades de vários materiais baseados no carbono (Geim e Novoselov, 2007).



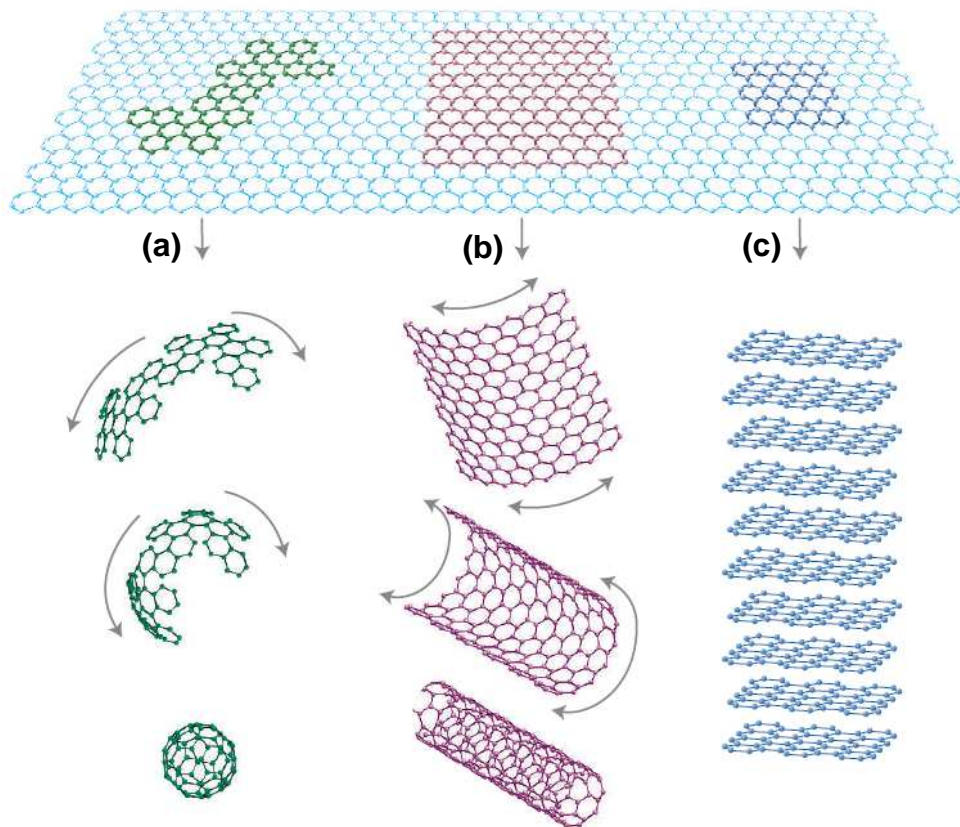


Figura 3.3. Representação dos materiais gráfiticos em diferentes dimensões: (a) grafeno envolvido nos “buckyballs” (0D), (b) enrolados na forma de nanotubos (1D) e (c) empilhados em grafite (3D) (Geim e Novoselov, 2007) .

Durante muito tempo as tentativas de obter o grafeno foram ineficazes. O método geralmente utilizado para tal processo era a *esfoliação química*, que consiste em inserir várias moléculas entre os planos atômicos da grafite para afastar as camadas. Embora as lâminas de grafeno se destacarem da grafite em algum estágio transitório do processo, elas nunca foram identificadas desta maneira. Pelo contrário, geralmente o produto final aparece como uma pasta de partículas de carbono e não como lâminas únicas (Geim e Kim, 2008).

Outro método também utilizado para separar as camadas de grafeno, *clivagem micromecânica*, tinha como objetivo separar os cristais da grafite em lâminas cada vez mais finas esmagando ou esfregando a grafite contra uma superfície. Com esta técnica foi possível isolar películas de grafite muito finas consideradas opticamente transparentes (Geim e Kim, 2008).

O grafeno foi isolado primeiramente pela equipe de Andre Geim na Universidade de Manchester no Reino Unido usando uma técnica simples para separar as camadas da grafite usando uma fita adesiva. Flocos de grafite em pó foram colocados em uma fita adesiva, dobrando o lado aderente da fita sob o floco e depois separando as duas partes da fita, dividindo o floco em duas metades. Este procedimento foi repetido inúmeras vezes com o mesmo floco, permitindo que os fragmentos resultantes se tornassem cada vez mais finos, produzindo grãos de carbono com apenas um átomo de espessura, conhecido como grafeno. O fato mais surpreendente observado foi a estabilidade química do grafeno em condições normais de temperatura e pressão. O novo cristal foi visualizado, Figura 3.4., utilizando um microscópio com luz polarizada, na qual cada cor corresponde a uma espessura atômica diferente. É possível observar pedaços de grafite grandes e brilhantes de diversas formas e cores e lâminas de grafeno com formas cristalinas bastante transparentes, com pouca coloração. Na Figura 3.4.(b) nota-se a formação de um “degrau”, uma pilha de camadas de grafeno sobrepostas (Neto, Guinea e Peres, 2006, Geim e Kim, 2008 e Steurer *et al*, 2009).

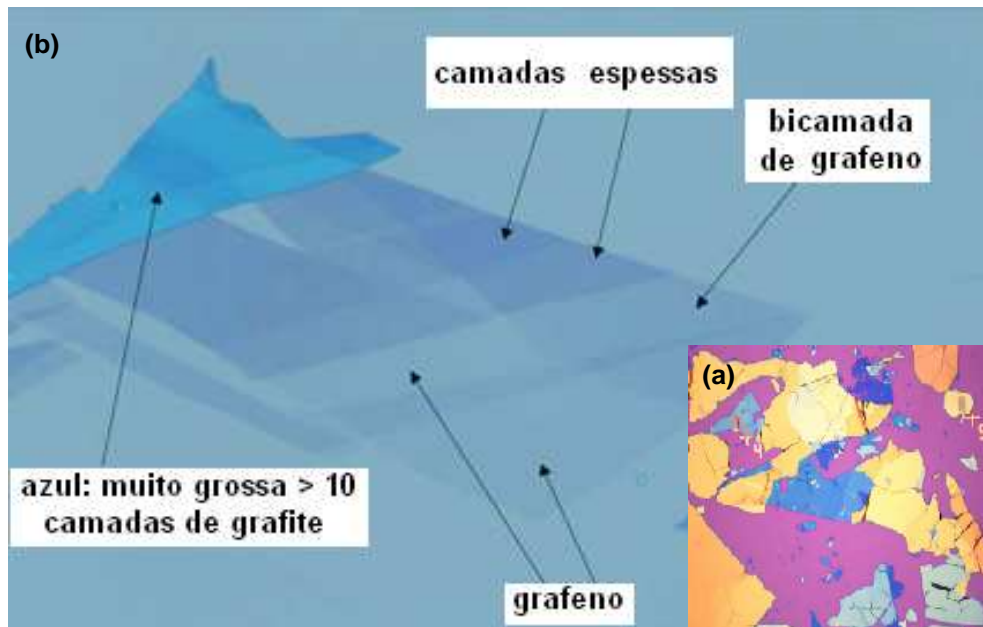


Figura 3.4. Imagem de um microscópio com lentes objetivas de 50x e 100x: (a) pedaços de grafite de diversas formas e cores e (b) lâminas de grafeno bastante transparentes (Modificado de Geim e Kim, 2008).

A grafite é encontrada na natureza na forma de grafite natural em flocos ou em pó de vários tamanhos de partícula. A grafite no Brasil é produzida através do minério extraído das minas de Pedra Azul, Salto da Divisa e Itapeçerica, localizados no estado de Minas Gerais, uma das maiores reservas de grafite do mundo. Próxima de cada mina de grafite existe uma planta moderna, onde a grafite é mecanicamente separada das impurezas por meio de processos de moagem e flotação, apresentando um material final com teor de carbono variando de 80,0 a 99,9%. De todo o material extraído das minas, é produzido por ano cerca de 57.000 toneladas de grafite em flocos, grafite micronizado, grafite de alta pureza, grafite expansível, aditivos de carbono, carburantes e lubrificantes agrícolas (Nacional de grafite, 2009).

Os flocos de grafite, de coloração metálica, são compostos por camadas freqüentemente menores que 100 nm em espessura, em que cada camada pode ser ainda subdividida em agregados de lâminas de grafeno de 1-2 nm de espessura. A Figura 3.5. 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 um espaçamento de 3,35 Å. Cada lâmina de grafeno contém anéis hexagonais de átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$ , onde cada átomo está ligado por meio de ligações  $\sigma$  com os três átomos de carbono vizinhos mais próximos. Essas ligações entre os carbonos dentro de uma mesma lâmina são mais fortes do que aquelas observadas no diamante. As ligações  $\pi$  deslocalizadas, resultantes da hibridização  $sp^2$ , são responsáveis pelas forças de Van der Waals entre as camadas e pela condutividade elétrica paralela às camadas de carbono (Gopakumar *et al.*, 2004). Devido às ligações entre os planos serem fracas, podem ser mecanicamente rompidas, dando ao grafite sua característica de maciez e lubricidade. Uma lâmina de Grafeno, rompida do grafite, pode proporcionar um filme resistente e altamente lubrificante, que, de forma efetiva, preencherá espaços e diminuirá o atrito entre as superfícies de contato. Portanto, as ligações covalentes entre os átomos de carbono de cada lâmina de grafeno são consideradas muito mais fortes do que as ligações entre os átomos de carbono das camadas adjacentes (Steurer *et al*, 2009).



Quando a grafite intercalada é aquecida rapidamente a uma determinada temperatura, a decomposição do agente intercalante ( $\text{HSO}_4^-$ ) resulta na esfoliação da grafite. Recentemente têm sido relatados métodos alternativos para promover a esfoliação da grafite tais como aquecimento por forno, irradiação a laser e irradiação por microondas (*microwave* – MW). Este último é o mais promissor, pois pode ser executado na temperatura ambiente, em um curto período de tempo (aproximadamente 4 min incluindo 3 min para mistura e 1 min de irradiação) e com menor consumo de energia (Wei *et al.*, 2009).

Durante o processo de preparação do GIC ocorre a formação de grupos polares devido à oxidação das ligações duplas entre os átomos de carbono das lâminas de grafite. A grafite oxidada contém grupos epóxi e hidróxi nas folhas de grafeno e também grupos cetona e ácido carboxílico nas bordas do grafeno, Figura 3.6. (Steurer *et al.*, 2009). Dados de Espectroscopia de Infravermelho indicam a presença de grupos funcionais ( $-\text{OH}$ ) fenólico ou alcoólico ( $3433\text{ cm}^{-1}$ ) presentes nas lâminas da grafite expandida. A presença de grupos funcionais carboxila ( $-\text{COOH}$ ) também pode ser observada em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Essas evidências, juntamente com resultados de XPS na literatura, indicam que durante o tratamento da grafite natural com ácidos, algumas ligações duplas do carbono foram oxidadas, levando à presença de grupos funcionais contendo oxigênio, o qual facilitaria interações químicas e físicas entre a grafite esfoliada e o monômero ou a grafite esfoliada e o polímero (Chen *et al.*, 2004).

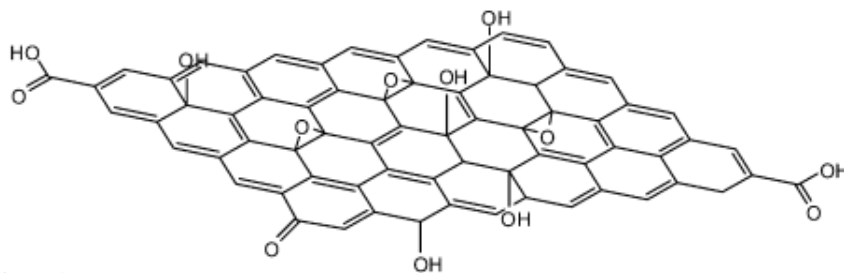


Figura 3.6. Estrutura da grafite oxidada (Steurer *et al.*, 2009).

Durante o processo de intercalação, a abertura entre as camadas da grafite é facilitada quando se tem um apropriado sistema de oxidação, que permite a intercalação dos radicais entre essas camadas. O mecanismo de abertura entre as

camadas é ilustrado pelo modelo estrutural conforme Figura 3.7. Na etapa I, em um sistema de oxidação apropriado, a superfície da grafite é oxidada e a carga positiva é formada sem destruir a estrutura da camada. Conforme a grafite é oxidada e a carga positiva é formada, aumenta a repulsão entre essas cargas gerando um afastamento entre as camadas, etapa II. Este afastamento facilita a intercalação na grafite e finalmente a abertura entre camadas alarga-se ainda mais, etapa III, promovendo a intercalação de radicais entre as camadas da grafite, Figura 3.8. (Zongrong *et al.*, 2008).

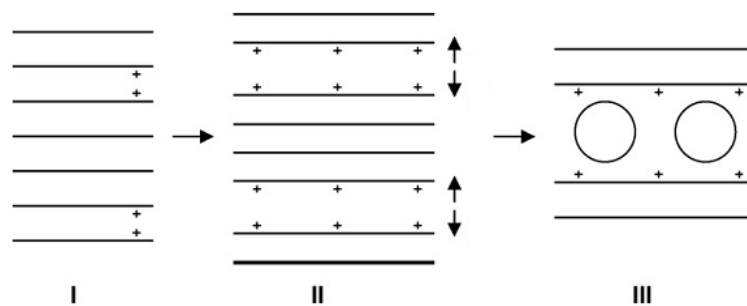


Figura 3.7. Modelo estrutural para o processo de oxidação-intercalação da grafite (Modificado de Zongrong *et al.*, 2008).

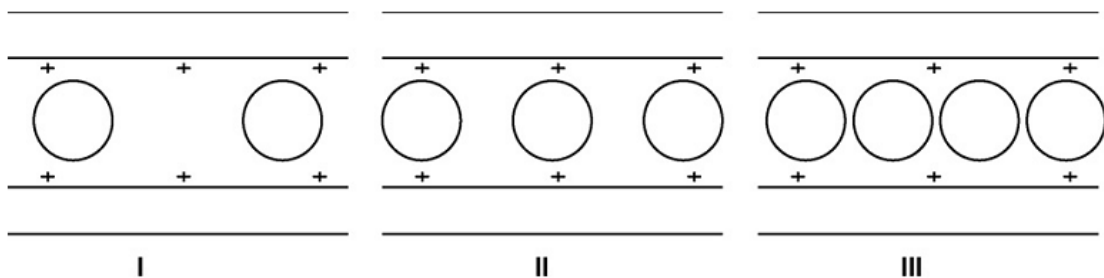


Figura 3.8. Modelo estrutural para o aumento de radicais entre as camadas da grafite (Zongrong *et al.*, 2008).

### 3.3.1. Esfoliação da grafite

A grafite normalmente pode ser esfoliada por dois diferentes processos: esfoliação por microondas ou por forno. No processo de esfoliação por microondas, o choque térmico da irradiação provoca aumento na dimensão perpendicular às camadas de carbono de cada partícula de GIC, que é transformada quase que instantaneamente em grafite esfoliada. A densidade diminui significativamente,

enquanto que sua condutividade elétrica não é muito afetada. A estrutura da grafite esfoliada 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  $\mu\text{m}$ . Wei e colaboradores estudaram a esfoliação da grafite por meio de microondas (MW) utilizando um forno doméstico com irradiação de 700 W por 60 s. Neste estudo, os pesquisadores sugerem que a utilização do  $\text{KMnO}_4$  ao invés do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante provoca um maior volume expandindo de grafite, por apresentar elevada capacidade de oxidação. Também é relatado que a quantidade de agente oxidante e agente intercalante é fator importante que afeta o processo de intercalação e mostra influência no volume expandido. Quando comparados os dois processo de esfoliação, foi observado que o volume de grafite expandido era maior para as amostras esfoliadas no microondas (Wei *et al.*, 2008).

Segundo as indicações da Figura 3.9., a morfologia da superfície da amostra exhibe uma estrutura bem esfoliada provando uma elevada expansão regular.

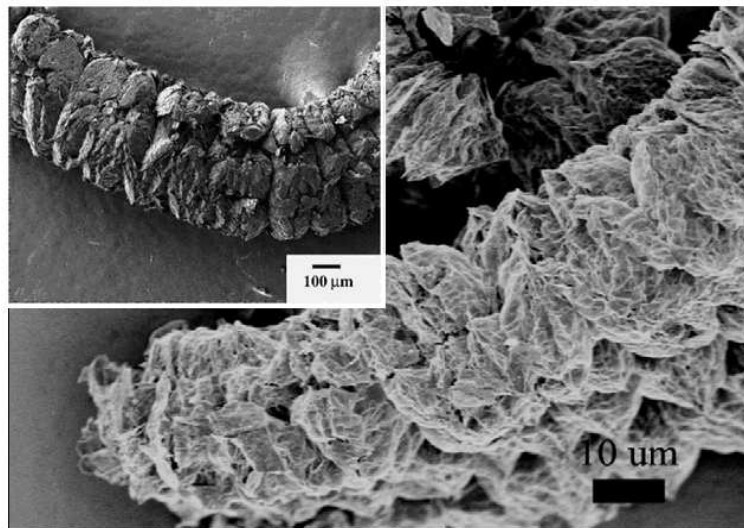


Figura 3.9. Imagem de MEV da grafite expandida preparada por irradiação de microondas (Falcão *et al.*, 2007 e Wei *et al.*, 2008).

Outro método para a obtenção da grafite esfoliada é a expansão utilizando forno a elevadas temperaturas, geralmente em torno de  $1000^\circ\text{C}$  (Chen *et al.*, 2003a). A grafite natural em flocos passa pelo mesmo processo de intercalação que

nos outros métodos, porém a expansão é realizada em um forno com temperatura acima de 600°C (Yasmin *et al.*, 2006).

Para obter a grafite expandida, a mesma é preparada expandindo os compostos intercalados por choque térmico em forno pré-aquecido. Em uma elevada temperatura, moléculas intercaladas, presas entre as camadas da grafite, se decompõem e forçam as camadas da grafite, que acabam se afastando umas das outras aleatoriamente. Conseqüentemente, o processo de expansão causa a destruição da estrutura cristalina da grafite e ocasiona um enorme aumento no volume e uma expansão de aproximadamente 80-100 vezes. Após a expansão, a grafite esfoliada aparece como um material frágil e poroso consistindo em numerosas folhas de grafite de espessuras nanométricas (<100 nm) e diâmetros micrométricos (<10 µm) como mostrado na Figura 3.10.

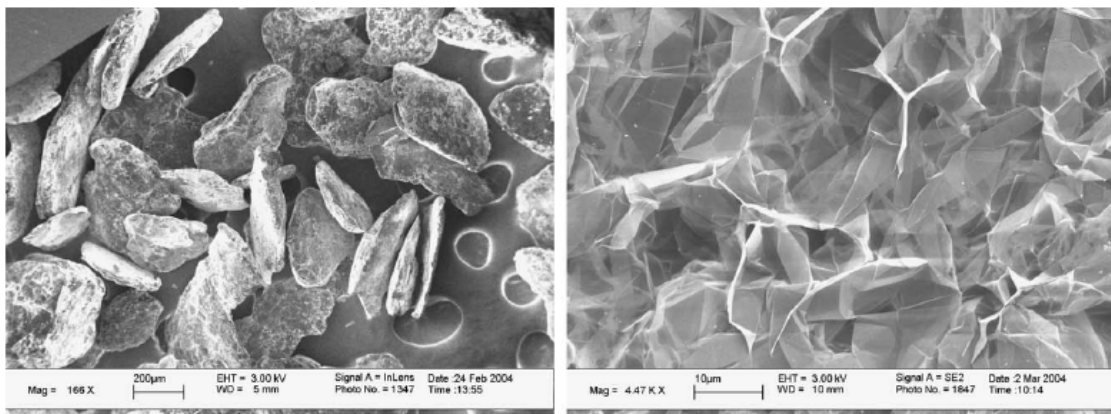


Figura 3.10. Imagens do MEV: (a) grafite intercalada e (b) grafite expandida (Modificado de Yasmin *et al.*, 2006).

### 3.4. Polianilina - PANI

Polímeros condutores têm sido intensamente estudados devido às potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos como evidenciado por diferentes autores em diodos emissores e dispositivos eletrocromáticos (Somani, Mandale e Radhakrishnan, 2000), biosensores (Zhu, Chang, He e Fang, 2006), sensores químicos (Li, Ju, e Li, 2004), supercapacitores (Wang, Li, e Xia, 2006), etc.



Diversos Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC) como poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, poliparafenileno e poliparafenileno vinileno são conhecidos. Entre os PICs, a polianilina tem atraído considerável atenção por apresentar maior potencial para aplicações tecnológicas devido a características como estabilidade térmica, possibilidade de processamento e condutividade elétrica. Estas propriedades combinadas com um custo relativamente baixo do monômero, baixa densidade, estabilidade ambiental e alto percentual de rendimento apontam para inúmeras aplicações tecnológicas (Mo *et al*, 2009 e Sinha, Bhadra e Khastgir, 2009).

A Tabela 3.1. mostra a comparação entre condutividade, estabilidade e processabilidade de alguns PICs. A condutividade elétrica do polifenileno é bastante elevada, mas sua estabilidade ambiental é pobre. Já, comparando este valor com o do polipirrol, politiofeno e polianilina, percebe-se uma inferioridade na condutividade elétrica, porém estes polímeros apresentam uma melhor processabilidade e estabilidade ambiental em comparação com o poliacetileno e polifenileno. A estabilidade térmica da PANI é superior a outros polímeros condutores. A processabilidade e condutividade elétrica da PANI também são bastante boas. Do ponto de vista econômico, a PANI é significativamente superior a outros polímeros, porque o monômero anilina é mais barato que outros monômeros. A síntese da PANI é muito simples e as propriedades podem ser alcançadas com facilidade (Bhadra *et al*, 2009).

Tabela 3.1. Condutividade, estabilidade e processabilidade de polímeros dopados (Bhadra *et al*, 2009).

<b>Polímero</b>	<b>Condutividade (S/cm)</b>	<b>Estabilidade</b>	<b>Processabilidade</b>
Poliacetileno	$10^3 - 10^5$	Pobre	Limitada
Polifenileno	1000	Pobre	Limitada
Poli(fenileno vinileno)	1000	Pobre	Limitada
Poli(sulfeto de fenileno)	100	Pobre	Excelente
Polipirrol	100	Boa	Boa
Politiofeno	100	Boa	Excelente
Polianilina	10	Boa	Boa

Além disso, polímeros condutores para uso direto em dispositivos eletrônicos não têm apresentado bons rendimentos devido à baixa mobilidade como carregadores de carga. Estudos mostram que o confinamento da PANI em materiais em camadas possui um elevado ordenamento, facilitando a mobilidade das cargas (Du, Xiao e Meng, 2004a e Mo *et al.*, 2009).

A PANI possui um sistema heterogêneo semi-cristalino com uma região cristalina (ordenada) dispersa em uma região amorfa (desordenada), Figura 3.11. É semelhante a uma ilha quase-metálica rodeada por uma zona não-metálica amorfa. O domínio cristalino é de natureza metálica, onde a condução ocorre através das transições eletrônicas devido à estrutura ordenada. A condução na região metálica ocorre por transições dos transportadores de carga através da estrutura polarizada. A estrutura polarizada é formada após a protonação da base esmeraldina. Esta seção cristalina é responsável pela condutividade da PANI. No entanto, grãos metálicos estão rodeados por uma região amorfa não condutora consistindo em cadeias desordenadas. No seu conjunto, a condutividade da PANI depende das suas regiões condutoras. O tunelamento dos transportadores de carga acontece entre as fases condutoras e ao invés das não-condutoras (Bhadra *et al*, 2009).

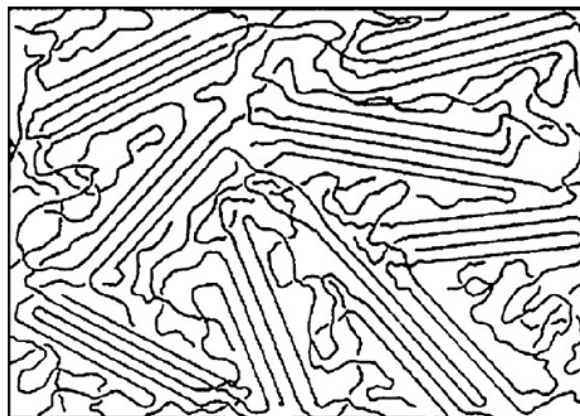


Figura 3.11. Estrutura heterogênea da PANI com regiões cristalinas, ordenadas, e regiões amorfas, desordenadas (Bhadra *et al*, 2009).

Uma das aplicações encontradas para a PANI é a possibilidade de fazer revestimentos em aços para impedir a corrosão dos mesmos quando expostos a um ambiente agressivo. As propriedades de barreira podem ser mais realçadas com nanopartículas que possibilitam uma melhora nas propriedades de barreira em

baixas concentrações do que os aditivos convencionais em dimensões micro (Alam, Riaz e Ahmad, 2009). Polianilina também pode ser adicionada a outros componentes inorgânicos para formar nanocompósitos a fim de melhorar propriedades físicas, mecânicas e elétricas tais como realçar a solubilidade, a condutividade, propriedades magnéticas e optoeletrônicas (Zhang, Wang e Liu, 2008).

Até o momento, muitos métodos foram descritos para a preparação da PANI revestida com nanopartículas inorgânicas tais como nanotubos, nanofibras e argilas, entre outros, pela polimerização oxidativa *in situ* e polimerização química por radiação ou eletropolimerização. Estes materiais diferem dos polímeros puros em algumas propriedades físicas e químicas (Zhang, Wang e Liu, 2008).

#### **3.4.1. Estados de oxidação da PANI**

A estrutura da PANI, representada na Figura 3.12, é constituída de anéis benzênicos e quinóides ligados a átomos de nitrogênio. Dependendo do estado de oxidação, a PANI pode apresentar três estruturas básicas:

- PERNIGRALINA → estado totalmente oxidado característico da coloração púrpura;
- ESMEERALDINA → o sal de esmeraldina é o estado 50% oxidado/reduzido de coloração verde. É a forma mais comum da PANI e apresenta os maiores valores de condutividade;
- LEUCOESMEERALDINA → estado totalmente reduzido. Este estado da PANI é considerado eletricamente isolante e consiste basicamente de anéis benzênicos.

A PANI é caracterizada pelo arranjo de unidades repetitivas, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio. Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases (representado como HX e MOH na Figura 3.12.), é possível, reversivelmente, converter a PANI em suas

diferentes formas, conforme ilustrado na Figura 3.13 (Junior, 2001, Menezes, 2007 e Bhadra *et al*, 2009).

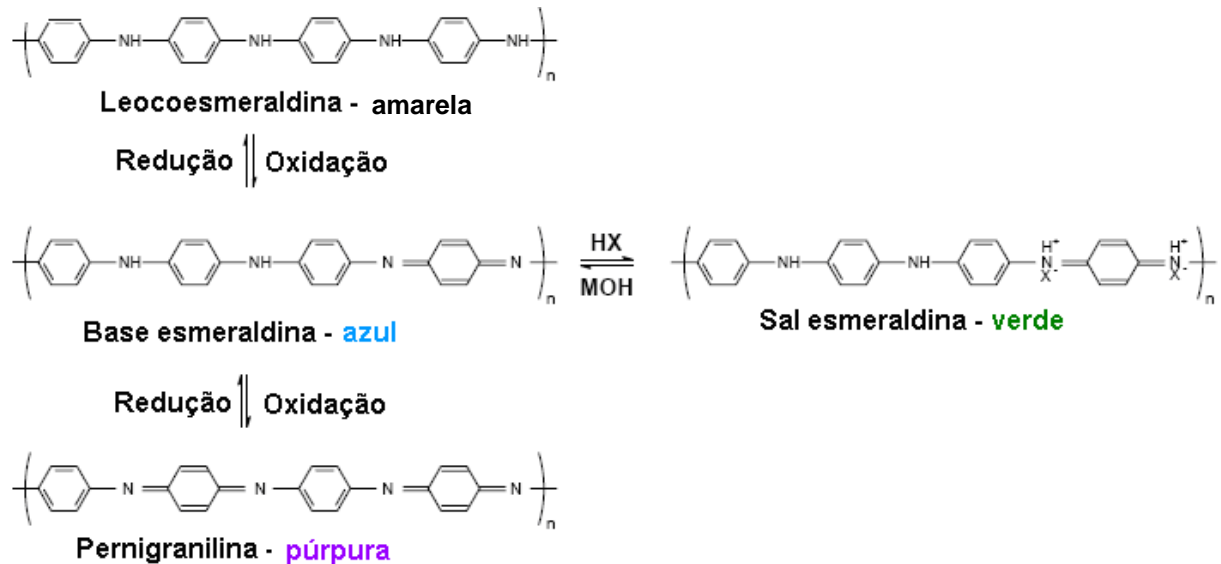


Figura 3.12. Esquema de interconversão entre as diferentes formas de polianilina (Menezes, 2007).

No primeiro processo de oxidação, ocorre uma forte modificação da estrutura química, onde 25% dos anéis benzênicos são convertidos para formas quinônicas, levando à formação da espécie denominada esmeraldina. Num segundo processo de oxidação tem-se a formação de uma espécie que apresenta 50% dos anéis oxidados, sendo esta espécie conhecida como pernigranilina (Menezes, 2007).

Shimano e MacDiarmid sugeriram, através de estudos de fotoluminescência, que ambos os estágios de oxidação esmeraldina e leucoesmeraldina apresentam a estrutura de um copolímero em bloco, na qual as formas oxidada e reduzida interagem constantemente num processo de tautomerismo (migração de hidrogênio), Figura 3.13., entre os átomos de nitrogênio (Shimano e MacDiarmid, 2001)

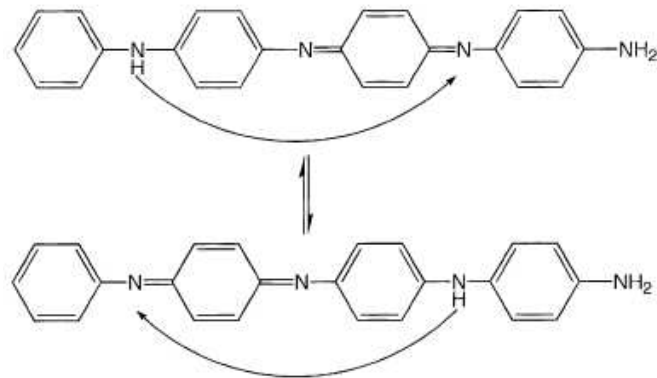


Figura 3.13. Tautomerização presente na anilina (Shimano e MacDiarmid, 2001).

Tal estudo também propôs que este copolímero em bloco conteria regiões de esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigralina em um único filme, Figura 3.14. Foi evidenciado que os estados leucoesmeraldina e pernigralina levam à redução da condutividade da PANI, já que não existem evidências experimentais que as bases destas fases possam ser protonadas (dopadas) para atingirem um estado de elevada condutividade como é o caso da esmeraldina. Dessa forma, o sal esmeraldina é considerado a forma estrutural que apresenta maiores valores de condutividade, podendo até apresentar caráter metálico. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, porém não levam à formação de espécies significativamente condutoras (Shimano e MacDiarmid, 2001).

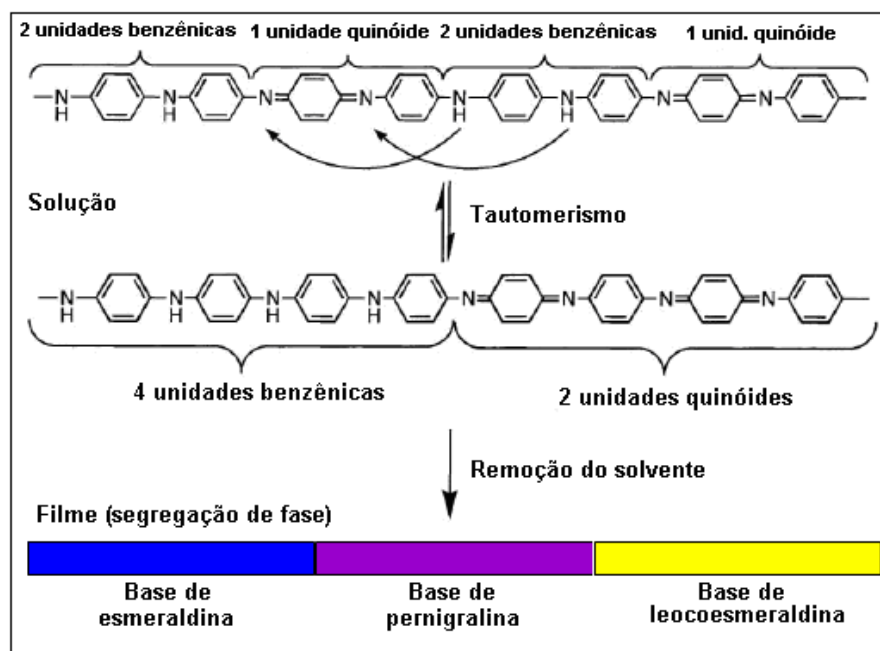


Figura 3.14. Tautomerização e segregação de fase na Polianilina (Shimano e MacDiarmid, 2001).



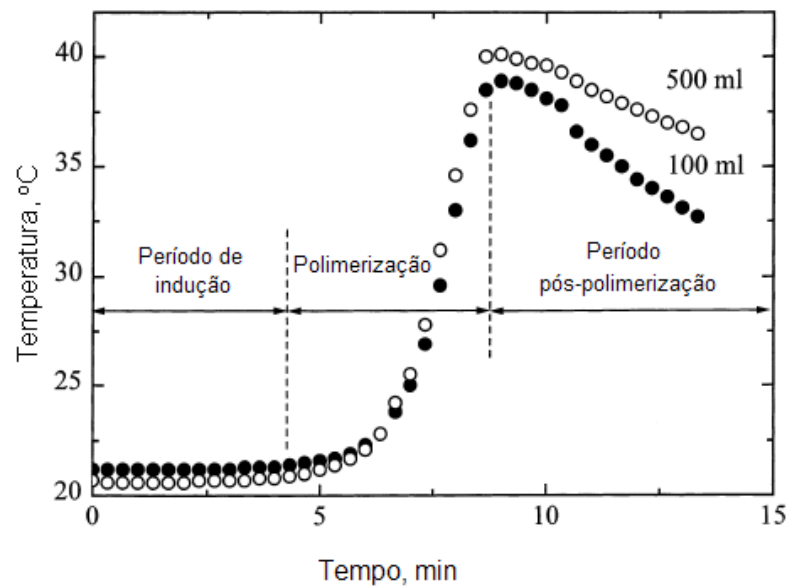


Figura 3.16. Perfil da temperatura de polimerização da anilina: (●) representa em meio aquoso de 100 mL e (○) meio aquoso de 500 mL (Stejskal e Gilbert, 2002).

Após o período de indução, a polimerização começa e a temperatura de reação da mistura aumenta; este aumento na temperatura termina quando a reação é finalizada e o meio tende a esfriar. Deve-se evitar grandes volumes (500 mL) na polimerização da PANI quando se tem concentrações de anilina em torno de 1 M, pois pode ocorrer um superaquecimento do sistema, podendo ocasionar, até mesmo, uma explosão (Stejskal e Gilbert, 2002).

### 3.4.3. Propriedades da Polianilina

As propriedades da PANI dopada como condutividade e solubilidade dependem do tipo, do tamanho molecular e da concentração do dopante. Com o aumento no comprimento da cadeia do dopante, a solubilidade é aumentada, a cristalinidade é diminuída e o espaçamento entre as cadeias é aumentado. Isto reduz a mobilidade dos transportadores de carga ao longo de uma cadeia polimérica, assim como em toda a cadeia resultando em diminuição da condutividade. No entanto, todas estas mudanças estruturais favorecem a solubilidade da PANI dopada. Um determinado dopante não pode fornecer todas as excelentes propriedades. Por exemplo, se for desejada uma elevada condutividade e alta cristalinidade da PANI é adequado utilizar dopantes inorgânicos como o HCl.

Se for preferível a obtenção da PANI com alta solubilidade é apropriada a utilização de ácidos orgânicos alifáticos com cadeia longa, como, por exemplo, ácido láurico. Para reduzir a absorção de umidade na PANI, ácidos orgânicos aromáticos como o DBSA ou PTSA podem ser utilizados (Sinha, Bhadra e Khastgir, 2009). A preparação de filmes de polianilina se torna complexa devido à dificuldade de solubilização deste polímero quando preparado utilizando HCl como agente dopante.

Na literatura são mostrados diferentes valores de condutividade elétrica para a polianilina, pois esta propriedade pode depender do tipo de dopante utilizado, das condições de preparo, do aparelho utilizado para medição, do tipo e do tamanho da molécula dopante, entre outras (Sinha, Bhadra e Khastgir, 2009).

Stejskal e Gilbert propuseram uma atividade experimental reunindo oito pesquisadores de cinco Instituições em países diferentes para verificar experimentalmente os valores de condutividade elétrica encontrados para a polianilina. O estudo foi fundamentado na preparação da polianilina, onde todos os laboratoristas deveriam seguir um procedimento padrão, na qual 0,2 M de anilina hidrocloreada seria oxidada com 0,25 M de persulfato de amônia em meio aquoso na temperatura ambiente para posterior determinação de condutividade dos polímeros formados. As amostras de PANI produzidas nas diferentes Instituições foram coletadas e transferidas para a Charles University Prague, onde foram realizados os testes de condutividade (Stejskal e Gilbert, 2002).

Ao todo foram preparadas 59 amostras de polianilina nas diferentes Instituições. Os valores de condutividade elétrica obtidos variaram de 2,07 a 6,41 S/cm, sendo que a média final de todas as amostras preparadas foi de 4,37 S/cm com um desvio padrão de 40%. Esta média obtida (4,37 S/cm) é comparável com a média obtida por uma única pessoa que preparou 35 amostras (4,50 S/cm). Esta comparação mostra que os resultados de condutividade elétrica variam muito dentro de uma Instituição, porém poucos dados não podem acarretar em conclusões significativas (Stejskal e Gilbert, 2002).



Para obter a PANI pura com maior valor de condutividade elétrica segue a ordem do dopante mais forte: PANI-HCl > PANI-PTSA > PANI-DBSA > PANI-LA. Sinha e colaboradores prepararam a PANI com diferentes dopantes e obtiveram diferentes valores de condutividade que são mostrados na Tabela 3.2. A PANI dopada com HCl apresentou o maior valor de condutividade, assim como maior cristalinidade quando comparada com os demais dopantes. Foi observado que a diminuição da cristalinidade e o aumento da separação entre as camadas provocaram uma diminuição na condutividade. A estrutura organizada, cristalina, favorece a mobilidade de cargas e, portanto, espera-se um aumento na condutividade como é observado na tabela (Sinha, Bhadra e Khastgir, 2009).

Tabela 3.2. Propriedades da PANI dopada com diferentes ácidos (Modificado de Sinha, Bhadra e Khastgir, 2009).

Propriedades	PANI-HCl	PANI-PTSA	PANI-DBSA	PANI-LA
Condutividade (S/cm)	$1,6 \times 10^{-1}$	$4,8 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$
Cristalinidade (%)	59	47	39	42
Separação entre camadas (Å)	4,36	4,37	4,42	4,40

Porém estes valores de condutividade encontrados por Sinha e colaboradores divergem dos valores obtidos por outros pesquisadores como, por exemplo,  $1,6 \times 10^{-3}$  S/cm (Bhadra e Khastgir, 2009);  $10^1$  S/cm (Gupta e Prakash, 2009); 2,1 S/cm (Saini *et al.*, 2009b); 5 S/cm (DU, Xiao e Meng, 2004a).

Essas propriedades elétricas também podem variar ainda mais quando se adiciona grafite à matriz polimérica. Trabalhos recentes mostram que a adição de certa quantidade de grafite favorece as propriedades elétricas e térmicas do material. Também foi verificado que estas propriedades dependem do tamanho e da dispersão da carga na matriz, o que justifica a investigação de metodologias que envolvam essas características. Além do mais, a baixa solubilidade da PANI nos solventes disponíveis dificulta a obtenção de filmes, então também é importante o desenvolvimento de métodos que facilitem a investigação das propriedades elétricas da polianilina e seus compósitos.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Esfoliação da Grafite**

#### **4.1.1. Intercalação**

Primeiramente a grafite natural em flocos passou por um processo de esfoliação que é subdividido em intercalação, expansão e obtenção das nanolâminas. A grafite intercalada foi preparada conforme descrito na literatura (Chen, 2003a). Uma mistura de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 65% PA Quimex) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  – PA Vetec) 4:1 (v/v), respectivamente, foi adicionada a 2 g de grafite natural em flocos (Sigma Aldrich 332461) em um erlenmeyer de 125 mL na temperatura ambiente permanecendo sob agitação por 24 horas em um agitador Fisatom 752A. Depois de decorrido o tempo desejado, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada a fim de se obter um material com pH neutro, que foi acompanhado pelo pHmetro Digimed DM20. A lavagem foi realizada em um funil sinterizado de mesh, granulometria, G2 com o auxílio de uma bomba de vácuo.

#### **4.1.2. Expansão**

A grafite intercalada resultante foi então tratada em um forno Jung 3012 a aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$  por diferentes intervalos de tempo: 5, 15 e 30 segundos e 5 minutos a fim de se obter a grafite expandida.

#### **4.1.3. Obtenção das Nanolâminas de Grafite**

Na última etapa, foi obtida a grafite em dimensões nanométricas. Somente a grafite expandida no forno em 30 segundos foi utilizada nesta etapa de preparação

das NG. A grafite expandida foi imersa em uma solução alcoólica a 70%, preparada a partir do álcool etílico ( $C_2H_6O$  – 96% PA Merck), e colocada no aparelho de ultrassom Maxiclean 1450 Unique com frequência de 25 KHz durante 10 horas, Figura 4.1.(a), onde as vibrações geradas romperam as ligações presentes entre as lâminas da grafite. A dispersão resultante foi filtrada em funil sinterizado (G2), Figura 4.1.(b), e seca em estufa Biomatic fechada ao ar atmosférico e sem vácuo a  $100^\circ C$  por aproximadamente 4 horas resultando na grafite em dimensões nanométricas.



Figura 4.1. Preparação das nanolâminas de grafite: (a) grafite imersa em solução alcoólica no aparelho de ultrassom e (b) filtragem em funil sinterizado.

#### 4.2. Polimerização *in situ* da PANI

A polianilina pura foi sintetizada conforme metodologia existente na literatura (Du, Xiao e Meng, 2004b). A 1 mL de anilina Nuclear 99%, previamente destilada, foram adicionados 30 mL de ácido clorídrico 1 M (Vetec PA 37%) e 10 mL de álcool etílico (Merck PA 96%) em erlenmeyer de 125 mL, respectivamente. A mistura foi colocada em agitação e em banho de gelo. Em seguida foi adicionada a esta mistura solução de persulfato de amônia (Acros Organics 98%). Manteve-se banho de gelo por 2 horas e agitação à temperatura ambiente por 24 horas. Passado este

tempo, a mistura foi filtrada e lavada abundantemente com água deionizada e etanol.

Para a preparação dos nanocompósitos de PANI/NG, foram pesadas em uma balança analítica Gibertini E154 CE as quantidades de grafite nano para fazer a polimerização de acordo com a porcentagem desejada. A mistura contendo NG foi submetida ao banho ultrassônico no aparelho Maxiclean 1450 Unique por 2 horas, para que ocorresse a dispersão da grafite na mistura. O procedimento utilizado para preparação da PANI pura foi adaptado para a preparação dos nanocompósitos.

Ao todo foram realizadas seis polimerizações da anilina, onde cinco polimerizações continham quantidades variadas de nanocarga (1, 2, 3, 4 e 5 %) e uma polimerização sem nenhuma quantidade de nanocarga, PANI pura.

### 4.3. Caracterizações

Neste projeto foram realizados testes de caracterização para a grafite e os nanocompósitos PANI/NG. Os aparelhos utilizados para análise são descritos a seguir.

#### 4.3.1. Medidas de condutividade elétrica

Medidas de resistência elétrica foram realizadas num dispositivo desenvolvido pelos autores juntamente com o Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Idéia/PUCRS. A Figura 4.2. representa esquematicamente o dispositivo.

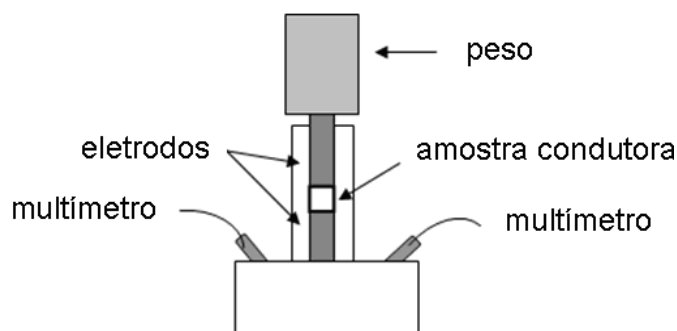


Figura 4.2. Esquema do dispositivo desenvolvido para análise de condutividade elétrica.

Foram preparadas pastilhas da PANI pura e dos nanocompósitos com dimensões de 13 mm x 60 mm que ficaram prensadas entre os dois eletrodos de prata. As medidas de resistência foram feitas num equipamento multímetro Wavetek Meterman 85XT. O valor de resistência elétrica para cada amostra foi tomada como sendo a média obtida a partir de quatro medidas realizadas. Foram utilizadas as Equações 4.1, 4.2 e 4.3 para obtenção da condutividade elétrica das amostras.

$$R = (\rho \cdot l) \cdot A^{-1} \quad (4.1)$$

$$A = \pi R^2 \quad (4.2)$$

$$G = 1 \cdot \rho \quad (4.3)$$

Onde **R** é a resistência elétrica lida no aparelho;  **$\rho$**  é a resistividade do material; **l** é o comprimento da pastilha; **A** é a área da pastilha e **G** é a condutividade elétrica da amostra.

#### **4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um aparelho 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 modo SE.

#### **4.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As imagens de Microscopia de Força Atômica foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa<sup>®</sup> fabricado pela Digital Instruments Co., operando em modo contato e utilizando ponteiros de nitreto de silício. Para o tratamento das imagens, o programa WS M 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. foi utilizado. As análises foram feitas na UFRGS.

#### **4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)**

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 45 a 800°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Estas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica na UFRGS.

#### **4.3.5. Difração de raios X (DRX)**

As medidas de DRX foram realizadas utilizando-se a metodologia do pó. As amostras foram acondicionadas no porta-amostras do equipamento da marca Shimadzu modelo XRD 7000 e analisadas entre 10 e 30 graus que é a região onde podem aparecer os picos mais intensos. Para as análises foi utilizada a radiação k alfa do cobre e um suporte com geometria paralela para análise de superfícies. As medidas foram realizadas no GEPSI-LMN da PUCRS.

#### **4.3.6. Espectroscopia RAMAN**

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas através de um equipamento não comercial que foi montado na própria Universidade. O aparelho consiste em um microscópio da Olympus com dois filtros tipo Super Notch Plus para eliminar a linha do laser. O laser usado é de HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm, o monocromador é da Jobin-Yvon e o detector CCD é refrigerado com nitrogênio líquido, com 1024 canais (marca EG&G). As análises foram realizadas no Laboratório de Altas Pressões, na UFRGS.

#### **4.3.7. Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)**

As amostras para as medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram dissolvidas em solvente decalina. A caracterização foi realizada em um

aparelho JEOL JEM – 1200 Ex II com aceleração de 80 kV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Preparação e caracterização das nanolâminas de grafite

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram utilizadas para avaliar as modificações na morfologia da grafite durante o processo de esfoliação.

Na etapa de expansão da grafite no forno aquecido a  $1000^{\circ}\text{C}$ , foi avaliada a interferência da grandeza *tempo* para a expansão da grafite dentro do forno em diferentes intervalos de tempo de 5, 15 e 30 segundos. As micrografias de MEV das amostras de grafite expandida indicaram que os melhores resultados foram obtidos quando a grafite intercalada foi expandida no forno num tempo de 30 segundos. Numa expansão no forno em apenas 5 segundos a grafite permaneceu, em maior parte, com características morfológicas de grafite intercalada, Figura 5.1.(a) enquanto que com 15 segundos as amostras apresentaram expansão melhor que em 5 segundos, Figura 5.1.(b), porém inferior àquelas obtidas em 30 segundos. A grafite expandida no forno a 30 segundos apresentou um volume de expansão superior à amostra expandida em 15 segundos, Figura 5.1.(c).

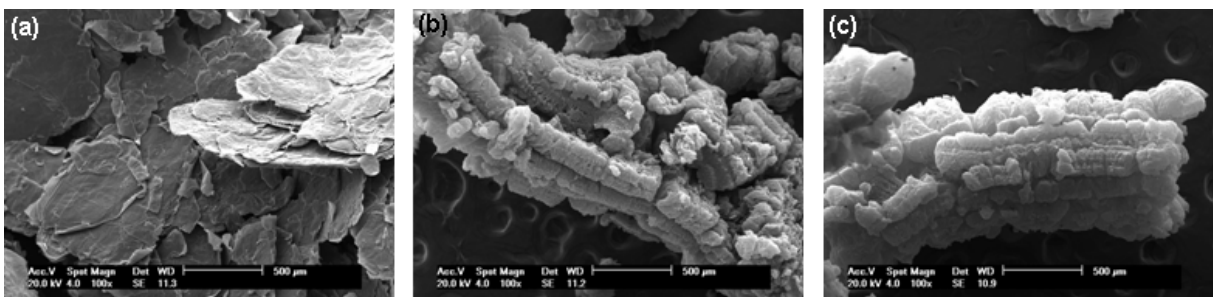


Figura 5.1. Imagens de MEV no modo SE: (a) GE no forno a 5 segundos, (b) GN no forno a 15 segundos e (c) GE no forno a 30 segundos.



A fim de se obter a temperatura exata em que as amostras de grafite intercalada eram submetidas no forno aquecido a 1000°C, foram realizados estudos utilizando um termopar tipo K com bainha de aço inoxidável e diâmetro de 1,6 mm e sistema de aquisição de dados. Foi observado que o forno perde em torno de 50°C de temperatura cada vez que é aberto para colocar a amostra. Através do termopar constatou-se que a amostra atinge um máximo de temperatura de aproximadamente 789°C durante a expansão a 30 segundos. Após este intervalo de tempo, o forno é aberto e a amostra é removida, iniciando-se o resfriamento da mesma.

Além de identificar a temperatura máxima a que a expansão alcança em 30 segundos, também foi analisado o período de tempo necessário para a amostra atingir a temperatura de 1000°C. A grafite permaneceu durante 5 minutos no forno aquecido a 1000°C, com oscilações na temperatura entre 960 - 985°C, estabilizando em ~ 983°C, não alcançando a temperatura de 1000°C a qual é relatada na literatura. As amostras de grafite expandida no forno a 30 segundos e 5 minutos foram analisadas por MEV no modo SE a fim de se observar a morfologia do material, Figura 5.2. A partir destas micrografias, observa-se que as amostras apresentam superfícies diferentes, podendo indicar a deformação estrutural das lâminas de grafite expandidas para a amostra que permaneceu maior tempo no forno. O aspecto esfarelado da Figura 5.2.(b) pode indicar a destruição das camadas e o rompimento das estruturas lamelares da grafite, pois após a temperatura de 800°C as estruturas lamelares começaram a se romper.

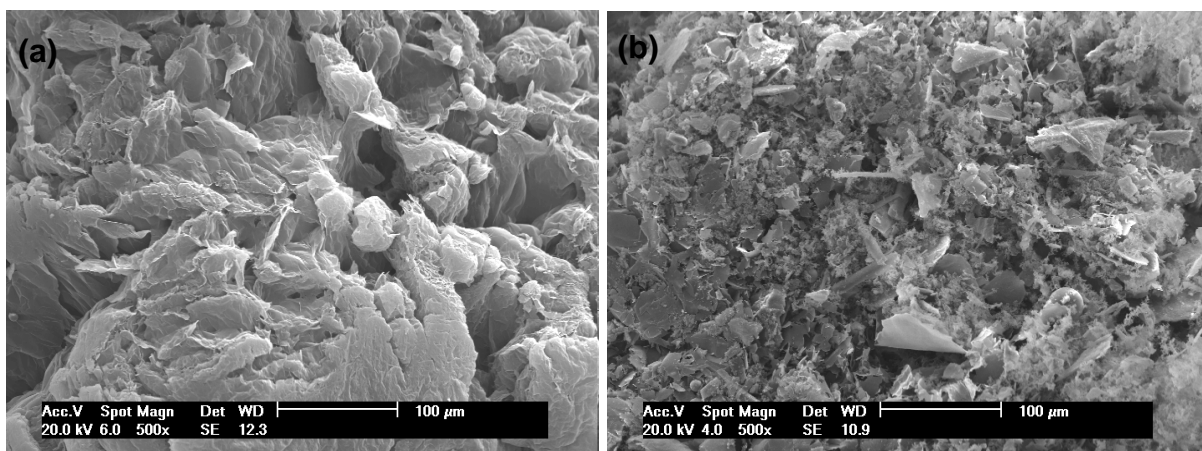


Figura 5.2. Imagens de MEV no modo SE: (a) GE a 30 segundos e (b) GE a 5 minutos no forno.

Através da análise de MEV também foi possível acompanhar a modificação na superfície morfológica desde a grafite natural em flocos até a grafite em dimensões nanométricas.

Na Figura 5.3.(a) é possível observar que a grafite natural em flocos é subdividida em agregados de lâminas de grafite compactadas na direção horizontal do floco. Após o processo de intercalação nota-se que os flocos apresentam inúmeras camadas de grafite e que estas camadas foram parcialmente afastadas, Figura 5.3.(b). Nessa etapa, a mistura ácida,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ , é intercalada entre as camadas da grafite, separando, em parte, as lâminas da grafite. Quando a grafite intercalada é aquecida rapidamente a uma determinada temperatura, a decomposição do agente intercalante,  $\text{HSO}_4^-$ , 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 5.3.(c). A última etapa do processo corresponde à obtenção da grafite em dimensões nanométricas. A grafite expandida foi adicionada em um recipiente contendo solução alcoólica a 70% e colocada no ultrassom para que as camadas de grafite fossem rompidas, resultando num material com dimensões nanométricas. Nessa etapa, o equipamento ultrassônico fornece uma energia vibracional que rompe as fracas ligações entre os átomos de carbono das lâminas de grafite separando mais efetivamente as camadas e resultando na obtenção das nanolâminas de grafite. A micrografia da Figura 5.3.(d) mostra que a grafite natural em flocos resultou em um material com dimensões nanométricas de aproximadamente 60 nm.

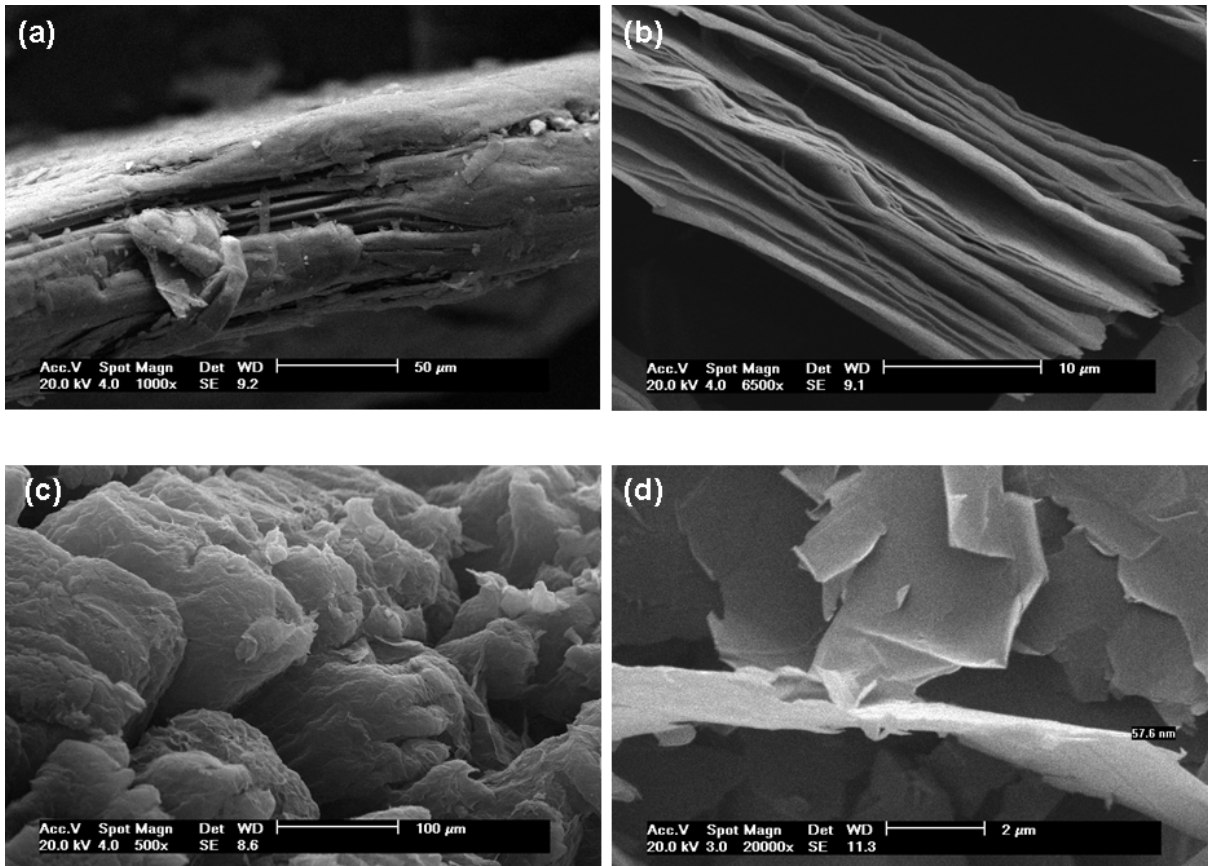


Figura 5.3. Imagens do MEV no modo SE: (a) grafite natural (b) grafite intercalada, (c) GE e (d) NG.

As nanolâminas de grafite em dimensões nanométricas também foram caracterizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM). A Figura 5.4. mostra a imagem topográfica da grafite após tratamento com banho de ultrassom. A varredura, feita numa pequena região da amostra, possibilitou a medição das lâminas de grafite, indicando afastamento em torno de 49 nm entre as lâminas de grafite, Figura 5.5. e espessura da lâmina de aproximadamente 22 nm, podendo indicar a presença de regiões em dimensões nanométricas na amostra, Figura 5.6.

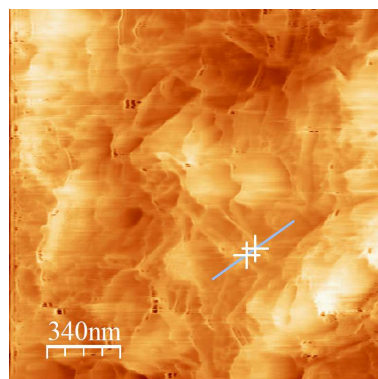


Figura 5.4. Imagem topográfica de AFM para amostra de grafite esfoliada.

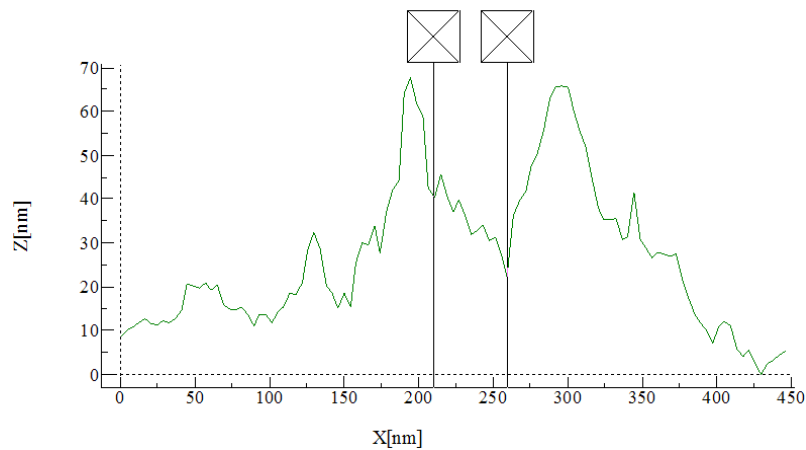


Figura 5.5. Gráfico de AFM mostrando distância interlamelar de 49 nm entre as lâminas de grafite.

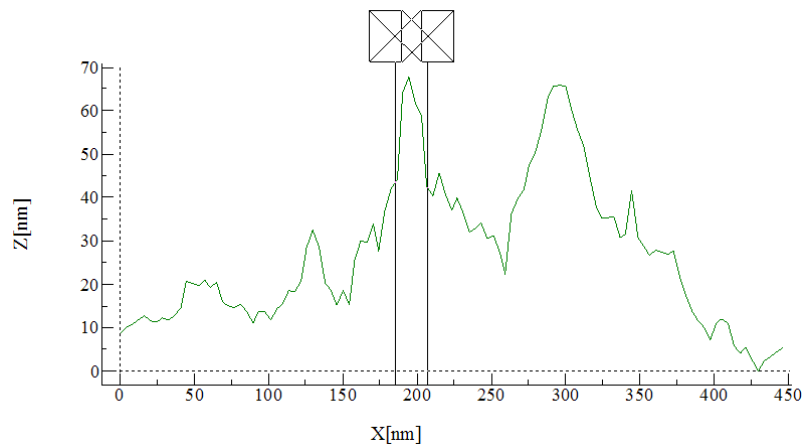


Figura 5.6. Gráfico de AFM indicando espessura lamelar de 22 nm.

A Figura 5.7. mostra a imagem de MET para a grafite em dimensões nanométricas na escala de 10 nm. A parte escura da imagem em destaque mostra a camada de grafite de 4,10 nm de espessura composta por diversas lâminas de grafeno representadas pelas linhas paralelas que indicam as secções transversais das lâminas da grafeno com um afastamento em torno de 0,39 nm e espessura lamelar de aproximadamente 0,31 nm. A presença dessas linhas paralelas pode indicar que a estrutura cristalina das nanolâminas de grafite sobrevive à oxidação com ácidos fortes,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ , e à expansão a elevadas temperaturas,  $\sim 800^\circ\text{C}$  (Zheng et al, 2004). A estrutura cristalina das nanolâminas de grafite também foi comprovada através da técnica de RAMAN, Figura 5.8., na qual mostra o espectro típico do material estudado. Este espectro exhibe uma banda característica centrada

em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada à banda G de materiais gráfiticos (associado com o carbono gráfitico  $\text{sp}^2$ ). Neste espectro não aparece, em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , a banda D, banda de defeitos associada à desordem do carbono  $\text{sp}^2$ , porque a amostra de grafite, neste caso, pode ser considerada como monocristalina, ou seja, as folhas de grafeno estão empilhadas de uma forma ordenada, como observado nos resultados de MET.

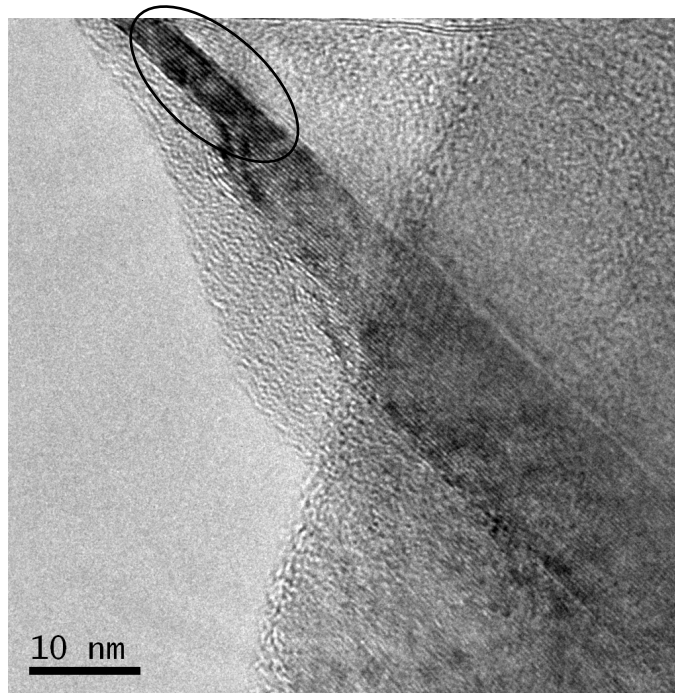


Figura 5.7. Imagem de MET das nanolâminas de grafite.

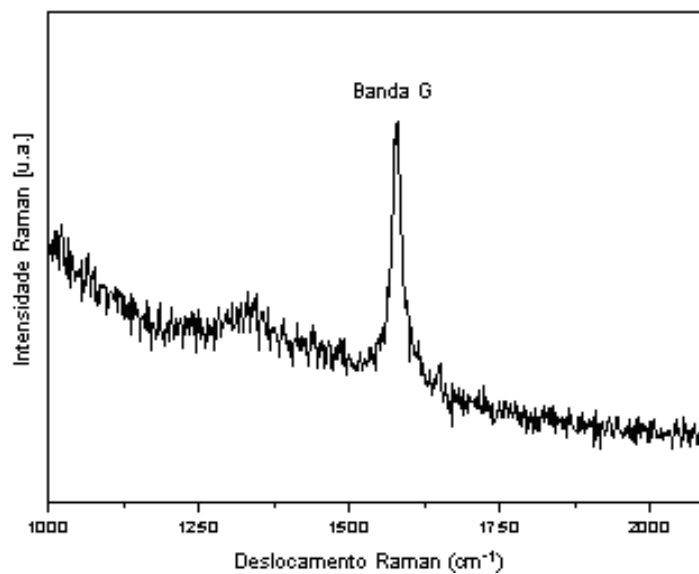


Figura 5.8. Espectro Raman das nanolâminas de grafite.

A estrutura cristalina das amostras de grafite foi investigada por DRX. A Figura 5.9. apresenta as análises de DRX da grafite natural em flocos, grafite intercalada, grafite expandida e grafite em dimensões nanométricas, onde apresentaram o mesmo plano [002], fase hexagonal. Através dos difratogramas observa-se que a amostra de grafite natural em flocos apresenta um pico intenso e estreito em  $2\theta = 26,55^\circ$ , que corresponde ao afastamento de  $3,35 \text{ \AA}$  entre as lâminas devido às fracas ligações de Van der Waals entre as mesmas. O espectro da amostra de grafite intercalada mostra um pico intenso, porém mais largo em  $2\theta = 26,40^\circ$ , indicando o início de separação das lâminas, devido à intercalação com ácidos fortes utilizados com intuito de afastar as lâminas. Após o processo de expansão no forno a elevadas temperaturas, a grafite expandida mostrou pico largo e menos intenso que o da grafite intercalada em  $2\theta = 26,30^\circ$ . Isto pode estar relacionada ao rápido aquecimento sofrido pela amostra no forno levando à violenta evaporação dos ácidos, o que explica o aumento no volume e a diminuição do pico. A grafite em dimensões nanométricas apresentou pico intenso e estreito em  $2\theta = 26,45^\circ$ , mantendo a estrutura cristalina original. O difratograma das nanolâminas de grafite confirma que os tratamentos químicos e físicos não destroem a estrutura da grafite como mostrou a imagem de MET. Além disso, ao comparar os difratogramas da grafite natural em flocos e das nanolâminas de grafite, observou-se a diminuição da área do pico das NG, ou seja, ampliação e deslocamento do pico em baixos ângulos. Esses efeitos indicam uma cristalinidade mais baixa das NG comparados com a grafite natural em flocos. Este comportamento é o resultado dos defeitos de cristalinidade mais elevados, que pode ser causado pela distorção da orientação das folhas de grafeno e igualmente por uma diminuição do número de folhas de grafeno empilhadas em cada cristal. Esta última conclusão é suportada igualmente pela diminuição do tamanho do cristal. Através dos resultados de DRX foi verificada a obtenção de agregados de folhas de grafeno, entretanto a maioria das lâminas apresentou-se afastada (Falcão *et al*, 2007; Katbab, Hrymak e Kasmadjian, 2008). A distância ( $d_{002}$ ) entre as lâminas de grafeno e o tamanho do cristal (C) foram estimados pela Lei de Bragg e pela Equação de Scherrer, respectivamente, para as amostras de grafite natural em flocos e NG. Esses parâmetros estão listados na Tabela 5.1. De acordo com a tabela, após tratamento térmico e banho ultrassônico observa-se que não houve uma variação significativa na distância entre as lâminas de grafeno. Por outro lado, o tamanho do cristal diminuiu, pois as ligações entre

alguns cristais foram rompidas durante o processo químico e físico, diminuindo o número de folhas de grafeno empilhadas.

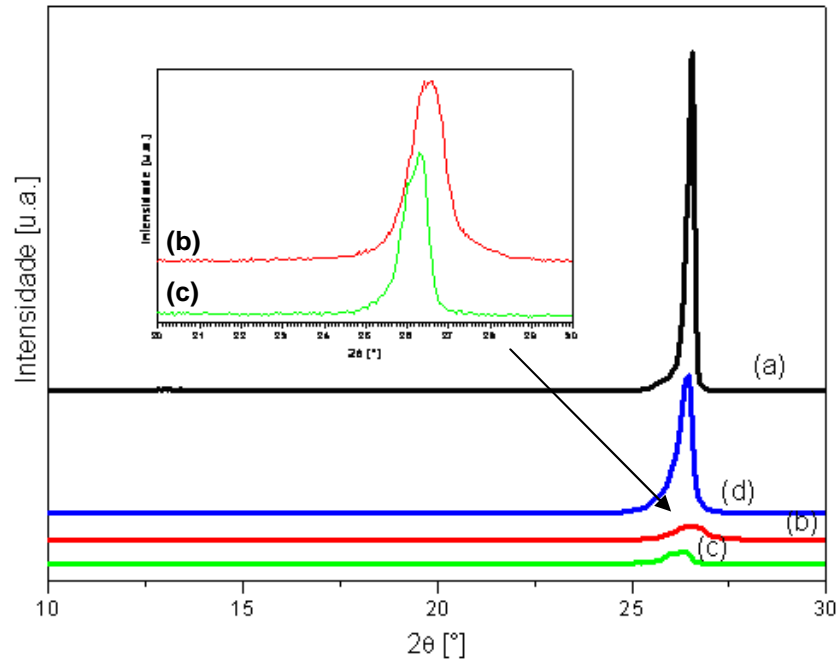


Figura 5.9. Difração de raios X da grafite: (a) grafite natural em flocos, (b) grafite intercalada, (c) grafite expandida e (d) grafite em dimensões nanométricas. Inserido: difração de raios X das amostras de grafite intercalada e grafite expandida no intervalo de 20-30°.

Tabela 5.1. Dados de DRX do grafite natural em flocos e nanolâminas de grafite.

Amostra	2θ	d <sub>002</sub> (nm)	C (nm)
Grafite em flocos	26,55°	0,335	39,04
NG	26,45°	0,337	20,99

## 5.2. Síntese e caracterização dos nanocompósitos

A polianilina foi sintetizada utilizando o agente oxidante persulfato de amônia e ácido clorídrico. Quando a reação é realizada em meio ácido, o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado. A fase condutora da PANI é obtida através de uma simples protonação dos átomos de nitrogênio imínicos presentes em sua estrutura. A protonação da base esmeraldina (coloração azul) foi realizada em solução aquosa de ácido clorídrico 1 M, formando o sal de esmeraldina (coloração verde) que contém íons Cl<sup>-</sup> como contra-íons. Neste caso, diz-se que a PANI está

dopada com ácido clorídrico. A desprotonação pode ocorrer de modo reversível por tratamento semelhante em solução aquosa alcalina, retornando o material à coloração azul característica da base esmeraldina. O sal de esmeraldina é a forma da polianilina que apresenta os maiores valores de condutividade, sendo que o grau de protonação desta base e sua condutividade dependem do pH da solução ácida, na qual se observa que o máximo de condutividade é atingido quando o pH aproxima-se de zero.

Na Figura 5.10. estão representadas as etapas de polimerização da anilina. A primeira etapa mostra a oxidação do monômero anilina com o ácido clorídrico formando radicais cátion que levam a formação de espécies diméricas. Devido a essas espécies diméricas apresentarem um potencial de oxidação menor que a anilina pura, a oxidação ocorre imediatamente após a sua formação dando origem a íons di-imínio. Um ataque eletrofílico do monômero da anilina por íons di-imínio ou nitrênio realiza a etapa de crescimento do polímero. Os oligômeros subsequentes também possuem potencial mais baixo para oxidação que a polianilina pura, conduzindo a polimerização final (Wei et al, 1990).

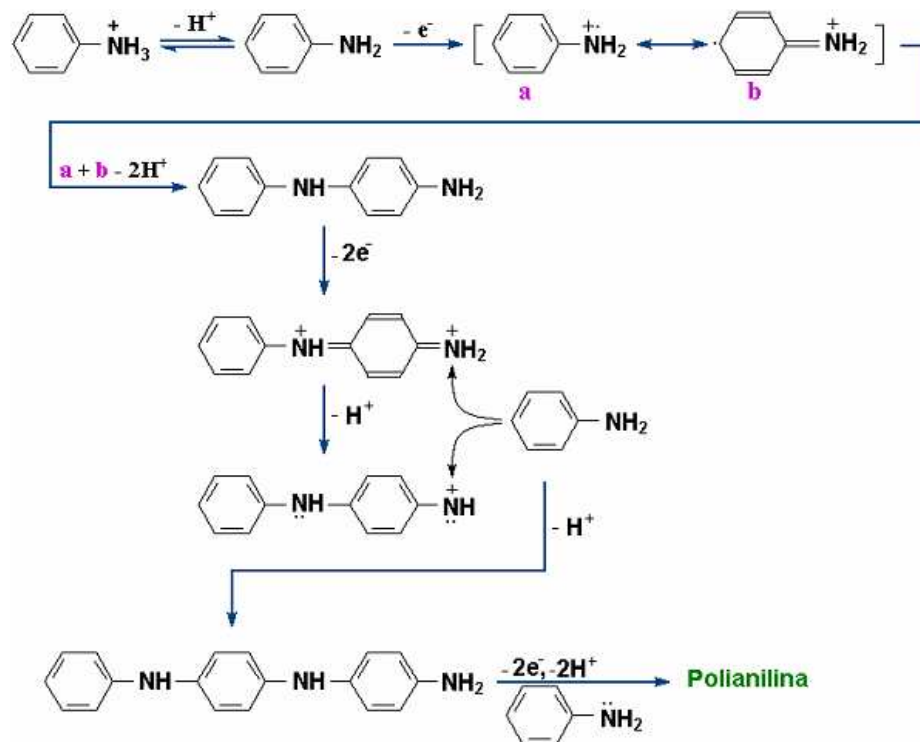


Figura 5.10. Mecanismo proposto para polimerização da polianilina (Modificado de Wei et al, 1990).



As propriedades elétricas da polianilina são consideravelmente influenciadas pelo tipo de dopante utilizado na síntese. A metodologia utilizada para protonação da PANI com ácido clorídrico 1M resultou na polianilina condutora, pois sabe-se que houve um aumento na mobilidade dos portadores de carga, decorrente do aumento da linearidade das cadeias do polímero e do número de sítios imina protonados.

A quantidade exata de NG presentes nos nanocompósitos está relatada na Tabela 5.2. Analisando a tabela, observa-se que o conteúdo, em percentual, de grafite nos nanocompósitos varia conforme a quantidade de material obtido após polimerização. O rendimento teórico esperado é de 1,0 g. É observado que, quando se adiciona NG ao monômero anilina, o rendimento em massa dos nanocompósitos passa a ser menor que para o polímero puro, indicando que a presença das nanolâminas dificultam a reação de polimerização. Devido à diminuição no rendimento de polimerização é esperado que os nanocompósitos tenham maior quantidade de NG.

Tabela 5.2. Massa dos nanocompósitos obtidos.

<b>Amostra</b>	<b>Massa final da amostra (g)</b>	<b>Quantidade de grafite adicionada (g)</b>	<b>Quantidade real de grafite (%)</b>
<b>PANI pura</b>	0,982	0	0
<b>PANI/1%NG</b>	0,900	0,010	1,12
<b>PANI/2%NG</b>	0,942	0,020	2,17
<b>PANI/3%NG</b>	0,935	0,029	3,20
<b>PANI/4%NG</b>	0,912	0,040	4,59
<b>PANI/5%NG</b>	0,880	0,049	5,90

A morfologia da polianilina pura, Figura 5.11.(a), e dos nanocompósitos de PANI/NG, Figura 5.11.(b) foram estudadas por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, no modo SE com ampliação de 3200x. Sabe-se que a morfologia deste polímero pode variar de acordo com o método de síntese. A polianilina pura e os nanocompósitos sintetizados quimicamente utilizando HCl como agente dopante apresentaram uma morfologia granular característica deste método de preparação. Através das imagens de MEV foi possível observar que a morfologia dos nanocompósitos resultantes apresentou aspecto lamelar semelhante

à morfologia da grafite, indicando que o polímero pode ter crescido aderido a essas lâminas.

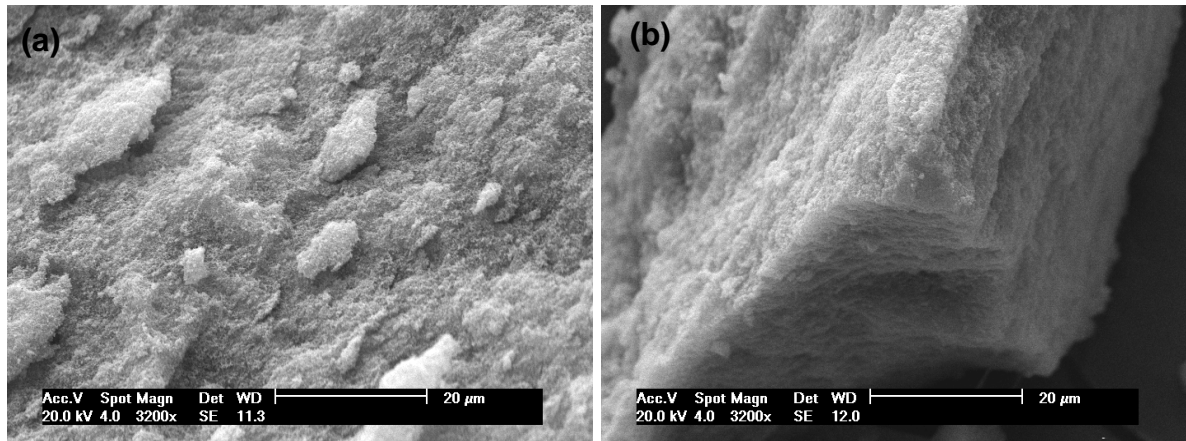


Figura 5.11. Imagens de MEV no modo SE: (a) PANI pura e (b) PANI/NG.

Os nanocompósitos sintetizados também foram caracterizados por DRX. A Figura 5.12. mostra picos ligeiramente largos típicos da polianilina que são observados tanto para o polímero puro como para os nanocompósitos em  $2\theta = 14^\circ$ ,  $19^\circ$  e  $25^\circ$ . A partir da adição de 2% de NG à matriz polimérica, começa a se formar, próximo ao pico da polianilina em  $25^\circ$ , o pico da grafite em  $26^\circ$  que, mesmo em pequenas quantidades, altera o formato deste pico, promovendo um alargamento do mesmo. O pico relativo às NG nos nanocompósitos se torna mais visível a partir do momento que começa a aumentar o conteúdo de grafite. Porém o pico de NG nos nanocompósitos não é tão intenso quanto o pico das NG pura. Esta diminuição na intensidade do pico está relacionada à orientação dos cristais gráfiticos na direção paralela aos planos da matriz polimérica. Assim, podemos supor que as nanolâminas de grafite estão dispersas na matriz polimérica, pois os difratogramas dos nanocompósitos não apresentam o pico intenso da grafite em  $26^\circ$  e sim um pico de baixa intensidade. Analisando os difratogramas de DRX da polianilina pura e dos nanocompósitos, é possível observar uma pequena região cristalina na região em torno de  $25^\circ$  e uma região amorfa no restante do difratograma. Esta região cristalina é responsável pela condutividade elétrica do material (Du, Xiao, Meng, 2004b, Gopakumar e Page, 2004 Bhadra *et al*, 2009). A adição de maiores quantidades de carga nos nanocompósitos resultou no aumento da intensidade e no alargamento do pico referente ao grafite. A tabela 5.3. mostra os parâmetros de distância

interlamelar e tamanho do cristal para as NG nos nanocompósitos poliméricos. Observa-se que a distância entre as lâminas de grafeno não teve mudanças significativas, mas o tamanho dos cristais de grafite diminuiu devido provavelmente ao crescimento da cadeia polimérica. Estes resultados parecem indicar que a síntese dos nanocompósitos através da polimerização *in situ* favorece a dispersão da carga na matriz polimérica.

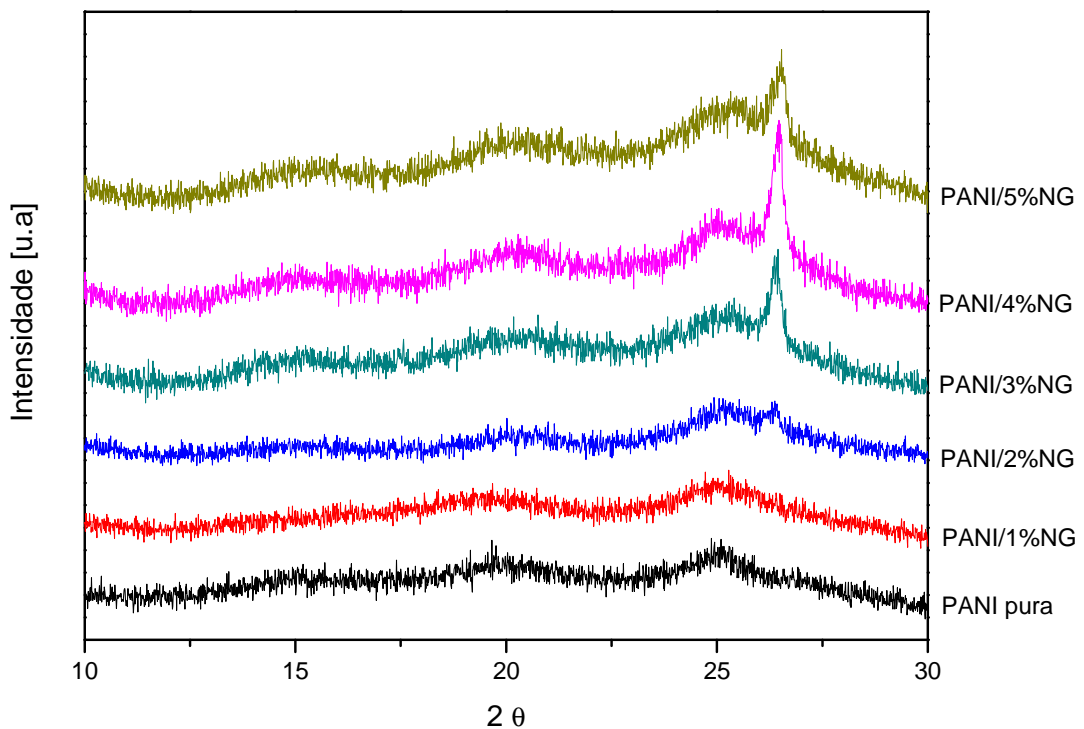


Figura 5.12. Difração de raios X (DRX) para a PANI pura e os nanocompósitos de PANI/NG.

Tabela 5.3. Dados de DRX das NG nos nanocompósitos de PANI/NG.

Amostra	$2\theta$	$d_{002}$ (nm)	C (nm)
PANI pura	-	-	-
PANI/1%NG	-	-	-
PANI/2%NG	26,31°	0,338	511,43
PANI/3%NG	26,42°	0,337	481,25
PANI/4%NG	26,5°	0,336	408,84
PANI/5%NG	26,53°	0,335	389,32

Os nanocompósitos de PANI/NG ainda foram estudados por Espectroscopia Raman. Os espectros Raman dos nanocompósitos são mostrados na Figura 5.13. A partir dos resultados pode-se verificar que a polianilina apresenta uma banda característica em aproximadamente  $1320\text{ cm}^{-1}$  devido ao modo de estiramento C-N do radical cátion semiquinona. Os espectros dos nanocompósitos são semelhantes na região em torno de  $1500\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos ao modo de alongamento C=N e C=C quinóide. Nos espectros dos nanocompósitos não é observado o aparecimento do pico característico da grafite em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser atribuído à boa dispersão das nanocargas na matriz polimérica. Esta última conclusão evidencia o que foi mostrado nos resultados de DRX (Huang, Vanhaecke e Chen, 2009; Shreepathi, e Holze, 2009).

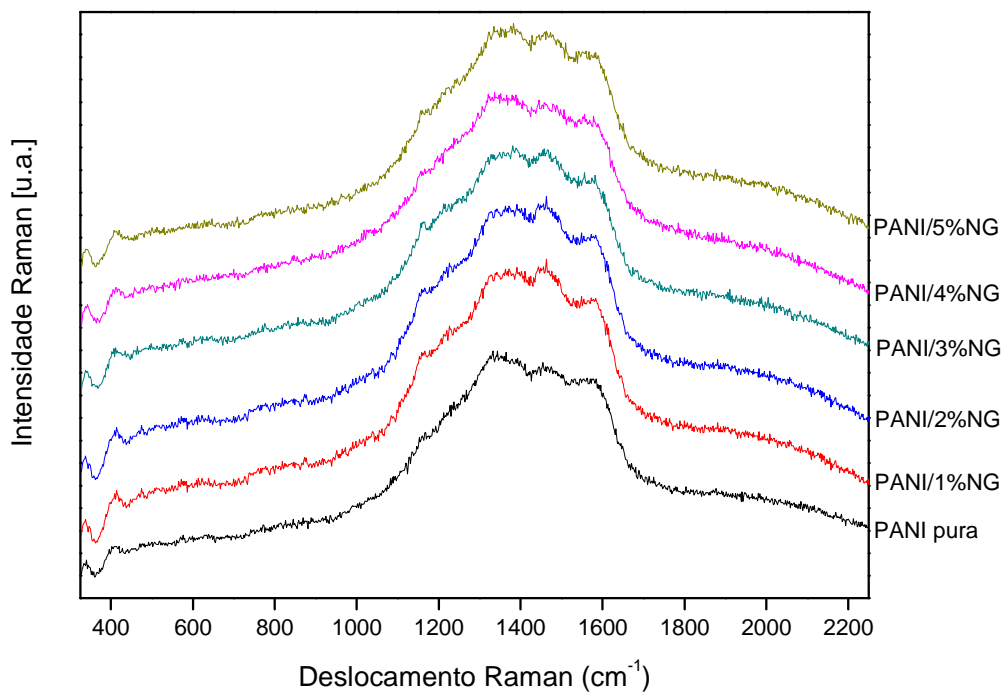


Figura 5.13. Espectro RAMAN da PANI pura e nanocompósitos de PANI/NG.

### 5.3. Propriedades elétricas e térmicas dos nanocompósitos sintetizados

Considerando-se a dificuldade de solubilização e preparação de filmes de polianilina para a determinação da condutividade elétrica em equipamento de 4 pontas geralmente utilizado (Han, Lee, Byun e Im, 2001; Du, Xiao, e Meng, 2004ab;

Zheng et al, 2004; Pan, Yang, Li e Jiang, 2005; Tang *et al*, 2008; Dai e Lu, 2008), foi construído um dispositivo adaptado àquele descrito por Celzard *et al* para medir a resistência elétrica das amostras de PANI pura e PANI/NG. Inicialmente foi desenvolvido um dispositivo utilizando seringa de plástico. Porém este dispositivo teve que ser modificado, pois a amostra manchava o material plástico, tornando difícil a limpeza e contribuindo para a contaminação das amostras. Optou-se então por trocar a seringa de plástico por uma de vidro. O dispositivo utilizado para medir a condutividade dos nanocompósitos, Figura 5.14., é constituído por um tubo de vidro (seringa) de paredes grossas com diâmetro interno de 1,5 cm e comprimento de 9,8 cm. A amostra na forma de pó é colocada dentro do cilindro de vidro e pressionada por um êmbolo de 11,2 cm de comprimento, onde este êmbolo está acoplado a uma mola que foi inicialmente calibrada a fim de se obter a constante da mola. À extremidade interna da seringa e à extremidade externa do êmbolo foram adaptadas duas placas finas de cobre, eletrodos, que são conectadas a um multímetro (Celzard *et al*, 2002).

Porém este primeiro dispositivo montado não pôde ser utilizado, pois era de difícil manipulação, a constante da mola variava devido à deformação que sofria e a polianilina reagia com os eletrodos de cobre, variando o valor medido e não estabilizando a leitura do multímetro.



Figura 5.14. Dispositivo desenvolvido para medir a resistência das amostras.

Foi proposto então, o desenvolvimento de um novo equipamento, visando solucionar os problemas verificados no dispositivo anterior. Partiu-se da mesma idéia de colocar a amostra, na forma de pó, dentro de um cilindro, aplicar uma força para comprimir a mesma e medir a resistência através de eletrodos conectados à amostra. O novo equipamento pode ser observado na Figura 5.15. Ele é formado por um tubo de vidro de diâmetro interno de 0,5 cm e comprimento de 12,5 cm que fica fixado horizontalmente em suporte de madeira. Na parte interior do cilindro é adicionada a amostra sob a forma de pó. Dois eletrodos metálicos de um liga Cu/Zn banhados com uma cola de prata são inseridos nas laterais do tubo de vidro de maneira que entrem em contato com a amostra. O multímetro é conectado aos eletrodos para visualização da resistência em  $\Omega$ .

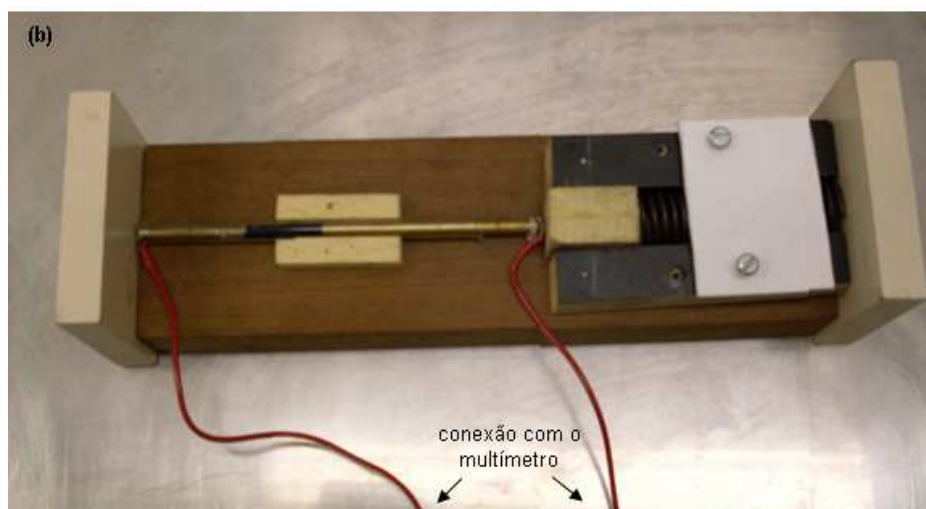
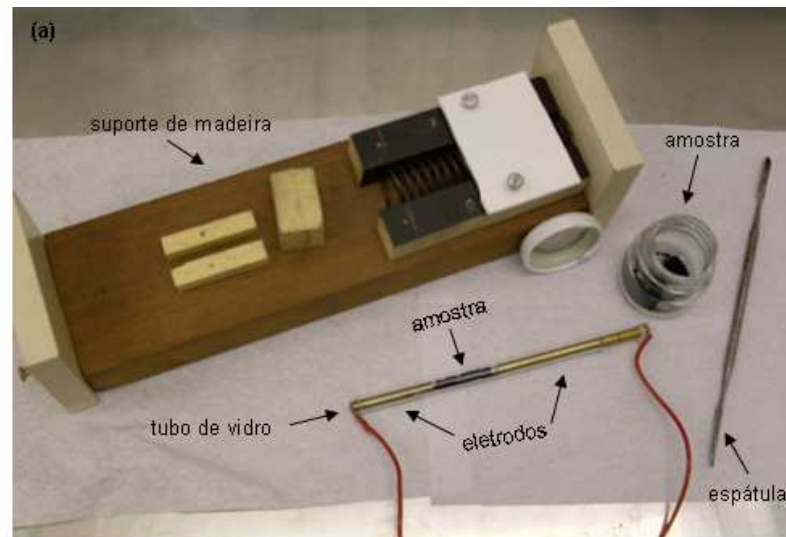


Figura 5.15. Dispositivo para testes de condutividade: (a) descrição dos materiais que compõem o aparelho e (b) dispositivo totalmente montado.

Esta versão do equipamento modificado não pôde ser utilizada, pois a polianilina continuou reagindo com o material que forma o eletrodo, cobre/prata. Além desta interação da amostra com o eletrodo, a mola utilizada para compactação da amostra dentro do cilindro apresentou desgaste, stress por fadiga gerando uma deformação plástica, durante uso contínuo.

Devido à persistência dos problemas no equipamento, foi sugerido, novamente, alterações no dispositivo para tentar consertar as limitações a que o aparelho estava sujeito. Nesta nova etapa de modificações, foi feita uma parceria com o Idéia – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da PUCRS.

O novo dispositivo construído, Figura 5.16., é composto por um cilindro de acrílico de 7,3 cm de comprimento e 4,4 cm de diâmetro externo, com um orifício de 13,0 mm de diâmetro interno, onde é colocada a amostra na forma de pastilha. Na parte interna do cilindro há um eletrodo de prata fixado ao eletrodo de cobre que permite a passagem da corrente elétrica. Na parte móvel do equipamento, há um eletrodo de Cu/Ag semelhante ao relatado anteriormente, que pressiona a amostra através de um peso de metal que garante uma pressão constante na amostra, independente do tamanho da pastilha. O dispositivo fica fixado em um suporte de Tecform.

Este último protótipo do equipamento desenvolvido junto ao Idéia apresentou melhorias significativas nas medições de resistência elétrica do material. Não ocorreu mais a contaminação pela amostra e nem oscilação na pressão do equipamento. A partir deste dispositivo as dificuldades anteriores foram solucionadas e as medidas de condutividade foram realizadas.

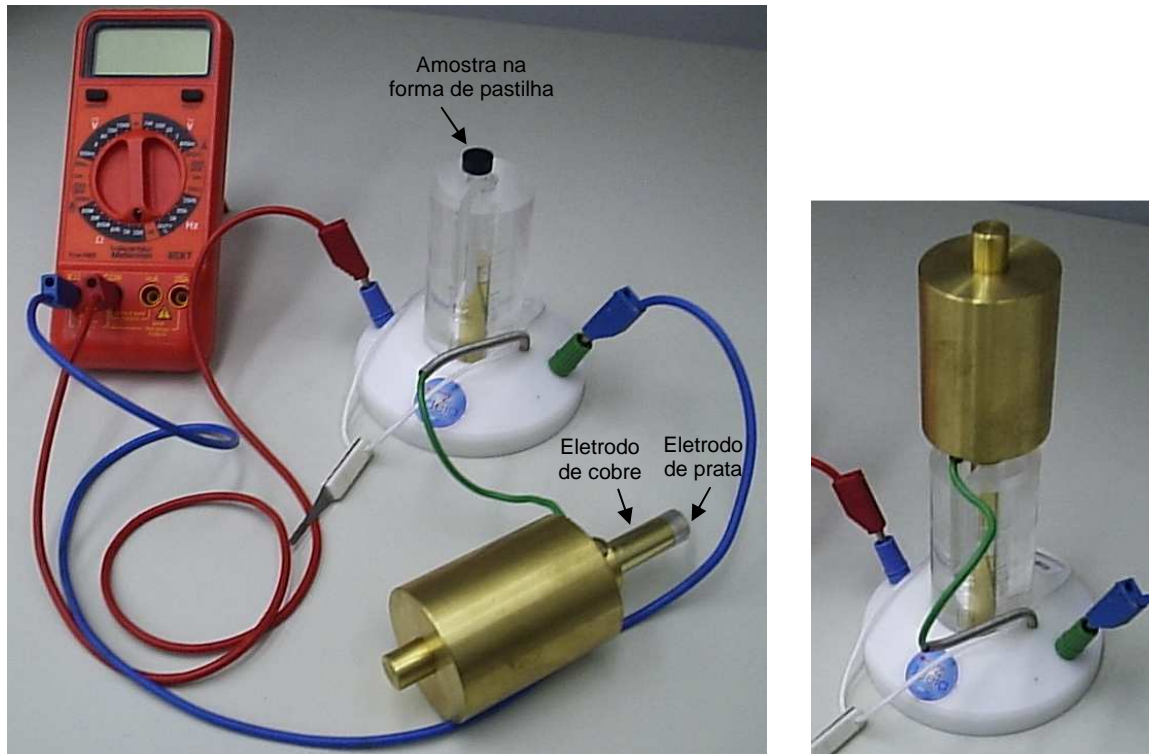


Figura 5.16. Equipamento desenvolvido junto ao Instituto Idéia/PUCRS.

Com relação à dificuldade em preparar filmes de polianilina devido à baixa solubilidade deste polímero, foi adaptado um dispositivo para análise de condutividade elétrica. Supondo que todas as amostras tinham a mesma área e comprimento e sujeitas à mesma pressão, considerou-se que as variações de condutância elétrica representam a condutividade elétrica do material. A condutividade elétrica encontrada para a PANI pura foi de  $0,0768 \text{ Scm}^{-1}$ . Após adição de 1, 2 e 3 % de NG à PANI a condutividade elétrica dos nanocompósitos PANI/NG aumentou consideravelmente, mostrando uma condutividade elétrica máxima de  $0,671 \text{ Scm}^{-1}$  para a amostra de PANI/3%NG conforme a Figura 5.17. A Tabela 5.4. mostra os valores de resistência elétrica, desvio padrão e condutividade elétrica para cada uma das amostras. O aumento da condutividade pode estar relacionado a dois fatores: um é a dispersão em nanoescala das NG e a formação de rede condutora na matriz polimérica contendo baixas quantidades de carga, o outro fator é que existe interação entre a estrutura  $\pi$ -conjugada dos anéis quinóides e a estrutura aromática das lâminas de grafite (Du, Xiao e Meng, 2004b). Porém quando foram adicionados 4 e 5 % de NG à PANI, a condutividade elétrica do material diminuiu, porém apresentou-se maior que a do material puro. Este fato pode estar relacionado à saturação de nanocargas adicionadas ao material, pois



quanto maior a quantidade de grafite adicionada, maior será a aglomeração dessa carga na matriz polimérica, o que pode ter dificultado a formação da rede condutora.

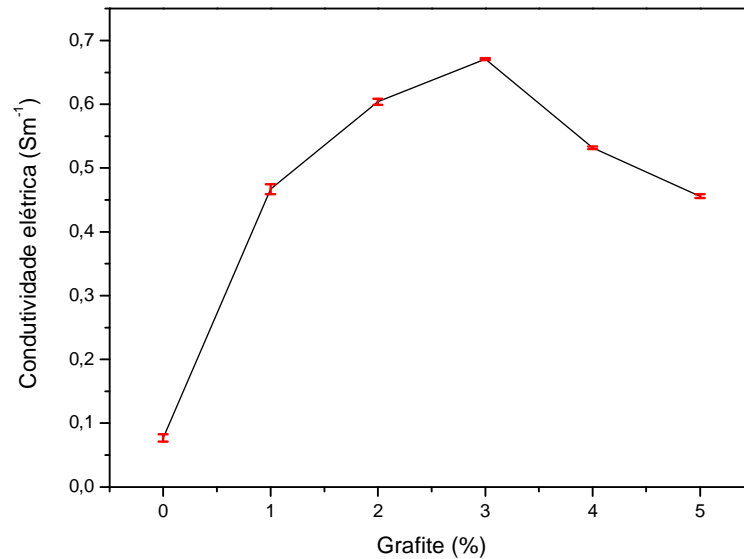


Figura 5.17. Variação da condutividade elétrica dos nanocompósitos conforme adição de grafite.

Tabela 5.4. Resultados de resistência elétrica e condutividade elétrica para o polímero puro e os nanocompósitos.

Amostra	Resultados de resistência elétrica (Ω)				Desvio Padrão	Resultados de condutividade elétrica (S/cm)
	1ª. Leitura	2ª. Leitura	3ª. Leitura	4ª. Leitura		
PANI pura	22,78	33,32	25,20	27,21	4,51	0,0768
PANI/1NG	8,74	9,89	9,89	8,74	0,664	0,467
PANI/2NG	7,23	6,95	7,52	7,13	0,238	0,604
PANI/3NG	6,41	6,56	6,53	6,46	0,0678	0,671
PANI/4NG	7,46	7,27	7,23	7,20	0,117	0,532
PANI/5NG	7,64	7,30	7,42	7,22	0,183	0,456

Análises térmicas da polianilina pura e dos nanocompósitos foram estudadas para observar as possíveis interferências que as NG podem provocar na estabilidade térmica do material obtido, Figura 5.18. A faixa de temperatura utilizada para esta análise foi de 50 a 800°C, na qual cada etapa corresponde à perda de determinadas espécies. Pode ser visto que a massa da PANI começa a diminuir a uma temperatura relativamente baixa de 50°C. A PANI pura é completamente

oxidada em torno de 770°C. O primeiro período de perda de peso de todas as amostras (50-130°C) pode ser atribuído à perda de moléculas de água por evaporação. A segunda etapa de perda começa em torno 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 ao longo da superfície das amostras (Bhadra, Singha e Khastgir, 2008; Xu *et al*, 2009; Saini *et al*, 2009a). A terceira etapa de perda para a PANI pura, 320-500°C, e para os nanocompósitos, 450-700°C, envolve uma curva típica de perda de peso de fragmentos de baixo peso molecular, ligação cruzada entre as cadeias e início de degradação do polímero (Saini *et al*, 2009a). A última etapa de perda de peso em torno de 700°C corresponde à ruptura total das ligações do polímero, bem como de fragmentos mais pesados em frações ainda menores e subprodutos gasosos. Os resíduos, restantes a 800°C, são materiais inertes, como grafite pura e fragmentos do polímero carbonizado. Através das curvas de TGA, pode-se observar que a estabilidade térmica dos nanocompósitos parece ser melhor que a do polímero puro. Isto é relatado porque a temperatura de degradação das espécies químicas nos nanocompósitos apresenta um valor maior que para a PANI pura e também devido aos nanocompósitos serem completamente oxidados a uma temperatura superior à PANI pura (Tang, Liu, Guo, e Su, 2009).

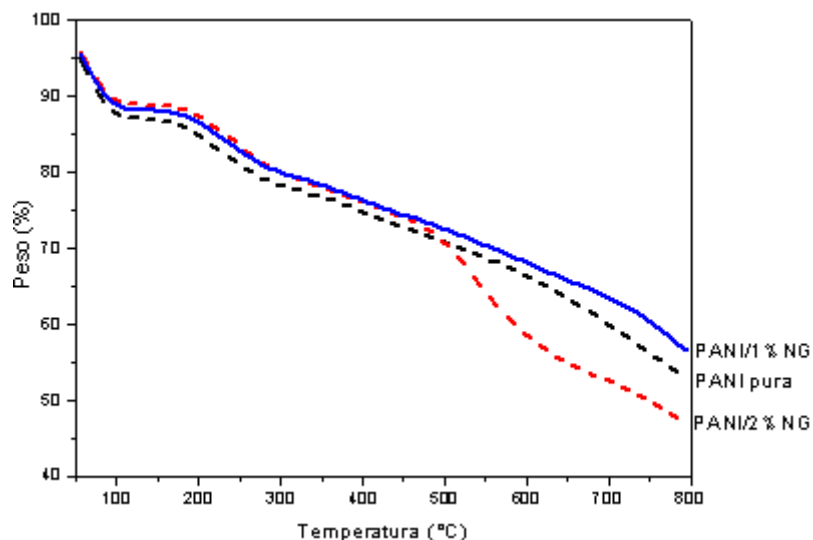


Figura 5.18. Curvas de TGA para a polianilina pura e PANI/1%NG e PANI/2%NG.

## 6. CONCLUSÕES

- Através do método químico/físico foi possível preparar as nanolâminas de grafite, sendo que o processo de esfoliação utilizado não prejudicou a estrutura laminar da grafite e as nanolâminas obtidas apresentaram espessura que variavam de 4,1 a 60 nm;
- Os nanocompósitos contendo de 1-5% de nanocarga foram sintetizados e os resultados de DRX e Raman indicam que a grafite está bem dispersa na matriz polimérica;
- As micrografias de MEV mostraram que a morfologia dos nanocompósitos é semelhante a das nanolâminas de grafite, sugerindo que o polímero pode ter crescido entre as lâminas de grafite;
- A adição das nanolâminas de grafite aumentou a estabilidade térmica dos nanocompósitos e também contribuiu para a formação de uma rede condutora de eletricidade, pois a condutividade elétrica do material aumentou consideravelmente quando comparado ao polímero puro;
- A última versão do dispositivo desenvolvido para medição de condutividade elétrica apresentou melhorias significativas nas medições, podendo este ser utilizado para as amostras na forma de pastilha.

## **7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudar o processo de expansão da grafite intercalada em forno de microondas comercial;
- Investigar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PANI/NG;
- Sintetizar blendas de PE/PANI/grafite.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFANASOV, I.M. et al. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. **Carbon**, v. 47, p. 263-270, 2009.

ALAM, Javed; Riaz, Ufana; Ahmad, Sharif. High performance corrosion resistant polyaniline/alkyd ecofriendly coatings. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 80-86, 2009.

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, 2008.

BHADRA, Sambhu et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 783-810, 2009.

BHADRA, Sambhu; Khastgir, Dipak. Glass–rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1141-1146, 2009.

CELZARD, A. et al. Electrical conductivity of carbonaceous powders. **Carbon**, v. 40, p. 2801-2815, 2002.

CHEN, Guo-Hua et al. Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites. **Polym Engineering Science**, v. 41, p. 2148-2154, 2001a.

CHEN, G.H. et al. Preparation of Polymer/Graphite Conducting Nanocomposite by Intercalation Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 2506-2513, 2001b.

CHEN, G.H. et al. Preparation of polystyrene-graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization. **Polymer International**, v. 50, p. 980-985, 2001c.

CHEN, Guohua et al. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Carbon**, v. 41, p. 619-621, 2003a.

CHEN, Guohua et al. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 2329-2335, 2003b.

CHEN, Guohua et al. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite. **Polymer**, v. 44, p. 1781-1784, 2003c.

CHEN, Guohua et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**, v. 42, p. 753-759, 2004.

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

DAI, Tingyang; Lu, Yun. Polycrystalline polyaniline with strong infrared absorption. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3417-3422, 2008.

DHAKATE, S.R. et al. Expanded graphite-based electrically conductive composites as bipolar plate for PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 7146-7152, 2008.

DU, X.S.; Xiao, M.; Meng, Y.Z. Synthesis and characterization of polyaniline/graphite conducting nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 1972-1978, April 2004a.

DU, X.S.; Xiao, M.; Meng, Y.Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 40, nº 7, p. 1489-1493, Julho 2004b.

DU, Xusheng et al. New method to prepare graphite nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 20, nº 6, p. 2066-2068, 2008.

FALCAO, E. H. L. *et al.* Microwave exfoliation of a graphite intercalation compound. **Carbon**, v. 45, p. 1367-1369, 2007.

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

GEIM, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007. Disponível em: <<http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n3/pdf/nmat1849.pdf>>. Acesso em: 07 maio 2008.

GOPAKUMAR, T.G.; Pagé, D.J.Y.S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, nº 6, p. 1162-1169, Junho 2004.

GUPTA, Bhavana; Prakash, Rajiv. Synthesis of processible doped polyaniline-polyacrylic acid composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 114, nº 2, p. 874-882, 2009.

HAN, Moon Gyu; Lee, Yong Jin; Byun, Sung Woen; Im, Seung Soon. Physical properties and thermal transition of polyaniline film. *Synthetic Metals*, v. 124, p. 337-343, 2001.

HUANG, Zan et al. International nanotechnology development in 2003: Country, institution, and technology field analysis based on USPTO patent database. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, p. 325-354, 2004.

HUANG, Fan; Vanhaecke, Estelle e Chen, De. In situ polymerization and characterizations of polyaniline on MWCNT powders and aligned MWCNT films. **Catalysis Today**, 2009. No prole.

JANG, Jin Young et al. Graphite oxide/poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by a novel method utilizing macroazoinitiator. **Composites Science and Technology**, v. 69, n°2, p. 186-191, 2009.

JUNIOR, Celso Carlino Maria Fornari. **Adição de plastificante à polianilina sintetizada quimicamente e avaliação dos filmes plastificados como proteção contra a corrosão do aço AISI 1010**. Porto Alegre. 2001. 138p. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

KANG, Suck-choon; Chung, Dae-won. Improvement of frictional properties and abrasive wear resistance of nylon/graphite composite by oil impregnation. **Wear**, v. 254, p. 103-110, 2003.

KATBAB, A. A.; Hrymak, A. N.; Kasmadjian, K. Preparation of interfacially compatibilized PP-EPDM thermoplastic vulcanizate/graphite: Effects of graphite microstructure upon morphology, electrical conductivity, and melt rheology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 3425–3433, 2008.

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

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 3ª ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2003. 527p.

LI, Xiaoxuan; Ju, Ming; Li, Xingwei. Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 97, p. 144-147, 2004.

LI, Yu-Chao; Chen, Guo-Hua. HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared



via masterbatch process. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, nº 6, p. 882-888, Junho 2007.

MENEZES, Willian Gonçalves. **Síntese, Caracterização e Propriedades de Materiais Híbridos formados entre Polianilina e Óxidos de Vanádio obtidos pelo Processo Sol-Gel**. Curitiba. 2007. 120p. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Brasil.

MO, Zunli et al. Synthesis of Graphite Nanosheets/Polyaniline Nanorods Composites with Ultrasonic and Conductivity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, nº 2, p. 573-578, 2009.

NACIONAL DE GRAFITE. Disponível em <[www.grafite.com](http://www.grafite.com)>. Acesso em: 26 novembro 2009.

NETO, Antonio Castro; Guinea, Francisco; Peres, Nuno Miguel. Drawing conclusions from graphene. *Physics World*, p. 1-5, Novembro 2006. Disponível em: <<http://physics.bu.edu/documents/pw1106.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2008.

NOVOSELOV, Kostya. Graphene mind the gap. **Nature Materials**, v. 6, p. 720-721, 2007. Disponível em: <<http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n10/pdf/nmat2006.pdf>>. Acesso em: 07 maio 2008.

PAN, Wei; Yang, Sheng Lin; Li, Guang; Jiang, Jian Ming. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 2127-2133, 2005.

PEDROSO, J. F.; Borghetti, F. **Nanotecnologia – Os riscos da tecnologia do futuro**. Porto Alegre: L&PM, 2005.197p.

PORTER, Alan L.; Youtie, Jan. How interdisciplinary is nanotechnology?. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, p. 1023-1041, 2009.

RAMAZANI, A.S.A.; Tayakolzadeh, F. Preparation of polyethylene/layered silicate nanocomposites using in situ polymerization approach. **Macromolecular Symposia**, v. 274, p. 65-71, 2008.

SAINI, Parveen *et al.* Polyaniline–MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 919–926, 2009a.

SAINI, Parveen *et al.* Electromagnetic 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, 2009b.

SALERNO, Mario; Landoni, Paolo; Verganti, Roberto. Designing foresight studies for Nanoscience and Nanotechnology (NST) future developments. **Technological Forecasting & Social Change**, v. 75, p. 1202-1223, 2008.

SANTUCCI, Jô. Nanotecnologia: a revolução invisível. **Revista Mensal do Conselho Regional de Engenharia, Arquitetura e Agronomia do Rio Grande do Sul**, v. 48, p. 13-16, Agosto 2008.

SHIMANO, James Y; MacDiarmid, Alan G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity?. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 251-262, 2001.

SHREEPATHI, Subrahmanya e Holze, Rudolf. Investigations of chemically synthesized poly(aniline-co-o-toluidine)s doped with dodecylbenzenesulfonic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 700-708, 2009.

SINHA, Surajit; Bhadra, Sambhu; Khastgir, Dipak. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n° 5, p. 3135-3140, 2009.

SOMANI, P.; Mandale, A. B.; Radhakrishnan, S. Study and development of

conducting polymer-based electrochromic display devices. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2859-2871, 2000.

STAGGERS, Nancy. Nanotechnology: The coming revolution and its implications for consumers, clinicians, and informatics. **Nursing Outlook**, v. 56, n° 5, p. 268-274, 2008.

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

STEURER, Peter et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, p. 316-327, 2009.

TANG, Qunwei *et al.* Polyaniline/polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p. 215–219, 2008.

TANG, Zhaobin; Liu, Peng; Guo, Jinshan e Su, Zhixing. Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by in situ chemical oxidative grafting polymerization. **Polymer International**, v. 58, p. 552-556, 2009.

WANG, Ki Hyun et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, Julho 2001.

WANG, Y.G.; Li, H.Q.; Xia, Y.Y. Communication ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance. **Advanced Materials**, v. 18, p. 2619-2623, 2006.

WEI, Yen et al. Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 94, n° 19, p. 7716-7721, 1990.

WEI, Tong et al. A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation. **Carbon**, v. 47, n°1, p. 337-339, 2009.

WU, Zhong-Shuai et al. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v. 47, n°2, p. 493-499, 2009.

XIAO, Min et al. Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites. **Polymer**, v. 43, n°8, p. 2245-2248, Abril 2002.

XU, Jun; Yao, Pei; Wang, Yanxia; He, Fei; Wu, Yao. Synthesis and characterization of HCl doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes core-shell nanocomposite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, pp. 517-527, 2009.

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

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

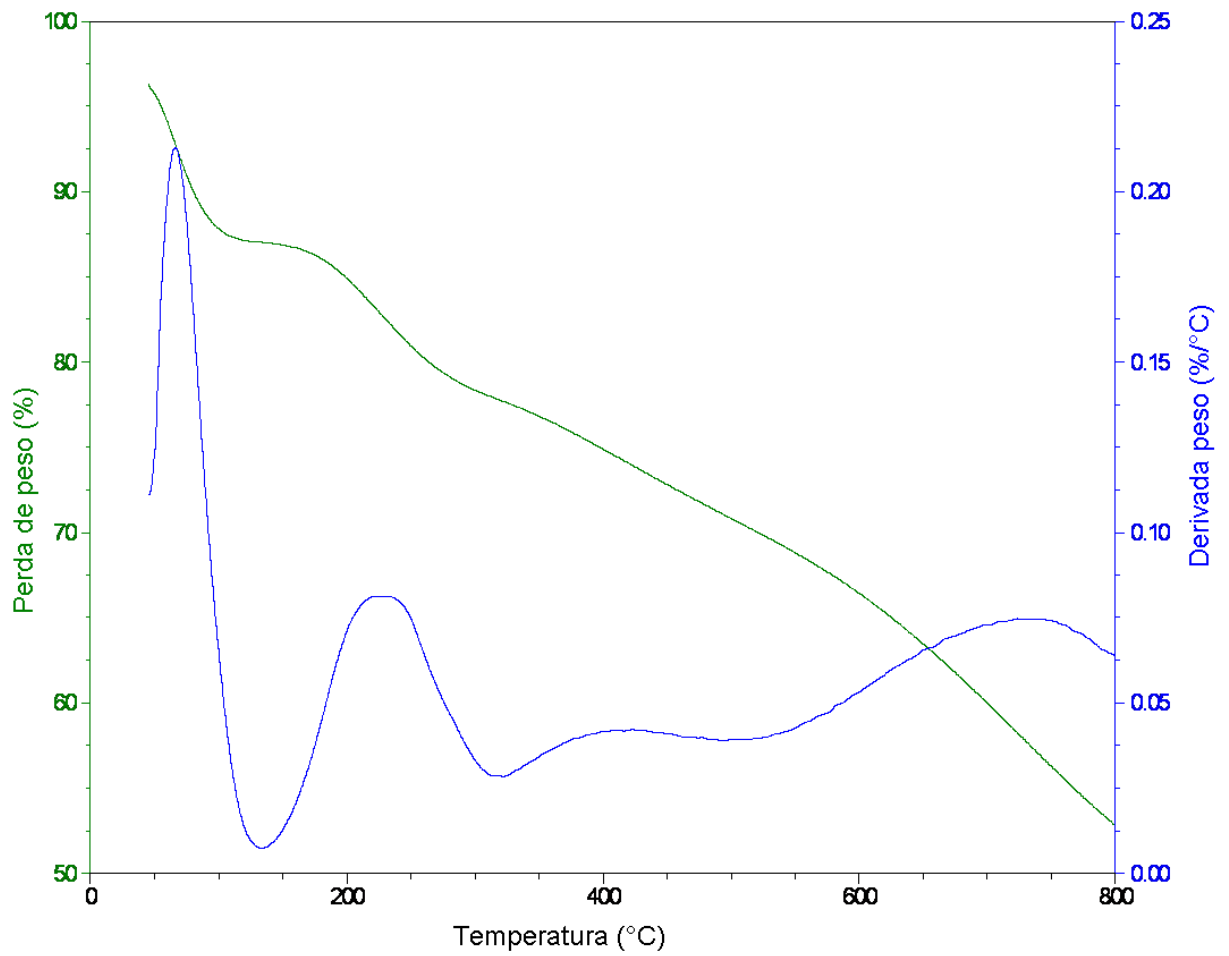
ZHANG, Long; Wang, Tingmei; Liu, Peng. Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2091-2097, 2008.

ZHENG, Genhua et al. Characterizations of expanded graphite/polymer composites prepared by in situ polymerization. **Carbon**, v. 42, p. 2839-2847, 2004.

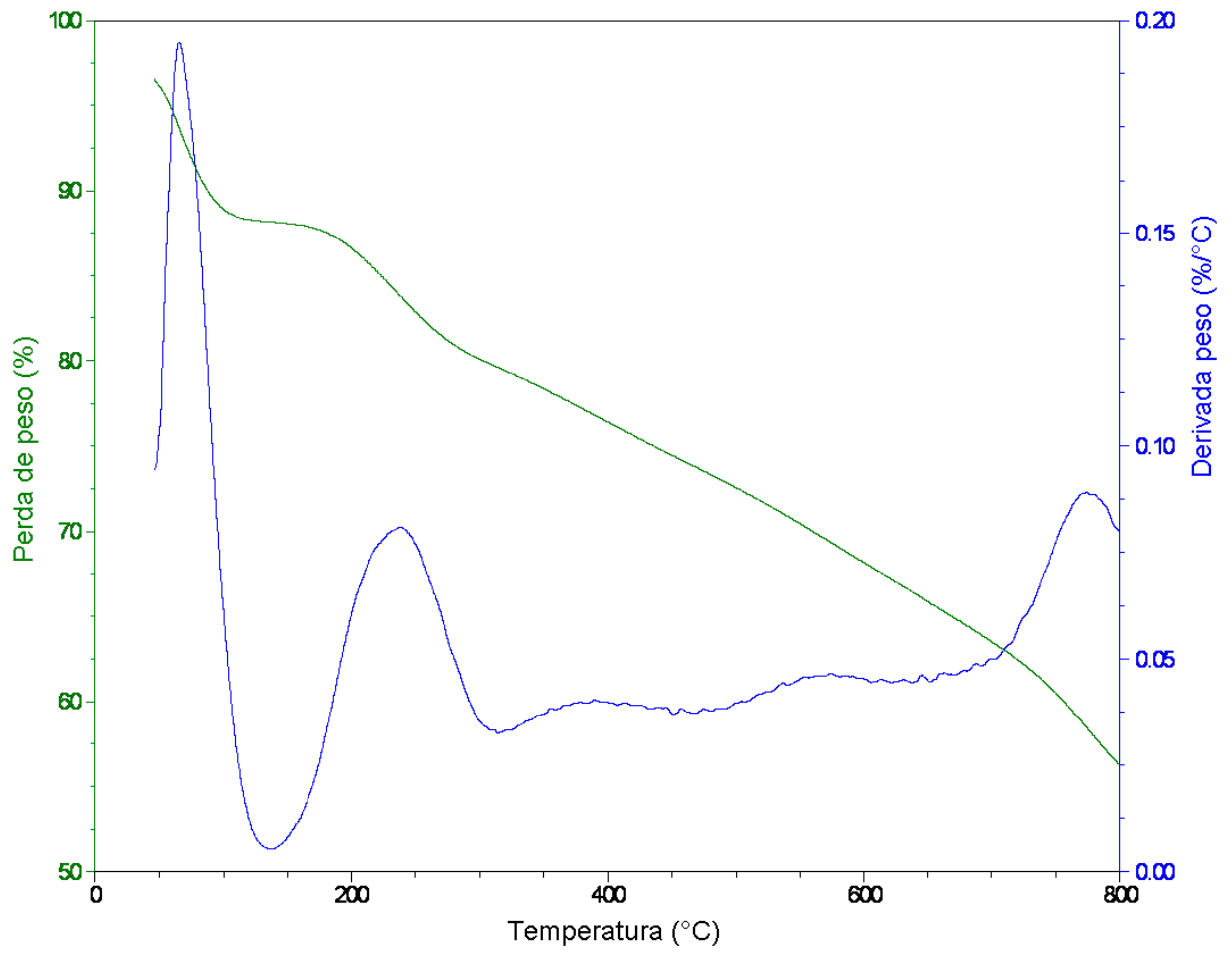
ZHU, Ningning; Chang, Zhu; He, Pingang; Fang, Yuzhi. Electrochemically fabricated polyaniline nanowire-modified electrode for voltammetric detection of DNA hybridization. **Electrochimica Acta**, v. 51, n°18, p. 3758-3762, 2006.

ZONGRONG, Ying et al. Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite. **Materials Research Bulletin**, vol. 43, p. 2677-2686, 2008.

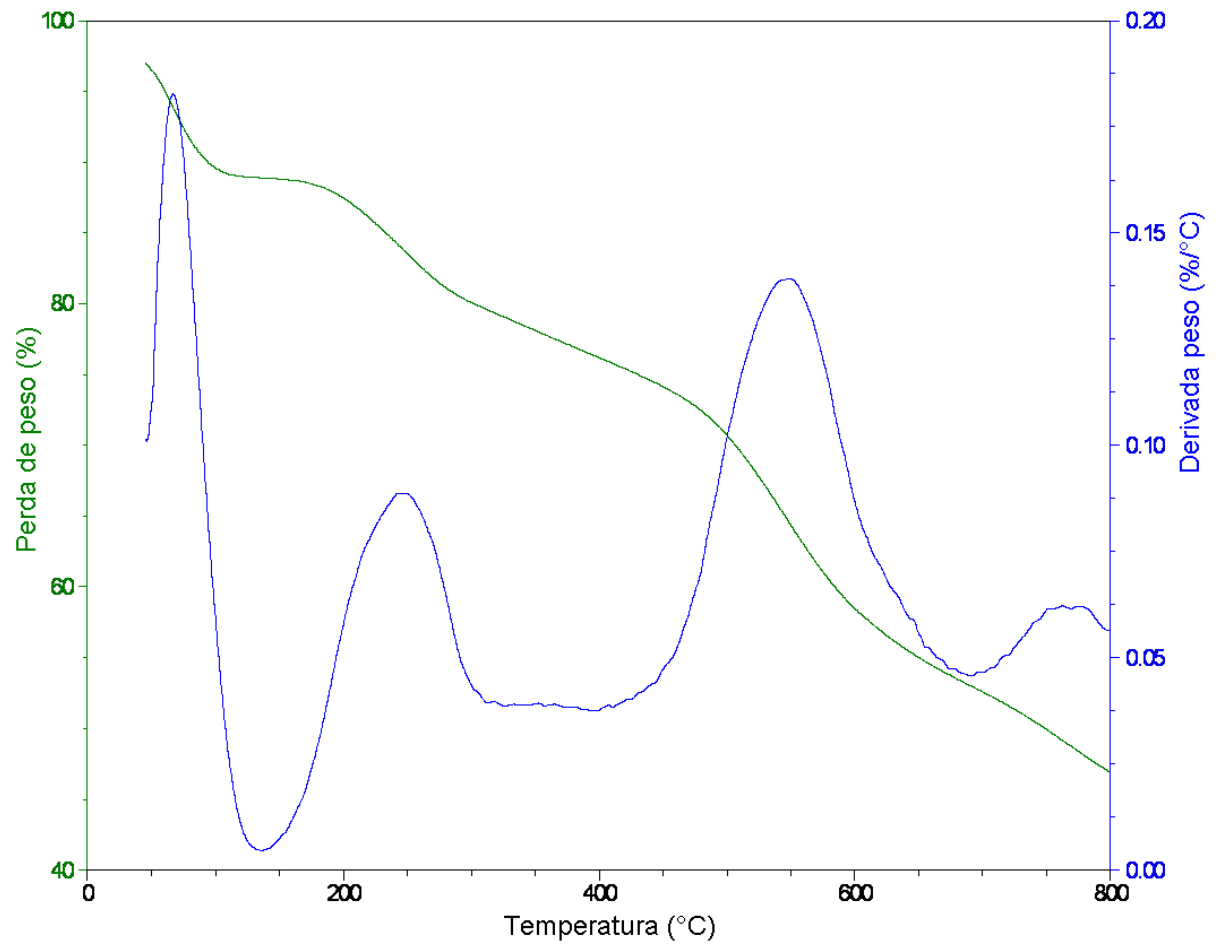
## ANEXOS



Curva de TGA e derivada da PANI pura.



Curva de TGA e derivada da PANI/1%NG.



Curva de TGA e derivada da PANI/2%NG.