

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ÓXIDO DE GRAFITE E POLIANILINA COMO CARGA EM  
NANOCOMPÓSITOS POLIOLEFÍNICOS**

**Ariane Machado Lentz**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, 30 de março de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ÓXIDO DE GRAFITE E POLIANILINA COMO CARGA EM  
NANOCOMPÓSITOS POLIOLEFÍNICOS**

**Ariane Machado Lentz**

Dissertação realizada sob a orientação da Prof<sup>a</sup>.  
Dr<sup>a</sup>. Griselda Barrera Galland, apresentada ao  
Programa de Pós – Graduação em Ciência dos  
Materiais da Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul em preenchimento parcial dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre em Ciência  
dos Materiais.

Porto Alegre  
Porto Alegre, março de 2016

## AGRADECIMENTOS

Às professoras Dr<sup>a</sup>. Griselda B. Galland e Dr<sup>a</sup>. Nara R. de S. Basso pela orientação e coorientação neste trabalho, por todos os conhecimentos transmitidos, pela atenção e pela confiança.

Ao meu marido Rodrigo, pelo incentivo e pela paciência, por estar sempre ao meu lado irradiando amor.

À minha filha Luísa, por fazer tudo valer a pena e por me dar forças todos os dias, simplesmente por existir.

À minha mãe Vanda por ter acreditado em mim e por todo o apoio, amor e ajuda.

À banca examinadora, prof. Dr. José Antonio Malmonge (UNESP), prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Naira Maria Balzaretto (UFRGS) e prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marly Antonia Maldaner Jacobi (UFRGS) por participarem desta defesa de dissertação.

À colega Thuany pela colaboração neste trabalho.

Ao Dr. Marcéo A. Milani pelas análises de DSC e DMA, pela ajuda em diversos momentos, sempre com bom humor.

À Dr<sup>a</sup>. Grasiela Gheno pela ajuda nas caracterizações, comprometimento e pela amizade.

Aos colegas do K-106 por tornarem nosso laboratório o mais querido e divertido da UFRGS.

A todos amigos e familiares que de alguma forma estiveram comigo durante esta jornada. Muito obrigada.

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....</b>	<b>X</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>3</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD).....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.1 Nanocompósitos de Polietileno .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 GRAFITE .....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 GRAFENO.....</b>	<b>6</b>
<b>2.4 OBTENÇÃO DO GRAFENO.....</b>	<b>7</b>
<b>2.4.1 Obtenção do grafeno a partir da grafite.....</b>	<b>7</b>
<b>2.4.1.1 Redução do Óxido de Grafite .....</b>	<b>9</b>
<b>2.5 POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES.....</b>	<b>9</b>

2.5.1	Polianilina.....	10
2.5.1.1	Obtenção da polianilina.....	10
2.5.2	Polianilina/Grafeno .....	11
3	PARTE EXPERIMENTAL .....	13
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	13
3.1.1	Síntese do Óxido de Grafite.....	14
3.1.1.1	Redução do Óxido de Grafite .....	15
3.1.2	Síntese das nanofibras de Polianilina na presença de GO e de GOr .....	15
3.1.2.1	Caracterização das cargas PANI/GO.....	15
3.1.2.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	15
3.1.2.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	16
3.1.2.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	16
3.1.2.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	16
3.1.2.1.5	Difração de Raios-X.....	16
3.1.2.1.6	Espectroscopia Raman .....	17
3.1.2.1.7	Condutividade Elétrica .....	17
3.1.3	Síntese dos nanocompósitos Polietileno/PANI/GO e Polietileno/PANI/GOr .....	17
3.1.3.1	Caracterização dos nanocompósitos PE/PANI/GO e PE/PANI/GOr .....	18
3.1.3.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	18
3.1.3.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	18
3.1.3.1.3	Análise Térmico Dinâmico-Mecânica (DMTA) .....	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	19

<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA CARGA PANI/GO E PANI/GOr.....</b>	<b>19</b>
4.1.1	MEV das cargas PANI/GO e PANI/GOr .....	19
4.1.2	MET das cargas PANI/GO e PANI/GOr .....	21
4.1.3	FTIR das cargas PANI/GO e PANI/GOr.....	23
4.1.4	DRX das cargas PANI/GO e PANI/GOr.....	26
4.1.5	Raman das cargas PANI/GO e PANI/GOr .....	27
4.1.6	TGA das cargas PANI/GO e PANI/GOr.....	28
4.1.7	Condutividade elétrica das cargas PANI/GO e PANI/GOr.....	30
4.1.8	Conclusões Parciais .....	31
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PE/PANI/GO .....</b>	<b>32</b>
4.2.1	Atividade Catalítica dos nanocompósitos.....	32
4.2.2	DSC dos Nanocompósitos .....	34
4.2.3	TGA dos Nanocompósitos.....	35
4.2.4	MEV e MET dos nanocompósitos.....	38
4.2.5	Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos.....	40
4.2.6	Propriedades Elétricas .....	44
4.2.7	Conclusões Parciais .....	45
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema da grafite. ....	5
<b>Figura 2</b> - Formação dos orbitais híbridos $sp^2$ no átomo de carbono <sup>13</sup> . ....	6
<b>Figura 3</b> - Obtenção de fulerenos, nanotubos e grafite a partir do grafeno <sup>16</sup> . ....	7
<b>Figura 4</b> - Modelo de estrutura para o óxido de grafite. ....	8
<b>Figura 5</b> - Modelo de estrutura para o óxido de grafite reduzido termicamente. ....	9
<b>Figura 6</b> - Fórmula química estrutural da polianilina. ....	10
<b>Figura 7</b> - Esquema de dopagem da PANI. ....	10
<b>Figura 8</b> - Esquema do método da mistura rápida modificado. ....	13
<b>Figura 9</b> - Imagens de MEV das cargas PANI/GO10 (A e B) e PANI/GO30 (C e D), PANI/GOr10 (E e F) e PANI/GOr30 (G e H). ....	21
<b>Figura 10</b> - Imagens de MET do GO puro (A), e das cargas PANI/GO10 (B), PANI/GO30 (C), PANI/GOr10 (D) e PANI/GOr30 (E). ....	23
<b>Figura 11</b> - Espectros FTIR da cargas PANI/GO, PANI/GOr, PANI pura, GO e GOr. ....	25
<b>Figura 12</b> - Gráfico DRX das amostras: GO (a), GOr (b), PANI/GO10 e PANI/GOr10 (c) e PANI/GO30 e PANI/GOr30 (d). ....	27
<b>Figura 13</b> - Espectros raman da PANI pura, GO, GOr, PANI/GOr10, PANI/GO10, PANI/GO30 e PANI/GOr30. ....	28
<b>Figura 14</b> - TGA das cargas PANI pura, GO, GOr, PANI/GOr10, PANI/GO10, PANI/GO30 e PANI/GOr30. ....	29
<b>Figura 15</b> - Ilustração das possíveis interações entre GO e PANI. ....	30
<b>Figura 16</b> - Picos de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos nanocompósitos retirados dos gráficos de DSC. ....	35

<b>Figura 17</b> - Curvas de TGA dos nanocompósitos .....	37
<b>Figura 18</b> - Curvas de DTG dos nanocompósitos .....	38
<b>Figura 19</b> - Imagens de MEV dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 10% (A), PE/PANI/GO30 7% (B), PE/PANI/GOr10 6%(C) and PE/PANI/rGOr30 6% (D).....	39
<b>Figura 20</b> - Imagens de MET dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 10% (A), PE/PANI/GO30 7% (B), PE/PANI/GOR10 6%(C) and PE/PANI/GOr30 6% (D).....	40
<b>Figura 21</b> - Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos PE/PANI/GO 10.....	41
<b>Figura 22</b> - Variação do módulo de perda (E'') com a temperatura do polietileno e dos nanocompósitos PE/PANI/GO10.....	42
<b>Figura 23</b> - Variação da $\tan \delta$ com a temperatura dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 e do PE puro.....	42



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Solventes e reagentes utilizados.....	14
<b>Tabela 2</b> - Atribuições dos picos de infravermelho das cargas PANI, GO, GOr, PANI/GO 10 e 30 e PANI/GOr10 e 30.....	24
<b>Tabela 3</b> - Condutividades da PANI, GO, GOr e das cargas PANI/GO e PANI/GOr.....	31
<b>Tabela 4</b> - Atividade catalítica e propriedades térmicas dos nanocompósitos .....	33
<b>Tabela 5</b> - Variação da temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 e do PE puro.....	43
<b>Tabela 6</b> - Valores de Módulo de Young e Resistência à Tração dos Nanocompósitos .....	44

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$d_{002}$	Distância interplanar entre os planos 002
$E'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perda
$\theta$	Ângulo de Bragg
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura máxima de degradação
$X_c$	Cristalinidade
GO	Óxido de grafite
GOr	Óxido de grafite reduzido
PANI	Polianilina

## RESUMO

Nanocompósitos de nanofibras de polianilina (PANI) com óxido de grafite (GO) e óxido de grafite reduzido (GOr) foram sintetizados e caracterizados. Foram obtidas quatro amostras de PANI/grafite com 10% e 30% de GO ou GOr. A adição de GO ou GOr nas nanofibras de PANI aumentou a condutividade das nanocargas em 6 vezes e melhorou a estabilidade térmica. Estas nanocargas foram utilizadas na polimerização *in situ* do eteno, obtendo-se nanocompósitos de PE/PANI/grafite com diferentes percentuais das nanopartículas. Os nanocompósitos poliolefinicos foram caracterizados por MEV e MET que mostraram morfologias bastante cristalinas. As nanopartículas de PANI/GO e PANI/GOr mostraram uma boa dispersão no polietileno e um aumento na estabilidade térmica do material final foi observado. As temperaturas de fusão e cristalização também aumentaram entre 2 e 6 °C para os nanocompósitos de polietileno comparado com o polímero puro.

## ABSTRACT

Nanocomposites of polyaniline nanofibers (PANI) with graphite oxide (GO) and reduced graphite oxide (rGO) were synthesized and characterized. There were obtained four samples of PANI/graphite with 10% and 30% of GO or rGO. The addition of GO or rGO in PANI nanofibers increased the conductivity of the nanofillers 6 times and improved the thermal stability. These nanofillers were used in the *in situ* ethylene polymerization given PE/PANI/graphite nanocomposites with different percentages of nanoparticles. The polyolefinic nanocomposites were characterized by SEM and TEM that showed crystalline morphologies. PANI/GO or PANI/rGO nanoparticles showed a good dispersion in polyethylene and an increase of thermal stability of the final material was observed. Melting and crystallization temperatures also increased between 2 and 6 °C in the polyethylene nanocomposites compared with neat polymer.

# 1 INTRODUÇÃO

A grafite é formada por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono que estão dispostos em camadas, e devido a suas propriedades elétricas e mecânicas, têm sido de grande interesse, como por exemplo na utilização como carga em polímeros. A fim de se obter propriedades elétricas satisfatórias, as camadas de grafite individuais, conhecidas como grafeno, devem estar separadas de forma que ocorra a dispersão na matriz polimérica<sup>1</sup>. Os compostos de grafite intercalados (GIC's) podem ser obtidos com agentes oxidantes, onde grupos polares são introduzidos, e como resultado as camadas de grafeno se afastam umas das outras<sup>2</sup>. A utilização dos GIC's juntamente com polímeros intrinsecamente condutores vêm sendo estudada, já que é provado que materiais de carbono aumentam sua estabilidade e otimizam o valor da sua capacitância<sup>3</sup>. Além disso, materiais de carbono servem como uma base condutiva e fornecem uma ampla superfície para a dispersão das nanopartículas dos polímeros intrinsecamente condutores. A polianilina (PANI) é um polímero intrinsecamente condutor que tem recebido bastante atenção devido ao seu baixo custo, facilidade de polimerização e propriedades elétricas<sup>4</sup>. Existem três formas da polianilina: base leucoesmeraldina (amarela), base esmeraldina (azul) e base pernigranilina (roxa). O sal de esmeraldina (verde) é a forma condutora da PANI<sup>5</sup>. Ainda, as nanofibras de PANI possuem uma grande área superficial e um caminho de difusão de íons otimizado, sendo ideal para a utilização como eletrodos supercapacitores<sup>3</sup>. O sistema conjugado de elétrons  $\pi$  da polianilina é responsável pela alta condutividade elétrica. No entanto, os problemas da sua utilização são o baixo valor de condutividade quando comparada aos metais, a infusibilidade e baixa solubilidade em qualquer solvente. A condutividade elétrica da PANI pode ser aumentada quando incorporado uma carga condutiva, como o grafite. Recentemente, compósitos de polianilina combinados com grafite receberam um grande interesse científico e tecnológico em inúmeras aplicações<sup>6,7,8,9,10</sup>. Em função disto estes compósitos vem sendo utilizados em inúmeros dispositivos como baterias<sup>11,12</sup>, sensores<sup>13</sup>, blindagem eletromagnética<sup>14</sup>, revestimentos anticorrosivos<sup>15</sup>, células solares<sup>16,17</sup>, supercapacitores<sup>18,19</sup>, entre outros. No entanto, nanocompósitos de PANI/grafite não apresentam uma boa processabilidade. Essa desvantagem poderia ser superada dispersando nanopartículas de PANI/grafite em uma matriz flexível e de alta processabilidade.

O polietileno é uma ótima opção, devido ao baixo custo, boas propriedades térmicas, mecânicas e ópticas, elevada resistência a produtos químicos e fácil processabilidade<sup>20</sup>. A

utilização do óxido de grafite e polianilina como carga em nanocompósitos de polietileno é de interesse, pois a preparação de novos materiais poliméricos condutores flexíveis, leves e de fácil processabilidade tem sido considerada importante do ponto de vista comercial e tecnológico, pois apresenta potencial para diversas aplicações.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos poliméricos de polietileno com nanolâminas de óxido de grafite (GO) e óxido de grafite reduzido (GOr) revestidas com nanofibras de polianilina, com uma boa dispersão da carga na matriz polimérica, além de boas propriedades mecânicas, elétricas e boa processabilidade.

#### Objetivos Específicos

- Desenvolver metodologia para preparar nanolâminas de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido por meio da oxidação e posterior redução da grafite;
- Preparar nanocompósitos de PANI/GO e PANI/GOr por meio da polimerização da anilina na presença do GO ou GOr;
- Caracterizar os nanomateriais obtidos em relação à morfologia e propriedades elétricas;
- Avaliar a síntese de nanocompósitos de PE/PANI/GO e PE/PANI/GOr através da polimerização *in situ* utilizando catalisador metalocênico;
- Avaliar propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de todos os nanocompósitos sintetizados.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)**

O polietileno de alta densidade (PEAD) é constituído por cadeias lineares e possui cristalinidade acima de 90%, devido às poucas ramificações. Esta linearidade das cadeias fornece ao polietileno maior empacotamento das cadeias, e as forças intermoleculares agem com mais eficiência quando comparado ao polietileno de baixa densidade<sup>21</sup>. O PEAD foi primeiramente produzido pelos processos de Phillips e Ziegler utilizando catalisadores especiais entre os anos de 1956 e 1957<sup>22</sup>. O polietileno é o material plástico mais utilizado mundialmente, devido às suas propriedades industriais, tais como tenacidade à temperatura ambiente e a baixas temperaturas, boa flexibilidade, resistência à corrosão, propriedades de isolamento, além do custo relativamente baixo. Apesar disto, algumas utilizações do polietileno ainda não são possíveis por requererem propriedades que estão fora do alcance, como maior resistência mecânica e térmica, condutividade elétrica, entre outros. Tais propriedades podem ser adquiridas quando adicionada uma nanocarga na matriz de PE, obtendo-se um nanocompósito polimérico<sup>23</sup>.

#### **2.1.1 Nanocompósitos de Polietileno**

Compósito polimérico é o nome dado aos materiais que possuem carga dispersa em uma matriz polimérica<sup>24</sup>. A estrutura de um nanocompósito polimérico pode ser classificada em 1D, quando a carga possui uma dimensão em escala nanométrica (como por exemplo nanotubos de carbono); 2D, quando a carga possui duas dimensões na escala nanométrica (nanolâminas de argila e nanolâminas de grafite); e 3D, quando as três dimensões são em escala nanométrica (nanopartículas de sílica)<sup>25</sup>. Quando se adiciona uma pequena quantidade de carga em um polímero, já é possível obter um material com maior rigidez<sup>26</sup>, melhorar propriedades mecânicas, térmicas, propriedades de barreira, elétricas e retardante de chamas<sup>24</sup>. A introdução de materiais gráfiticos como carga na matriz polimérica é de interesse, pois podem resultar em materiais condutores elétricos e térmicos, além de melhorarem as propriedades mecânicas do polímero<sup>27</sup>.



## 2.2 GRAFITE

A descoberta de algumas utilizações da grafite é tão antiga que o homem primitivo a utilizava para pintar as paredes das cavernas, e os egípcios para decorar objetos cerâmicos. Em 1789 T. Werner designou como grafite o nome deste mineral, pois deriva do latim “*graphein*”, que significa escrever<sup>28</sup>.

Entre os anos de 1994 e 2010 a produção de grafite natural foi o suficiente para atender a demanda mundial. Entretanto, a partir de 2009 observou-se um aumento no consumo mundial entre 4 e 6% ao ano, fato que pode ser atribuído aos avanços na tecnologia quanto a sua utilização. A China é o principal produtor de grafite natural, com 68% da produção mundial. O Brasil está em 3º lugar, sendo a principal fonte de produção com grandes reservas na América do Sul<sup>29</sup>.

A grafite corresponde a uma das quatro formas do elemento carbono, sendo as outras diamantes, fulerenos e nanotubos<sup>30</sup>.

A estrutura da grafite consiste em grupos hexagonais de átomos de carbono que formam estrutura em camadas. Cada átomo está ligado covalentemente a outros três átomos, o quarto elétron de valência está deslocalizado e conseqüentemente fica livre para se mover ao longo dos átomos, já que não está ligado a nenhum átomo em particular<sup>31</sup>. Assim, a grafite apresenta uma boa condutividade elétrica no sentido paralelo aos planos<sup>32</sup>. Uma camada de grupos hexagonais de ligações entre carbonos é denominada grafeno, e a ligação que une os grafenos para formar a grafite é do tipo Van der Waals<sup>31</sup>.

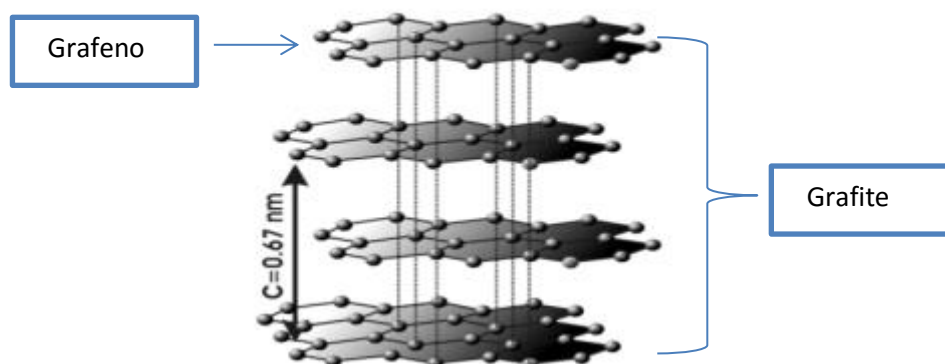


Figura 1 - Esquema da grafite<sup>33</sup>.

O carbono possui o número atômico 6, e possui uma configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . A diferença de energia entre os níveis de energia 2s e 2p é pequena comparada com a energia

de ligação das ligações químicas, facilitando a promoção de um elétron do orbital 2s para o orbital 2p<sup>34</sup>. Essa sobreposição de orbitais é denominada hibridização, e no carbono pode ocorrer sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup><sup>35</sup>. Os átomos de carbono da grafite possuem configuração sp<sup>2</sup>, o que faz da grafite um material macio, opaco e condutor elétrico<sup>36</sup>.

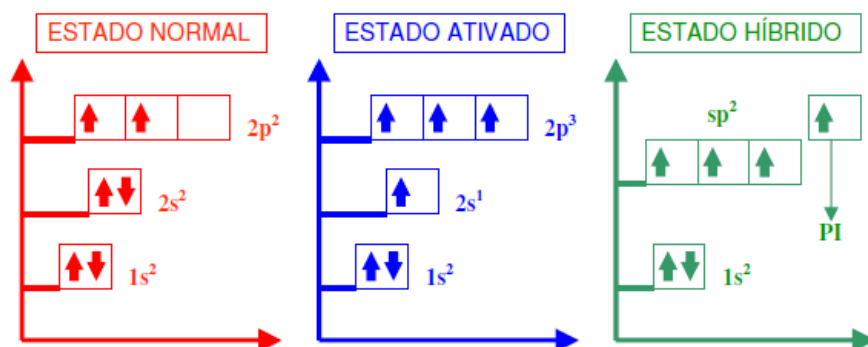


Figura 2 - Formação dos orbitais híbridos sp<sup>2</sup> no átomo de carbono<sup>34</sup>.

Devido ao fato da grafite possuir condutividade elétrica ao longo dos planos e não perpendicularmente, já que as camadas estão ligadas fracamente por forças de Van der Waals, diz-se que ele é um material anisotrópico, ou seja, suas propriedades variam conforme a direção dos planos.

A partir da grafite é possível obter o grafeno, material que ultimamente vem sendo bastante estudado, devido as suas ótimas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas<sup>37</sup>.

### 2.3 GRAFENO

A possibilidade da existência do grafeno foi estudada durante 60 anos, e acreditava-se que sua estrutura era instável. Porém, em 2004, sua existência foi comprovada por Geim e Novoselov, que os rendeu o prêmio Nobel de física em 2010.

Como dito anteriormente, grafeno se refere a uma camada bidimensional (2D) de ligações hexagonais de carbono, formando uma estrutura semelhante a uma colmeia. A partir dele é possível obter outros alótropos do carbono. Ele pode tomar a forma circular (0D) para obter o fulereno; pode ser enrolado para obter os nanotubos (1D); e podem ser empilhados para obter a grafite (3D), como mostra a figura 3.

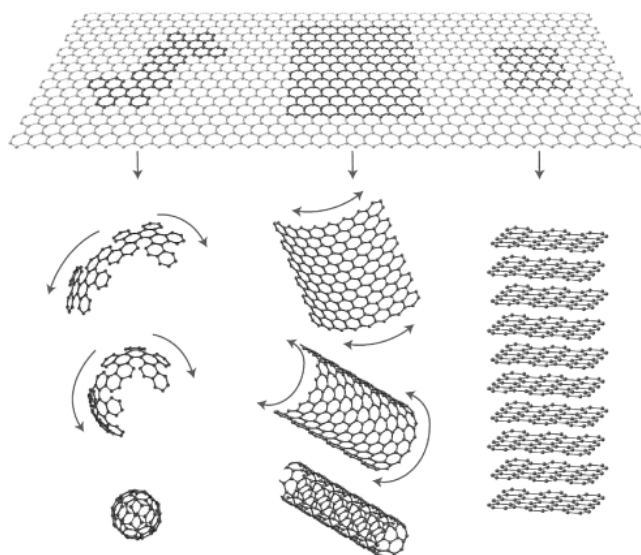


Figura 3 - Obtenção de fulerenos, nanotubos e grafite a partir do grafeno<sup>37</sup>.

O interesse crescente neste material se deve ao fato de ele possuir ótimas propriedades físicas. O grafeno é o material mais forte já medido e possui alta condutividade térmica. Mas suas excelentes propriedades elétricas são o maior motivo pelo qual ele vem sendo estudado pela comunidade científica<sup>38</sup>.

## 2.4 OBTENÇÃO DO GRAFENO

As formas possíveis de obtenção de grafeno são através dos processos “*bottom up*” e “*top down*”. Os processos “*bottom up*” são referentes à síntese do grafeno, e incluem o método de crescimento epitaxial via deposição química de vapor ou síntese orgânica. Já os processos “*top down*” se referem à fragmentação do material, e incluem esfoliação química ou mecânica da grafite, ou redução química do óxido de grafeno<sup>39</sup>.

### 2.4.1 Obtenção do grafeno a partir da grafite

A obtenção do grafeno via esfoliação mecânica da grafite faz parte de um processo “*top down*”, em que uma fita adesiva é colocada entre finas camadas de grafite. A descamação da grafite é feita com sucessivas remoções da fita adesiva em processos de colagem e descolagem, a fim de se obter flocos suficientemente finos de grafite. Após, estes flocos são submersos em acetona e então transferidos para uma pastilha de Si revestida com uma camada de SiO<sub>2</sub>, os quais são lavados com água e propanol. Após esta etapa, os flocos de grafeno

ficam aderidos na superfície da pastilha por forças de Van der Waals<sup>40</sup>. Outro processo “*top down*” é a esfoliação química da grafite, onde o material de partida é um composto de grafite intercalado, óxido de grafite ou óxido de grafeno (GIC's). Os GIC's ainda podem ser tratados por ultrassom para uma maior esfoliação das lâminas de grafeno, e ainda podem ser reduzidos química ou termicamente a fim de se retirar as moléculas polares introduzidas na oxidação, formando assim o grafeno.

A conversão química da grafite em óxido de grafite surgiu como uma rota mais viável para a obtenção de maiores quantidades de grafeno. O óxido de grafite é normalmente obtido através da oxidação da grafite. Um dos primeiros métodos de obtenção do óxido de grafite foi reportado por Brodie em 1860, em que a grafite era tratada com clorato de potássio e ácido nítrico fumegante. Em 1898, Staudenmaier aprimorou a oxidação, adicionando o clorato de potássio lentamente em uma solução contendo ácido sulfúrico, ácido nítrico fumegante e grafite<sup>41</sup>. Mais tarde surgiu o método de Hummers, em que é utilizado ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico e permanganato de potássio<sup>42</sup>. Este método reduziu o tempo necessário de oxidação, porém não é tão eficiente quando comparado ao método de Staudenmaier, o qual resulta em uma grafite mais oxidada do que o método de Hummers<sup>43</sup>.

A figura a seguir ilustra um modelo de estrutura para o óxido de grafite, mostrando os grupos funcionais introduzidos nas lâminas na etapa de oxidação.

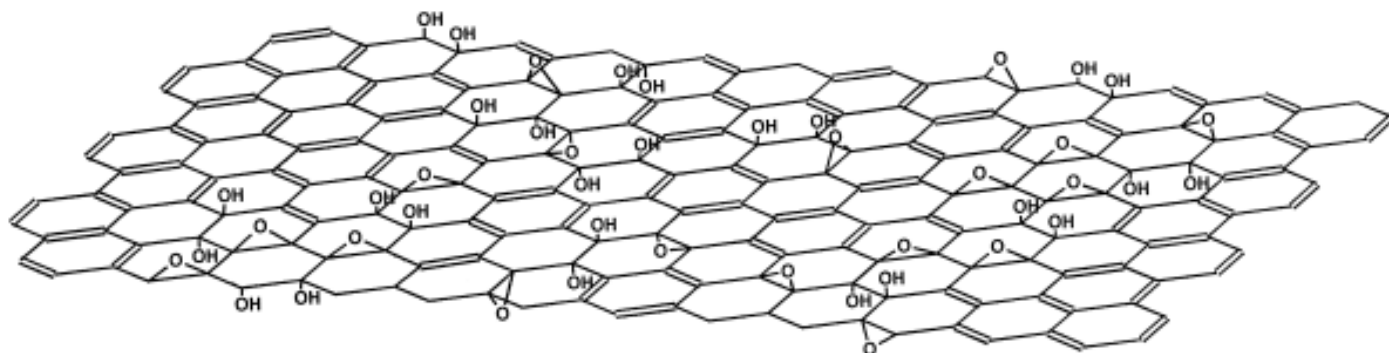


Figura 4 - Modelo de estrutura para o óxido de grafite<sup>44</sup>.

Apesar de o óxido de grafite possuir um maior espaçamento entre as lâminas, sua redução é de grande interesse, pois as estruturas  $\pi$  são reestabelecidas, aumentando assim sua condutividade elétrica<sup>45</sup>.

### 2.4.1.1 Redução do Óxido de Grafite

A redução do óxido de grafite pode ser realizada quimicamente ou termicamente. Na redução química os grupos funcionais de oxigênio são removidos por reagentes químicos oxidantes, como por exemplo, hidrazina, álcool, boridreto de sódio, hidróxido de sódio e potássio, entre outros. O agente oxidante mais utilizando, no entanto, é a hidrazina, a qual reduz mais eficientemente o óxido de grafite<sup>46</sup>. Porém, a hidrazina é tóxica, não sendo viável sua utilização em larga escala.

Na redução térmica é utilizada alta temperatura para a obtenção de grafeno. O método consiste em um aumento rápido da temperatura, fazendo com que os grupos funcionais de oxigênio se decomponham em gases CO e CO<sub>2</sub>, aumentando a pressão entre as lâminas e forçando-as a se separarem. A vantagem é que nesta etapa tanto os grupos funcionais de oxigênio são removidos como também ocorre a esfoliação das lâminas de grafeno, o que torna um método favorável para a obtenção de grandes quantidades de grafeno<sup>47</sup>. A desvantagem é que o grafeno obtido possui maior quantidade de defeitos em sua estrutura, o que diminui o caminho para o transporte de elétrons, e introduzindo sítios de dispersão. Na etapa de redução não é possível retirar 100% dos grupos funcionais contidos entre as lâminas de grafeno. A próxima figura ilustra a estrutura do óxido de grafite reduzido termicamente, com alguns defeitos que são introduzidos nesta etapa, além de alguns grupos de oxigênio que permanecem.

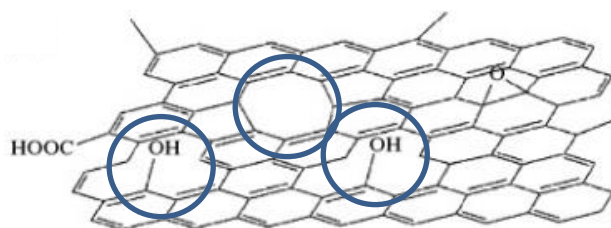


Figura 5 - Modelo de estrutura para o óxido de grafite reduzido termicamente<sup>48</sup>.

## 2.5 POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES

Os polímeros intrinsecamente condutores podem combinar as propriedades mecânicas com um comportamento elétrico e óptico semelhante aos dos metais e semicondutores, por isso são conhecidos como “metais sintéticos”. O primeiro polímero condutor foi sintetizado

por um grupo de cientistas da Pensilvânia em 1977, dopando o poliacetileno<sup>49</sup>, e rendendo ao grupo o prêmio Nobel de Física no ano 2000.

Um dos critérios utilizados para a escolha do polímero a ser tornado condutor é a facilidade com que ele pode ser dopado, ou seja, oxidado ou reduzido. Os elétrons  $\pi$  podem ser facilmente adicionados ou removidos sem que prejudique a estabilidade da molécula. O poliacetileno possui uma condutividade elétrica comparável à do cobre ( $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ), porém sua instabilidade térmica, insolubilidade e infusibilidade levaram à busca de novos polímeros a serem estudados.

### 2.5.1 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero intrinsecamente condutor que tem recebido bastante interesse devido ao seu baixo custo, facilidade de polimerização e dopagem. O polímero não dopado consiste na seguinte fórmula molecular:

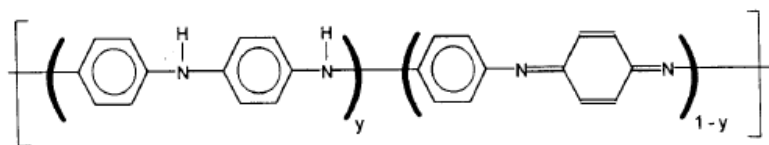


Figura 6 - Fórmula química geral da polianilina<sup>50</sup>.

Os diferentes graus de oxidação da polianilina dão origem à leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, sendo o sal de esmeraldina uma forma condutora<sup>5</sup>. A vantagem da utilização da PANI é que ela pode ser dopada por protonação, ou seja, sem que ocorra oxidação ou redução.

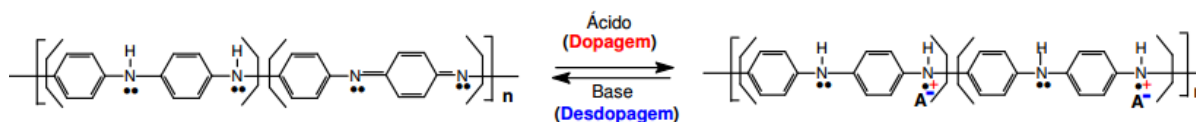


Figura 7 - Esquema de dopagem da PANI<sup>51</sup>.

#### 2.5.1.1 Obtenção da polianilina

Existem diferentes métodos para a obtenção da polianilina, cada qual resultando em um material com diferente morfologia. A síntese de nanoestruturas modeladas de polianilina

consiste em polimerizar a anilina em um “molde”, de forma que a estrutura do material polimérico será a mesma do molde. Se o molde for uma membrana porosa, por exemplo, a polianilina resultante terá uma morfologia de nanotubos ou nanofios, com um diâmetro específico. A desvantagem deste método se deve ao fato de, após a reação de polimerização, o molde deve ser retirado por tratamentos físico-químicos, os quais podem modificar a amostra.

A rota de automontagem de nanoestruturas da polianilina utiliza moléculas funcionais que direcionam o crescimento do polímero. Porém, esta rota dificulta a formação de nanoestruturas com diâmetros menores do que 50 nm<sup>52</sup>.

A técnica de *electrospinning* utiliza carga elétrica para formar fibras finas na escala nano e micro, a partir do estado líquido de um precursor fundido sem o uso de solventes<sup>53</sup>. Por esta técnica é difícil a síntese de fibras polianilina com espessuras menores que 100 nm.

De todos os métodos que não utilizam moldes para a síntese da PANI, o método da mistura rápida é o mais fácil, onde não é necessária a utilização de solvente orgânico<sup>54</sup>. Este método produz preferencialmente a PANI com morfologia de nanofibras, pois evita o crescimento secundário após a formação das nanofibras<sup>55</sup>. Esta morfologia é ideal para a utilização em materiais eletrodos supercapacitores devido a melhor área específica e caminho de difusão de íons otimizado<sup>3</sup>.

## 2.5.2 Polianilina/Grafeno

Estudos reportaram que a introdução de grafeno e óxido de grafeno nos polímeros intrinsecamente condutores pode aprimorar as propriedades físicas na fabricação de nanocompósitos<sup>4</sup>. A vantagem de utilizar a polianilina juntamente com o grafeno ou óxido de grafeno é devido ao fato de esses materiais serem capazes de reforçar a estabilidade da polianilina, assim como de maximizar a capacitância<sup>3</sup>, pois eles não só servem como materiais de suporte bastante condutivos, mas também proporcionam uma ampla superfície para a dispersão das nanopartículas de polianilina depositadas<sup>17</sup>.

Zhang<sup>56</sup> e colaboradores estudaram as propriedades de nanocompósitos de grafeno e polianilina obtidos por polimerização *in situ* para utilização em supercapacitores. Neste trabalho eles identificaram a formação de nanocompósitos em que as fibras de polianilina foram absorvidas na superfície do grafeno e/ou entre as lâminas do grafeno. As estruturas apresentaram altas condutividades, e a capacitância chegou a 480 F.g<sup>-1</sup> a uma densidade de 0,1 A.g<sup>-1</sup>.

A atividade eletroquímica e a biocompatibilidade do óxido de grafeno/polianilina e grafeno/papéis híbridos de polianilina foram analisadas por Yan<sup>57</sup> e colaboradores. Eles identificaram que a combinação da flexibilidade, atividade eletroquímica e a biocompatibilidade torna os papéis híbridos atrativos para aplicações em biociências, como substratos eletroativos para engenharia de tecidos, cultura de célula e biossensores.

A polimerização do eteno na presença de nanofibras de PANI na polimerização *in situ* foi estudada recentemente<sup>58</sup> e pode ser uma boa opção para melhorar a dispersão das nanopartículas. Nosso grupo de pesquisa obteve nanolâminas de grafite com nanocompósitos de poliolefinas com uma boa melhoria no módulo de Young, temperatura de cristalização, estabilidade térmica e condutividade na polimerização *in situ* com catalisadores metalocênicos<sup>59</sup>.

Uma nova abordagem pode ser a adição de nanofibras de polianilina juntamente com grafeno na polimerização *in situ* do eteno. Este sistema pode ser uma boa alternativa para melhorar a condutividade elétrica da PANI e preparar materiais poliméricos condutivos e flexíveis, leves e de fácil processabilidade.



### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Óxido de grafite foi obtido a partir da oxidação química da grafite pelo método de Staudenmaier modificado<sup>60</sup>. O óxido de grafite foi reduzido por meio de um tratamento térmico. Depois os materiais híbridos, PANI/GO e PANI/GOr foram então sintetizados por meio da polimerização da anilina na presença de nanolâminas de GO e GOr pelo método da mistura rápida, porém adaptada para a presença de suspensão de GO ou GOr, a fim de que não ocorresse aglomeração da grafite. O método da mistura rápida consiste na adição do iniciador (APS em HCl) no monômero (anilina) de uma vez só<sup>51</sup>. A adaptação utilizada foi em relação a adição de uma solução de GO ou GOr, mais uma solução de anilina e HCl em um béquer contendo APS, como está ilustrado na figura 8. O material híbrido resultante foi caracterizado por MEV, MET, DRX, FTIR, TGA, Espectroscopia Raman e condutividade elétrica. Após, foram realizadas reações de polimerização de eteno com o catalisador metalocênico  $Cp_2ZrCl_2$  na presença da carga PANI/GO e PANI/GOr para a obtenção dos nanocompósitos. Estudos da reprodutibilidade da síntese e dos parâmetros cinéticos das reações foram realizados. A tabela 1 relaciona os solventes e reagentes utilizados e suas características.

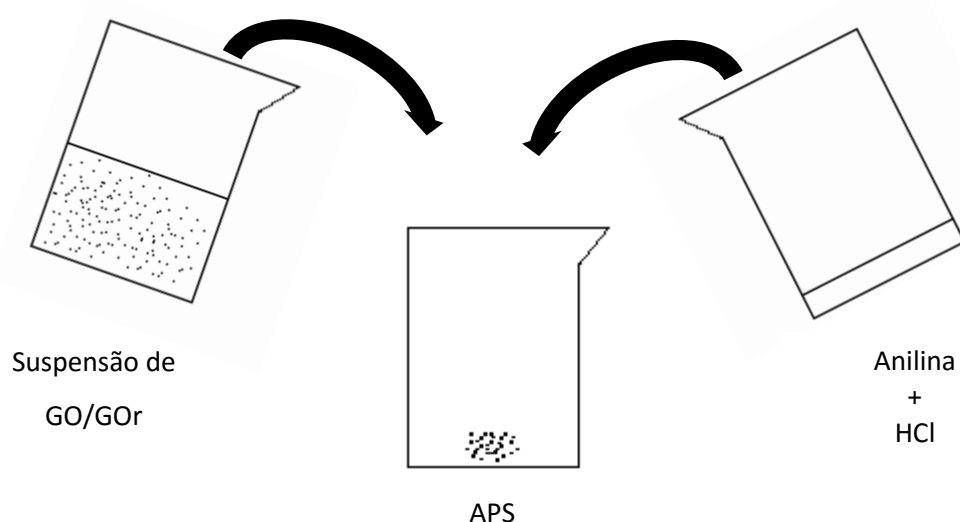


Figura 8 - Esquema do método da mistura rápida modificado.

Tabela 1 - Solventes e reagentes utilizados.

<b>Produto</b>	<b>Procedência</b>	<b>Grau de pureza</b>
<b>Ácido Clorídrico</b>	Neon	P.A.
<b>Ácido Nítrico</b>	Merck	P.A.
<b>Ácido Sulfúrico</b>	F.Maia	P.A.
<b>Argônio</b>	White Martins	Grau analítico
<b>Benzofenona</b>	Aldrich	-
<b>Clorato de Potássio</b>	Vetec	P.A.
<b>Dicloro bis(ciclopentadienil)zircônio IV</b>	Sigma-Aldrich	-
<b>Etanol</b>	Nuclear	P.A.
<b>Eteno</b>	White Martins	Grau polímero
<b>Grafite Micrograph HC11</b>	Nacional de Grafite	-
<b>Metilaluminoxano (MAO)</b>	Aldrich	Concentração 5% p/p Al em solução de tolueno
<b>Sódio Metálico</b>	Merck	-
<b>Tolueno</b>	Nuclear	P.A.
<b>Persulfato de Amônio</b>	Vetec	P.A.
<b>Acetona</b>	Merck	P.A.
<b>Anilina</b>	Synth	P.A.

### 3.1.1 Síntese do Óxido de Grafite

Óxido de grafite foi obtido através da oxidação química da grafite Micrograph HC 11 (grafite expandida), fornecida pela Nacional de Grafite Ltda., pelo método de Staudenmaier modificado. O método consiste na adição de 45 mL de ácido nítrico 65% em 80 mL de ácido sulfúrico 98% sob agitação constante e banho de gelo. Após uma hora e ainda sob banho de gelo e agitação, foram adicionados 5g de grafite. Passados 20 minutos, adicionou-se 55g de clorato de potássio 99% em pequenas quantidades, a fim de que ocorresse a dispersão dos gases tóxicos entre as adições. Depois de 24 horas foram adicionados 600 mL da solução de ácido clorídrico 10%. Após, o produto foi centrifugado e retirou-se a água de lavagem. O precipitado ficou em banho ultrassônico por quatro horas. O pH foi corrigido a 5 utilizando

uma membrana de diálise. Estimou-se a concentração por gravimetria e foram feitas diluições para (30% e 10% de GO) e a suspensão foi levada a banho ultrassônico por 4 horas.

### **3.1.1.1 Redução do Óxido de Grafite**

O óxido de grafite obtido na etapa anterior foi seco a 150 °C por 3h, e uma fração do material foi colocado em uma ampola de quartzo para ser levado à mufla na temperatura de 1000 °C por 10 segundos. Após, as partículas foram levadas para banho ultrassônico onde permaneceram por 8h. Na etapa seguinte o material foi seco em estufa a 150 °C durante 3 horas e então foi pesado. Depois foram adicionados 200 mL de água destilada, e a suspensão foi levada a banho ultrassônico por 4 horas a fim de se obter uma boa dispersão do material.

### **3.1.2 Síntese das nanofibras de Polianilina na presença de GO e de GOr**

As nanofibras de PANI, como foi mencionado anteriormente, foram obtidas através do método da mistura rápida modificada, na presença do GO e GOr obtidos na etapa anterior. Uma solução de HCl 1M (20 mL), anilina previamente destilada (0,6 mL) e persulfato de amônio APS (0,38 g) foram adicionados em 20 mL de uma suspensão contendo GO ou GOr a 60 °C e misturados por 20 segundos. Quando a mistura começou a mudar para a coloração verde escuro, deixou-se reagir por 2 horas, à temperatura ambiente. Após o tempo de reação, o produto foi filtrado, lavado com água destilada e acetona e colocado em dessecador.

#### **3.1.2.1 Caracterização das cargas PANI/GO**

As análises de caracterização das cargas e dos nanocompósitos descritas a seguir foram realizadas em equipamentos disponíveis na UFRGS. Aquelas que foram realizadas em outras instituições têm o local descrito no texto.

##### **3.1.2.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), com uma taxa de varredura de 20 °C/min em uma faixa de 25 a 900 °C.

#### **3.1.2.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

As amostras foram analisadas na temperatura ambiente em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR (modelo 8300), acumulando 32 varreduras com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas como pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. A diluição de cerca de 1% foi realizada com KBr.

#### **3.1.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Utilizou-se o microscópio modelo *Inspect F50*, FEI e as amostras produzidas foram fixadas com auxílio de uma fita dupla face condutora de carbono sobre um suporte (stub) e posteriormente recobertas com ouro em um metalizador BALTEC SCD 005.

#### **3.1.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do GO foram obtidas usando um microscópio JEOL 2010 operando a 200 kV. As amostras foram suspensas em acetona e posteriormente colocadas em um banho de ultrassom por 15 minutos. Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo. As imagens das cargas PANI/GO foram obtidas em um microscópio JEM 1200 EXII operando a 100 kV. Ambos microscópios são do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As amostras foram suspensas em decalina a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo.

#### **3.1.2.1.5 Difração de Raios-X**

Medidas de difração de raio-X (DRX) foram obtidas em um difratômetro Rigaku DMAX 2200 (Instituto de Física da UFRGS) equipado com um tubo de cobre e um monocromador secundário, o goniômetro utilizado foi o Siemens D500 e o detector foi o cintilador (NaI e TI). As amostras foram analisadas na forma de pó a temperatura ambiente. A

distância interplanar entre as lâminas de óxido de grafite foi calculada utilizando a lei de Bragg<sup>61</sup>, descrita a seguir:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$$

Onde d é a distância interplanar,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de Cu (0,154 nm) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg no plano referente ao pico.

### **3.1.2.1.6 Espectroscopia Raman**

As análises de Raman foram obtidas por um microscópio Olympus acoplado a um espectrômetro Jobin Yvon IH 320 e detector do tipo CCD (charged coupled device) refrigerado a nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi laser HeNe (632,8 nm) e o tempo de aquisição das medidas foi de 20 segundos.

### **3.1.2.1.7 Condutividade Elétrica**

As medidas de condutividade elétrica foram obtidas pelo método de duas pontas e realizadas na UNESP. As amostras foram pintadas com tinta prata em ambas as faces, com diâmetro de 8mm. Os equipamentos utilizados foram uma fonte de tensão fabricada pela Keithley Instruments, modelo "247 high voltage supply" e um eletrômetro, fabricado também pela Keithley Instruments, modelo "610 C" e uma fonte de tensão/corrente contínua fabricado pela Keithley Instruments, modelo "236 source measure unit".

### **3.1.3 Síntese dos nanocompósitos Polietileno/PANI/GO e Polietileno/PANI/GOr**

Os nanocompósitos PE/PANI/GO e PE/PANI/GOr foram preparados por polimerização *in situ* do eteno. O catalisador utilizado foi o dicloreto de bis-(ciclopentadienil) zircônio IV ( $Cp_2ZrCl_2$ ) e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador. Uma suspensão da carga em tolueno (10 mL) foi levada para banho ultrassônico onde ficou por 5 horas. Após, foi adicionado MAO (15% em relação à massa de carga) e agitado por 30 minutos. A reação foi realizada em um reator PARR de 100 mL, a 60 °C, 2,8 bar de pressão de eteno por 30 minutos. As quantidades de carga adicionadas variaram de 50 a 350 mg, a fim de que seu efeito sobre o polímero fosse estudado.

### **3.1.3.1 Caracterização dos nanocompósitos PE/PANI/GO e PE/PANI/GO<sub>r</sub>**

As caracterizações dos nanocompósitos foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente. As análises que diferem das que já foram mencionadas, estão relacionadas a seguir.

#### **3.1.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Análise calorimétrica foi conduzida em um calorímetro TA instruments Q20 calibrado com diferentes padrões, operando em uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e em uma faixa de temperatura de 25 a 160 °C. A temperatura de fusão,  $T_m$ , foi determinada na segunda varredura, e o grau de cristalinidade foi calculado pelos dados de entalpia de fusão obtidas de curvas de DSC (269 J/g foi usado para um material 100% cristalino).

#### **3.1.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

As imagens dos nanocompósitos PE/PANI/GO foram obtidas em um microscópio JEOL 1011 operando a 100 kV. As amostras foram suspensas em decalina a 160 °C. Uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre de 300 mesh coberta com um filme de carbono amorfo.

#### **3.1.3.1.3 Análise Térmico Dinâmico-Mecânica (DMTA)**

As análises térmico dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos serão obtidas usando um analisador DMTA da TA instrument modelo Q800. As amostras foram analisadas em forma de filme a uma frequência de 1 Hz, um nível de deformação de 0,1% e na faixa de temperatura de -140 a 120 °C. A taxa de aquecimento é de 3 °C.min<sup>-1</sup>.

#### **3.1.3.1.4 Tensão x Deformação**

As análises de tensão foram avaliadas utilizando um analisador DMA (TA instruments model Q800). As amostras foram analisadas no modo tensão/deformação com uma taxa de força de  $3,0 \text{ N min}^{-1}$ . Tensile properties were evaluated with a DMA analyzer (TA Instruments model Q800). Os testes foram realizados utilizando filmes retangulares com dimensões aproximadamente de  $7 \times 2 \times 0,3 \text{ mm}$  feitos em uma prensa hidráulica a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min. As medidas exatas de cada amostra foram verificadas após cada análise.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

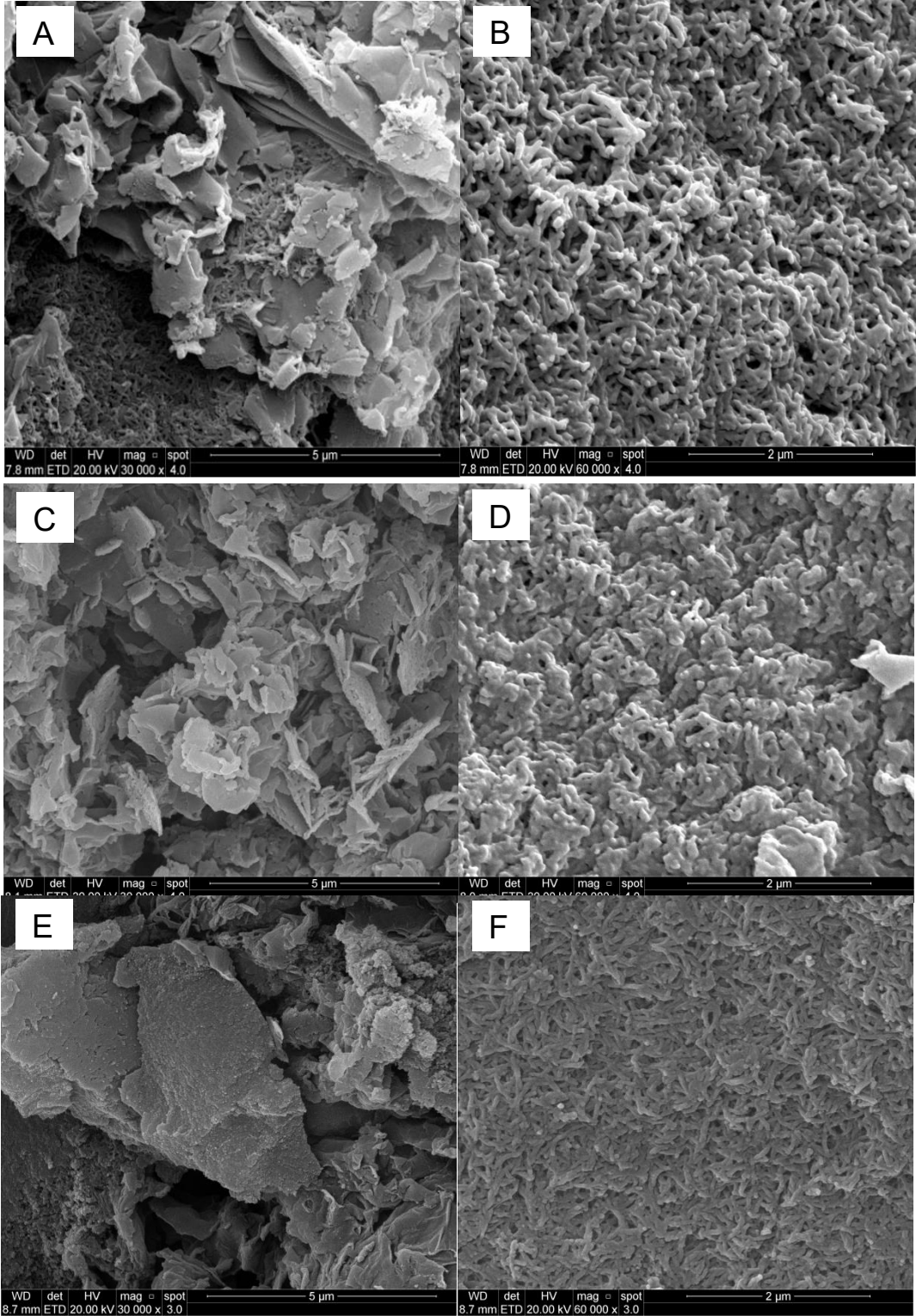
### **4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA CARGA PANI/GO E PANI/GOr**

Foram obtidas quatro tipos de amostra de carga PANI/grafite. Duas com PANI na presença de óxido de grafite denominadas: PANI/GO10, cuja proporção foi de 90% de PANI e 10% de GO; e PANI/GO30, a qual possui 70% de PANI e 30% de GO. E duas com PANI na presença do óxido de grafite reduzido, denominadas PANI/GOr10, com 90% de PANI e 10% de GOr; e PANI/GOr30, com 70% de PANI e 30% de GOr. Não foi possível a obtenção de nanocompósitos com maiores quantidades de GO ou GOr, pois em maiores concentrações, o GO ou GOr formavam um filme, dificultando a polimerização da anilina.

#### **4.1.1 MEV das cargas PANI/GO e PANI/GOr**

A figura 9 mostra as imagens de MEV das cargas PANI/GO e PANI/GOr, onde é possível visualizar a formação das nanofibras de PANI em todas as amostras. Também pode ser visto que as nanofibras de PANI se formaram entre as camadas de GO, indicando que o GO está bem disperso por entre as nanofibras. Como era esperado, as amostras contendo GO (Fig. 9A, 9B, 9C e 9D) apresentam as lâminas de grafeno mais esfoliadas quando comparadas às amostras contendo GOr (9E, 9F, 9G e 9H), devido à presença de grupos funcionais de oxigênio nas primeiras, os quais permanecem entre as lâminas, causando seu distanciamento. Também se observa pelas figuras 9C e 9G a maior quantidade de lâminas de grafite quando

comparadas às figuras 9A e 9E. As nanofibras de PANI apresentaram um diâmetro médio de 62 nm. Por comparação é mostrado um MEV da PANI pura (Fig. 9I).





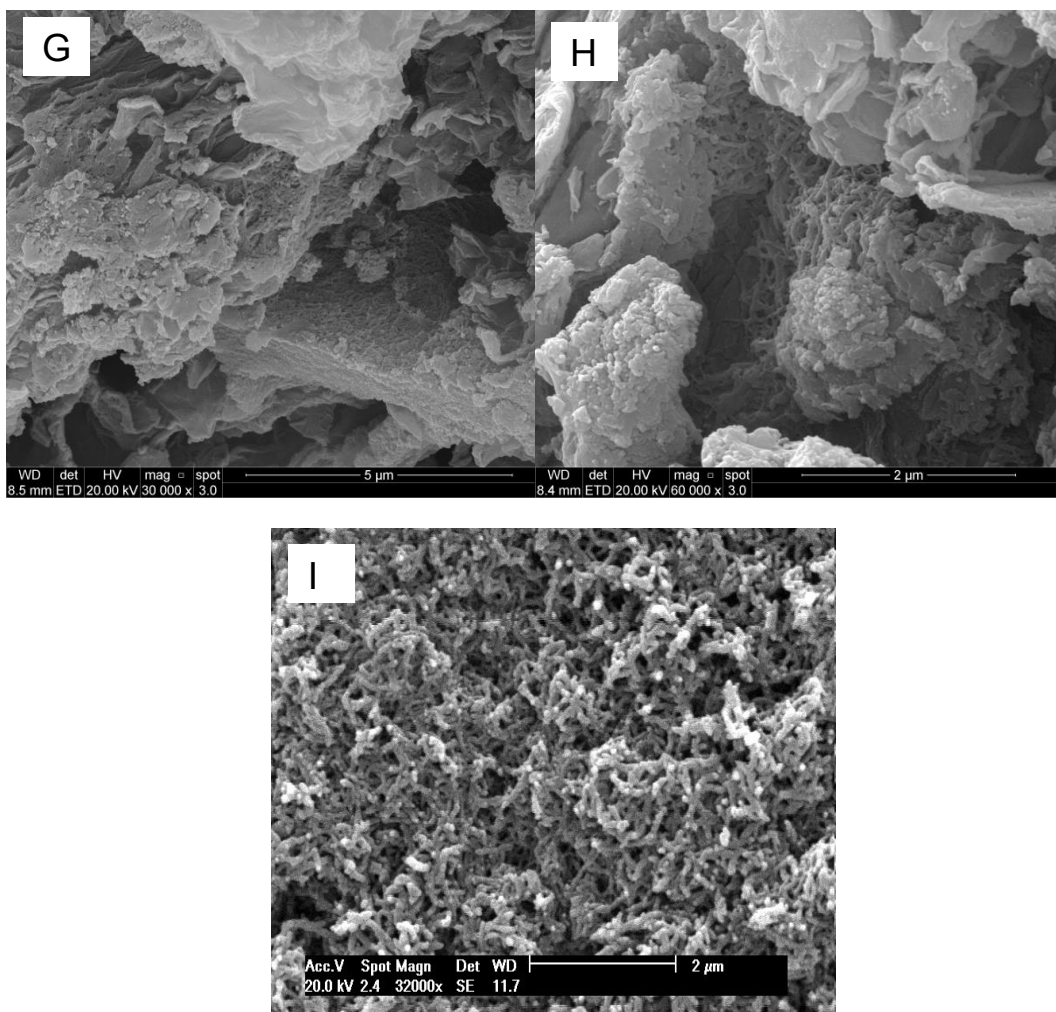
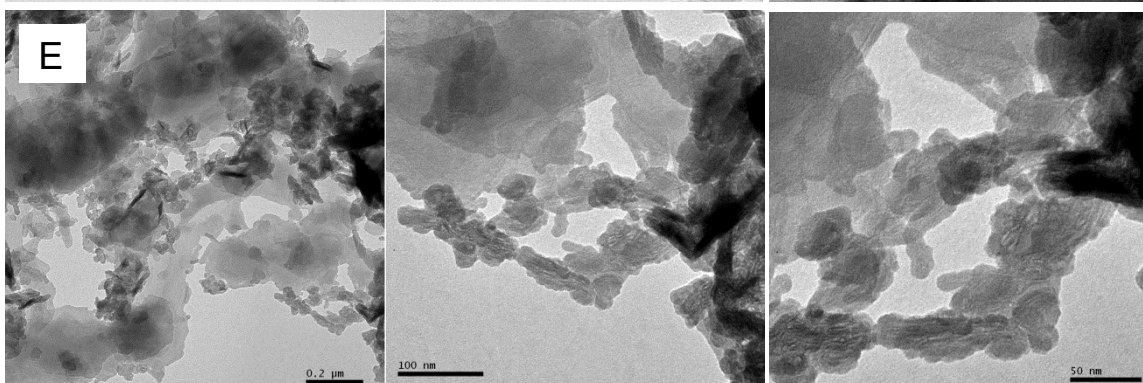
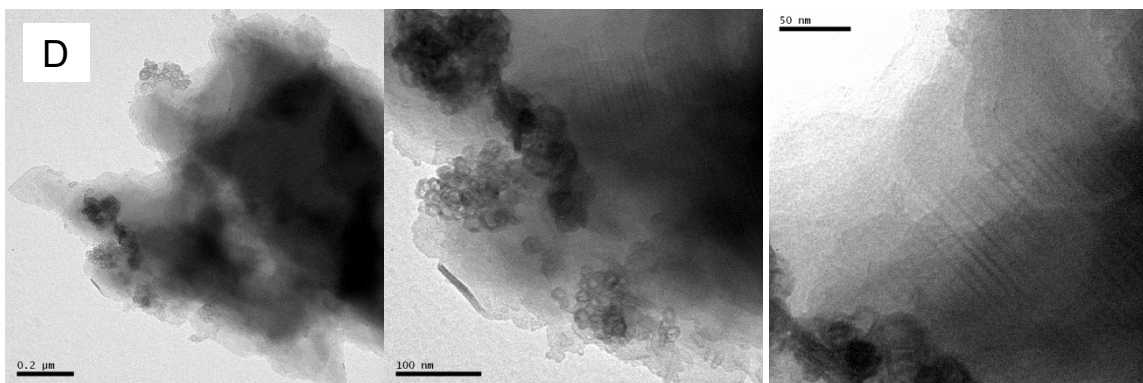
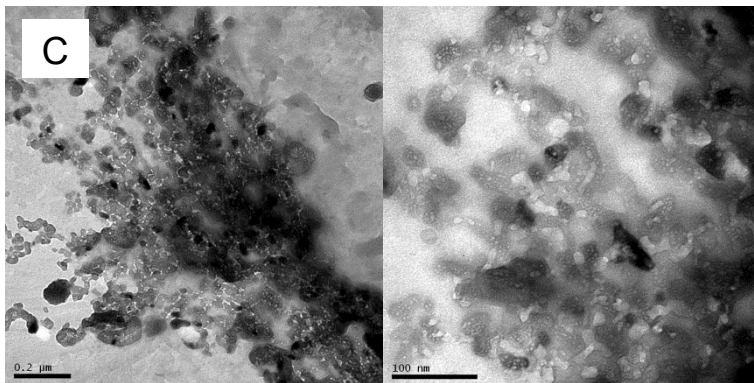
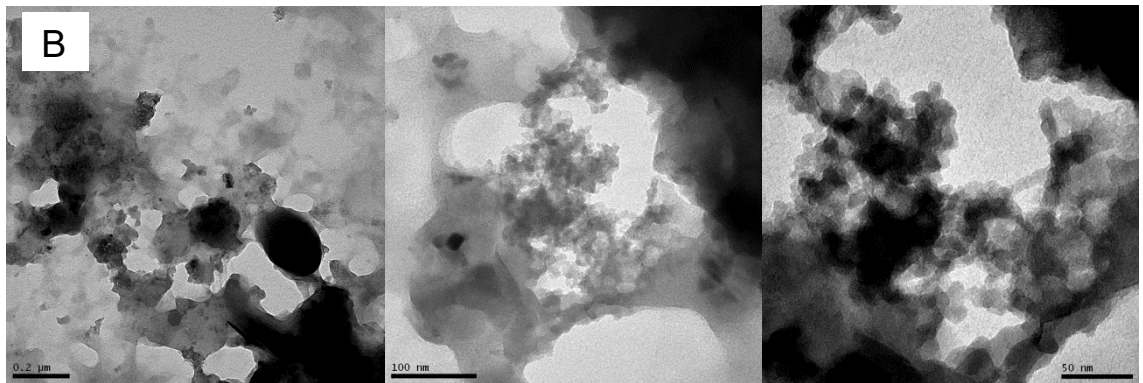
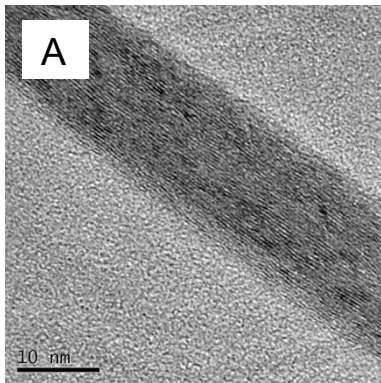


Figura 9 - Imagens de MEV das cargas PANI/GO10 (A e B) e PANI/GO30 (C e D), PANI/GO10 (E e F), PANI/GO30 (G e H) e PANI pura (I).

#### 4.1.2 MET das cargas PANI/GO e PANI/GO30

As próximas figuras mostram imagens de MET de todas as cargas. Nas imagens de GO puro é possível observar as lâminas de grafeno bem ordenadas (Fig. 10A). Na figura 10B a carga PANI/GO10 mostra as nanofibras de PANI incorporadas nas camadas de GO. A figura 10C é referente à amostra de PANI/GO30, a qual possui maior quantidade de GO em relação à PANI, o que se confirma quando se compara com as imagens 10B, nas quais se observam maior quantidade de nanofibras. Nas amostras de PANI com óxido de grafite reduzido também é possível observar um ordenamento nas lâminas de grafeno, as quais estão mais próximas umas das outras (Fig. 10D e 10E). Por comparação também é mostrado um MET da PANI pura (Fig. 10F).



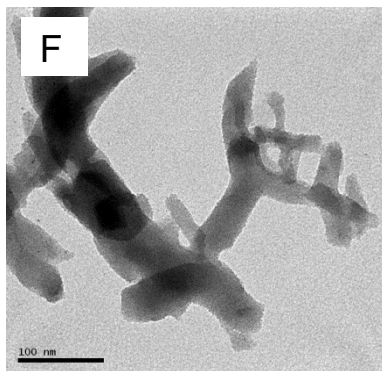


Figura 10- Imagens de MET do GO puro (A), e das cargas PANI/GO10 (B), PANI/GO30 (C), PANI/GOr10 (D), PANI/GOr30 (E) e PANI pura (F).

#### 4.1.3 FTIR das cargas PANI/GO e PANI/GOr

Espectros de FTIR foram obtidos para a caracterização das estruturas moleculares das cargas PANI/GO e PANI/GOr, os quais são mostrados na figura 11 e resumidos na tabela 2. Picos característicos de absorção para o GO em  $3424$ ,  $1625$  e  $1181$   $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento O-H, C=C e C-O, respectivamente <sup>1</sup>. Na amostra de GOr a banda em torno de  $3400$  correspondente aos grupos O-H foi significativamente reduzida. O FTIR da PANI pura mostra bandas de absorção centradas em  $1613$   $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento C=N dos anéis quinóides, em  $1504$   $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento C=C de anéis benzênicos, em  $1400$   $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento C-N de -N-benzenóide-N,  $1298$   $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-N<sup>+</sup>,  $1189$   $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento de C=N das vibrações N=quinoide=N- e  $822$   $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação angular fora do plano C-H de anéis fenílicos 1,4-substituídos <sup>1</sup>. O espectro da amostra com maior quantidade de GO (PANI/GO30) apresenta um espectro mais parecido ao do GO ao da PANI pura, provavelmente devido à maior quantidade de GO. O nanocompósito com maior quantidade de GOr apresenta um espectro em que as bandas de PANI podem ser identificadas centradas em  $1589$ ,  $1485$ ,  $1383$ ,  $1284$ ,  $1120$  e  $816$   $\text{cm}^{-1}$ , porém estão deslocadas quando comparadas à PANI pura. Isto sugere que exista uma interação entre a PANI e o GOr. O nanocompósito com menor quantidade de GOr (PANI/GOr10) também apresenta bandas muito similares com esta amostra. O nanocompósito com menor quantidade de GO (PANI/GO10) apresenta bandas de PANI deslocadas quando comparadas com a PANI pura ou com os nanocompósitos contendo GOr,

estas se encontram centradas em 1620, 1523, 1357, 1196 e 845  $\text{cm}^{-1}$ , indicando uma interação entre os grupos funcionais.

**Tabela 2 - Atribuições dos picos de infravermelho das cargas PANI, GO, GOr, PANI/GO 10 e 30 e PANI/GOr10 e 30.**

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )							Atribuições
PANI	GO	GOr	PANI/GO10	PANI/GO30	PANI/GOr10	PANI/GOr30	
822	849	853	845	841	823	816	C-H
1094	1181	1091	1091	1110	1094	1094	C-O
1189	-	-	1196	1158	1118	1120	C=N
1298	-	-	1272	1229	1290	1284	C-N <sup>+</sup>
1400	-	-	1357	1398	1391	1383	C-N
1504	1625	1628	1523	1565	1486	1485	C=C
1613	-	-	1620	1608	1595	1589	C=N
3393	3424	3400	3485	3431	3408	3438	O-H

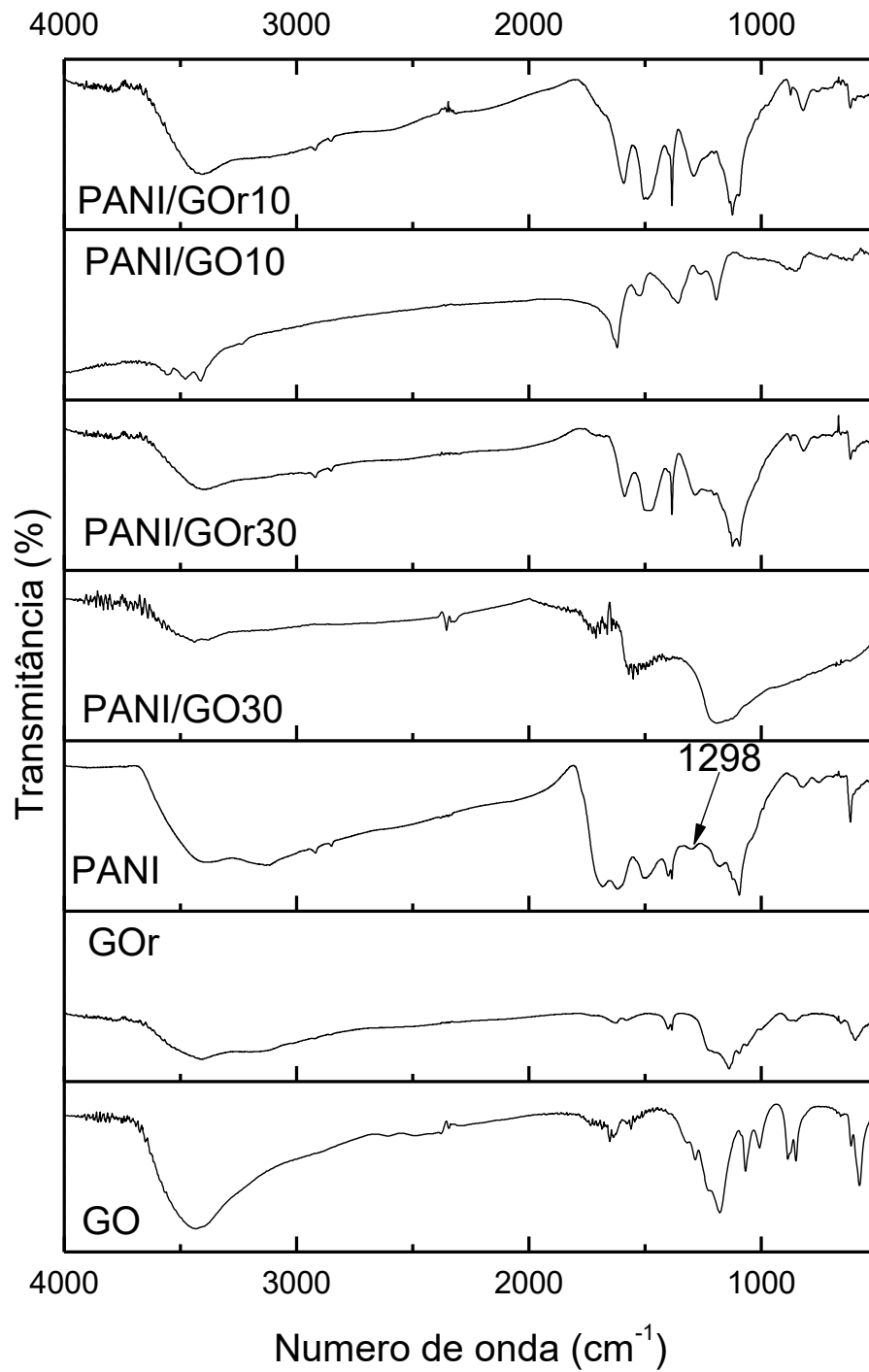
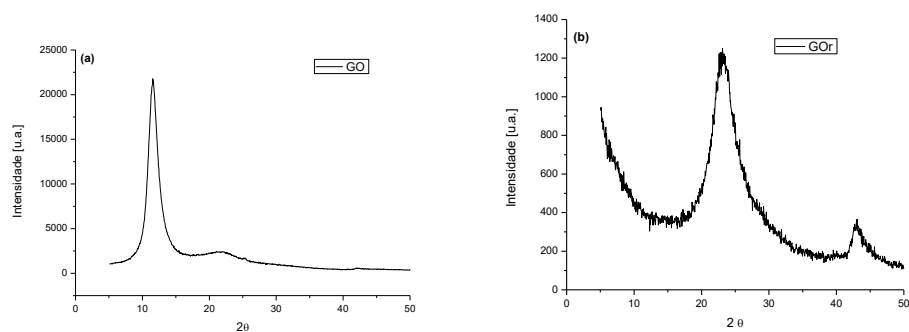


Figura 11 - Espectros FTIR da cargas PANI/GO, PANI/GO<sub>r</sub>, PANI pura, GO e GO<sub>r</sub>.

#### 4.1.4 DRX das cargas PANI/GO e PANI/GOr

A figura 12 mostra o gráfico de DRX das cargas GO (a), GOr (b), PANI/GO10, PANI/GOr10 (c), PANI/GO30, PANI/GOr30 (d) e PANI (e). O GO puro apresenta um pico de difração em  $2\theta = 12^\circ$ , típico do óxido de grafite<sup>62</sup>, o qual corresponde a uma distância interplanar de 0,77 nm. Quando o GO é reduzido para GOr, este pico é deslocado para  $2\theta = 23,0^\circ$ , diminuindo a distância entre as lâminas de grafeno para 0,39 nm. Esta diminuição da distância interplanar se deve à eliminação dos grupos funcionais de oxigênio contidos nas lâminas de GO durante a redução térmica. Nas duas amostras dos nanocompósitos contendo PANI/GO o pico característico do GO é observado em  $2\theta = 11,9^\circ$  (PANI/GO10) e  $2\theta = 12,4^\circ$  (PANI/GO30), correspondendo a uma distância interplanar de 0,75 e 0,72 nm respectivamente, evidenciando a presença de GO. Nos nanocompósitos com maior quantidade de GO (30%) este pico é mais pronunciado. Nas amostras de nanocompósitos com GOr o pico em torno de  $24^\circ$  é sobreposto pela difração da PANI, aparecendo em  $2\theta = 20,3^\circ$  e  $24,6^\circ$  (PANI/GOr10) e  $2\theta = 19,9^\circ$  e  $24,4^\circ$  (PANI/GOr30), correspondendo aos planos cristalinos na PANI na forma de sal de esmeraldina<sup>62</sup>. Nos nanocompósitos contendo teores mais elevados de GOr (30%) o pico em torno de  $24^\circ$  é mais intenso do que o pico em torno de  $20^\circ$ , confirmando maior quantidade de GOr na amostra. Por comparação o difratograma da PANI pura é mostrado na Fig. 12 (e).



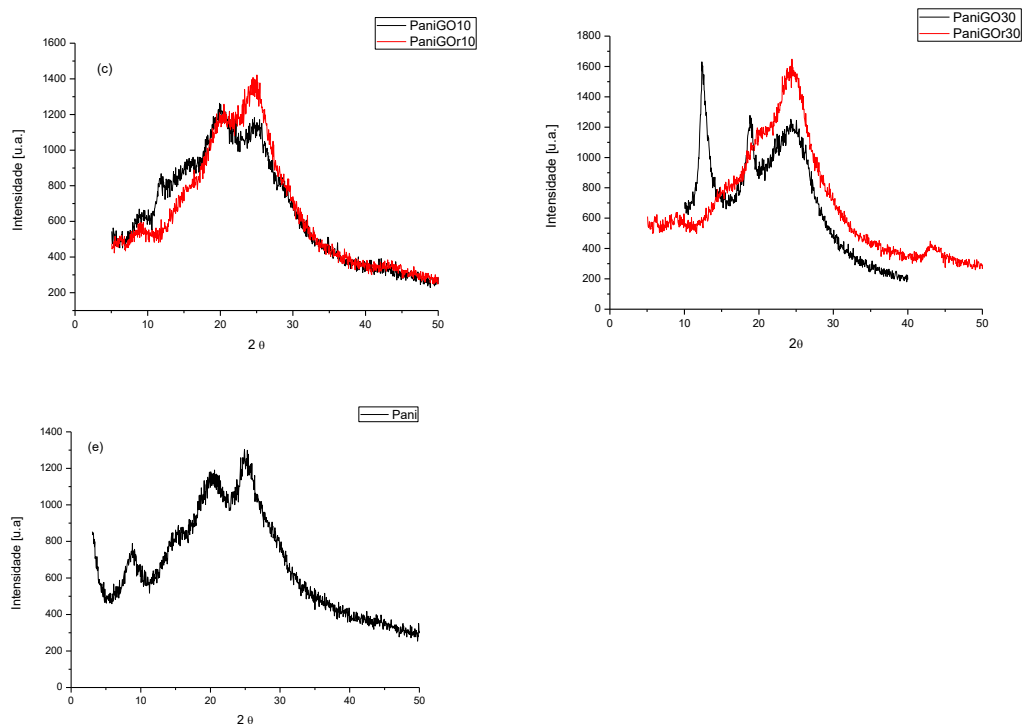


Figura 12 - Gráfico DRX das amostras: GO (a), GOr (b), PANI/GO10 e PANI/GOr10 (c) e PANI/GO30, PANI/GOr30 (d) e PANI (e).

#### 4.1.5 Raman das cargas PANI/GO e PANI/GOr

A análise de espectroscopia Raman foi realizada e os resultados são mostrados a seguir. Os picos em  $1350$  e  $1591\text{ cm}^{-1}$  do espectro do GO foram atribuídos à banda D (defeitos) e banda G (vibrações no plano de átomos de carbono  $sp^2$ ). Na PANI pura, os picos característicos se encontram em  $1600$ ,  $1370$  e  $1173\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à vibração do estiramento C-C do anel benzênico, à vibração de estiramento C-N<sup>+</sup> indicando que a PANI se encontra no estado dopado e vibração de ligação dos anéis benzenóides ou quinóides. Os picos em  $1504$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos ao estiramento C=N e C-N respectivamente da PANI na forma esmeraldina, sugerindo que a PANI está no estado condutivo, o que é condizente com a presença da coloração verde da amostra. Devido à sobreposição das bandas do GO e da PANI, os espectros Raman dos nanocompósitos não mostram diferenças significativas em relação ao espectro da PANI pura.

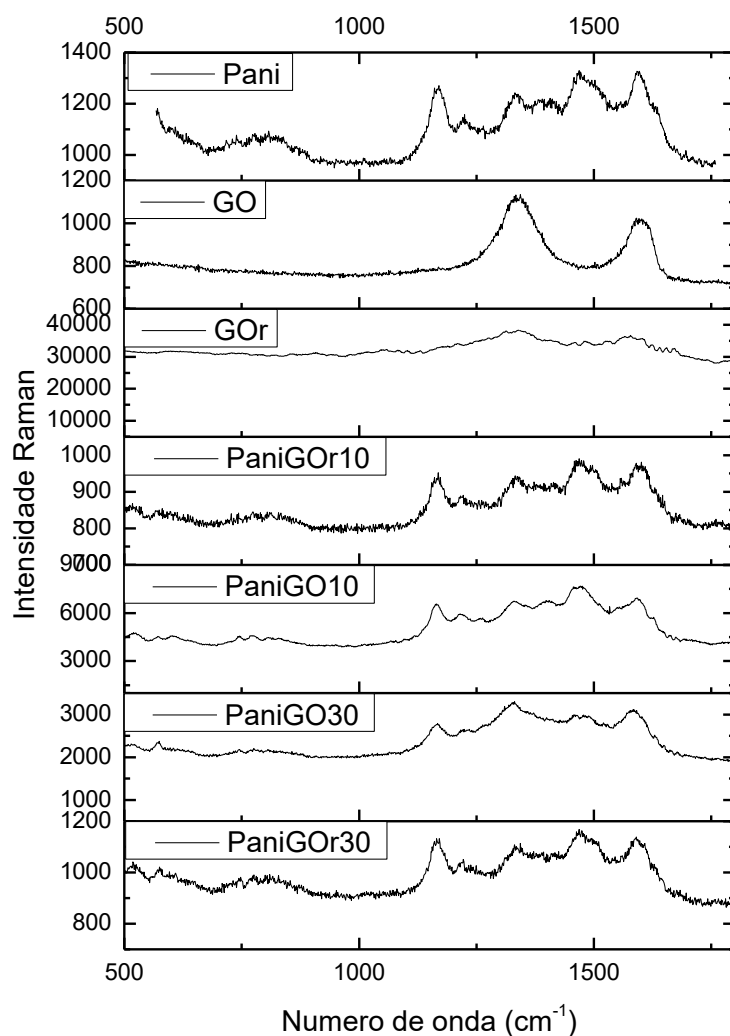


Figura 13 - Espectros Raman da PANI pura, GO, GOr, PANI/GOr10, PANI/GO10, PANI/GO30 e PANI/GOr30.

#### 4.1.6 TGA das cargas PANI/GO e PANI/GOr

A estabilidade térmica das cargas foi estudada através da análise termogravimétrica. A figura 14 apresenta a curva de perda de massa versus temperatura em várias etapas das amostras PANI, GO, rGO e dos nanocompósitos PANI/GO e PANI/GOr. A primeira etapa mostra uma perda de massa referente à evaporação de moléculas de água. A Pani pura e o GOr apresentam uma perda de massa em torno de 10% a uma temperatura relativamente baixa, abaixo de 55 °C. O GO é a amostra que apresenta maior perda de massa, em torno de 38% na faixa de 70 °C. O segundo estágio de perda de massa em torno de 220 °C para a PANI pura e em torno de 280 °C para os nanocompósitos PANI/GO é atribuído à perda do dopante



HCl e de oligômeros da PANI<sup>4</sup>. O óxido de grafite também apresenta uma perda de massa significativa (23%) nesta faixa de temperatura, relativa à perda de grupos funcionais de oxigênio. Em função disso também se observa para PANI/GO10 e PANI/GO30 uma perda de 15% e 21% respectivamente nesta faixa de temperatura, valores maiores que para os nanocompósitos com GOr, os quais tiveram uma perda de 6-9% de massa, valor similar à PANI pura (7%). O terceiro estágio em torno de 430 °C para todas as amostras é referente à perda de fragmentos de baixo peso molecular<sup>63</sup>. A perda de massa em temperaturas maiores que 430 °C pode ser atribuída ao início da degradação da PANI, já que não foi possível observar sua total degradação na faixa de temperatura estudada (25 – 900 °C). Analisando as curvas do gráfico na faixa entre 100 e 200 °C é possível observar que maiores quantidades de GO ou GOr (30%) resultam em maior estabilidade térmica nos nanocompósitos. As amostras contendo GOr são ainda mais estáveis devido ao fato de possuírem menor quantidade de grupos funcionais de oxigênio quando comparadas às amostras contendo GO. O óxido de grafite possui em sua estrutura muitos grupos funcionais de oxigênio, como hidroxila, carbonila, ácido carboxílico, epóxi, etc<sup>64</sup>. Quando o óxido de grafite é reduzido a 1000 °C, a maior parte destes grupos são removidos, aumentando a estabilidade térmica do material.

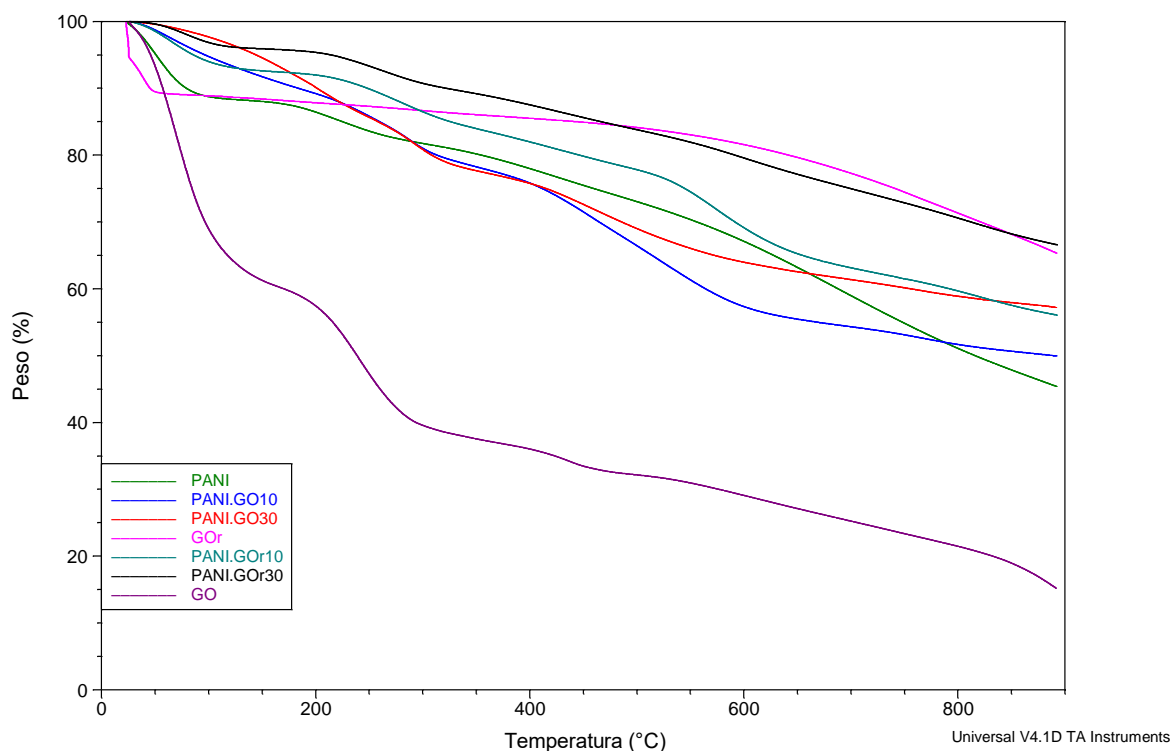


Figura 14 - TGA das cargas PANI pura, GO, GOr, PANI/GOr10, PANI/GO10, PANI/GO30 e PANI/GOr30.

#### 4.1.7 Condutividade elétrica das cargas PANI/GO e PANI/GOr

As medidas de condutividade elétrica das cargas são apresentadas na tabela 2. Embora não se tenha notado uma diferença significativa nos valores de condutividade entre as cargas com GO quando comparadas com as cargas com GOr, pode-se observar que a incorporação do GO ou GOr nas nanofibras de PANI aumentou a condutividade das cargas cerca de 6 vezes. Este aumento não pode ser devido à boa condutividade das lâminas de grafeno, pois embora o GOr tenha apresentado condutividade maior que a PANI pura, o GO não apresentou condutividade ( $5,6 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Isto sugere que a condutividade elétrica da PANI aumenta devido a interações que ocorrem entre as nanofibras de PANI e as lâminas de GO/GOr. Foi sugerido que os grupos de oxigênio das lâminas de óxido de grafite podem interagir com a PANI por meio de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, enquanto que o óxido de grafite reduzido pode interagir com a PANI por empilhamento  $\pi$ - $\pi$ <sup>65</sup>. De acordo com as observações das imagens de MEV pode-se concluir que as lâminas de grafeno proporcionam um template plano para a adesão da PANI, melhorando a orientação das nanofibras e resultando em uma maior condutividade elétrica.

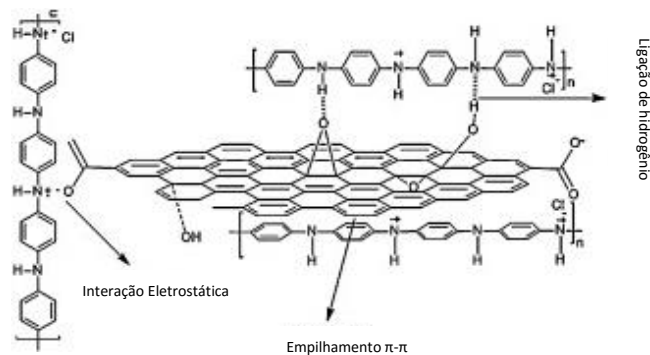


Figura 15 - Ilustração das possíveis interações entre GO e PANI.

Tabela 3 - Condutividades da PANI, GO, GOr e das cargas PANI/GO e PANI/GOr.

Amostra	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )
PANI	6,8 x 10 <sup>-3</sup>
GO	5,6 x 10 <sup>-7</sup>
GOr	18,8 x 10 <sup>-2</sup>
PANIGO10	3,7 x 10 <sup>-2</sup>
PANIGO30	3,3 x 10 <sup>-2</sup>
PANIGOr10	4,1 x 10 <sup>-2</sup>
PANIGOr30	1,8 x 10 <sup>-2</sup>

#### 4.1.8 Conclusões Parciais

Foram sintetizados e caracterizados polianilina, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido para utilização como carga em nanocompósitos poliméricos de polietileno. O método de oxidação Staudenmaier se mostrou eficiente na conversão da grafite para óxido de grafite; e o método da mistura rápida foi eficiente na síntese de polianilina na presença do GO/GOr. Verificou-se por DRX que a distância interplanar entre as lâminas de grafeno diminuiu após a redução térmica, provando-se eficiente.

Nas caracterizações de MET e MEV foi possível observar que as sínteses foram bem sucedidas, resultando em cargas de polianilina na forma de nanofibras bem dispersas nas lâminas de GO/GOr.

Estudos de condutividade elétrica mostraram que a presença de GO ou GOr aumentou a condutividade elétrica da PANI, possivelmente devido a interações entre o GO/GOr e a PANI, o que aumentou a cristalinidade, e conseqüentemente a condutividade elétrica.

As análises de TGA mostraram que as amostras de carga contendo PANI são mais estáveis que o GO puro, sendo as que continham GOr as mais estáveis, devido à menor quantidade de grupos funcionais de oxigênio.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PE/PANI/GO

Foram obtidos quatro tipos de nanocompósitos com diferentes percentuais de carga, como descritos a seguir: PE/PANI/GO10 (1, 2, 4 e 10%); PE/PANI/GO30 (1, 3, 6 e 7%); PE/PANI/GOr10 (1, 3 e 6%) e PE/PANI/GOr30 (1, 3 e 6%). O maior desafio na etapa de polimerização foi manter a carga dispersa, sem que o GO ou GOr se aglomerassem entre si, assim como manter uma boa dispersão da carga no polímero. Para isso se fez tratamento da carga no ultrassom por 5h e adição de MAO na carga 30 min antes da reação de polimerização *in situ*, a fim de evitar que o catalisador metalocênico fosse desativado pelos grupos funcionais de oxigênio contidos nas lâminas de GO/GOr. Ainda assim, os percentuais máximos obtidos de carga nos nanocompósitos foram 7 e 10%.

### 4.2.1 Atividade Catalítica dos nanocompósitos

A tabela 3 apresenta os resultados da polimerização *in situ* do eteno utilizando quantidades variáveis de PANI/GO 10 e 30 e PANI/GOr 10 e 30 como carga. Pode-se observar que a atividade catalítica diminui com o aumento da quantidade de carga, possivelmente devido à presença de grupos de oxigênio presentes nas camadas de GO. Os nanocompósitos com PANI/GOr também apresentaram uma diminuição da atividade catalítica quando comparada ao PE puro, mas não tão pronunciada quanto as amostras contendo GO, devido ao fato de que o GOr apresenta uma menor quantidade de grupos oxigênio, o que desativa menos o catalisador. As menores quantidades de PANI/GO nos nanocompósitos resultaram em um leve aumento da atividade catalítica comparado ao PE puro. Trabalhos anteriores mostraram que a adição de pequenas quantidades de PANI resultaram em um aumento da atividade catalítica, devido à interação entre a PANI e os catalisadores  $[Cp_2ZrCl_2]/MAO$  durante a polimerização *in situ* do PE<sup>58,66</sup>.

Tabela 4 - Atividade catalítica e propriedades térmicas dos nanocompósitos

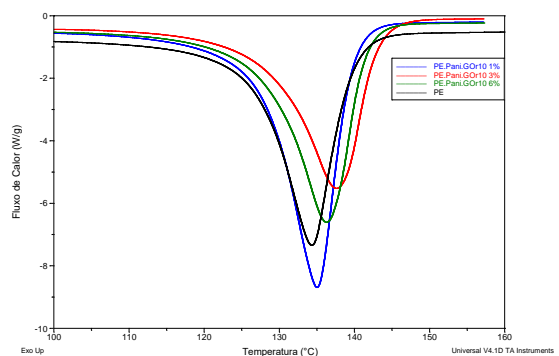
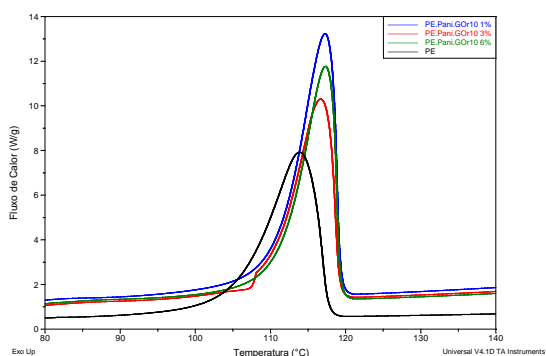
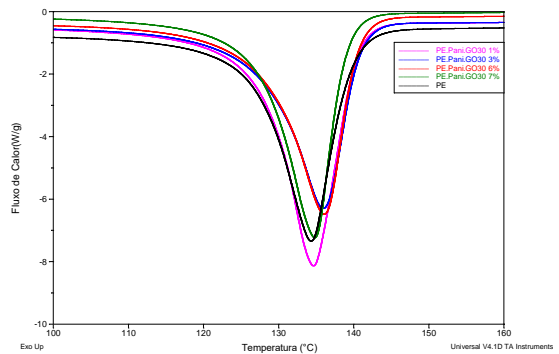
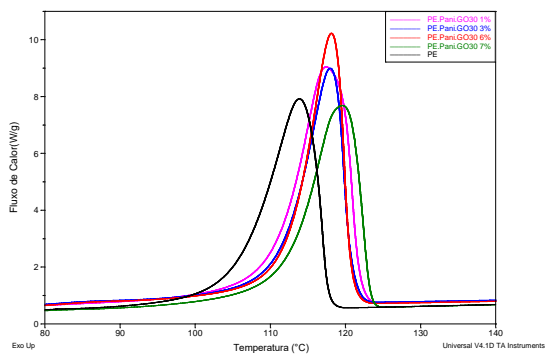
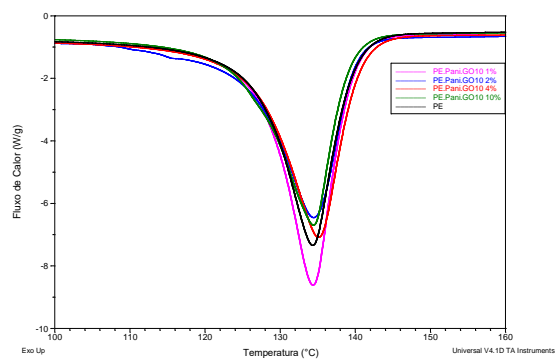
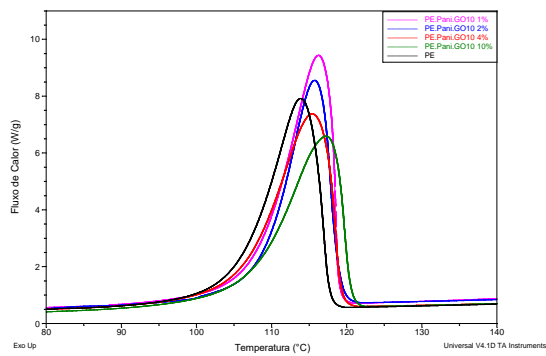
Amostra	Carga (%peso)	Rendimento		Atividade Catalítica <sup>a</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>max</sub> <sup>b</sup> (°C)
		Do	Polímero					
			(g)					
<b>PE</b>	0		5,6	2000	134	114	74	480
<b>PE/Pani/GO10</b>	1,0		8,2	2899	134	116	81	477
	2,0		4,3	1506	134	116	77	488
	4,0		5,3	1817	135	115	74	480
	10,0		3,4	1093	134	117	69	485
		1,0		4,5	1591	135	117	84
<b>PE/Pani/GO30</b>			4,8	1662	136	118	68	512
			1,8	604	136	118	70	513
			3,0	996	135	120	71	492
		1,0		5,9	2086	135	117	87
<b>PE/Pani/GOr10</b>	3,0		5,7	1975	138	117	69	486
	6,0		2,2	739	136	117	74	485
		1,0		6,2	2190	135	118	81
<b>PE/Pani/GOr30</b>	3,0		5,7	1964	135	117	70	491
	6,0		3,9	1312	136	117	65	491

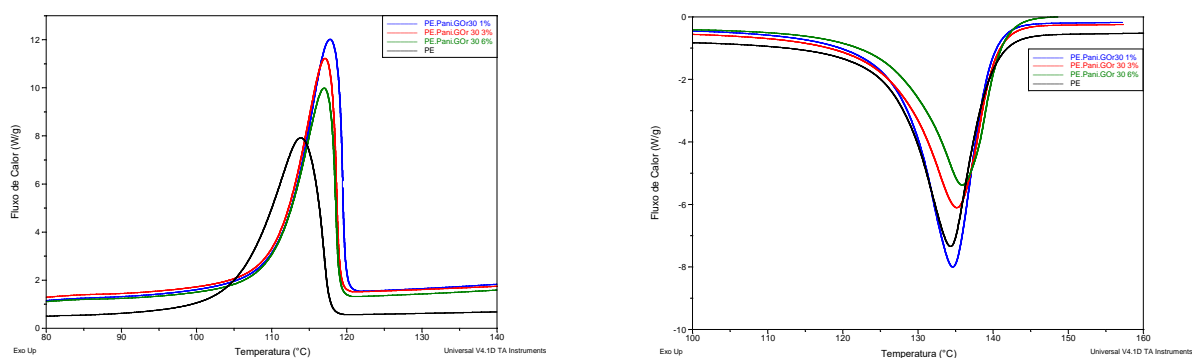
<sup>a</sup> Atividade catalítica da reação de polimerização = (kgPE.molZr<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>).

<sup>b</sup> Temperatura máxima de degradação obtida por análise de TGA.

## 4.2.2 DSC dos Nanocompósitos

Através de análises dos gráficos de DSC pode-se obter dados como temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade dos nanocompósitos, podendo então comparar estas propriedades ao polímero homogêneo e observar as vantagens de utilização das cargas nos nanocompósitos. As próximas figuras mostram os picos de  $T_m$  e  $T_c$  de todos os nanocompósitos.





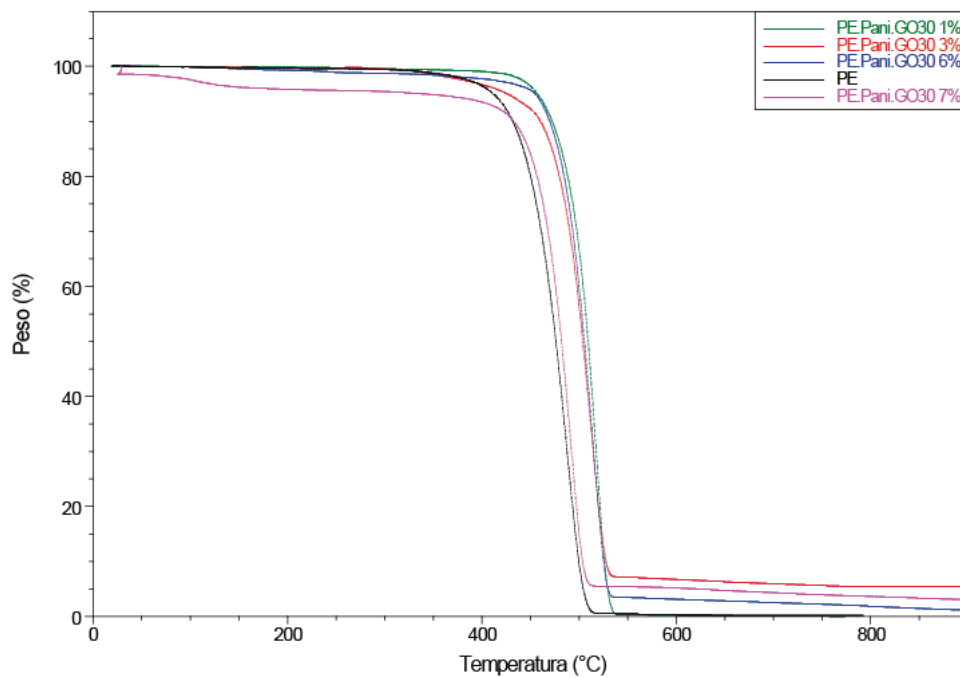
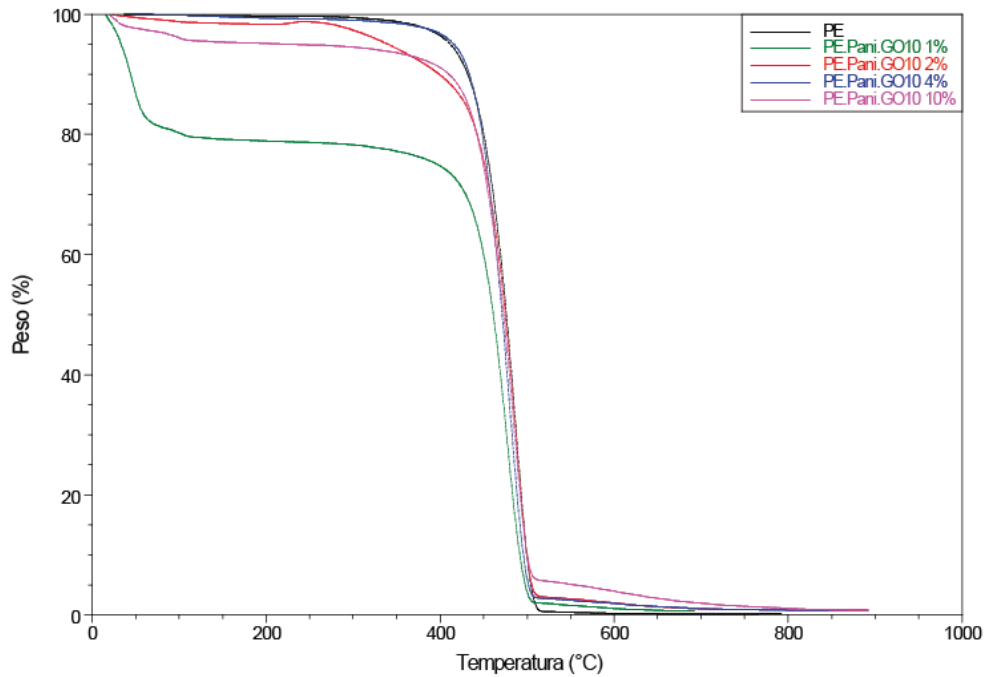
**Figura 16 - Picos de temperatura de cristalização (Tc) e temperatura de fusão (Tm) dos nanocompósitos retirados dos gráficos de DSC.**

A tabela 3 apresenta os dados de Tm, Tc e Xc retirados dos gráficos de DSC, temperatura máxima de degradação retirada dos gráficos de TGA e os resultados das polymerizações *in situ* de eteno utilizando PANI/GO 10 e 30 e PANI/GOR10 e 30 como cargas. As temperaturas de fusão (Tm) tiveram um aumento de 2 – 3 °C comparado ao PE puro nas amostras de PE/PANI/GO30, PE/PANI/GOR10 e PE/PANI/GOR30. Os valores de cristalinidade (Xc) dos nanocompósitos não apresentaram um padrão, no entanto, a temperatura de cristalização (Tc) teve um aumento de 2 – 6 °C quando comparada ao PE puro, indicando o poder de nucleação da carga<sup>67</sup>. Esse aumento na temperatura de cristalização é de interesse industrial, pois resulta em um menor ciclo de processamento do polímero, aumentando a taxa de produção<sup>68</sup>.

#### 4.2.3 TGA dos Nanocompósitos

Através dos gráficos de TGA é possível obter dados sobre a estabilidade térmica dos nanocompósitos. A figura 17 mostra os gráficos de TGA dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 e 30 e PE/PANI/GOR10 e 30. Os nanocompósitos com maiores quantidades de GO ou GOR (30%) apresentaram maior estabilidade. Como pode ser observado, os nanocompósitos contendo GO apresentam perda de água em temperaturas abaixo de 100 °C, principalmente a amostra PE/PANI/GO10 1%. Já os nanocompósitos contendo GOR não parecem ter moléculas de água ligadas à carga. Isto coincide com o fato do GO possuir mais grupos funcionais de oxigênio, portanto ligando-se melhor com a água. Nota-se que o nanocompósito PE/PANI/GO30 foi o que apresentou deslocamento das curvas para maiores valores de temperatura, o que significa um maior aumento de estabilidade térmica quando comparado ao polímero homogêneo, possivelmente devido a uma melhor dispersão da carga

no polímero. A estabilidade térmica também foi estudada através da temperatura máxima de degradação retirada dos termogramas dos nanocompósitos (Fig. 18). Obteve-se um aumento na temperatura de degradação entre 5 e 37 °C. Estes resultados (resumidos na tabela 3) sugerem que a presença da carga desacelera o processo de degradação do polietileno.





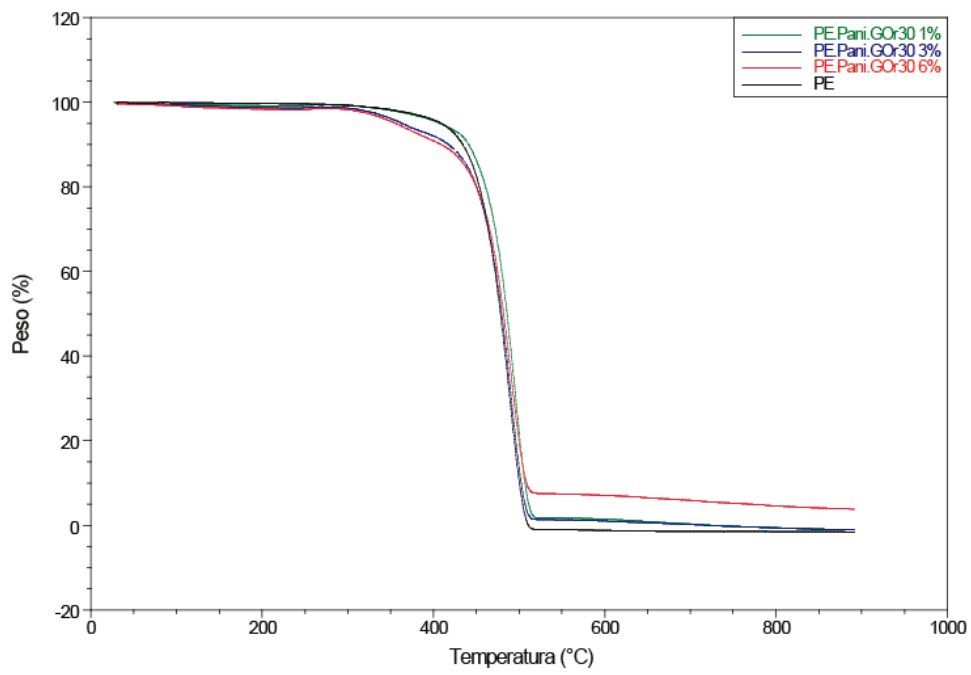
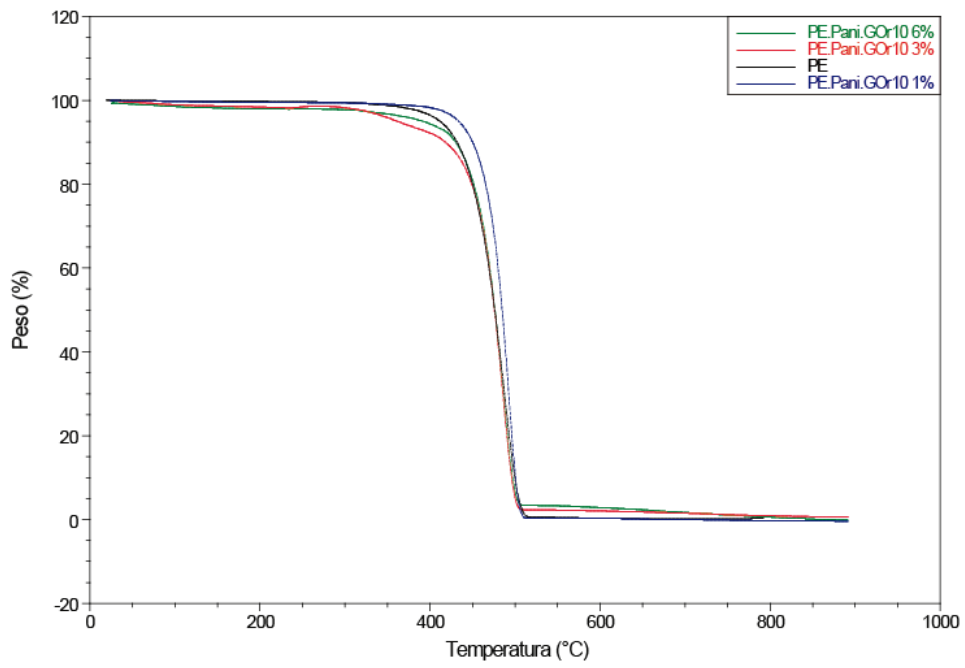


Figura 17 - Curvas de TGA dos nanocompósitos

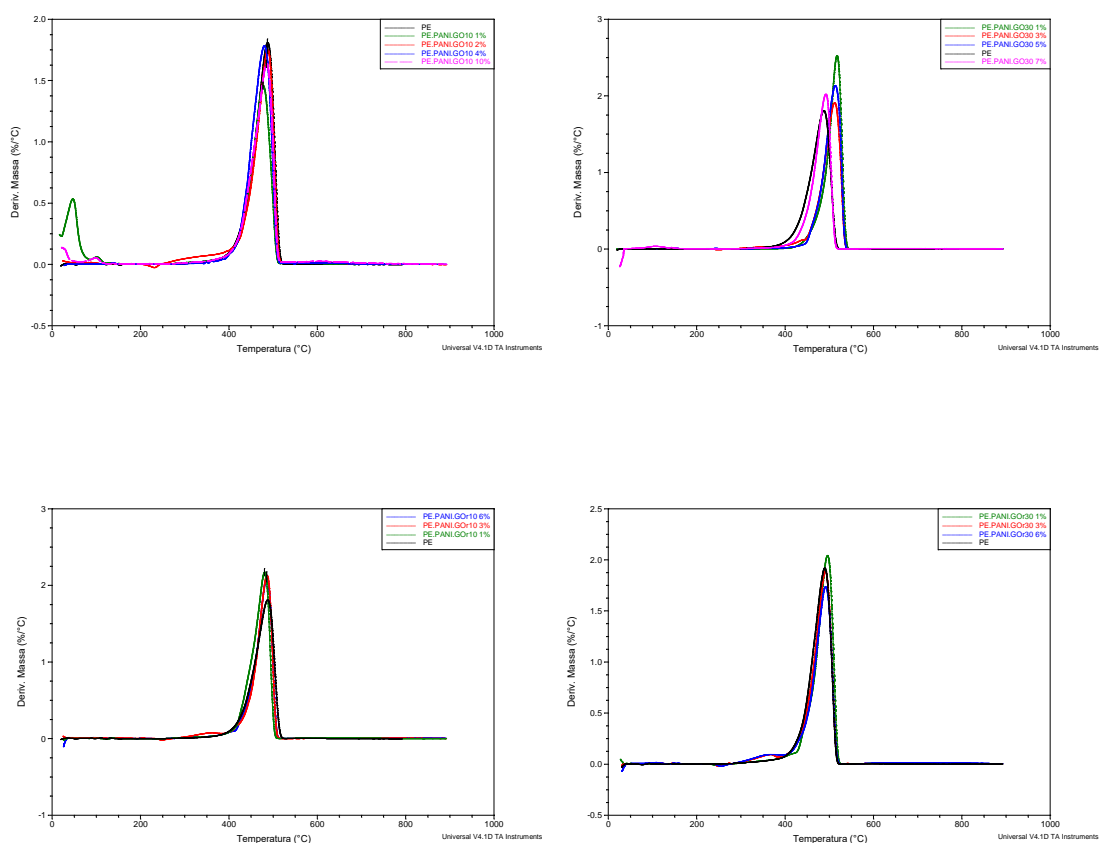
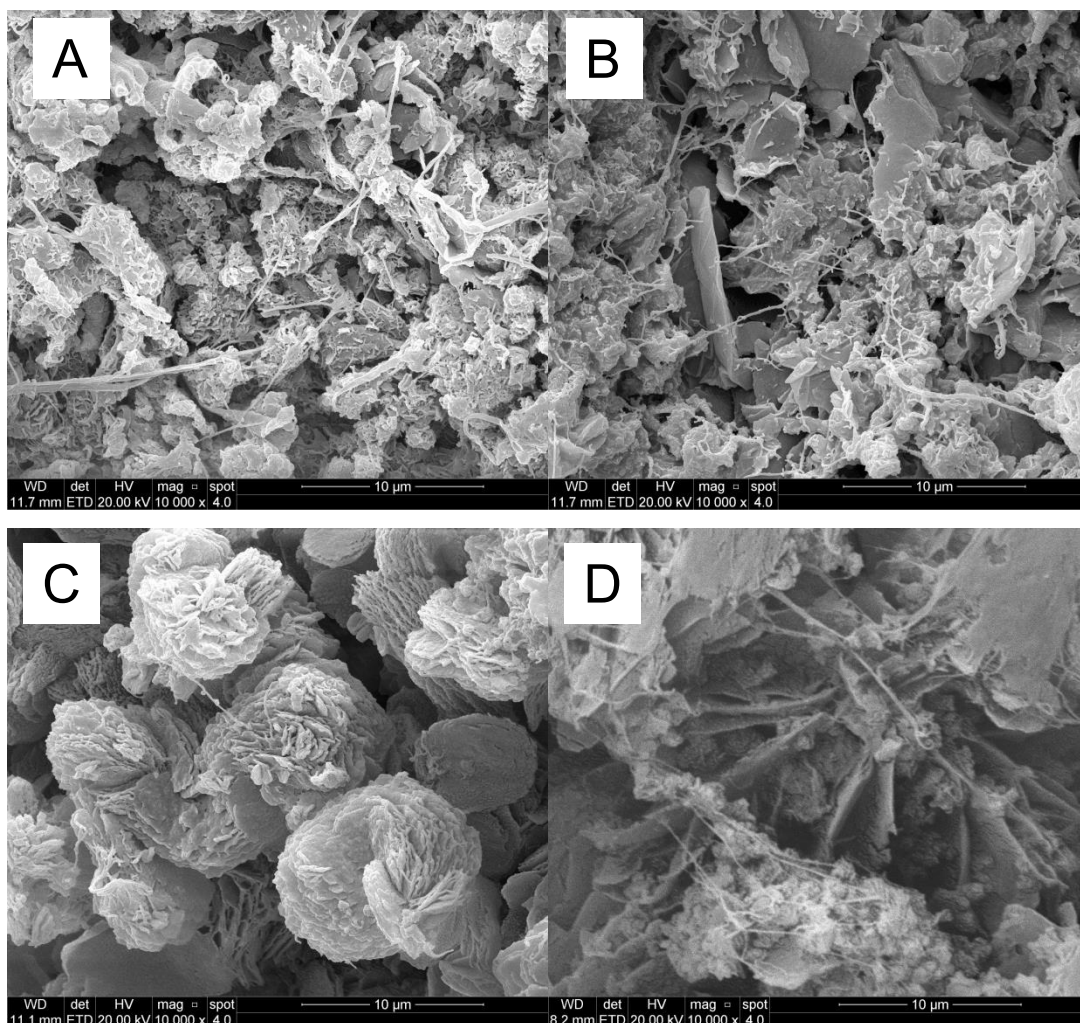


Figura 18 - Curvas de DTG dos nanocompósitos

#### 4.2.4 MEV e MET dos nanocompósitos

As morfologias dos nanocompósitos foram estudadas e são mostradas na figura 19. Pode-se observar diferenças significativas entre as morfologias dos nanocompósitos com as diferentes cargas. As amostras de PE/PANI/GO apresentaram uma morfologia irregular, mas pode ser notada a presença de algumas lâminas de óxido de grafite recobertas pelo PE na amostra com maior quantidade de carga, reproduzindo a morfologia do GO (A e B). Os nanocompósitos de PE com GOr (C e D) mostraram uma morfologia esfoliada e bem ordenada, sugerindo que as cadeias do polímero cresceram ao longo da carga, reproduzindo sua estrutura.



**Figura 19- Imagens de MEV dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 10% (A), PE/PANI/GO30 7% (B), PE/PANI/GOr10 6%(C) and PE/PANI/rGOr30 6% (D).**

As imagens de MET mostram uma morfologia bastante singular e diferente entre os nanocompósitos com GO e GOr. Em todos os casos as amostras estavam bem homogêneas, podendo observar que a carga PANI/GO e PANI/GOr estavam distribuídas uniformemente na matriz polimérica (Fig 20). É possível observar que os nanocompósitos com PANI/GO (A e B) apresentaram lâminas grandes de PE, enquanto que os nanocompósitos com PANI/GOr (C e D) se assemelham mais com ramos de árvore. Estas morfologias são curiosas e inéditas. As morfologias dos nanocompósitos PE/PANI/GO parecem se espelhar mais no grafeno por ser um material mais esfoliado, e os nanocompósitos de PE/PANI/GOr estão mais em nanofibras como a PANI.

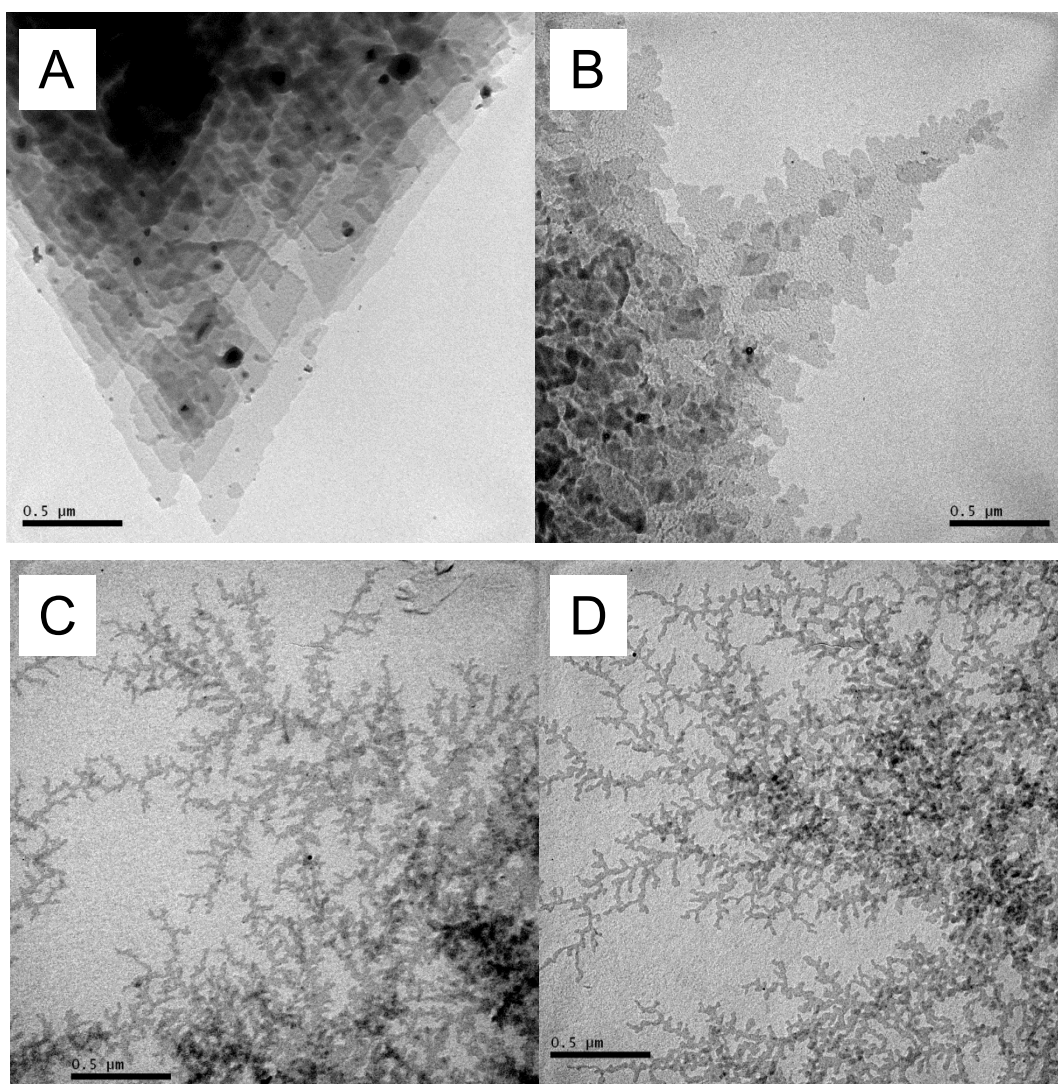
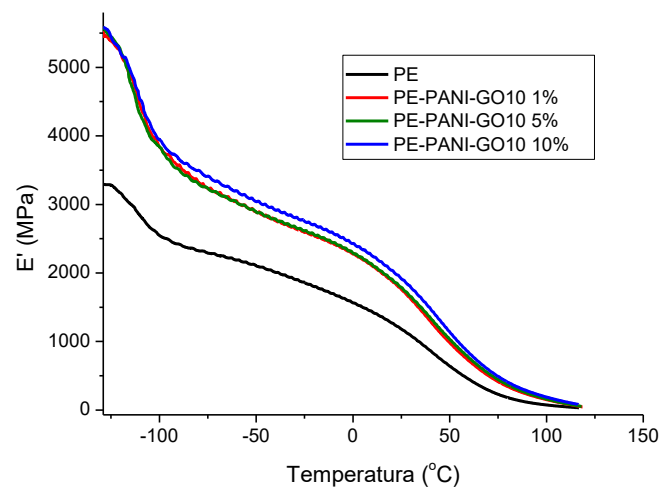


Figura 20 - Imagens de MET dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 10% (A), PE/PANI/GO30 7% (B), PE/PANI/GOR10 6%(C) and PE/PANI/GOr30 6% (D).

#### 4.2.5 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

Através da análise dinâmico-mecânica é possível obter informações sobre transições termodinâmicas, como a transição vítrea e as relaxações secundárias associadas às fases cristalinas e amorfas do material<sup>69</sup>. Tais relaxações se dão em transições em que ocorrem rearranjos moleculares na cadeia polimérica<sup>29</sup>. O polietileno de alta densidade apresenta duas transições, conhecidas como  $\gamma$ , referente à transição vítrea; e a transição  $\alpha$ , referente ao movimento interior dos cristais. O módulo de armazenamento mede a energia mecânica capaz de ser armazenada pelo material, na forma de energia potencial ou elástica<sup>64</sup>. A dependência do módulo de armazenamento em relação à temperatura para o polietileno puro e para os nanocompósitos PE/PANI/GO10 é mostrada na figura 21. Todos os percentuais dos

nanocompósitos PE/PANI/GO10 apresentam uma maior rigidez significativa em todas as temperaturas da faixa analisada, quando comparados ao PE puro. Entre os nanocompósitos não houve uma diferença significativa. Como  $E'$  é similar ao módulo elástico ou rigidez pode-se dizer que estes resultados indicam que a carga PANI/GO10 produz um efeito de reforço na matriz polimérica principalmente na região de transição vítrea. O valor do módulo de armazenamento ainda é maior para os nanocompósitos até 120 °C.



**Figura 21 - Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) com a temperatura do polietileno puro e dos nanocompósitos PE/PANI/GO 10.**

O módulo de perda ( $E''$ ) está relacionado ao comportamento viscoso do material, que é a capacidade de armazenar e dissipar energia simultaneamente, durante uma sollicitação mecânica<sup>64</sup>. A figura 22 apresenta as duas transições que o polietileno de alta densidade possui,  $\gamma$  (transição vítrea) e  $\alpha$  (movimento interior dos cristais). O valor maior do módulo de perda para os nanocompósitos indica uma restrição na mobilidade das cadeias poliméricas<sup>70</sup> com a adição da carga PANI/GO resultando em polímero mais rígido.

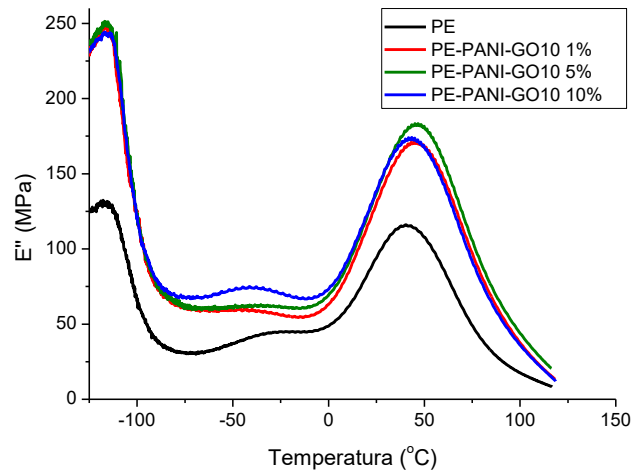


Figura 22 - Variação do módulo de perda (E'') com a temperatura do polietileno e dos nanocompósitos PE/PANI/GO10.

A razão entre a energia dissipada e a energia armazenada por ciclo de deformação fornece o fator de perda do material, a  $\tan \delta^{71}$ . De acordo com a figura 23 e a tabela 4 pode-se observar que os nanocompósitos PE/PANI/GO10 apresentaram valores de  $\tan \delta$  muito similares ao PE puro na temperatura de transição vítrea. Isto significa que os nanocompósitos dissipam a mesma energia que o PE puro.

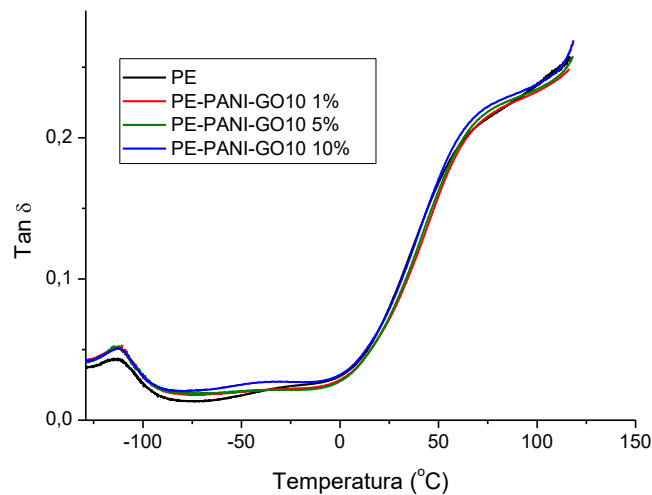


Figura 23- Variação da  $\tan \delta$  com a temperatura dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 e do PE puro.

Tabela 5- Variação da temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos PE/PANI/GO10 e do PE puro.

Amostra	T <sub>g</sub> (°C)	Tan δ (-112°C)
<b>PE</b>	-113,2	0,0431
<b>PE/PANI/GO 1 %</b>	-111,8	0,0512
<b>PE/PANI/GO 5%</b>	-112,2	0,0521
<b>PE/PANI/GO 10%</b>	-111,1	0,0507

A temperatura de transição vítrea foi calculada a partir da tan δ. Como pode ser observado na tabela 4, houve um aumento no valor da T<sub>g</sub> dos nanocompósitos (2 °C) em relação ao PE puro. O deslocamento do pico da T<sub>g</sub> para valores maiores indica uma restrição na mobilidade das cadeias poliméricas<sup>72</sup>. Esta é outra indicação do efeito de reforço que a carga PANI/GO10 fornece ao polímero.

Em função de problemas técnicos do aparelho de DMA não foi possível analisar as amostras dos nanocompósitos PE/PANI/GO30, PE/PANI/GOr10 e PE/PANI/GOr30 por este método. Também, o equipamento de DMA não foi o mais adequado para avaliar deformação (%) e tração, pois algumas amostras não romperam. Assim, foram realizadas análises mecânicas a fim de se estudar os valores de Módulo de Young (módulo de elasticidade) dos nanocompósitos, já que os valores podem ser comparados entre si. As propriedades mecânicas de alguns percentuais dos nanocompósitos foram estudadas através de análises de tensão x deformação. Os valores de Módulo de Young são mostrados na tabela 5. Pode-se observar que quase todos os nanocompósitos analisados apresentaram um módulo de Young maior do que o PE puro (38% maior para o PE/PANI/GO30 1%), indicando o reforço que as cargas PANI/GO e PANI/GOr são capazes de fornecer ao polímero puro. Entretanto, nota-se um limite de 6-7% de carga na matriz polimérica para que tenha melhorias. Comparando-se os valores do Módulo de Young entre os nanocompósitos PE/PANI/GO10 com PE/PANI/GOr10 e PE/PANI/GO30 com PE/PANI/GOr30, percebe-se maiores valores para os nanocompósitos contendo GO, indicando uma melhor interação com o PE, possivelmente devido a uma melhor interação do GO com a PANI como foi mencionado anteriormente. Também observou-se que um aumento no teor de grafite nos nanocompósitos (de 10 para 30) aumentou o módulo.

Tabela 6 - Valores de Módulo de Young e Resistência à Tração dos Nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo Young (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração (Mpa)</b>
<b>PE</b>	233 ± 35	16
<b>PE/PANI/GO10 1%</b>	361 ± 44	18
<b>PE/PANI/GO10 4%</b>	275 ± 10	16
<b>PE/PANI/GO10 10%</b>	170 ± 25	14
<b>PE/PANI/GOr10 1%</b>	256 ± 13	16
<b>PE/PANI/GOr10 6%</b>	235 ± 19	20
<b>PE/PANI/GO30 1%</b>	376 ± 36	17
<b>PE/PANI/GO30 7%</b>	240 ± 15	19
<b>PE/PANI/GOr30 1%</b>	285 ± 35	19
<b>PE/PANI/GOr30 6%</b>	199 ± 24	21

#### 4.2.6 Propriedades Elétricas

As condutividades elétricas dos nanocompósitos PE/PANI/GO e PE/PANI/GOr foram investigadas pelo método de duas pontas. Como foi mostrado anteriormente, as cargas PANI/GO e PANI/GOr apresentaram condutividade característica de um material semiconductor. Apesar do percentual de carga obtido nos nanocompósitos de PE ser baixo, portanto insuficientes para se conseguir uma boa condutividade, o nanocompósito PE/PANI/GO30 7% apresentou um valor de condutividade de  $1,3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Valor maior do que os nanocompósitos com GOr. O polietileno puro apresenta uma condutividade elétrica de  $1,4 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$  <sup>67</sup>, então já se observa um aumento significativo da condutividade quando a carga PANI/GO30 (7%) é adicionada ao polímero. É possível que este



nanocompósito estivesse com a carga melhor dispersa na matriz de PE. Este resultado também sugere que exista uma interação entre as lâminas de GO e a PANI.

#### 4.2.7 Conclusões Parciais

As polimerizações *in situ* utilizando PANI/GO e PANI/GO<sub>r</sub> como carga se mostraram bastante satisfatórias, pois foi possível obter nanocompósitos bastante homogêneos, ou seja, com a carga bem dispersa na matriz polimérica. Isto se verificou nas imagens de MEV e MET.

Houve uma melhoria na estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparadas ao polietileno puro, com um aumento na temperatura máxima de degradação entre 5 e 37 °C, indicando um desaceleramento no processo de degradação do nanocompósito. O que se mostrou mais estável termicamente foi o PE/PANI/GO30, possivelmente por ter obtido uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica.

Também se observou uma maior rigidez para todos os nanocompósitos estudados em relação ao PE puro, indicando um poder de reforço que as cargas tiveram sobre o PE.

Não foi possível averiguar mais profundamente as propriedades elétricas dos nanocompósitos, pois a quantidade de carga obtida nestes não foi suficiente. Apesar disto, o nanocompósito PE/PANI/GO30 7% obteve um valor de condutividade comparável a um semicondutor.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizadas as sínteses de óxido de grafite, óxido de grafite reduzido e polianilina para a utilização como carga na polimerização *in situ* de eteno. Foram obtidas amostras homogêneas com boa dispersão da carga, visualizado por MEV e MET. As caracterizações da carga mostraram que a presença do GO/GOr aumentam a condutividade elétrica da PANI.

Os nanocompósitos PE/PANI/GO e PE/PANI/GOr apresentaram uma melhoria na estabilidade térmica comparado ao PE puro, indicando um benefício da utilização das cargas na matriz polimérica. Outra melhoria foi o reforço na rigidez dos nanocompósitos obtidos.

Observou-se que os melhores resultados obtidos foram provenientes de uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica.

A utilização da PANI juntamente com GO ou GOr para utilização como carga em nanocompósitos de PE ainda não havia sido encontrada na literatura. Neste trabalho foi possível estudar as principais propriedades dos nanocompósitos obtidos. Provou-se que as cargas utilizadas tem a capacidade de melhorar as propriedades do polietileno.

Para futuros trabalhos o objetivo será de aumentar o percentual de carga na matriz polimérica a fim de se estudar melhor as propriedades elétricas dos nanocompósitos, comparando o efeito da presença do GO e GOr juntamente com PANI.

## 6 REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Zhu, J., Chen, M., Qu, H., Zhang, X., Wei, H., Luo, Z., Colorado, H.A., Wei, S., Guo, Z., Interfacial polymerized Polyaniline/Graphite Oxide nanocomposites toward electrochemical energy storage, *Polymer*, **2012**, 25, 5953 – 5964.
- <sup>2</sup> Layek, R.K., Nandi, A.K., A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer*, **2013**, 54, (19) 5087 – 5103.
- <sup>3</sup> Jin, Y., Jia, M., Preparation and electrochemical capacitive performance of Polyaniline nanofiber-graphene oxide hybrids by oil-water interfacial polymerization, *Synthetic Metals*, **2014**, 189, 47 – 52.
- <sup>4</sup> Lin, Y.C, Hsu, F.H., Wu, T.M., Enhanced conductivity and thermal stability of conductive Polyaniline/graphene composite synthesized by *in situ* chemical oxidation polymerization with sodium dodecyl sulfate, *Synthetic Metals*, **2013**, 184, 29 – 34.
- <sup>5</sup> Barta, P., Kugler, Th., Salaneck, W.R., Monkman, A.P., Libert, J., Lazzaroni, R., Brédas, J.L., Electronic structure of emeraldine and pernigraniline base: a joint theoretical and experimental study. *Synthetic Metals*, **1998**, 93 - 83.
- <sup>6</sup> Gheno, G., Basso, N. R. S., Huübler, R. Polyaniline/Graphite Nanocomposites: Synthesis and Characterization. *Macromol. Symp*, **2011**, 299/300, 74–80.
- <sup>7</sup> Özerol, E.A., Senkal, B.F., Okutan M. Nanostructured Materials and Green Nanotechnology for future Electronics, photonics, and Nanosystems 2014. *Microelectronic Engineering*, **2015**, 146, 76–80.
- <sup>8</sup> Xiang, J., Drzal, L. T. Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties. *Polymer*, **2012**, 53, 4202-4210.
- <sup>9</sup> Du, X.S., Xiao, M., Meng, Y.Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. *European Polymer J.*, **2004**, 40, 1489-1495.
- <sup>10</sup> Du, X.S., Xiao, M., Meng, Y.Z. Synthesis and Characterization of Polyaniline/Graphite conducting nanocomposites. *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, **2004**, 42, 1972-1978.
- <sup>11</sup> Ye, F., Zhao, B., Ran, R., Shao, Z. A polyaniline-coated mechanochemically synthesized tin oxide/graphene nanocomposite for high-power and high-energy lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **2015**, 290, 61-70.
- <sup>12</sup> Ghanbari, K., Mousavi, M. F., Shamsipur, M. Electrochemical energy conversion and storage. *Electrochim Acta*, **2006**, 52, 1514-1522.
- <sup>13</sup> Fratoddi, I., Venditti, I., Cametti, C., Russo, M. V. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. *Sensors and Actuators B*, **2015**, 220, 534–548.
- <sup>14</sup> Modak, P., Kondawar, S.B., Nandanwar, D.V. Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline/Graphene Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding. *Procedia Materials Science*, **2015**, 10, 588–594.
- <sup>15</sup> Santos, L.H.E., Branco, J.S.C., Guimarães, I.S., Motheo, A.J. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials. *Surface & Coatings Technology*, **2015**, 275, 26–31.
- <sup>16</sup> Bahramian, A., Vashae, D. *In Situ* fabricated transparent conducting nanofiber-shape polyaniline/coral-like TiO<sub>2</sub> thin film: Application in bifacial dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2015**, 143, 284–295.
- <sup>17</sup> Wang, G., Wei, X., Shuping, Z., The production of polyaniline/Graphene hybrids for use as a counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, **2012**, 66, 151 – 157.

- 
- <sup>18</sup> Song, B., Li, L., Lin, Z., Wu, Z., Moon, K., Wong, C. Water-dispersible grapheme/polyaniline composites for flexible micro-supercapacitors with high energy densities. *Nano Energy*, **2015**, 16, 470-478.
- <sup>19</sup> Lü, Q., Chen, G., Lin, T., Yu, Y. Dye-functionalized graphene/polyaniline nanocomposite as an electrode for efficient electrochemical supercapacitor. *Composites Sci. and Technol.*, **2015**, 115, 80-86.
- <sup>20</sup> Milani, A.M., *Obtenção de PELBD através da copolimerização de eteno com  $\alpha$ -olefinas produzidas in situ*, **2010**. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRGS, Porto Alegre.
- <sup>21</sup> Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Santa Maria, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, **2003**, 13 (1), 1 – 13.
- <sup>22</sup> Smith, W.F., Hashemi, J. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. São Paulo, **2010**, p. 354.
- <sup>23</sup> Gutiérrez, O., Palza, H. Effect of carbon Nanotubes on thermal pyrolysis of high density polyethylene and polypropylene. *Polymer degradation and stability*, **2015**, 120, 122-134.
- <sup>24</sup> Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H., Lee, J.H. Effect of functionalized Graphene on the physical properties of linear low density polyethylene Nanocomposites. *Polymer Testing*, **2012**, 31, 31-38.
- <sup>25</sup> Alghamdi, A.S., Ashcroft, I.A., Song, M., Cai, D. Nanoparticle type effects on heat generation during the plastic deformation of polyethylene nanocomposites. *Polymer Testing*, **2013**, 32, 1502-1510.
- <sup>26</sup> Herrero, M., Núñez, K., Gallego, R., Merino, J.K., Pastor, J.M. Control of molecular weight and polydispersity in polyethylene/needle-like shaped clay Nanocomposites obtained by *in situ* polymerization with metallocene catalysts. *European Polymer journal*, **2016**, 75, 125-141.
- <sup>27</sup> Chirtoc, M., Horny, N., Tavman, I., Turgut, A., Kökey, I., Omastová, M. *In situ* Preparation and photothermal Characterization of Nanocomposites based on high density polyethylene filled with expanded and unexpanded graphite: Particle size and shape effects. *Journ. of Thermal Sciences*, 2012, 62, 50-55.
- <sup>28</sup> Centro de tecnologia mineral, disponível em <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-176-00.pdf> (acesso em: 19/11/2013).
- <sup>29</sup> Departamento Nacional de Produção Mineral, disponível em [https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7394](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7394) (acesso em 19/11/2013).
- <sup>30</sup> Pereira, S., Grafite: Produção x Demanda, 12º Congresso Brasileiro de Mineração, Belo Horizonte, Brasil, **2007**.
- <sup>31</sup> Koratkar, A.K. *Graphene in Composite Materials, Synthesis, Characterization and Applications*. Lancaster, **2013**, p. 2.
- <sup>32</sup> Chang, R. *Química Geral- Conceitos essenciais*. Porto Alegre, **2006**, p. 393.
- <sup>33</sup> Ministério de Minas e Energia, disponível em [http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P28\\_RT41\\_Perfil\\_da\\_Grafita.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT41_Perfil_da_Grafita.pdf) (acesso em: 19/11/2013).
- <sup>34</sup> Fim, F.C., *Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ*. **2012**, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – UFRGS, Porto Alegre.
- <sup>35</sup> Dresselhaus, S.M., Avouris, P., *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Nova Iorque, **2001**, p. 12.
- <sup>36</sup> O'Connell, M.J. *Carbon Nanotubes, properties and applications*. Boca Raton, **2006**, p. 3.
- <sup>37</sup> Alwarappan, S., Ashok, K. *Graphene-based materials: Science and Technology*. Boca Raton, **2014**, p. 3.

- 
- <sup>38</sup> Mittal, V., Nuzzo, R., Kroto, H. *Polymer-Graphene Nanocomposites*. Cambridge, **2012**, p. 2.
- <sup>39</sup> Martínez, J.G. *Nanotechnology for the Energy Challenge*. Weinheim, **2013**, p. 29.
- <sup>40</sup> Choi, W., Lee, J.W. *Graphene: Synthesis and Applications*. Boca Raton, **2012**, p. 31.
- <sup>41</sup> Warner, H. J., Schaffel, F., Rummeli, M., Bachmatiuk, A. *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Waltham, **2013**, p. 155.
- <sup>42</sup> Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, I. S., Seal, S., Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in materials Science*, **2011**, 56 (8), 1189.
- <sup>43</sup> Ciszewski, M., Mianowski, A., Survey of graphite oxidation methods using oxidizing mixtures in inorganic acids. *Chemik*, **2013**, 67 (4), 267 – 274.
- <sup>44</sup> He, H., Klinowski, J., Forter, M., Lerf, A. A new Structure model for graphite oxide. *Chem. Physics Letter*, **1998**, 287, 53-56.
- <sup>45</sup> Dreyer, R.D., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. The chemistry of Graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 39, 228 - 240.
- <sup>46</sup> Zhao, J., Liu, L. Li, F. *Graphene Oxide: Physics and Applications*. Dalian, **2015**, p. 7-8.
- <sup>47</sup> Pei, S., Cheng, H.M. The reduction of Graphene oxide. *Carbon*, **2012**, 50, 3210-3228.
- <sup>48</sup> Dai, B., Fu, L., Liao, L., Liu, N., Yan, K., Chen, Y., Liu, Z. High-Quality Single-Layer Graphene via reparative reduction of Graphene oxide. *Nano Research*, **2011**, 4, 434 – 439.
- <sup>49</sup> Eftekhari, A., *Nanostructured Conductive Polymers*. San Jose, **2010**, p. 1.
- <sup>50</sup> Zoppei, R.T., *Polianilina: Síntese, Filmes, Dopagem e Condução DC*. **1999**, Tese (Mestrado em Física Aplicada).
- <sup>51</sup> Pacheco, A.P., *Novas rotas de preparação de filmes de polianilina e caracterização dosimétrica para radiação gama em altas doses*. **2003**, Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – UFPE, Recife.
- <sup>52</sup> Skotheim, A.T., Reynolds, J., *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. Boca Raton, **2007**, p. 7-3.
- <sup>53</sup> Hong, C.H., Ki, S.J., Jeon, J.H., Che, H.L., Park, In.K., Kee, C.D., Electroactive bio-composite actuators based on cellulose acetate nanofibers with specially chopped Polyaniline nanoparticles through electrospinning. *Composites Science and Technology*, **2013**, 87, 135 – 141.
- <sup>54</sup> Qiang, J., Yu, Z., Wu, H., Yun, D., Polyaniline nanofibers synthesized by rapid mixing polymerization. *Synthetic Metals*, **2008**, 158 (13), 544 – 547.
- <sup>55</sup> Huang, J., Kaner, R.B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study. *Angewandte Chemie*, **2004**, 43, 5817 – 5821.
- <sup>56</sup> Zhang, K., Zhang, L.L., Zhao, X. S., Wu, J., Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chemistry of Materials*, **2010**, 22 (4), 1392-1401.
- <sup>57</sup> Yan, X., Chen, J., Yang, J., Xue, Q., Miele, P., Fabrication of Free-Standing, Electrochemically Active, and Biocompatible Graphene Oxide-Polyaniline and Graphene-Polyaniline Hybrid Papers. *Applied Materials and Interfaces*, **2010**, 2 (9), 2521 – 2529.

- 
- <sup>58</sup> Graebin, A.P., Bonnaud, L., Persenaire, O., Dubois, P., Rocha, Z. N., Basso, N. R. S. Polyethylene-Polyaniline nanofiber Composites: Evaluation of experimental conditions of *in situ* polymerization. *Materials Research*, **2015**, 18, 121 – 126.
- <sup>59</sup> Milani, M.A., Quijada, R., Basso, N.R.S., Graebin, A.P., Galland, G.B. Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/Graphene Nanocomposites. *Journ. Of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 3598-3605.,upj
- <sup>60</sup> Herrera-Alonso, M., Abdala, A.A., McAllister, L.J., Aksay, I.A., Prud'homme, R.K. Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir*, **2007**, 23, 10644 – 10649.
- <sup>61</sup> Alaswkomo, J.B., Bragg, R. H. Structural transformations induced in graphite by grinding: analysis of 002 x-ray diffraction line profiles. *Carbon*, **1990**, 28, 897-906.
- <sup>62</sup> Jin, Y., Jia, M. Preparation and Electrochemical capacitive performance of polyaniline nanofiber-graphene oxide hybrids by oil-water interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, **2013**, 189, 47 – 52.
- <sup>63</sup> Gheno, G., Basso, N.R.S., Hübler, R. Polyaniline/Graphite Nanocomposites: Synthesis and Characterization. *Macomolec. Symp.*, **2011**, 300, 74-80.
- <sup>64</sup> Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, **2012**, 50, 3210–3228.
- <sup>65</sup> Wuang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., Wang, X. Effect on graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline. *Applied Materials & Interfaces*, **2010**, 2, 821-828.
- <sup>66</sup> Basso, N. R. S., Oliveira, F., Graebin, A.P., Moura, C.S., Fim, F.C., Galland, G.B., Bonnaud, L., Murariu, O. Dubois, F. Polyaniline nanofibers for *in situ* MAO-catalyzed Polymerization of ethylene. *Jour. Of applied pol. Sci.* 2014, 131, 41197.
- <sup>67</sup> Pavoski, G., Maraschin, T., Milani, M.A., Azambuja, D.S., Quijada, R., Moura, C. S., Basso, N. S., Galland, G. B. Polyethylene/reduced graphite oxide Nanocomposites with improved morphology and conductivity. *Polymer*, 2015, 81, 79 – 86.
- <sup>68</sup> Gopakumar, T.G., Pagé, D.J.Y.S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1162.
- <sup>69</sup> Cassu, S. N., Felisberti, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, **2005**, 28, 255-263.
- <sup>70</sup> Jayanarayanan, K., Thomas, S., Joseph, K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of *in situ* microfibrillar composites based on polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends. *Compos.: Part A*, **2008**, 39, 164-175.
- <sup>71</sup> Seyler, R. J. *Assignment of the glass transition*. Filadélfia, **1994**, p. 89.
- <sup>72</sup> Wang, R. M., Zheng, S. R., Zheng, Y.P. *Polymer matrix Composites and technology*. Cambridge, **2011**, p. 110.