



PUCRS

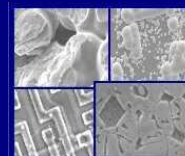
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO
SUL

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

Síntese de nanocompósitos de nanofibras de polianilina e polietileno por meio da polimerização “IN SITU”

FELIPO DE OLIVEIRA

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA E QUÍMICA INDUSTRIAL

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

Porto Alegre

Agosto, 2011



PUCRS

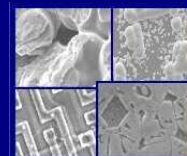
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO
SUL

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

Síntese de nanocompósitos de nanofibras de polianilina e polietileno por meio da polimerização “IN SITU”

FELIPO DE OLIVEIRA

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

Agosto, 2011

**SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA E
POLIETILENO POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO “IN SITU”**

CANDIDATO: FELIPO DE OLIVEIRA

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

Prof. Dra. Nara Regina de Souza Basso

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Roberto Hübler

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Cassel

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dra. Sonia Marli Bohrz Nachtigall

Instituto de Química – Departamento de Química Orgânica
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

“Cada um tem sua própria
posição e papel a desempenhar.
Os senhores têm a sua própria missão
que somente os senhores
podem concretizar”.

(Daisaku Ikeda)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em especial aos meus pais, Mário e Vania, que sempre me apoiaram em todos os momentos de minha vida e sempre me incentivaram a estudar e nunca desistir dos objetivos que a vida pode nos conceder.

À Prof^a. Nara Regina de Souza Basso pela amizade e empenho em todas as etapas e pela orientação deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais pela paciência e incentivo aos estudos.

Agradeço aos meus familiares e amigos da Unipacs que influenciaram positivamente na realização deste trabalho.

Ao grande amigo Luciano Bessauer pela amizade, pela descontração e força de vontade no desenvolvimento do trabalho. Em especial, a Letícia pela ajuda, amizade e dedicação durante o trabalho.

A Prof^a. Mara Lise Zanini pela amizade e dedicação na execução do trabalho.

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

Ao Prof. Dr. Cássio Stein Moura pela amizade, paciência e disposição para montar o equipamento para medidas de condutividade elétrica.

A Prof^a Griselda Galland pela ajuda durante as polimerizações e pelas sugestões na execução desse trabalho. A Fabiana Fim, pelas valiosas contribuições durante o trabalho.

Ao pessoal da UFRGS do Laboratório Ziegler-Natta pelo auxílio e colaboração nas polimerizações.

Ao CEMM pelas análises de MEV, a Prof^a Berenice Dedavid e aos operadores do Microscópio, Miriam, Maurício, Natalia e Eduardo.

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

Aos amigos e amigas do almoxarifado da Química, Luciane, Beto, Fernando, Paulo, Marcos e Agda.

As amigas e colegas Ana Paula Graebin, Giovanna, Gabriela e Morgana.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos professores membros da banca examinadora deste trabalho por sua contribuição e enriquecimento do mesmo.

E um agradecimento muito especial às pessoas que foram, são e sempre serão os principais responsáveis por chegar aonde cheguei: meus pais, Mario e Vania. Agradeço a todos vocês pelo 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, obrigado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	14
RESUMO.....	16
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Nanocompósitos	21
3.2. Polímeros Condutores.....	24
3.3. Polianilina	27
3.3.1 Reação de Polimerização da Anilina.....	30
3.3.2 Mecanismo de Polimerização da Anilina.....	31
3.3.3 Condutividade Elétrica da Polianilina.....	35
3.3.4 Nanofibras de Polianilina.....	36
3.3.4.1 Método da Polimerização Interfacial.....	37
3.3.4.2 Método da Mistura Rápida.....	38
3.5 Outras formas da polianilina nanoestruturada.....	39
3.5.1 Nanotubos de Polianilina.....	39
3.5.2 Nanoesferas e Microesferas de Polianilina.....	41
3.6 Polietileno.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. Procedimentos Experimentais.....	49
4.1.1. Preparação das Nanofibras de Polianilina pelo método da polimerização interfacial.....	49
4.1.2. Preparação dos Nanocompósitos de PE/Nanofibras de PANI.....	51

4.2. Técnicas de Caracterização.....	57
4.2.1 Espectrometria no Infravermelho (FTIR).....	57
4.2.2. Espectrometria de absorção molecular no UV-VIS.....	57
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	58
4.2.5. Medidas de Condutividade Elétrica das Nanofibras de Polianilina....	59
4.2.6. Medidas por Impedância Elétrica em Nanocompósitos de PE/Nanofibras de Polianilina.....	60
4.2.7. Análise Térmica.....	62
4.2.7.1. Calorimetria Explicatória Diferencial (DSC).....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1. Preparação e caracterização das Nanofibras de Polianilina.....	63
5.1.2. Análise das Nanofibras de Polianilina por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	68
5.1.3. Espectroscopia no Ultravioleta (UV-VIS).....	69
5.1.4 Medidas de Condutividade Elétrica das Nanofibras de Polianilina pelo método das quatro pontas.....	70
5.1.5. Análise por DSC das Nanofibras de Polianilina.....	73
5.2 Preparação dos Nanocompósitos de PE/Nanofibras de PANI	77
5.2.1 Caracterização dos Nanocompósitos PE/Nanofibras de Polianilina.....	77
5.2.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	77
5.2.1.2. Análise dos Nanocompósitos por Calorimetria Diferencial Explicatória (DSC)	79
5.2.1.3. Análise por Impedância Elétrica dos Nanocompósitos de PE/Nanofibras de Polianilina.....	80
6. CONCLUSÕES.....	83
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes estruturas e geometrias das nanocargas	23
Figura 2: Esquema de distribuição/dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição, (b) pobre distribuição e pobre dispersão, (c) distribuição pobre e boa dispersão e (d) boa distribuição e boa dispersão	24
Figura 3: Propriedades Elétricas dos Materiais	25
Figura 4: Estrutura da Polianilina.	27
Figura 5: Diferentes estruturas de oxidação da polianilina	28
Figura 6: Estrutura heterogênea da PANI com regiões cristalinas, ordenadas e regiões amorfas desordenadas	30
Figura 7: Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte interpartículas	30
Figura 8: Reação de polimerização da anilina hidrocloreada na presença do persulfato de amônio como agente oxidante	31
Figura 9: Estrutura de ressonância do cátion radical nitrenium adaptada de.	32
Figura 10: Diferentes acoplamentos existentes na PANI	32
Figura 11: Alguns dos possíveis subprodutos da síntese da polianilina	33
Figura 12: Mecanismo de síntese da polianilina	34
Figura 13: MEV das nanofibras de polianilina preparadas através da polimerização interfacial	38
Figura 14: MEV das nanofibras de polianilina obtidas através do método da mistura rápida.	39
Figura 15: Esquema da reação de oxidação da anilina substituída por grupos halogenados	40
Figura 16: Micrografia obtida para as nanoesferas de polianilina	41

Figura 17: Microesferas de polianilina obtidas através da oxidação da anilina em pH alcalino	42
Figura 18: Reação de polimerização do polietileno.....	43
Figura 19: Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária	44
Figura 20: Fluxograma da família do Polietileno (http://www.cetea.ital.org.br acessado em Maio de 2011).	45
Figura 21: Esquema da estrutura básica dos complexos metalocênicos	46
Figura 22: Catalisador metalocênico Cp_2ZrCl_2	46
Figura 23: Algumas estruturas possíveis para o MAO	47
Figura 24: Fluxograma de obtenção das nanofibras de polianilina.	50
Figura 25: Reator PARR utilizado nas polimerizações.....	51
Figura 26: Esquema simplificado da reação de polimerização “in situ”.....	52
Figura 27: Tratamento das Nanofibras de Polianilina com MAO e Cp_2ZrCl_2	53
Figura 28: Catalisador Cp_2ZrCl_2 sob agitação com tolueno.	56
Figura 29: Equipamento utilizado na preparação das pastilhas. (a) Pastilhador Perkin-Elmer; (b) Pastilhas utilizadas nas análises de condutividade elétrica das nanofibras de polianilina e nas medidas de impedância elétrica dos nanocompósitos.....	57
Figura 30: Ultrassom utilizado na preparação das nanofibras para o UV-vis.....	58
Figura 31: Equipamento utilizado na medição da condutividade elétrica das nanofibras de polianilina. (a) sonda de quatro pontas e (b) multímetro acoplado a um medidor de corrente elétrica.	59
Figura 32: Medida de Impedância Elétrica. (a) Equipamentos multímetros e fonte de tensão; (b) Sonda de quatro pontas.....	61
Figura 33: Imagens de MEV no modo SE: (a,b) Nanofibras de polianilina sintetizadas em CCl_4	63
Figura 34: Imagens de MEV no modo SE: (a,b) Nanofibras de polianilina sintetizadas em Clorofórmio.....	63

Figura 35: Imagens de MEV no modo SE: (a,b) Nanofibras de polianilina sintetizadas com tolueno.....	64
Figura 36: Imagens de MET das nanofibras de polianilina.....	64
Figura 37: Imagens de MEV no modo SE: (a) Nanofibras com 3 horas, (b) 6 horas de polimerização e (c) 18 horas de polimerização.	65
Figura 38: Esquema das diferentes etapas da oxidação da anilina e a formação das nanofibras de polianilina na sua forma condutora	66
Figura 39: Esquema da reação de oxidação da anilina em função da fração molar dos cátions anilinium e o pH do meio reacional	66
Figura 40: Imagens de MEV no modo SE dos Nanotubos de Polianilina: (a) Tolueno e (b) Tetracloreto de carbono.	68
Figura 41: Espectro de FTIR das nanofibras de polianilina na sua forma condutora.	69
Figura 42: Espectro de UV-visível para as nanofibras de polianilina dopadas com HCl.	70
Figura 43: Gráfico Corrente Elétrica (mA) x Tensão Elétrica (mV) para as nanofibras de polianilina.	71
Figura 44: Termograma de DSC obtido para as nanofibras de polianilina.	73
Figura 45: Imagens de MEV no modo SE: (a) Polietileno puro com ampliação de 10000x e (b) nanocompósito com 0,05% de nanofibras de polianilina...	77
Figura 46: Imagens de MEV no modo SE: (a,b) Nanocompósito PEPANI 0,5% e (b) Nanocompósito PEPANI 2%.	78
Figura 47: Imagens de MEV no modo SE: (a) Nanocompósitos PEPANI 5% e (b) Nanocompósitos PEPANI 10% de nanofibras de polianilina.	78
Figura 48: Imagens de MET para o nanocompósito com 2% de nanofibras de polianilina.	79
Figura 49: Medidas de impedância elétrica para os nanocompósito com 0,05%; 0,5% e 1,0% de nanofibras de polianilina.....	81
Figura 50: Medidas de impedância elétrica para os nanocompósito com 2,0%; 5,0% e 10% de nanofibras de polianilina.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estrutura de alguns polímeros condutores	26
Tabela 2: Designação, grau de oxidação e cores das formas da PANI	27
Tabela 3: Condutividade, estabilidade e processabilidade de polímeros dopados..	29
Tabela 4: Propriedades da PANI dopada com diferentes dopantes	36
Tabela 5: Algumas propriedades mecânicas e elétricas do polietileno	44
Tabela 6: Solventes e reagentes utilizados.....	48
Tabela 7: Valores obtidos para a condutividade elétrica da PANI na forma condutora.	72
Tabela 8: Atividade Catalítica dos Nanocompósitos Obtidos.	76
Tabela 9: Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH) e cristalinidade (X_c).	80

LISTA DE SÍMBOLOS

ADPA	p-aminodifenilamina
Al/Zr	Razão molar alumínio/zircônio
APS	Persulfato de Amônio
Cp	Ciclopentadienila
Cp ₂ ZrCl ₂	Diclorobis(ciclopentadienil)Zircônio(IV)
DBSA	Ácido Dodecilbenzenosulfônico
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila
EAA	Ácido acrílico
EEAA	Acrilato de etila
EMAA	Acrilato de metila
Flu	Fluorenila
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
HCSA	Ácido Camfor-sulfônico
HDPE (PEAD)	Polietileno de Alta Densidade
HCl	Ácido Clorídrico
Ind	Indenila
LA	Ácido Láurico
L/d	Razão de Aspecto
LDPE (PEBD)	Polietileno de Baixa Densidade
kV	kilovolts
MAO	Metilaluminoxano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mW	miliwatts
PANI	Polianilina
PANI-EB	Polianilina Base Esmeraldina
PANI-ES	Polianilina Sal Esmeraldino
PE	Polietileno
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
PEMD	Polietileno de média densidade

PEPANI	Nanocompósito Polietileno/Nanofibras de Polianilina
PEUAMM	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar
PIC	Polímero Intrinsecamente Condutor
S/cm	Siemens por centímetro
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
UV-VIS	Ultra-violeta
X _c	Grau de cristalinidade
Ω	Ohm

RESUMO

OLIVEIRA, Felipo. **Síntese de Nanocompósitos de Nanofibras de Polianilina e Polietileno por meio da polimerização “in situ”**. Porto Alegre. 2011. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O presente trabalho se relaciona com a síntese de nanofibras de polianilina, um polímero condutor com elevada condutividade elétrica. Foram produzidos nanocompósitos com as nanofibras de polianilina como carga condutora e o polietileno como matriz polimérica. As nanofibras de polianilina com diâmetros de fibra entre 50 e 100nm foram obtidas por meio da polimerização interfacial da anilina, e foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia no Ultravioleta (UV-VIS), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A síntese dos nanocompósitos poliméricos foi realizada por meio da polimerização *in situ*, utilizando o catalisador metalocênico diclorobis(ciclopentadienil)zircônio IV (Cp_2ZrCl_2) e MAO (metilaluminoxano) como co-catalisador com diferentes quantidades de carga. Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por MEV, MET, DSC e espectroscopia de impedância elétrica. As micrografias de MEV e MET mostraram que a adição das nanofibras de polianilina modificaram a morfologia do polietileno puro resultando em nanocompósitos com uma boa dispersão das nanofibras na matriz polimérica. Os resultados das propriedades térmicas mostraram que a adição das nanofibras não modificou significativamente a temperatura de fusão e diminuiu a cristalinidade do polímero. As nanofibras de polianilina apresentaram elevada condutividade elétrica, $4,33 S/cm^{-1}$, e diminuíram a impedância elétrica dos nanocompósitos sintetizados.

Palavras-Chaves: nanofibras de polianilina – polianilina – nanocompósitos – polietileno – polimerização “in situ”.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Felipo. Synthesis of Nanocomposites of polyaniline nanofibers and polyethylene by in situ polymerization. Porto Alegre. 2011. Master Thesis. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work is related to the synthesis of polyaniline nanofibers, a conducting polymer with high electrical conductivity. Nanocomposites with polyaniline nanofibers as filler and polyethylene as the polymer matrix were prepared. The polyaniline nanofibers with average diameters of 80 nm were obtained by interfacial polymerization approach and the nanofibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and scanning electron transmission (TEM), UV-VIS Spectroscopy, Infrared Spectroscopy (FTIR) and Diferencial Calorimetric Exploratory (DSC). Nanocomposites were prepared by in situ polymerization of ethylene using Cp_2ZrCl_2 [bis(cyclopentadienyl)zirconium (IV)dichloride]] and methyaluminoxane (MAO) as catalytic system. The nanocomposites were characterized by SEM, TEM, DSC and electrical impedance spectroscopy. SEM micrographs showed that nanofibers addition changes the polyethylene morphology and TEM micrographs showed a good dispersion of nanofibers in polymer matrix. The thermal properties results indicated that nanofibers did not change significantly the melting temperature of the nanocomposites and it decreased the polymer cristallinity. The polyaniline nanofibers showed high electrical conductivity, 4,33 S/cm, and the electrical impedance of the nanocomposites decreased when the polyaniline nanofibers were added to polymer.

Keywords: polyaniline nanofibers, polyaniline, nanocomposites, polyethylene, *in situ* polymerization.

1. INTRODUÇÃO

O estudo envolvendo a aplicação de polímeros tem crescido constantemente nos últimos anos, substituindo outros materiais importantes como as cerâmicas, metais e os concretos. As novas aplicações requerem novas propriedades, o que esses materiais na forma pura não possuem. Com a finalidade de melhorar essas propriedades, é possível a incorporação de diversos tipos de cargas, como as nanofibras de polianilina, os nanotubos de carbono e as argilas, neste caso, o material resultante é denominado compósito polimérico.

Os nanocompósitos poliméricos têm recebido destaque na comunidade acadêmica e na área industrial, devido o desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferenciadas e baixo custo. Esses materiais por possuírem um de seus componentes na escala nanométrica, conferem ao material um melhor desempenho e características em relação aos compósitos convencionais. A nanotecnologia agrega valor ao produto e têm atraído interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo, devido ao enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e também no impacto em que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico.

Neste trabalho, foram utilizadas nanofibras de polianilina (PANI), que é um material condutor de fácil síntese, baixo custo, portanto tem sido utilizado como carga condutora para a produção de nanocompósitos poliméricos. O interesse na escolha do polietileno (PE) como matriz polimérica está associada às melhores propriedades desse polímero (processabilidade, fácil processamento e baixo custo), que aliada ao uso da nanotecnologia, pode alcançar propriedades de alto desempenho e também por ser um dos polímeros mais utilizados mundialmente.

O presente trabalho apresenta os resultados referentes a polimerização das nanofibras de polianilina pelo método da polimerização interfacial e a síntese de

nanocompósitos de polietileno/nanofibras de polianilina por meio da polimerização “in situ” utilizando sistemas catalíticos baseados em complexos metalocênicos.

2. OBJETIVOS

No presente trabalho, foram sintetizados nanocompósitos de polietileno contendo polianilina nanoestruturada como carga condutora.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanofibras de polianilina por meio do método da polimerização interfacial;
- Caracterizar a morfologia, a estrutura, as propriedades térmicas e elétricas das nanofibras de polianilina sintetizadas;
- Preparar e caracterizar nanocompósitos de polietileno/nanofibras de polianilina por meio da polimerização “in situ” usando complexo metalocênico como sistema catalítico;
- Correlacionar as propriedades elétricas dos nanocompósitos com a quantidade de nanofibra adicionada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanocompósitos

Os termos nanociência e nanotecnologia referem-se, respectivamente ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menores que, ou da ordem de, algumas dezenas de nanômetros. Recentemente a utilização de nano materiais, materiais com dimensões nanométricas inferiores a 100nm, atraiu uma enorme atenção para estudos em diferentes áreas, contribuindo para o desenvolvimento tecnológico e a inovação (RATNER, M. e RATNER, D., 2003).

Em termos tecnológicos, o desenvolvimento de novos materiais na escala nanométrica está associado à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, o que aumentaria a compactação e a capacidade para processar as informações. Um outro aspecto relevante na alteração das propriedades dos nano objetos está relacionada com os efeitos de superfície, devido ao aumento da razão entre o número de átomos que estão em sua superfície relativamente aqueles dispersos por seu volume.

Materiais nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como sendo sistemas formados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si. Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase de reforço com pelo menos uma das dimensões na escala nanométrica (FEDULLO et al, 2007 e CALLISTER, W.D., 1994).

A polianilina é um polímero condutor que pode ser utilizado como carga na preparação de nanocompósitos poliméricos por apresentar boas propriedades e um custo relativamente baixo. Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas que

possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

Neste estudo, o nanocompósito apresenta dois componentes importantes, o primeiro deles é a matriz polimérica de polietileno que deve facilitar a dispersão das nanofibras de polianilina (nanocarga) e resistir as deformações quando submetidas a ensaios de tração distribuindo de forma homogênea as tensões para as nanofibras de polianilina. O outro componente é a nanocarga que deve limitar as deformações sofridas pela matriz aumentando a resistência mecânica do nanocompósito.

ANNALA (2006) afirma que quando se adiciona quantidades diferentes de polianilina a uma matriz de polietileno, a PANI irá influenciar de forma negativa na resistência mecânica do nanocompósito formado. Essa diminuição na resistência mecânica está relacionada com a diferença de polaridade entre as duas fases, sendo a PANI polar e o polietileno apolar, o que prejudica a adesão entre as duas fases, e dessa forma a propriedade mecânica da matriz é afetada negativamente.

Com o objetivo de melhorar essa adesão entre as fases se recomenda a utilização de ácidos dopantes que apresentem uma cadeia carbônica apolar, por exemplo, o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA).

A grande vantagem dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais está na utilização de uma pequena quantidade de reforço para se obter propriedades similares ou superiores aos compósitos convencionais. Esse aumento nas propriedades dos nanocompósitos está associada ao tamanho do nanoreforço, ou seja, quanto menor for o nanoreforço adicionado menores serão as imperfeições estruturais existentes no material (ZHANG et al, 2004 e RHEE et al, 2004).

As nanocargas utilizadas como reforço em nanocompósitos podem apresentar diferentes tamanhos e formas. As formas devem ter uma, duas ou três dimensões na escala nanométrica conforme a Figura 1. As estruturas fibrosas, por exemplo, os nanotubos de carbono e as nanofibras de polianilina, possuem duas dimensões em nanômetros (espessura e largura) e razão de aspecto (diâmetro da fibra pelo seu comprimento), com diâmetro de fibra menor que 100 nm.

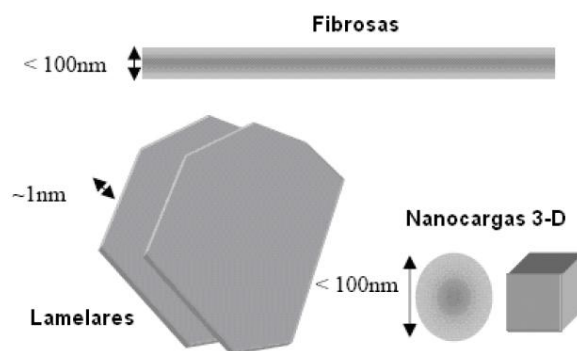


Figura 1: Diferentes estruturas e geometrias das nanocargas (Ferreira, C. I., 2008).

Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos através de três meios de polimerização: em solução, “in situ” e por intercalação do fundido.

Método da Solução: Primeiramente dissolve-se o polímero em um solvente orgânico e a nanocarga (nanofibras de polianilina) é adicionada na solução.

Método da Polimerização “In Situ”: a nanocarga é dispersa em uma solução do monômero e posteriormente a formação do polímero ocorre através da inserção do catalisador, que inicia a polimerização.

Método da Intercalação do Fundido: As nanofibras de polianilina são misturadas ao termoplástico fundido. Dessa mistura se obtém um nanocompósito intercalado ou ainda esfoliado, dependendo exclusivamente da interação entre a matriz do polímero e a nanocarga adicionada e as condições de síntese.

Quando se deseja obter nanocompósitos com excelentes propriedades é necessário que haja uma boa dispersão e uma boa distribuição das nanofibras de polianilina na matriz do polímero. A Figura 2 apresenta esquematicamente as relações entre a dispersão e a distribuição da carga na matriz polimérica (FERREIRA, C. I., 2008).

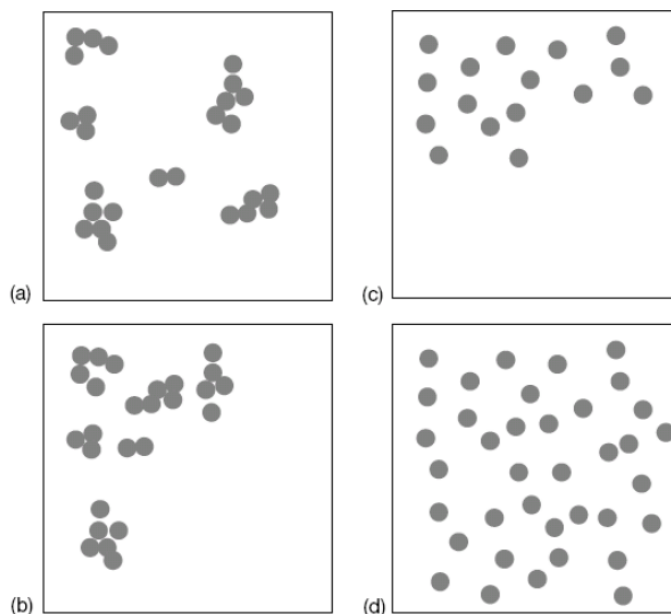


Figura 2: Esquema de distribuição/dispersão. (a) dispersão pobre e boa distribuição, (b) pobre distribuição e pobre dispersão, (c) distribuição pobre e boa dispersão e (d) boa distribuição e boa dispersão (AJAYAN et al, 2003 e FERREIRA, C. I, 2008).

Devido a polianilina ser insolúvel na maioria dos solventes usuais, não apresentar boas propriedades mecânicas e não pode ser processada quando fundida, uma alternativa é a preparação de nanocompósitos envolvendo a PANI como carga condutora. A utilização de um polímero de fácil processabilidade é a etapa chave para melhorar a processabilidade da PANI, um exemplo, é o polietileno como matriz polimérica, porém é necessário investigar outras metodologias de preparação que permitam garantir uma boa adesão entre as duas fases. Uma boa adesão permite obter um material com excelentes níveis de condutividade elétrica sem que ocorra um prejuízo nas propriedades mecânicas finais.

3.2 Polímeros Condutores

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) são materiais orgânicos que, quando expostos a determinados agentes químicos oxidantes ou redutores, têm sua condutividade aumentada em muitas ordens de grandeza, podendo atingir em alguns casos, valores de condutividade típicos de metais.

Além de serem chamados de polímeros condutores, estes materiais são também conhecidos por “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas,

ópticas e magnéticas semelhantes às dos metais e dos semicondutores (MATTOSSO, 1996 e FORNAZIER FILHO, 2009). A descoberta dos polímeros condutores ocorreu acidentalmente no laboratório de Shirakawa, no Instituto de Tecnologia de Tóquio, na tentativa de sintetizar poliacetileno (um pó preto), um aluno de Shirakawa produziu um filme prateado, bastante parecido com uma folha de alumínio. Repetindo a experiência, foi observado que havia sido utilizada uma quantidade de catalisador (I_2) 1000 vezes maior que a necessária (FORNAZIER FILHO, 2009).

Com isso, foi possível a descoberta de outros polímeros condutores, permitindo que diversos pesquisadores estudassem seu comportamento e propriedades. A Figura 3 apresenta as propriedades elétricas de alguns materiais (FORNAZIER FILHO, 2009 e VETENSKAPSADEMIEN, 2000).

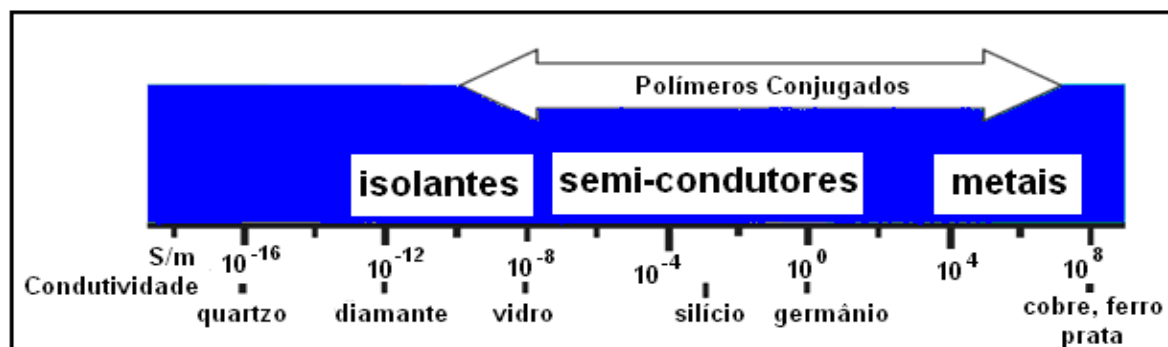
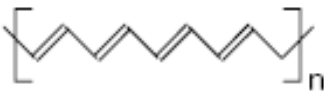
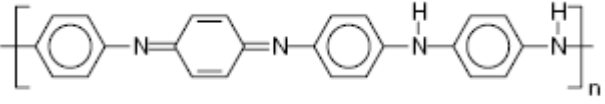
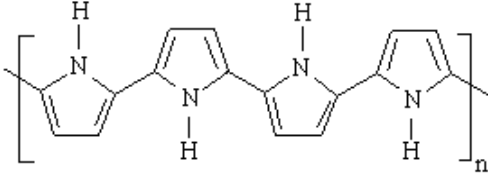
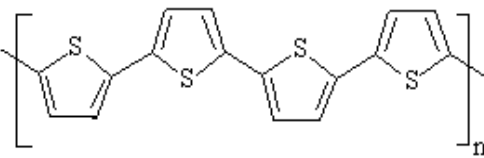
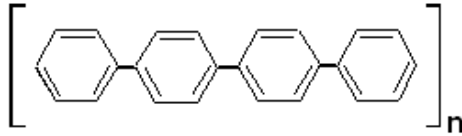
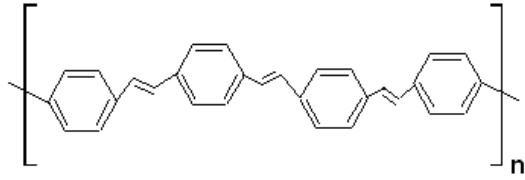


Figura 3: Propriedades Elétricas dos Materiais (VETENSKAPSADEMIEN, K., 2000).

A expressão polímeros conjugados é comumente empregada quando se estuda polímeros condutores devido a existência de ligações do tipo C = C conjugadas. Esta alternância das ligações π e σ é que permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas. A Tabela 1 mostra a estrutura dos principais polímeros condutores.

Tabela 1: Estrutura de alguns polímeros intrinsecamente condutores adaptada de (FORNAZIER FILHO, 2009).

Polímeros Condutores	Estruturas
Poliacetileno	
Polianilina	
Polipirrol	
Politiofeno	
Poli(p-fenileno)	
Poli(p-fenilenvinileno)	

Conforme a Tabela 1, os polímeros condutores apresentam estruturas moleculares com deslocalizações eletrônicas ao longo da cadeia. A polianilina devido a sua alta condutividade elétrica e facilidade de síntese foi o polímero condutor escolhido para a realização dessa pesquisa.

A oxidação ou redução da cadeia polimérica ocorre com adição de agentes aceptores ou doadores de elétrons, transformando o polímero de isolante em condutor ou semicondutor. Estes doadores ou receptores de elétrons são chamados de “dopantes”. Quando se adiciona agentes dopantes, permite a transferência de cargas no polímero originando um fluxo de elétrons.

3.3 Polianilina

A polianilina (PANI) é um dos polímeros mais estudados, esse interesse está relacionado com a sua estabilidade em condições ambientes, a sua fácil polimerização, dopagem e caracterização. A PANI representa uma nova classe de polímeros condutores, a sua protonação ocorre preferencialmente nos nitrogênios imínicos (-N=), isto é, não ocorre alteração do número de elétrons (redox) associados à cadeia do polímero (MATTOSO, 1996).

A estrutura da polianilina, representada na Figura 4, possui unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y), onde y pode variar entre zero e um. A Tabela 2 apresenta algumas destas estruturas. A polianilina, pode ser representada pela fórmula geral:

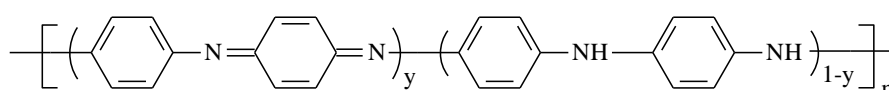


Figura 4: Estrutura da Polianilina.

O valor de y define o grau de oxidação do polímero que pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e 0, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando o valor de y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25; e 0 respectivamente (MATTOSO, 1996).

Tabela 2: Designação, grau de oxidação e cores das formas da PANI adaptada (MATTOSO, 1996).

Designação	Valores de Y	Cor
Leucoesmeraldina	1,00	Amarelo
Esmeraldina	0,50	Verde
Pernigranilina	0,00	Violeta

Uma das formas de oxidação da anilina, é a leucoesmeraldina essa forma é totalmente reduzida, sendo incolor e isolante. A esmeraldina é a forma mais importante da PANI porque ela pode reagir com um ácido forte, por exemplo, o HCl e tornar-se eletricamente condutora. Uma forma oxidada da PANI é a pernigranilina, forma totalmente oxidada, onde o polímero é isolante e apresenta coloração violeta.

A Figura 5 apresenta as diferentes estruturas da polianilina.

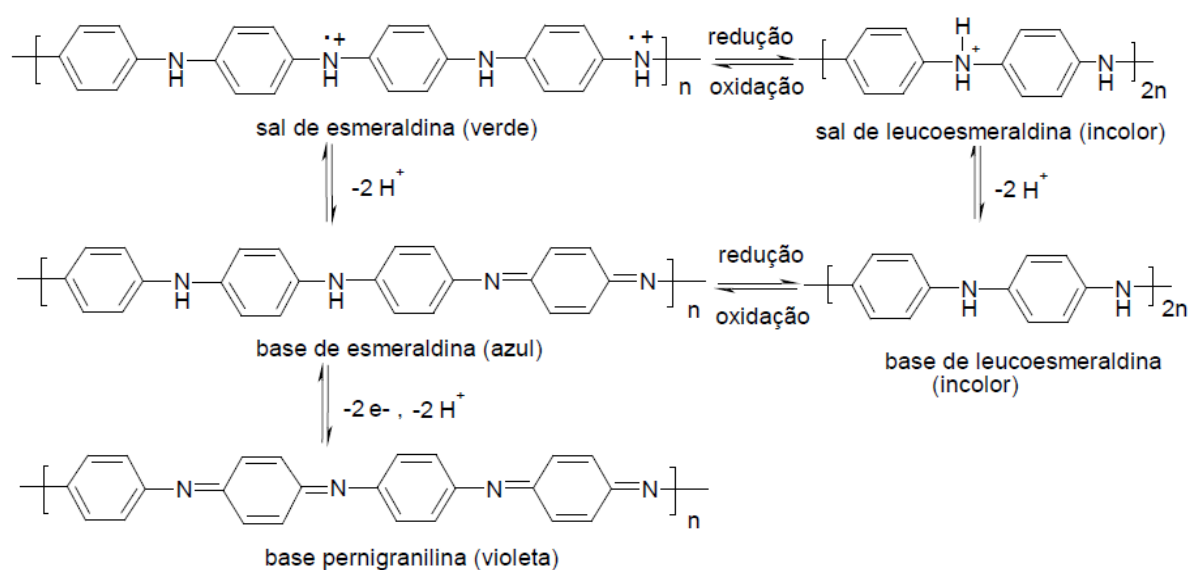


Figura 5: Diferentes estruturas de oxidação da polianilina (KINLEY et al., 1999).

A Tabela 3, apresenta a comparação entre condutividade elétrica, estabilidade e processabilidade de alguns polímeros intrinsecamente condutores. A condutividade elétrica do polifenileno é bastante elevada, mas sua estabilidade ambiental é pobre. Em comparação com o polipirrol, politiofeno e polianilina percebe-se nestes uma inferioridade na condutividade elétrica, porém estes polímeros apresentam uma melhor processabilidade e estabilidade ambiental em comparação com o poliacetileno e o polifenileno. A estabilidade térmica da PANI é superior, em relação a outros polímeros condutores e sua processabilidade, condutividade elétrica também são boas (BHADRA et al, 2009a).

Tabela 3: Condutividade, estabilidade e processabilidade de polímeros dopados (BHADRA et al, 2009a).

Polímero	Condutividade (S/cm)	Estabilidade	Processabilidade
Poliacetileno	10^3 a 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

As propriedades físico-químicas da polianilina são fortemente influenciadas pela escolha do dopante. Esse dopante pode ser orgânico, inorgânico, um poliácido e até metais, por exemplo, ferro, estanho e alumínio (IZUMI et al, 2006).

A polianilina possui morfologia heterogênea semi-cristalina com uma região cristalina (ordenada) dispersa em uma região amorfa (desordenada), Figura 6. Essa morfologia 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 (BHADRA et al, 2009a).

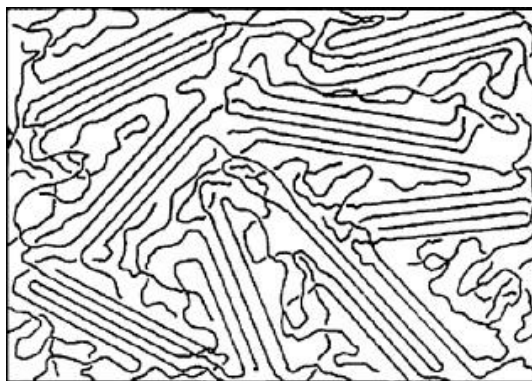


Figura 6: Estrutura heterogênea da PANI com regiões cristalinas, ordenadas e regiões amorfas desordenadas (BHADRA et al, 2009a).

Epstein et al (1987) propôs que o fator determinante no transporte de carga elétrica na PANI dopada é a resistência interpartículas, ou seja, o termo dominante da resistência provém de uma barreira de transferência de elétrons entre os domínios cristalinos.

Assim, pode-se interpretar que no processo de condução da PANI estão envolvidos três processos de condução com relação à mobilidade dos portadores de carga: o transporte intramolecular, intermolecular e o contato entre as partículas, como é mostrado na Figura 7 (EPSTEIN et al, 1987).

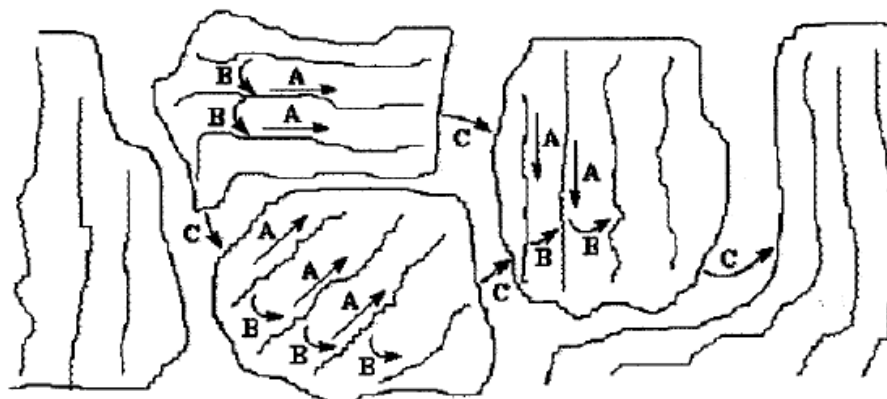


Figura 7: Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte entre os domínios cristalinos (EPSTEIN et al, 1987).

3.3.1 Reação de Polimerização da Anilina

A polimerização da anilina ocorre por meio de uma reação química oxidativa. Na literatura encontra-se descrita uma grande quantidade de agentes oxidantes que

podem ser utilizados na polimerização da anilina entre eles, o persulfato de amônio, dicromato de potássio, peróxido de hidrogênio, entre outros. Entre todos os agentes oxidantes citados anteriormente, o persulfato de amônio é o mais utilizado na síntese química da PANI, devido a sua excelente solubilidade em água, apresenta baixa toxicidade e é possível obter bons rendimentos de PANI.

O produto obtido na reação pode ser afetado pelos seguintes parâmetros: pH do meio reacional, concentração do agente oxidante, tempo de reação e a temperatura. STEJSKAL (2002) apresentou um esquema da polimerização da anilina utilizando-se o persulfato de amônio, em uma solução com HCl e os produtos obtidos na reação foram a polianilina, o ácido sulfúrico e o sulfato de amônio. Esse esquema é apresentado na Figura 8.

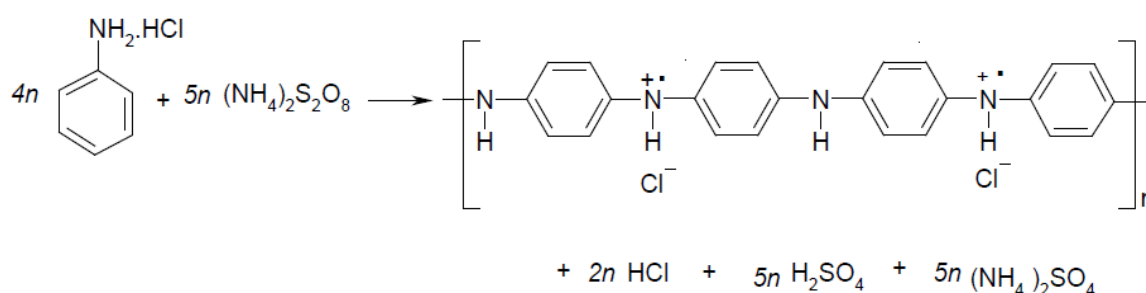


Figura 8: Reação de polimerização da anilina hidrocloreada na presença do persulfato de amônio como agente oxidante (STEJSKAL, 2002).

O método da polimerização oxidativa produz um precipitado na forma de um pó verde escuro, classificado como sal de esmeraldina, sendo que 42% de todos os átomos de nitrogênio da cadeia polimérica encontram-se protonados, caracterizando a forma condutora da polianilina. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio NH_4OH (0,1 M) obtendo-se a forma isolante base esmeraldina que apresenta coloração azul escuro (MALINAUKAS, 2001).

3.3.2 Mecanismo de Polimerização da Anilina

Quando se inicia a reação de oxidação da anilina ocorre a formação de um cátion radical, esse cátion radical se forma pela transferência dos elétrons de valência dos átomos de nitrogênio existentes na molécula da anilina. O cátion

nitrenium é o cátion radical responsável pelo início da oxidação da anilina e esse cátion apresenta três estruturas ressonantes, onde o pH do meio não interfere na reação. As três estruturas ressonantes podem ser visualizadas na Figura 9, e a forma mais reativa é quando o elétron ressonante encontra-se na posição “para” do anel benzênico. Esse comportamento se deve ao efeito indutivo no substituinte e a ausência de um impedimento estérico na estrutura (RATES, 2006).

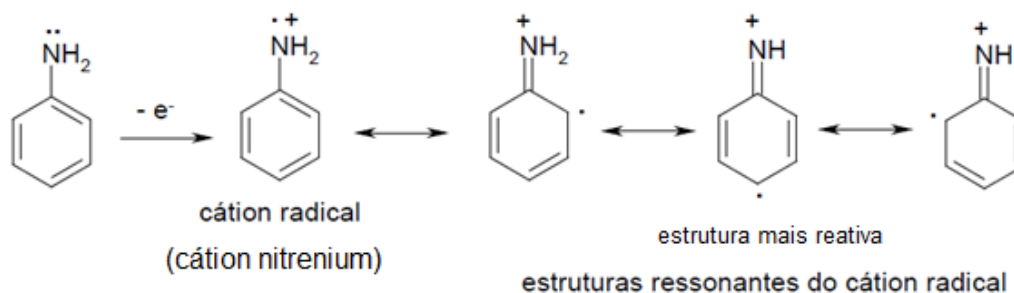


Figura 9: Estrutura de ressonância do cátion radical nitrenium adaptada de (RATES, 2006).

Para que a polimerização da polianilina ocorra na sua forma condutora, é necessário que o pH do meio reacional esteja ácido. Em pH ácido, o acoplamento cabeça-cauda é predominante quando ocorre o processo de polimerização da PANI condutora. Esse acoplamento forma dímeros de p-aminodifenilamina (ADPA). Com a elevação do pH do meio reacional e a proximidade com a faixa neutra, é possível observar indícios da formação de ligações do tipo N-N, indicando a mudança para acoplamento cabeça-cabeça. Esses acoplamentos podem ser visualizados na Figura 10 (RATES, 2006).

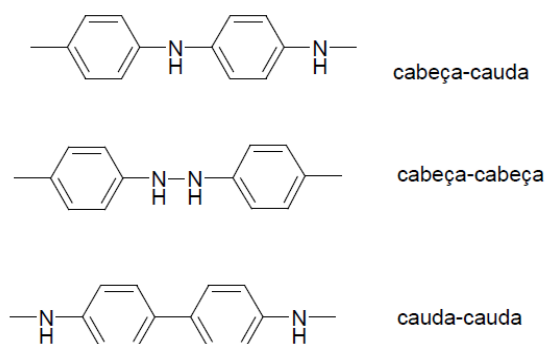


Figura 10: Diferentes acoplamentos existentes na PANI (RATES, 2006).

A polianilina apresenta um grande número de subprodutos de reação, alguns deles se formam em meio básico e outros em meio ácido. A PANI pode apresentar subprodutos como a benzidina, hidrazobenzeno, azobenzeno e outros produtos da hidrólise e degradação oxidativa como a benzoquinona e a hidroquinona. Esses produtos se formam no meio básico e ácido, respectivamente. Na Figura 11, RATES (2006), apresenta um esquema dos possíveis subprodutos da síntese da polianilina.

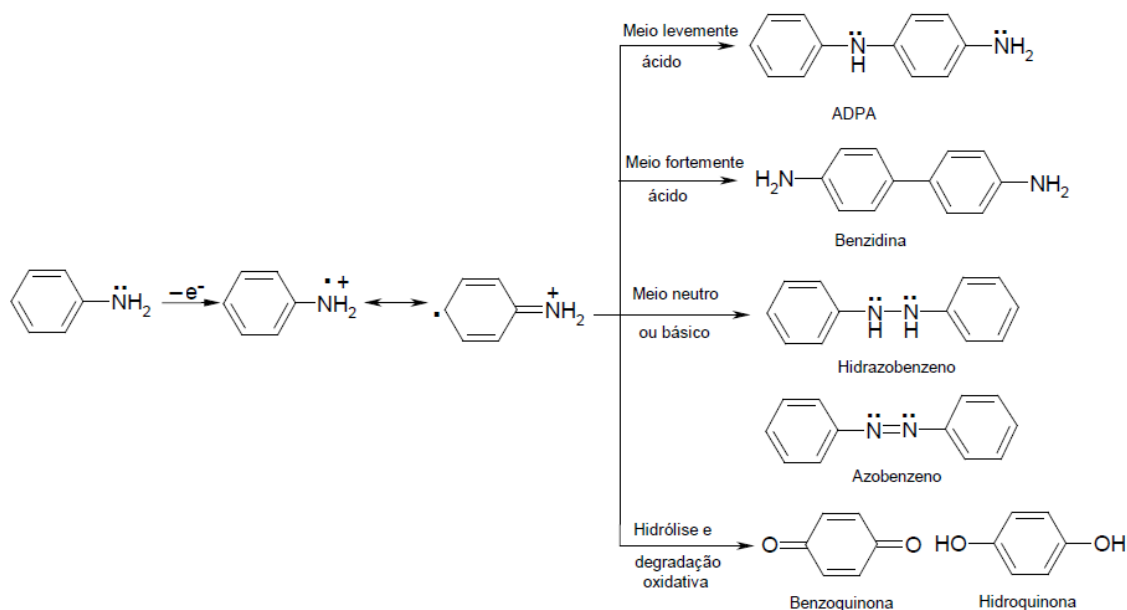


Figura 11: Alguns dos possíveis subprodutos da síntese da polianilina (RATES, 2006).

O mecanismo de polimerização da anilina pode ser visualizado na Figura 12, o dímero formado durante a reação de polimerização se oxida formando novamente o cátion radical (nitrenium) que poderá reagir com outro monômero radical ou ainda com um dímero radical podendo formar um trímero ou ainda um tetrâmero (RATES, 2006).

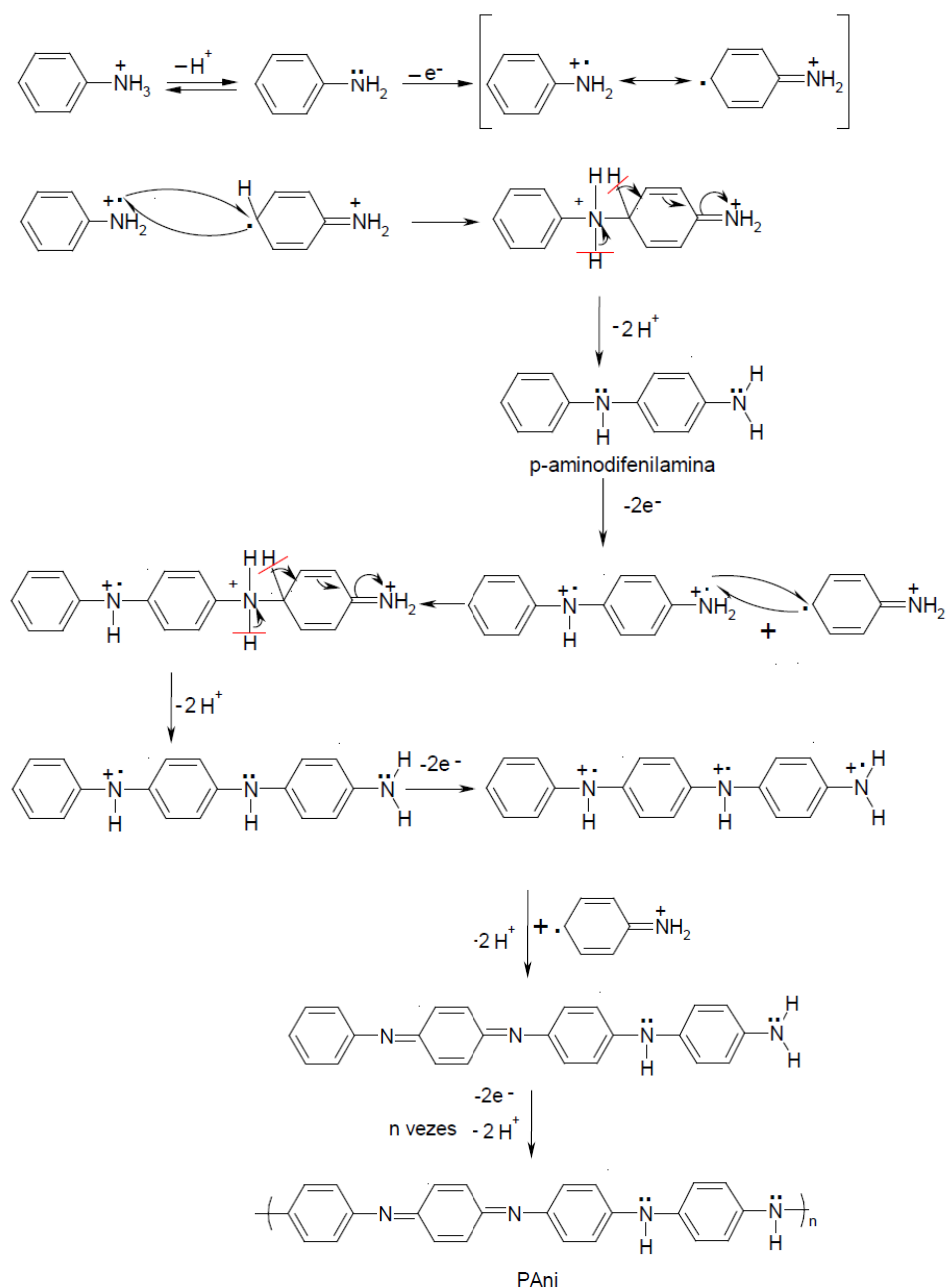


Figura 12: Mecanismo de síntese da polianilina (RATES, 2006).

De acordo com o mecanismo descrito por RATES (2006), o processo de crescimento de cadeia que ocorre durante a polimerização química oxidativa da anilina em pH extremamente ácido ($\text{pH} \sim 0$) favorece a formação de nanofibras de polianilina, porque envolve espécies reativas intermediárias da anilina protonada. A polianilina é hidrofílica e solúvel em água ocorrendo a migração das primeiras nanofibras formadas para a fase aquosa.

3.3.3 Condutividade Elétrica da Polianilina

Na literatura é possível encontrar diferentes valores de condutividade elétrica para a polianilina. Esse valor é dependente do tipo de dopante utilizado, das condições de preparo, do aparelho utilizado na medição, do tipo e do tamanho da molécula dopante, entre outras (BHADRA et al, 2009).

Stejskal e Gilbert (2002) reuniram oito pesquisadores de diferentes instituições de ensino com o objetivo de verificar de forma experimental os diferentes valores de condutividade elétrica encontrados para a polianilina. Durante o processo experimental foram preparadas 60 amostras de polianilina nas diferentes instituições. Os valores obtidos para a polianilina ficaram na faixa entre 2,07 e 6,41 S/cm, sendo a média dos valores obtidos de 4,37 S/cm com um desvio padrão nas medidas de 40%. A media encontrada por Stejskal e Gilbert é comparável com a media obtida por um pesquisador que preparou 35 amostras e obteve o valor de condutividade elétrica de 4,50 S/cm. Com essa comparação é possível concluir que os resultados obtidos variam muito, o que não permite afirmar um valor único de condutividade elétrica.

O valor da condutividade elétrica da polianilina varia com a escolha do dopante. Para a síntese da polianilina condutora existem diversos dopantes entre eles: o ácido clorídrico (HCl), o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) e o ácido láurico (LA). O tamanho da cadeia lateral do dopante pode influenciar na condutividade elétrica sendo possível descrever uma ordem crescente de condutividade em relação ao dopante mais forte: PANI-HCl > PANI – DBSA > PANI – LA. Quando o material apresenta uma estrutura organizada, sem defeitos superficiais, cristalina, irá favorecer o transporte das cargas e, assim espera-se que ocorra um aumento considerável na condutividade elétrica do material (GHENO, 2010).

De acordo com a Tabela 4 algumas das propriedades da polianilina dopada na forma particulada com diferentes dopantes é apresentada entre elas: condutividade elétrica (S/cm) e o grau de cristalinidade (%) (BHADRA et al, 2009b).

Tabela 4: Propriedades da PANI dopada com diferentes dopantes adaptada de (BHADRA et al, 2009b).

Propriedades	PANI-HCl	PANI-DBSA	PANI-LA
Condutividade (S/cm)	$1,6 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$
Cristalinidade (%)	59	39	42

Outros pesquisadores encontraram valores de condutividade elétrica que divergem dos valores obtidos como, por exemplo, $1,6 \times 10^{-3}$ S/cm (BHADRA et al, 2009); 10^{-1} S/cm (GUPTA e PRAKASH, 2009); 2,1 S/cm (SAINI et al, 2009b).

3.3.4 Nanofibras de polianilina

As nanofibras de polianilina têm sido alvo de intensos estudos devido as suas propriedades promissoras para utilização em nanotecnologia. Os métodos tradicionais de síntese das nanofibras de polianilina incluem o uso de modelos sólidos, como as zeólitas, as membranas porosas ou modelos solúveis, como os surfactantes e os polímeros. Enquanto que a PANI convencional apresenta uma estrutura particulada irregular, as nanofibras apresentam uma elevada razão de aspecto, isto é, a razão entre o diâmetro da fibra pelo seu comprimento.

Entre os métodos químicos de polimerização para obtenção das nanofibras de polianilina, acredita-se que o sistema de polimerização consistindo da anilina e do persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em meio aquoso de HCl 1M é o mais amplamente utilizado. Embora se conheça há muito tempo que nanofibras de polianilina podem ser sintetizadas em um sistema de polimerização eletroquímica, alguns estudos relevantes sobre a morfologia da polianilina indicam que apenas materiais granulares sem uma morfologia específica eram obtidos e isso dominava as amostras de polianilina.

Diferentes estratégias foram utilizadas com o objetivo de promover/induzir a formação das nanofibras de polianilina. A polimerização rápida do cátion anilínio ocorre somente em $\text{pH} < 2,5$. Quando o pH está abaixo de 2,5, observa-se uma típica cor azul indicando a formação de um intermediário da pernigranilina

protonada. Como a reação de polimerização da anilina é exotérmica com rápida evolução de calor ocorre o engate rápido das moléculas da anilina e a formação da polianilina. O produto final da oxidação da anilina em água, é uma mistura de compostos oligoméricos e poliméricos. As propriedades da PANI dependem exclusivamente do método de preparação.

Uma maneira de evitar o crescimento de estruturas irregulares controlando o crescimento secundário da polianilina é utilizar métodos como a polimerização interfacial e a mistura rápida. Esses dois métodos parecem ser os mais apropriados para a preparação de grandes quantidades de nanofibras de polianilina por serem mais baratos e resultarem em nanofibras puras e de alta qualidade. A produção de nanofibras puras e de alta qualidade não ocorre quando utilizamos uma concentração elevada de oxidante, porque as nanofibras tornam-se suporte para o crescimento secundário, com a formação de esferas e aglomerados de formatos irregulares com pequenas quantidades de nanofibras (HUANG, J., e KANER, R. B., 2004a). A pureza e a qualidade das nanofibras de polianilina permite que elas possam ser usadas como carga condutiva para a preparação de blendas poliméricas, no entanto, é necessário o desenvolvimento de metodologias apropriadas.

3.3.4.1. Método da Polimerização Interfacial

A polimerização interfacial ocorre em um sistema bifásico formado por um solvente orgânico e uma fase aquosa. A anilina é solubilizada no solvente orgânico e o persulfato de amônio (agente oxidante), é solubilizado numa solução aquosa ácida. Uma grande variedade de solventes orgânicos pode ser utilizada, como por exemplo, tolueno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno, entre outros.

A qualidade e a uniformidade da fibra dependem da concentração do ácido usado na fase aquosa e quanto maior a concentração dos ácidos fortes na fase aquosa maior a produção e melhor a qualidade das nanofibras obtidas. Na polimerização interfacial, o crescimento secundário da PANI pode ser suprimido quando a nanofibra inicialmente formada difunde para a fase aquosa longe da interface solvente orgânico/solução aquosa onde ocorre a reação de polimerização.

Portanto, a interface entre as duas soluções imiscíveis serve apenas para separar as nanofibras inicialmente formadas e impedir o crescimento secundário

(HUANG, J., e KANER, R. B., 2004b). Tem sido relatado que o solvente orgânico não altera o formato e o diâmetro das nanofibras produzidas. Kaner e Huang (2004a), relatam que a polimerização interfacial representa um método efetivo para suprimir o crescimento secundário da PANI, obtendo-se nanofibras puras com excelente razão de aspecto (STEJSKAL, J., e GILBERT, R. G., 2002).

Para a síntese das nanofibras de polianilina, uma série de agentes oxidantes e catalisadores são conhecidos. O mais comum é o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Existem também oxidantes como o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, o sulfato cúprico, ácido áurico, o dicromato de potássio $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ (HUANG, J., e KANER, R. B., 2004a). A Figura 13, ilustra as nanofibras de polianilina preparadas pelo método da polimerização interfacial (YANG, D. J., RAHY, A., 2008).

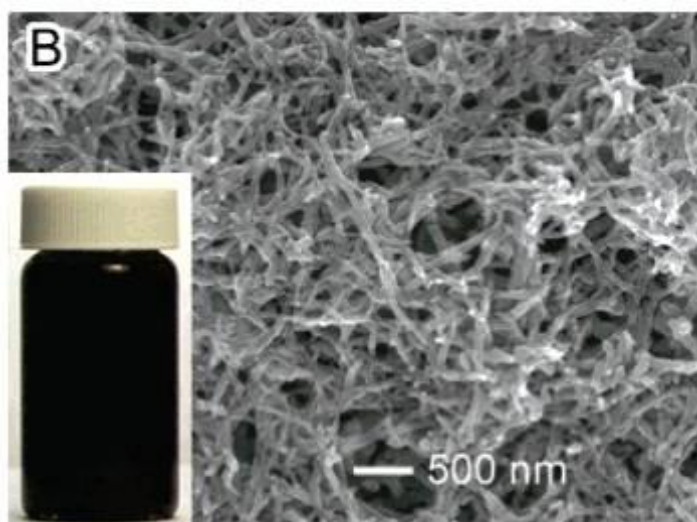


Figura 13: MEV das nanofibras de polianilina preparadas através da polimerização interfacial (YANG, D.J., RAHY, A., 2008).

3.3.4.2. Método da Mistura Rápida

A mistura rápida tem por característica o consumo rápido do monômero e o menor tempo de polimerização. Neste método, não é utilizado solvente orgânico e os reagentes (monômero, oxidante e agente dopante) são rapidamente misturados em solução aquosa. Considera-se que, se todos os reagentes forem consumidos durante a formação inicial das nanofibras, o crescimento secundário será impedido de acontecer e resultará como produto somente as nanofibras de polianilina.

Quando as concentrações dos reagentes são aumentadas, diminui o tempo de indução da reação, no entanto, nenhuma modificação ocorre na morfologia das nanofibras (HUANG, J., e KANER, R. B., 2005). A Figura 14 mostra as nanofibras de polianilina obtida pelo nosso grupo de pesquisa utilizando-se o método da mistura rápida com aquecimento a 100°C e H₂SO₄ como dopante do meio.

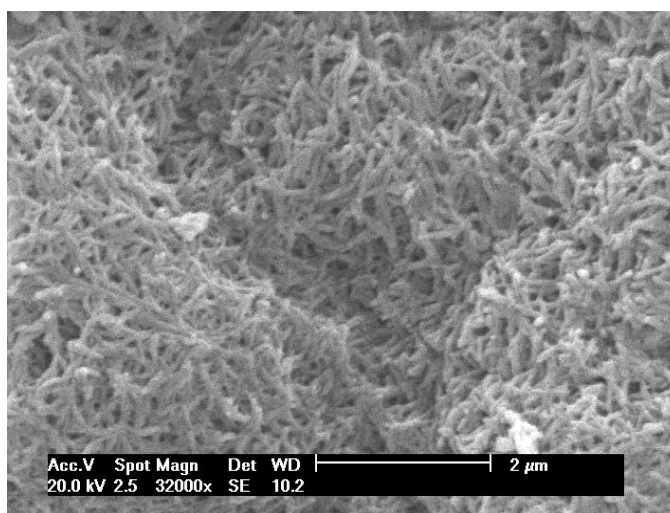


Figura 14: MEV das nanofibras de polianilina obtidas através do método da mistura rápida.

3.5. OUTRAS FORMAS DA POLIANILINA NANOESTRUTURADA

3.5.1 Nanotubos de Polianilina

Uma grande variedade de materiais podem ser utilizados para sintetizar nanotubos de polianilina. A síntese dos nanotubos de polianilina envolve a oxidação da anilina utilizando-se “hard templates” como, por exemplo, a alumina porosa (MARTIN, 1995). Nos últimos anos, muitas rotas alternativas para a produção dos nanotubos de polianilina foram testados com o uso de “soft templates” ou ainda sem o uso dos “templates” (ZHANG, Z., 2006). Os “soft templates” utilizam os dopantes funcionais como, por exemplo, o ácido β -naftalenosulfônico. A morfologia dos nanotubos de polianilina é altamente dependente da razão monômero/dopante, por exemplo, quando a razão é 2:1 observa-se apenas flocos e nanotubos de polianilina com diâmetro de fibra de 650 nm. Quando a razão diminui para 1:2, o diâmetro médio dos nanotubos diminui para aproximadamente 90 nm, enquanto que a razão de 1:4 obtem-se nanofibras sólidas com diâmetros de fibra na ordem de 70-80 nm.

Nanotubos são uma morfologia da polianilina comumente observada quando a anilina é oxidada em pH elevado (TRCHOVA, M. et al, 2006, KILMARTIN, P. A. et al, 2010 e ZHANG, L. J. et al, 2009). Na síntese tradicional da polianilina, a anilina é oxidada em um sistema fortemente ácido o qual promove um acoplamento da anilina do tipo cabeça-cauda. O resultado da polimerização é um polímero com poucos defeitos e com uma elevada condutividade elétrica. No entanto, quando a anilina é oxidada em meio aquoso e com pH fracamente ácido, a anilina inicialmente formada é protonada na posição orto oxidando-se em fenazina, promovendo o crescimento dos nanotubos. À medida que a reação prossegue, o pH da solução diminui lentamente devido à formação de ácido sulfúrico a partir da decomposição do APS.

Kaner et al (2010) relata que polianilinas substituídas por elementos halogenados na posição orto ou para do anel benzênico como, por exemplo, na polibromoanilina ou policloroanilina, com a adição de uma pequena quantidade de aditivos, como a o-fenilenodiamina acarreta na formação dos nanotubos/nanofios de polianilina. A Figura 15 mostra duas morfologias diferentes quando ocorre a substituição no anel benzênico nas posições X e Y por grupos halogenados.

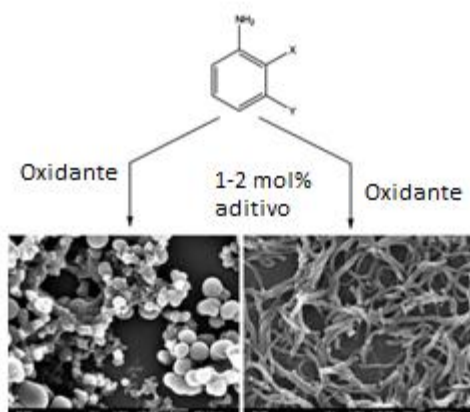


Figura 15: Esquema da reação de oxidação da anilina substituída por grupos halogenados (KANER et al, 2010).

A Figura 15 ilustra a formação de esferas e nanotubos de polianilina. Quando acrescentou-se uma pequena quantidade de aditivo induziu na mudança da morfologia resultante. É possível observar que com a presença de aditivos na posição "orto" induz na formação dos nanotubos. Já com a adição dos aditivos na

posição “para” induziu na formação de nanofibras de polianilina. Esse processo pode, portanto, ser uma maneira fácil de preparar nanofibras ou nanotubos de polianilina, com ou sem a presença dos aditivos.

3.5.2. Nanoesferas de Polianilina e Microesferas de Polianilina

Nanoesferas de polianilina são potencialmente úteis e com uma variedade de aplicações para a área médica. Uma de suas aplicações estão na liberação de medicamentos e encapsulamento ou a proteção de produtos químicos sensíveis ou espécies biológicas. Essas estruturas são normalmente geradas com o uso de “templates”, e são frequentemente observadas quando a anilina é oxidada em polimerizações por emulsão ou quando o pH está entre 3 e 4 (ZHANG, L., 2008).

Essas esferas possuem diâmetros de microns, mas as paredes das esferas são da ordem de dezenas de nanômetros. Nesse processo, a anilina é oxidada na presença de um oxidante (APS) e um ácido dopante, como o ácido naftaleno sulfônico. A síntese é realizada em baixas temperaturas e a morfologia obtida é uma mistura de nanotubos e esferas quando a razão dopante/monômero/oxidante for 1:4:4. Embora o mecanismo da polimerização das nanoesferas não seja totalmente esclarecido, a morfologia do tipo esfera é dependente e altamente sensível à natureza e a distribuição das cargas superficiais que está intimamente relacionada com a estrutura do polímero e a oxidação da anilina. A Figura 16 apresenta uma imagem de MEV obtida para as nanoesferas de polianilina (KANER et al, 2010).

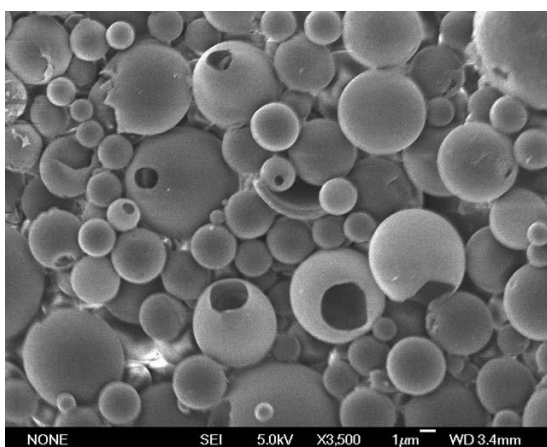


Figura 16: Micrografia obtida para as nanoesferas de polianilina (KANER et al, 2010).

As nanoesferas podem variar em tamanho de 50 nm a 5 μm de diâmetro com uma espessura da casca da ordem de 1-10 nm. A basicidade e a solubilidade dos monômeros tem um efeito no qual as nanoesferas podem ser observadas, esses dois fatores irão determinar a formação das nanoesferas ou dos nanotubos (KANER et al, 2010). As nanoesferas de polianilina podem ser preparadas utilizando-se inúmeras técnicas diferentes como a síntese hidrotérmica ou a partir de polímeros enxertados (LI et al, 2008).

Além da formação espontânea de nanoesferas de polianilina, podemos também obter as microesferas de polianilina, essas possuem tamanhos de micrômetros e muitas vezes têm sido um produto da oxidação da anilina em meio alcalino. Para a produção das microesferas o pH do meio é fundamental, devido a necessidade do pH permanecer na faixa alcalina durante toda a síntese. A queda do pH durante a oxidação pode ser tão grande que a maioria das microesferas se tornam dependentes da formação e protonação do cátion anilínio.

As moléculas de água penetram na partícula facilmente, mas o transporte dos cátions anilínio para fora da partícula é restrito, devido ao caráter policatiônico da superfície da microesfera (ZHANG, Y. S. et al, 2009).

Para o crescimento das microesferas de polianilina os oligômeros da anilina podem servir como “templates”, quando o pH do meio se torna suficientemente ácido. Quando isso ocorre é possível observar a formação de morfologias diferentes com a presença de nanofibras de polianilina e microesferas de polianilina, como também a formação dos nanotubos de polianilina em função do pH do meio reacional (WEI, Z. X. et al, 2002). A Figura 17 mostra as microesferas de polianilina obtidas em pH alcalino.

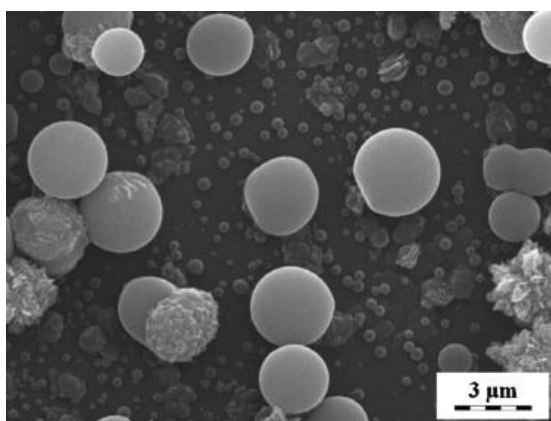


Figura 17: Microesferas de polianilina obtidas através da oxidação da anilina em pH alcalino (KANER et al, 2010).

3.6. Polietileno

O polietileno (PE) é quimicamente o polímero mais simples. Este polímero pode ser produzido por diferentes reações de polimerização e cada qual produz um tipo diferente de polietileno que pode apresentar diferentes propriedades. Os principais tipos de polietileno são polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de média densidade (PEMD). O polietileno está presente nas mais variadas aplicações e peças, como garrafas, brinquedos, potes, tampas, caixa d'água, tanque de combustível, sacolas e embalagens diversas, entre outras aplicações (COWIE, 1991).

O polietileno é um polímero semicristalino onde sua parte cristalina se constitui de moléculas organizadas em estruturas lamelares. A parte amorfa do polietileno é formada por moléculas de interligação as quais formam as pontes interlamelares e a estrutura cresce formando os esferulitos.

Um método convencional de obtenção do polietileno ocorre a partir do monômero etileno/eteno (C_2H_4), a estrutura química do monômero e do polímero é apresentada na Figura 18. A polimerização ocorre através da quebra da dupla ligação em cada molécula de eteno formando ligações simples C – C, obtendo-se macromoléculas de elevado peso molecular.

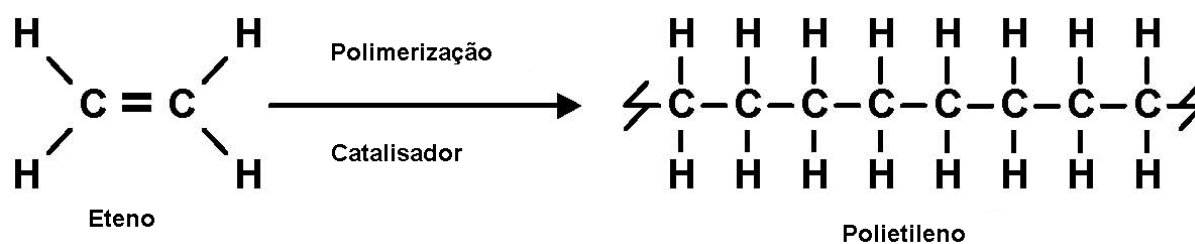


Figura 18: Reação de polimerização do polietileno.

As macromoléculas formadas apresentam ligação intermolecular do tipo Forças de Van der Waals, com uma estrutura cristalina do tipo hexagonal ortorrômbica com parâmetros de rede: $a = 0,741 \text{ nm}$, $b = 0,494 \text{ nm}$ e $c = 0,255 \text{ nm}$ conforme a Figura 19 (CALLISTER, W.D., 1994., BRANDRUP, J. et al, 1989 e MARK, J.E., 1996).

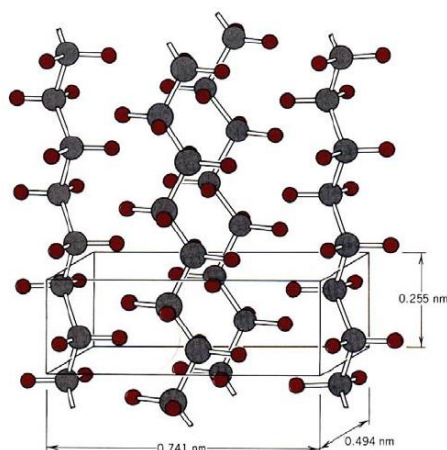


Figura 19: Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária (CALLISTER, W.D., 1994).

O polietileno sintetizado nesse trabalho foi o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), é um polímero com estrutura linear que não apresenta ramificações e elevada cristalinidade. O PEAD possui temperatura de fusão de aproximadamente 132°C e densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³. A Tabela 5 apresenta algumas características mecânicas e elétricas do PEAD.

Tabela 5: Algumas propriedades mecânicas e elétricas do polietileno (COUTINHO et al, 2003).

Propriedades	Altamente linear (sem ramificações)	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm ³	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 – 132
Constante Dielétrica à 1MHz	2,3 – 2,4	2,2 – 2,4
Resistividade superficial, Ω	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Ponto de Escoamento, MPa	28 - 40	25 – 35
Módulo de Tração, MPa	25 - 45	20 – 40
Resistência ao Cisalhamento MPa	20 - 38	20 - 36

Os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, sendo homo ou copolímeros. No caso dos copolímeros, o outro comonômero pode ser um alceno como o propeno, buteno, hexeno ou octeno; ou um composto com um grupo funcional polar como o acetato de vinila (formando o EVA), ácido acrílico (formando o EAA), etil acrilato (EEAA) ou metil acrilato (EMAA), etc. A Figura 20 apresenta um diagrama da família dos polímeros baseados no monômero etileno.

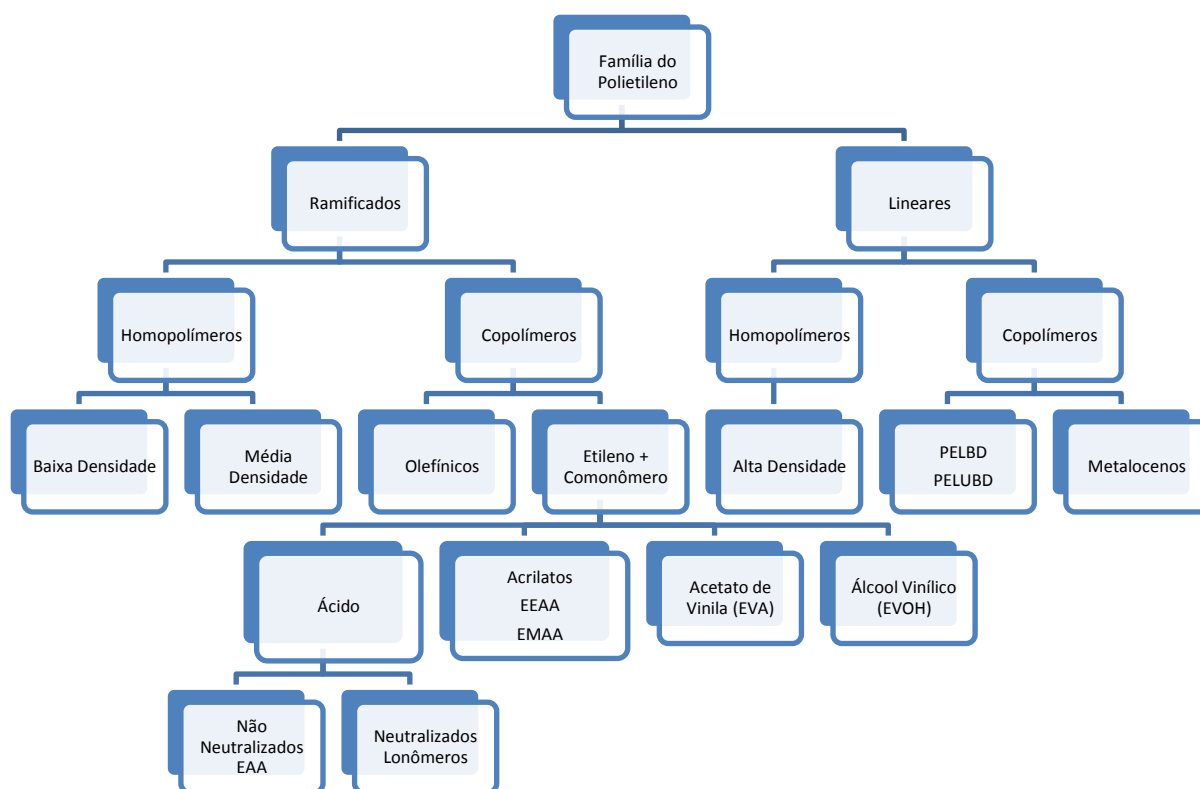


Figura 20: Fluxograma da família do Polietileno (<http://www.cetea.ital.org.br> acessado em Maio de 2011).

O polietileno de cadeia linear é de alta densidade (HDPE) e muito mais resistente que o ramificado, porém, esse o ramificado é mais barato e facilmente produzido. O ramificado é de baixa densidade (LDPE) e o polímero de menor resistência mecânica (<http://www.cetea.ital.org.br> acessado em 09/05/2011).

As propriedades das poliolefinas dependem fortemente das características estruturais da cadeia polimérica, que por sua vez, são influenciadas pelo tipo de catalisador empregado (DOMSKI et al, 1999). Na década de 80, novos catalisadores foram produzidos, entre eles, os metalocênicos que foram desenvolvidos para as

reações de polimerização (DIAS et al, 2002). Os compostos metallocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII da Tabela Periódica, em geral zircônio, titânio ou háfnio, ligados a pelo menos um anel aromático tal como ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações do tipo π , formadas por um elétron do metal de transição e um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel (BRINTZINGER et al, 1995). Na Figura 21, podemos visualizar um esquema da estrutura básica dos complexos metallocênicos.

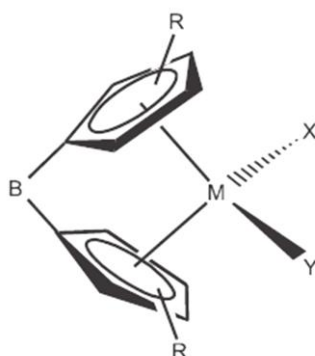


Figura 21: Esquema da estrutura básica dos complexos metallocênicos (KAMISSKY, W., 1998).

Os complexos metallocênicos formados por anéis ciclopentadienila (Cp), exibem elevada atividade catalítica (ALT et al, 2000).

A natureza homogênea dos catalisadores metallocênicos, permite que cada molécula forme apenas um sítio ativo, o que torna previsível sua atividade e as propriedades finais do polímero (SANTOS et al, 2008). A Figura 22, representa a estrutura do catalisador bis(ciclopentadienil)diclorozircônio(IV) empregado nas reações de polimerização do etileno neste trabalho de pesquisa.

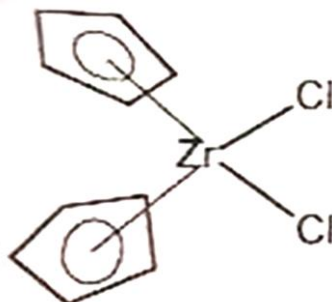


Figura 22: Catalisador metallocênico Cp_2ZrCl_2

Entretanto, para que esses complexos possam atuar como catalisadores é necessário a presença de um cocatalisador. Os cocatalisadores são ácidos de Lewis que possuem a função de ativar os catalisadores durante a reação de polimerização. São baseados nos elementos boro e alumínio, ligados a átomos de cloro. Existem vários tipos de cocatalisadores, entre eles, o alquil-alumínio, compostos de boro e o metilaluminoxano (MAO), sendo este último o mais utilizado devido a sua alta atividade catalítica para os catalisadores metalocênicos (KAWAHARAA et al, 2004).

Neste trabalho de pesquisa o MAO foi utilizado como cocatalisador. A Figura 23 apresenta diferentes estruturas para o MAO, o que provém do caráter dinâmico do equilíbrio entre os oligômeros lineares, cíclicos e ramificados (RAZAVI, A., 2000).

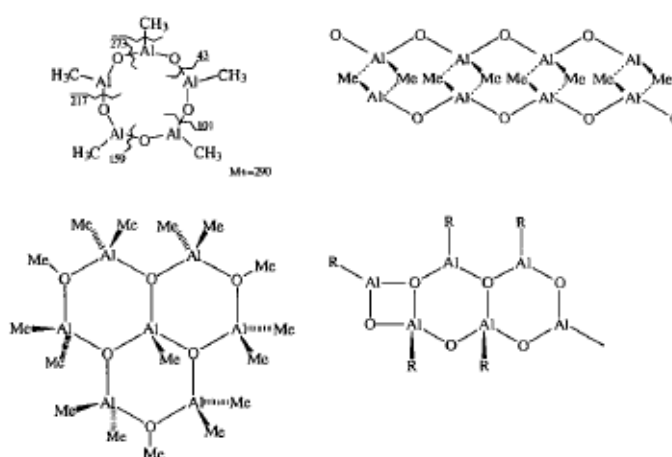


Figura 23: Algumas estruturas possíveis para o MAO (RAZAVI, A., 2000).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre todos os reagentes, procedimentos experimentais e as técnicas empregadas na caracterização das nanofibras de polianilina e dos nanocompósitos PE/Nanofibras de polianilina obtidos.

A Tabela 6 apresenta as informações a respeito dos solventes e reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 6: Solventes e reagentes utilizados.

Produto	Fórmula	Procedência	Grau de Pureza	Método de purificação
Argônio	-	White Martins	Grau Analítico	-
Anilina	$C_6H_5NH_2$	Sigma	P.A	Destilação
Etileno	C_3H_6	White Martins	Grau Polímero	-
Tolueno	C_7H_9	FMAIA	P.A	Destilação sob argônio com sódio metálico e benzofenona
Metilaluminoxano (MAO)	-	Witco	-	-
Benzofenona	$C_{13}H_{10}O$	Aldrich	-	-

Acetona	CH ₃ COCH ₃	Merck	P.A	-
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	P.A	-
Sódio Metálico	Na	Merck	-	-
diclorobis(ciclopentadienil) Zircônio(IV)	Cp ₂ ZrCl ₂	Sigma- Aldrich	-	-
Decalina	C ₁₀ H ₁₈	Sigma	P.A	-

4.1 Procedimentos Experimentais

4.1.1 Preparação das Nanofibras de Polianilina pelo Método da Polimerização Interfacial.

Nesta etapa tem-se por objetivo a síntese das nanofibras de polianilina pelo método da polimerização interfacial, sendo baseada na metodologia proposta por Roch et al (2005).

Para a determinar o solvente mais adequado para a síntese das nanofibras de polianilina foram investigados três solventes orgânicos diferentes: tetracloreto de carbono, clorofórmio e tolueno. O mesmo procedimento experimental descrito a seguir foi utilizado para os diferentes solventes orgânicos analisados.

Após a destilação da anilina foram preparadas duas soluções, denominadas de solução orgânica e solução aquosa. Para a preparação da solução orgânica, 5,48 mmol (0,5 mL) de anilina foram dissolvidas em 50 mL de tolueno P.A. A solução aquosa foi preparada dissolvendo-se 1,26 mmol (0,30 gramas) de persulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈ com 98% de pureza e 41 mL de HCl 1M em 50 mL de água deionizada. A razão molar entre o monômero anilina e o agente oxidante foi fixada e mantida em 4:1.

A solução orgânica foi adicionada com o auxílio de uma pipeta de 10 mL à solução aquosa durante aproximadamente 10 minutos. Após 3 minutos de adição, ocorre a precipitação das primeiras nanofibras na fase aquosa. Entre os dois líquidos

imiscíveis ocorre a formação de uma interface azul-esverdeada indicando a mudança no estado de oxidação da PANI para a sua forma condutora.

A solução resultante foi deixada em repouso por 18 horas. Após às 18 horas de polimerização a fase orgânica foi removida e a fase aquosa foi centrifugada em centrífuga (TDL-802B) em 3 ciclos de 10 minutos a uma velocidade de 3000 rpm. A centrifugação foi utilizada com o objetivo de separar as nanofibras formadas.

As nanofibras foram filtradas em funil de Büchner com papel filtro qualitativo (Whatman) com 9,0 cm de diâmetro e lavadas com acetona pura para remover as impurezas contidas na amostra. O produto final foi seco em dessecador por 48 horas. A Figura 24 apresenta um fluxograma do processo de obtenção das nanofibras de polianilina.

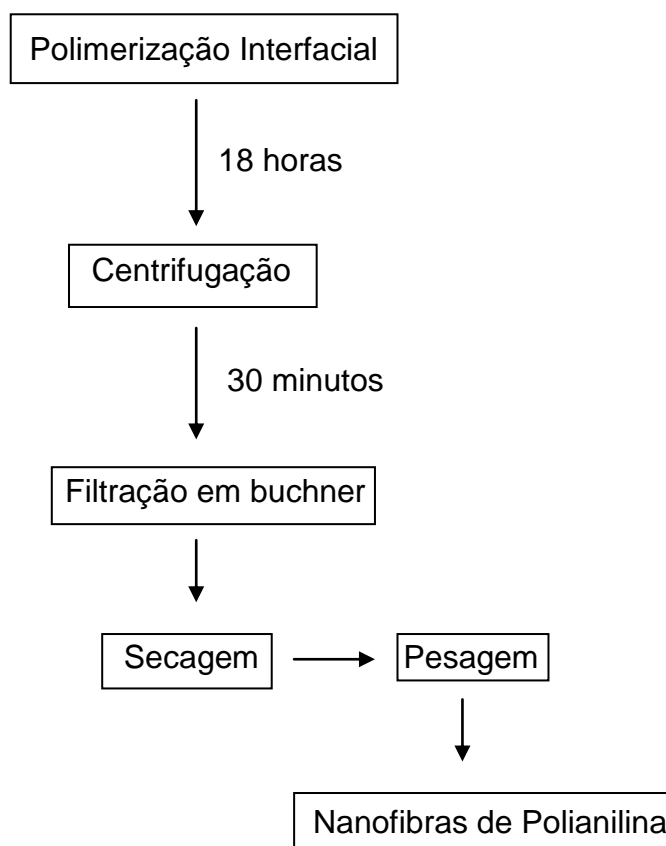


Figura 24: Fluxograma de obtenção das nanofibras de polianilina.

Para a obtenção das nanofibras de polianilina foram preparadas 35 amostras e todas as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O rendimento das nanofibras de polianilina foi calculado através da razão

entre a massa de nanofibras de polianilina obtida com a massa de anilina adicionada, sendo de 71%.

4.1.2. Preparação dos Nanocompósitos de Polietileno/Nanofibras de Polianilina.

Os nanocompósitos de polietileno e nanofibras de polianilina foram obtidos por meio da polimerização “in situ”. Foi utilizado um reator PARR com capacidade de 100 mL (Inox, Marca PARR 4843) como apresentado na Figura 25, com sistema de agitação mecânica e aquecimento utilizando o argônio como gás inerte.



Figura 25: Reator PARR utilizado nas polimerizações.

O sistema catalítico utilizado foi o diclorobis(ciclopentadienil)Zircônio(IV) de estrutura química Cp_2ZrCl_2 , com o cocatalisador metilaluminoxano (MAO). O tolueno foi utilizado como solvente, a temperatura de 60°C, durante 30 minutos com uma pressão de etileno de 1,6 bar em pressão manométrica.

4.1.3. Obtenção dos Nanocompósitos

A síntese dos nanocompósitos polietileno/nanofibras de polianilina requer alguns cuidados importantes, como a utilização do argônio em todas as etapas do processo de polimerização desde a manipulação das soluções e dos solventes.

Antes do início da polimerização toda a vidraria e agulhas foram lavadas com acetona, secas em estufa durante 1 hora a 100°C e aplicadas sequências de vácuo e argônio para eliminar a presença de ar e umidade garantindo assim o sistema em

atmosfera inerte. O reator PARR foi aquecido a 110°C sob vácuo. Esse procedimento foi realizado para a limpeza do reator e a eliminação da umidade o que pode vir a desativar o catalisador. Quando a temperatura do reator atingiu a marca de 110°C, 30 minutos foram necessários para garantir que o reator estivesse realmente sob vácuo. Após os 30 minutos a temperatura do reator foi alterada para 60°C. Com a temperatura próxima de 60°C o reator foi purgado com argônio para manter o sistema sob gás inerte. A Figura 26 mostra um esquema simplificado da reação de polimerização “in situ”.

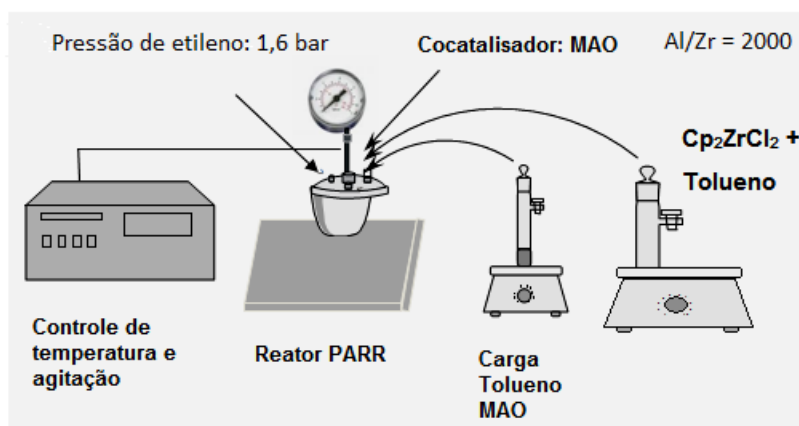


Figura 26: Esquema simplificado da reação de polimerização “in situ”.

A ordem de adição no reator PARR foi a seguinte: tolueno, o cocatalisador (MAO) em uma razão molar Al/Zr de 2000 em relação ao Cp_2ZrCl_2 , as nanofibras de polianilina previamente tratadas com MAO e finalmente uma suspensão do catalisador em tolueno (quantidade em mols de 2×10^{-6} mol de Cp_2ZrCl_2). A adição dos componentes no reator foi realizada utilizando-se seringas e agulhas previamente purgadas com gás argônio.

Após a adição dos componentes ao reator foi aberta a válvula do gás eteno com a pressão de 1,6 bar e velocidade de rotação de 200 rpm. A temperatura de polimerização foi de 60°C e o tempo de polimerização de 30 minutos.

4.1.4. Tratamento das Nanofibras de Polianilina

As nanofibras de polianilina, após os tratamentos químicos e físicos podem apresentar grupos que desativam o catalisador, assim antes de serem adicionadas ao reator foi realizado um tratamento com MAO (metilaluminoxano) para que esses

grupos fossem desativados. As nanofibras de polianilina foram deixadas em contato com 10% (p/p) de MAO sob agitação durante 1 hora em tolueno, (Figura 27).



Figura 27: Tratamento das Nanofibras de Polianilina com MAO e Cp_2ZrCl_2 .

Foram preparados nanocompósitos com concentrações de 0,05%, 0,5%, 1%, 2%, 5% e 10% (p/p) de nanofibras de polianilina. A massa de nanofibras de polianilina pesada foi calculada em relação à massa de polietileno puro (4,773g) obtida nas mesmas condições experimentais.

O cálculo a seguir apresenta o volume de MAO adicionado ao Schlenk para o tratamento das nanofibras de polianilina com 0,05%.

Quantidade de PANI:

$$\begin{array}{r}
 4,773\text{g} \text{ ----- } 100\% \\
 x \text{ ----- } 0,05\% \\
 \downarrow \\
 \boxed{x = 0,0024\text{g PANI}}
 \end{array}$$

Volume de MAO na amostra:

$$\begin{array}{r}
 100 \text{ g PANI} \text{ ----- } 100 \text{ g Al} \\
 0,0024\text{g} \text{ ----- } x \rightarrow \boxed{x = 0,0024\text{g Al}}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ g MAO} \text{ ----- } 10 \text{ g Al} \\
 x \quad \text{----- } 0,0024 \text{ g Al} \\
 \downarrow \\
 \boxed{x = 0,024 \text{ g MAO}}
 \end{array}$$

$$V_{\text{MAO}} = \frac{\text{massa de MAO}}{\text{densidade MAO}} = \frac{0,024}{0,866} = \boxed{0,028 \text{ mL de MAO}} \quad (1)$$

Devido a dificuldade para se adicionar a quantidade de 0,028 mL de MAO na amostra foi introduzido a quantidade de 0,1 mL de MAO para 0,05% de nanofibras de polianilina. Para as demais concentrações de nanofibras de polianilina foi realizado o mesmo cálculo apresentado acima.

4.1.5. Cálculo da Razão Al/Zr e Catalisador

A seguir será apresentado como o cálculo da razão Al/Zr foi efetuado. Foi levado em consideração todas as informações contidas no rótulo do metilaluminoxano (MAO), como a razão molar Al/Zr de 2000 para o catalisador Cp_2ZrCl_2 , e concentração de 2×10^{-6} em mol.

Al/Zr:

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol Zr} \text{ ----- } 2000 \text{ mol Al} \\
 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \text{ ----- } x \\
 \downarrow \\
 \boxed{x = 0,004 \text{ mol Al}}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol Al} \text{ ----- } 27 \text{ g} \\
 0,004 \text{ mol Al} \text{ ----- } x \\
 \downarrow \\
 \boxed{x = 0,108 \text{ g Al}}
 \end{array}$$

10 g Al ----- 100 g MAO

0,108 g Al ----- x



$$x = 1,08 \text{ g MAO}$$

$$0,866 = 1,08 / V \longrightarrow V = 1,25 \text{ mL de MAO no reator}$$



Densidade do MAO

Catalisador:

1 mol de Cp_2ZrCl_2 ----- 292,32g

2×10^{-6} mol ----- x



$$x = 0,6 \text{ mg catalisador}$$

O volume de catalisador a ser adicionado para a preparação do nanocompósito com 0,05% de nanofibras de polianilina foi calculado em relação a massa de catalisador pesada no dia da reação. No schlenk contendo a massa de catalisador pesada foi adicionado 10 mL de tolueno.

10 mL tolueno ----- massa de catalisador pesada no dia de reação (mg)

x ----- 0,6

10 mL tolueno ----- 1,9 mg catalisador

x ----- 0,6 mg



$$x = 3,15 \text{ mL de tolueno + catalisador}$$

Para os demais nanocompósitos sintetizados o volume de catalisador adicionado foi calculado utilizando o mesmo esquema apresentado acima. A Figura 28 apresenta a foto do Schlenk contendo o catalisador em tratamento por 30 minutos.



Figura 28: Catalisador Cp_2ZrCl_2 sob agitação com tolueno.

4.1.6. Cálculo da Atividade Catalítica

O cálculo da atividade catalítica para uma reação de polimerização permite avaliar a eficiência do catalisador empregado. A atividade catalítica foi calculada conforme a equação 2 (MOORE JR, 1996).

$$\text{Atividade catalítica} = \frac{\text{massa de polímero obtida (kg)}}{M[Zr](\text{mol}) \times t(\text{h}) \times p(\text{bar})} \quad (2)$$

Onde:

M [Zr]: número de mols de zircônio no catalisador (2×10^{-6});

t: tempo reacional em horas (0,5h);

p: pressão utilizada em bar (1,6 bar).

4.1.7. Preparação das pastilhas

As nanofibras de polianilina e os nanocompósitos de polietileno e nanofibras de polianilina foram compactadas na forma de pastilhas com um pastilhador da Perkin Elmer com pressão de 10×10^4 N no período de 3 minutos. A espessura das pastilhas obtidas foram de 2,5 mm para as análises de condutividade elétrica e

medidas de impedância elétrica dos nanocompósitos obtidos. O equipamento utilizado pertence a Faculdade de Química da PUCRS conforme a Figura 29.

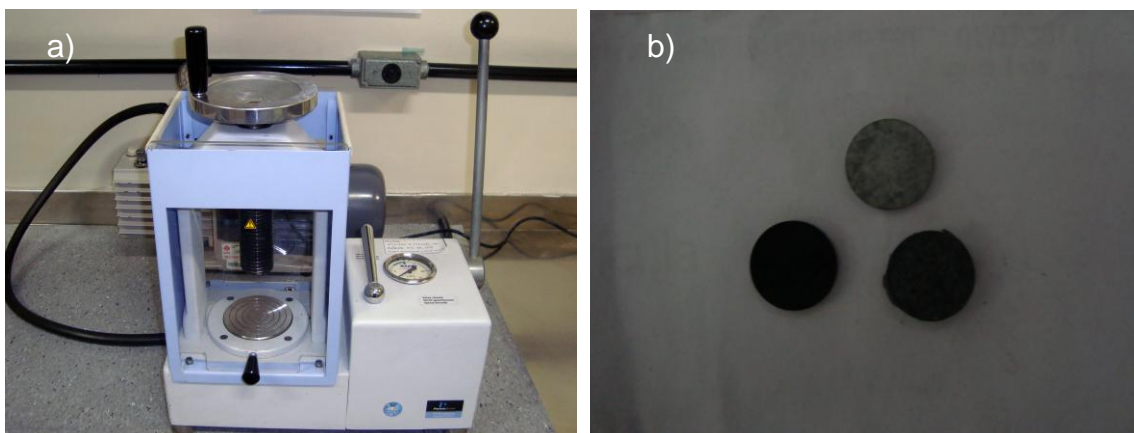


Figura 29: Equipamento utilizado na preparação das pastilhas. (a) Pastilhador Perkin-Elmer; (b) Pastilhas utilizadas nas análises de condutividade elétrica das nanofibras de polianilina e nas medidas de impedância elétrica dos nanocompósitos.

4.2 Técnicas de Caracterização

Para a caracterização das nanofibras de PANI e nanocompósitos sintetizados foram utilizadas as técnicas de caracterização descritas a seguir.

4.2.1 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrômetro da Shimadzu, modelo Prestige 21, na região de 450 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e utilizando-se amostras de nanofibras de polianilina preparadas em pastilhas de KBr, sob pressão de 10 toneladas, em uma prensa Perkin-Elmer Instruments.

4.2.2 Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV-Vis).

Os espectros de UV-VIS foram analisados preparando-se soluções das nanofibras de polianilina. Foram pesados $0,01\text{g}$ de cada amostra e adicionados a 50 mL de água, de acordo com o método proposto por Xing et al, 2008. As nanofibras de polianilina dispersas em 50 mL de água foram colocadas em ultrassom Ultracleaner 1450A, Figura 30, por 10 minutos para total dispersão da amostra na

solução. Da solução preparada foi retirada uma alíquota de 5 mL e completado com água a 50 mL. Os espectros de absorção no UV-VIS foram obtidos no espectrofotômetro Cary 50 Bio (Varian). Foi realizada uma varredura na amostra nos comprimentos de onda de 250 a 1000 nm.



Figura 30: Ultrassom utilizado na preparação das nanofibras para o UV-vis.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras sólidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no aparelho PHILIPS XL 30 do Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS. Todas as amostras foram metalizadas com ouro em um metalizador BALTEC SCD 005. As imagens foram observadas para as amostras de Nanofibras de polianilina, PEPANI 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% e 10%.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras dos nanocompósitos sintetizados para as medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram dissolvidas em solvente decalina. Foram realizadas micrografias por MET para os nanocompósitos preparados com 0,5% e 2,0%, de nanofibras de polianilina. A caracterização foi realizada em um aparelho JEOL JEM – 1200 ExII com aceleração de 80 kV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4.2.5 Medidas de Condutividade Elétrica das Nanofibras de Polianilina

A condutividade elétrica das nanofibras de polianilina foi medida utilizando um medidor de resistência de folha de quatro pontas apresentado na Figura 31. Para a medida elétrica foram preparadas 3 pastilhas com espessura de 2,5 mm e realizadas 3 medições com a variação da corrente elétrica. As medidas elétricas foram realizadas no laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

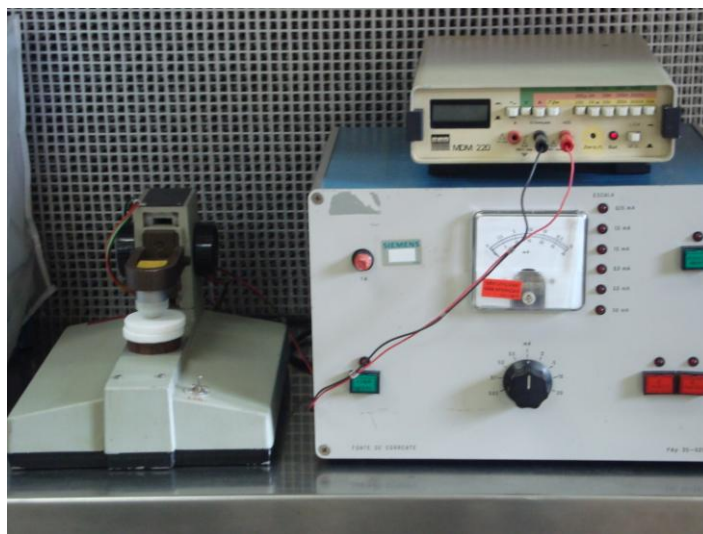


Figura 31: Equipamento utilizado na medição da condutividade elétrica das nanofibras de polianilina.
(a) sonda de quatro pontas e (b) multímetro acoplado a um medidor de corrente elétrica.

As equações utilizadas para a determinação da condutividade elétrica das nanofibras de polianilina serão descritos a seguir. A equação (3) foi deduzida do método de Van de Pauw (ROBERT, R. et al, 2007).

$$R_s = 4,53 \cdot \frac{V}{i} \quad (3)$$

Onde:

4,53 = fator de correção geométrico para a resistência de folha;

R_s = resistência de folha em ohm (Ω);

V = tensão elétrica em mV;

i = corrente elétrica aplicada na amostra em mA.

$$\rho = R_s \cdot e \quad (4)$$

Onde: ρ = resistividade elétrica em ohm.cm.

R_s = resistência de folha em ohm (Ω).

e = espessura da pastilha em cm.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

Onde: σ = condutividade elétrica em S/cm⁻¹

ρ = resistividade elétrica em ohm.cm.

4.2.6 Medidas por Impedância Elétrica em Nanocompósitos de Polietileno e Nanofibras de Polianilina

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

A impedância elétrica como função da frequência foi medida à temperatura ambiente por meio da técnica EIS (Espectroscopia por Impedância Elétrica) usando o método da sonda de quatro pontas (GIROTTO e SANTOS, 2002). Um gerador de funções (Agilent, 33210A) injeta uma corrente alternada no par de eletrodos externos e um multímetro digital (Icel, MD-6700) conectado ao par de eletrodos internos monitora a diferença de potencial (ddp) e a corrente na superfície da amostra devido ao campo elétrico externo. A ddp foi ajustada para manter um valor constante de 1 V_{pp}. A frequência do sinal foi variada de 1 kHz até 100 kHz. A relação entre a corrente e a ddp dada pela 1ª lei de Ohm permite encontrar o módulo da impedância elétrica como função da frequência.

O módulo da impedância elétrica pode ser calculado utilizando-se a expressão a seguir:

$$Z = \sqrt{[X_L - X_C]^2 + R^2} \quad (6)$$

Onde:

X_L = reatância indutiva

X_c = reatância capacitiva

R = resistência elétrica

A impedância é expressa como um número complexo, possuindo uma parte real, equivalente a resistência R, e uma parte imaginária, dada pela reatância X, sendo expressa em ohms, e designada pelo símbolo Z. No entanto, devido a falta de um equipamento capaz de medir a parte imaginária, o módulo da impedância será calculado em relação à resistência R conforme a equação a seguir:

$$Z = \sqrt{R^2} \quad (7)$$

As amostras dos nanocompósitos de polietileno e nanofibras de polianilina sintetizados estavam na forma de pastilhas com cerca de 13 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura. Para reduzir possíveis efeitos da não homogeneidade das amostras, foram feitas três medidas para cada amostra, alterando-se os pontos de contato dos eletrodos, e tomada a média aritmética das impedâncias. A Figura 32 apresenta o equipamento e a sonda de quatro pontas utilizada nas medidas por impedância elétrica para os nanocompósitos de polietileno e nanofibras de polianilina.

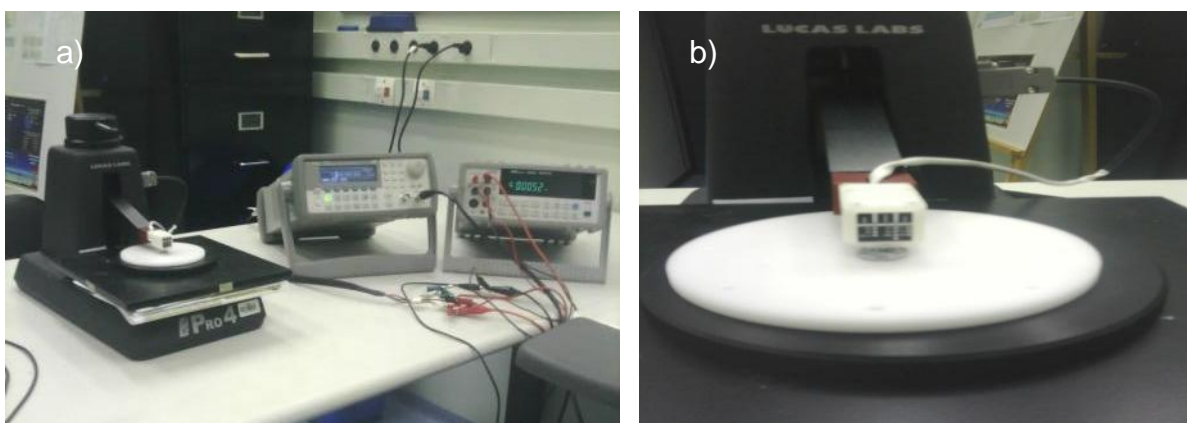


Figura 32: Medida de Impedância Elétrica. (a) Equipamentos multímetros e fonte de tensão; (b) Sonda de quatro pontas.

4.2.7 Análise Térmica

4.2.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas foram efetuadas para as nanofibras de polianilina e para os nanocompósitos de polietileno e nanofibras de polianilina. As nanofibras de polianilina foram analisadas com o registro das variações de fluxo de calor em temperatura ambiente 35°C até 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. Os nanocompósitos foram analisados com aquecimento de 25°C até 160°C com um resfriamento de 160°C até 25°C e um segundo aquecimento de 25°C até 160°C com isoterma de 2 minutos em cada etapa e taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas no equipamento DSC Q20 fabricado pela TA Instruments no Laboratório Multi-Usuários de Análises Térmicas (LAMAT) da UFRGS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparação e Caracterização das Nanofibras de Polianilina

Nanofibras de polianilina foram preparadas utilizando-se a metodologia da polimerização interfacial. Foram avaliados diferentes solventes orgânicos como o tetracloreto de carbono (CCl_4), o clorofórmio (CHCl_3) e o tolueno (Ar-CH_3). Quando o tetracloreto de carbono foi utilizado como solvente as nanofibras de polianilina obtidas apresentavam uma mistura de aglomerados e fibras. As fibras obtidas apresentavam diâmetros da ordem de 400 a 500 nm e eram o produto majoritário da síntese, conforme mostra a Figura 33. Considerando esse resultado para o tetracloreto de carbono, decidiu-se testar outros solventes orgânicos.

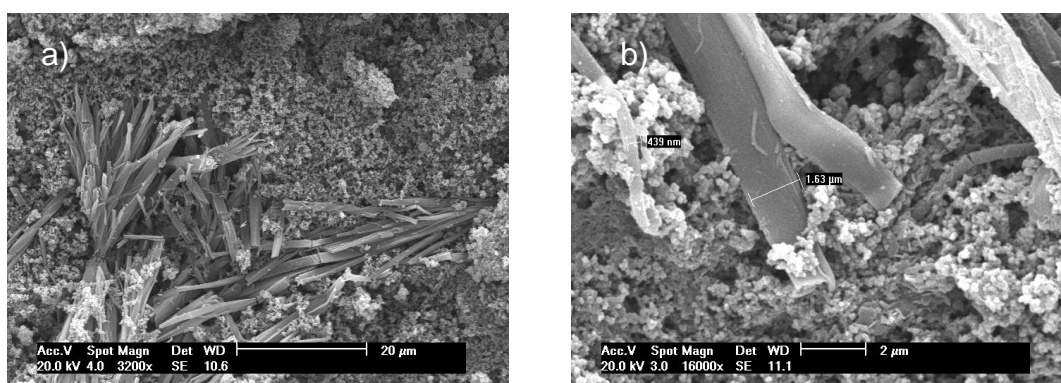


Figura 33: Imagens de MEV: (a,b) Nanofibras de polianilina sintetizadas em CCl_4 .

A utilização do clorofórmio como solvente orgânico resultou na formação de nanofibras de polianilina com diâmetros de fibra da ordem de 200 a 300 nm e com a presença de grandes aglomerados, como pode ser visualizado na Figura 34b.

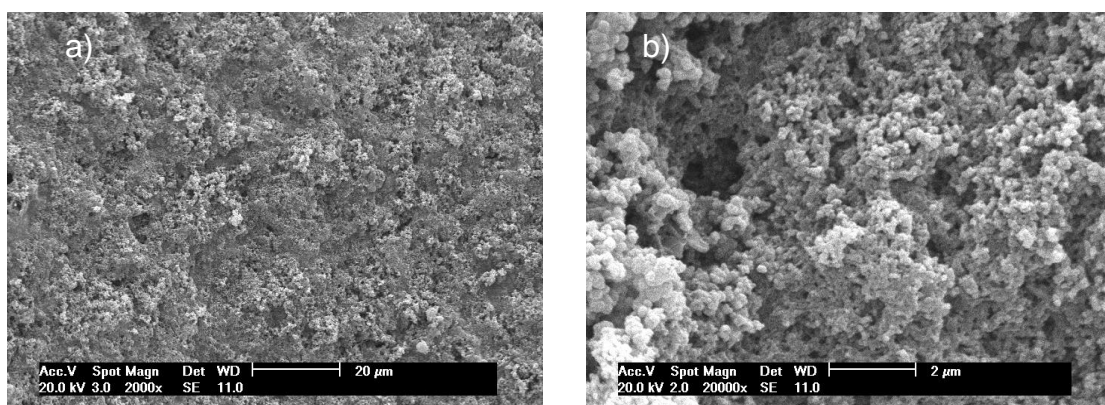


Figura 34: Imagens de MEV: (a,b) Nanofibras de polianilina sintetizadas em clorofórmio.

KANER et al (2010) afirma que a natureza do solvente orgânico não afeta a morfologia da nanofibra de polianilina, os resultados indicam que as melhores nanofibras de polianilina foram obtidas quando utilizamos o tolueno como solvente orgânico. Com o tolueno as nanofibras de polianilina apresentaram-se com uma distribuição mais homogênea, sem a presença de aglomerados e com diâmetros de fibra na ordem de 50 e 100 nm, conforme a Figura 35. As nanofibras de polianilina são hidrofílicas e o tolueno é menos denso do que a água, assim, pode ser assumida que esse resultado seja devido a mais fácil separação da fase aquosa onde as nanofibras estão preferencialmente dispersadas.

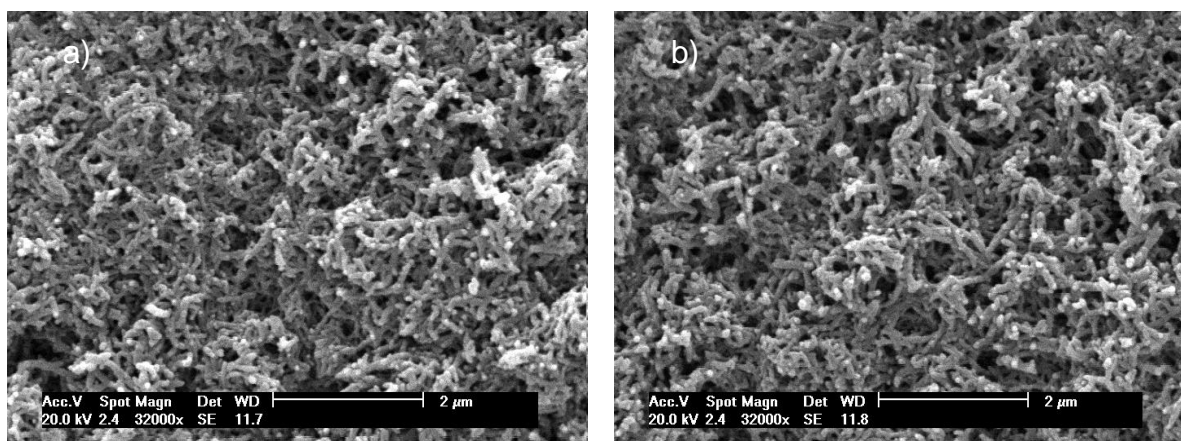


Figura 35: Imagens de MEV: (a,b) Nanofibras de polianilina sintetizadas com tolueno.

Recentemente, também observou que o solvente orgânico pode modificar a morfologia da nanofibra formada (XING et al, 2008). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram que as nanofibras sintetizadas em tolueno apresentam diâmetro de aproximadamente 50nm, Figura 36.

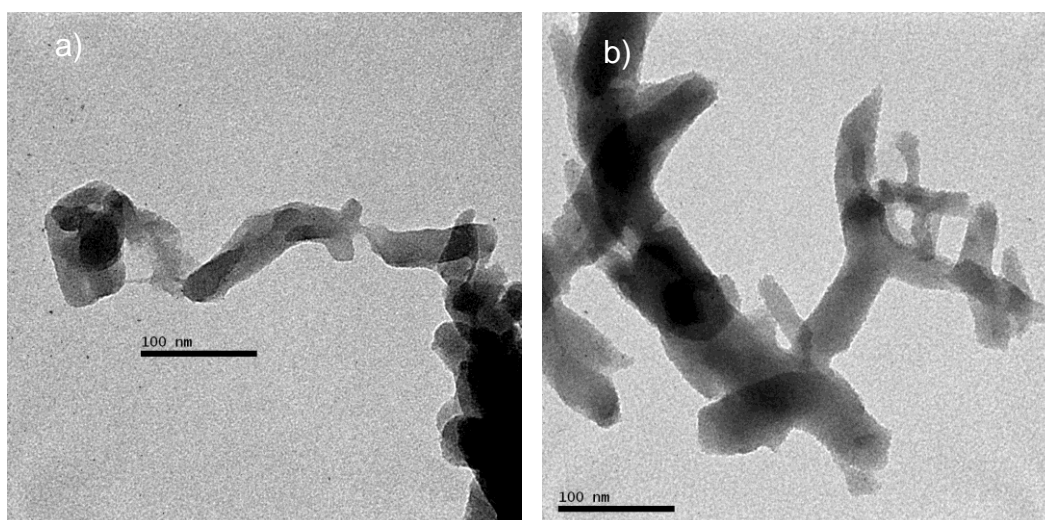


Figura 36: Imagens de MET das nanofibras de polianilina em tolueno.

Foram avaliados tempos de 03, 06 e 18 horas de polimerização e as modificações apresentadas na morfologia das nanofibras de polianilina foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Com apenas 3 horas de polimerização as nanofibras apresentaram-se muito aglomeradas, não sendo possível medir o diâmetro da fibra. Visando melhorar o aspecto das nanofibras de polianilina foi realizada uma polimerização com o tempo de 6 horas e os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, e as fibras estavam menos aglomeradas e com fibras com diâmetros na ordem de 150 a 200 nm. As micrografias de MEV das nanofibras de polianilina mostram que as melhores nanofibras de polianilina obtidas foram com 18 horas de polimerização, sem a presença de aglomerados, com uma distribuição mais homogênea e com diâmetros de fibra entre 50 e 100 nm.

A Figura 37 mostra as modificações na morfologia das nanofibras de polianilina com diferentes tempos de polimerização.

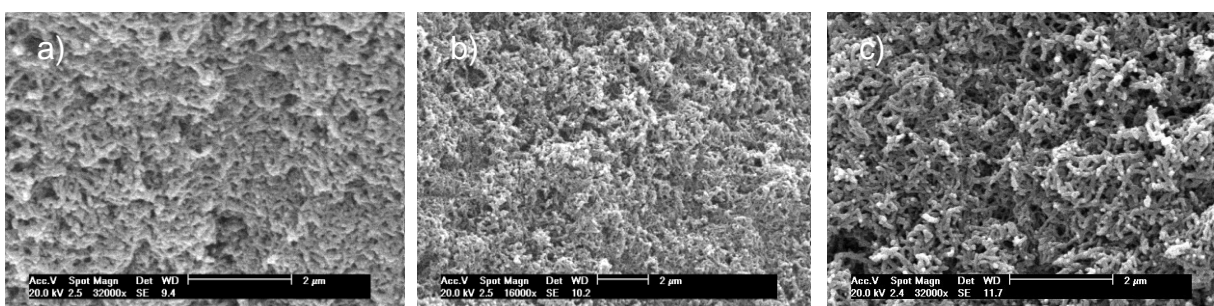


Figura 37: Imagens de MEV no modo SE: (a) Nanofibras com 3 horas, (b) 6 horas de polimerização e (c) 18 horas de polimerização.

A síntese das nanofibras foi realizada utilizando o HCl 1M em $\text{pH} \approx 0$ com a adição da fase orgânica (tolueno) contendo o monômero anilina sobre a fase aquosa e observou-se que as primeiras nanofibras formadas migravam para a fase aquosa evitando o crescimento secundário da polianilina que resulta na formação de estruturas com formatos irregulares (HUANG et al, 2006) essa migração pode ser observada na Figura 38a.

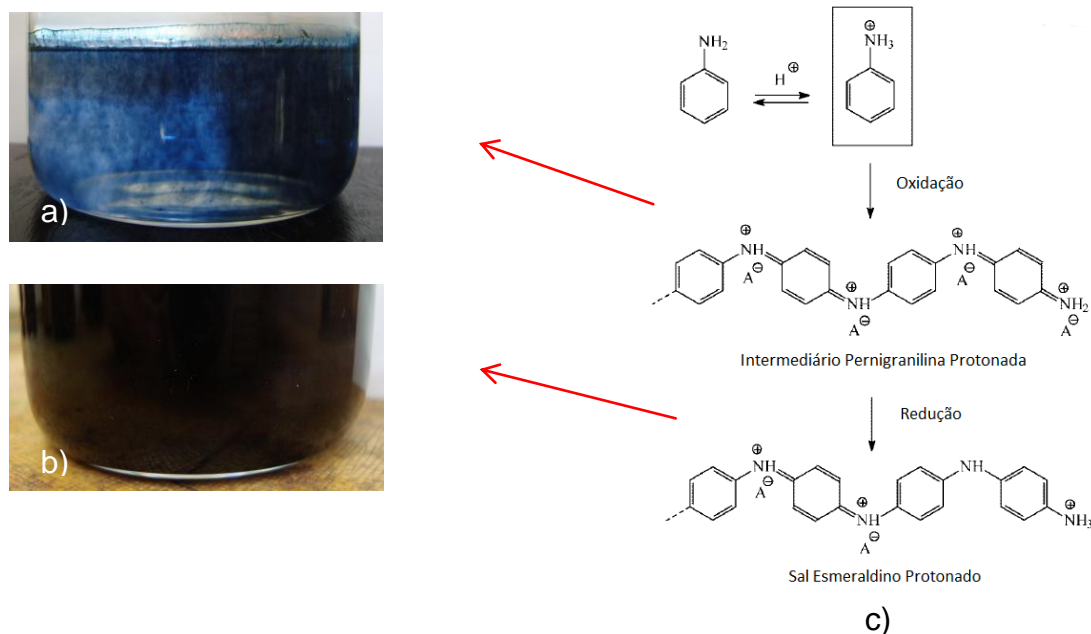


Figura 38: (a) e (b) Imagens da síntese e a formação das nanofibras de polianilina na sua forma condutora obtidas pelo autor; (c) Intermediários de reação envolvendo a oxidação da anilina até a sua forma condutora (Stejskal et al, 2008).

A Figura 38 mostra as primeiras nanofibras formadas e o mecanismo de oxidação com a formação dos intermediários até a forma de oxidação sal esmeraldino com coloração verde escuro, Figura 38b. A formação do sal esmeraldino depende do pH do meio reacional, como pode ser observado na Figura 39.

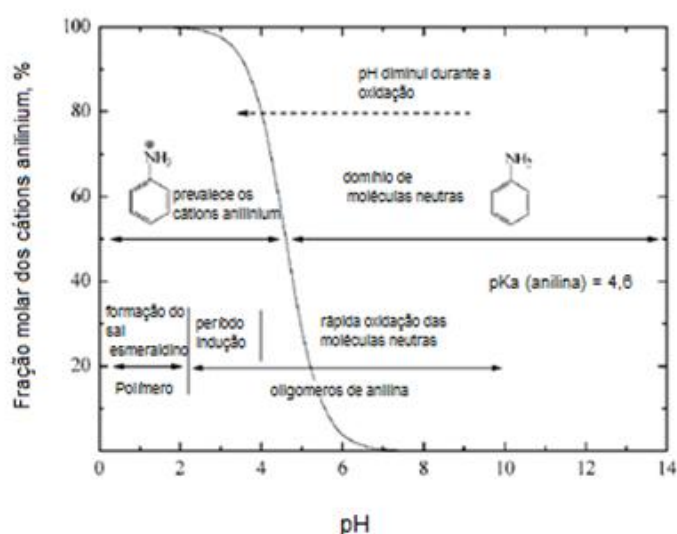


Figura 39: Esquema da reação de oxidação da anilina em função da fração molar dos cátions anilinium e o pH do meio reacional adaptada de Stejskal et al, 2008.

Um dos fatores responsáveis pelo crescimento das nanofibras de polianilina é o pH do meio reacional. Nesse trabalho o pH foi mantido em zero. A Figura 39 mostra que quando o pH está na faixa entre 4 e 2, ocorre uma predominância dos *cátions anilinium* no sistema, no entanto, eles não se oxidam facilmente (STEJSKAL et al, 2008). Nessa faixa, a reação de oxidação praticamente não prossegue devido a razão equimolar entre os *cátions anilinium* e as moléculas neutras. Essa etapa é conhecida por período de indução. As moléculas neutras de anilina são as únicas espécies capazes de se oxidarem facilmente e o produto dessa oxidação são oligômeros de anilina compostos por estruturas aglomeradas sem um formato definido. A oxidação da anilina prossegue quando a acidez do meio aumenta lentamente. Esse aumento da acidez é explicado pela decomposição do persulfato de amônio (agente oxidante) e a formação de ácido sulfúrico responsável pela redução do pH. Em $\text{pH} < 2$ existe a predominância dos *cátions anilinium* responsáveis pela formação das nanofibras de polianilina, que não podem ser oxidados diretamente devido ao par de elétrons do nitrogênio estar deslocalizado, no entanto, são facilmente adicionados na propagação das cadeias da polianilina, uma vez que seu crescimento tenha sido iniciado. Após o consumo da quantidade de persulfato de amônio na reação, o intermediário pernigranilina é reduzido pelo excesso de anilina residual contido no produto final. Como resultado dessa redução ocorre a formação das nanofibras de polianilina com coloração verde escuro, indicando a sua forma condutora.

Durante a síntese das nanofibras de polianilina em pH superior a 4,0 também foram obtidos os nanotubos de polianilina. Esse tipo de morfologia é composta por fibras com diâmetros de 100 e 200 nm e comprimento de fibra de 2,43 μm . A síntese dos nanotubos de polianilina foi realizada com um pH na faixa de 4,5 utilizando os solventes tetracloreto de carbono e tolueno. Quando a síntese foi realizada com CCl_4 e tolueno os nanotubos de polianilina apresentaram excelente razão de aspecto (comprimento pelo diâmetro da fibra), no entanto, com o CCl_4 o produto obtido não foi majoritário na amostra, já com o tolueno os nanotubos estavam majoritariamente distribuídos por toda a amostra, de acordo com a Figura 40.

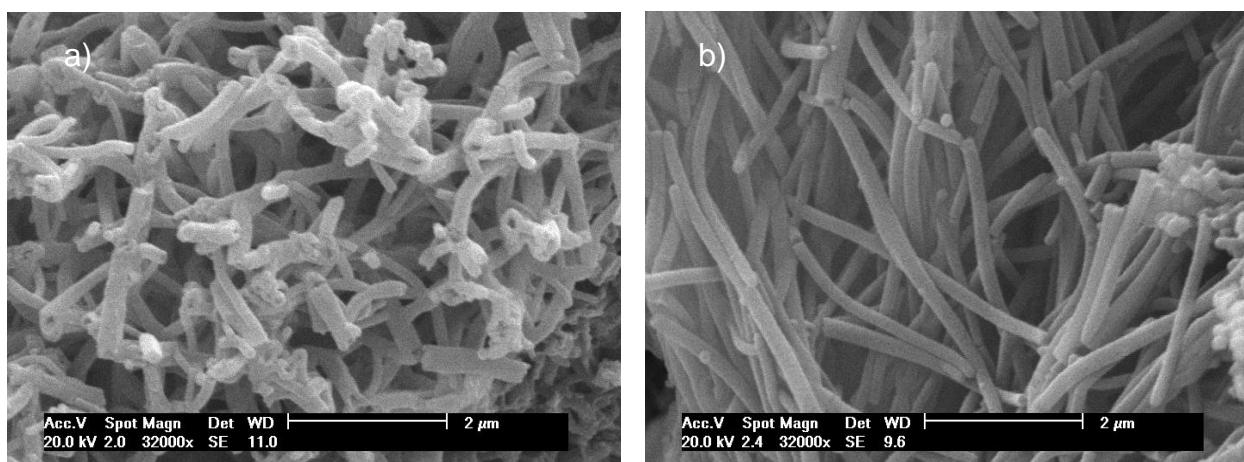


Figura 40: Imagens de MEV no modo SE dos Nanotubos de Polianilina: (a) Tolueno e (b) Tetracloreto de carbono.

5.1.2. Análise das Nanofibras de Polianilina por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O espectro da Figura 41 apresenta duas bandas em 1567 e 1496 cm^{-1} que são atribuídas, aos estiramentos das ligações $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ nos anéis quinóides (Q) e estiramentos $\text{N}=\text{B}=\text{N}$ nos anéis benzenóides (B) da polianilina dopada. As nanofibras dopada apresenta uma banda de vibração em 1289 cm^{-1} e essa banda é relativa a ligação $\text{C}-\text{N}$ na vizinhança do anel quinóide (Q). A banda em 1134 cm^{-1} pode ser associada à absorção eletrônica do polímero condutor ($\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$ ou $\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}$). Os picos em 1109 cm^{-1} e em 824 cm^{-1} são relativos a ligação $\text{C}=\text{N}$ e a torção fora do plano do anel na posição 1,4, respectivamente. O nível de oxidação da polianilina pode ser determinado avaliando a razão entre as intensidades dos picos referentes aos estiramentos benzênico (1496 cm^{-1}) e quinóide (1567 cm^{-1}). Uma razão próxima de zero está associada a um nível de oxidação para a polianilina isolante (pernigranilina), enquanto que uma razão acima de 1 (um) está associada à leucoesmeraldina, uma forma também isolante da polianilina. No entanto, o nível de oxidação intermediário, próximo a 1, corresponde a forma condutora (sal esmeraldina).

A partir da análise do espectro, Figura 41, foi possível constatar que a razão entre as intensidades dos picos referentes aos anéis quinóide (1567 cm^{-1}) e benzenóide (1496 cm^{-1}) é de 0,83. Com essa razão próxima a 1 (um) se pode

afirmar que as nanofibras de polianilina estão na forma esmeraldina, ou seja, na sua forma condutora.

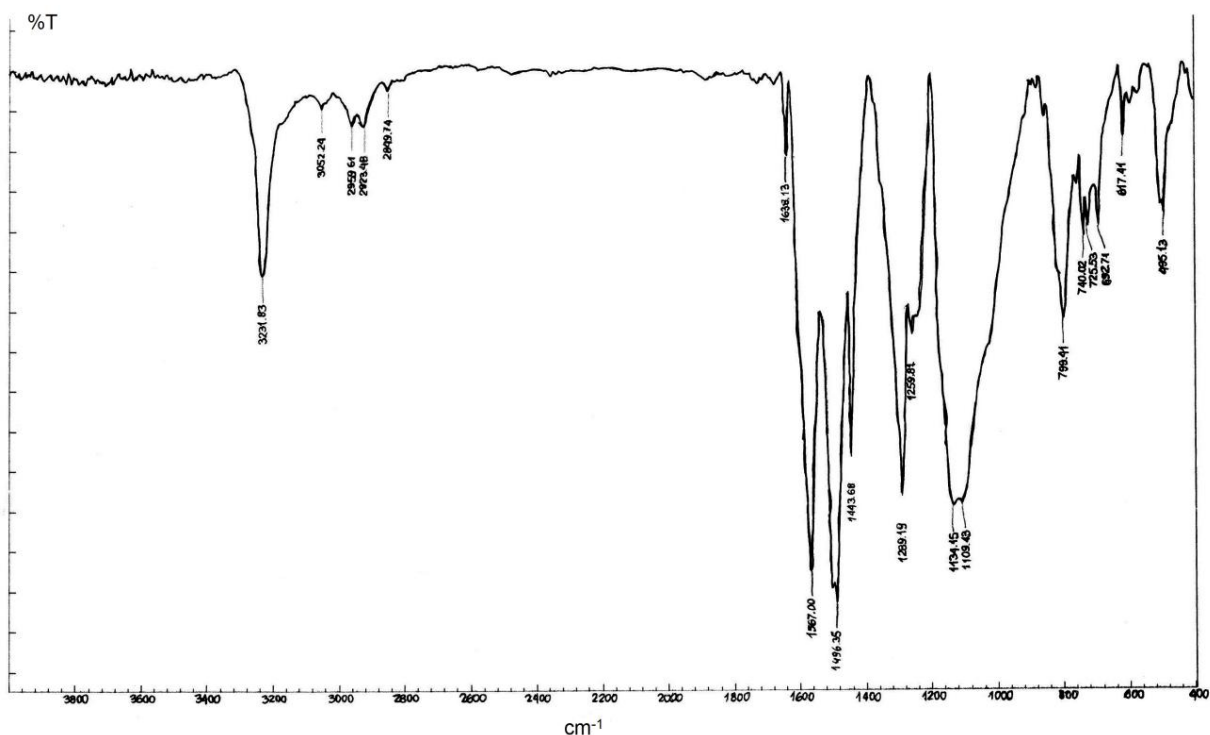


Figura 41: Espectro de FTIR das nanofibras de polianilina na sua forma condutora.

5.1.3. Análise das Nanofibras de Polianilina por Espectroscopia no Ultravioleta (UV-VIS).

A espectroscopia de absorção na região do UV-visível é uma técnica de caracterização espectroscópica que permite a análise dos estados eletrônicos e fornecer informações sobre os sistemas π conjugados, com ênfase nas estruturas aromáticas existentes na molécula da polianilina. A polianilina absorve bem na região do UV-visível e depende significativamente do estado de oxidação ou da dopagem, sendo facilmente identificadas por um conjunto de bandas de cada estado. A Figura 42 apresenta o espectro de UV-visível para as nanofibras de polianilina dissolvidas em água deionizada.

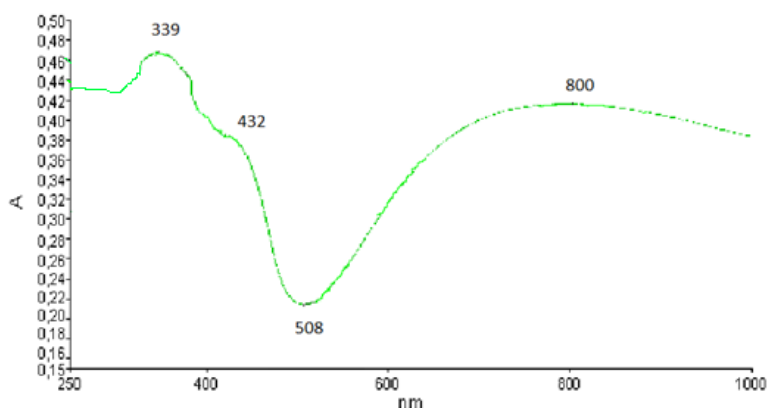


Figura 42: Espectro de UV-visível para as nanofibras de polianilina dopadas com HCl.

Esse espectro apresenta quatro bandas de absorção características: 339 nm, 432 nm, 509 nm e 800 nm. A primeira banda em 339 nm é atribuída às transições eletrônicas π - π^* envolvendo os anéis quinóides e benzenóides da polianilina, as bandas em 432 nm e 800 nm estão associadas às transições eletrônicas envolvendo bandas polarônicas de maior e menor energia e em 508 nm pode ser atribuída ao comprimento de onda da luz verde (BARROS et al, 2003 e AZEVEDO et al, 2008).

5.1.4 Medidas de Condutividade Elétrica das Nanofibras de Polianilina pelo Método das Quatro Pontas.

A medida de condutividade elétrica das nanofibras de polianilina foi realizada utilizando o método de quatro pontas. A Figura 43 mostra o comportamento linear do gráfico da tensão elétrica em função da corrente elétrica para o material analisado. Através do gráfico observa-se um desvio no comportamento linear para o intervalo entre correntes de 40 e 50 mA, isso ocorre, provavelmente, devido a variação da resistência do material com o aumento da temperatura do mesmo devido ao efeito joule. No efeito joule ocorre o aumento da temperatura de um determinado material, quando por este está passando uma corrente elétrica.

Como o gráfico apresenta um comportamento linear pode-se afirmar que as nanofibras de polianilina para pequenas correntes entre 0 e 40 mA apresenta um comportamento de um semicondutor em relação ao valor da condutividade.

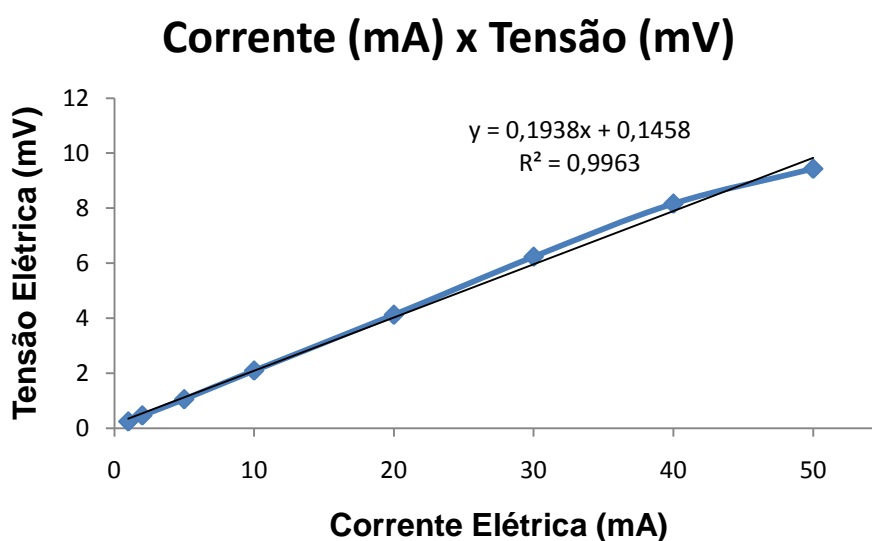


Figura 43: Gráfico Corrente Elétrica (mA) x Tensão Elétrica (mV) para as nanofibras de polianilina.

Do ponto de vista prático, um semicondutor é um material cuja resistividade elétrica, à temperatura ambiente, possui um valor dentro da faixa de 10^{-2} a $10^9 \Omega\text{-cm}$. As propriedades de um semicondutor são definidas pelo comportamento dos portadores de carga, este está relacionado à sua energia de gap (energia necessária para que os elétrons passem do máximo de energia da banda de valência para o mínimo de energia da banda de condução). Quanto menor for este gap de energia mais portadores de carga irá possuir esse semicondutor e, por consequência, maior será a sua condutividade elétrica. Se a temperatura de um semicondutor for aumentada, maior será o número de elétrons que terão energia para passarem para a banda de condução (SZE,1985).

A Tabela 7 apresenta os valores típicos obtidos para a resistência elétrica, resistividade elétrica e a condutividade elétrica das nanofibras de polianilina.

Tabela 7: Valores obtidos para a condutividade elétrica da PANI na forma condutora em tolueno.

Corrente (mA)	Tensão (mV)	R (V/i) (ohms)	Rs (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (S/cm)
1	0,24	0,24	1,0872	0,2718	3,68
2	0,46	0,23	1,0419	0,2605	3,84
5	1,05	0,21	0,9513	0,2378	4,20
10	2,09	0,21	0,9467	0,2367	4,22
20	4,12	0,21	0,9331	0,2333	4,29
30	6,23	0,21	0,9407	0,2352	4,25
40	8,16	0,20	0,8946	0,2237	4,33
50	9,43	0,19	0,7864	0,1966	4,68

Os valores circulos em vermelho na Tabela 7 podem ser relacionados com a instabilidade do equipamento para correntes no intervalo de 1 a 5 mA. O comportamento esperado seria que para correntes de 1 e 2 mA o valor da resistência fosse próximo de 0,21 Ω . O valor da resistência diminui a partir de 40 mA devido ao efeito Joule, conforme descrito anteriormente. A condutividade elétrica média para as nanofibras de polianilina sintetizadas foi de 4,33 S/cm.

5.1.5 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das Nanofibras de Polianilina.

O termograma obtido para as nanofibras de polianilina é apresentado na Figura 44.

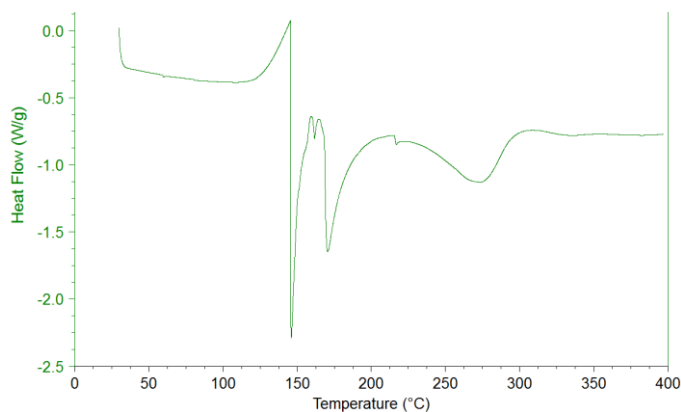


Figura 44: Termograma de DSC obtido para as nanofibras de polianilina.

Os três picos agudos observados na região de 150 a 175 °C estão relacionados à perda de água, o agente dopante e alguma impureza volátil. O pico largo centrado em 270 °C pode ser relacionado com a dedopagem secundária da PANI. As moléculas de água adsorvidas podem estar ligadas a cadeia polimérica da PANI por meio de três formas diferentes (MATVEEVA et al, 1995). Na primeira delas, a molécula de água está ligada por meio de ligações de hidrogênio e pode ser facilmente removida pela passagem de um fluxo de gás nitrogênio na temperatura ambiente. A segunda forma de água adsorvida só pode ser removida com aquecimento na faixa de temperatura de 70 a 150°C, conforme observado na Figura 44, indicando uma maior energia de ativação devido à formação de várias ligações de hidrogênio por uma molécula de água ou a sua ligação química com a cadeia polimérica. Essas duas primeiras formas podem ser reversivelmente adsorvidas quando a PANI é colocada em contato com a umidade do ambiente. A terceira forma surge devido a reações não reversíveis que ocorrem no processo de aquecimento da PANI em que as moléculas de água estão ligadas à cadeia polimérica ocupando posições do dopante e, portanto agindo como um dopante secundário (BHADRA, KHASTGIR, 2008). A remoção dessas moléculas de água mais fortemente associadas à cadeia polimérica e que agem como um segundo dopante ocorrem na

faixa de temperatura de 200-350 °C (SINHA et al, 2009), e está de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

A determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , é um aspecto muito importante na caracterização de um polímero porque a temperatura de processamento do material depende desse parâmetro. A PANI apresenta uma estrutura de cadeia rígida e fortes ligações entre estas cadeias, de modo que a detecção de movimento molecular por meio dos métodos de medidas disponíveis tem se mostrado uma tarefa difícil (BHADRA, KHASTGIR, 2009). Na literatura encontramos diferentes valores para a T_g da PANI, que variam de 36 a 250°C (DING et al, 1999, BHADRA e KHASTGIR, 2009, ABELL et al, 1997) e os resultados encontrados são dependentes da temperatura de preparação da amostra, do tempo de aquecimento durante a análise térmica, concentração do dopante, presença do solvente e da massa molecular do polímero. Portanto, é difícil determinar a exata T_g da PANI.

No termograma (Figura 44), a descontinuidade próximo a 220°C pode estar relacionado com uma transição vítrea das nanofibras de PANI. Porém, é difícil afirmar se o pico foi causado por uma transição vítrea ou algum outro tipo de reação, pois o DSC informa a soma de todas as transições térmicas da amostra, que podem ser a combinação de reações reversíveis, T_g e T_m , e reações não-reversíveis, tais como evaporação de solvente ou dopante, recristalização, reação de cross-linking ou degradação (DING et al, 1999). A fim de confirmar o pico atribuído a T_g , um segundo ciclo de aquecimento foi realizado, pois o mesmo deve ser observado repetidamente sobre aquecimento e resfriamento. Além do mais, existe a possibilidade de se verificar uma possível sobreposição da T_g das nanofibras de PANI com outra transição térmica não reversível que ocorreram na amostra no primeiro ciclo de aquecimento. Não foram observados eventos térmicos no resfriamento e nem no segundo ciclo de aquecimento. Este resultado parece indicar a ausência de T_g no sistema avaliado, porém deve ser considerado que o processo de aquecimento pode ter provocado modificações estruturais na cadeia polimérica por meio de fortes reações de cross-linking que ocorrem ao redor de 350 °C (CHENG-HO, 2003). Resultados semelhantes foram observados por Ding e colaboradores (DING et al, 1999), que utilizaram a técnica de DSC modulado (MDSC) para determinar a T_g da PANI-EB. Inicialmente detectaram duas temperaturas de transição vítrea para a PANI, a 70°C e 250°C, porém nenhum sinal de T_g foi observado após o

aquecimento da PANI acima de 350 °C. Atribuíram esses resultados às reações de cross-linking que provocaram um aumento da Tg de forma que ela pode ter se aproximado da temperatura de decomposição. Além disso, as reações de cross-linking dificultam ainda mais o movimento das cadeias poliméricas e portanto nem mesmo o MDSC pode ser capaz de detectar esse evento térmico.

5.2 Preparação e Caracterização dos Nanocompósitos de Polietileno e Nanofibras de Polianilina.

5.2.1 Preparação dos nanocompósitos de polietileno e nanofibras de polianilina.

Os nanocompósitos foram preparados utilizando-se a metodologia da polimerização “in situ” que apresenta a vantagem de favorecer uma melhor interação entre a carga condutora e a matriz polimérica, pois as cadeias do polietileno cresceram em contato com a nanofibra de polianilina presente no meio reacional. O polietileno foi utilizado por ser um gás relativamente barato e inerte e a polianilina por ser um polímero condutor de fácil síntese e com elevada condutividade elétrica.

Foram sintetizados nanocompósitos de PE com diferentes concentrações de carga, isto é, com 0,05%; 0,5%; 1,0%; 2,0%; 5,0% e 10,0% (m/m) de nanofibra de polianilina. A Tabela 8 apresenta os resultados de atividade catalítica e a porcentagem de polianilina calculada a partir da massa final do nanocompósito obtido.

Tabela 8: Atividade catalítica dos nanocompósitos obtidos para apenas uma síntese.

Amostra	Massa Pani pesada (g)	Massa Polímero (g)	% real de PANI ^a	Atividade Catalítica ^b
PE puro	-	4,773	-	2983
PEPANI 0,05%	0,0024	1,4750	0,16	590
PEPANI 0,5%	0,0245	4,5333	0,54	1813
PEPANI 1,0%	0,0483	2,0074	2,40	1441
PEPANI 2,0%	0,0952	1,7460	5,45	2169
PEPANI 5,0%	0,2401	3,3805	7,10	2113
PEPANI 10%	0,4795	5,5374	8,94	3335

^aPercentagem de Nanofibras calculada de acordo com a massa de nanocompósitos obtida de polímero.

^b(kgPol/molZr.h.bar)

A partir dos resultados de atividade catalítica observa-se que a adição de diferentes concentrações de nanofibras de polianilina não desativou o catalisador metalocênico Cp_2ZrCl_2 . Observa-se que uma maior quantidade de nanofibra pode até mesmo aumentar a atividade catalítica. Estes resultados parecem indicar que a polianilina não interfere na reação entre o co-catalisador e o catalisador na formação da espécie ativa. Os menores valores de atividade catalítica podem ser atribuídos a presença de moléculas de água nas nanofibras de polianilina que não foram eficientemente removidas durante a etapa de secagem na estufa e no pré-tratamento com o MAO e assim desativando parcialmente as espécies catalíticas ativas. Conforme discutido anteriormente a polianilina adsorve moléculas de água com muita facilidade. Além do mais, deve ser considerado que maior desvantagem da polimerização “in situ” é a dificuldade na reprodução dos resultados obtido e diferentes resultados de atividades catalíticas foram obtidos para as mesmas condições experimentais.

5.2.2. Caracterização dos Nanocompósitos de Polietileno e Nanofibras de Polianilina.

A morfologia, propriedades térmicas e elétricas dos nanocompósitos obtidos durante o trabalho foram avaliadas e os resultados obtidos serão apresentados.

5.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Os nanocompósitos de polietileno e nanofibras de polianilina foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através dessa técnica de caracterização foi possível observar as modificações que as nanofibras de polianilina provocaram na morfologia do polietileno puro. Foram analisados os nanocompósitos com 0,05; 0,5; 1; 2; 5 e 10% de nanofibras de polianilina. As imagens de MEV do polietileno puro e a do nanocompósito com 0,05% mostram que a adição de uma pequena quantidade de nanofibra não determinou uma modificação significativa na morfologia do polietileno, Figura 45.

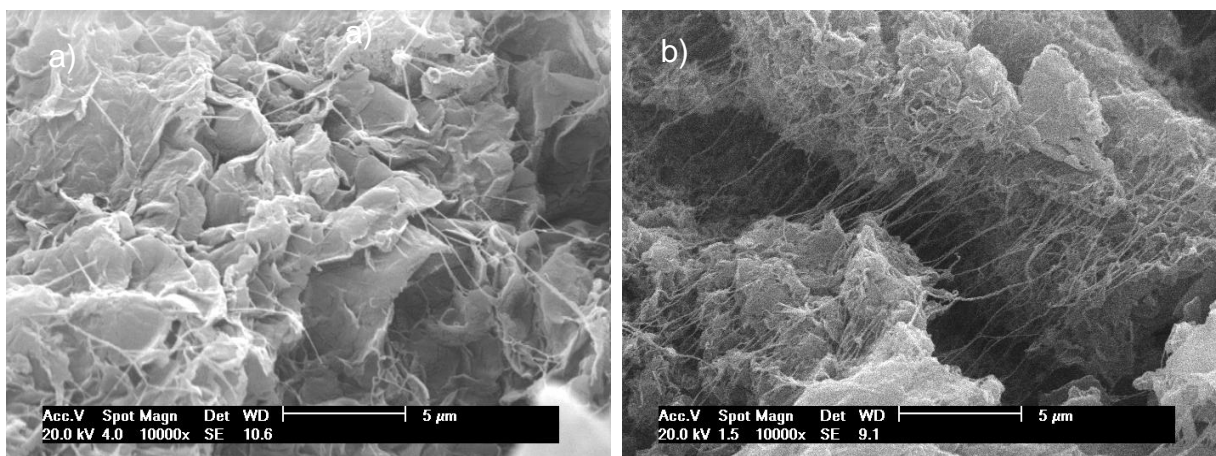


Figura 45: Imagens de MEV no modo SE: (a) Polietileno puro com ampliação de 10000x e (b) nanocompósito com 0,05% de nanofibras de polianilina.

A partir da Figura 46 é possível observar que a adição de maior quantidade de carga modificou a morfologia do polietileno, pois o nanocompósito apresenta uma estrutura predominantemente fibrosa, similar aquela apresentada pelas nanofibras de polianilina. Esse resultado sugere que o polietileno cresceu ao redor das nanofibras de polianilina. A maior vantagem da metodologia da polimerização “in

situ” é manter a razão de aspecto da carga, dispersá-la uniformemente na matriz polimérica e melhorar a interação (ligação covalente ou adsorção física) entre elas (MOHAMED et al, 2009). Uma boa adesão entre a fibra e a matriz polimérica resulta em nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas (CHIPARA et al, 2003).

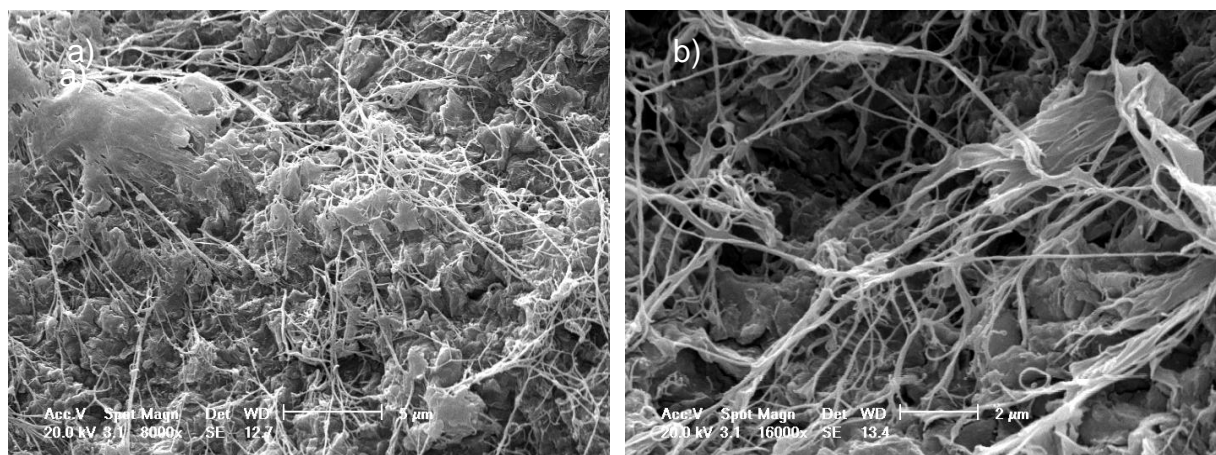


Figura 46: Imagens de MEV no modo SE: (a,b) Nanocompósito PEPANI 0,5% e (b) Nanocompósito PEPANI 2%.

A Figura 47 apresenta as imagens de MEV no modo SE para o nanocompósito de polietileno com 5% e 10% de nanofibras de polianilina.

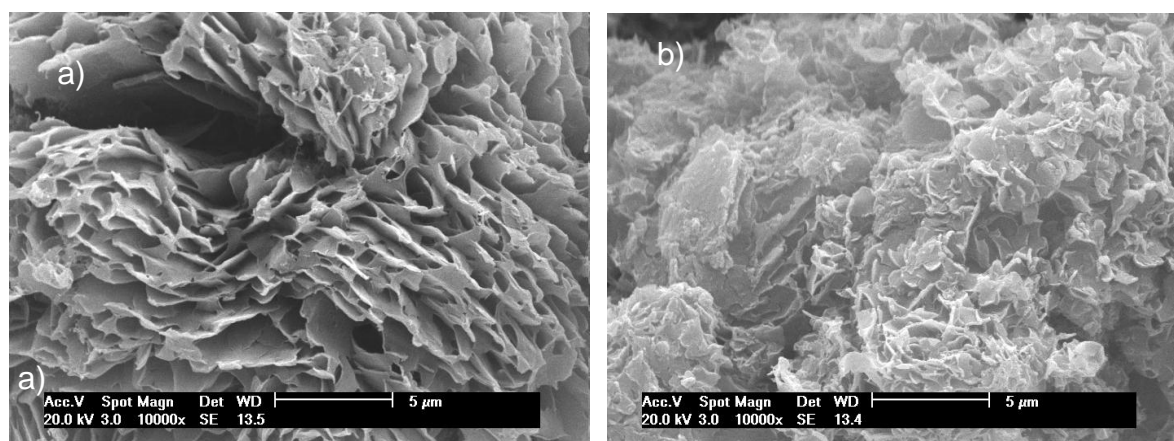


Figura 47: Imagens de MEV no modo SE: (a) Nanocompósitos PEPANI 5% e (b) Nanocompósitos PEPANI 10% de nanofibras de polianilina.

Neste caso, observa-se uma morfologia muito similar ao polietileno puro, sendo possível concluir que com a adição de uma maior quantidade de carga a

dispersão das nanofibras de polianilina se torna mais difícil e o polímero cresce ao redor das nanofibras aglomeradas, não sendo observada a estrutura mais fibrosa.

A Figura 48 mostra a micrografia de TEM do compósito contendo 2% de nanofibras de polianilina. Nesta imagem pode ser observado que as nanofibras estão bem dispersadas através da matriz polimérica, confirmando o observado na imagem de MEV. Uma boa dispersão das nanofibras é muito importante para estabelecer uma rede eletricamente condutora dentro da matriz polimérica e resultar em compósitos com boas propriedades condutivas.

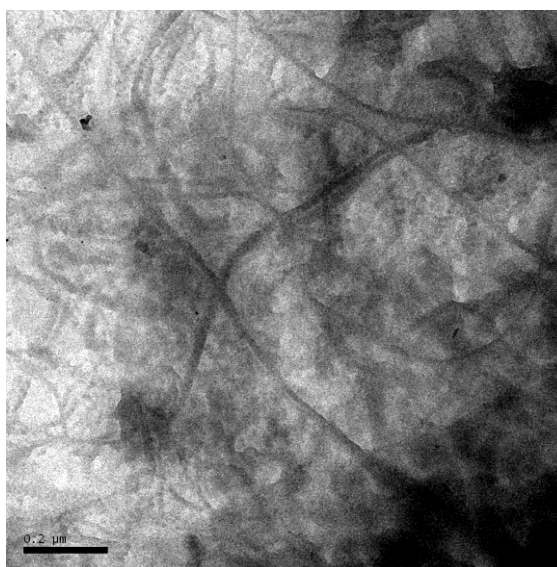


Figura 48: Imagens de MET para o nanocompósito com 2% de nanofibras de polianilina.

5.2.2.2. Análise dos Nanocompósitos por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

Análises por DSC foram realizadas para avaliar possíveis modificações que as nanofibras de polianilina poderiam provocar nas propriedades térmicas dos nanocompósitos. A partir da Tabela 9 é possível observar que a adição das nanofibras de polianilina não modificaram significativamente a temperatura de fusão do polímero resultante.

Tabela 9: Temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH) e grau de cristalinidade (X_c).

Amostra	ΔH da amostra (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Grau de Cristalinidade (X_c)
PE puro	224,4	133	78
PEPANI 0,16%	154,1	132	53
PEPANI 0,54%	137,9	130	48
PEPANI 2,4%	126,2	127	44
PEPANI 5,4%	212,7	133	74
PEPANI 7,1%	191,1	130	66

A análise de DSC para o polietileno puro revelou uma cristalinidade de 78%, típica de polietileno obtido pelos sistema catalítico utilizado. Embora não se tenha uma tendência definida é possível perceber que a adição das nanofibras resultou numa diminuição da cristalinidade por que a presença das nanofibras dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas, impedindo a organização das mesmas. A medida que a quantidade de nanofibra aumenta, elas começam a funcionar como agente de nucleação e a cadeia polimérica torna-se mais organizada, aumentando assim a cristalinidade.

5.2.4.4. Análise por Impedância Elétrica dos Nanocompósitos de Polietileno e Nanofibras de Polianilina.

A técnica da Espectroscopia por Impedância Elétrica foi utilizada para avaliar a influência das nanofibras condutoras de polianilina no caráter isolante do polietileno puro. Os nanocompósitos de polietileno com 0,05; 0,5; 1; 2; 5; e 10% de nanofibras de polianilina foram analisados utilizando-se o método da sonda de quatro pontas, com corrente alternada e tensão senoidal de 1V. A espessura de 2,5 mm das pastilhas é ideal para a fixação das ponteiros na amostra, sendo que se a espessura da pastilha for menor a ponteira pode quebrar a pastilha e inviabilizar a medida.

A Figura 49 apresenta os resultados obtidos para os nanocompósitos com 0,05%, 0,5% e 1,0% de nanofibras de polianilina.

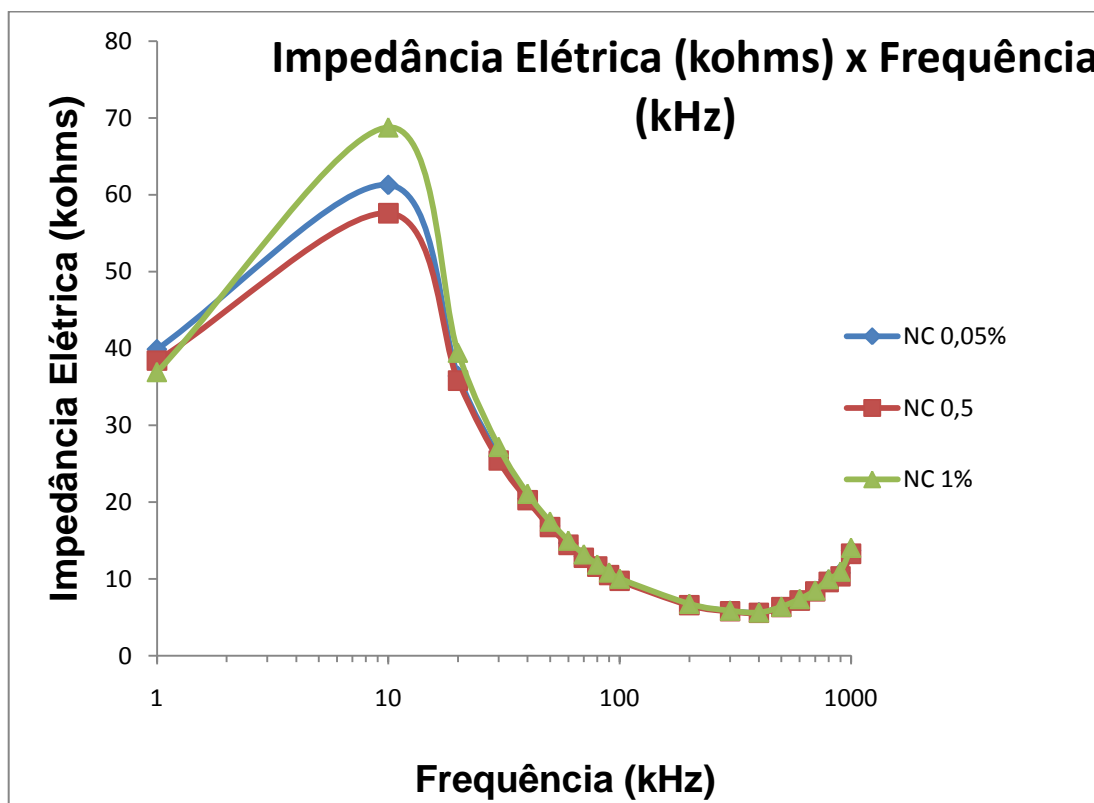


Figura 49: Medidas de impedância elétrica para os nanocompósito com 0,05%; 0,5% e 1,0% de nanofibras de polianilina.

Com a adição de 0,05%, 0,5% e 1,0% de nanofibras de polianilina se observa pouca alteração na impedância elétrica inicial do nanocompósito. Para todas as concentrações existe um crescimento contínuo da impedância à medida que aumenta a frequência do campo aplicado, até 10 kHz. Em frequências acima de 10 kHz a impedância tende a diminuir drasticamente tornando o material menos isolante, esse comportamento evidencia um material altamente capacitivo. Acima de 200 kHz a impedância elétrica tende a aumentar evidenciando um caráter pouco capacitivo e mais isolante do material.

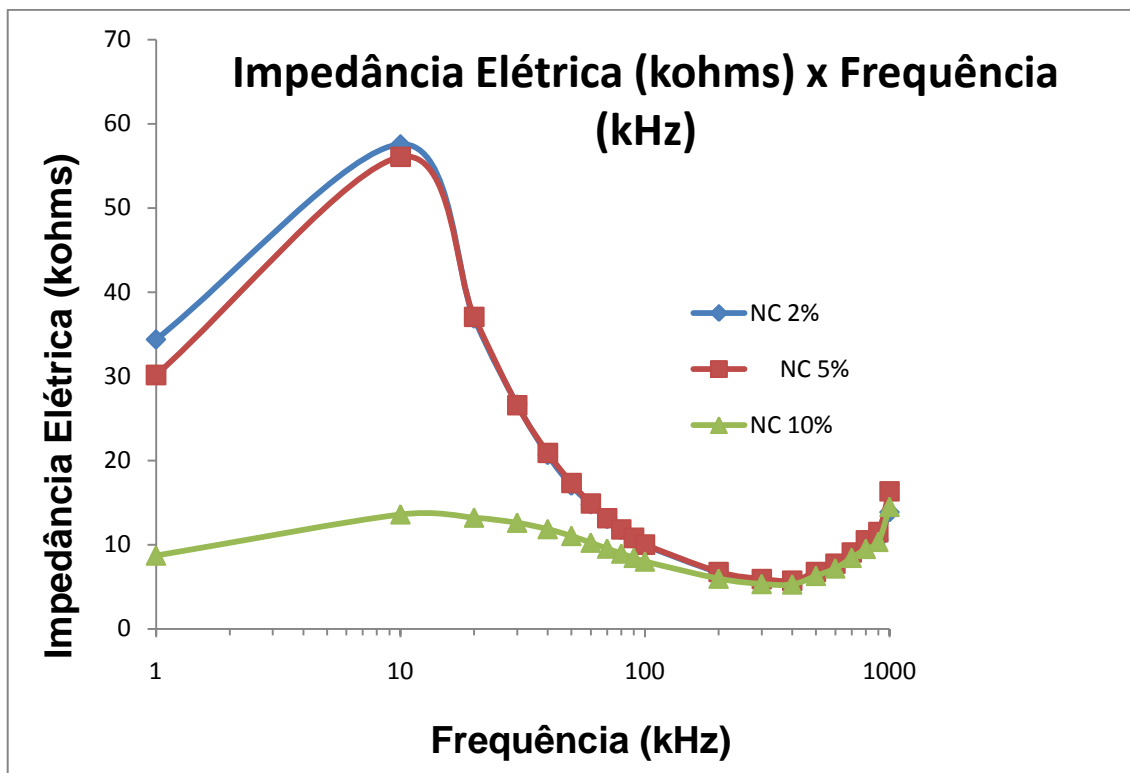


Figura 50: Medidas de impedância elétrica para os nanocompósito com 2,0%; 5,0% e 10% de nanofibras de polianilina.

Na Figura 50 se observa que para os nanocompósitos com 2,0% e 5,0% a impedância elétrica inicial diminui com o aumento da concentração das nanofibras de polianilina. Com o aumento da frequência o comportamento é similar aos nanocompósitos apresentados na Figura 49. Com a adição de 10% de nanofibras de polianilina se observou uma diminuição drástica na impedância elétrica inicial do nanocompósito podendo ser explicado pela formação de redes eletricamente condutoras no material. Com o aumento da frequência não se observou uma alteração considerável na impedância elétrica, como foi observado para os nanocompósitos com 0,05%, 0,5% e 1,0%. Em frequências acima de 10 kHz ocorre uma mínima diminuição da impedância elétrica evidenciando um caráter capacitivo muito diferente aos nanocompósitos da Figura 49. Acima dos 200 kHz o comportamento do material é similar aos demais nanocompósitos sintetizados caracterizando em um material pouco capacitivo, com maior impedância elétrica e mais isolante.

6. CONCLUSÕES

A metodologia da polimerização interfacial mostrou-se adequada para preparar as nanofibras de polianilina, considerando o rendimento da reação e a homogeneidade na morfologia do produto resultante. A homogeneidade do produto formado é dependente do solvente orgânico utilizado e do pH da reação. Quando tetracloreto de carbono e clorofórmio foram utilizados como solventes orgânicos, observou-se que além das nanofibras houve a formação de partículas aglomeradas como produto majoritário. Nanofibras com diâmetro médio de 80 nm e elevada qualidade foram obtidas como produto majoritário, quando o tolueno foi utilizado como solvente orgânico e ácido clorídrico como agente dopante. Em pH acima de quatro foi observado a formação de nanotubos de carbono.

Os espectros de FTIR e UV-VIS indicaram que as nanofibras sintetizadas estavam na forma condutora da polianilina, sal de esmeraldina. O valor da condutividade elétrica obtida para as nanofibras, 4,33 S/cm, pode ser considerado elevado quando comparado com os dados da literatura e nós a caracterizamos como um semi-condutor.

As análises de MEV e TEM indicaram que a metodologia da polimerização “in situ” permitiu o crescimento das cadeias de polietileno em contato com a superfície das nanofibras. Além disso, houve a retenção do comprimento da fibra da PANI resultando em nanocompósitos com uma boa dispersão das nanofibras na matriz polimérica. A análise de DSC mostrou que a temperatura de fusão dos nanocompósitos foi comparável ao polietileno puro.

A adição de pequenas quantidades de nanofibras de PANI (2% p/p) diminui a cristalinidade do material, o contrário é observado para maiores quantidades (5% p/p).

As medidas de EIS indicam que com o aumento da concentração das nanofibras de polianilina a impedância elétrica inicial diminui devido a formação de redes eletricamente condutoras no nanocompósito. Em frequências acima de 10

kHz a impedância tende a diminuir drasticamente tornando o material menos isolante, esse comportamento evidencia um material altamente capacitivo. Acima dos 200 kHz o comportamento dos nanocompósitos sintetizados indica um material pouco capacitivo, com maior impedância elétrica e mais isolante, não sendo possível estimar um valor para a condutividade elétrica dos nanocompósitos sintetizados.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos sintetizados;
- Determinar a condutividade elétrica dos nanocompósitos sintetizados;
- Investigar a influência de um ácido orgânico como agente dopante nas propriedades elétricas e mecânicas dos nanocompósitos;
- Sintetizar nanocompósitos utilizando polipropileno como matriz polimérica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELL, L.; POMFRET, S.J.; ADAMS, P.N.; e MONKMAN, A.P. Thermal Studies of Doped Polyaniline. **Synthetic M&k** 84, 127-128, 1997.

ALT, H. G.; Köppl, A. Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization. Germany. **Chem. Rev.** v.100, p. 1205, 2000.

AJAYAN, P. M., SCHADLER, L. S., BRAUN, P. V. **Nanocomposites Science and Technology**. Wiley VCH: Weinheim, 2003.

ANNALA, M., LÖFGREN, B., Compatibilization of Conductive Polyethylene/Polyaniline Blends. **Macromol. Mater. Eng.** 291, 848-857, 2006.

ANGELOPOULOS, M., RAY, A., EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Processability from Aqueous Solutions and Effect of water vapor on conductivity. **Synth. Met.**, 21, 21-30, 1987.

BHADRA, S., KHASTGIR, D., SINGHA, K. N., LEE, H. J. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in polymer Science**, 34, 783-810, 2009a.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Glass-Rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. **Synthetic Metals**, 159, 1141-1146, 2009b.

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

BRANDRUP, J; IMMERGUT, E. H., **Polymer Handbook**. 3rd edition, Wiley and Sons, New York, 1989.

BRINTZINGER, H.; FISCHER, D.; WAYMOUTH, R. A. Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts. **Chem. Inst.. Ed. Engl.** V. 34, p. 1143-1170, 1995.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering, An Introduction**, Third Edition, John Wiley & Sons: New York, 1994.

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

CHIPARA, M.; HUIB, D.; NOTINGHER, P. V.; CHIPARAD, M.D.; LAU, K.T.; SANKAR, J.; PANAITESCU, D. On polyethylene-polyaniline composites. **Composites: Part B**, 34, 637-645, 2003.

COTE, M., CORTÉS, M. T., BELTRÁN, D., ORTIZ, P. Pani-LDPE Composites: Effect of Blending Conditions. **Polymer Composites**, 30, 1, 22-27, 2009.

COWIE, J.M.G.; **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Second Edition, New York: Chapman & Hall, 433p,1991.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, M. L.; LOPES, D. E. B.; GRAFOV, A. V. Propylene-ethylene copolymers by one-monomer metallocene catalyzed polymerization. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**. V. 185, p. 57-64, 2002.

DING, L.; WANG, X.; GREGORY, R.V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline_EB/powder. **Synthetic Metals**, 104, 73-78, 1999.

DOMSKI, G. J.; ROSEA, J. M.; COATESA, G. W.; BOLIGH, A. D.; BROOKHARTB, M. Metallocene Catalysts for olefin polymerization. Annual review for 1996. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 181, p. 243-296, 1999.

DONGHUA, Z.; YANGYONG, W. Synthesis and applications of one-dimensional nanostructured polyaniline: An overview. **Materials Science and Engineering B** 134, 9-19, 2006.

FEDULLO, N., SORLIER, E., SCLAVONS, M., BAILLY, C., LEFEBVRE, J. M., DEVAUX, J. **Progress in Organic Coating**, 58, 87-95, 2007.

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

FORNAZIER FILHO, F. Y. **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe(II) e Fe(III)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

FIM, F.; GUTERRES, J. M.; BASSO, N. R. S., GALLAND, G. B. Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 48, 692-698, 2010.

GIROTTI, E.M. e SANTOS, I.A., Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como efetua-las Corretamente, **Química Nova**, vol. 25, n.4, 639-647, 2002.

HAGE JUNIOR, E., PESSAN, L. A. **Blendas poliméricas, apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos, módulo 8**, São Carlos, Novembro 2002.

HALLIDAY, D. e RESNICK, R., **Fundamentos de Física**, vol. 3, 3ª LTC Editora, Rio de Janeiro, 1994.

HUANG, J., KANER, R.B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. **J. Am. Chem. Soc.** 126, 851-855, 2004a.

HUANG, J., KANER, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. **Chem. Commun.** 367-376, 2006.

HUANG, J., KANER, R. B. Nanofiber formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. **Angew. Chem. Int. Ed.** 43, 5817-5821, 2004b.

IZUMI, C.M.S., CONSTANTINO, V.R.L., FERREIRA, A.M.C. e TEMPERINI, M.L.A., Spectroscopic Characterization of Polyaniline Doped With Transition Metal Salts, **Synthetic Metals** 156 (2006), pp. 654-663.

KAMISSKY, W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization. **Journal of Chemistry Soc.**, Danton Trans. p. 1413-1418, 1998.

KIM, Y. H.; FOSTER, C.; CHIANG, J.; HEEGER, A.J. Localized charged excitations in polyaniline: Infrared photoexcitation and protonation studies. **Synthetic Metals**, 29, 285-290, 1989.

KINLEY, P. J.; MENON, V.; DING, Y. A mechanist investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique, **J Electrochem. Soc.** 146 (10) p 3690-3695, 1999.

KAWAHARAA, N.; KOJOHA, S.; MATSUOA, S.; KANEKOA, H.; MATSUGIA, T.; TODAB, Y.; MIZUNOB, A.; KASHIWAA, N. Study on chain end structures of polypropylenes prepared with different symmetrical metallocene catalysts. **Polymer**. v. 45, p. 2883-2888, 2004.

LASLAU, C., ZUJOVIC, Z. D., ZHANG, L., BOWMAKER, G. A., SEJDIC, J. T. Morphological Evolution of Self-Assembled Polyaniline Nanostructures Obtained by pH-stat Chemical Oxidation. **Chem. Mater.**, Vol. 21, No. 5, 954-962, 2009.

LI, J., QINGMING, J., ZHU, J., ZHENG, M. Interfacial polymerization of morphologically modified polyaniline: from hollow microspheres to nanowires. **Polymer Int.** 57, 337-341, 2008.

MALINAUKAS, A.; Chemical deposition of conducting polymers. **Polymers**, v.42, p.3957-3972, 2001.

MARK, J. E., **Physical Properties of Polymers Handbook**, ed. American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996.

MARTIN, C. R., Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures, **Acc. Chem. Res.**, Vol. 28, No. 2, 61-68, 1995.

MATTOSO, H. L. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. Revisão. **Química Nova**, 19 (4), p.388-399, 1996.

MATVEEVA, E.S.; CALLEJA, R. D.; PARKHUTIK, V.P. Thermogravimetric and calorimetric studies of water absorbed in polyaniline. **Synthetic Metals**, 72, 2, 105-110, 1995.

MICHELER G. H., CALLEJA, F. J. B. **Mechanical Properties of Polymers Based Nanostructure and Morphology**. Taylor & Francis: New York, 2005.

MOHAMED, H. Al-Saleh.; UTTANDARAMAN, S. A review of vapor grown carbon nanofibers/polymer conductive composites. **Carbon**, 47, 2-22, 2009.

MOORE JR., E.P. **Polypropylene Handbook**: polymerization, characterization, properties, processing, applications. New York: Hanser Gardner. p. 419, 1996.

RATES, S. C. B., **Síntese e caracterização do polímero construído de anilina e melamina**. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PPGEM, Curitiba, 2006.

RATNER, M.; RATNER, D. **Nanotechnology**. Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 2003.

RAZAVI, A. Metallocene catalysts technology and environment. Acad. Paris, Série IIc. **Chemie/Chemistry**. v.3, p. 615-625, 2000.

ROBERT, R.; BERLEZE, S. M. Teorema de Van der Pauw. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n.1, p. 15-18, 2007.

ROCH, C.Y.K., ROUSSEL, F.; Morphological and Electrical Characteristics of polyaniline nanofibers. **Synthetic Metals**, 153, 337-340, 2005.

R.A. de BARROS; W.M. de AZEVEDO; F.M. de AGUIAR. Photo-induced polymerization of polyaniline. **Materials Characterization**, 50, 131-134, 2003.

SANTOS, J. H. Z.; FISCH, A. G., CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R. Alargamento da distribuição de massa molar de polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos Dual-Site. **Quim. Nova**. v. 31, No. 5, p. 1199-1207, 2008.

SATHYANARAYANA, D. N., ANAND, J. e PALANIAPPAN, S. Conducting Polyaniline Blends and Composites. **Prog. Polym**, 23, 993-1018, 1998.

SEBASTIÃO, V. C. JR. (Coordenação), **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

SHÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J., Electrical Conductivity of Carbon Blacks Under Comperssion, **Carbon**, v. 43, 741-747, 2005.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., **Identificação Espectroscopica de Compostos Organicos**. 5ª edição. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.

SINHA, S.; BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, 112, 5, 3135-3140, 2009.

SITE <http://www.orbys.com.br/> acessado em Junho de 2011.

SITE <http://www.cetea.ital.org.br> acessado em Maio de 2011.

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

SZE, S. M. **Semiconductor devices: physics and technology**. Murray Hill, New Jersey (USA): Bell Telephone Laboratories, Inc. John Wiley & Sons, 1985.

TRAN, H. D., D'ARCY, J. M., WANG, Y., BELTRAMO, P. J., STRONG, V. A., KANER, R. B., The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures. **J. Mater. Chem.**, 21, 3534-3550, 2011.

TRCHOVÁ, M., SEDENKOVÁ, I., KONYUSHENKO, E. N., STEJSKAL, J., HOLLER, P., MARJANOVIC, C. G., Evolution of Polyaniline Nanotubes: Oxidation of Aniline in Water, **J. Phys. Chem. B**, Vol. 110, 9461-9468, 2006.

TSOCHEVA, D., TERLEMEZYAN, L. In situ prepared composite of ultrahigh molecular mass PE and PANI. Thermal behavior and supramolecular structure. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 75, 739-751, 2004.

VETENSKAPSADEMIEN, K.; The Nobel Prize in Chemistry: Conductive Polymers. **The Royal Swedish Academy of Sciences**, Sweden, 2000.

XING, S., ZHENG, H., ZHAO, G. Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method. **Synthetic Metals**, 158, 59-63, 2008.

WANG, P. C., VENANCIO, C. E., SARNO, M. D., MacDiarmid, G. A., Simplifying the reaction system for the preparation of polyaniline nanofibers: Re-examination of template-free oxidative chemical polymerization of aniline in conventional low-pH acidic aqueous media. **Reactive & Functional Polymers** 69, 217-223, 2009.

WANG, Y., CHEN, F. B., LI, Y. C., WU, K. C. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites: Part B**, 35, 111-124, 2004.

WEI, Z. X., WAN, M. X. Hollow microspheres of polyaniline synthesized with an aniline emulsion template. **Adv. Mater.** 14, 1314-1317, 2002.

YANG, D.J., RAHY, A., Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. **Materials Letters**, 62, 4311-4314, 2008.

ZHANG, Y.Q., LEE, J. H., RHEE, J. M., RHEE, K. Y. **Composites Science and Technology**, 64, 1383-1389, 2004.

ZHANG, D., WANG, Y. Synthesis and applications of one-dimensional nanostructured polyaniline: An overview. **Materials Science and Engineering B**, 134, 9-19, 2006.

ZHANG, Z., WAN, M., WEI, Y. Highly Crystalline Polyaniline Nanostructures Doped With Dicarboxylic Acids. **Adv. Funct. Mater.**, 16, 1100-1104, 2006.

ZHANG, L., ZUJOVIC, Z. D., PENG, H., BOWMAKER, G. A., KILMARTIN, P. A., SEJDIC, J. T., Structural Characteristics of Polyaniline Nanotubes Synthesized From Different Buffer Solutions. **Macromolecules**, 41(22), 8877-8884, 2008.

ZHANG, Y. S., XU, W. H., YAO, W. T., YU, S. H. Oxidation-reduction reaction riven approach for hydrothermal synthesis of polyaniline hollow spheres with controllable size and shell thickness. **J. Phys. Chem. C** 113, 8588-8594, 2009.

ZHANG, Q. H., WANG, X. H., CHEN, D. J., JING, X. B. Dynamic mechanical properties of melt processable PANI-DBSA/LDPE Blends. **Synthetic Metals** 135-136, 481-482, 2003.

ZOPPI, R.A. e DE PAOLI, M.A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais, *Química Nova* 16 (6), 560-569, 1993.

ZUEV, V.V., Synthesis of Polyanilines with Pendant Fluorescent Units, *Journal of Polymers Research*, 15, 351-356, 2008.

ZUJOVIC, Z. D., LASLAU, C., BOWMAKER, G. A., KILMARTIN, P. A., WEBBER, A. L., BROWN, S. P., SEJDIC, T. J., Role of aniline oligomeric nanosheets in the formation of polyaniline nanotubes. **Macromolecules**, 43 (2), 662-670, 2010.