



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIANILINA/NANOLÂMINAS DE GRAFITE E DE BORRACHA
NATURAL/POLIANILINA/NANOLÂMINAS DE GRAFITE**

ELIZA SBROGIO MARTIN



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Síntese e caracterização de nanocompósitos de Polianilina/Nanolâminas de Grafite e de Borracha Natural/Polianilina/Nanolâminas de grafite”

ELIZA SBROGIO MARTIN

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Química dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
Abril/2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M379s Martin, Eliza Sbrogio.
Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanolâminas de grafite e de borracha natural/polianilina/nanolâminas de grafite / Eliza Sbrogio Martin. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
172 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2019

Orientador: José Antônio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Polianilina. 2. Nanolâminas de grafite. 3. Borracha natural. 4. Nanocompósito.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção

Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
C323/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

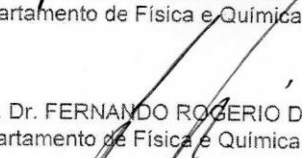
TÍTULO DA TESE: Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanolâminas de grafite e de borracha natural/polianilina/nanolâminas de grafite

AUTORA: ELIZA SBROGIO MARTIN

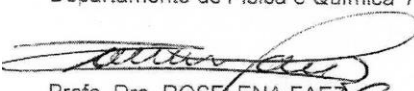
ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. ROSELENA FAEZ
Departamento de Ciências Naturais, Matemática e Educação / Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Agrárias da UFSCAR


Prof. Dr. EVERALDO CARLOS VENANCIO
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC

Ilha Solteira, 12 de abril de 2019

Dedico esse trabalho a Deus e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sua companhia, proteção, força, calma e todas as graças e bênçãos a mim concedidas.

Agradeço aos meus pais Veraci Sbrogio Martin e Jair Martin que fizeram tantos sacrifícios por mim, pela minha vida e pela minha educação. Para eles que sempre me incentivaram nessa caminhada de estudos, eu dedico esse dia.

Ao meu amigo e companheiro Fabiano da Silva Cardozo por ter compreendido meus anseios e ter sempre me apoiado.

A minha querida irmã Juliani Sbrogio Martin e sobrinha Isabella Martin Silveira que conseguiram entender e dividir comigo momentos tumultuosos.

Ao professor José Antonio Malmonge por essa oportunidade, por sua ajuda, por sua confiança, por seus conselhos e sua amizade.

A professora Nara Regina de Souza Basso pela ajuda no trabalho e pela sua amizade.

A minha grande amiga Aline Feboli que esteve comigo, me ouviu e me apoiou sempre com muito carinho.

Ao meu grande amigo Alex Otávio Sanches, o qual qualquer palavra seria pouca para expressar minha eterna gratidão pela sua amizade, tempo e dedicação.

Aos professores: Luiz F. Malmonge, Walter Sakamoto, Márcia R. de Moura Aouada, Fauze A. Aouada e Rosangela da Silva de Laurentiz que contribuíram para esse trabalho.

Aos amigos do GPol: Josiane Alexandrino, Tiago Gimenes, Maykon Montanhera, Guilherme Padovani, Danilo Freitas e José Vilches que sempre me ajudaram, proporcionaram momentos agradáveis de descontração, de discussões e amadurecimento científico.

Aos técnicos: Élton, Gilberto e Mário.

Ao secretário Tiago e demais funcionários do departamento.

A todos os meus colegas do departamento de física e química.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Em fim, a todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

O uso de nanocargas de carbono tais como nanotubos de carbono e nanolâminas de grafite (NLG), e/ou polímeros condutores em uma matriz polimérica, tem atraído à atenção de inúmeros pesquisadores que buscam sintetizar elastômeros eletricamente condutivos com amplo potencial aplicacional como dissipadores eletrostáticos, blindagem eletromagnética, sensores piezorresistivos, etc. Nesse trabalho, foram obtidos: (1) nanocompósitos de polianilina (PAni)/NLG com razão mássica anilina (An)/NLG entre 0 e 250%, utilizando ácido clorídrico como dopante (nanocompósitos PHN), e com razão mássica anilina An/NLG entre 0 e 950%, utilizando ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) como dopante (nanocompósitos PDN); (2) Blendas de borracha natural (BN)/PAni com diferentes razões BN/An, utilizando BN *in natura* (blendas BNP) e borracha pré-vulcanizada (BV), blendas BVP; e (3) Nanocompósitos de BN/PAni-NLG (BNP/NLG) e BV/PAni-NLG (BVP/NLG) com diferentes razões BN/An e 15% de NLG em relação a An (relação m/m). Em todas as sínteses a polimerização da anilina foi realizada *in situ*. Nos nanocompósitos de PAni/NLG a polimerização da PAni ocorreu sobre a superfície lisa das NLG sendo sua morfologia e grau de intercalação nas NLG influenciados pelo tipo de dopante utilizado. A condutividade elétrica máxima obtida para os nanocompósitos foi de 627 S.cm^{-1} e 582 S.cm^{-1} para nanocompósitos PHN contendo 200% de NLG e para nanocompósitos PDN contendo 600% de NLG, respectivamente. O aumento na estabilidade térmica da PAni nos nanocompósitos PAni/NLG foi atribuído a intercalação da PAni entre as NLG e propriedades de barreira apresentadas pelas NLG. Nos nanocompósitos de BNP/NLG e BVP/NLG foi observado que a polimerização da An ocorreu tanto na matriz de borracha quanto sobre a superfície das NLG presentes. Independente da BN ser vulcanizada ou não, os nanocompósitos apresentaram um aumento na estabilidade térmica, na condutividade elétrica e na resistência mecânica em relação a BN. Tais melhorias foram atribuídas a presença de PAni sendo intensificadas pelas NLG. A condutividade elétrica máxima obtida foi de $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para o nanocompósito obtido da razão mássica BN/An igual a 4 e contendo 15% de NLG. Essa condutividade é cerca de 14 ordens de grandeza maior do que a BN.

Palavras-chave: polianilina, nanolâminas de grafite, borracha natural, nanocompósito.

ABSTRACT

The use of carbon nanofiller such as carbon nanotube and graphite nanosheet (GNS), and/or conductive polymers as filler to a polymer matrix, has attracted the attention of numerous researchers who seek to synthesize electrically conductive elastomers with broad application potential such as electrostatic dissipator, piezoresistive sensor and electromagnetic interference shielding. In this work were synthesized: (1) nanocomposites of polyaniline (PAni)/NLG with aniline (An)/NLG mass ratio between 0 and 250%, using hydrochloric acid as a dopant (PHN nanocomposites) and aniline An/NLG between 0 and 950%, using dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) as a dopant (PDN nanocomposites); (2) Natural rubber blends (BN)/PAni with different BN/An mass ratio, using BN in nature (BNP blends) and pre-vulcanized rubber BV, BVP blends; and (3) BN/PAni-NLG (BNP/NLG) and BV/PAni-NLG (BVP/NLG) nanocomposites with different BN/An mass ratios and 15% NLG with respect to An (m/m ratio). In all syntheses the polymerization of aniline was performed *in situ*. In the nanocomposites PAni/GNS the polymerization of PAni occurred on the GNS surface and their morphology and degree of intercalation in NLGs were influenced by the type of dopant. The higher electrical conductivity obtained for PHN and PDN composites were 627 S.cm^{-1} and 582 S.cm^{-1} , respectively. The increase in the thermal stability of PAni in PAni/NLG nanocomposites was attributed to the intercalation of PAni among GNS and barrier properties presented by NLG. In the BNP/NLG and BVP/NLG nanocomposites it was observed that the polymerization of An occurred in both the rubber matrix and the surface of the NLG present. Regardless of whether BN is vulcanized or not, the nanocomposites showed an increase in thermal stability, in the electrical conductivity and mechanical resistance in relation to BN. Such improvements were attributed to the presence of PAni being intensified by NLG. The higher electrical conductivity obtained was $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ for the nanocomposite obtained from the BN / An mass ratio of 4 and containing 15% of GNS. This conductivity is about 14 orders of magnitude higher than BN.

Keywords: polyaniline, graphite nanosheet, natural rubber, nanocomposite,

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Extração do látex pelo processo de sangria – Fazenda Experimental Unesp Campus Ilha Solteira/SP.	27
Figura 2: (a) Fórmula estrutural da BN e (b) estrutura proposta para a rede de BN.	28
Figura 3: Estrutura química dos fosfolipídios mais encontrados no látex de borracha natural, (A) α -fosfatidilcolina e (B) fosfatidiletanolamina, onde R e R' são longas cadeias alquilas. ...	29
Figura 4: (a) modelo simples proposto para a partícula de BN e (b) modelo proposto considerando a ligação entre os grupos terminais com as proteínas e fosfolipídios.	30
Figura 5: Representação das cadeias de BN não vulcanizadas e após vulcanização.	31
Figura 6: (a) Ilustração da estrutura em camadas de grafite e (b) carbono hibridizado em sp^2 e estrutura da grafite em matrizes hexagonais de átomos de carbono paralelos a (0001).	33
Figura 7: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafite; (d) fulereno-C 60 ; (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno.	34
Figura 8: Etapas do processo de esfoliação química da grafite.	36
Figura 9: Estrutura química e faixa de condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$) dos principais PIC comparados a alguns materiais.	39
Figura 10: Esquema simplificado da alternância das ligações duplas e simples em polímeros conjugados.	41
Figura 11: Estrutura de bandas da cadeia de um polímero que contem: (a) dois polarons e (b) um bipolaron.	42
Figura 12: Fórmula geral da PAni.	43
Figura 13: Estados de oxidação da PAni.	44
Figura 14: Reações de oxidação/redução e dopagem/desdopagem da PAni.	45

Figura 15: Formação do cátion radical de anilina pelo agente oxidante.	46
Figura 16: Mecanismo geral de polimerização da anilina.	47
Figura 17: Esquema de dopagem da PANi: (a) PANi-EB, (b) dopagem dos nitrogênios imina em meio ácido, (c) formação de bipolarons e (d) separação dos polarons.	48
Figura 18: Mecanismo de condução polarônica da PANi.	48
Figura 19: (a) plantação de seringueira Clones RRIM 600 da (<i>Hevea brasiliensis</i>) da Fazenda experimental da Unesp e (b) coleta de látex pelo processo de sangria.	51
Figura 20: Fluxograma de síntese da PANi-DBSA.	55
Figura 21: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos PDN.	58
Figura 22: Fluxograma de síntese dos nanocompósitos PHN.	60
Figura 23: Fluxograma de obtenção das blendas BNP e BVP utilizando látex <i>in natura</i> e pré-vulcanizado, respectivamente.	62
Figura 24: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG.	64
Figura 25: Mudança de cores durante a polimerização da anilina nos nanocompósitos.	64
Figura 26: Amostras secas obtidas da coagulação de (a) BN, (b) BN/NLG15 e (c) BNP/NLG15.	65
Figura 27: (a) Componentes do pastilhador, (b) prensa hidráulica MA-098 e (c) pastilhas obtidas referentes aos processos de síntese da PANi e nanocompósitos de PANi-NLG.	66
Figura 28: Filme representativo obtido da prensagem da blenda BNP12.	67
Figura 29: Sistema utilizado para envelhecimento térmico das amostras.	67
Figura 30: Arranjo para medidas elétricas pelo método de quatro pontas.	70
Figura 31: Circuito com um resistor R composto por um fio de comprimento L e área de seção transversal de área A.	71

Figura 32: Imagem representativa dos corpos de prova das blendas BNP.....	73
Figura 33: Imagens de MEV obtidas para: NLG, PAni-HCl e PAni-DBSA.	75
Figura 34: Imagens de MEV dos nanocompósitos PHN60, PHN100, PHN140, PHN200 e (f) PHN255.	76
Figura 35: Imagens de MEV: (a)NLG, (b) PDN60, (c) PDN100, (d) PDN200, (e) PDN600 e (f) PDN950.	77
Figura 36: Espectro no UV-Vis-NIR da (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.....	79
Figura 37: Espectro no UV-Vis-NIR para os nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.	80
Figura 38: Espectros de FTIR (a) NLG, (b) PAni-HCl e (c) PAni-DBSA.....	81
Figura 39: Espectros de FTIR para (a) PAni-HCl e nanocompósitos e ampliações para (b) PHN100, (c) PHN200 e (d) PHN250.	82
Figura 40: Espectros de FTIR (a) PAni-DBSA e nanocompósitos e ampliações para (b) PDN60, (c) PDN200, (d) PDN400 e (e) PHN750.	85
Figura 41: Representação esquemática das interações eletrostáticas entre as NLG e a PAni-DBSA nos nanocompósitos PDN.	89
Figura 42: Difratoograma de raios X para (a) PAni-DBSA e (b) PAni-HCl.	90
Figura 43: Difratoogramas de raios X para NLG e nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN, em função da concentração de grafite.	90
Figura 44: Espaçamento interplanar da grafite (002) cristal plano conforme determinado pela equação de Bragg ⁹³	91
Figura 45: Comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de NLG nos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.	93
Figura 46: Termograma TG/DTG da PAni-HCl e PAni-DBSA.	98
Figura 47: Termograma TG/DTG para PAni-HCl e nanocompósitos de PHN.....	99

Figura 48: Termograma TG/DTG para PAni-DBSA e nanocompósitos de PDN.....	100
Figura 49: Micrografias obtidas na região de fratura para amostras de PAni-HCl e PHN60 antes e após envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h.	103
Figura 50: Micrografias obtidas na região de fratura para amostras de PAni-DBSA e PDN60 antes e após envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h.	104
Figura 51: Curvas TG relativas ao envelhecimento térmico a 160°C por 47 h para (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.	105
Figura 52: Curvas TG relativas ao processo de envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h dos nanocompósitos PHN.	107
Figura 53: Curvas TG relativas ao processo de envelhecimento térmico a 160°C por 47 h dos nanocompósitos PDN.	107
Figura 54: Espectros de FTIR da PAni-HCl, PAni-HCl desdopada em NH ₄ OH e PAni-HCl envelhecida termicamente a 160°C por 47 h.	108
Figura 55: Espectros de FTIR ampliados dos nanocompósitos PHN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h comparados a suas amostras não envelhecidas.	110
Figura 56: Espectros de FTIR da PAni-DBSA, PAni-DBSA desdopada em NH ₄ OH e PAni-DBSA envelhecida termicamente a 160°C.....	112
Figura 57: Espectros de FTIR ampliados dos nanocompósitos PDN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h comparados a suas amostras não envelhecidas.	113
Figura 58: Difrátogramas de raios X antes e após o tratamento térmico a 160 °C por 47 h para (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.	116
Figura 59: Difrátogramas de raios X para nanocompósitos envelhecidos a 160 °C por 47 h (a) nanocompósitos PHN e (b) nanocompósitos PDN.....	117
Figura 60: Espaçamento interplanar da grafite (002) nos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN, não envelhecidos e envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h, conforme determinado pela equação de Bragg ⁹³	117

Figura 61: Condutividade elétrica em função da temperatura de envelhecimento térmico para (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.	119
Figura 62: Variação da condutividade elétrica em resposta ao tratamento térmico a 160 °C para os nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.	120
Figura 63: Condutividade elétrica dos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN em função do conteúdo de NLG nos nanocompósitos submetidos a tratamento de 160°C após 47 h.	123
Figura 64: Imagens de MEV obtidas para (a) BN, (b) BNP12, (c) BNP8, (d) BNP6 e (e) BNP4.	124
Figura 65: Espectro de UV-Vis-NIR das blendas BNP.	126
Figura 66: Espectros de FTIR da PAni-DBSA, BN e blendas BNP.	128
Figura 67: Ampliações dos espectros de FTIR das blendas BNP.	128
Figura 68: Difratoograma de raios X para BN, PAni-DBSA e blendas BNP.	131
Figura 69: Condutividade elétrica em função da razão BN/An nas blendas BNP.	132
Figura 70: Termograma TG/DTG para BN, PAni-DBSA e blendas BNP12 e BNP4.	134
Figura 71: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN e das blendas BNP.	134
Figura 72: Proposta de reação entre a BN e PAni-DBSA durante o processo de polimerização <i>in situ</i> e prensagem a quente.	136
Figura 73: Imagens de MEV obtidas para as blendas BNP.	137
Figura 74: Imagem de MEV obtida para BNP4/NLG15.	139
Figura 75: Espectro de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BNP/NLG.	140
Figura 76: Difratoograma de raios X para BN, PAni-DBSA, NLG e blendas BNP/NLG.	141
Figura 77: Termograma TG/DTG para BN, PAni-DBSA, BN/NLG e nanocompósitos BNP12/NLG15 e BNP4/NLG15.	142

Figura 78: Comportamento comparativo da condutividade elétrica das blendas BNP aos nanocompósitos BNP/NLG em função da razão BN/An.	143
Figura 79: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN e das blendas BNP/NLG.....	144
Figura 80: Esquema ilustrativo da formação de ligações cruzadas entre a PAni-DBSA com a BN.....	145
Figura 81: Imagens de MEV obtidas para (a) BN (b), BV, (c) BVP12, (d) BVP8, (e) BVP6 e (f) BVP4.	146
Figura 82: Espectro de UV-Vis-NIR das blendas BVP.....	147
Figura 83: Difratoograma de raios X para BV, PAni-DBSA e blendas BVP.	148
Figura 84: Termogramas TG/DTG para BV, PAni-DBSA e blendas BVP12 e BVP4.....	149
Figura 85: Comportamento da condutividade elétrica das blendas BVP em função da razão BN/An.....	150
Figura 86: Estudo comparativo da condutividade elétrica das blendas BNP e BVP.	151
Figura 87: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN, BV e das blendas BVP.....	152
Figura 88: Imagens de MEV obtidas para os nanocompósitos BVP/NLG.	153
Figura 89: Imagens de MEV de amostras não prensadas dos nanocompósitos BVP12/NLG15 e BVP4/NLG15.	154
Figura 90: Espectro de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BVP/NLG.	155
Figura 91: Difratoograma de raios X para BV, PAni-DBSA, e blendas BVP.	156
Figura 92: Termogramas TG/DTG para BV, PAni-DBSA e nanocompósitos BVP12/NLG15 e BVP4/NLG15.	157
Figura 93: Comportamento da condutividade elétrica em função da razão BN/An nas blendas BVP/NLG.	158

Figura 94: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BV e dos nanocompósitos BVP/NLG.	
.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas.	52
Tabela 2: Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas.	53
Tabela 3: Dispersão de ZDC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas.	53
Tabela 4: Formulações utilizadas para vulcanização do látex de BN.	53
Tabela 5: Composição e nomenclatura dos nanocompósitos obtidos por meio da polimerização <i>in situ</i> da anilina na presença de NLG.	57
!Fim imprevisto da fórmula	
Tabela 7: Composição e nomenclatura das blendas BNP.	61
Tabela 8: Composição e nomenclatura das blendas BVP.	61
Tabela 9: Composição e nomenclatura dos nanocompósitos de BNP/NLG e BVP/NLG sintetizados.	63
Tabela 10: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-HCl e dos nanocompósitos PHN.	84
Tabela 11: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-DBSA e dos nanocompósitos PDN.	88
Tabela 12: Condutividade elétrica dos nanocompósitos de PHN e PDN em função da concentração de NLG.	92
Tabela 13: Estimativa para a porcentagem de PAni nos naocompósitos PHN.	99
Tabela 14: Estimativa para a porcentagem de PAni nos naocompósitos PDN.	101
Tabela 15: Absorções de FTIR referentes a PAni-HCl e nanocompósitos PHN envelhecidos a 160°C por 47 h.	111

Tabela 16: Absorções de FTIR referentes a PAni-DBSA e nanocompósitos PDN envelhecidos a 160°C por 47 h.....	114
Tabela 17: Razão entre os anéis quinóides (Q) e benzenóides nas amostras e deslocamento das bandas de absorção.	115
Tabela 18: Tempo de tratamento térmico decorrido até o início do patamar da condutividade elétrica para nanocompósitos de PHN e PDN envelhecidos termicamente a 160°C.	122
Tabela 19: Absorções no UV-Vis-NIR da PAni-DBSA e blendas de BNP.	126
Tabela 20: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-DBSA, BN e blendas BNP.	130
Tabela 21: Valores de condutividade elétrica das blendas BNP.	132
Tabela 22: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300 e 500% de deformação para as blendas BNP.	135
Tabela 23: Valores de condutividade elétrica dos nanocompósitos de BN/PAni-DBSA/NLG.	143
Tabela 24: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300 e 500% de deformação para os nanocompósitos BNP/NLG.	145
Tabela 25: Valores de condutividade elétrica das blendas BVP.	150
Tabela 26: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de tensão a 100%, 300 e 500% de deformação para as blendas BVP.	152
Tabela 27: Medidas de condutividade elétrica dos nanocompósitos BVP/NLG15.....	158
Tabela 28: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de tensão a 100%, 300 e 500% de deformação para os nanocompósitos BVP/NLG.	160

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

An	Anilina
APS	Persulfato de amônio
BN	Borracha Natural
BV	Borracha natural Pré-vulcanizada
BNP	Blendas de látex de borracha natura e Polianilina
BVP	Blendas de látex de borracha natura pré-vulcanizado e Polianilina
DBSA	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
DRC	Quantidade de borracha seca
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MBT	Mercaptobenzotiazol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NLG	Nanolâminas de grafite
PDN	Nanocompósitos de Polianilina dopada com ácido dedecilbenzeno sulfônico e com nanolâminas de grafite
PHN	Nanocompósitos de Polianilina dopada com ácido clorídrico e com nanolâminas de grafite
PAni	Polianilina
PAni-EB	Polianilina base esmeraldina
PAni-ES	Polianilina sal de esmeraldina
PAni-LEB	Leucoesmeraldina
PAni/NLG	Nanocompósitos de Polianilina e nanolâminas de grafite
TGA	Análise termogravimétrica
UV-Vis-NIR	Espectroscopia no ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo
ZDEC	Dietilditiocarbamato de zinco
ZnO	Óxido de zinco

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	22
OBJETIVOS	25
CAPÍTULO 1	26
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1. BORRACHA NATURAL	26
1.1.1. Látex de Borracha Natural.....	26
1.1.2. Estrutura Química da Borracha Natural	28
1.1.3. Processo de pré-vulcanização.....	30
1.2. NANOLÂMINAS DE GRAFITE.....	32
1.2.1. Estrutura e Obtenção das Nanolâminas de Grafite	32
1.2.2. Incorporação de nanoestruturas de carbono a matrizes elastoméricas	36
1.3. POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	39
1.3.1. Mecanismo de Condução em Polímeros Intrinsecamente Condutores	40
1.3.2. Polarons e Bipolarons.....	41
1.4. POLIANILINA	43
1.4.1. Características estruturais	43
1.4.2. Reação de Polimerização.....	45
1.4.3. Dopagem da PANi e seu sistema de condução	47
1.5. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL, POLIANILINA E NANOLÂMINAS DE GRAFITE	49
CAPÍTULO 2	50
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
2.1. REAGENTES.....	50
2.2. PREPARAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFITE	50
2.3. EXTRAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	51
2.4. DETERMINAÇÃO DO CONTEUDO DE BORRACHA SECA NO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL (DRC)	52
2.5. PRÉ-VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	52
2.6. SÍNTESE DA POLIANILINA.....	54
2.6.1. Síntese da PANi-DBSA	54
2.6.2. Síntese da PANi-HCl	56
2.7. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PANi/NLG	56
2.7.1. Síntese dos nanocompósitos de PANi-DBSA/NLG	57

2.7.2.	Síntese dos nanocompósitos de PANi-HCl/NLG	59
2.8.	SÍNTESE DAS BLENDA BN/PAni-DBSA e BV/PAni-DBSA.....	60
2.9.	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS BN/PAni-DBSA/NLG E BV/PAni-DBSA/NLG	62
2.10.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	65
2.10.1.	Preparação das amostras de borracha e dos nanocompósitos de borracha com NLG.....	65
2.10.2.	Obtenção da PANi e dos nanocompósitos na forma de pastilhas.....	65
2.10.3.	Obtenção de filmes das amostras contendo látex de borracha natural.....	66
2.11.	ESTUDO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO DA PANi E DE SEUS NANOCOMPÓSITOS	67
2.12.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	68
2.12.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
2.12.2.	Espectroscopia no ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) 68	
2.12.3.	Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance).....	69
2.12.4.	Medidas de Condutividade Elétrica	69
2.12.5.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	72
2.12.6.	Medidas de difração de raios X	72
2.12.7.	Investigação das propriedades mecânicas.....	73
CAPÍTULO 3.....		74
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Síntese e Caracterização de Nanocompósitos contendo Polianilina (PANi) e Nanolâminas de Grafite (NLG)		74
3.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	74
3.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	79
3.3.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	80
3.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	89
3.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	92
3.6.	ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA	97
CAPÍTULO 4.....		102
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da Estabilidade da Condutividade elétrica em função do envelhecimento térmico dos nanocompósitos PHN e PDN		102
4.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	102

4.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	104
4.3.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	108
4.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	115
4.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM RESPOSTA AO TRATAMENTO TÉRMICO.....	117
CAPÍTULO 5		124
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedades de blendas de borracha natural (BN) contendo PAni-DBSA polimerizada <i>in situ</i>.....		124
5.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	124
5.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	125
5.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	130
5.3.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	131
5.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	132
5.5.	ANÁLISE MECÂNICA	134
CAPÍTULO 6		137
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedade dos nanocompósitos BNP/NLG		137
6.1.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA	137
6.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	139
6.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	140
6.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	141
6.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	142
6.6.	ANÁLISE MECÂNICA	143
CAPÍTULO 7		146
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedade de blendas contendo BV e PAni-DBSA.....		146
7.1.	ESTUDO DA MORFOLOGIA.....	146
7.2.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	147
7.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	148
7.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	148
7.5.	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	149
7.6.	ANÁLISE MECÂNICA	151
CAPÍTULO 8		153

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedades de nanocompósitos contendo BV e PAni/NLG	153
8.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA	153
8.2. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR	155
8.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	155
8.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	156
8.5. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	157
8.6. ANÁLISE MECÂNICA	158
CONCLUSÃO.....	161
REFERÊNCIAS.....	163

INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos elastoméricos são uma classe de materiais que tem estabelecido uma posição única entre os materiais tecnologicamente importantes devido a possibilidade de criação de novos materiais multifuncionais com excelentes propriedades e potenciais aplicações em áreas especializadas como biomédica, microeletromecânica e sistemas aeroespaciais.¹

Embora os elastômeros sejam isolantes, a adição de cargas condutoras, particularmente em escala nanométrica, é considerado uma abordagem viável para melhorar o transporte de elétrons e assim poder transformar elastômeros isolantes a elastômeros dotados de condutividade elétrica. Nos elastômeros eletricamente condutivos a junção da elasticidade mecânica da matriz a condutividade eletrônica de materiais condutores despertam um interesse significativo devido às suas diversas aplicações em dispositivos eletrônicos como em pele artificial, tecidos inteligentes flexíveis, condutores elásticos, materiais de blindagem eletromagnética, sensores de dependência de condutividade, circuitos extensíveis, supercapacitores flexíveis, etc.²

Pesquisas para o uso desses materiais em blindagem eletromagnética são justificadas pela rápida proliferação de dispositivos eletrônicos e dispositivos de comunicações sem fio representarem um potencial risco à saúde (como leucemia, tumor cerebral, depressão e mais) e o uso de metais e ligas utilizados para esse fim, apesar de sua eficiência, enfrentarem muitas desvantagens como o peso, alto custo, pouca flexibilidade, difícil de processar em formas complexas, corrosão ambiental e assim por diante. Em substituição, o uso de elastômeros eletricamente condutivos apresentam as vantagens de menor custo, versatilidade, maior relação resistência-peso e flexibilidade.³

A aplicação de elastômeros condutivos vem crescendo também em campos tecnológicos como eletrônica extensível, robótica inteligente e dispositivos vestíveis. Um exemplo são as peles sensoriais necessárias para implementar robôs avançados que podem interagir com seres humanos e reagir adequadamente ao ambiente sem controle externo. Para tais aplicações, sabe-se que polímeros condutores como o poliacetieno, a polianilina (PAni) e o polipirrol apresentam uso limitado devido a suas pobres propriedades mecânicas. Ao contrário, elastômeros como a borracha natural (BN) e as borrachas sintéticas são caracterizadas por alta deformação reversível porem, são isolantes elétricos. Sendo assim, uma das alternativas encontradas foi a inserção de partículas condutoras em matrizes elastoméricas, no entanto,

esta abordagem pode requerer uma quantidade significativa do elemento condutor a ser adicionado causando uma perda drástica da elasticidade da matriz.⁴

Recentemente, muitos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de nanocompósitos elastoméricos condutivos baseados na incorporação de nanopartículas de carbono tais como nanotubos de carbono,⁵ nanolâminas de grafite (NLG)⁶ e grafeno e seus derivados^{1,7,8} em uma matriz elastomérica. Tal incorporação tem atraído uma atenção especial por agregarem maior valor a matriz elastomérica por meio do melhoramento de suas propriedades funcionais como propriedades mecânicas, estabilidade térmica, condutividade elétrica, performance dielétrica e propriedades de barreira de gás; ampliando assim seu potencial aplicacional e produzindo elastômeros eletricamente condutivos de alto desempenho. Em relação a grafite com empacotamento regular, o uso da grafite em dimensões nanométricas (as NLG) como carga em matrizes elastoméricas apresenta maiores vantagens por necessitar de menores adições e apresentar maior condutividade elétrica e menor densidade. Comparando a utilização das NLG a nanotubos de carbono, as NLG tem processo de preparação mais simples e apresentam menor custo. Já em relação a cargas metálicas possuem vantagens de apresentar maior facilidade de dispersão, possuírem menor densidade e maior durabilidade por não serem de fácil oxidação.^{9,10}

Além de cargas de carbono ou metal, os polímeros condutores há tempos vêm emergindo como uma plataforma mecanicamente resistente e eletricamente condutora para integração composta, tornando-os candidatos adequados com a finalidade de melhorar o desempenho eletroquímico de elastômeros eletricamente condutivos. Como um dos mais importantes polímeros condutores, a PANi desperta maior interesse devido as suas excelentes propriedades ópticas e eletroquímicas, boa estabilidade ambiental, controlável condutividade elétrica, custo relativamente baixo de seu monômero e facilidade de síntese.^{2,11} Adicionalmente, quando polímeros intrinsecamente condutores como a PANi, são combinados com cargas carbonáceas, sua estabilidade e suas propriedades térmicas e elétricas podem ser melhoradas intensificando o potencial aplicacional do material.¹²

Na seleção de uma matriz elastomérica, a borracha natural (BN) além de ser proveniente de uma fonte natural e renovável tem sido um material estratégico, pois é de difícil substituição por borrachas sintéticas em muitas aplicações. Tal fato deve-se a dois fatores: a) suas propriedades especiais como resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão; fácil adesão a tecidos e aço, impermeabilidade, isolante elétrico, impermeabilidade a líquidos e gases, capacidade de dispersar calor e maleabilidade a baixas temperaturas; b) relação de preço *versus* desempenho das borrachas sintéticas que se

equiparem à borracha natural.^{6,13} Um material formado pela mistura de BN, um polímero condutor e/ou uma nanocarga, pode ser uma combinação adequada para aplicações relacionadas a sensores de deformação, desde que o material retenha a condutividade elétrica do polímero/nanocarga enquanto mantém o desempenho elastomérico da borracha.¹⁴

Encontra-se na literatura um grande número de trabalhos que descrevem a obtenção de elastômeros eletricamente condutivos por meio do processo de dispersão de polímeros condutores e nanocargas em matrizes elastoméricas.^{15,16,17} Apesar da polimerização *in situ* do polímero condutor no meio reacional ser uma técnica de síntese mais vantajosa por proporcionar uma maior dispersão do polímero condutor bem como das cargas com a matriz elastomérica, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho onde nanocompósitos foram obtidos a partir da polimerização *in situ* de um polímero condutor na presença de látex de borracha natural com nanocargas.

OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de nanocompósitos elastoméricos de borracha natural/nanolâminas de grafite, obtidos a partir da polimerização *in situ* da anilina no látex de borracha natural. Para tanto, foi investigado primeiramente as condições experimentais para produzir nanocompósitos a partir da polimerização *in situ* da anilina na presença das NLG. Neste caso foi também avaliado a influência do tipo de dopante e do tratamento térmico na condutividade elétrica, na morfologia e na estrutura dos híbridos assim obtidos.

Na segunda etapa do trabalho, investigou-se as condições experimentais para a produção de nanocompósitos de borracha natural/ polianilina/NLG a partir da polimerização *in situ* da anilina no látex de borracha natural (*in natura* e pré-vulcanizado) contendo NLG. As propriedades térmicas e mecânicas, a microestrutura, morfologia e condutividade elétrica foram avaliadas em função dos parâmetros de síntese. Nanocompósitos com diferentes propriedades mecânica e diferentes valores de condutividade foram obtidos validando a metodologia proposta.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. BORRACHA NATURAL

1.1.1. Látex de Borracha Natural

A borracha natural (BN) é um biopolímero sintetizado por mais de 2500 espécies de plantas. Entretanto, a *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira, uma árvore nativa da floresta amazônica, é a única fonte comercial importante na obtenção de borracha natural, pois apresenta maior capacidade produtiva e variabilidade genética para resistência a doenças.^{13,18,19} A classificação atual do gênero *Hevea* inclui 11 espécies, entretanto a *Hevea brasiliensis* é a principal fonte de BN do mundo sendo que a Tailândia e a Indonésia são seus maiores produtores mundiais respondendo por 27% e 29% da produção mundial total, respectivamente.²⁰

Economicamente, a BN há tempos tem sido um material de grande importância por suas excelentes propriedades físicas (resiliência, elasticidade, flexibilidade, resistência a abrasão, ao impacto e a corrosão, fácil adesão a tecidos e aço, isolante elétrico e impermeabilidade a líquidos e gases) permitir que sua processabilidade a destine a manufatura de uma ampla gama de produtos direcionados a um grande número de aplicações.^{21, 22}

No Brasil, 58% do total de borracha comercializada encontra-se distribuída primariamente nas montadoras de automóveis (basicamente no setor de pneumáticos), 17% estão em outros segmentos como a construção civil, 8% mineração e siderurgia; 6% eletrodomésticos e eletroeletrônicos; 3% entretenimento e 4% em saúde, saneamento, indústria petrolífera e indústrias em geral.²³

O látex de borracha natural, também chamado de soro, é um líquido de coloração branca e aspecto leitoso que se encontra em minúsculos vasos no córtex interno da casca da árvore, o qual fica abaixo do córtex externo. Sua coleta ocorre por um processo chamado de sangria, no qual uma faca especialmente desenhada é utilizada para remover fatias da casca da superfície do caule da árvore por meio de um corte em espiral a uma profundidade de cerca de 1 mm. Imediatamente após a sangria o látex começa a escorrer pelo sulco realizado sendo

então coletado em recipiente apropriado. A Figura 1 ilustra a obtenção do látex de borracha natural pelo processo de sangria.

Figura 1: Extração do látex pelo processo de sangria – Fazenda Experimental Unesp Campus Ilha Solteira/SP.



Fonte: próprio autor.

Se não estabilizado em um período de tempo de 8 a 10 horas após a coleta, o látex coagula espontaneamente separando a borracha na forma de um coágulo. Esse processo de coagulação é atribuído principalmente a um processo fermentativo devido à ação de microrganismos e enzimas, bem como, pela liberação de íons de ácidos graxos por meio de lipídeos presentes no látex.²⁴ De maneira artificial, a coagulação da borracha presente no látex pode ser conduzida em menor tempo por meio da adição de agentes coagulantes como soluções eletrolíticas de caráter ácido.²¹

Para evitar a coagulação espontânea do látex, o soro recém-coletado deve ser estabilizado por meio da adição de pequenas quantidades de um preservativo (por exemplo, uma solução básica), sendo a amônia o de maior emprego.²⁵ A adição de amônia provoca um aumento do pH do meio acarretando em uma ampliação da estabilidade coloidal do látex, decorrente do aumento da densidade de carga elétrica entre as partículas de borracha.²⁴

Em sua constituição, o látex de borracha natural proveniente da *Hevea brasiliensis* é um sistema complexo de partículas coloidais polidispersas suspensas em um soro aquoso. Os grupos de partículas predominantes são as micelas de borracha, os lutóides e os complexos de Frey-Wyssling. Os lutóides são constituídos por proteínas (solúveis e insolúveis), fosfolipídios e sais minerais, negativamente carregados. Já os complexos de Frey-Wyssling são formados por carotenóides e lipídeos os quais conferem a borracha um tom amarelado.^{18,}

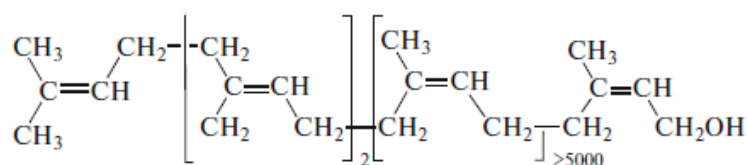
²⁶ Em sua constituição, o látex de borracha natural apresenta de 25-45% de borracha (que

pode sofrer variações conforme o clone da árvore, a estação do ano, o solo, a idade da planta, processo de sangria etc.), 1-1,8% de proteína, 1-2% de carboidratos, 0,4-1,1% de lipídeos neutros, 0,5-0,6% de lipídeos polares, 0,4-0,6% de componentes inorgânicos, 0,4% de aminoácidos, amidas e outros 50-70% (em massa) de água.^{13,23}

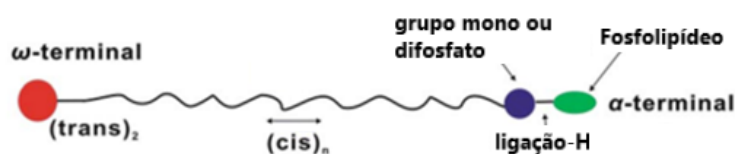
1.1.2. Estrutura Química da Borracha Natural

Estruturalmente, a BN é um hidrocarboneto com configuração do tipo cabeça-cauda de alto massa molecular de fórmula $(C_5H_8)_n$, Figura 2.a. Sua molécula apresenta em uma extremidade um grupo ω -terminal seguido de duas unidades trans-1,4-isopreno as quais estão conectadas a uma longa cadeia que pode apresentar mais de 5000 unidades cis-1,4-isopreno. Na outra extremidade, a cadeia é terminada por um grupo α -terminal, assim como ilustra a Figura 2.b.^{27, 28, 29}

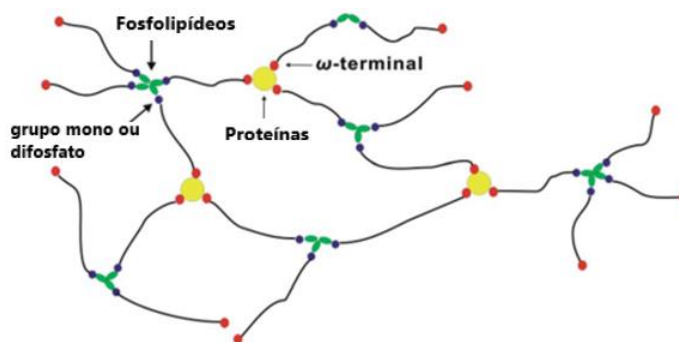
Figura 2: (a) Fórmula estrutural da BN e (b) e (c) estrutura proposta para a rede de BN.



(a)



(b)

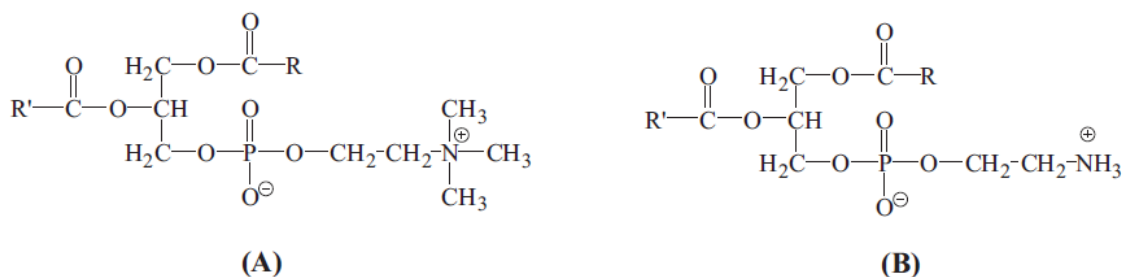


(c)

Fonte: Amerik, et al.(2018)²⁸ e Liu, et al.(2015).²⁹

O grupo α -terminal é constituído por unidades mono ou difosfato os quais encontram-se ligados a fosfolipídeos que são principalmente α -fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina, Figura 3.a e b, respectivamente, que atuam como protetores na estabilização do grupo fosfato terminal.^{30, 31} Por sua vez, o grupo ω -terminal é constituído de unidades modificadas de dimetilalil ligadas a grupos funcionais que se associam a proteínas na formação de ligações cruzadas por meio de ligações de hidrogênio. Dessa maneira, uma grande quantidade de proteínas e fosfolipídeos no látex permitem a formação de uma estrutura tridimensional em rede por meio de ligações cruzadas naturais em torno dos grupos ω e α -terminais, Figura 2.c.^{29,30,31,32}

Figura 3: Estrutura química dos fosfolipídios mais encontrados no látex de borracha natural, (A) α -fosfatidilcolina e (B) fosfatidiletanolamina, onde R e R' são longas cadeias alquílicas.



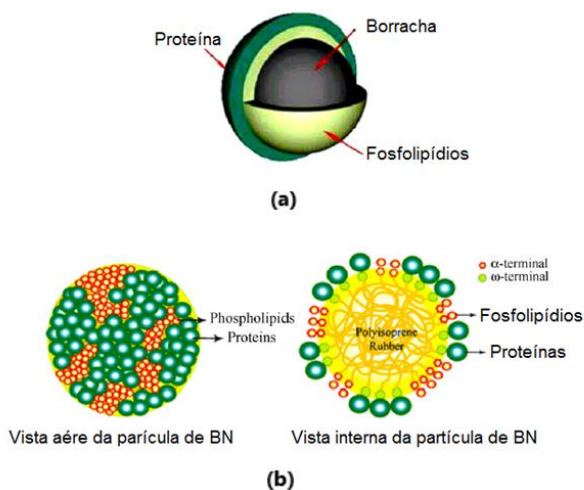
Fonte: Nawamawat, et al.(2011).³⁰

A formação de ligações cruzadas naturais na BN é responsável por uma série de características superiores como elasticidade e resistência a tração comparado a suas análogas sintéticas, as quais não possuem este tipo de estrutura promovida pelas ligações entre proteínas e fosfolipídios aos grupos terminais. Essa estrutura de ligações cruzadas também pode explicar a superioridade da borracha natural proveniente da *Hevea brasiliensis* em detrimento de suas concorrentes naturais, como a borracha da mangabeira, as quais possuem em sua composição uma menor quantidade de proteínas e fosfolipídios.^{6,13,33}

A Figura 4 apresenta um modelo proposto para as partículas de borracha. Nesse modelo, centenas de moléculas de borracha encontram-se envolvidas por um filme de fosfolipídios e proteínas que lhe confere carga negativa promovendo estabilidade coloidal das partículas de borracha no látex não estabilizado com amônia.¹⁸ Nesse modelo, as longas cadeias de hidrocarbonetos presentes nas moléculas de fosfolipídeos ficam ancoradas na superfície das partículas de borracha e seus grupos polares ficam voltados para a fase aquosa. Dessa maneira, a adsorção das proteínas nas partículas de borracha é explicada considerando que os

fosfolipídeos tem carga positiva enquanto as proteínas tem carga negativa, o que leva a associação iônica entre esses dois tipos de moléculas.²²

Figura 4: (a) modelo simples proposto para a partícula de BN e (b) modelo proposto considerando a ligação entre os grupos terminais com as proteínas e fosfolipídios.



Fonte: Nawamawat, et al. (2011)³⁰.

1.1.3. Processo de pré-vulcanização

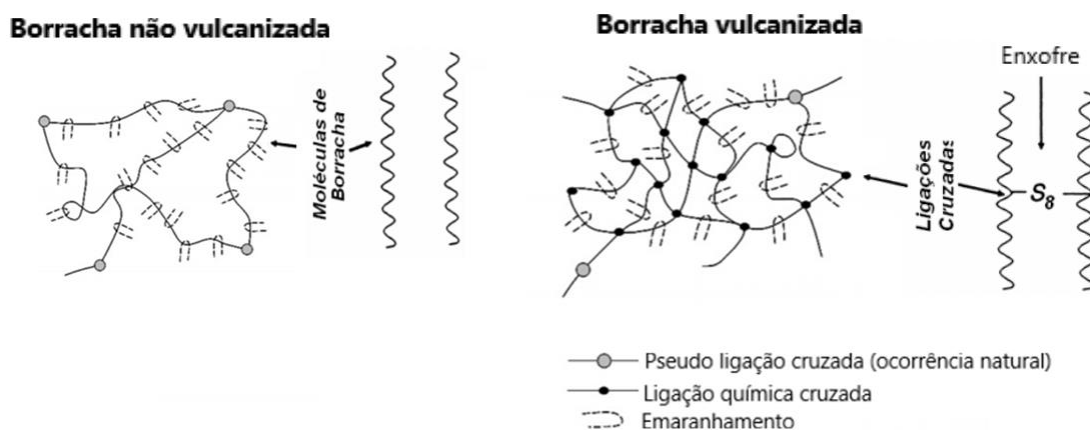
Após a descoberta da borracha natural, algumas limitações como a baixa resistência ao calor e à tração e a característica de não manter seu formato sob grandes deformações, dificultaram sua utilização pela indústria. Artefatos compostos por borracha sólida tornavam-se moles e pegajosos quando submetidos ao calor e em tempo frio tornavam-se progressivamente duros e rígidos, até que no rigor do inverno tornavam-se quase que completamente inflexíveis. Além disso, tais artefatos desenvolviam odores desagradáveis após um período curto de tempo. Em 1839, com a descoberta do processo de vulcanização da BN por Charles Goodyer, e seu posterior aprimoramento, houve uma melhora significativa nas propriedades químicas e físicas da BN em relação ao material não vulcanizado. Não havia mais o amolecimento em temperaturas elevadas ou o congelamento em contato com o frio, além de torná-la mais resistente quimicamente.³⁴

Na borracha natural os encadeamentos entre as moléculas de polisopreno atuam como ligações cruzadas temporárias por meio da interação entre os grupos funcionais de ambas as extremidades das cadeias da BN com componentes não-borrachosos de alta massa molecular, por exemplo, as proteínas, formando uma pseudo-rede, também chamada de rede natural (ilustrada na Figura 2.b). Essas interações eventualmente se desfazem com relativa facilidade permitindo que o material escoe. Diferentemente, o processo de vulcanização consiste na

formação de uma rede molecular na qual a estrutura química da BN é alterada por meio da conversão das moléculas individuais do polímero linear em uma rede elástica tridimensional com moléculas ligadas entre si (reticulações) por meio de ligações covalentes (fortes) em vários pontos ao longo da cadeia.³⁵

De maneira geral, o sistema de vulcanização de elastômeros é composto por um agente de vulcanização, aceleradores e ativadores (mercaptobenzotiazol - MBT e o ZnO, etc) e outros; usados conforme as características de vulcanização desejadas. Quimicamente, o mecanismo do processo de vulcanização é bastante complexo, envolvendo reações simultâneas e consecutivas que podem ocorrer via intermediários iônicos, radicais livres ou ambos. No sistema de vulcanização com agentes de vulcanização a base de enxofre, as reticulações são ligações covalentes do tipo sulfídicas, podendo ser formadas por um único ou um grupo de átomos de enxofre ligados entre as cadeias do polímero.²⁷ A Figura 5 apresenta um esquema comparativo do emaranhamento das cadeias de políisopreno na borracha natural não vulcanizada e na borracha vulcanizada.

Figura 5: Representação das cadeias de BN não vulcanizadas e após vulcanização.



Fonte: adaptado de Amnuaypornsrri, et al. (2012).³⁵

As propriedades da borracha vulcanizada (BV) como resistência a abrasão, elasticidade e resistência à tração, bem como sua aplicabilidade, são proporcionais a densidade de ligações cruzadas e o tipo destas ligações no material. Dessa forma, fatores como o sistema de vulcanização empregado e o tempo de submissão da borracha a tal sistema são essenciais, pois influenciam nas propriedades do produto final.^{27, 36}

Considerando que o enxofre é o agente de vulcanização mais utilizado, as ligações cruzadas formadas na BV podem ser classificadas de acordo com o número de átomos de

enxofre que se associam as cadeias de carbono, sendo monossulfídicas (-C-S-C-), dissulfídicas (-C-S-S-C-) ou polissulfídicas (-C-S_z-C-) onde $z > 2$. Sendo assim, de acordo com os teores de enxofre e acelerador empregados na vulcanização, os sistemas são classificados como convencionais, semi-eficientes e eficientes.³⁷

O sistema eficiente induz a formação de ligações mono e dissulfídicas que aumentam a resistência ao envelhecimento do artefato, reduzem o tempo de pré-vulcanização e são responsáveis por módulos menores. Nos sistemas convencionais, onde se detecta o maior percentual das ligações polissulfídicas, há redução da resistência ao envelhecimento, porém promove maior desempenho mecânico. O sistema semi-eficiente apresenta maior número de ligações mono e dissulfídicas do que ligações polissulfídicas, mas diferentemente do sistema eficiente, nesse sistema as ligações polissulfídicas são mais elevadas.³⁷

O termo pré-vulcanização é utilizado pela indústria para descrever o processo de vulcanização da BN na fase de látex. Tal processo oferece vantagens principalmente quanto à energia requerida para a secagem do produto final, bem como aos custos envolvidos na produção, uma vez que é realizado geralmente a temperaturas inferiores quando comparado ao processo de vulcanização. O processo de pré-vulcanização geralmente é feito através do aquecimento do látex sob agitação com temperaturas entre 50 a 90°C por meio da dispersão de enxofre e um acelerador, embora outros agentes vulcanizadores possam ser utilizados. Nesse processo, a vulcanização ocorre dentro das partículas de borracha, sem alterar seu estado de dispersão, o que ocorre por meio da migração do agente vulcanizante e do acelerador dissolvidos na fase aquosa. A taxa de reação para que ocorra a pré-vulcanização, bem como o tempo necessário para que esta se desenvolva dependem do tipo de sistema adotado, sendo estes os mesmos apresentados para o sistema de vulcanização.^{38, 39}

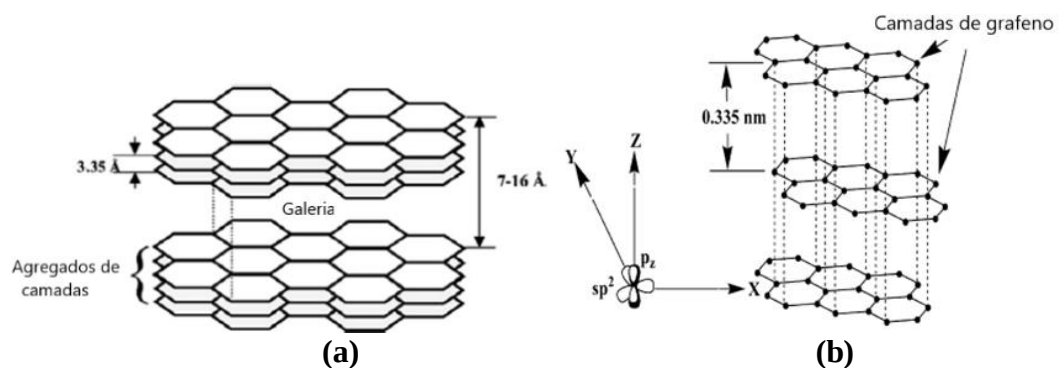
1.2. NANOLÂMINAS DE GRAFITE

1.2.1. Estrutura e Obtenção das Nanolâminas de Grafite

O carbono é um elemento químico não metálico presente no 2º período, no grupo 14 da Tabela Periódica. Pelo fato de ser um elemento bastante abundante em nosso planeta e devido a grande capacidade de seus átomos unirem-se uns aos outros e com outros elementos em anéis e em estruturas tridimensionais, existem milhares de compostos de carbono conhecidos. Na natureza o carbono encontra-se abundantemente disponível na forma alotrópica de carvão ou como grafite natural, e em menor quantidade como diamante.⁴⁰

A grafite é encontrada naturalmente na forma de flocos, que são compostos por várias camadas de carbono com menos de 100 nm de espessura, em que cada camada pode ser ainda subdividida em agregados de folhas (lâminas) de grafeno de 1-2 nm que se encontram unidas por fracas forças de Van der Waals, e por isso, podem facilmente deslizar umas sobre as outras fornecendo a grafite maciez e natureza lubrificante. O espaçamento entre os agregados de lâminas é entre 7 e 16 Å e entre as lâminas é 3,35 Å, conforme ilustra a Figura 6.a e b. 41,42,43

Figura 6: (a) Ilustração da estrutura em camadas de grafite e (b) carbono hibridizado em sp^2 e estrutura da grafite em matrizes hexagonais de átomos de carbono paralelos a (0001).

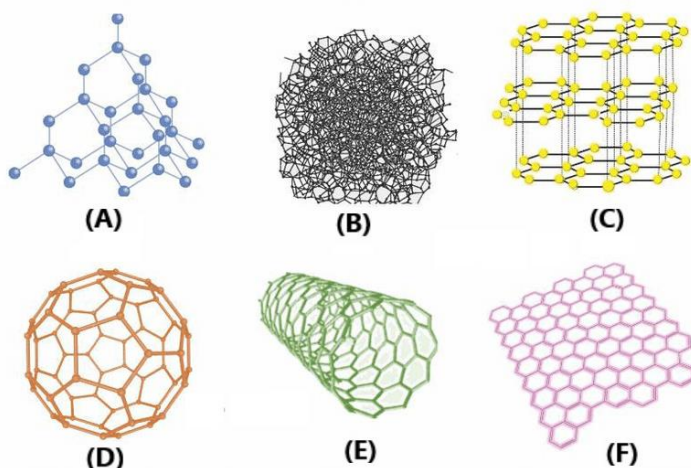


Fonte: adaptado de Milani, et al. (2012)⁴² e Sengupta, et al. (2011).⁴³

As folhas de grafeno são monocamadas de átomos de carbono dispostos em um padrão hexagonal dentro de cada camada. Nessa estrutura, os átomos de carbono hibridizados em sp^2 encontram-se interligados em um plano de camada por meio de ligações σ (ligações covalentes fortes) em um ângulo de 120° . Por outro lado, o elétron $2p_z$ forma um orbital deslocalizado com simetria π cuja deslocalização estabiliza a ligação de carbono no plano. Além disso, essa deslocalização resulta em elétrons π fracamente ligados de alta mobilidade e que desempenham um papel dominante nas propriedades eletrônicas da grafite. Como resultado de sua organização, a grafite é anisotrópica, sendo um bom condutor elétrico e térmico dentro das camadas (devido às ligações no plano) e um condutor elétrico e térmico pobre perpendicular às camadas (devido às forças fracas de Van der Waals entre as camadas). 44, 45

As folhas de grafenos, além de formar a estrutura da grafite, podem também se apresentar como bloco básico de construção de outros alótropos importantes, por exemplo: ao enrolar essa rede em 1D obtemos os nanotubos de carbono e na forma embrulhada formamos os fulerenos,⁴⁶ como ilustra a Figura 7.

Figura 7: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafite; (d) fulereno-C 60 ; (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno.



Fonte: Matos (2011).⁴⁷

Nos últimos anos, devido às propriedades eletroquímicas, químicas, físicas e mecânicas, a grafite tem sido utilizada como carga inorgânica para produzir compósitos/nanocompósitos poliméricos para várias aplicações. Em geral, os compostos de grafite podem ser classificados em três grupos nomeados por: compostos de superfície, compostos de substituição e compostos de intercalação. Os compostos de superfície são formados por meio de reações químicas com os átomos da superfície da grafite. Nesses compostos, as reações ocorrem nas superfícies planas bem como nos átomos das bordas dos planos de carbono, sendo que nesses últimos, por causa das ligações de valência livres eles tendem a ser mais reativos. A reação de oxidação é um exemplo de uma reação superficial. Os compostos de substituição de grafite são obtidos por meio da dopagem substitucional do átomo de carbono por outros elementos. Já nos compostos de intercalação, compostos de grafite mais conhecidos, espécies químicas são inseridas nos interstícios interplanares do cristal de grafite produzindo a grafite intercalada. Nos composto de intercalação, devido à transferência de carga entre o agente intercalante e a grafite, há um melhoramento nas propriedades elétricas do material. Assim, a melhora na condutividade leva a alta eficácia para aplicações específicas como em blindagem contra interferência eletromagnética.^{45, 46}

A utilização da grafite *in natura* para produzir compósitos/nanocompósitos de grafite intercalada é bastante limitada. Primeiro, devido a sua baixa solubilidade em solventes polares e segundo, por não possuir nenhuma carga líquida ou grupos de íons reativos nas camadas de grafeno, torna-se impossível intercalar monômeros em suas galerias. O pequeno espaçamento entre as lâminas de grafeno também dificulta a preparação de nanocompósitos de grafite por

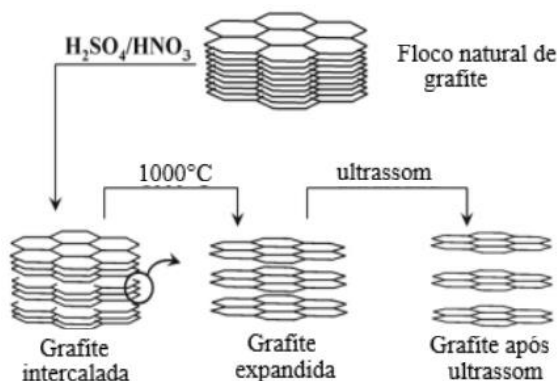
intercalação direta, requerendo assim uma modificação física e/ou química da grafite com o objetivo de expandir suas camadas.^{42,43}

Devido a boa uniformidade e rendimento, um método que se destaca no aumento do espaçamento entre as lâminas de grafeno é a esfoliação química da grafite. Esse método é subdividido em intercalação e expansão.

A primeira etapa constitui basicamente no processo de intercalação da grafite com grupos químicos. Nesse processo, devido à reação com agentes oxidantes fortes como ácido sulfúrico ou ácido nítrico, grupos funcionais contendo oxigênio são introduzidos entre as camadas de grafite natural reduzindo as forças de Van der Waals entre os planos atômicos da grafite, permitindo seu afastamento (formação da grafite intercalada ou óxido de grafite). Durante o processo de intercalação ocorre a formação de grupos polares devido à oxidação das ligações duplas entre os átomos de carbono do grafeno. Assim, a grafite oxidada contém hidroxilas e grupos epóxi nas folhas de grafeno e grupos cetona e ácido carboxílico nas bordas do grafeno. Tais grupos são responsáveis pelo aumento da hidrofiliabilidade do material.^{42,48,49}

A segunda etapa consta da realização de um processo de tratamento térmico ou com agentes redutores a fim de eliminar os radicais anexados e reestabelecer a rede característica do grafeno. Por meio da redução química é possível restaurar a rede π e restabelecer a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao grafeno. Essa redução pode ocorrer utilizando hidrazina ou boridreto de sódio, por exemplo. Já a redução térmica se baseia no rápido aquecimento do óxido de grafeno sob um gás inerte, em altas temperaturas (1000 °C). Essa decomposição térmica pode provocar defeitos na estrutura do grafeno, prejudicando suas propriedades eletrônicas, por exemplo. Adicionalmente, um posterior tratamento da grafite expandida em ultrassom faz com que as forças de Van der Waals sejam rompidas resultando nas nanolâminas de grafite, uma polidispersão de grafenos de número de camadas variadas^{42,48,49}. A Figura 8 apresenta um esquema das modificações da grafite mediante esfoliação química.

Figura 8: Etapas do processo de esfoliação química da grafite.



Fonte: adaptado de Fim, et al. (2010).⁴⁸

1.2.2. Incorporação de nanoestruturas de carbono a matrizes elastoméricas

Atualmente existe uma extensa literatura descrevendo que a incorporação de nanocargas de carbono a matrizes elastoméricas tem proporcionado melhorias nas propriedades mecânicas, resistência a solventes, gases, radiação ultravioleta e resistência à chama, além de adicionar novas propriedades como condutividades elétrica e térmica a essas matrizes. O que é mais interessante é que esses incrementos nas propriedades podem ser obtidos com a adição de pequenas quantidades de carga em comparação às grandes quantidades de cargas convencionais geralmente utilizadas para reforçar elastômeros.²⁵

Os trabalhos pesquisados na literatura têm mostrado um esforço imenso para estabelecer condições que busquem melhor interação química possível entre a matriz elastomérica e a nanocarga de carbono e/ou uma dispersão de maneira mais homogêneas dessas cargas pela matriz, otimizando assim a eficiência do material final. Nos estudos mais recentes, utilizando como matriz elastomérica a borracha natural, Yaragalla, et al. (2018)⁵⁰ estudaram a influência do óxido de grafeno nas propriedades mecânicas da borracha natural reticulada por diferentes sistemas de vulcanização. Foi relatado que a presença de óxido de grafeno aumenta a densidade de reticulação nos nanocompósitos. Tal fenômeno foi atribuído aos grupos funcionais (hidroxila e carboxila) na superfície do óxido de grafeno reagirem com o agente acelerador de vulcanização e, eventualmente, formar ligações cruzadas adicionais na vizinhança das folhas de óxido de grafeno. Este trabalho pode fornecer uma instrução para o desenvolvimento de fórmulas de vulcanização superior de materiais de borracha com enchimento de óxido de grafeno.

Zhang e colaboradores (2017)⁵¹ investigaram a incorporação de óxidos de grafeno e nanotubos de carbono à borracha natural. Foi observado que o uso do óxido de grafeno é mais vantajoso para a preparação de compósitos de borracha com altas propriedades mecânicas e baixo acúmulo de calor. Isto ocorre principalmente devido aos grupos funcionais comuns carboxila, hidroxila e epóxido no óxido de grafeno melhorarem sua dispersão dentro de uma matriz.

Dong, et al. (2016)⁵² relataram um método bastante eficiente para fabricar filmes híbridos eletricamente condutores formados por óxido de grafeno reduzido com borracha natural. Os filmes híbridos de óxido de grafeno reduzido/borracha natural foram preparados misturando suspensão de óxido de grafeno com látex de borracha por *casting*. Foi encontrada uma alta condutividade elétrica igual a $49,3 \text{ S.m}^{-1}$ para a adição de 5% em volume de óxido de grafeno reduzido. Notou-se que os filmes híbridos exibiram respostas de estímulo excepcionais para solventes orgânicos. Portanto, como materiais inteligentes, foi relatado que os filmes híbridos condutores têm grande potencial de aplicação em sensores de solventes.

Matos e colaboradores (2016)²¹ realizaram um estudo comparativo das propriedades de nanocompósitos preparados através da mistura direta do látex de borracha natural a quatro diferentes dispersões aquosas contendo nanotubos de carbono, nanolâminas de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas dos nanocompósitos obtidos foram dependentes das características estruturais de cada nanoestrutura de carbono. A inserção de óxido de grafeno proporcionou maior resistência mecânica à sorção de solventes, sem alteração das propriedades elétricas e térmicas. Já um aumento na estabilidade térmica da borracha foi observado devido à inserção de nanotubos de carbono. Entretanto, aumentos mais significativos nas propriedades elétricas foram obtidos por meio da adição de óxido de grafeno reduzido e nanolâminas de grafite a matriz.

Yan, et al. (2014)⁵³ estudaram a dispersão do óxido de grafeno reduzido termicamente na borracha seca e no látex de borracha natural, respectivamente. Em ambos os trabalhos, os nanocompósitos obtidos além de melhorias nas propriedades mecânicas, apresentaram um grande aumento nas propriedades de barreira ao gás oxigênio quando comparados à borracha pura. Matos, et al. (2014)⁵⁴ e colaboradores, prepararam nanocompósitos pela mistura direta de látex de borracha natural a duas diferentes dispersões estáveis de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido em água, com posterior processo de coagulação. Foi observado que os nanocompósitos de borracha natural obtidos mostraram novas propriedades químicas,

elétricas e mecânicas, as quais foram dependentes da quantidade de carga adicionada, tornando-os materiais multifuncionais.

Apesar das inúmeras vantagens que a borracha natural oferece, os estudos referentes a incorporação de nanocargas de carbono a matrizes elastoméricas não são restritos apenas a ela. Mensah, et al. (2018)⁵⁵ estudaram os efeitos do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido nas propriedades físicas da borracha de acrilonitrila-butadieno polar e borracha de etileno-propileno-dieno não polar. Foi observado uma dispersão efetiva das cargas nas diferentes matrizes. Na borracha acrilonitrila-butadieno, a ação de reforço foi considerada ser causada principalmente pela melhor dispersão e ligações fortes (covalente e hidrogênio) entre a matriz e as cargas. Esse trabalho demonstrou perspectivas futuras de aplicações de nanocompósitos de borracha-grafeno em materiais estruturais, de barreira e de armazenamento de energia dielétrica.

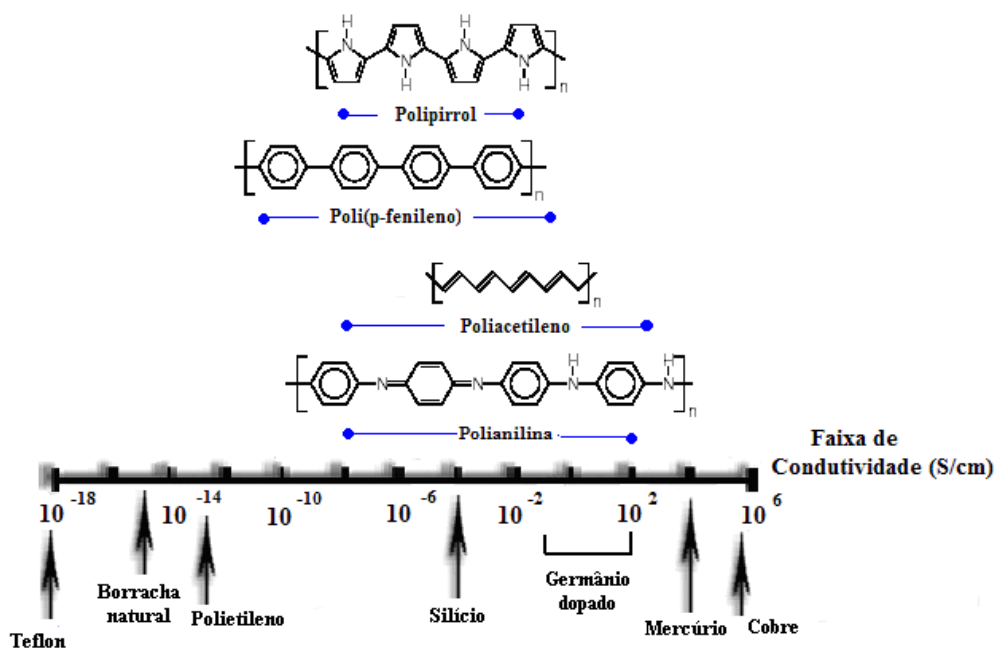
Xing e colaboradores (2017)⁵⁶ prepararam nanocompósitos por meio da dispersão de óxido de grafite na borracha estireno-butadieno e posterior prensagem do material a 170 °C por diferentes períodos de prensagem. Eles relataram que o óxido de grafeno não só reforça a borracha, servindo como enchimento, mas também é capaz de gerar radicais capaz de induzir reticulações químicas na borracha, produzindo nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas que os de borracha reticulada por métodos convencionais.

Ghamdi e colaboradores (2015)³ estudaram a obtenção de nanocompósitos condutores contendo borracha acrilonitrila-butadieno reforçada com nanolâminas de grafeno e avaliaram sua eficácia para utilização em blindagem contra interferência eletromagnética na frequência de micro-ondas, na faixa de 1 a 12 GHz. Os autores relataram que o uso de matrizes elastoméricas em dispositivos eletrônicos apresentam as vantagens de menor custo, versatilidade, maior relação resistência-peso, flexibilidade, relativa facilidade de fabricação, conformidade e excelente combinação de expansão térmica. Quando essas matrizes são acopladas a nanoestruturas à base de carbono como cargas ativas, sistemas com baixa quantidade de carga são capazes de fornecer propriedades elétricas e de proteção contra interferência eletromagnética. Foi observado que nanocompósitos com 4% em peso de nanolâminas de grafeno podem ser utilizados comercialmente como um material de proteção contra radiação eletromagnética em radar, detecção veicular, rastreamento de defesa, satélite meteorológico, eletrodomésticos e outros. Outros trabalhos, quais também utilizaram a borracha acrilonitrila-butadieno, relataram que a incorporação de cargas de grafite⁵⁷ e óxido de grafeno⁵⁸ provocaram melhoras nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanocompósitos obtidos.

1.3. POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

É comum associar os polímeros a isolantes elétricos,⁵⁹ sendo que, as maiorias dos polímeros convencionais exibem condutividade inferior a 10^{-13} S.cm⁻¹ (Figura 9). Entretanto, com o crescimento da indústria automotiva e eletrônica, materiais que aliassem boas propriedades mecânicas à condutividade elétrica passaram a ser necessários e a alternativa utilizada foi a adição de cargas condutoras como negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono a uma matriz polimérica, formando os chamados “polímeros condutores extrínsecos” (extrínsecos pois a carga condutora é adicionada). O grande inconveniente quanto ao uso de polímeros condutores extrínsecos, principalmente quando a carga adicionada é um metal, é devido à quantidade de material necessária para ocorrer a percolação ter de ser grande, o que resulta no empobrecimento das propriedades mecânicas da matriz polimérica utilizada. Uma alternativa para driblar esse inconveniente é a utilização de polímeros intrinsecamente condutores (PIC), os quais conduzem corrente elétrica devido a sua estrutura química – sem a inserção de cargas condutoras. A Figura 9 ilustra a estrutura química dos principais PIC, comparando sua condutividade elétrica com a de alguns materiais convencionais.

Figura 9: Estrutura química e faixa de condutividade elétrica (S.cm⁻¹) dos principais PIC comparados a alguns materiais.



Fonte: adaptado de Maia (2000).⁵⁹

A descoberta dos PIC foi devido a Shirakawa e colaboradores ⁶⁰ demonstrarem ser possível aumentar a condutividade do poliacetileno (10^{-14} S.cm⁻¹) através da exposição deste a agentes químicos (como por exemplo, o iodo), tornando-o condutor elétrico com condutividade da ordem de 10^2 S.cm⁻¹. O fenômeno subjacente foi denominado "dopagem" e é essencial para a condutividade dos PIC, uma vez que apenas através deste processo esses materiais conseguem elevar sua condutividade.

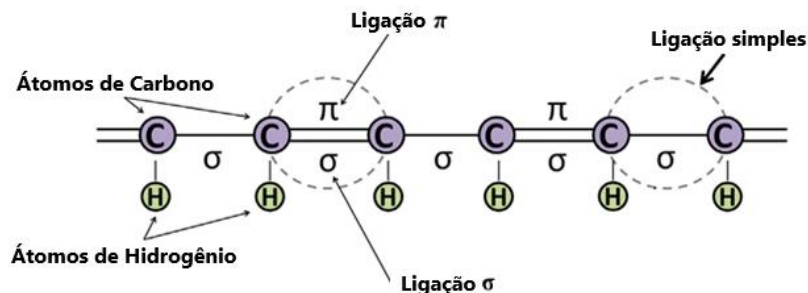
A preparação dos PIC envolve a polimerização oxidativa de unidades de monômero concomitantemente ao processo de dopagem. A oxidação pode ser conseguida quimicamente em solução utilizando um oxidante químico ou eletroquimicamente em um eletrodo através da aplicação de um potencial.⁶¹ Apesar de na síntese eletroquímica ser possível ter um controle mais rígido em relação às propriedades do polímero obtido, a síntese química é a mais utilizada industrialmente, pois possibilita a produção de grandes quantidades de material.⁶⁰

O processo de dopagem é aleatório e ocorre mediante a adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica por agentes dopantes. Na dopagem não há alteração da estrutura do material pois as impurezas não são introduzidas na cadeia e sim nas vizinhanças através de interações impureza-cadeia gerando deformações, “defeitos carregados” localizados, responsáveis pelo aumento da condutividade dos PIC.⁶²

1.3.1. Mecanismo de Condução em Polímeros Intrinsecamente Condutores

A condutividade exibida pelos PIC é resultante de uma combinação de fatores. Dentre os fatores, podemos resumir que a chave para a condutividade desses polímeros está em sua estrutura química composta por ligações conjugadas e no processo de dopagem. O sistema de ligações conjugadas é formado pela conformação alternada das ligações simples e duplas na estrutura química do polímero. Essa característica é a principal responsável por suas propriedades ópticas e elétricas.⁶³ A Figura 10 ilustra uma representação desse sistema.

Figura 10: Esquema simplificado da alternância das ligações duplas e simples em polímeros conjugados.



Fonte: BALINT (2014).⁶⁴

Na ligação dupla carbono-carbono uma ligação é tipo “sigma” (σ), que forma uma ligação química forte, e uma ligação é tipo “pi” (π) mais fraca. Nessa estrutura os carbonos apresentam três orbitais do tipo sp^2 e um orbital do tipo p_z , que se localiza perpendicularmente ao plano dos orbitais sp^2 . As ligações π são mais fracas que as ligações tipo σ devido à menor sobreposição dos orbitais atômicos (OA) do tipo p_z que ocorre lateralmente em comparação aos OA do tipo sp^2 , onde a sobreposição é frontal no eixo internuclear.⁶⁵

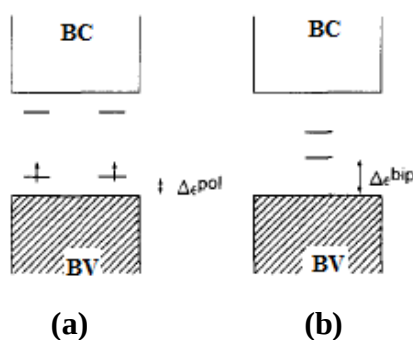
A diferença de energia entre o OM ligante (π) e o OM antiligante (π^*) em uma ligação π é menor que o da ligação σ , e por isso, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ precisam de uma energia menor para ocorrerem se comparadas com as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Nesse modelo, o orbital molecular ocupado de maior energia é conhecido como HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*), o orbital molecular desocupado de menor energia de LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) e a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é conhecida como *gap* (intervalo de energia). Em materiais que contém somente ligações do tipo σ (onde o HOMO = σ e LUMO = σ^*) o *gap* será grande, comparando àqueles contendo ligações do tipo π (onde o HOMO = π e LUMO = π^*), ou seja, o *gap* em diferentes materiais dependerá da disposição das ligações químicas.⁶⁴

1.3.2. Polarons e Bipolarons

No processo de dopagem o polímero neutro sofre oxidação ou redução por agentes portadores de carga (dopantes). Na oxidação, a remoção de um elétron da cadeia polimérica (elétrons π da dupla ligação) ocasiona a formação de um polaron. O polaron é definido na terminologia química como um íon radical com carga unitária $\pm e$ e spin = $\frac{1}{2}$, associado a uma

distorção da rede e a presença de estados eletrônicos localizados no *gap*. Simplificadamente, o polaron pode ser interpretado como a redistribuição dos elétrons π , que polariza a cadeia polimérica localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. O polaron pode se deslocar ao longo da cadeia, permitindo a condutividade elétrica.⁶⁴ A presença de um polaron na cadeia introduz dois níveis eletrônicos localizados no *gap*: um estado polarônico ligante ocupado acima da borda da BV e um estado polarônico antiligante vazio abaixo da borda da BC (Figura 11.a). O mesmo acontece na formação do bipolaron.

Figura 11: Estrutura de bandas da cadeia de um polímero que contém: (a) dois polarons e (b) um bipolaron.



Fonte: BREDAS (1985).⁶⁶

Quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica, pode-se ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia ocasionando a criação de mais um estado polaron ou é removido do estado polaron já existente. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron (Figura 11.b). O bipolaron é definido como um par de cargas iguais, $\pm 2e$, dicátions com *spin* igual a zero, criado através de duas cargas positivas associadas a uma forte distorção da rede.⁶⁶

A energia necessária para a criação de um “bipolaron” é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois “polarons” independentes. Entretanto, a formação de um “bipolaron” leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um “bipolaron” é termodinamicamente mais estável que dois “polarons”.⁶⁷

Dessa maneira, diferentemente dos semicondutores inorgânicos os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas, mas sim defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados no *gap* devido às deformações da cadeia polimérica. Essa deformação local da cadeia associada a um polaron ou bipolaron consiste no alongamento das

ligações duplas e encurtamento das ligações simples em um sistema conjugado. O alongamento da dupla ligação faz com que a ligação π , que é mais fracamente ligada, fique suscetível a uma perturbação externa e encontre outra forma de ressonância para a cadeia polimérica, de tal maneira que a outra ligação σ (simples), mais curta, acomodará a ligação π como π^* . Quanto maior o grau de dopagem maior a intensidade das transições $\pi - \pi^*$.⁶⁸ Resumidamente, podemos definir então que em polímeros dopados o transporte de corrente acontecerá pela mobilidade dos bipolarons e não simplesmente dos elétrons que estamos acostumados a atribuir.

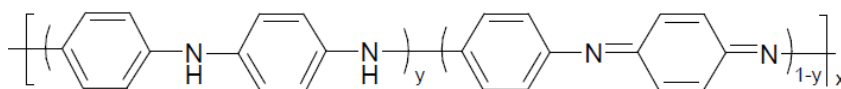
1.4. POLIANILINA

1.4.1. Características estruturais

Desde a descoberta da condutividade elétrica em polímeros π -conjugados esses materiais tornaram-se o foco de importantes atividades de pesquisa. O entusiasmo por esses materiais poliméricos deve-se a sua capacidade de combinar processabilidade e excelentes propriedades eletrônicas e ópticas, garantindo assim um amplo potencial em aplicações tecnologicamente interessantes como blindagem eletromagnética, revestimentos antiestáticos, proteção contra corrosão, músculos artificiais, diodos emissores de luz, transistores de efeito de campo, células fotovoltaicas e sensores. Tal perspectiva promoveu o desenvolvimento de métodos de síntese e processamento de polímeros conjugados com propriedades eletrônicas exclusivas.⁶⁹

A polianilina (PAni) é um homopolímero linear sintético obtido por meio da reação de polimerização via adição por oxidação direta da anilina (An) usando um oxidante químico adequado ou por oxidação eletroquímica em eletrodos. Independente do método de síntese, a composição química da PAni na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral formada por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzida e oxidada, respectivamente, como ilustra a Figura 12.

Figura 12: Fórmula geral da PAni.

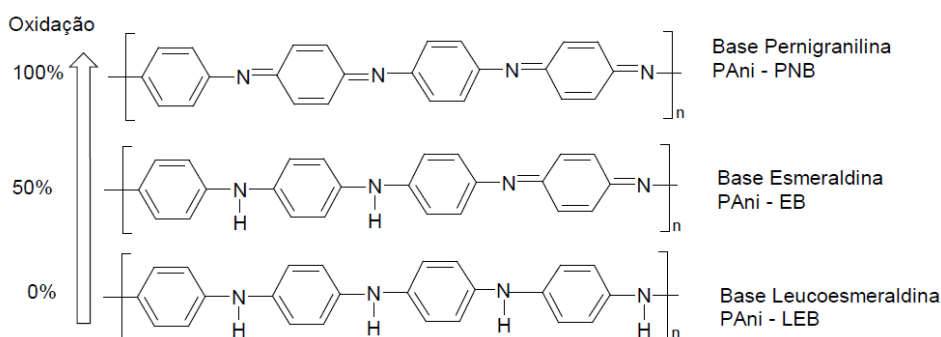


Fonte: Kang, et al. (1998).⁷⁰

O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo apenas nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Assim, os diferentes graus de oxidação da PANi são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0 respectivamente.⁷¹

A leucoesmeraldina é a forma totalmente reduzida, onde o polímero é isolante, incolor e sua estrutura é constituída basicamente de anéis benzenóides ligados ao grupo amina (-N-H). A pernigranilina, forma totalmente oxidada, é isolante e apresenta coloração violeta com estrutura constituída de quantidades iguais de anéis benzenóides e quinóides. Já a esmeraldina é a forma parcialmente oxidada na qual $\frac{1}{4}$ dos seus anéis encontra-se oxidado, ou seja, sua estrutura apresenta a proporção de 1:3 de anéis quinóides para anéis benzenóides. A Figura 13 ilustra a estrutura química da PANi em seus diferentes graus de oxidação.

Figura 13: Estados de oxidação da PANi.



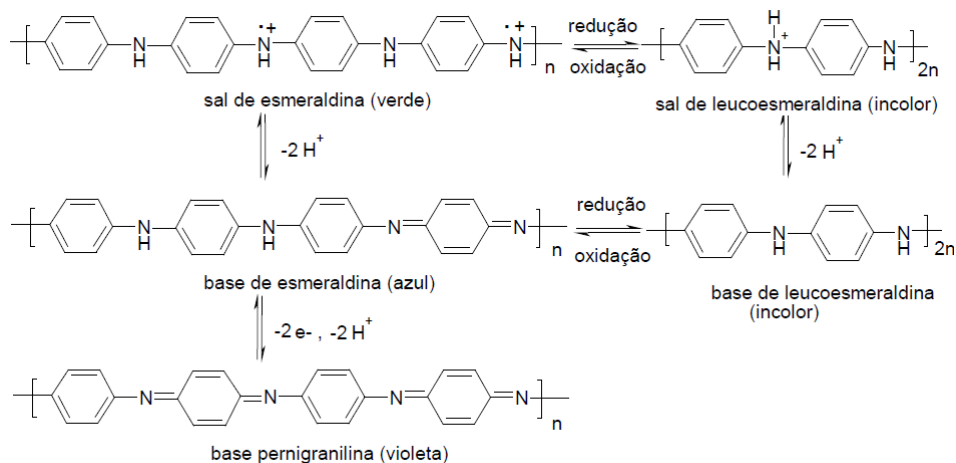
Fonte: Macdiarmid e Shimano (2001).⁷²

Além das reações de oxidação e redução, a PANi base esmeraldina (PANi-EB) e a PANi leucoesmeraldina (PANi-LEB) podem ser dopadas por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. A dopagem é uma reação química reversível que ocorre mediante o tratamento do polímero em solução ácida com desdopagem (desprotonação) mediante tratamento do polímero em solução alcalina.⁷²

A PANi-EB (condutividade da ordem de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$) é o estado de oxidação de maior destaque pois, através da dopagem ácida o polímero torna-se eletricamente condutor apresentando estrutura química de poli (cátion radical) chamado de sal de esmeraldina (PANi-ES) com condutividade que pode alcançar 30 S.cm^{-1} . O grau de dopagem tem influência direta na condutividade da PANi e é depende do método de preparação, dos fatores de controle

(pH, temperatura, grau de agitação) e do agente dopante.⁷³ A Figura 14 ilustra os graus de oxidação da PANi e seus sistema de dopagem/desdopagem.

Figura 14: Reações de oxidação/redução e dopagem/desdopagem da PANi.



Fonte: Kinley, et al. (1999).⁷⁴

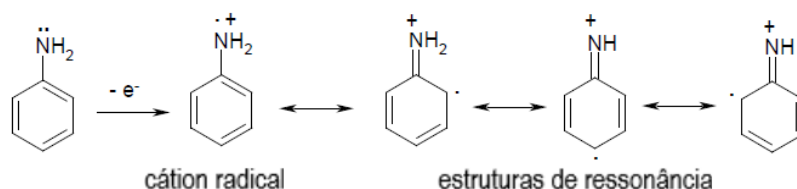
1.4.2. Reação de Polimerização

A reação de polimerização oxidativa é o método mais viável para a obtenção da PANi em grande escala. Nesse sistema, a reação é conduzida em meio aquoso em presença de um agente oxidante (persulfato de amônio, dióxido de manganês, peróxido de hidrogênio, dicromato de potássio ou clorato de potássio) e um ácido, que pode ser inorgânicos (ácido clorídrico, sulfúrico, fosfórico e perclórico), poliácidos (polivinil sulfônico e poliestireno sulfônico) e/ou ácidos protônicos orgânicos (canforsulfônico, dodecilbenzeno sulfônico - DBSA ou p-toluenossulfônico). O sistema mais comum é a utilização de persulfato de amônio em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl).

Com o objetivo de melhorar a processabilidade e a solubilidade da PANi (que é baixa em solventes polares) é frequente o uso de ácidos protônicos orgânicos no meio reacional de síntese. Esses ácidos, além de atuarem como dopantes da PANi, atuam como surfactantes, conduzindo a polimerização em um sistema de emulsão no qual monômero e polímero encontram-se suspensos como gotículas muito pequenas em um sistema aquoso no qual não são solúveis. No entanto, a melhoria na processabilidade e solubilidade obtidas muitas vezes levam a uma mensurável diminuição de sua condutividade elétrica.⁷⁵

O mecanismo de polimerização e dopagem da PAni foi proposto por vários autores e, de acordo com eles a primeira etapa da oxidação da anilina resulta na formação de um cátion radical o qual é estabilizado por ressonância,^{76,77} Figura 15.

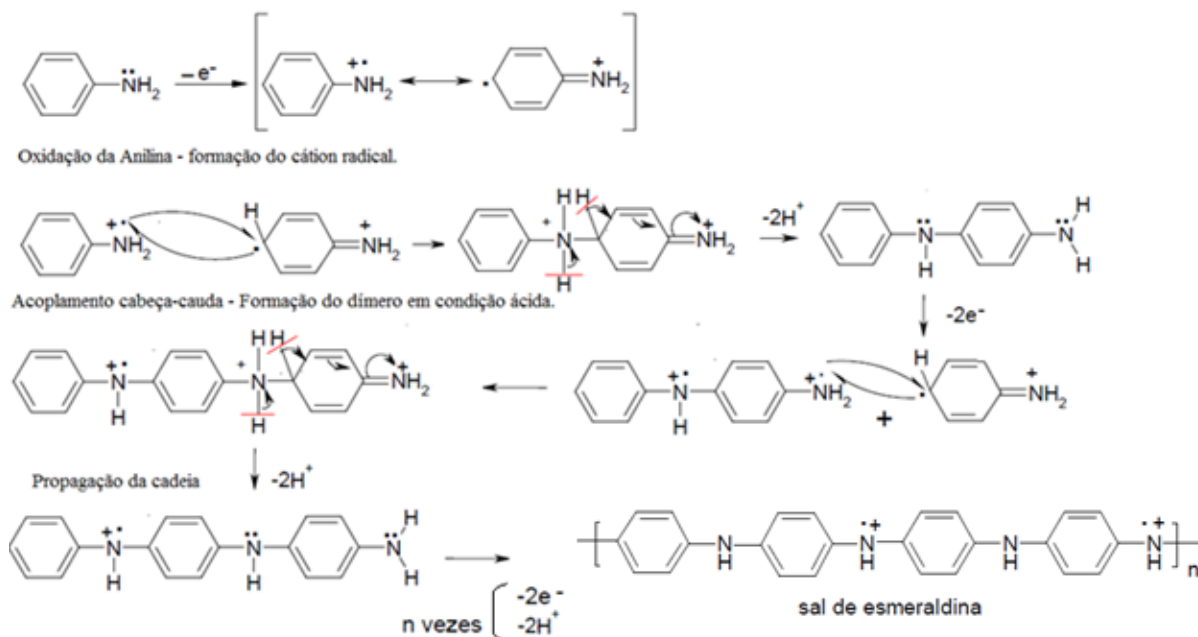
Figura 15: Formação do cátion radical de anilina pelo agente oxidante.



Fonte: adaptado de Geniès, et al. (1990).⁷⁶

Por meio da identificação de produtos intermediários, resultantes da oxidação da anilina, por espectroscopia na região do infravermelho e estudos de parâmetros cinéticos característicos de reações de polimerização foi proposto um mecanismo para a polimerização química da anilina em meio ácido.⁷⁶ A descrição desse mecanismo encontra-se na Figura 16.

No mecanismo, a primeira etapa envolve a oxidação da anilina e a formação de um cátion radical o qual é estabilizado por ressonância (Figura 12). Na sequência, Mohilner e colaboradores (1962)⁷⁸ foram os primeiros a saber que em presença de ácido sulfúrico, pH entre 2 e 3, a oxidação da anilina é uma sucessão de reações químicas rápidas resultando no acoplamento do tipo cabeça-cauda do cátion radical na posição *para*. Apesar de o acoplamento em *para* ser o principal, não é exclusivo. Acoplamentos na posição *orto* podem ocorrer levando a reação a baixos rendimentos.

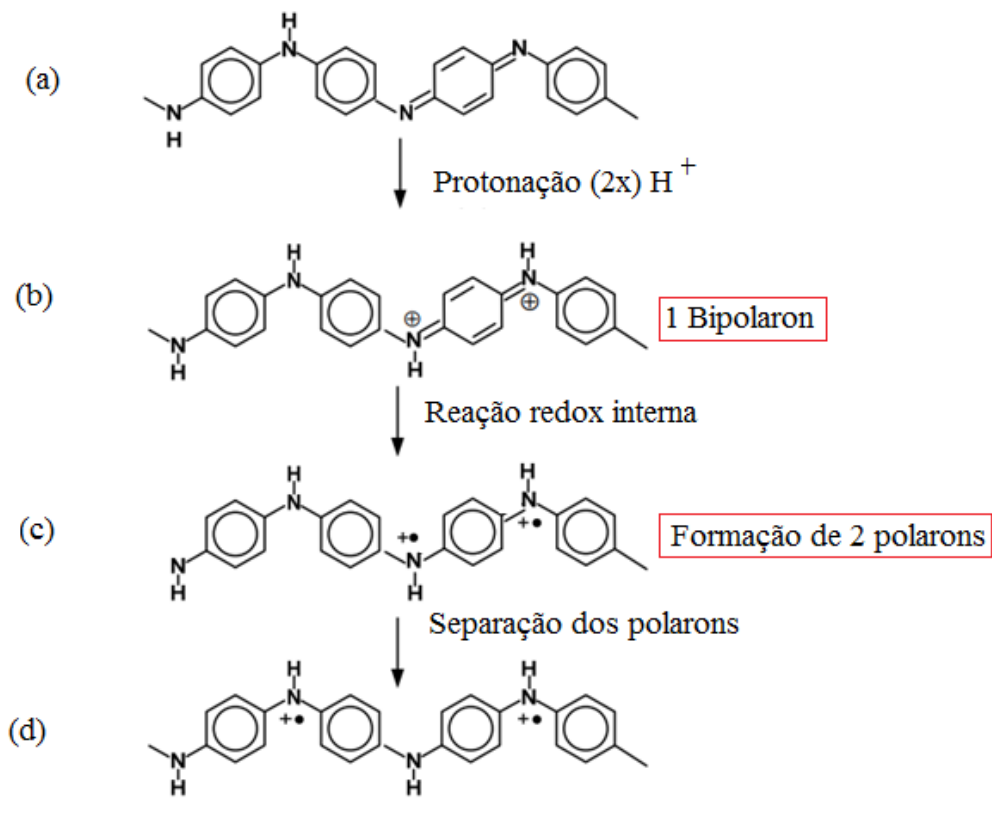
Figura 16: Mecanismo geral de polimerização da anilina.

Fonte: adaptado de Geniès, et al. (1990).⁷⁶

1.4.3. Dopagem da PAni e seu sistema de condução

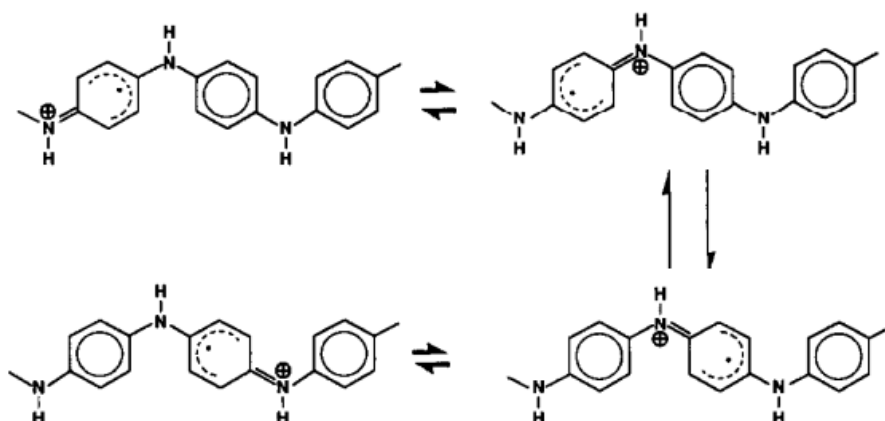
A Figura 17 ilustra o sistema de dopagem da PAni-EB. No sistema de dopagem, a protonação da PAni ocorre nos nitrogênios imina devido ao seu par de elétrons livres ser mais reativo para a adição de prótons (resultantes da dissociação do ácido em meio aquoso). Na primeira etapa ocorre a protonação inicial das duas iminas da PAni-EB, resultando em um bipolaron duplamente carregado (Figura 17.b) que, posteriormente se dissocia espontaneamente para formar um par de polarons (Figura 17.c). Na segunda etapa, a fim de reduzir a repulsão de Coulomb, ocorre a separação dos polarons (Figura 17.d) formando então uma rede polarônica, de modo que quando aplicado um campo elétrico o transporte de corrente acontecerá pela mobilidade dos polarons pela cadeia polimérica rearranjando as simples e duplas ligações,⁷⁹ como esquematizado na Figura 18.

Figura 17: Esquema de dopagem da PANi: (a) PANi-EB, (b) dopagem dos nitrogênios imina em meio ácido, (c) formação de bipolarons e (d) separação dos polarons.



Fonte: adaptado de Macdiarmid, et al. (1987).⁷⁹

Figura 18: Mecanismo de condução polarônica da PANi.



Fonte: Engert, et al. (1994).⁸⁰

Estudos sugerem que a protonação da PANi não é homogênea. O que ocorre é a formação de domínios completamente protonados que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes.⁸¹

1.5. OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL, POLIANILINA E NANOLÂMINAS DE GRAFITE

Nos últimos anos, compósitos a base de PAni e cargas carbonáceas mostraram grande potencial científico e tecnológico em diversas aplicações como baterias, sensores, blindagem eletromagnética (embalagem inteligente), revestimentos anticorrosivos, células solares e supercapacitores.^{12, 82}

Dentre as nanocargas carbonáceas, as nanolâminas de grafite por oferecem extraordinárias propriedades elétrica, térmicas e mecânicas, apresentam-se como boa opção de carga para a preparação de nanocompósitos de PAni/NLG podendo ser uma rota eficaz para produzir materiais termoelétricos de alto desempenho, aproveitando as propriedades das NLG e da PAni como efeito sinérgico.⁸³ Além disso, a dificuldade na produção em grande escala de lâminas de grafeno limitou o seu uso na produção de nanocompósitos, o que tornou as NLG uma potencial alternativa de substituição a monocamadas de grafeno.⁸⁴ Muitos trabalhos apresentados na literatura investigam técnicas de síntese e as propriedades físico-químicas de materiais obtidos à partir de PAni e nanocargas de carbono, principalmente visando a aplicação desses em capacitores.^{83,84,85,86}

Entretanto, há um número bastante restrito de trabalhos que utilizam esse sistema combinado PAni/nanocargas de carbono em matrizes elastoméricas compostas por borracha natural para a obtenção de nanocompósitos elastoméricos condutivos.

Zhou e colaboradores (2016)¹⁷ prepararam materiais nano-híbridos por meio da dispersão do complexo PAni-óxido de grafeno em látex de borracha natural. Os resultados mostraram que os nanocompósitos apresentaram melhor condutividade elétrica, baixo limiar de percolação e excelentes propriedades de detecção química. Os desempenhos apresentados mostram o grande potencial desses materiais em aplicação para compósitos poliméricos flexíveis e materiais de sensoriamento químico.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. REAGENTES

Para a síntese das amostras os reagentes anilina (An), ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) 70% e persulfato de amônio (APS) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Ácido clorídrico (HCl) P.A e Hidróxido de amônio (NH₄OH) P.A foram adquiridos da Vetec e da Synth, respectivamente.

As nanolâminas de grafite (NLG) foram preparadas a partir da oxidação da grafite em flocos (Sigma-Aldrich).

O látex de borracha natural foi coletado de árvores de seringueiras (*Hevea brasiliensis*), clone RRIM 600, localizadas na Fazenda experimental da Universidade Estadual Paulista – UNESP, campus de Ilha Solteira – SP, situada no município de Selvíria-MS.

Para a pré-vulcanização, os reagentes químicos enxofre, bentonita, óxido de zinco (ZnO) e o dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) foram cedidos pela empresa ORBITALL Aditivos para Látex Ltda e o agente dispersante Emulvin AS foi cedido pela LANXESS Ind. de Produtos Químicos e Plásticos Ltda.

2.2. PREPARAÇÃO DAS NANOLÂMINAS DE GRAFITE

As NLG foram preparadas conforme metodologia descrita por Fim,⁴⁸ sendo cedidas pela Pontifícia Universidade Católica (PUC) de Porto Alegre/RS em parceria com a professora doutora Nara Regina de Souza Basso.

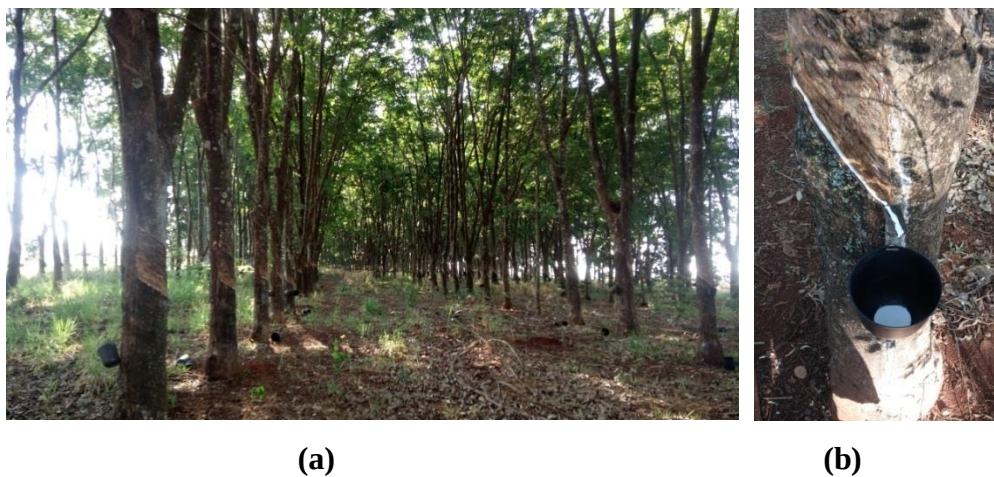
Para a obtenção das NLG, 2g de grafite natural em flocos foi adicionada a uma mistura de 24 mL de ácido sulfúrico e 6 mL de ácido nítrico concentrados. A mistura foi deixada sob agitação em temperatura ambiente por 24 horas. Na sequência, a mistura ácida foi lavada com água destilada até pH neutro e seca em uma estufa a 100 °C por um período de 3 horas, obtendo-se a grafite intercalada. A grafite intercalada foi posteriormente expandida em um forno pré-aquecido (Forno Jung, modelo 3012) a temperatura de 1000 °C por 30 segundos obtendo-se partículas de grafite expandida com dimensões micrométricas. Para obtenção das nanolâminas de grafite, a grafite expandida foi imersa em solução alcoólica 70% e colocada

em um Ultra-som (Maxiclean 1450, Marca: Unique) durante 9 horas. A dispersão resultante foi filtrada em um funil sinterizado (G2) e o sólido resultante foi colocado em uma estufa pré-aquecida por 3 horas a 100°C.

2.3. EXTRAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

O látex de borracha natural foi coletado de diferentes árvores de seringueira (*Hevea brasiliensis*) clones RRIM 600 (Figura 19.a), localizadas na fazenda experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Unesp, pelo processo de sangria conforme ilustra a Figura 19.b.

Figura 19: (a) plantação de seringueira Clones RRIM 600 da (*Hevea brasiliensis*) da Fazenda experimental da Unesp e (b) coleta de látex pelo processo de sangria.



(a)

(b)

Fonte: próprio autor.

No momento da coleta, durante a sangria, um pequeno volume ($\sim 0.3\text{mL}$) de hidróxido de amônio foi adicionado diretamente na cumбуca de coleta utilizada. O látex coletado foi filtrado em peneira plástica para eliminação de possíveis sujeiras e insetos e teve seu pH regulado entre 10,2 e 10,4 por meio da adição de hidróxido de amônio. O látex foi armazenado em pote de vidro devidamente fechado e foi mantido refrigerado a temperatura de aproximadamente 5 °C até seu uso.

2.4.DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE BORRACHA SECA NO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL (DRC)

O conteúdo de sólidos totais foi adotado como sendo igual ao conteúdo de borracha seca (DRC – dry rubber content) presente no látex de borracha natural estabilizado. Para determinar o DRC foram realizados ensaios em triplicata referentes a massa inicial de 2,0 mL de látex. Para isso, em recipientes previamente pesados foi adicionado o volume de 2 mL de látex e este foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Após secagem os recipientes foram novamente pesados e a massa de sólidos totais de cada recipiente foi determinada. O DRC foi calculado a partir da (1 de acordo com Gomes (2013)).⁸⁷

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{m_{fs} * 100}{2,0} \quad (1)$$

onde a m_{fs} é a massa final dos sólidos após 24 h de secagem a 60°C. O conteúdo de borracha seca foi a referência para preparação das blendas e nanocompósitos contendo BN.

2.5. PRÉ-VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

Nesse trabalho foi utilizado o processo de pré-vulcanização no sistema semi-eficiente, o qual utiliza um teor de enxofre entre 1,0 a 2,0 phr e de acelerador entre 1,0 a 2,5 phr. No processo foi utilizado dispersões de enxofre, óxido de zinco (ZnO) e dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC).

As dispersões de enxofre, ZnO e ZDEC foram preparadas, cada qual, em um moinho de bolas com rotação constante utilizando dezesseis bolas de alumina, sendo metade delas com massa de 7,53 g e a outras oito com massa de 3,36 g. A quantidade de cada reagente e o tempo utilizado para a produção de cada dispersão estão indicados nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1: Dispersão de Enxofre a 50%. Tempo no moinho de bolas: 72 horas.

Produto	Peso (g)
Enxofre	50,00
Emulvin AS (dispersante)	2,00
Bentonita	0,50
Água destilada	47,50

Fonte: Gomes (2013).⁸⁷

Tabela 2: Dispersão de ZnO a 50%. Tempo no moinho de bolas: 24 horas.

Produto	Peso (g) – seco
Oxido de Zinco	50,00
Emulvin AS (dispersante)	1,50
Amônia	0,15
Água destilada	48,90

Fonte: Gomes (2013).⁸⁷

Tabela 3: Dispersão de ZDC a 50%. Tempo no moinho de bolas: 48 horas.

Produto	Peso (g) – seco
Dietilditiocarbamato de zinco - ZDEC	50,00
Emulvin AS (dispersante)	2,00
Bentonita	0,75
Água destilada	47,50

Fonte: Gomes (2013).⁸⁷

Para o processo de pré-vulcanização, em sistema semi-eficiente, a relação entre as quantidades de cada reagente utilizado foi calculada a partir do cálculo dos sólidos totais de borracha seca, nesse caso 47,6 %. A relação entre os valores utilizados no processo de pré-vulcanização encontram-se ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4: Formulações utilizadas para vulcanização do látex de BN.

Produto	Sistema Semi Eficiente (SEV)*
Látex 60%	100
ZnO – 50%	1,5
Enxofre – 50%	1,4
ZDEC	2,2

*Valores são dados em phr (*per hundred rubber*)

Fonte: Gomes (2013).⁸⁷

Para a vulcanização, em béquer de 2 litros inicialmente fez-se a adição e homogeneização das dispersões de enxofre, ZnO e ZDEC a 800 mL de látex sob agitação mecânica constante de 650 rpm em temperatura ambiente por 10 minutos. Em seguida o béquer foi colocado em um sistema banho-maria a 60°C onde permaneceu sob a mesma

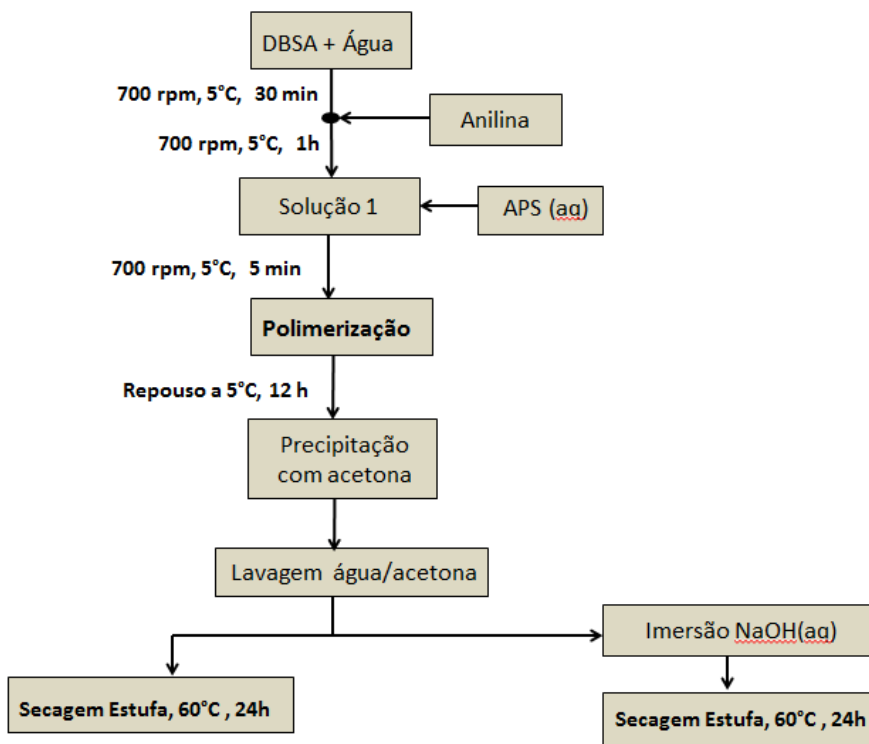
agitação por mais 1 hora. Na sequência, o látex foi mantido sob agitação à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) por aproximadamente 1 hora para seu resfriamento. Durante todo procedimento o béquer esteve coberto com papel alumínio para minimizar a evaporação de amônia.

Após o resfriamento completo do látex pré-vulcanizado seu pH foi corrigido com hidróxido de amônio para 10,2-10,3.

2.6. SÍNTESE DA POLIANILINA

2.6.1. Síntese da PAni-DBSA

A polianilina dopada com DBSA (PAni-DBSA) foi obtida pela polimerização oxidativa da An em solução aquosa utilizando DBSA como agente dopante e APS como agente oxidante. A proporção entre os reagentes utilizados obedeceu a razão molar de 1:1,5:1,0 anilina, APS e DBSA, respectivamente. PAni-DBSA foi sintetizada de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 20.

Figura 20: Fluxograma de síntese da PAni-DBSA.

Fonte: próprio autor.

Em béquer de 250 mL, 3,1 mL de DBSA foram dispersos em 35 mL de água sob agitação mecânica a 700 rpm por 30 minutos à temperatura de 5 °C. Em seguida, 0,6 mL de An foram adicionados lentamente à dispersão formando uma solução cremosa que permaneceu sob as mesmas condições de agitação e temperatura por mais 1 hora (solução 1). A polimerização da An iniciou-se quando à solução 1 foi adicionado de uma só vez à solução aquosa de APS, previamente preparada pela dissolução de 2,3 g de APS em 10 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação por mais 5 minutos e a partir daí, a reação foi mantida em repouso a 5 °C por 12 horas - a polimerização da An pode ser visualizada através da mudança de coloração que variou desde uma emulsão branca (solução 1) a verde clara, com constante escurecimento até um verde bem escuro - após esse tempo, a PAni-DBSA foi precipitada com acetona e o precipitado foi filtrado sob vácuo em funil de Büchner e lavado alternadamente e por várias vezes com água destilada e acetona a fim de retirar possíveis resíduos de matéria orgânica e solubilizar possíveis excesso de reagentes (DBSA e APS). O precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e então armazenado em ambiente fechado para posterior caracterização. A PAni-DBSA obtida, apresentou-se na forma de um pó de cor verde escuro, característico da PAni do estado dopado.

Para desdopagem, após o processo de filtração e lavagem, uma pequena parte da amostra foi dispersa em solução aquosa de NH_4OH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) por 12 horas. Na sequência a amostra foi filtrada sob vácuo em funil de Büchner, lavada com água destilada e seca em estufa a 60°C por 24 horas. O pó obtido foi armazenado em recipiente fechado para posterior caracterização.

2.6.2. Síntese da PANi-HCl

Para a síntese da PANi-HCl, 1 mL de An foi disperso em 60 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L^{-1} a qual foi agitada mecanicamente por meio de um agitador magnético por 1 hora a 5°C . Para iniciar a polimerização foi adicionado de uma só vez 10 mL de solução aquosa de APS preparada previamente pela dissolução de 3,8 g de APS em 10 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L^{-1} . A agitação permaneceu por mais 5 minutos e em seguida a reação foi mantida em repouso a 5°C por aproximadamente 12 horas. Ao fim do período de repouso, PANi-HCl foi precipitada com acetona, filtrada sob vácuo em funil de Büchner e o precipitado foi lavado alternadamente e por várias vezes com solução aquosa de HCl 1 mol.L^{-1} e acetona. O precipitado foi seco em estufa a 60°C por aproximadamente 24 horas e então armazenado em recipiente fechado para posterior caracterização. A PANi-HCl apresentou-se na forma de um pó de coloração verde escuro característico da PANi no estado dopado.

Para desdopagem, após o processo de filtração e lavagem, uma pequena parte da amostra foi dispersa em solução de NH_4OH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) por 12 horas. Após esse período a amostra foi filtrada sob vácuo em funil de Büchner, lavada com água destilada e seca em estufa a 60°C por 24 horas. O pó obtido foi armazenado em ambiente fechado para posterior caracterização.

2.7. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS PANi/NLG

Neste item será apresentada a síntese de materiais compostos de NLG e PANi. Esses materiais serão referidos como nanocompósitos PANi-DBSA/NLG (PDN) e PANi-HCl/NLG (PHN) mesmo em situações onde a massa de NLG seja muito maior do que a massa da anilina. Essa observação é feita porque há casos onde há inversão de fase, ou seja, o volume de NLG será muito maior do que o de PANi.

2.7.1. Síntese dos nanocompósitos de PAni-DBSA/NLG

Os nanompósitos de PAni-DBSA/NLG (PDN) foram preparados *in situ* por meio da polimerização por emulsão da anilina utilizando DBSA como dopante e em presença das NLG.

Em todas as sínteses manteve-se fixa a razão molar 1:1,5:1,0 de An, APS e DBSA, respectivamente. Foram obtidos nanocompósitos com razões mássicas de NLG em relação à anilina igual a 40, 60, 80, 100, 140, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 750 e 950%. Para todas as sínteses foi utilizado 0,6 mL de An, 3,1 mL de DBSA dissolvido em água destilada e 2,3 g de APS dissolvidos em 10 mL de água destilada. A quantidade de água para dissolução do DBSA variou de 35 a 50 mL conforme a quantidade de NLG utilizada. A Tabela 5 ilustra a nomenclatura dos nanocompósitos obtidos e suas respectivas composições.

Tabela 5: Composição e nomenclatura dos nanocompósitos obtidos por meio da polimerização *in situ* da anilina na presença de NLG.

Nanocompósitos	Razão molar Anilina: APS: DBSA			% NLG/An (m/m)
	An	APS	DBSA	
PDN40	1,0	1,5	1,0	40
PDN60	1,0	1,5	1,0	60
PDN80	1,0	1,5	1,0	80
PDN100	1,0	1,5	1,0	100
PDN140	1,0	1,5	1,0	140
PDN200	1,0	1,5	1,0	200
PDN250	1,0	1,5	1,0	250
PDN300	1,0	1,5	1,0	300
PDN400	1,0	1,5	1,0	400
PDN500	1,0	1,5	1,0	500
PDN600	1,0	1,5	1,0	600
PDN750	1,0	1,5	1,0	750
PDN950	1,0	1,5	1,0	950

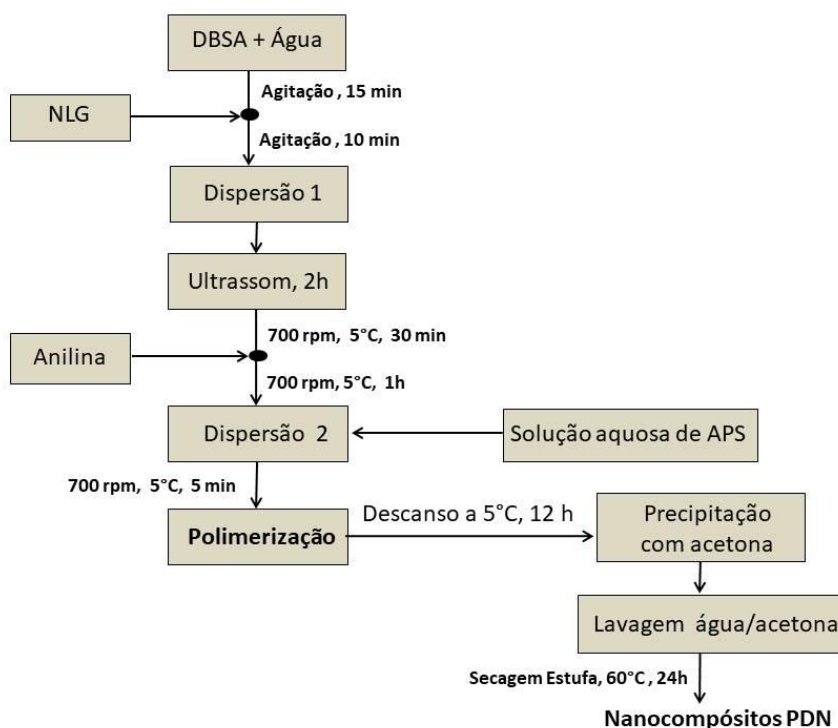
Fonte: próprio autor.

A síntese dos nanocompósitos seguiu o fluxograma apresentado na Figura 21. Primeiramente foi preparada a solução aquosa de DBSA. Em seguida, sob agitação mecânica

(agitador magnético) as NLG foram adicionadas a solução de DBSA e essa dispersão foi mantida sob agitação por 10 minutos (dispersão 1). Após esse tempo, a dispersão foi submetida a um banho de ultrassom por um período de 2 horas e seguida de agitação mecânica (a 700 rpm a 5 °C) por 30 minutos. A anilina foi então adicionada lentamente a dispersão formando uma emulsão bastante cremosa (dispersão 2) a qual permaneceu sob as mesmas condições de agitação e temperatura por mais uma hora.

Para iniciar a reação de polimerização, a solução aquosa de APS, preparada previamente, foi adicionada de uma só vez à dispersão 2. A agitação foi mantida por mais 5 minutos e então o sistema foi deixado em repouso à temperatura de 5 °C por aproximadamente 12 horas. Os nanocompósitos PDN foram precipitados com acetona, filtrados sob vácuo e o precipitado foi lavado com água destilada e acetona de maneira alternada por várias vezes. Após as lavagens o precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e então armazenado em recipiente fechado para posterior caracterização.

Figura 21: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos PDN.



Fonte: próprio autor.

Os nanocompósitos, quando secos, apresentaram característica de pó com coloração verde bem escuro para nanocompósitos com maior concentração de PAni (coloração característica da PAni) e cinza claro prateado para nanocompósitos com maior concentração de NLG (coloração característica das NLG).

2.7.2. Síntese dos nanocompósitos de PAni-HCl/NLG

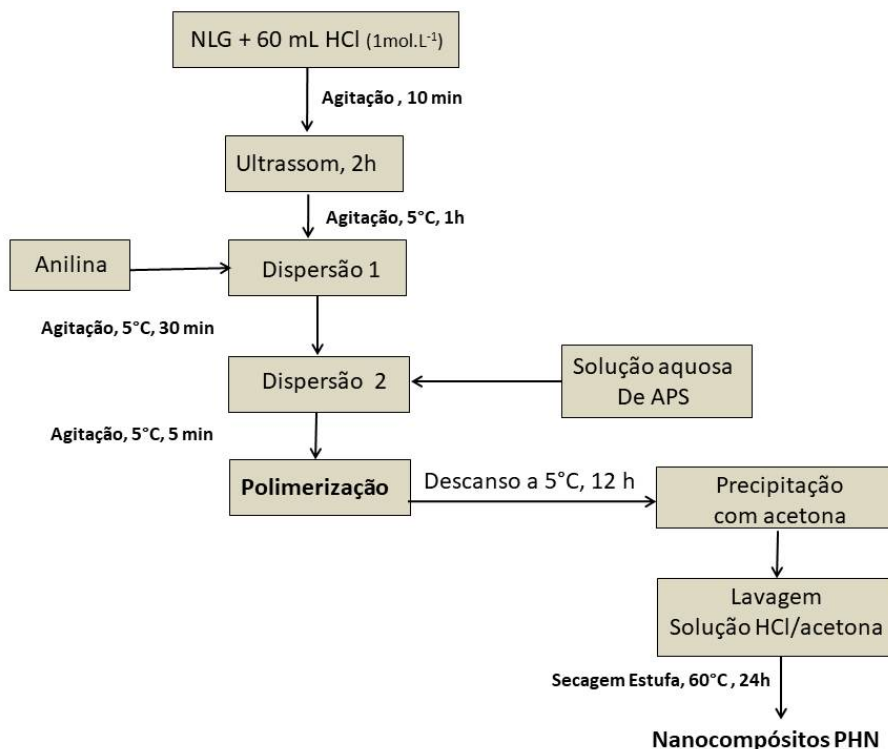
Nanocompósitos de PAni-HCl/NLG (PHN) foram também obtidos por meio da polimerização *in situ* da anilina utilizando HCl como dopante e em presença das NLG. Mantendo fixa a razão molar 1:1,5:1,0 de anilina, APS e HCl, respectivamente, foram obtidos nanocompósitos contendo 60, 100, 140, 200 e 250% em massa de NLG em relação a anilina. A Tabela 6 ilustra a nomenclatura dos nanocompósitos obtidos e suas respectivas composições.

Tabela 6: Composição e nomenclatura dos nanocompósitos PHN.

Nanocompósitos	Razão Molar		% NLG/An (m/m)
	Anilina	APS	
PHN60	1,0	1,5	60
PHN100	1,0	1,5	100
PHN140	1,0	1,5	140
PHN200	1,0	1,5	200
PHN250	1,0	1,5	250

Fonte: próprio autor.

No processo de síntese, conforme ilustrado na Figura 22, inicialmente as NLG foram dispersas em 60 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹. A dispersão foi agitada mecanicamente por meio de um agitador magnético por 10 minutos e em seguida colocada em banho de ultrassom por 2 horas. Após esse período a dispersão foi novamente agitada por 30 minutos a 5°C e então 1 mL de anilina foi adicionada lentamente a dispersão a qual permaneceu por mais 1 hora sob agitação (dispersão 1). Na sequência, foi adicionada a dispersão 1 a solução aquosa de APS, preparada previamente pela dissolução de 3,8 gramas de APS em 10 mL de água destilada, dando início a polimerização (dispersão 2). O sistema permaneceu em agitação por mais 5 minutos e em seguida a reação foi mantida em repouso na mesma temperatura (5 °C) por 12 horas. Após o período de repouso os nanocompósitos PHN foram precipitados com acetona, filtrados sob vácuo em funil de Büchner e o precipitado foi lavado alternadamente e por várias vezes com solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ e acetona. O precipitado foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e armazenado em recipiente fechado para posterior caracterização.

Figura 22: Fluxograma de síntese dos nanocompósitos PHN

Fonte: próprio autor.

2.8. SÍNTESE DAS BLENDA BN/PAni-DBSA e BV/PAni-DBSA

Blendas obtidas a partir da polimerização *in situ* da anilina no látex de borracha natural *in natura* e no látex de borracha natural pré-vulcanizado foram sintetizadas utilizando o DBSA como ácido dopante e o persulfato de amônio como iniciador. Foram obtidas blendas com razão mássica de BN seca em relação à anilina igual a 12, 8, 6 e 4. Em todas as sínteses manteve-se constante a razão molar 1:1,5:1,0 de anilina, APS e DBSA, respectivamente.

O volume de látex de borracha natural utilizado foi calculado conforme seu conteúdo de borracha seca de acordo com o cálculo do DRC (descrito no item 2.4). A Tabela 7 e a Tabela 8 ilustram as composições e as nomenclaturas das blendas BNP e BVP, respectivamente.

Tabela 7: Composição e nomenclatura das blendas BNP.

Blendas	Razão BN/An (m/m)	Razão molar An:APS:DBSA
BNP12	12	1:1,5:1,0
BNP8	8	1:1,5:1,0
BNP6	6	1:1,5:1,0
BNP4	4	1:1,5:1,0

Fonte: próprio autor.

Tabela 8: Composição e nomenclatura das blendas BVP.

Blendas	Razão mássica BV/An	Razão molar An:APS:DBSA
BVP12	12	1:1,5:1,0
BVP8	8	1:1,5:1,0
BVP6	6	1:1,5:1,0
BVP4	4	1:1,5:1,0

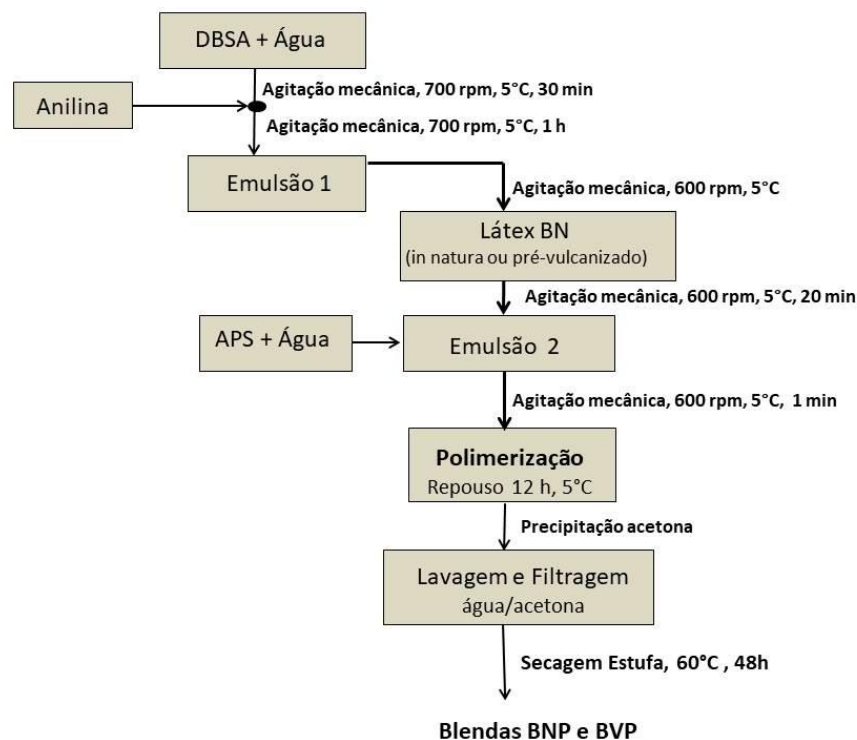
Fonte: próprio autor.

O mesmo procedimento experimental foi utilizado para a síntese das blendas BNP e BVP, conforme ilustra a Figura 23. Tal procedimento e proporções entre os reagentes foi estudado pelo grupo em trabalhos anteriores.⁸⁸

Para tanto, em um béquer contendo 50 mL de água destilada a 5°C foram dispersos 20,5 mL de DBSA sob agitação mecânica por 30 minutos. Em seguida, 4 mL de anilina foram adicionados lentamente formando uma emulsão cremosa que permaneceu sob as mesmas condições de agitação e temperatura por mais 1 hora (emulsão 1). Na sequência, sob o látex de BN (*in natura* ou vulcanizado) - cujo volume variou conforme a razão BN/An em cada síntese - foi adicionado lentamente a emulsão 1 e a mistura resultante foi mantida sob agitação mecânica de 600 rpm e 5°C por mais 20 minutos (emulsão 2). Após esse período, adicionou-se a solução aquosa de APS (preparada previamente pela dissolução de 14 g de APS em 20 mL de água destilada) e a agitação foi mantida por mais 1 minuto. Cessada a agitação a reação foi mantida a 5 °C por aproximadamente 12 horas para a polimerização da anilina.

Nas sínteses, a polimerização pode ser observada pela mudança de coloração desde o branco da emulsão, passando pelo azul, verde claro até a cor verde escura. A mistura foi desestabilizada com a adição de acetona. O coágulo formado foi filtrado em peneira plástica e lavado várias vezes, alternadamente, com água destilada e acetona até que esses solventes saíssem translúcidos e finalmente secos em estufa a 60 °C por aproximadamente 48 horas. As blendas foram armazenadas em recipiente fechado para posterior caracterização

Figura 23: Fluxograma de obtenção das blends BNP e BVP utilizando látex *in natura* e pré-vulcanizado, respectivamente.



Fonte: próprio autor.

2.9. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS BN/PAni-DBSA/NLG E BV/PAni-DBSA/NLG

Nanocompósitos de BN/PAni-DBSA/NLG foram obtidos a partir da dispersão da emulsão composta por An-DBSA/NLG no látex de borracha natural *in natura* (nanocompósitos BNP/NLG) e no látex de borracha natural pré-vulcanizado (nanocompósitos BVP/NLG), com polimerização oxidativa *in situ* da anilina no meio reacional. Para todas as sínteses foi mantido fixa a razão molar 1:1,5:1,0 de anilina, APS e DBSA, respectivamente.

Os nanocompósitos foram sintetizados com razão mássica de BN/An e BV/An igual a 12, 8, 6 e 4 sendo que, para cada razão borracha/An utilizou-se 15% em massa de NLG em relação a massa de anilina. Tal concentração de NLG foi escolhida considerando que para concentrações acima de 15% verificou-se perda de NLG durante o processo de coagulação e lavagem principalmente nos nanocompósitos com razão mássica BN/An menor que 12. A Tabela 9 apresenta a nomenclatura dos nanocompósitos obtidos para cada composição.

Tabela 9: Composição e nomenclatura dos nanocompósitos de BNP/NLG e BVP/NLG sintetizados.

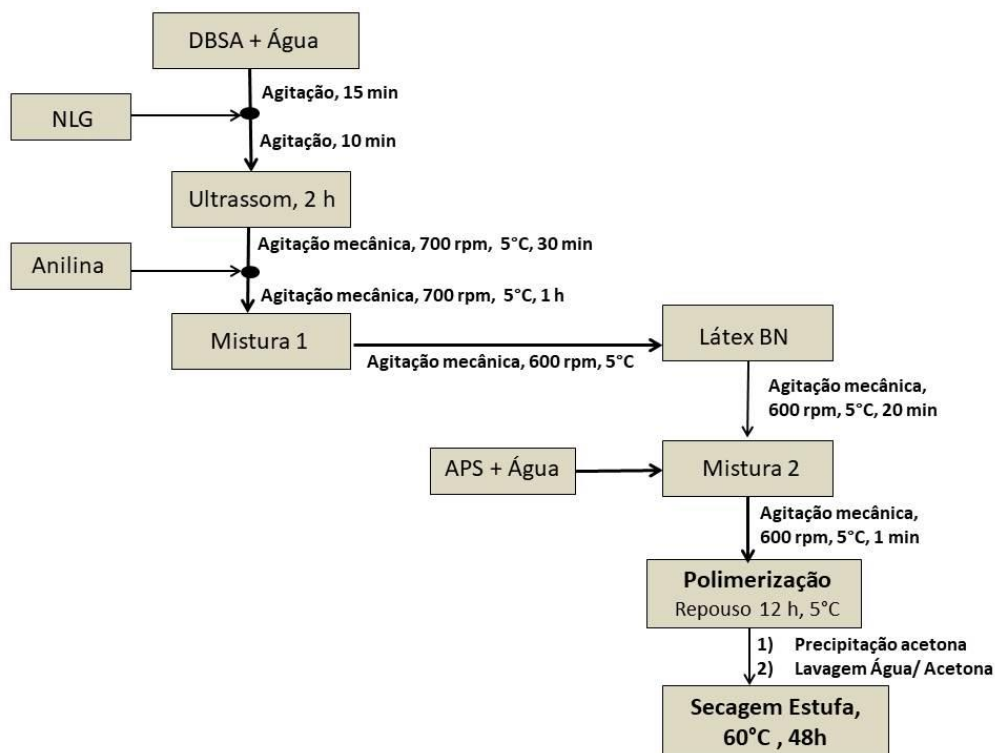
Nanocompósitos	Razão mássica BN/An	%NLG/An (m/m)
BNP12/NLG15	12	15
BNP8/NLG15	8	15
BNP6/NLG15	6	15
BNP4/NLG15	4	15
BVP12/NLG15	12	15
BVP8/NLG15	8	15
BVP6/NLG15	6	15
BVP4/NLG15	4	15

Fonte: próprio autor.

A Figura 24 ilustra o procedimento utilizado para a síntese dos nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG. Primeiramente, 20,5 mL de DBSA foram dispersos em 50 mL de água destilada. Em seguida, a esta solução (sob agitação mecânica por meio de agitador magnético), foram adicionadas as NLG. A dispersão foi mantida sob a mesma agitação por mais 10 minutos sendo posteriormente colocada em banho de ultrassom por 2 horas. Na sequência, a dispersão foi colocada em uma geladeira e deixada sob agitação mecânica por 30 minutos. Em seguida, 4 mL de anilina foram adicionados lentamente a dispersão anterior formando uma emulsão bastante cremosa que permaneceu sob agitação por mais 1 hora (mistura 1). Após esse tempo, o látex de borracha natural (*in natura* ou pré-vulcanizado), na temperatura de 5 °C, foi colocado sob agitação mecânica e sobre ele lentamente foi adicionado a mistura 1. Essa nova mistura, composta por Látex-An/DBSA/NLG (mistura 2) foi mantida sob agitação mecânica por mais 20 minutos a temperatura de 5 °C. Após esse período, foi adicionada a solução aquosa de APS previamente preparada (14 g de APS em 20 mL de água destilada) e a agitação foi mantida por mais 1 minuto. Cessada a agitação a mistura foi mantida a 5 °C por aproximadamente 12 horas para a polimerização da anilina.

A desestabilização da mistura ocorreu por meio da adição de acetona e o coágulo formado foi filtrado em peneira plástica e lavado várias vezes, alternadamente, com água destilada e acetona até que esses solventes saíssem translúcidos pelo funil. A secagem do coágulo foi feita em estufa a 60 °C por aproximadamente 48 horas. Os nanocompósitos foram armazenados em recipiente fechado para posterior caracterização.

Figura 24: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG.



Fonte: próprio autor.

A polimerização da anilina pôde ser visualmente observada pela mudança de coloração, do cinza da mistura devido a presença das NLG ao verde escuro característico da PANi sal de esmeraldina. A Figura 22 ilustra, representativamente, a transição de cores da reação característica da polimerização da anilina nas blendas e nos nanocompósitos contendo BN ou BV.

Figura 25: Mudança de cores durante a polimerização da anilina nos nanocompósitos.



Fonte: próprio autor.

2.10. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.10.1. Preparação das amostras de borracha e dos nanocompósitos de borracha com NLG

Para posterior caracterização, o látex de borracha natural e o látex de borracha natural pré-vulcanizado foram coagulados por meio da adição de acetona. Em ambos os casos, seguiu-se o mesmo procedimento: em béquer de 250 mL foi adicionado 300 mL de acetona sobre 200 mL do látex. Com ajuda de uma espátula o látex foi agitado até sua coagulação e então filtrado em peneira plástica e seco em estufa a 60°C por 48 horas.

Seguindo a mesma proporção BN/NLG utilizada no nanocompósito BNP12/NLG15, foi obtido o nanocompósito de BN com NLG (BN/NLG15), sem polianilina. Para tal, em 200 mL de látex foram dispersas 0,612g de NLG sob agitação mecânica por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 300 mL de acetona para coagulação da BN. O coágulo formado foi filtrado em peneira plástica, lavado com acetona e seco em estufa a 60°C por 48 horas. A Figura 26 apresenta um comparativo das amostras secas de BN, BN/NLG15 e BNP/NLG15.

Figura 26: Amostras secas obtidas da coagulação de (a) BN, (b) BN/NLG15 e (c) BNP/NLG15.



Fonte: próprio autor.

2.10.2. Obtenção da PANi e dos nanocompósitos na forma de pastilhas

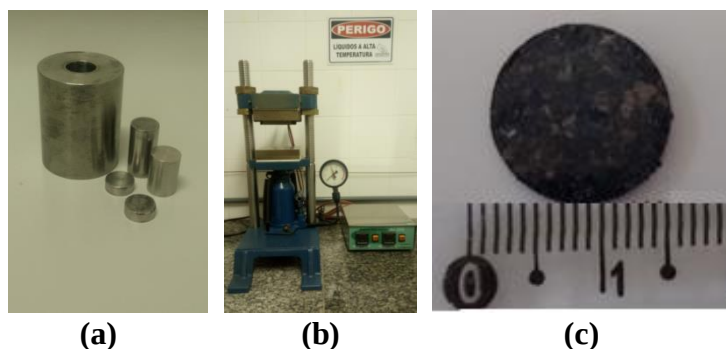
Pastilhas com 13 mm de diâmetro referentes às amostras de PANi-DBSA e PANi-HCl e seus respectivos nanocompósitos PDN e PHN foram obtidas utilizando um sistema pastilhador (Figura 27.a) em uma prensa hidráulica, MA – 098 (Figura 27.b).

Para preparação das pastilhas, as amostras obtidas na forma de pó, em seus respectivos processos de síntese, foram inicialmente maceradas e uma pequena quantidade do pó macerado foi então adicionado no interior do tambor do pastilhador. Para prensagem o tambor foi colocado entre duas chapas metálicas e a esse sistema foi aplicado uma pressão de 225

MPa por 15 segundos a temperatura ambiente. A Figura 27c ilustra o formato e o tamanho das pastilhas obtidas.

Os compósitos e nanocompósitos, na forma de pastilhas, foram utilizados para caracterização elétrica e térmica, no processo de envelhecimento térmico, nas análises de raios-X e TG/DTG.

Figura 27: (a) Componentes do pastilhador, (b) prensa hidráulica MA-098 e (c) pastilhas obtidas referentes aos processos de síntese da PANi e nanocompósitos de PANi-NLG.



Fonte: próprio autor.

2.10.3. Obtenção de filmes das amostras contendo látex de borracha natural

Amostras de látex de borracha natural (*in natura* e pré-vulcanizado), blendas BNP e BVP e nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG foram preparados na forma de filmes para posterior caracterização.

Para preparação dos filmes, uma pequena quantidade de amostra foi acomodada entre filmes de Kapton formando um sanduiche. Esse sistema foi prensado utilizando prensa hidráulica MA – 098 com uma pressão de aproximadamente 19.106 Pa na temperatura de aproximadamente 110°C por 20 minutos. Em seguida, mantendo a pressão constante, o aquecimento da prensa foi desligado e após 2 horas os filmes foram retirados e armazenados para posteriores caracterizações. A Figura 28 apresenta, representativamente, a imagem de um filme da blenda BNP que foi obtida após a prensagem.

Figura 28: Filme representativo obtido da prensagem da blenda BNP12.



Fonte: próprio autor.

2.11. ESTUDO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO DA PAni E DE SEUS NANOCOMPÓSITOS

A estabilidade da condutividade elétrica em função da temperatura dos nanocompósitos PDN e PHN e de seus componentes individuais foi investigada perante a realização de tratamentos térmicos realizados nas pastilhas de PAni dopada com DBSA e com HCl e nos nanocompósitos de PHN e PDN com diferentes concentrações de NLG. O envelhecimento térmico foi realizado nas temperaturas de 100, 130 e 160°C no intervalo de zero a 2840 minutos (47 horas). Para o envelhecimento térmico foi utilizado um forno com isolamento térmico e um controlador de temperatura Flyever FE50RPN. Para monitoramento da temperatura do sistema foi acoplado ao forno um termômetro digital Mimipa MT600 conforme ilustra a Figura 29.

Figura 29: Sistema utilizado para envelhecimento térmico das amostras.



Fonte: próprio autor.

2.12. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.12.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com equipamento da ZEISS modelo EVO LS15, acoplado com EDS - OXFORD Instruments, modelo INCAx-act.

A morfologia da PAni-HCl, PAni-DBSA e dos nanocompósitos PHN e PDN foram analisadas na região de fratura. Para tal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido. Após a fratura, as amostras foram mantidas em dessecador sob vácuo por 6 horas. Para as análises, as amostras foram fixadas em porta amostra específico para a medida (*stub*) com auxílio de um fita dupla face de carbono, de forma que a área de clivagem margeasse rente a lateral do *stub*. As amostras foram então metalizadas com uma fina camada de ouro (metalizadora Quorum, modelo Q150TE). O mesmo procedimento foi utilizado para análises morfológicas das blendas BNP e BVP e nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG.

2.12.2. Espectroscopia no ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR)

A verificação do estado de oxidação da PAni foi realizada pela absorção na região UV-visível do espectro eletromagnético utilizando a técnica de UV-Vis-NIR. Os espectros de ultravioleta foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Varian modelo CARY na faixa de 1100-300 nm.

As amostras de PAni-HCl e PAni-DBSA foram analisadas por meio da dispersão de 0,01g de amostra em 10 mL de etanol em banho ultrassônico por 20 minutos produzindo um efeito homogêneo na mistura. Para análise dos nanocompósitos PHN e PDN a quantidade de amostra, dispersa em etanol em banho ultrassônico por 20 min, variou entre 0,01g a 0,02g dependendo da razão de NLG nos nanocompósitos. A variação na quantidade de amostra foi necessária devido à baixa intensidade das absorções em amostras com maior proporção em massa de NLG. O etanol foi escolhido como solvente para dispersão da PAni e de seus nanocompósitos uma vez que esses materiais não são solúveis em etanol, minimizando assim o efeito do solvente na interação entre a PAni e as NLG.⁸⁹

Para as blendas contendo BN e nanocompósitos BNP/NLG, foi utilizado uma pequena fração das amostras obtidas após o processo de secagem no procedimento de síntese. Nesse procedimento, a amostra seca foi imersa em toluol 2,5% (m/v) por 12h. Após esse período de imersão, o material solubilizado foi utilizado para a realização da medida de UV-Vis.

Nas blendas e nanocompósitos contendo BV, devido a imersão em toluol não solubilizar moléculas de PANi presentes nas amostras, as análises de UV-Vis foram realizadas a partir de uma pequena quantidade de amostra extraída do meio reacional logo após o período de 12 h de polimerização a 5°C. As amostras, extraídas do meio reacional foram dispersas em água destilada e posteriormente foram analisadas por UV-Vis.

2.12.3 -Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent Technologies, modelo: Cary 600 (Series FTIR spectrometer) com faixa de análise de 4000 a 400 cm^{-1} .

As análises por FTIR da PANi e dos nanocompósitos de PANi/NLG, foram feitas utilizando pastilhas de KBr. Para isso, as amostras foram misturadas com o KBr na proporção 200/1 e em seguida prensadas no formato de pastilhas.

Para as blendas e nanocompósitos contendo BN, as amostras foram analisadas na forma de filme. No procedimento, uma pequena fração da amostra foi imersa em toluol 2,5% (m/v) e o gel obtido foi depositado sobre a superfície da pastilha de KBr previamente preparada. A pastilha foi seca em estufa a 60°C por 12 h anteriormente a realização da medida.

Devido à dificuldade de formação de gel por meio de imersão em solvente das amostras contendo BV, as blendas BVP e os nanocompósitos BVP/NLG não foram analisados pela técnica de FTIR.

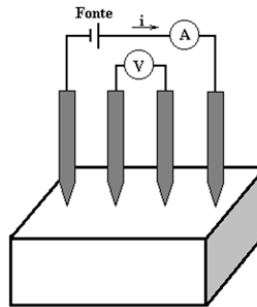
2.12.3. Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas nas amostras sob a forma de pastilhas (PANi-HCl, PANi-DBSA e nanocompósitos PHN e PDN) ou na forma de filmes (amostras contendo BN e BV), utilizando os métodos de duas e quatro pontas, os quais são descritos a seguir.

2.12.3.1. Método de quatro pontas

No método de quatro pontas, a amostra é mantida sob leve pressão em um sistema constituído de quatro pontas dispostas verticalmente paralelas em uma mesma linha conforme ilustra a Figura 30.

Figura 30: Arranjo para medidas elétricas pelo método de quatro pontas.



Fonte: Girotto e Santos (2002).⁹⁰

Nessa medida, uma corrente elétrica é aplicada entre os terminais externos e a voltagem é obtida entre os terminais internos. Deste modo, a condutividade elétrica é calculada pela Equação 2:⁹¹

$$\sigma = \frac{0,22}{d} \cdot \frac{I}{V} \quad (2)$$

sendo 0,22 a constante relacionada ao dimensionamento da amostra, I a corrente elétrica aplicada, V a diferença de potencial medida e d a espessura da amostra. Para realização das medidas foram utilizados: uma fonte de tensão e corrente programável da Keithley (236 *source measure unit*) e um voltímetro HP modelo 344014. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente ($\sim 28^\circ\text{C}$).

Para as amostras na forma de pastilhas, foram feitas medidas em triplicata sendo que cada pastilha foi submetida a uma varredura total de 40 medidas elétricas em diferentes pontos na pastilha, sendo 20 medidas em cada face para cada pastilha. O valor considerado para determinada composição foi o valor médio obtido das três pastilhas.

Nas blendas BNP e BVP e nos nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG na forma de filme, para realização das medidas foi delimitada uma área do filme igual a 4 cm^2 a qual também foi submetida a uma varredura total de 40 medidas elétricas, sendo 20 medidas em cada face do filme. Essas análises também foram realizadas em triplicata em três diferentes

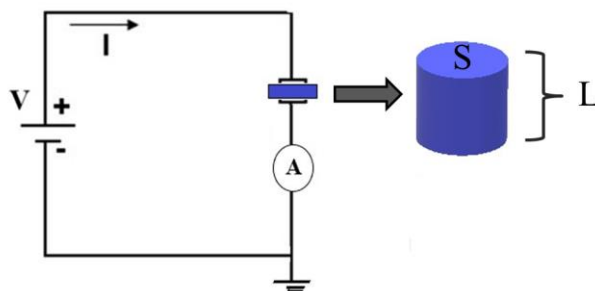
filmes sendo considerado o valor médio obtido dos três filmes. Os resultados foram apresentados na forma do valor médio da condutividade. Para os filmes de BN e BV, a condutividade elétrica foi medida pelo método de duas pontas.

2.12.3.2. *Método de duas pontas*

O método de duas pontas consiste na aplicação de uma diferença de potencial sobre a amostra disposta entre dois eletrodos e na medição de sua resposta elétrica por meio da corrente elétrica, como ilustrado na Figura 31.

Para realização das medidas, as amostras foram pintadas, em ambas as faces, com tinta prata em uma circunferência 9 mm de diâmetro. Após a secagem da tinta em temperatura ambiente ($\sim 28^\circ\text{C}$) foram feitas as medidas de condutividade elétrica em um sistema de duas pontas no qual foi acoplado uma fonte de tensão e corrente programável Keithley modelo 236. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente ($\sim 28^\circ\text{C}$).

Figura 31: Circuito com um resistor R composto por um fio de comprimento L e área de seção transversal de área A .



Fonte: Adaptado de Halliday (2003).⁹²

Os valores da condutividade elétrica (σ) foram calculados a partir da

(3) Equação 3,⁹²

$$\sigma = \frac{I}{S} \cdot \frac{L}{V} \quad (3)$$

onde L é a espessura da amostra, S a área da amostra pintada, I a corrente elétrica, A representa um amperímetro e V a diferença de potencial aplicada (em volts - V).

2.12.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para estudar a estabilidade térmica dos materiais obtidos, análises de TGA foram realizadas em um equipamento SDT modelo Q600 da TA. As análises foram realizadas no intervalo de 25°C a 700°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio. Para cada medida, aproximadamente 10 mg de amostra foi utilizada.

2.12.5. Medidas de difração de raios X

Medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K α (comprimento de onda de 1,5418Å) em uma faixa de $2\theta = 5$ a 60° a uma taxa de varredura de 1° min⁻¹.

PAni-DBSA, PAni-HCl e os nanocompósitos PAni/NLG foram analisados na forma de pastilhas. No estudo do envelhecimento térmico, medidas de raios X foram realizadas nas pastilhas logo após o tratamento térmico.

As amostras contendo BN e BV foram analisadas na forma de filmes obtidos por processo de prensagem.

Para realização das medidas, todas as amostras foram devidamente acomodadas em porta amostra de alumínio específico.

Por meio das análises de raios X dos nanocompósitos contendo PAni e PAni/NLG a distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomos, isto é, o espaçamento interplanar (d) foi calculado utilizando a lei de Bragg representada na Equação 4,⁹³

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin\theta} \quad (4)$$

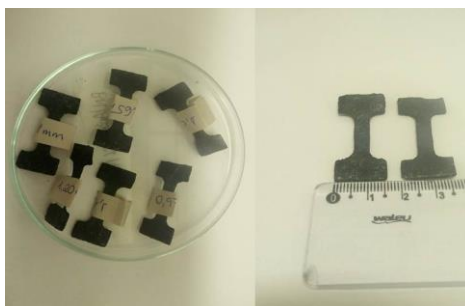
onde λ é o comprimento de onda e n representa a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...) que seja consistente com o fato de que $\sin \theta$ não pode exceder a unidade.

2.12.6. Investigação das propriedades mecânicas

A propriedade mecânica é uma importante propriedade a ser considerada quando se estuda materiais. Nesse trabalho, ensaios mecânicos em tração foram realizados para avaliar a influência da PANi-DBSA e/ou NLG nas propriedades mecânicas da BN e da BV.

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em 5 corpos de prova para cada amostra (Figura 32). Foi utilizado um equipamento da marca Instron modelo 3369 acoplado a um computador o qual controla o equipamento e faz a aquisição dos dados. Os ensaios seguiram conforme a norma ASTM-D412, com uma cela de carga de 500 N, velocidade de deformação de 500 mm.min⁻¹ em temperatura de aproximadamente 25 °C.

Figura 32: Imagem representativa dos corpos de prova das blendas BNP.



Fonte: próprio autor.

CAPÍTULO 3

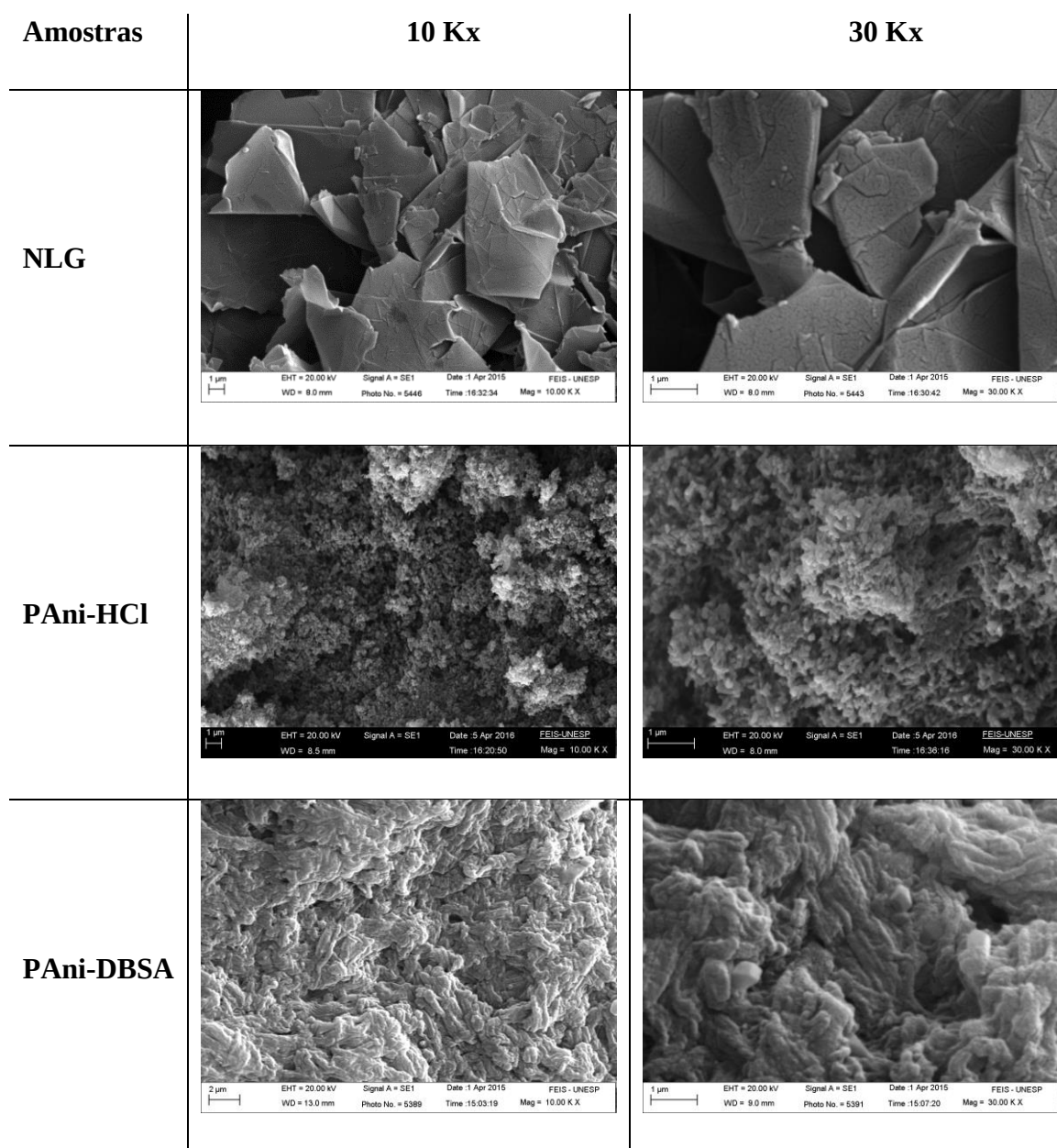
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Síntese e Caracterização de Nanocompósitos contendo Polianilina (PAni) e Nanolâminas de Grafite (NLG)

3.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA

A Figura 33 ilustra as imagens obtidas por MEV das NLG, PAni-HCl e PAni-DBSA.

As NLG apresentaram estrutura típica na forma de placas empilhadas com superfície livre de rugosidades. A PAni-HCl, apresentou morfologia granular com diâmetros entre 80 e 200 nm, sendo esse tipo de morfologia comumente obtida quando a síntese é realizada em presença de ácidos forte.⁹⁴ Por sua vez, a PAni-DBSA apresentou uma morfologia fibrilar de caráter desordenado e que se agregam em grandes aglomerados, com fibrilas com diâmetro médio entre 200 e 280 nm.

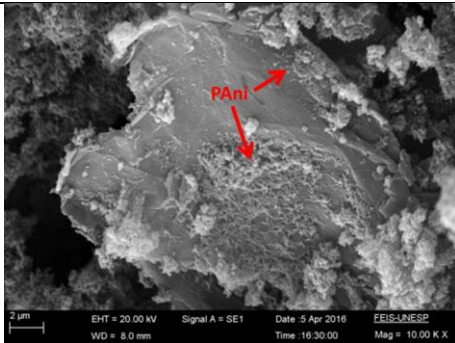
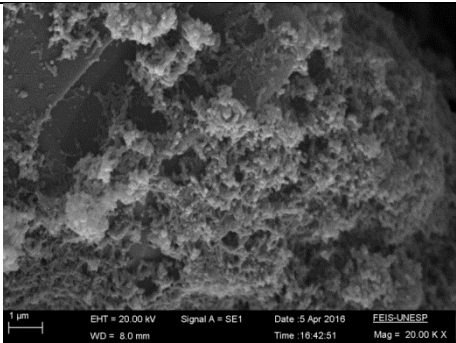
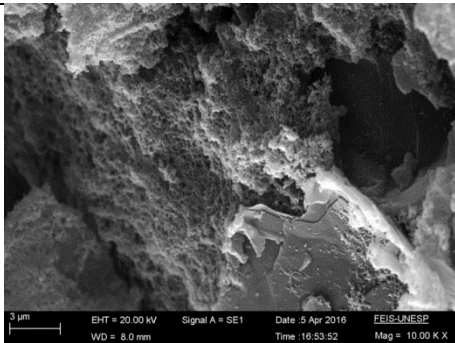
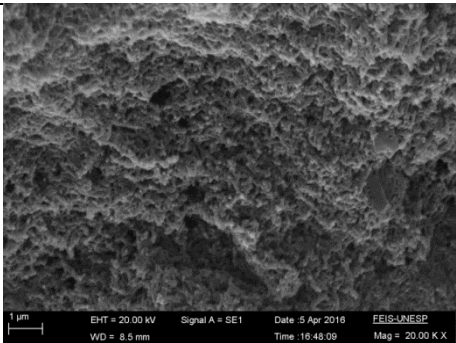
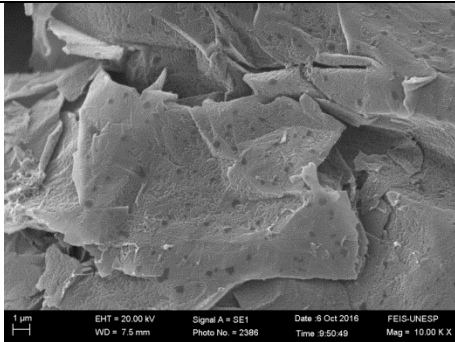
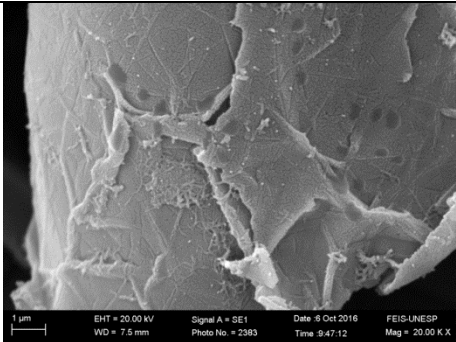
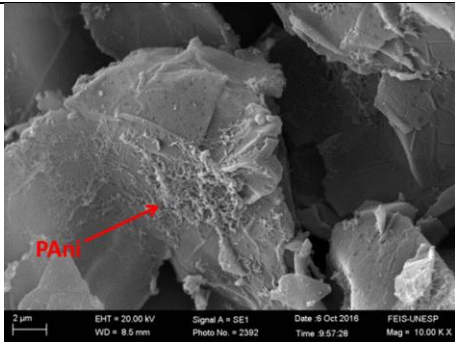
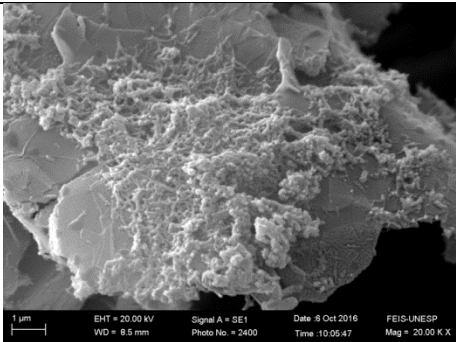
As diferentes morfologias observadas para a PAni devem-se ao processo de síntese adotado bem como aos diferentes dopantes empregados em cada síntese.

Figura 33: Imagens de MEV obtidas para: NLG, PAni-HCl e PAni-DBSA.**Fonte:** próprio autor.

Nos nanocompósitos contendo NLG foi possível avaliar a variação da morfologia da PAni bem como sua dispersão qualitativa nas NLG. As micrografias presentes na Figura 34 e na Figura 35 são dos nanocompósitos PHN e PDN, respectivamente, e ilustram o aparecimento de protuberâncias na superfície lisa das NLG, indicando que houve a polimerização da anilina sobre as mesmas.

Alterações significativas na morfologia da PAni nos nanocompósitos foram constatadas para os diferentes ácidos utilizados na síntese. Na síntese com HCl observou-se claramente uma alteração da estrutura granular para estruturas em formato de bastão (“rodlike”).

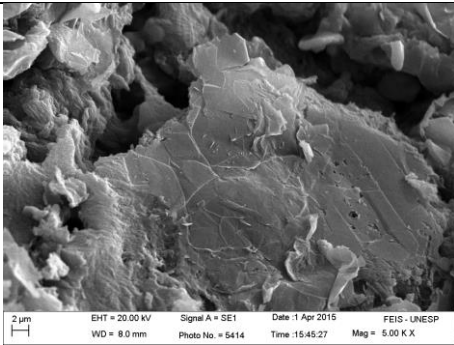
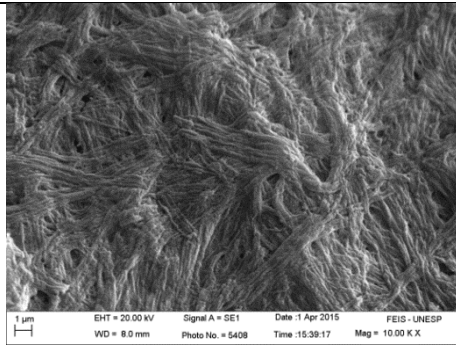
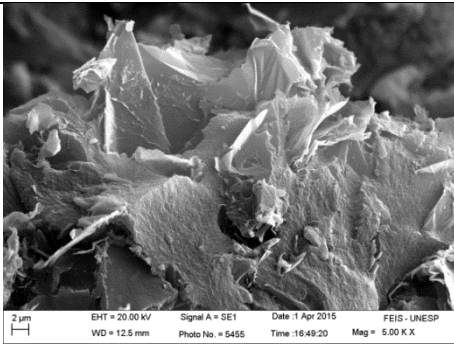
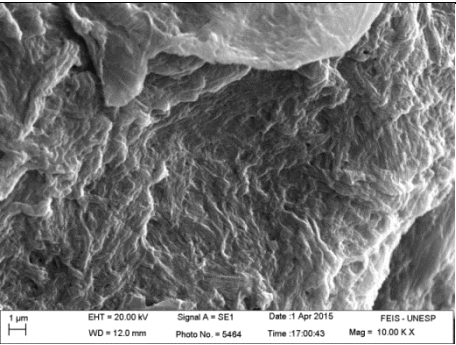
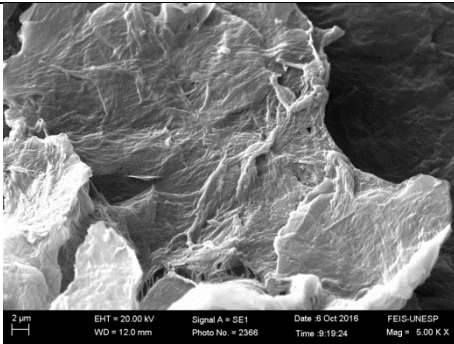
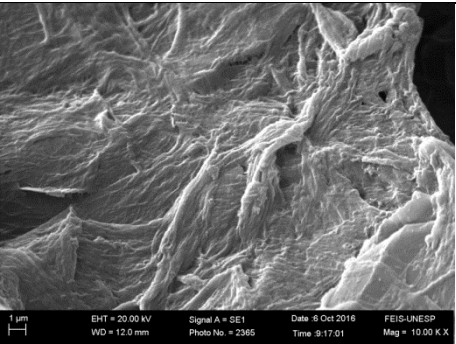
Figura 34: Imagens de MEV dos nanocompósitos PHN60, PHN100, PHN140, PHN200 e PHN255.

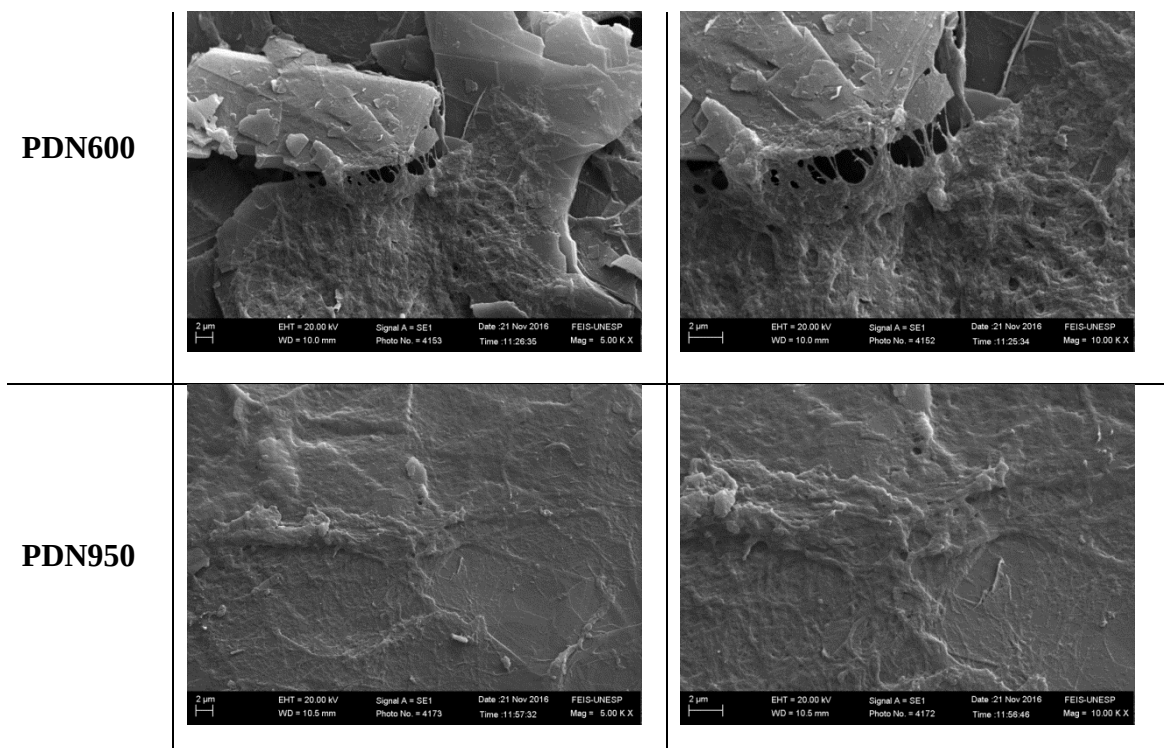
Amostras	10 Kx	20Kx
PHN60		
PHN100		
PHN140		
PHN200		

Fonte: próprio autor.

Nos nanocompósitos dopados com DBSA (Figura 35) a morfologia nanofibrilar da PANi foi mantida, porém, as nanofibrilas apresentaram um caráter mais alongado bem como uma maior organização direcional, sendo esta variação extremamente influenciada pela concentração das NLG. Foram observadas nanofibrilas com diâmetros entre 70-150 nm para as amostras de PDN60 e entre 90-280 nm para as amostras de PDN200.

Figura 35: Imagens de MEV: NLG, PDN60, PDN100, PDN200, PDN600 e PDN950.

Amostras	5 Kx	10 Kx
PDN60		
PDN100:		
PDN200		



Fonte: próprio autor.

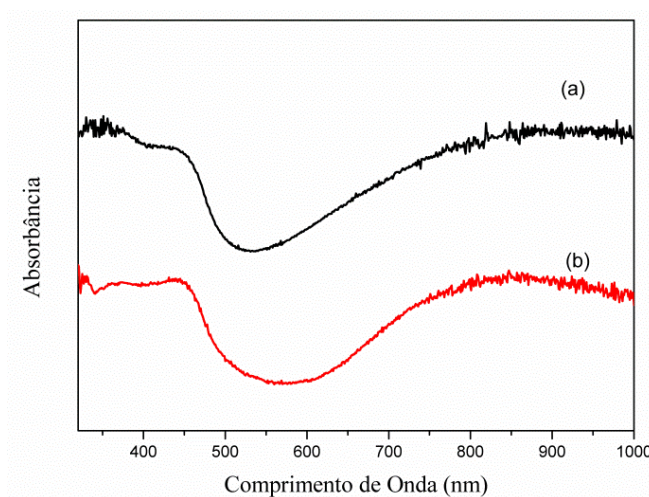
Ao comparar as micrografias, pôde-se observar que os nanocompósitos PDN apresentaram um recobrimento mais acentuado comparativamente aos nanocompósitos PHN conforme o aumento da concentração de NLG. Essa diferença associa-se as diferentes interações que possam existir entre a PANi, as NLG e o dopante utilizado na síntese química. Trabalhos encontrados na literatura^{95, 96} relataram que quando NLG são adicionadas a uma solução contendo An/HCl, os monômeros de anilina são adsorvidos na superfície das nanolâminas devido a interações π - π . Sendo assim, as NLG atuam como material suporte podendo fornecer um grande número de sítios ativos de nucleação de PANi promovendo o revestimento das NLG. No nosso caso, a morfologia apresentou-se na forma de bastão.

Na dopagem da PANi com DBSA, este, além de dopante atua como surfactante e desempenha um papel de “ponte” na interação entre as NLG e as cadeias de PANi de maneira que em solução aquosa a parte hidrofóbica da estrutura química do DBSA interage com as NLG (interações π - π entre o anel benzênico do DBSA e os anéis benzênicos das NLG) enquanto que a parte hidrofílica da estrutura interage eletrostaticamente e/ou por ligações de hidrogênio com as cadeias de PANi, sal de esmeraldina, polimerizada.⁹⁷ Dessa maneira, durante a polimerização *in situ* as moléculas de DBSA aderidas a superfície das NLG desempenham o papel de pontes/sítios de nucleação para PANi aumentando o recobrimento das NLG em uma estrutura organizacional de crescimento como observado nas imagens de MEV.⁹⁸

3.2.ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR

A Figura 36 apresenta o espectro de UV-Vis da PAni-HCl e da PAni-DBSA, ilustrando três bandas de absorção nas regiões de 330 (menos intensa para a PAni-DBSA), 450 e uma banda larga que se inicia a 750 nm. A primeira banda de absorção é atribuída à excitação do nitrogênio nos segmentos benzenóides (transição π - π^* dos anéis benzenóides). A segunda e a terceira banda de absorção são descritas como a transição polaron/bipolaron característica da PAni no estado dopado, na forma sal de esmeraldina.⁹⁹

Figura 36: Espectro no UV-Vis-NIR da (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.

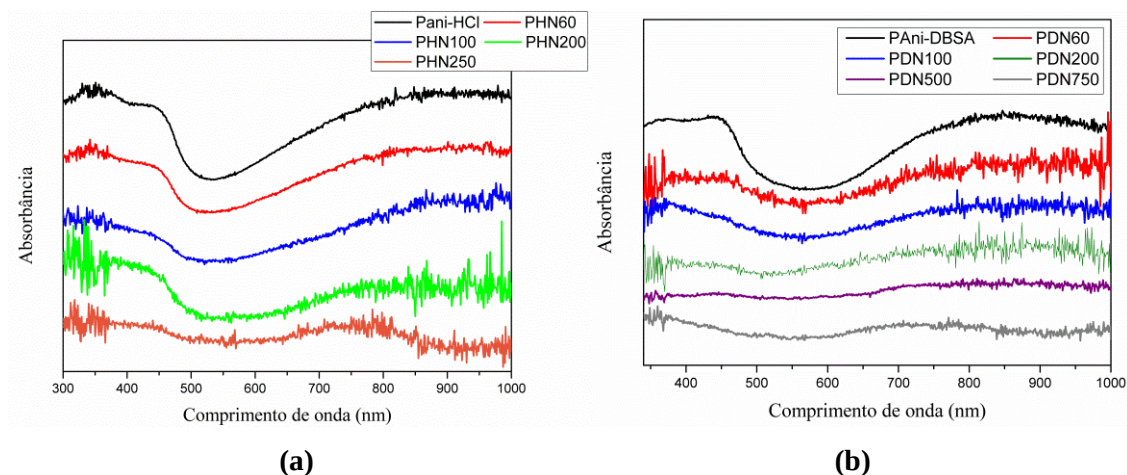


Fonte: próprio autor.

A Figura 37 ilustra os espectros de UV-Vis dos nanocompósitos de PHN (Figura 37a) e dos nanocompósitos de PDN (Figura 37b). Verificou-se que tanto para os nanocompósitos de PHN quanto PDN, as bandas de absorção características da PAni, no estado sal de esmeraldina encontram-se presentes nas amostras, indicando sua presença no estado condutor nos nanocompósitos.

Nas amostras PHN250 e PDN750 é possível visualizar um deslocamento da absorção na região da terceira banda para menores comprimentos de onda. Esse deslocamento pode estar associado à oxidação das cadeias de PAni para estados mais oxidados, causadas pelo excesso de NLG, as quais podem atuar como catalisadores no meio reacional.^{100, 101}

Figura 37: Espectro no UV-Vis-NIR para os nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.



Fonte: próprio autor.

3.3.ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

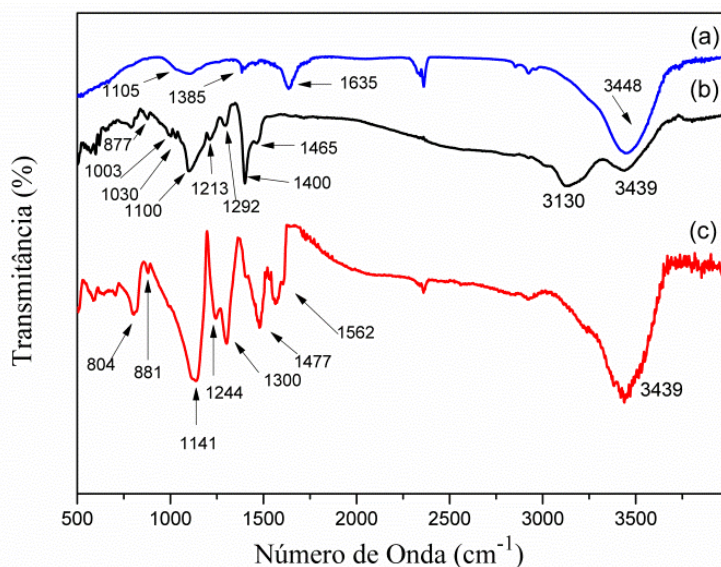
A Figura 38 apresenta os espectros de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} para as NLG, PAni-HCl e PAni-DBSA, com destaque para os principais picos de absorção.

O pico de absorção característico das NLG está centrado em 1635 cm^{-1} sendo referente ao estiramento C=C dos anéis aromáticos do grafeno.¹² O espectro apresentam também absorções em 1385 cm^{-1} (estiramento O-H de carboxila), 3448 cm^{-1} (estiramento O-H de água intercalada) e em 1105 cm^{-1} (estiramento C-O de grupos C-O-C ou C-OH provenientes de grupamentos químicos resultantes do processo químico de oxidação da grafite natural e que não foram totalmente degradados durante o tratamento térmico).^{12, 102, 103.}

A PAni-HCl apresentou absorções típicas da PAni sal de esmeraldina com bandas de absorção em 1562 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C dos anéis quinóides e em 1477 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C dos anéis benzenóides.^{104, 105} A banda de absorção em 1300 cm^{-1} foi referida a deslocalização do elétron π induzida no polímero devido à protonação¹⁰¹ ou estiramento C-N de amina aromática secundária.^{105, 106} A absorção característica da forma protonada, condutora da PAni foi observada em 1244 cm^{-1} , sendo atribuída ao estiramento C-N⁺ da estrutura polarônica. O pico de absorção em 1141 cm^{-1} refere-se à vibração da estrutura -N⁺ a qual é formada pela protonação,^{104, 107} o pico em 804 cm^{-1} corresponde à deformação C-H fora do plano dos anéis benzênicos 1,4-dissubstituído e o pico em 881 cm^{-1} foi relacionado a deformações dos anéis benzênicos.¹⁰⁴ A banda larga e intensa na região de 3439 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento N-H ou estiramento O-H.¹⁰⁸

O espectro de FTIR da PANi-DBSA caracteriza diretamente a formação da PANi na forma condutora. As absorções presentes no espectro em 1465 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} são relativas ao estiramento C=C dos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente. O pico em 1292 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento C-N de amina secundária aromática referente à cadeia da PANi. Outros picos são relatados para a PANi sal de esmeraldina e podem ser observados em 1213 cm^{-1} (estiramento C-N⁺ da estrutura polarônica – característica da PANi na forma condutora) e em 1100 cm^{-1} a deformação no plano da ligação C-H (modo N=Q=N, Q=NH⁺-B e B-NH⁺-B) formados durante a protonação,^{109, 110, 111} Os picos em 1030 cm^{-1} , 1003 e 877 cm^{-1} são associados ao estiramento S=O dos grupos do ácido sulfônico presente na molécula de DBSA, ao estiramento >C-H dos anéis benzênicos do DBSA e a deformação C-H de aromático, respectivamente.^{110, 112} A banda larga observada em 3130 cm^{-1} foi atribuída a ligações de hidrogênio entre aníons (-NH-) e iminas protonadas (-NH⁺) na cadeia da PANi enquanto em 3440 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento O-H.^{109,110}

Figura 38: Espectros de FTIR (a) NLG, (b) PANi-HCl e (c) PANi-DBSA.



Fonte: próprio autor.

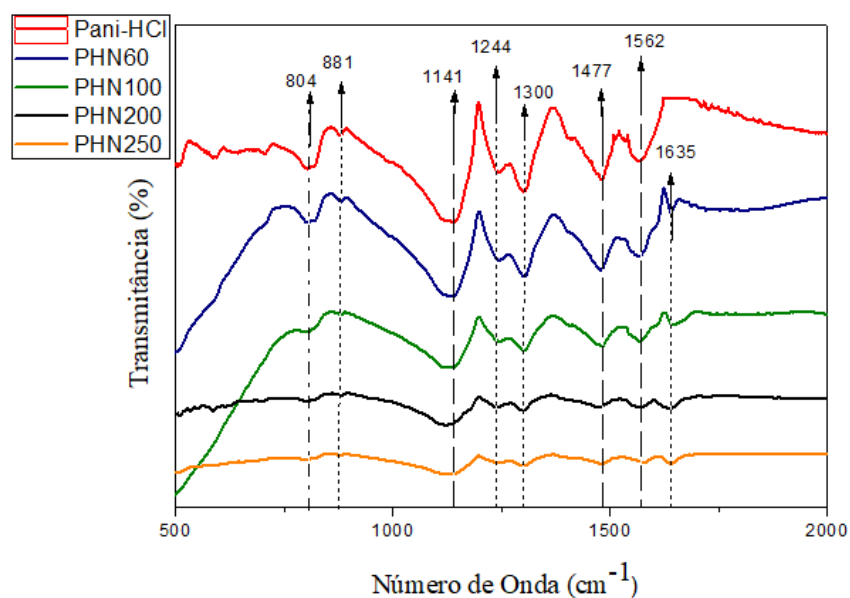
A Figura 39 e a Figura 40 apresentam os espectros de infravermelho na região característica das principais bandas de absorção da PANi e NLG para os nanocompósitos de PHN e PDN em função da concentração de nanolâminas, respectivamente.

Nos nanocompósitos PHN foi possível observar a principal banda de absorção das NLG em 1635 cm^{-1} referente ao estiramento C=C dos anéis aromáticos. A presença da PANi-HCl em sua forma dopada nos nanocompósitos foi indicada por meio dos picos de absorção nas regiões de 1562 cm^{-1} referente ao estiramento C=C dos anéis quinóides, 1477 cm^{-1} devido ao

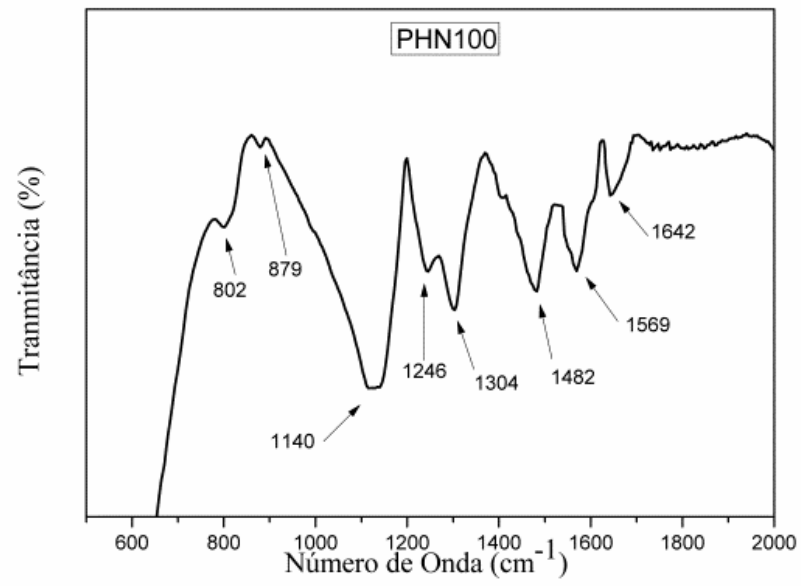
estiramento C=C dos anéis benzenóides, bem como, ao pico de absorção em 1244 cm^{-1} referente ao estiramento C-N⁺ da estrutura polarônica. O deslocamento dos picos de absorção para maiores números de onda em 1635 cm^{-1} para a NLG, bem como em 1562 cm^{-1} e 1477 cm^{-1} referentes à PAni-HCl evidenciaram a existência de interações do tipo π entre os anéis aromáticos das NLG com os anéis benzenóides e em especial com os anéis quinóides da PAni-HCl.^{89, 113} Essas interações também podem ser observadas no deslocamento da banda em 1141 cm^{-1} (vibração -N⁺=) da PAni-HCl para menores números de onda nos nanocompósitos, que relaciona-se com o aumento do grau efetivo da deslocalização eletrônica que ocorre devido as interações do tipo π da PAni com as NLG.⁸⁹

A Tabela 10 apresenta o número de onda para os principais picos de absorção referentes às NLG e a PAni-HCl nos nanocompósitos de PHN.

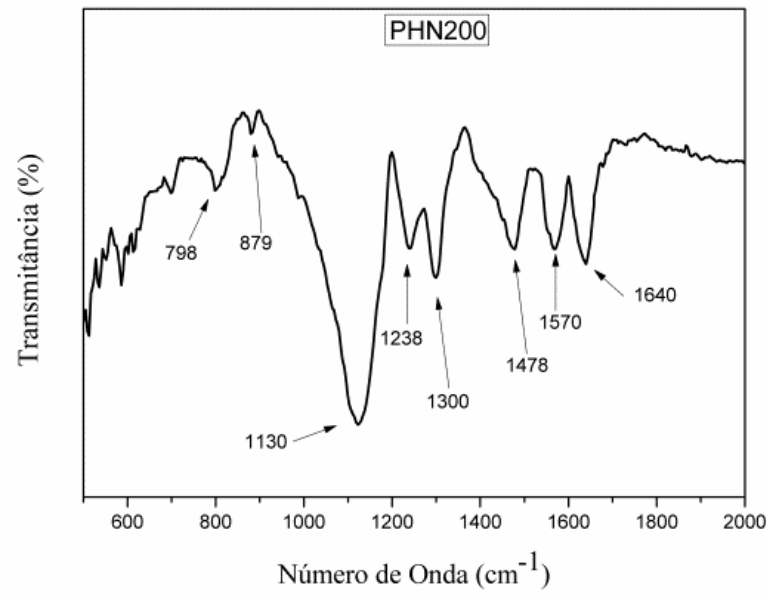
Figura 39: Espectros de FTIR para (a) PAni-HCl e nanocompósitos e ampliações para (b) PHN100, (c) PHN200 e (d) PHN250.



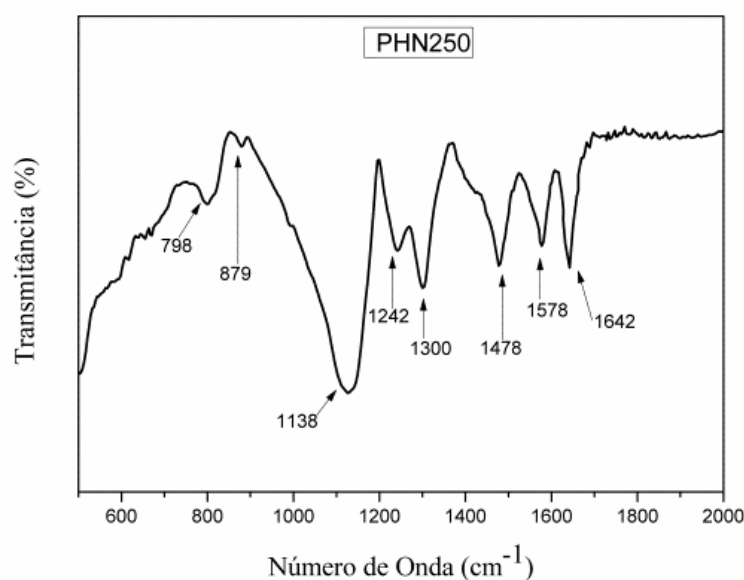
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: próprio autor.

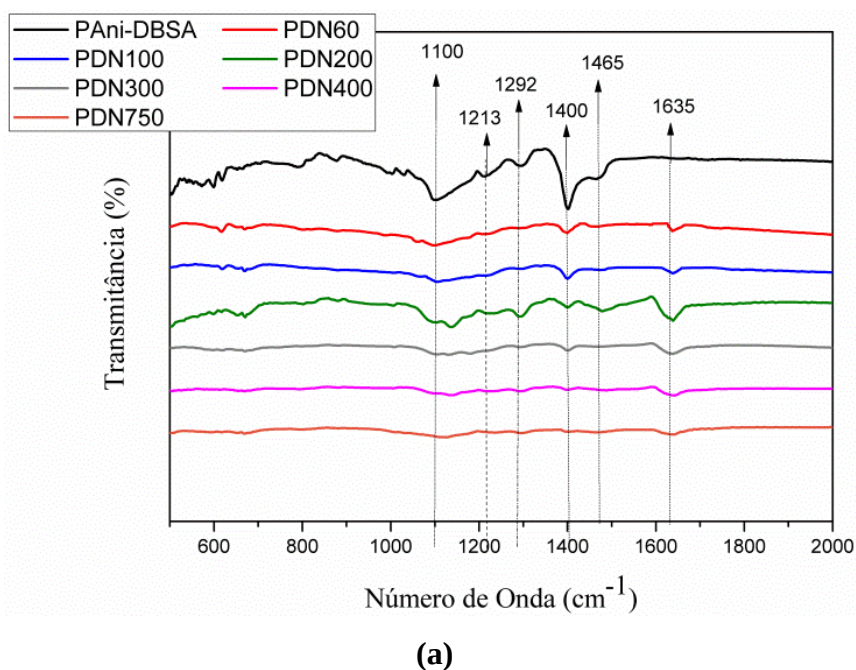
Tabela 10: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-HCl e dos nanocompósitos PHN.

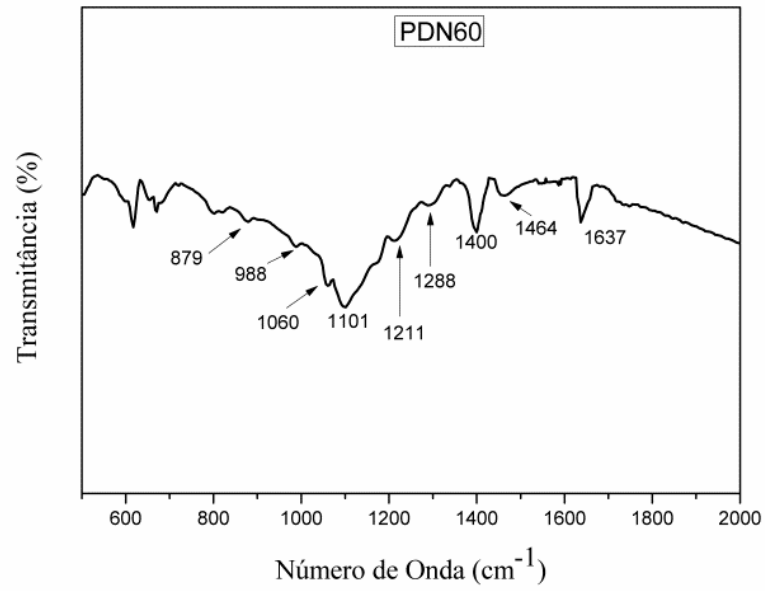
Atribuições	Absorções (cm ⁻¹)					
	NLG	PAni-HCl	PHN60	PHN100	PHN200	PHN250
Estiramento N-H ou O-H ¹⁰⁸		3439	3442	3448	3448	3448
Estiramento C=C dos anéis quinoides ^{104, 105}		1562	1566	1569	1570	1578
Estiramento C=C dos anéis benzenóides ^{104, 105}		1477	1479	1482	1478	1478
Estiramento C-N de amina aromática ^{101, 105, 106}		1300	1304	1304	1300	1300
Estiramento C-N ⁺ da estrutura polarônica ^{104, 107}		1244	1246	1246	1238	1242
Vibração -NH ⁺ = ^{104, 107}		1141	1138	1140	1130	1130
Deformação dos anéis benzênicos ¹⁰⁴		881	879	879	879	879
Deformação C-H fora do plano dos anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos ¹⁰⁴		804	802	802	798	798
Estiramento C=C dos anéis do grafeno ¹²	1635		1639	1642	1640	1642

Fonte: próprio autor.

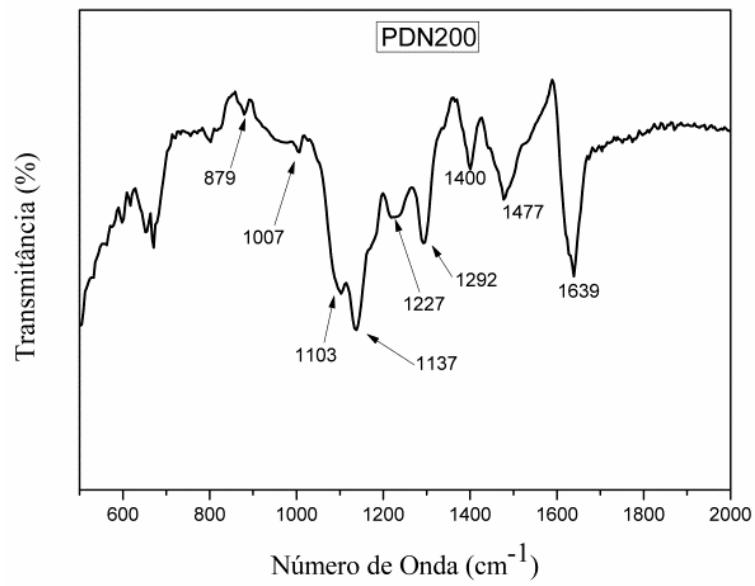
Para os nanocompósitos PDN, a polimerização da PANi em presença das NLG pôde ser confirmada por meio dos pico de absorção característicos da PANi no estado dopado, na região de 1465 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} , 1213 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} e das NLG na região de 1635 cm^{-1} (Figura 40). A Tabela 11 apresenta os valores dos principais picos de absorção característicos das NLG e da PANi-DBSA observados nos espectros dos nanocompósitos. Um deslocamento para maiores números de onda para o pico de absorção do grafite em 1635 cm^{-1} indicaram uma possível interação entre as ligações π -conjugadas da estrutura das NLG e a PANi-DBSA, fato corroborado pelo deslocamento para maiores números de onda das bandas de absorção referentes ao estiramento C=C dos anéis quinóides da PANi em 1465 cm^{-1} . O deslocamento do pico de absorção em 1030 cm^{-1} referente ao estiramento S=O do DBSA para maiores números de onda, confirma a hipótese da atuação das NLG como pontes de ancoragem para a parte hidrofóbica do DBSA, fato confirmado pelo deslocamento dos picos de absorção 1213 cm^{-1} e 1292 cm^{-1} característicos da ligação N-H da PANi, explicitando uma possível interação eletrostática da parte hidrofílica do DBSA ao grupo NH da cadeia da PANi, conforme ilustra o esquema na Figura 41.

Figura 40: Espectros de FTIR (a) PANi-DBSA e nanocompósitos e ampliações para (b) PDN60, (c) PDN200, (d) PDN400 e (e) PHN750.

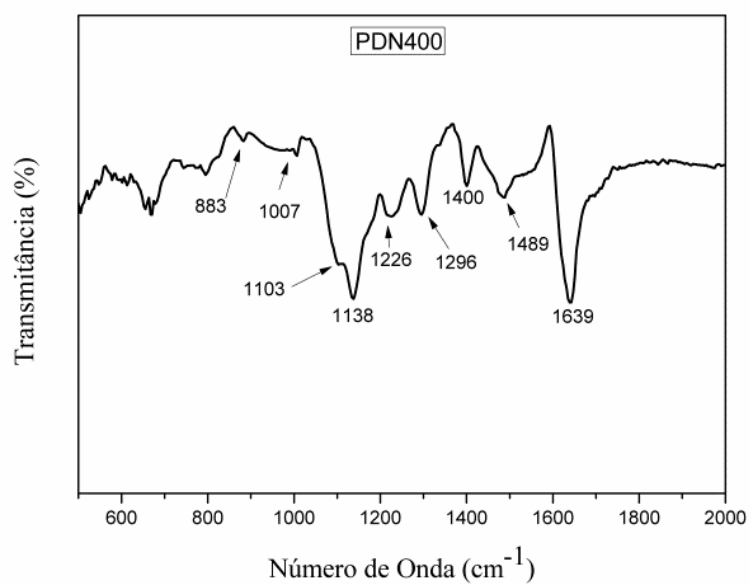




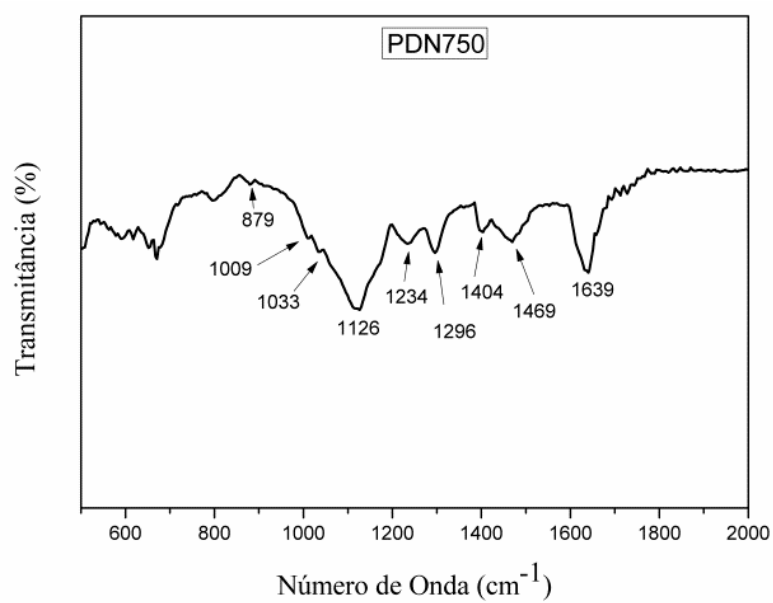
(b)



(c)



(d)



(e)

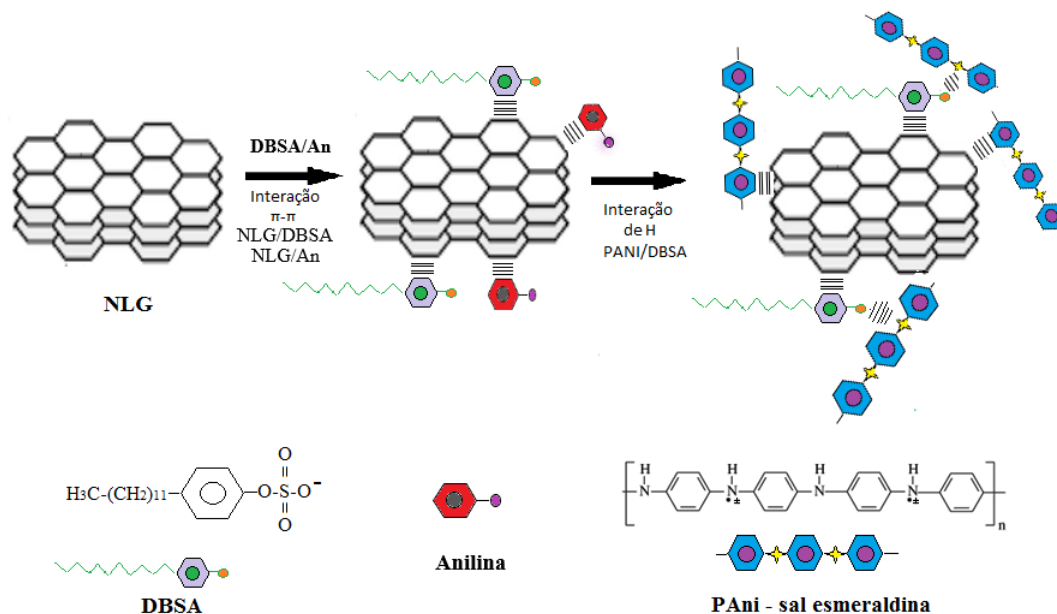
Fonte: próprio autor.

Tabela 11: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-DBSA e dos nanocompósitos PDN.

Atribuições	Absorções (cm ⁻¹)							
	NLG	PAni-DBSA	PDN60	PDN100	PDN200	PDN300	PDN400	PDN750
Estiramento C=C dos anéis quinóides ^{109, 110, 111}		1465	1464	1476	1477	1473	1489	1469
Estiramento C=C dos anéis benzenóides ^{109, 110, 111}		1400	1400	1400	1400	1400	1400	1404
Estiramento C-N de amina secundária ^{109, 110, 111}		1292	1288	1292	1292	1296	1296	1296
Estiramento C-N ⁺ ^{109, 110, 111}		1213	1211	1211	1227	1180	1226	1234
Deformação C-H no plano ^{109, 110, 111}		1100	1101	1103	1137	1130	1138	1126
Estiramento S=O do DBSA ^{110, 112}		1030	1060	1068	1103	1103	1103	1033
Estiramento C-H do DBSA ^{110, 112}		1003	988	1006	1007	1010	1007	1009
Deformação C-H de aromático ^{110, 112}		877	879	879	879	879	883	879
Estiramento C=C dos anéis do grafeno ¹²	635		1637	1639	1639	1639	1639	1639

Fonte: próprio autor.

Figura 41: Representação esquemática das interações eletrostáticas entre as NLG e a PAni-DBSA nos nanocompósitos PDN.



Fonte: próprio autor.

3.4.DIFRAÇÃO DE RAIOS X

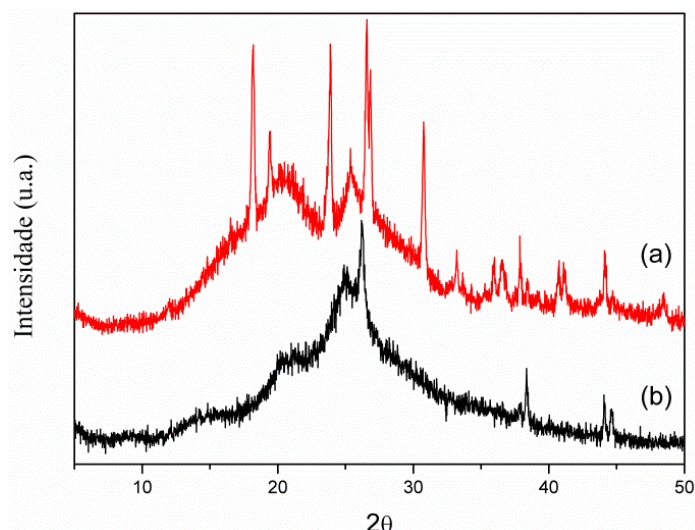
Em geral, a PAni é um sistema semicristalino heterogêneo com uma região cristalina ordenada dispersa em uma região amorfa desordenada. Dessa maneira, a Figura 42 apresenta os padrões de difração de raios X para as amostras de PAni-HCl e PAni-DBSA.

A PAni-HCl apresentou picos cristalinos em 2θ igual a 15° , $20,3^\circ$, $25,2^\circ$ e $26,2^\circ$ correspondentes aos planos (011), (020), (200) e (121) respectivamente.^{89, 105}

Por sua vez, a PAni-DBSA exibiu padrões de difração em 2θ igual a $18,40^\circ$, $19,30^\circ$, $24,02^\circ$; $25,4^\circ$; $26,7^\circ$; $26,9^\circ$; $27,02^\circ$; $30,86^\circ$; $30,92^\circ$; $33,32^\circ$; $37,82^\circ$ e $38,26^\circ$. Em especial, os picos presentes em $19,3^\circ$ e $25,4^\circ$ referentes aos planos (001) e (110)¹¹⁰ representam a periodicidade paralela e perpendicular, respectivamente, em relação ao eixo da cadeia, confirmando a formação da PAni em sua configuração sal de esmeraldina.^{89, 114}

As NLG apresentaram padrões de difração em 2θ igual a aproximadamente $26,5^\circ$ e $54,3^\circ$ (Figura 43). O intenso pico em $26,5^\circ$ é resultante da difração dos planos (002) e correspondem ao típico d -espaçamento entre as lâminas de carbono na grafite, indicando uma estrutura cristalina altamente organizada. Já o pico em $54,3^\circ$ é referente a difração dos planos (004).^{101, 102, 115}

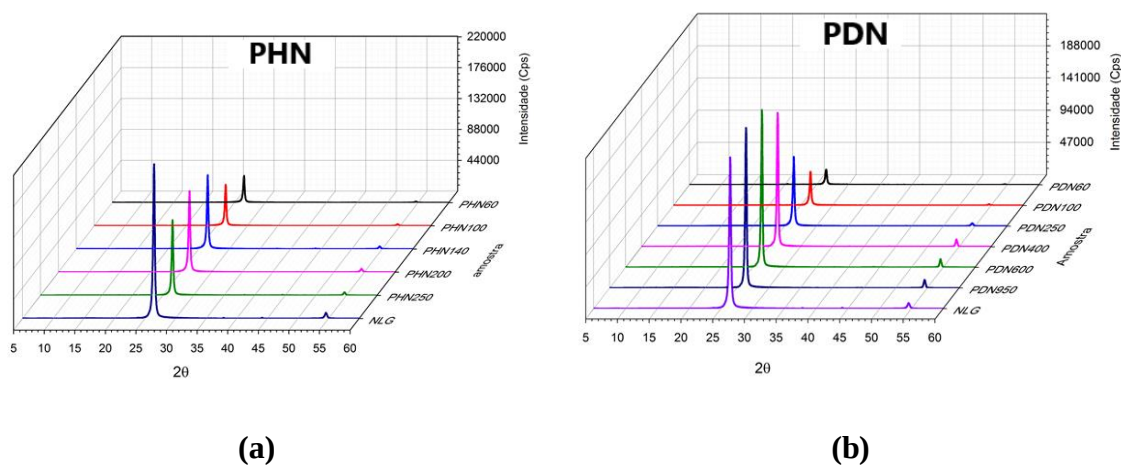
Figura 42: Difratoograma de raios X para (a) PAni-DBSA e (b) PAni-HCl.



Fonte: próprio autor.

Nos nanocompósitos contendo NLG os picos de difração da PAni são pouco visíveis devido a alta intensidade e/ou sobreposição com os picos das nanolâminas como ilustra a Figura 43. Em todos os difratogramas foi observado os padrões de difração característicos das NLG indicando sua presença nos nanocompósitos.

Figura 43: Difratoograma de raios X para NLG e nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN, em função da concentração de grafite.



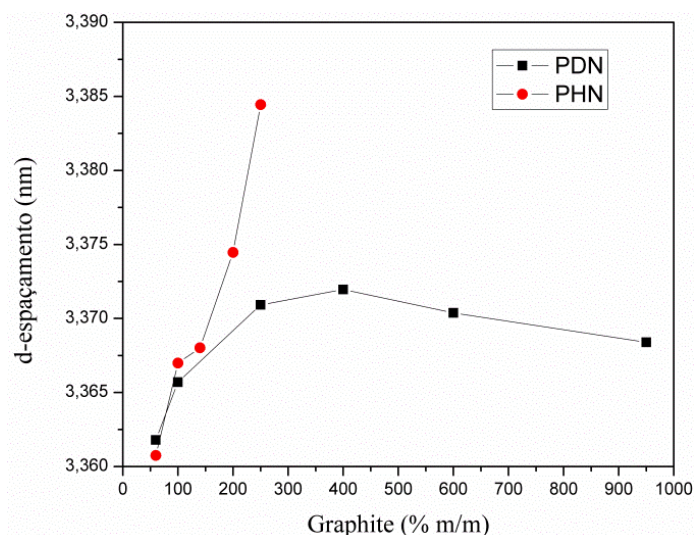
Fonte: próprio autor.

Uma redução significativa na intensidade do pico de difração em $2\theta = 26,45^\circ$ para baixas concentrações de NLG nos nanocompósitos de PDN e PHN confirmam um processo

de recobrimento das NLG pela PANi, como observado pelas imagens de MEV para ambas as amostras.

Um processo de intercalação pode ser constatado pelo deslocamento dos picos de difração das amostras de PDN e PHN para menores ângulos de difração. Tal processo de intercalação resultou em uma expansão da distância interplanar (002) como observado na Figura 44. A expansão demonstra claramente a influência da PANi para ambos os casos na alteração da estrutura cristalina do grafite. Observa-se que o processo de intercalação é maior para os nanocompósitos de PHN, o que é representado por um maior espaçamento interplanar para altas concentrações de NLG quando comparadas as amostras de PDN. Tal fato pode ser explicado devido ao menor volume das cadeias de PANi relativo ao menor tamanho do contra-íon empregado na síntese permitindo uma maior intercalação.^{114,116} No entanto, para nanocompósitos de PDN em concentrações de NLG acima de 400% m/m observou-se uma saturação no processo de intercalação, resultado este, semelhante ao encontrado por Saini et al. (2009).¹⁰¹ Observou-se também um aumento significativo na intensidade dos picos de difração pertencentes ao plano (002) demonstrando uma maior cristalinidade das NLG, indicando dessa maneira, uma maior interação da PANi-DBSA com as mesmas. Esse aumento na cristalinidade está relacionado a um processo de transferência de cargas que ocorre entre a PANi e os cristais de NLG, que proporcionam uma maior relaxação das posições atômicas dos planos do grafeno e consequentemente uma maior organização estrutural.¹¹⁷

Figura 44: Espaçamento interplanar da grafite (002) cristal plano conforme determinado pela equação de Bragg⁹³.



Fonte: próprio autor.

3.5. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

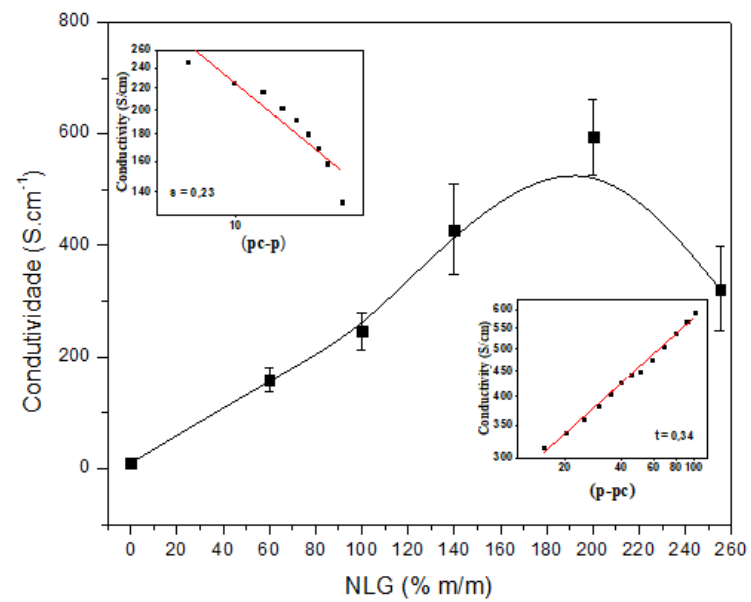
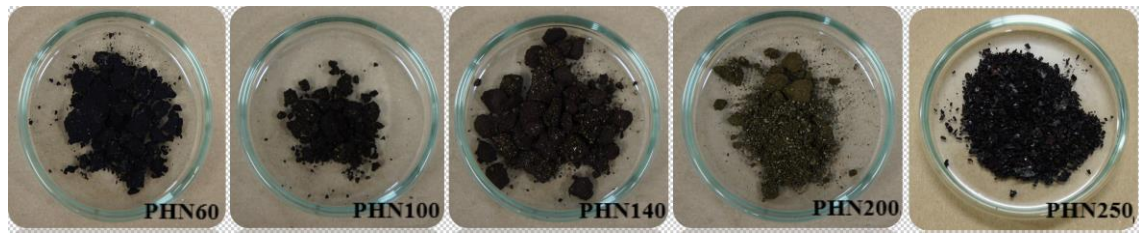
As NLG apresentaram condutividade de $(76,0 \pm 5,0) \cdot 10^1 \text{ S.cm}^{-1}$, enquanto a PANi-HCl e a PANi-DBSA apresentaram condutividade elétrica de $(12,0 \pm 0,8)$ e $(1,7 \pm 0,1) \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente. A Tabela 12 apresenta os valores de condutividade elétrica encontrados para os nanocompósitos PHN e PDN e a Figura 45 apresenta o comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de NLG nos nanocompósitos PHN (Figura 45.a) e PDN (Figura 45.b) assim como as imagens dos nanocompósitos obtidos.

Tabela 12: Condutividade elétrica dos nanocompósitos de PHN e PDN em função da concentração de NLG.

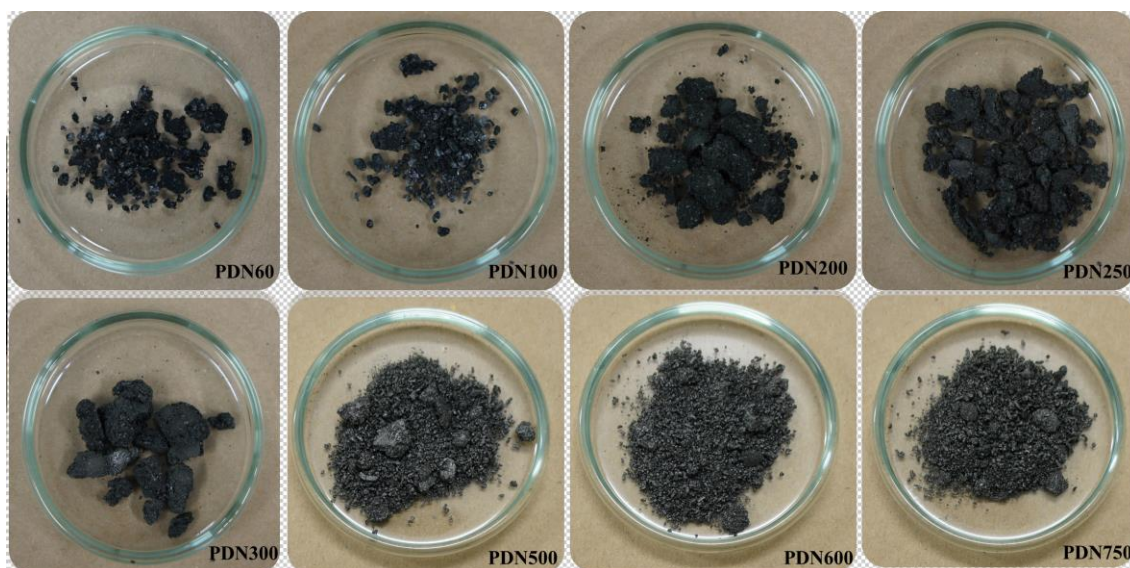
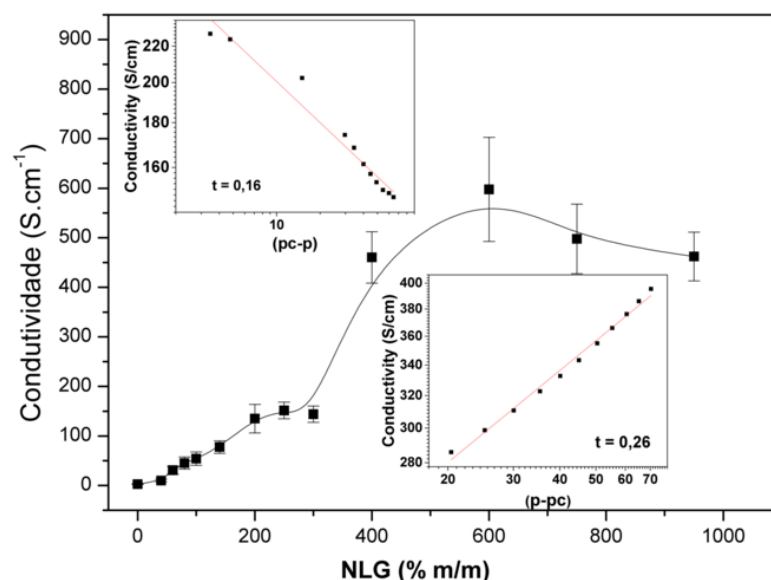
Nanocompósitos	% de NLG (m/m)	Dopante	Condutividade/ Desvio padrão (S.cm^{-1})
PHN60	60	HCl	158 ± 21
PHN100	100	HCl	275 ± 33
PHN140	140	HCl	465 ± 81
PHN200	200	HCl	627 ± 68
PHN250	250	HCl	373 ± 70
PDN40	40	DBSA	7 ± 1
PDN60	60	DBSA	40 ± 8
PDN80	80	DBSA	52 ± 15
PDN100	100	DBSA	60 ± 12
PDN140	140	DBSA	87 ± 9
PDN200	200	DBSA	122 ± 9
PDN250	250	DBSA	125 ± 9
PDN300	300	DBSA	138 ± 10
PDN400	400	DBSA	330 ± 46
PDN500	500	DBSA	382 ± 45
PDN600	600	DBSA	582 ± 48
PDN750	750	DBSA	574 ± 55
PDN950	950	DBSA	546 ± 45

Fonte: próprio autor.

Figura 45: Comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de NLG nos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.



(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

Nos nanocompósitos contendo NLG a menor condutividade obtida na dopagem com DBSA em relação à dopagem com HCl está associada ao tamanho da molécula de cada dopante. A cristalinidade é um fator favorável para a mobilidade intramolecular de espécies carregadas ao longo da cadeia e por alguma extensão intermolecular para uma cadeia mais próxima. Assim, em diferentes sistemas de dopagem espera-se que o aumento na cristalinidade aumente a condutividade elétrica dos materiais. Dessa maneira, com a diminuição da separação intercadeias, a probabilidade de salto intercadeias aumentará e, concomitantemente, espera-se que a condutividade aumente.⁹⁶ Sendo assim, a menor condutividade da PANi dopada com DBSA está associada ao maior tamanho do contra-íon da

molécula do dopante (DBSA), conduzindo assim, a uma cristalinidade inferior e uma maior separação intercadeias.

De acordo com a teoria da percolação a condutividade dos compósitos próxima ao limiar de percolação é proporcional à lei de potência: ¹¹⁷

$$\sigma \propto (p-p_c)^t \quad p > p_c \quad \text{Equação (5)}$$

$$\sigma \propto (p_c-p)^{-s} \quad p < p_c \quad \text{Equação (6)}$$

no qual p_c é o limiar de percolação, p a fração NLG e “s” e “t” os expoentes críticos.

Comparativamente, os nanocompósitos de PHN e PDN apresentaram comportamentos distintos entre os perfis de condutividade, ambos destoantes de sistemas desordenados binários.

As amostras de PHN exibiram um comportamento de aumento quase linear da condutividade com a inserção das NLG. Um limiar de percolação para as NLG na PAni-HCl foi estimado em torno de 100% m/m de NLG (Figura 45).

As amostras de PDN exibiram um perfil de múltiplas percolações no qual basicamente dois patamares são observados, indicando a existência de dois limiares de percolação distintos, um em 140% e outro em 325% m/m de NLG, determinados pela derivada da curva condutividade x NLG (%m/m). Processos de múltiplas-percolações são encontrados na literatura e estão ligados a variações locais de concentração e/ou formato e orientação da fase de preenchimento, efeitos de sinergia e interações eletrostáticas. ^{118, 119} O primeiro limiar de percolação centrado em 140% m/m se relaciona a variações locais da concentração de NLG nas amostras. Tal fato demonstra que embora o recobrimento das NLG por meio da PAni-DBSA seja superior, comparativamente as amostras de PHN, certa irregularidade na distribuição das NLG ocorre na matriz como observado nas imagens de MEV. Por sua vez, o segundo limiar de percolação centrado em 325% m/m sugere a percolação das NLG na matriz PAni.

O alto limiar de percolação encontrado para as amostras de PDN, comparativamente as amostras de PHN, demonstram claramente o recobrimento superior das NLG a partir da PAni-DBSA, como já constatado nas imagens de MEV. Os *insets* na Figura 45.a e na Figura 45.b mostram o *fitting* obtido para as regiões (pc-p) e (p-pc) e os respectivos expoentes críticos obtidos para cada região. Uma clara dispersão dos pontos apresentados no gráfico, tanto para as amostras de PHN quanto PDN, para região abaixo do limiar de percolação, distanciando-se

da lei de potencia (Equação 5), foi constatada. Múltiplas interações π - π entre os anéis quinóides das cadeias da PANi e a estrutura do carbono tem sido reportada como fator principal para o aumento da condutividade elétrica em nanocompósitos com base nas formas alotrópicas do carbono como a grafite, nanotubos de carbono, grafeno entre outros.^{120, 121}

O aumento da condutividade para ambos os nanocompósitos, abaixo do limiar de percolação, se deve a alta mobilidade dos portadores de carga nas NLG. As NLG atuam como pontes, ou seja, por meio das interações π - π entre os anéis quinóides e/ou benzênicos da PANi e a estrutura das NLG, sendo que essas, facilitam o transporte dos portadores de carga via processos de hopping entre as cadeias de PANi,¹²² promovendo deste modo, um aumento inicial de condutividade de aproximadamente 8 vezes o valor da condutividade da PANi para os nanocompósitos de PHN60 e 20 vezes para os nanocompósitos PDN60. Tais interações aliadas à própria irregularidade do recobrimento da PANi, em ambos os nanocompósitos, geram diretamente a distorção dos expoentes críticos e o distanciamento da Equação 5 dos pontos plotados. Tal fato é corroborado com a similaridade do perfil de aumento da condutividade elétrica com o perfil do padrão de aumento da distância interplanar em ambos os nanocompósitos (Figura 44). Este sugere um possível aumento na densidade de interações entre a matriz PANi e a estrutura das NLG advinda do aumento da área de contato da PANi com as NLG por meio de um processo de intercalação. Dessa maneira, reduções dos valores da condutividade acima de 600% de NLG para as amostras de PDN, entre outros fatores mencionados a frente, estão relacionados à própria saturação dos processos de intercalação bem como reduções nos valores da cristalinidade das NLG como constatado nas medidas de difração de raios X.

Acima do limiar de percolação, com o início de um processo de inversão de fase, há a predominância de processos de condução elétrica entre NLG-NLG e os nanocompósitos atingem valores de condutividade próximos à condutividade elétrica das NLG. Tal fator ocasiona em um perfil “melhor comportado” para os pontos plotados, como mostrado nos *insets* relativos a região (p-pc) apresentados para ambas as amostras. No entanto, o expoente crítico para tal região para as amostras de PHN e PDN se distanciam dos esperados por meio da teoria da percolação clássica, o que reside no próprio recobrimento irregular da PANi em ambos os nanocompósitos bem como na presença das interações entre a PANi e NLG ainda presentes.

Variações locais da distribuição das fases ocorrem tanto nas amostras de PHN quanto PDN à medida que a quantidade das NLG aumenta, principalmente acima do limiar de percolação das NLG. Esse fato se relaciona ao recobrimento e distribuição cada vez mais

irregulares da PANi nas amostras advindo da inversão de fases e predominância das NLG como matriz. Tal fato é evidenciado principalmente pelo comportamento irregular da distribuição dos desvios estatísticos que demonstram um crescimento com a inserção de NLG principalmente acima do limiar de percolação, fato anômalo para sistemas percolativos baseados em fases condutoras,^{123,124} sugerindo que os valores encontrados para condutividade acima dos encontrados para NLG estão ligados não apenas a interações específicas da PANi com as NLG, mas também, a processos de condução distintos que variam de acordo com a distribuição e associação das nanolâminas, recobertas ou não com PANi, promovendo variações locais na condutividade das amostras.

O máximo valor médio encontrado para a condutividade elétrica dos nanocompósitos foi de $627 \pm 68 \text{ S.cm}^{-1}$ para as amostras de PHN200 e $582 \pm 48 \text{ S.cm}^{-1}$ para as amostras PDN600, ambas abaixo da condutividade máxima encontrada para as NLG. Tal fato se deve, entre outros fatores mencionados, ao fato de que a altas concentrações de NLG acredita-se ocorrer uma redução do tamanho das cadeias da PANi, evento atribuído a ação catalizadora das NLG, o que é confirmado pela alteração da coloração do pó, obtido pós-síntese, que adquire uma coloração de tonalidade marrom a altas concentrações de NLG em ambos os casos, como observado nas Figura 45.a e b.

3.6. ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 46 ilustra os termogramas TG/DTG para as amostras de Pani-HCl e PANi-DBSA.

A PANi-HCl apresentou 3 estágios de perda de massa. O primeiro estágio, localizado em torno de 30-135°C, refere-se a evaporação do dopante livre (HCl) e moléculas de água não ligadas. O segundo, em torno de 139-282°C é referente à perda de água ligada (atuando como dopante secundário), a perda do dopante primário na forma de gás HCl, bem como a perda de oligômeros de menor massa molar ao longo da superfície das amostras e o terceiro estágio de perda de massa, localizado entre 420-650°C, envolve a degradação de fragmentos de menor massa molar, cadeias reticuladas e por fim, cadeias de PANi-HCl com maior massa molar.

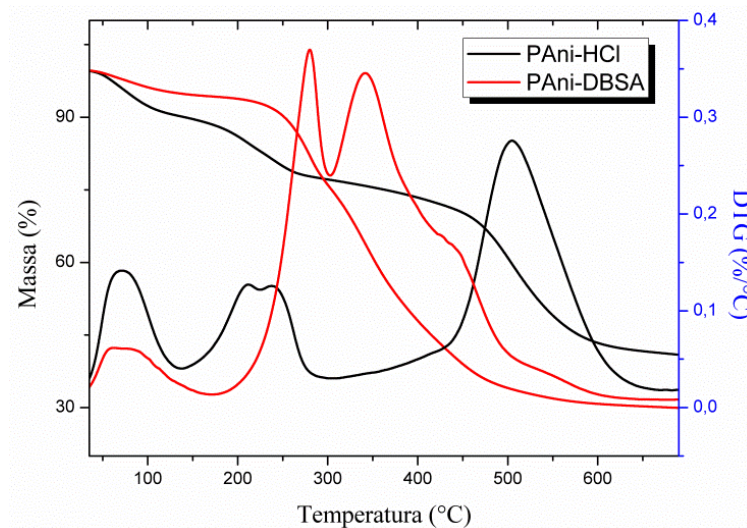
96,100, 102

Por sua vez, a PANi-DBSA apresentou, de mesma maneira, três estágios principais de perda de massa. O primeiro situado entre 40-160°C, atribuído a perda de água adsorvida e dopante não ligado. O segundo, observado entre 182-303°C, atribuído a perda de grupos funcionais $-\text{SO}_3\text{H}$ referentes ao dopante e água quimiodisorvida e o terceiro estágio de perda

de massa, situado entre 303-500°C, atribuído a completa degradação do dopante e da cadeia polimérica de PANi. Acima de 500°C pequenas perdas de massa foram observadas e associadas a resíduos de carbono como minerais e impurezas metálicas e fragmentos carbonatados de polímeros.^{98, 99}

Comparando os estágios de perda de massa da PANi-HCl com a PANi-DBSA, pode se constatar que o maior volume do contra-íon presente nas amostras de PANi-DBSA resultaram em uma evaporação do dopante a mais alta temperatura em detrimento das amostras de PANi-HCl. Tal fato, é atribuído ao grande tamanho molecular e ao longo grupo alquil que tendem se emaranhar com as cadeias de PANi e assim impedir que o DBSA seja volátil a altas temperaturas.¹²⁵ No entanto, a degradação da cadeia principal da PANi-HCl ocorreu em uma temperatura superior a da PANi-DBSA, ao contrário do senso comum esperado.⁹⁹ Tal comportamento foi também observado por outros autores^{126, 127, 128} e pode estar ligado a dois processos principais: o primeiro a maior presença de irregulares na cadeia da PANi-DBSA devido ao grande volume do contra-íon e ao processo de síntese, e o segundo, devido a um processo de reticulação que ocorre acima de 150°C para a PANi-HCl.¹²⁹

Figura 46: Termograma TG/DTG da PANi-HCl e PANi-DBSA.

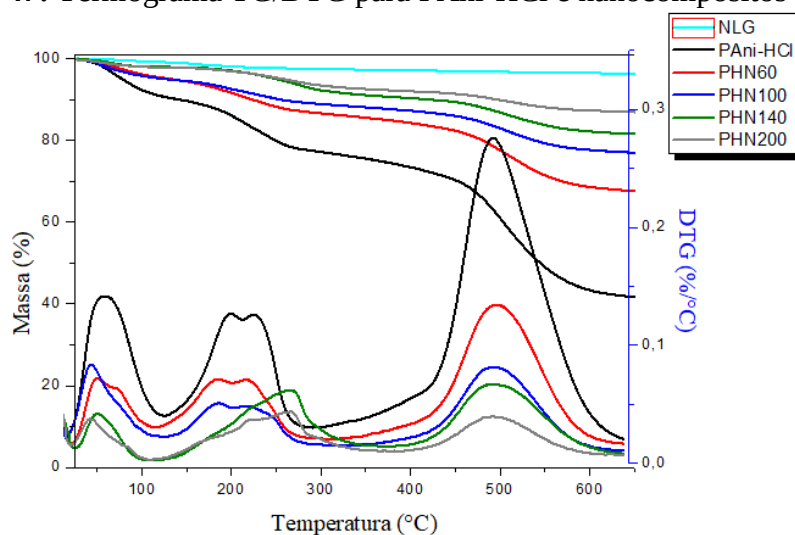


Fonte: próprio autor.

Os termogramas das NLG e nanocompósitos de PHN em função da concentração de NLG são apresentados na Figura 47. Pôde-se notar que as NLG praticamente não sofreram alterações de massa ao longo da faixa de temperatura estudada (perda menor que 0,5%), de maneira que, sua DTG ilustra apenas a razão sinal ruído do aparelho, e por isso não são ilustradas nos termogramas.

As perdas de massa características da PAni-HCl são comumente observadas nos nanocompósitos PHN. No entanto, observou-se um deslocamento substancial das bandas de degradação entre 139-282°C para maiores temperaturas de degradação para as amostras PHN140 e PHN200. Tal comportamento está relacionado ao processo de intercalação como constatado pelas medidas de difração de raios X (Figura 43.a). A intercalação da PAni-HCl nas NLG dificulta o processo de difusão do dopante (primário e secundário) durante sua evaporação retardando a sua perda. Dessa maneira, processos de cloração do anel aromático podem contribuir para os processos de deslocamento do pico de evaporação do dopante para altas temperaturas.¹²⁶

Figura 47: Termograma TG/DTG para PAni-HCl e nanocompósitos de PHN.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 13 apresenta uma estimativa da quantidade de PAni nos nanocompósitos PHN de acordo com a porcentagem de resíduo encontrado nas análises termogravimétricas.

Tabela 13: Estimativa para a porcentagem de PAni nos nanocompósitos PHN.

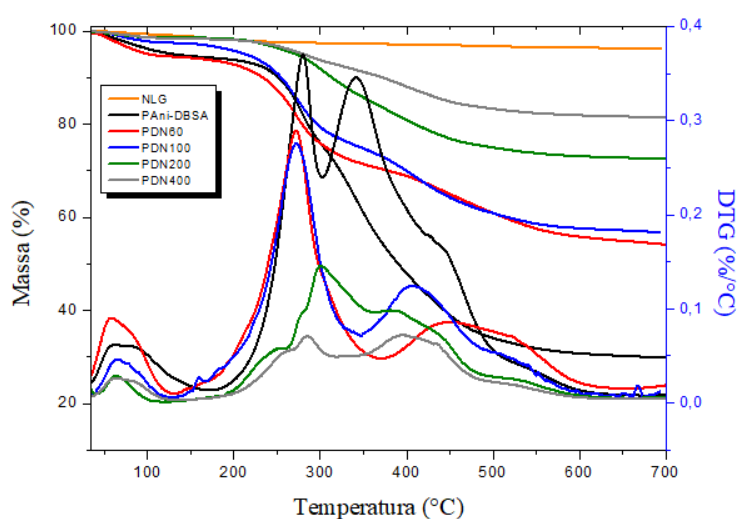
Amostra	Resíduo (%)	PAni (% total de degradação)	% de PAni no Nanocompósito
PAni-HCl	42	58	-
PHN60	68	32	55
PHN100	77	23	39
PHN140	82	18	31
PHN200	87	13	22

Fonte: próprio autor.

A Figura 48 ilustra os termogramas obtidos para os nanocompósitos de PDN em detrimento da concentração de NLG. Pode-se observar nas amostras os padrões típicos de degradação da PAni-DBSA, indicando a presença do polímero nas amostras. Assim como nos nanocompósitos de PHN, verificou-se que os processos de degradação referentes ao dopante também sofreram um deslocamento para maiores temperaturas, resultado do processo de intercalação da PAni. Nesses, o maior tamanho do contra-íon, associado ao processo de intercalação, retardam a difusão do dopante resultando no alargamento dos picos como também o retardamento do processo de degradação da cadeia principal deslocando sua banda no mínimo 50°C em relação à PAni-DBSA.

Por conta do processo de intercalação, bem como, a própria distribuição das NLG nas amostras, conferem as mesmas a ação de barreira física a migração do dopante para regiões externas. Como consequência, moléculas do dopante mais próximas a superfície, em um processo de evaporação, irão se difundir mais facilmente e serão liberadas para o ambiente externo mais rapidamente que as localizadas em regiões mais internas da mesma, originando não apenas o deslocamento e alargamento das bandas de degradação do dopante, como já discutido, mas também a presença de ombros caracterizados pela liberação em diferentes estágios do dopante.

Figura 48: Termograma TG/DTG para PAni-DBSA e nanocompósitos de PDN.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 14 apresenta uma estimativa da quantidade de PAni nos nanocompósitos PDN de acordo com a porcentagem de resíduo encontrado nas análises termogravimétricas.

Tabela 14: Estimativa para a porcentagem de PAni nos nanocompósitos PDN.

Amostra	Resíduo (%)	PAni (% total de degradação)	% de PAni no Nanocompósito
PAni-DBSA	30	70	-
PDN60	54	46	66
PDN100	57	43	61
PDN200	72	28	40
PDN400	81	19	27

Fonte: próprio autor.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da Estabilidade da Condutividade elétrica em função do envelhecimento térmico dos nanocompósitos PHN e PDN

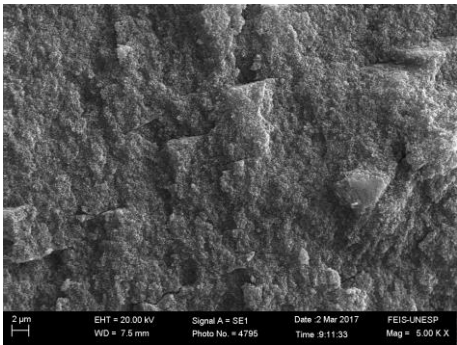
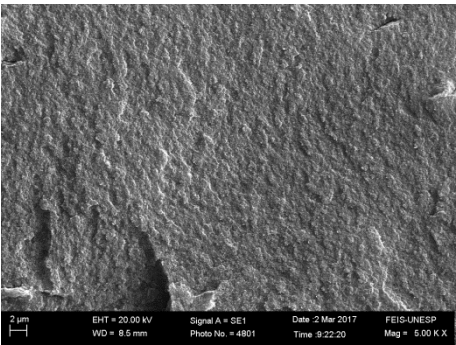
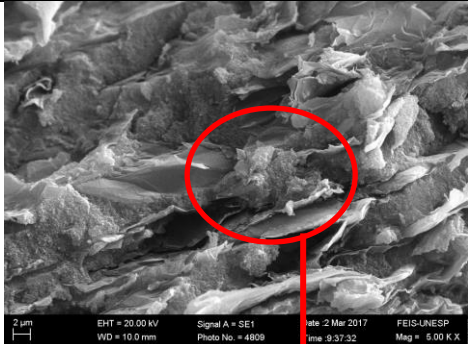
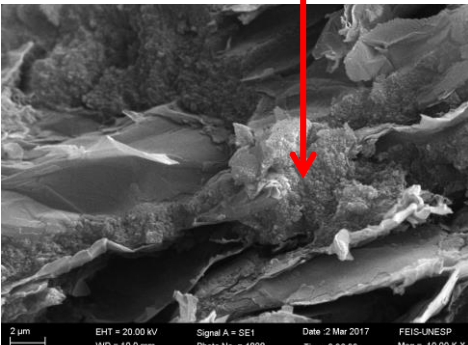
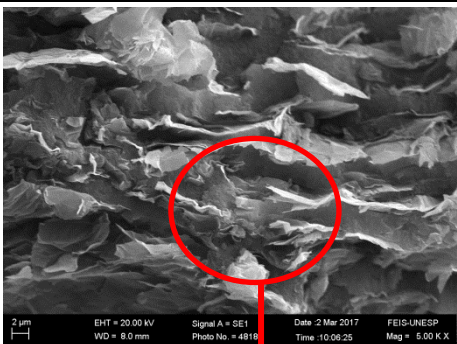
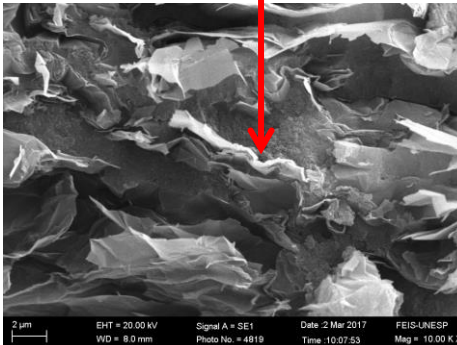
4.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA

A Figura 49 apresenta as micrografias das pastilhas criofraturadas em nitrogênio líquido das amostras de PAni-HCl e do nanocompósito PHN60.

A pastilha de PAni-HCl apresentou na região de fratura uma estrutura morfológica rugosa e irregular. O envelhecimento térmico das pastilhas promoveu diminuição na rugosidade não alterando a estrutura morfológica inicialmente observada para a PAni-HCl.

Nas amostras PHN60 foi possível observar a presença da PAni-HCl recobrindo e interposta entre as NLG. Não foi observado nos nanocompósitos PHN alterações significativas na morfologia da PAni pós processo de envelhecimento térmico o que foi atribuído ao processo de proteção térmica exercida pelas NLG.

Figura 49: Micrografias obtidas na região de fratura para amostras de PANi-HCl e PHN60 antes e após envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h.

Amostras	Anterior ao envelhecimento	Após envelhecimento térmico
Pani-HCl		
PHN60	 PAni 	 PAni 

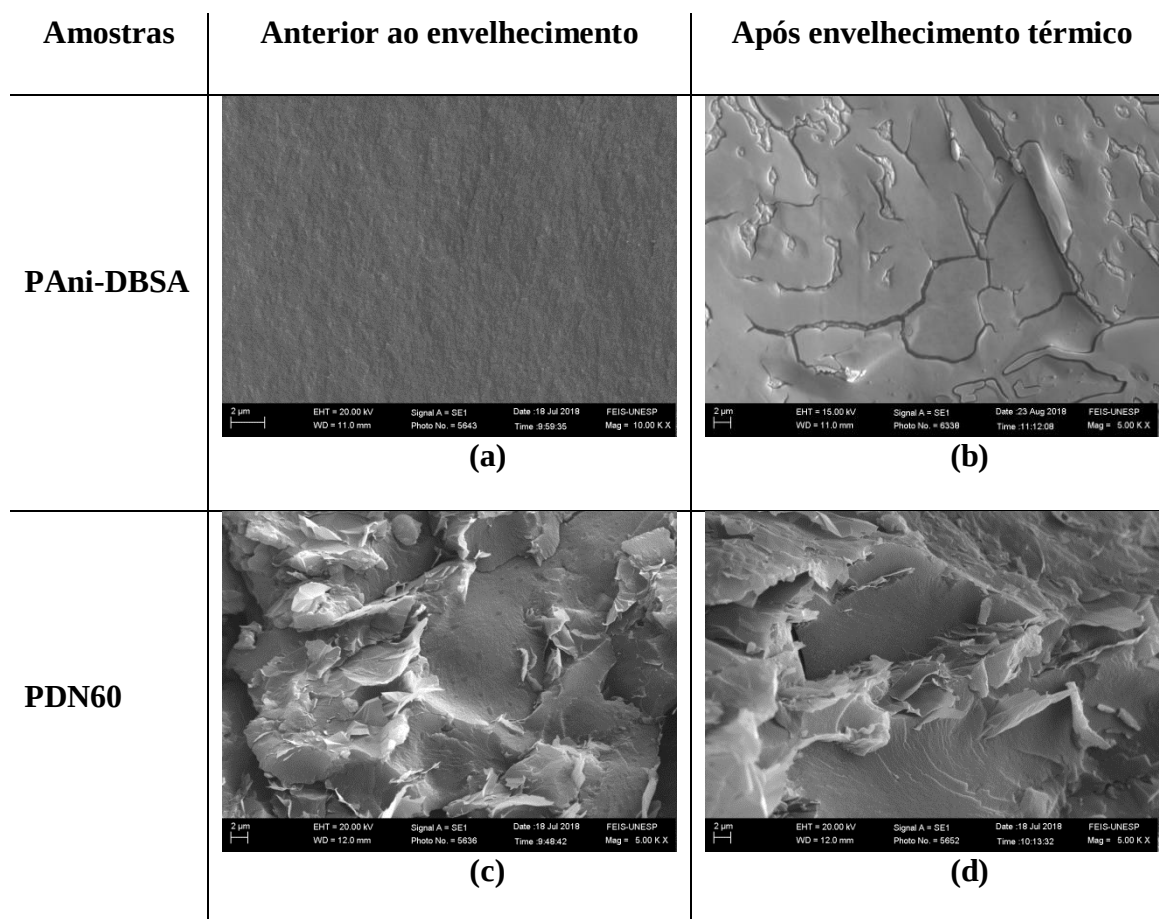
Fonte: próprio autor.

A Figura 50 refere-se às superfícies criofraturadas em nitrogênio das pastilhas das amostras de PANi-DBSA e representativamente para o nanocompósito PDN60.

A PANi-DBSA (Figura 50.a) apresentou uma estrutura morfológica com baixa rugosidade. A Figura 50.c ilustra as micrografias obtidas para o nanocompósito PDN60. É possível observar a interposição da PANi entre as NLG dispostas em uma estrutura “folhada”. Assim como no caso anterior, nenhuma alteração na estrutura morfológica da PANi-DBSA

pura ou presente nos nanocompósitos foi constatado após processo de envelhecimento térmico.

Figura 50: Micrografias obtidas na região de fratura para amostras de PAni-DBSA e PDN60 antes e após envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h.



Fonte: próprio autor.

4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 51 apresenta as curvas TG para a PAni-HCl e PAni-DBSA antes e após o envelhecimento térmico a 160°C durante 47 h.

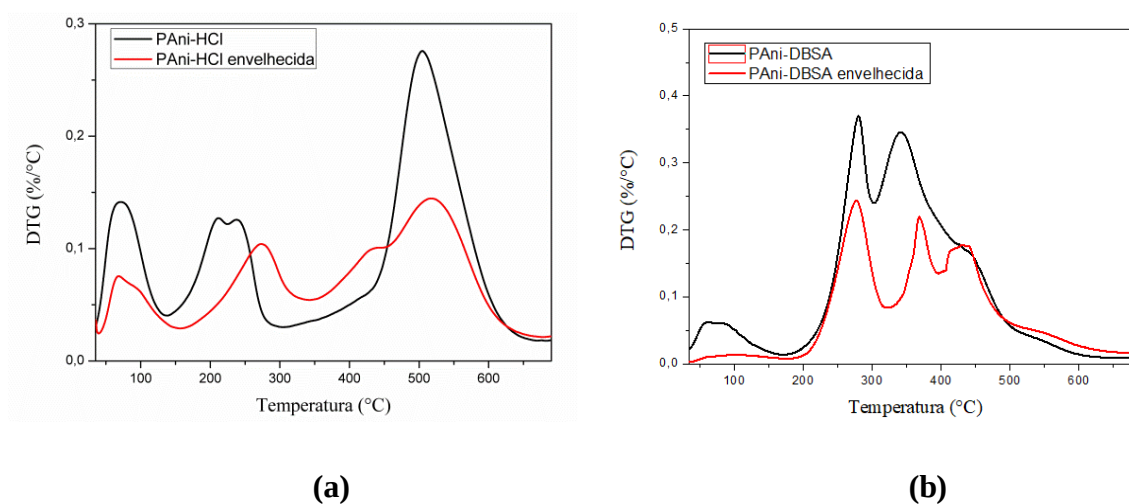
Pôde-se verificar na PAni-HCl envelhecida termicamente os principais processos de degradação características da PAni-HCl sem envelhecimento térmico (conforme descrito no item 5.6). Entretanto, a amostra de PAni-HCl envelhecida termicamente apresentou um deslocamento substancial da banda de degradação referente ao dopante primário (139-282°C) para maiores temperaturas de degradação, bem como, uma redução na porcentagem de perda de massa do dopante primário de 11,01% para 10,77% antes e após o tratamento térmico,

respectivamente. Essa diferença foi associada à perda parcial do dopante primário devido à quantidade de energia térmica fornecida à amostra ao longo do envelhecimento térmico. Por sua vez, o deslocamento da banda de degradação está associado à permanência de moléculas de dopante mais fortemente ligadas a estrutura da PANi ou àquelas que não sofreram o completo processo de difusão ao longo da amostra durante o processo de tratamento térmico. O surgimento de um ombro na faixa de degradação da cadeia principal, localizada entre 346-630°C, possivelmente está associado à degradação de cadeias de menor massa molar formadas a partir do processo de oxidação advindo do processo de envelhecimento térmico.

130, 131

A PANi-DBSA envelhecida termicamente também apresentou as principais bandas de degradação características da PANi-DBSA não envelhecida termicamente (descritas no item 5.6). Ao contrário do observado nas amostras de PANi-HCl não foi observado nenhum deslocamento das bandas de degradação relativas ao dopante para a PANi-DBSA envelhecida termicamente. Tal fato está associado a temperatura de envelhecimento ao qual as amostras foram submetidas estarem abaixo da faixa de temperatura de evaporação do dopante primário. No entanto, observou-se uma redução na porcentagem de perda de massa do dopante primário de 17,6% para 14,13% antes e após o envelhecimento térmico, respectivamente, indicando uma pequena perda de moléculas do mesmo. Dessa maneira, a perda substancial de dopante está associada a moléculas de dopante livre e a água não ligada, que podem ser observadas por meio da diminuição da intensidade e deslocamento da banda de degradação entre 40-160°C.

Figura 51: Curvas TG relativas ao envelhecimento térmico a 160°C por 47 h para (a) PANi-HCl e (b) PANi-DBSA.



Fonte: próprio autor.

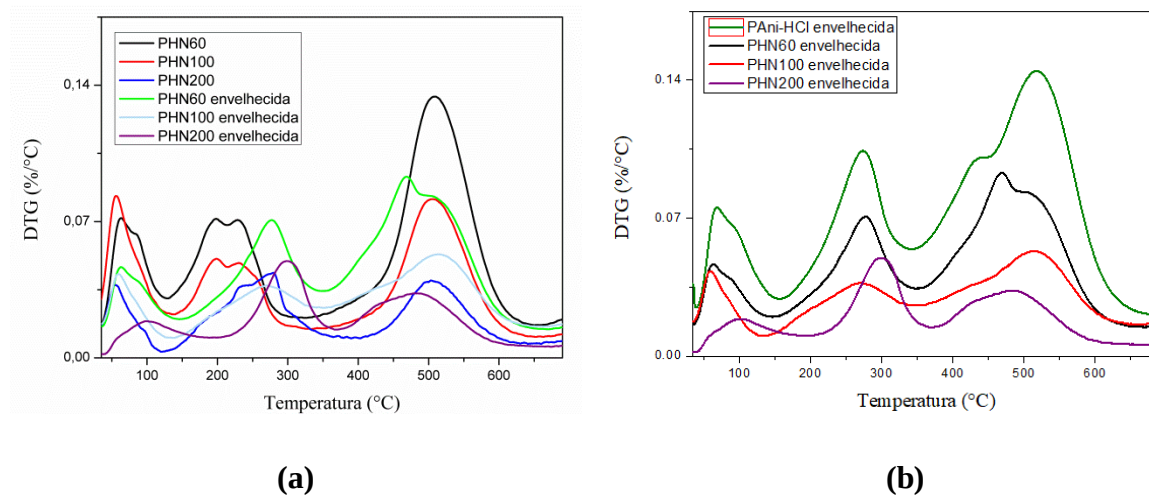
A Figura 52 e a Figura 53 apresentam os termogramas dos nanocompósitos PHN e PDN envelhecidos e não envelhecidos termicamente a temperatura de 160 °C durante 47 h, respectivamente.

Os nanocompósitos PHN envelhecidos termicamente apresentaram as principais bandas de degradação características da PANi-HCl. Assim como para a PANi-HCl, o envelhecimento térmico provocou um considerável deslocamento das bandas de degradação do dopante primário para maiores temperaturas, comparativamente as amostras que não foram envelhecidas (Figura 52.a). Como já mencionado anteriormente esse fato se relaciona a permanência de moléculas de dopante que não sofreram o completo processo de difusão ao longo da espessura da amostra durante o tratamento térmico. Entretanto, pôde-se notar que o aumento da concentração de NLG nas amostras tratadas termicamente (Figura 52.b) intensificaram tal comportamento, promovendo deslocamentos cada vez maiores da banda de degradação do dopante primário à medida que a concentração de NLG foi aumentada. Tal fato é atribuído ao processo de intercalação e propriedade de barreira apresentado pelas NLG originado por sua estrutura folhada, como apresentado pelas imagens de MEV (Figura 49).

Os nanocompósitos PDN envelhecidos termicamente apresentaram as principais bandas de degradação características da PANi-DBSA. Assim como nos nanocompósitos dopados com HCl, o deslocamento das bandas de degradação do dopante primário para maiores temperaturas, comparativamente as amostras que não foram envelhecidas (Figura 53.a) está relacionado a permanência de moléculas de dopante mais fortemente ligadas a estrutura da PANi ou a dificuldade de difusão do dopante ao longo da espessura da amostra durante o tratamento térmico. A Figura 53.b ilustra o comportamento dos nanocompósitos PDN após envelhecimento térmico em função da concentração de NLG. É possível notar um pequeno deslocamento para maiores temperaturas da banda de degradação do dopante primário, comparativamente a PANi-DBSA, a medida que a concentração de NLG foi acrescida. No entanto, tal deslocamento ocorrido nas amostras de PDN foi menor comparativamente ao sofrido pelas amostras de PHN. Tal comportamento pode estar associado ao fato de que como os nanocompósitos PDN foram tratadas termicamente abaixo da temperatura de máxima evaporação do dopante (sendo assim ocorrido somente a evaporação do dopante secundário e parcialmente do dopante primário localizado principalmente nas regiões mais próximas a superfície), o tempo de tratamento térmico foi o suficiente apenas a permitir a difusão do dopante de regiões mais internas das amostras para regiões mais próximas a superfície. Com isso, quando as amostras foram submetidas a análise termogravimétrica a difusão do dopante

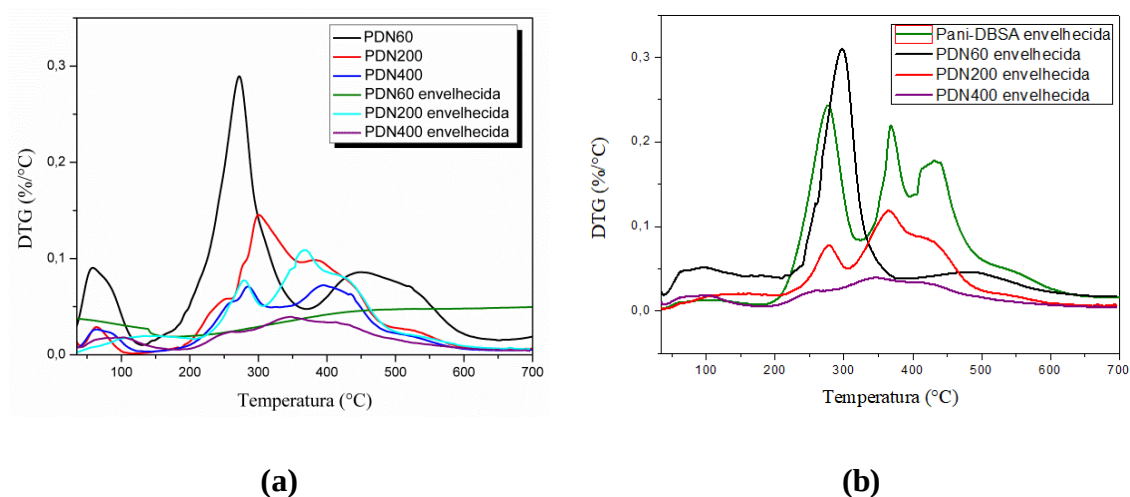
foi facilitada devido ao menor caminho a ser percorrido, portando, reduzindo o efeito de barreira das NLG.

Figura 52: Curvas TG relativas ao processo de envelhecimento térmico a 160 °C por 47 h dos nanocompósitos PHN.



Fonte: próprio autor.

Figura 53: Curvas TG relativas ao processo de envelhecimento térmico a 160°C por 47 h dos nanocompósitos PDN.

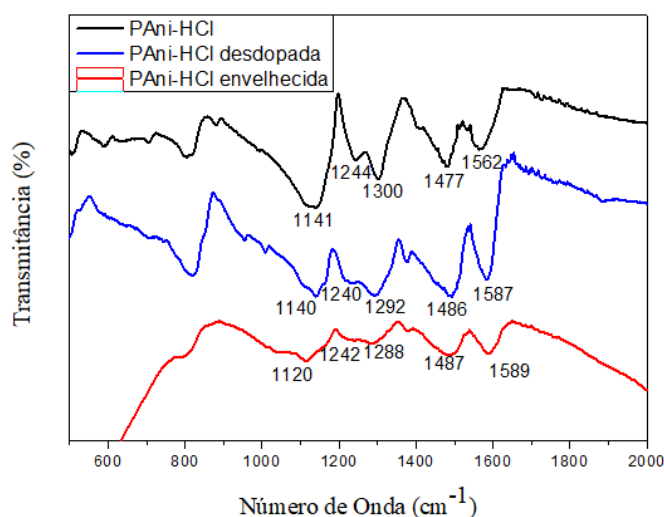


Fonte: próprio autor.

4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 54 apresenta os espectros de FTIR da PAni-HCl, PAni-HCl desdopada em NH_4OH e PAni-HCl envelhecida termicamente a 160°C por 47 h. Nesses espectros, observa-se que os picos de absorção característicos da PAni-HCl foram mantidos após o envelhecimento térmico e desdopagem. Entretanto, a PAni-HCl envelhecida termicamente a 160°C apresentou similaridade a amostra de PAni-HCl desdopada sendo que, ambas apresentaram um deslocamento para maiores números de onda nas bandas de absorção características dos anéis quinóides e dos anéis benzenóides. Para a PAni-HCl envelhecida termicamente, o deslocamento característico dos anéis quinóides foi de 1562 cm^{-1} para 1589 cm^{-1} e dos anéis benzenóides de 1477 cm^{-1} para 1487 cm^{-1} . Esse deslocamento foi associado a remoção do dopante livre e moléculas de água não ligadas, assim como, a remoção parcial do dopante primário e secundário durante o processo de envelhecimento térmico.^{107, 132}

Figura 54: Espectros de FTIR da PAni-HCl, PAni-HCl desdopada em NH_4OH e PAni-HCl envelhecida termicamente a 160°C por 47 h.



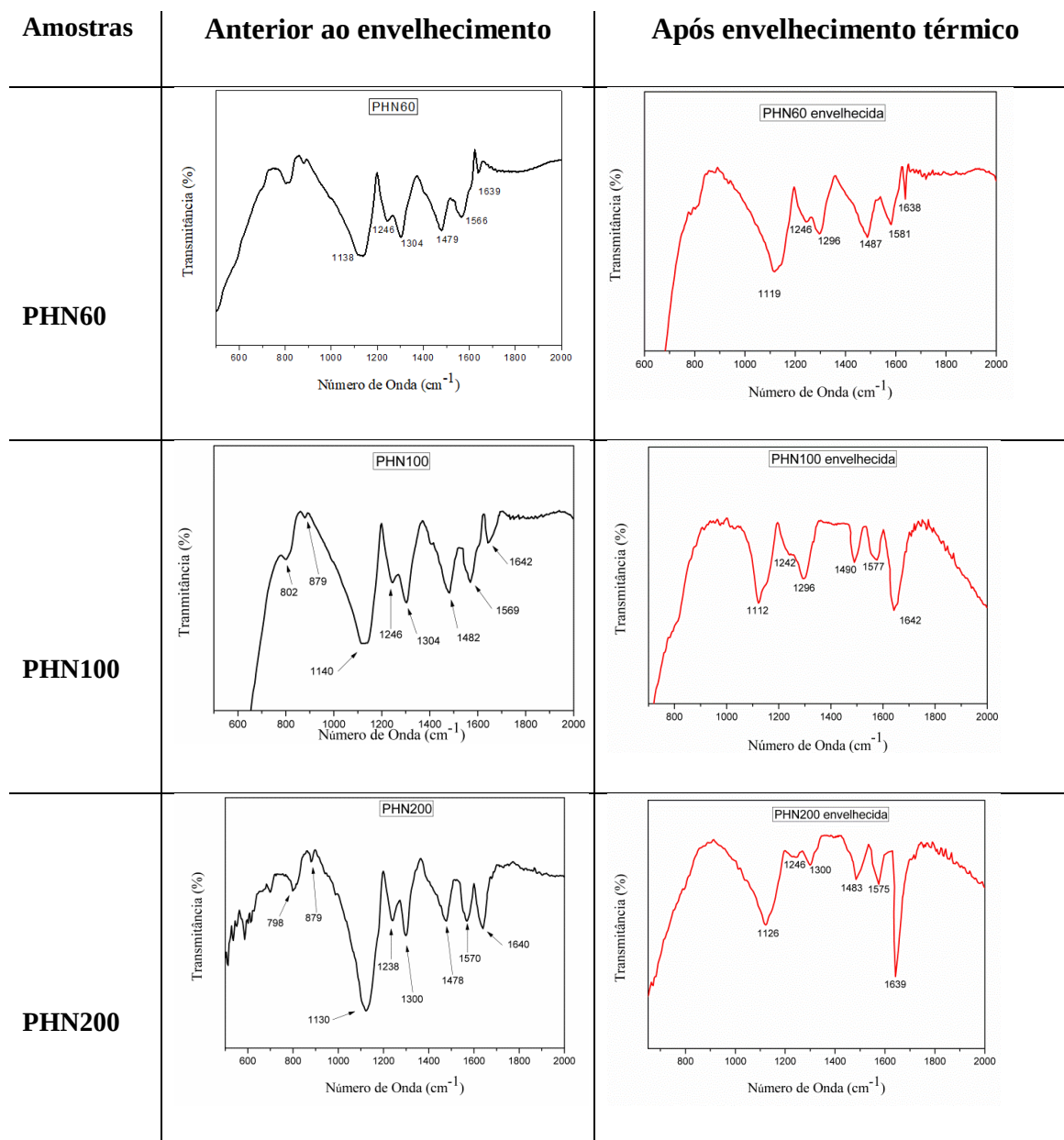
Fonte: próprio autor.

A Figura 55 apresenta os espectros de FTIR dos nanocompósitos de PHN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h. Os principais picos ou bandas de absorção estão justificados na Tabela 15.

Para os nanocompósitos PHN, assim como para a PAni-HCl envelhecida termicamente a 160°C ou desdopada, observou-se um deslocamento característico das bandas referentes aos

anéis quinóides e aos anéis benzenóides. Os deslocamentos das bandas de absorção (Δ) - Tabela 17, foram menores à medida que a concentração de NLG foi acrescida nas amostras. Este comportamento demonstrou claramente a influência das NLG como barreira física à difusão e evaporação do dopante durante o tempo de tratamento térmico. A diminuição na razão de intensidade entre a banda dos anéis quinóides e benzenóides (Q/B) da PANi nos nanocompósitos de PHN, foi relacionada à variação na concentração relativa de anéis quinóides e benzenóides presentes na estrutura da PANi, a qual sofreu variação devido ao intercâmbio estrutural de alguns anéis benzenóides em anéis quinonóides. Tal redução está associada a processos de formação de ligações cruzadas, cisão de cadeias e ao processo de oxidação decorrente da exposição das amostras ao calor e ao ambiente.^{114, 133} Já a diminuição na intensidade das bandas em 1141 cm^{-1} e 1244 cm^{-1} , em decorrência do envelhecimento térmico, indicaram uma grande diminuição na deslocalização de elétrons π devido à redução do nível de protonação da sequência de esmeraldina e, portanto, a destruição (parcial) da estrutura polarônica.^{101, 107}

Figura 55: Espectros de FTIR ampliados dos nanocompósitos PHN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h comparados a suas amostras não envelhecidas.



Fonte: próprio autor.

Tabela 15: Absorções de FTIR referentes a PAni-HCl e nanocompósitos PHN envelhecidos a 160°C por 47 h.

Atribuições	Absorções das amostras (cm ⁻¹)							
	Nanocompósitos não envelhecidos				Nanocompósitos envelhecidos termicamente			
	PAni-HCl	PHN60	PHN100	PHN200	PAni-HCl	PHN60	PHN100	PHN200
Estiramento C=C dos anéis quinóides 104, 105	1562	1566	1569	1570	1589	1581	1577	1575
Estiramento C=C dos anéis benzenóides 104, 105	1477	1479	1482	1478	1487	1487	1490	1483
Estiramento C-N 101, 105, 106	1300	1304	1304	1300	1288	1296	1296	1300
Estiramento C-N⁺ 104, 107	1244	1246	1246	1238	1242	1246	1242	1246
Vibração - NH⁺= 104	1141	1138	1142	1130	1114	1119	1112	1126
Estiramento C=C das NLG 12		1639	1642	1640		1638	1642	1639

Fonte: próprio autor.

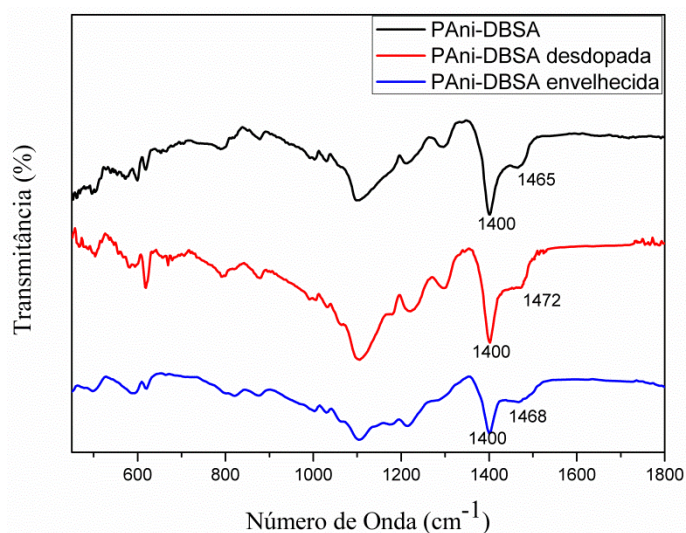
A Figura 56 apresentam os espectros de FTIR das amostras de PAni-DBSA, PAni-DBSA desdopada em NH₄OH e PAni-DBSA envelhecida termicamente a 160°C. Já a Figura 57 apresenta os espectros dos nanocompósitos de PDN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h. Os principais picos de absorção estão descritos na Tabela 16.

A PAni-DBSA e nanocompósitos, assim como no caso anterior, após envelhecimento térmico mantiveram os principais picos de absorção característicos da PAni-DBSA. De mesma maneira, o envelhecimento térmico provocou um deslocamento para maior número de onda da banda referente aos anéis quinóides, caracterizando o processo de desdopagem, Figura 57.

Os picos correspondentes ao estiramento S=O em 1030 cm⁻¹ e ao estiramento C-H em 1003 cm⁻¹, ambos referentes a molécula de DBSA, não sofrem variação devido ao envelhecimento térmico tanto para a PAni-DBSA quanto para os nanocompósitos. Tal conservação demonstrou que os grupos alifáticos do DBSA são mantidos mesmo após envelhecimento térmico a 160 °C, como constatado nas medidas de TG.

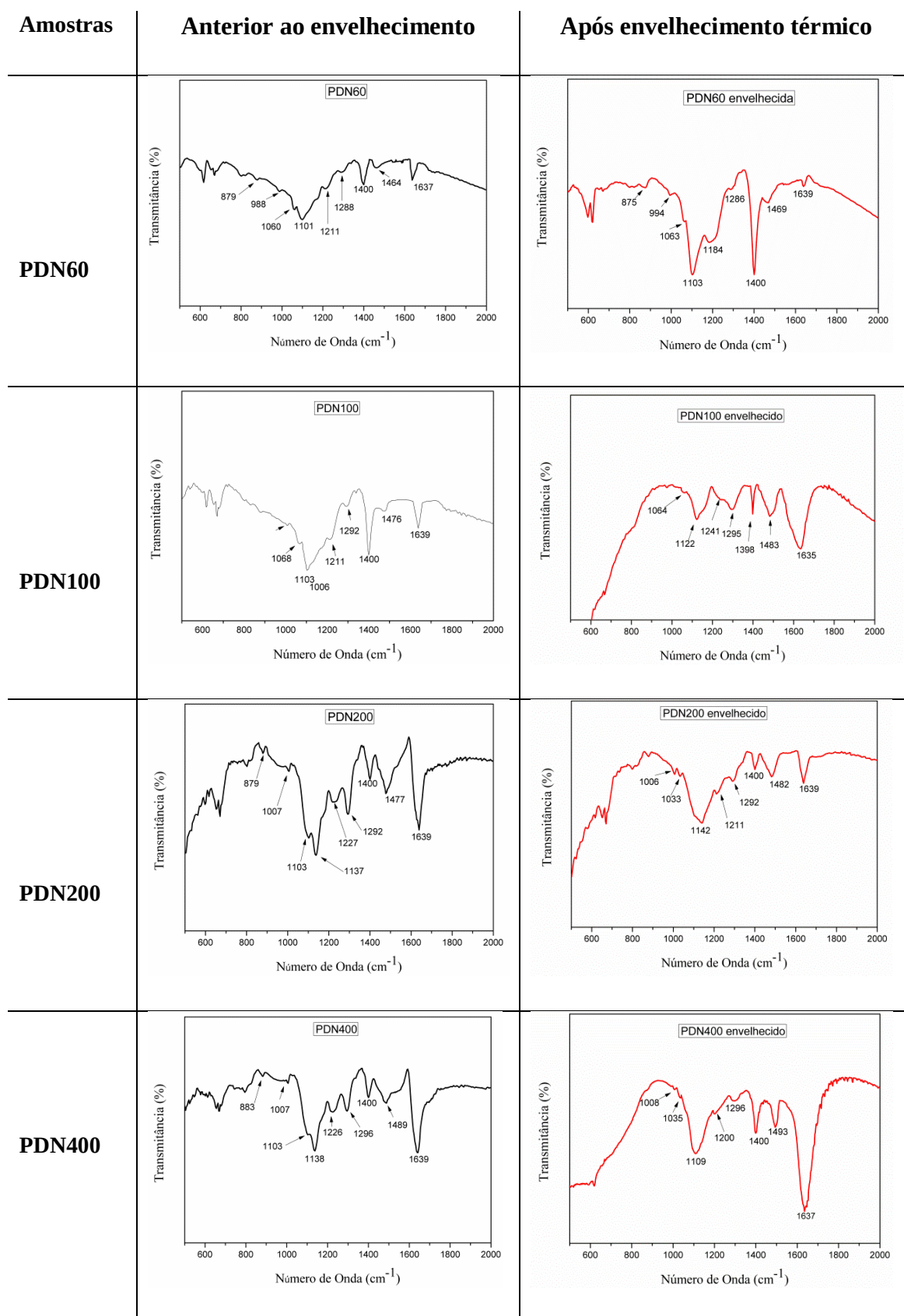
Notou-se que, com o envelhecimento térmico o deslocamento sofrido das bandas de absorção dos anéis quinóides (Δ), Tabela 17, nas amostras PDN não tiveram variação significativa com o aumento da concentração de NLG, corroborando com as medidas de TG que demonstraram a redução do efeito de barreira das NLG com o tratamento térmico.

Figura 56: Espectros de FTIR da PAni-DBSA, PAni-DBSA desdopada em NH_4OH e PAni-DBSA envelhecida termicamente a 160°C .



Fonte: próprio autor.

Figura 57: Espectros de FTIR ampliados dos nanocompósitos PDN envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h comparados a suas amostras não envelhecidas.



Fonte: próprio autor.

Tabela 16: Absorções de FTIR referentes a PAni-DBSA e nanocompósitos PDN envelhecidos a 160°C por 47 h.

Atribuições	Absorções das amostras (cm ⁻¹)									
	Nanocompósitos não envelhecidos					Nanocompósitos envelhecidos termicamente				
	PAni-DBSA	PDN 60	PDN 100	PDN 200	PDN 400	PAni-DBSA	PDN 60	PDN 100	PDN 200	PDN 400
Estiramento C=C dos anéis quinóides 109, 110, 111	1465	1464	1476	477	1489	1468	1469	1483	1482	1493
Estiramento C=C dos anéis benzenóides 109, 110, 111	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1398	1400	1400
Estiramento C-N 109, 110, 111	1292	1288	1292	1292	1296	1284	1286	1295	1292	1296
Estiramento C-N⁺ 109, 110, 111	1213	1211	1211	1227	1226	1214	1184	1241	1211	1200
Deformação C-H 109, 110, 111	1100	1101	1103	1137	1138	1103	1103	1122	1142	1109
Estiramento S=O 111,112	1030	1060	1068	1103	1103	1030	1063	1064	1033	1035
Estiramento C-H do DBSA 111, 112	1003	988	1006	1007	1007	1003	994	1009	1006	1008
Estiramento C=C das NLG 12		1637	1639	1639	1639		1639	1635	1639	1637

Fonte: próprio autor.

Tabela 17: Razão entre os anéis quinóides (Q) e benzenóides nas amostras e deslocamento das bandas de absorção.

Nanocompósitos	Atribuições (cm ⁻¹) após		Q/B antes do	Q/B após	Δ
	envelhecimento		envelhecimento	envelhecimento	
	Q	B			
PAni-HCl	1589	1487	1,07	1,01	27
PHN60	1581	1487	1,06	1,03	15
PHN100	1577	1490	1,00	1,00	8
PHN200	1575	1483	1,00	1,00	5
PAni-DBSA	1468	1400	1,06	1,09	3
PDN60	1469	1400	1,04	1,02	5
PDN100	1483	1398	1,05	1,00	7
PDN200	1482	1400	1,00	1,00	5
PDN400	1493	1400	1,00	1,00	4

Δ = Absorção (Q) após envelhecimento térmico – Absorção (Q) antes do envelhecimento térmico.

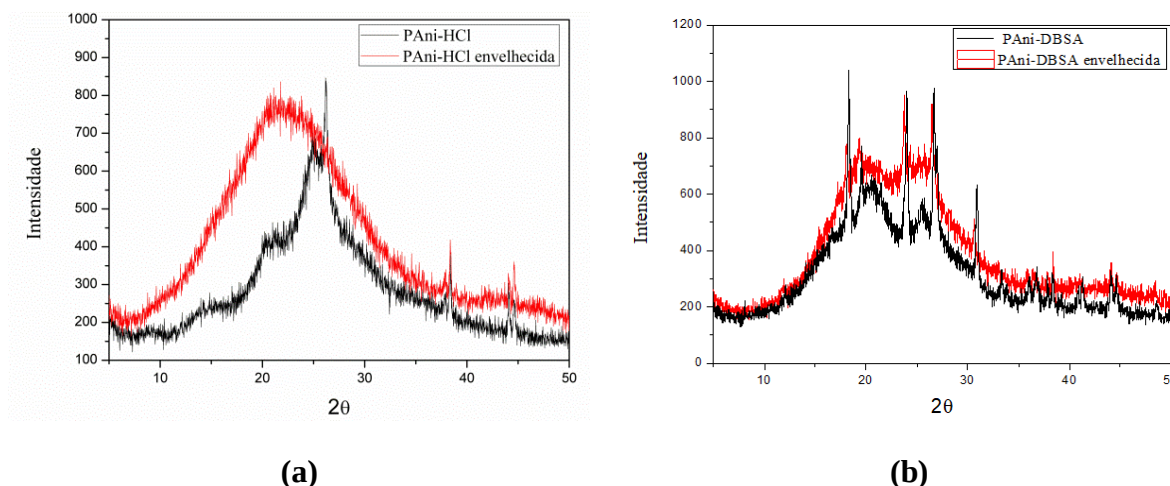
Fonte: próprio autor.

4.4.DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 58.a e a Figura 58.b apresentam os difratogramas de raios X para as amostras de PAni-HCl e PAni-DBSA não envelhecidas e envelhecidas termicamente a temperatura de 160°C por 47 h, respectivamente.

A PAni-HCl apresentou uma grande redução da sua estrutura cristalina decorrente da evaporação do dopante secundário e parte do dopante primário que ocorre na faixa de 139-282°C, como observado nas medidas de TG.¹⁰⁴ Por sua vez, a PAni-DBSA não sofreu grandes alterações em sua estrutura cristalina, apenas sendo observado pequenos deslocamentos dos picos de difração para maiores ângulos, indicando mudança na estrutura dos cristalitos originados pela evaporação parcial do dopante,^{104, 134} considerando que o mesmo ocorre na faixa de temperatura entre 40-160°C.

Figura 58: Difratomogramas de raios X antes e após o tratamento térmico a 160 °C por 47 h para (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.



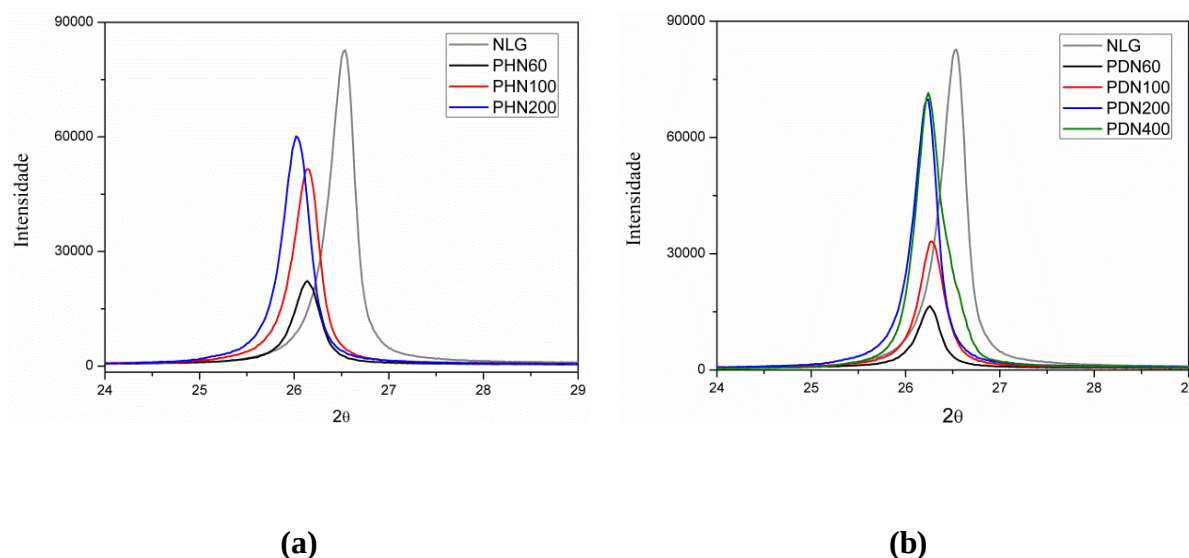
Fonte: próprio autor.

A Figura 59.a e a Figura 59.b ilustram os difratogramas de raios X para os nanocompósitos de PHN e PDN, respectivamente, com destaque para o padrão de difração dos planos (002) em 2θ igual a $26,5^\circ$ pertencente as NLG.

Pôde-se constatar nos nanocompósitos de PHN e PDN que o tratamento térmico a 160°C promoveu uma tendência de deslocamento do pico de difração das NLG para menores ângulos de difração. Para melhor visualização, a Figura 60.a e a Figura 60.b apresentam os espaçamentos interplanar para os nanocompósitos PHN e PDN, respectivamente, em função do tratamento térmico.

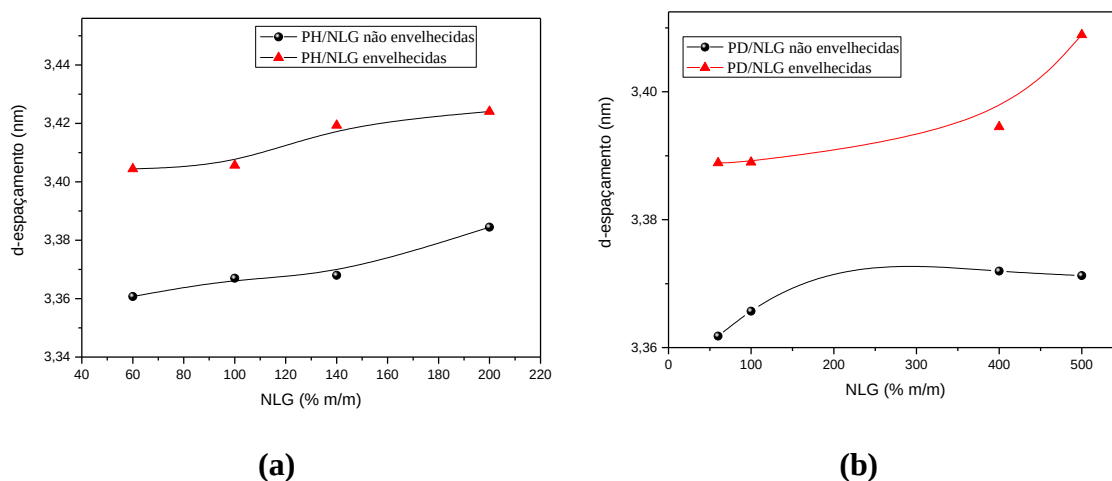
Nas análises, constatou-se um aumento do espaçamento interplanar das amostras o qual se apresentou de forma mais acentuada para as amostras de PHN. Tal fenômeno pode estar associado ao processo de intercalação da PAni pois, durante o envelhecimento térmico, ao evaporar o dopante que encontra-se intercalado entre as NLG, tal movimentação demonstrou forçar as NLG promovendo sua expansão. Como o processo de intercalação foi maior para as amostras de PHN, como comprovado pelas medidas de DRX, bem como a evaporação do dopante ocorreu de maneira mais efetiva para a faixa de tratamento térmico empregada, como comprovado pelas medidas de TG, torna-se esperado o maior processo de expansão observado nas amostras PHN.

Figura 59: Difratogramas de raios X para nanocompósitos envelhecidos a 160 °C por 47 h (a) nanocompósitos PHN e (b) nanocompósitos PDN.



Fonte: próprio autor.

Figura 60: Espaçamento interplanar da grafite (002) nos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN, não envelhecidos e envelhecidos termicamente a 160°C por 47 h, conforme determinado pela equação de Bragg⁹³.



Fonte: próprio autor.

4.5. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM RESPOSTA AO TRATAMENTO TÉRMICO

A Figura 61 ilustra a condutividade das amostras de PAni-HCl e PAni-DBSA em função do tempo para diferentes temperaturas de envelhecimento térmico. Nota-se que as amostras de PAni-DBSA e PAni-HCl tratadas termicamente apresentaram alterações significativas na condutividade em função da temperatura e do tempo de envelhecimento térmico.

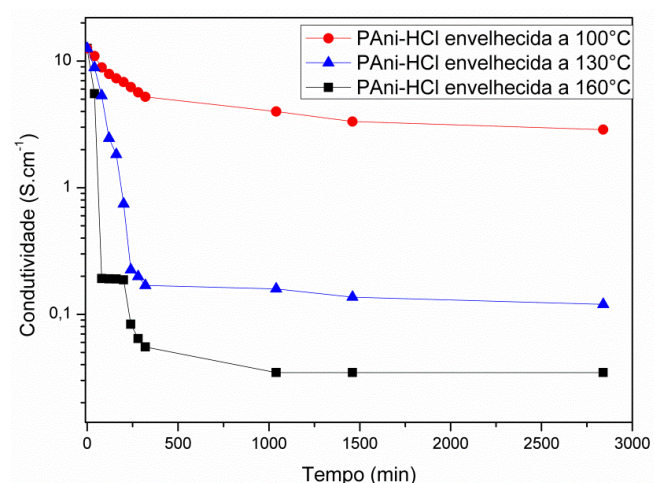
Para a PAni-HCl tratada a 100°C, observa-se dois estágios de redução da condutividade elétrica em função do tempo de envelhecimento térmico. O primeiro, bastante acentuado ocorrendo nas primeiras 5 horas, foi atribuído a perda de água como indicado nas medidas de TG descritas no item 3.6. Já o segundo estágio apresentou um decaimento suave na condutividade o qual foi atribuído a evaporação do dopante secundário e parcial do dopante primário.

Para as amostras tratadas a 130°C e a 160°C observa-se que o decaimento da condutividade é mais intenso e ocorre em menor tempo, isto é, o tempo é diminuído para 4 horas (envelhecimento a 130°C) e 2 horas (envelhecimento a 160°C) e ambas estabilizando com uma condutividade de aproximadamente 0,2 e 0,03 S.cm⁻¹ respectivamente. Dessa forma, a diminuição da condutividade se relaciona não apenas a perda de água e dopante livre, mas também a evaporação do dopante primário que leva a uma diminuição dos portadores de carga devido à desprotonação.^{104, 135} Tansley et. al (1991)¹³⁶ reportaram que a absorção de oxigênio, que ocorre por meio da superfície da amostra, e sua difusão ao longo da mesma, pode acarretar na incorporação de oxigênio pela cadeia polimérica causando uma oxidação parcial da cadeia e consequentemente a interrupção dos caminhos condutores decrescendo a condutividade do polímero com o aumento da temperatura de envelhecimento. Ansari e Keivani (2006)¹²⁹ descreveram que a exposição da PAni a temperaturas elevadas (acima de 150°C em uma atmosfera oxigenada) causa uma perda irreversível de sua condutividade elétrica devido a uma série de reações que possam ocorrer, incluindo a introdução de substituições ao longo das cadeias poliméricas e subsequente perda de conjugação e condutividade, mudanças na morfologia, possíveis rearranjos estruturais ou outras reações químicas como a conversão irreversível de cloro iônico em cloro covalente.

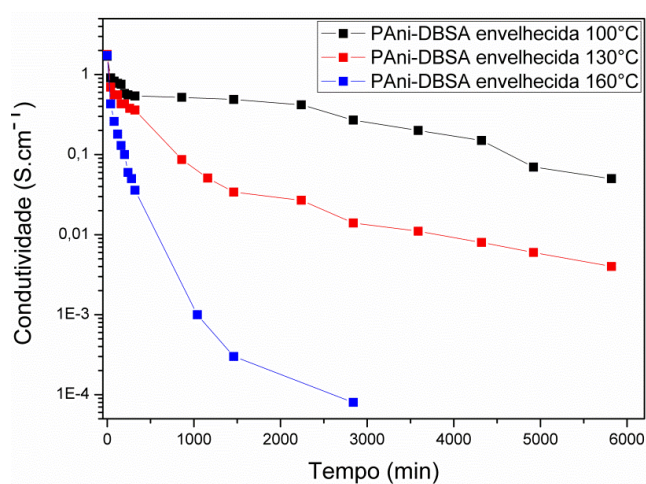
Em contrapartida, a PAni-DBSA apresentou uma redução dos valores da condutividade elétrica mais suave com o tempo de envelhecimento térmico, comparativamente as amostras de PAni-HCl. Esse fato está associado às temperaturas de envelhecimento térmico estar abaixo da temperatura de evaporação do dopante primário (como observado nas medidas de TG). Dessa maneira, nos períodos iniciais de tratamento a perda da condutividade está relacionada apenas a perda do dopante secundário para todas as faixas de temperatura. No entanto, para maiores períodos de envelhecimento essa redução na condutividade associa-se, assim como no caso da PAni-HCl, a perda parcial do dopante primário, que para no envelhecimento a 160°C é favorecida pelas rachaduras verificadas na imagem de MEV (Figura 50.b).

Ao contrário do esperado, observou-se que para as mesmas condições de tratamento térmico, a PAni-DBSA sofreu uma maior redução nos valores da condutividade elétrica comparativamente a PAni-HCl. Entretanto, após 25 horas (1500 min) a condutividade da PAni-HCl se estabiliza com o decorrer do tratamento térmico ao contrário da PAni-DBSA, cuja condutividade continua diminuindo. O contínuo decaimento da condutividade da PAni-DBSA é atribuído devido a degradação do dopante ser mais lenta devido ao grupo alquila do DBSA poder se emaranhar com a cadeia principal do polímero prevenindo que o DBSA seja altamente volátil a altas temperaturas.¹³⁷

Figura 61: Condutividade elétrica em função da temperatura de envelhecimento térmico para (a) PAni-HCl e (b) PAni-DBSA.



(a)



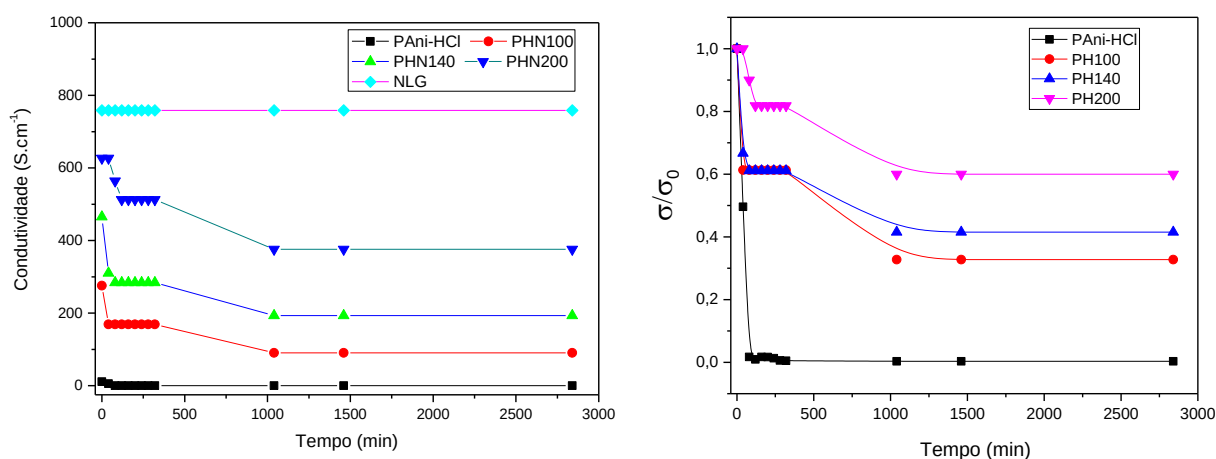
(b)

Fonte: próprio autor.

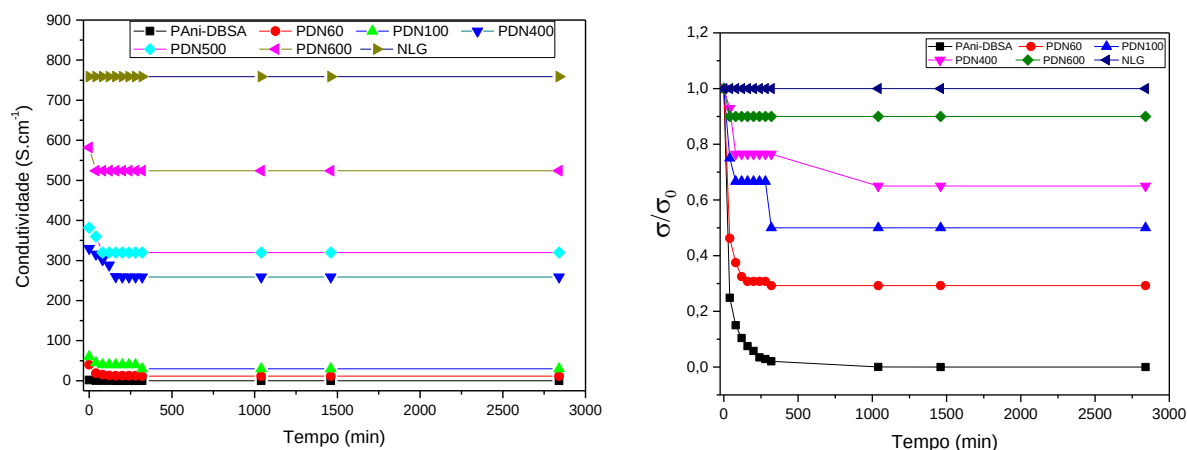
Os nanocompósitos PDN e PHN também apresentaram reduções nos valores de condutividade elétrica de acordo com o tratamento térmico. No entanto, exibiram maior estabilidade térmica em função da incorporação de NLG comparativamente a PAni-HCl e PAni-DBSA. Em ambos os casos, observa-se um decaimento inicial acentuado nos valores da condutividade elétrica, seguido de um patamar.

O decaimento inicial é atribuído a evaporação tanto do dopante secundário e/ou primário, quanto a umidade das camadas mais externas da amostra. Já a presença de patamares nas medidas de condutividade elétrica está relacionada a própria difusão do dopante, a qual tende a ser retardada devido ao processo de intercalação da PAni entre as NLG e ao processo de barreira. Dessa maneira, as NLG exercem um papel de barreira física a processos de difusão do dopante quanto do oxigênio atmosférico, mantendo a estabilidade elétrica das amostras por maiores períodos de tempo.

Figura 62: Variação da condutividade elétrica em resposta ao tratamento térmico a 160 °C para os nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN.



(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

A Tabela 18 apresenta o tempo em minutos para que cada amostra atingisse o respectivo patamar de condutividade. Os nanocompósitos PHN apresentaram um comportamento crescente de tempo conforme a maior quantidade de NLG. Tal comportamento está relacionado ao fato da temperatura de envelhecimento térmico estar na faixa de evaporação tanto do dopante primário quanto secundário. O aumento da concentração de nanolâminas dificultou o processo de difusão do dopante nos períodos iniciais aumentando assim o tempo para que houvesse a estabilização da condutividade (início do patamar).

Os nanocompósitos PDN apresentaram um comportamento oposto ao constatado para as amostras de PHN, apresentando uma diminuição do tempo de início de patamar da condutividade elétrica conforme o aumento da concentração de NLG. Nesse caso, como a temperatura de tratamento térmico é inferior a temperatura de evaporação do dopante primário, como observado nas medidas de TG, amostras com menor quantidade de NLG tem o efeito de barreira diminuído e o dopante secundário em essência difunde e evapora em maior quantidade por maior período de tempo. Períodos longos de tempo permitem principalmente a migração do dopante primário/secundário para regiões mais superficiais, ocasionando um maior período de tempo para que os nanocompósitos alcancem o início do patamar da condutividade. À medida que a concentração de NLG é acrescida, o efeito de barreira passa a predominar, a dificuldade de difusão do dopante secundário e primário aumenta, havendo apenas a evaporação do dopante mais superficial e, portanto, permitindo que o patamar fosse atingido em menor período tempo.

Tabela 18: Tempo de tratamento térmico decorrido até o início do patamar da condutividade elétrica para nanocompósitos de PHN e PDN envelhecidos termicamente a 160°C.

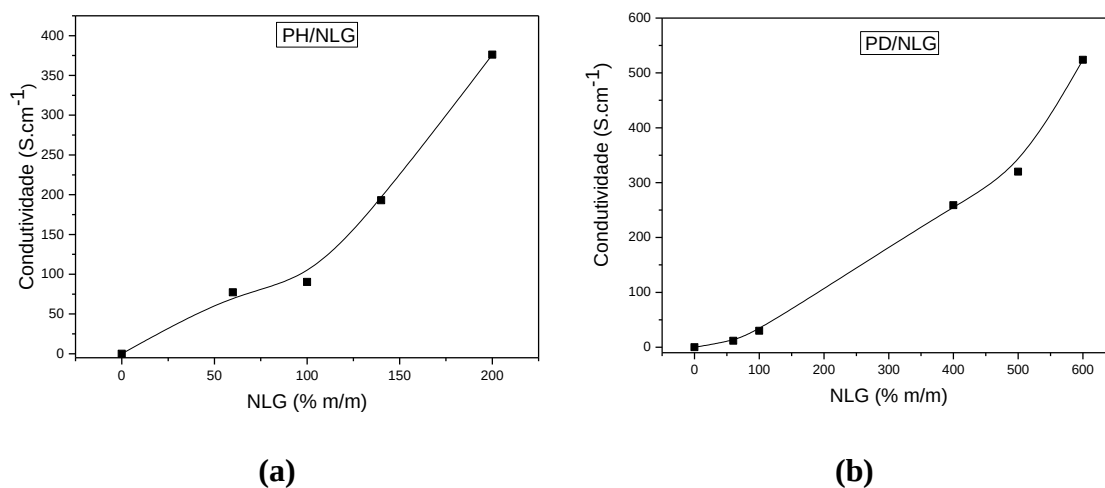
Nanocompósitos envelhecidos termicamente	Tempo (min.)
PHN100	40
PHN140	80
PHN200	120
PDN60	160
PDN100	80
PDN400	80
PDN600	40

Fonte: próprio autor.

A Figura 63 apresenta os valores de condutividade para os nanocompósitos PDN e PHN tratados termicamente a 160°C durante 47 horas.

O que se observa é que há um aumento gradativo dos valores da condutividade com a inserção das NLG mesmo nas regiões abaixo da percolação (Figura 45.a e b). Tal fato advém das interações π - π entre os anéis quinóides da PAni e a estrutura das NLG, as quais facilitam o transporte dos portadores de carga via processos de hopping entre as cadeias de PAni, conforme já discutido anteriormente. Com a evaporação do dopante e a oxidação parcial da PAni a partir do envelhecimento térmico sofrido a 160°C esperava-se que tais interações se desfizessem e os valores de condutividade encontrados para os nanocompósitos, principalmente abaixo do limiar de percolação, de acordo com tempo de tratamento térmico, se encontrassem próximos aos observados para PAni, que neste caso faz o papel de matriz. No entanto, a condutividade elétrica dos nanocompósitos encontram-se surpreendentemente muito superiores aos valores da condutividade da PAni, mostrando assim que as NLG desempenham um papel fundamental na estabilidade térmica dos nanocompósitos a qual é atribuída as interações das NLG com a estrutura molecular da PAni.

Figura 63: Condutividade elétrica dos nanocompósitos (a) PHN e (b) PDN em função do conteúdo de NLG nos nanocompósitos submetidos a tratamento de 160°C após 47 h.



Fonte: próprio autor.

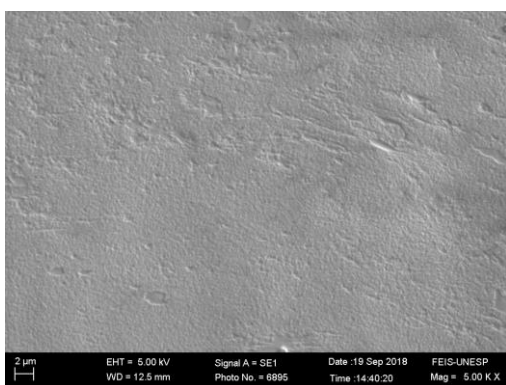
CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedades de blendas de borracha natural (BN) contendo PAni-DBSA polimerizada *in situ*

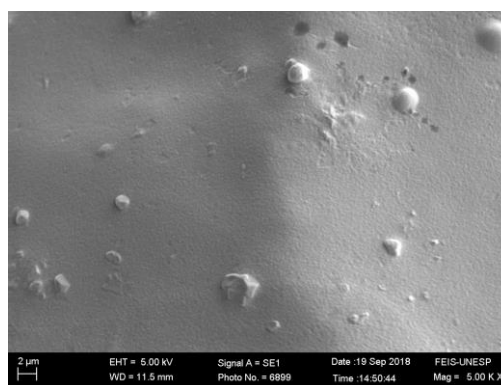
5.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA

A Figura 64 ilustra a superfície da BN e blendas BNP criogenicamente fraturadas. A BN apresentou uma superfície de fratura com baixo grau de irregularidades. Por sua vez, a presença da PAni-DBSA na matriz BN originou o surgimento de irregularidades topográficas que tenderam a se intensificar com o aumento da concentração de PAni. Tais irregularidades foram atribuídas à partículas de PAni-DBSA na BN formadas durante a síntese da *anilina in situ*. Foi observado que a PAni-DBSA encontra-se uniformemente distribuída na matriz, o que mostra a eficiência do processo de obtenção dos nanocompósitos no que diz respeito a sua homogeneidade.

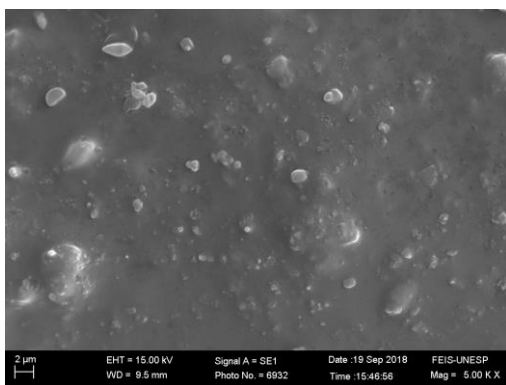
Figura 64: Imagens de MEV obtidas para (a) BN, (b) BNP12, (c) BNP8, (d) BNP6 e (e) BNP4.



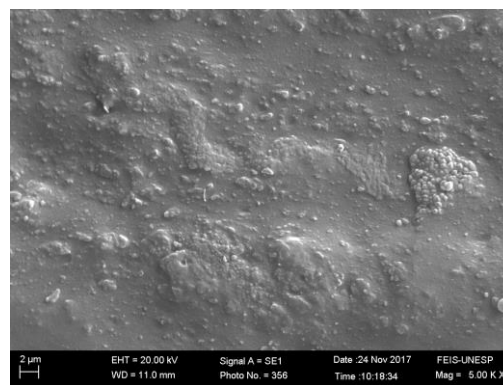
(a)



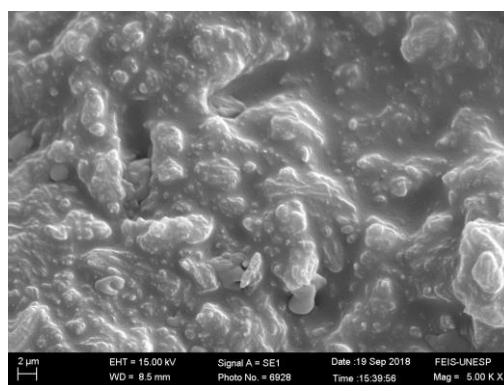
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: próprio autor.

5.2.ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR

A Figura 65 ilustra os espectros de absorção de UV-Vis-NIR da PANi-DBSA e blends de BNP.

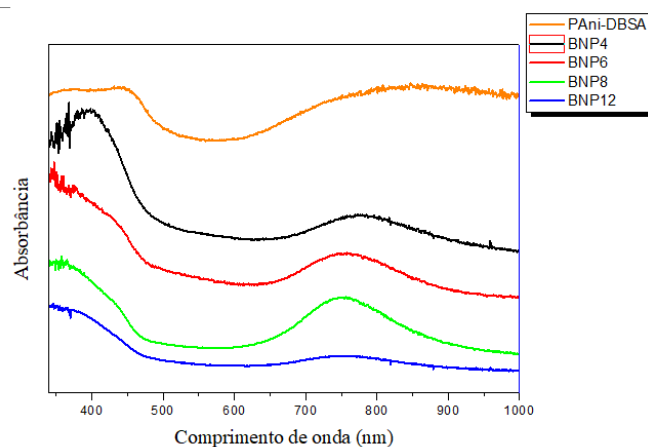
O espectro da PANi-DBSA apresentou três bandas de absorção características da PANi. A primeira, em 370 nm, foi atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides e o ombro em 450 nm conjuntamente com a banda centrada em 820 nm foram atribuídas à transição polaron/bipolaron, característica da PANi no estado dopado na forma sal de esmeraldina.⁹⁹

As blends de BNP apresentaram as mesmas transições características da PANi-DBSA. No entanto, observou-se um deslocamento referente às bandas centradas em 450 e 820 nm para comprimentos de onda cada vez menores, em função do aumento da proporção de BN nas blends.

Com o objetivo de estimar o grau de dopagem da PANi na BN, foi calculada a razão entre as intensidades da banda polarônica (750-830 nm) em relação a banda $\pi-\pi^*$ dos anéis

benzenóides (370 nm). A **Tabela 19** resume os valores obtidos, demonstrando uma tendência de redução do grau de dopagem da PAni-DBSA com o aumento de BN nas blendas, fato originado pelo aumento do pH da mistura reacional promovido pelo aumento da proporção de BN. Por sua vez, o deslocamento da transição polaron/bipolaron para menores comprimento de onda, com o aumento do teor de BN, está relacionado à alteração da conformação das cadeias de PAni-DBSA devido a variação de pH do meio reacional. Um alongamento nas cadeias de PAni ocorrem para polimerizações em pH baixo (geralmente abaixo de quatro), condição a qual produz na cadeia um grande número de sítios carregados positivamente os quais se repulsionam. Sendo assim, com o aumento do pH de síntese, devido a maior razão de BN nas blendas, a conformação das cadeias de PAni passou a ser mais enovelada, reduzindo a cauda referente a transição polarônica.¹⁴

Figura 65: Espectro de UV-Vis-NIR das blendas BNP.



Fonte: próprio autor.

Tabela 19: Absorções no UV-Vis-NIR da PAni-DBSA e blendas de BNP.

Amostras	Transição π - π^*	Transição polaron/bipolaron	$A_{750-830}/A_{370}$
PAni-DBSA	370	820	1,01
BNP12	370	750	0,34
BNP8	370	761	0,60
BNP6	370	762	0,64
BNP4	370	778	0,66

Fonte: próprio autor.

5.3.ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 66 apresenta os espectros de FTIR da PAni-DBSA, BN e blendas BNP.

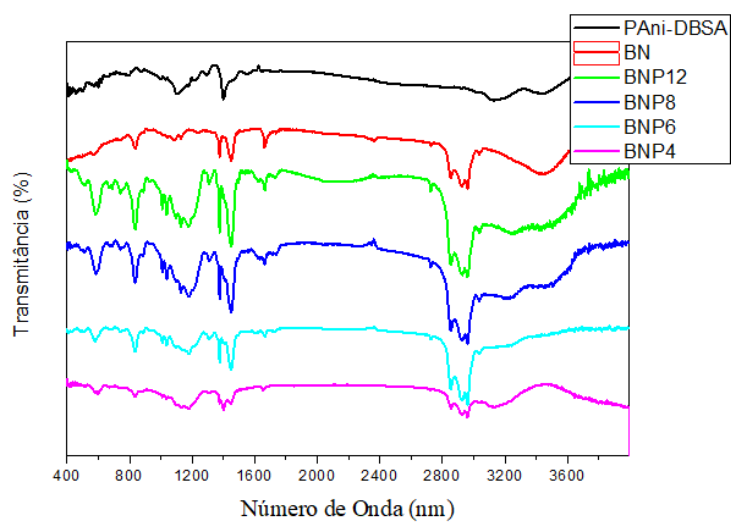
Os picos de absorção característicos da BN foram localizados em 2960, 2924, 2854, 1662, 1448, 1375, e 837 cm^{-1} . A absorção em 2960 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento assimétrico C-H do CH_3 . As absorções em 2924 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} foram referentes ao estiramento assimétrico e simétrico CH_2 , respectivamente. O pico em 1662 cm^{-1} foi caracterizado como estiramento C=C, enquanto os picos em 1446 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} foram atribuídos à deformação C-H do CH_2 e a deformação assimétrica C-H do CH_3 , respectivamente. Por fim, a absorção em 1137 cm^{-1} foi atribuída à deformação C-H e a absorção em 837 cm^{-1} à deformação do tipo abano =C-H de unidades de isopreno.^{14, 138}

Os espectros de FTIR das blendas BNP12, BNP8, BNP6 e BNP4 apresentaram uma conjunção das principais absorções observadas tanto para a PAni-DBSA quanto para a BN. A Tabela 20 resume as principais absorções encontradas no espectro de FTIR para blendas, comparativamente a BN e a PAni-DBSA.

Nos espectros das blendas observou-se uma predominância do espectro de absorção da BN em detrimento da PAni-DBSA.¹³⁹ Absorções localizadas em 1652, 1446, 1375 e 837 cm^{-1} em todas as blendas foram atribuídas à presença da BN e adicionalmente, picos de absorção característicos da PAni-DBSA encontraram-se presentes em 1400 e 1292 cm^{-1} (Figura 67.a). A região entre 1200 e 1600 cm^{-1} apresentou uma elevada superposição dos picos de absorção da PAni-DBSA e BN, impedindo a atribuição específica dos padrões aos elementos constituintes das blendas (Figura 67.b).

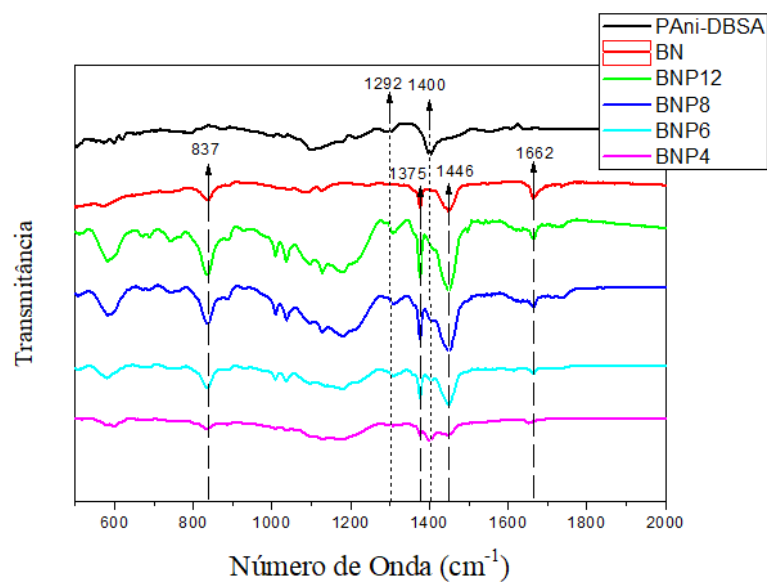
Um considerável deslocamento para maior número de onda do pico de absorção da PAni-DBSA referente ao estiramento C-N de amina secundária em 1292 cm^{-1} foi constatado para a blendas. Tal fato pode estar relacionado a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos N-H da PAni-DBSA com as proteínas remanescentes do LBN.¹⁴⁰

Figura 66: Espectros de FTIR da PAni-DBSA, BN e blendas BNP.

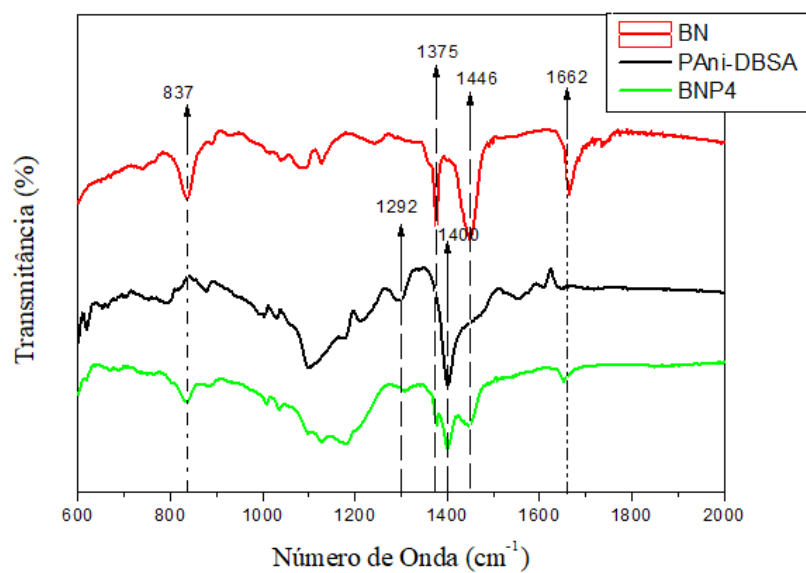


Fonte: próprio autor.

Figura 67: Ampliações dos espectros de FTIR das blendas BNP.



(a)



(b)

Fonte: próprio autor.

Tabela 20: Atribuição dos principais picos característicos da PAni-DBSA, BN e blendas BNP.

Atribuições	Amostras					
	PAni-DBSA	BNP4	BNP6	BNP8	BNP12	BN
Estiramento C=C dos anéis quinóides ^{109, 110, 111}	1465					
Estiramento C=C dos anéis benzenóides ^{109, 110, 111}	1400	1400	1400	1400	1400	
Estiramento C-N de amina secundária ^{109, 110, 111}	1292	1309	1307	1307	1307	
Estiramento C-N ^{109, 110, 111}	1213					
Deformação C-H no plano	1100					
Estiramento S=O do DBSA ^{109, 110, 111}	1030					
Estiramento C-H do DBSA ^{111, 112}	1003					
Deformação C-H de aromático ^{111, 112}	877					
Estiramento assimétrico CH ^{14, 138}		2960	2960	2960	2960	2960
Estiramento assimétrico CH ₂ ¹³⁸		2927	2927	2927	2927	2924
Estiramento simétrico CH ₂ ^{14, 138}		2854	2854	2854	2854	2854
Estiramento C=C ^{14, 138}		1664	1664	1666	1666	1662
Deformação C-H (CH ₂) ^{14, 138}		1448	1448	1448	1448	1448
Deformação assimétrica C-H (CH ₃) ¹⁴ Erro! Indicador não efínido., 138		1375	1375	1375	1375	1375
Abano =C-H ^{14, 138}		835	835	835	835	837

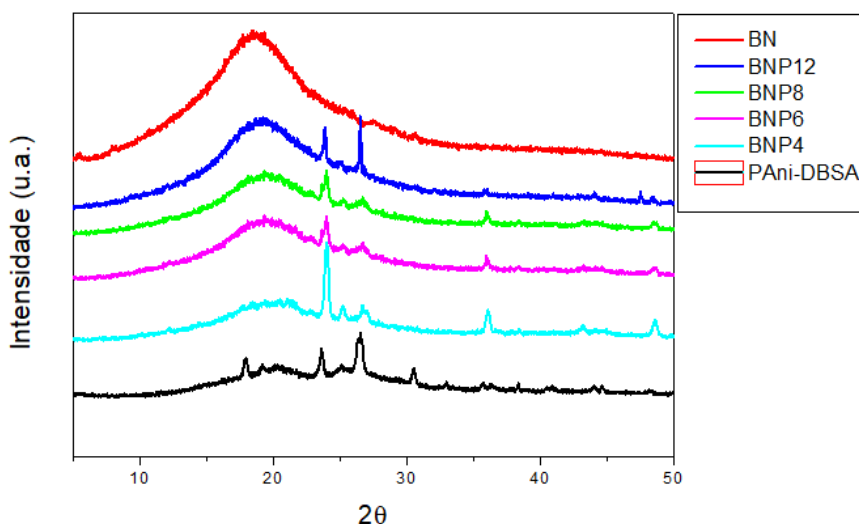
Fonte: próprio autor.

5.2.DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 68 apresenta os padrões de difração de raios X da BN e das blendas BNP comparativamente a PAni-DBSA.

A BN apresentou um padrão de difração típico de um material amorfo, com uma banda centrada em $2\theta = 19,2^\circ$.¹⁴¹ Por sua vez, as blendas de BNP apresentaram uma banda amorfa em $2\theta = 19,2^\circ$ pertencente a BN e picos de difração característicos da PAni-DBSA em $2\theta = 24,02^\circ$ e $26,7^\circ$ os quais se tornam mais evidentes com a diminuição da relação BN/An indicando um maior conteúdo de PAni-DBSA na blenda.

Figura 68: Difratoograma de raios X para BN, PAni-DBSA e blendas BNP.



Fonte: próprio autor.

5.3. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

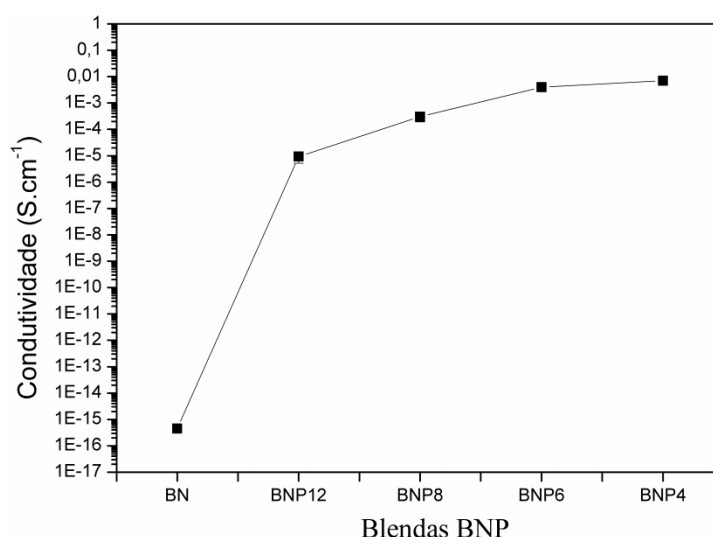
A Tabela 21 apresenta os valores de condutividade elétrica das blendas BNP e a Figura 69 ilustra o comportamento da condutividade elétrica observado para as blendas em função da razão de BN/An.

A BN apresentou condutividade elétrica em torno de $(4,5 \pm 0,6) \times 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$, enquanto a PAni-DBSA apresentou uma condutividade em torno de $(1,7 \pm 0,1) \text{ S.cm}^{-1}$. Foi observado um aumento da condutividade elétrica com a diminuição da razão BN/An, ou seja, o aumento de An na síntese promoveu um aumento gradativo dos valores da condutividade elétrica das blendas, alcançando um máximo de $(7,0 \pm 2,0) \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ para a amostra de BNP4. Tal aumento foi atribuído a maior formação de caminhos condutores (conexões entre partículas condutoras adjacentes) na matriz de BN¹⁴² atribuído a maior quantidade de PAni-DBSA na blenda.

Tabela 21: Valores de condutividade elétrica das blendas BNP.

Blendas	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
BNP12	$(9,0 \pm 4,0) \times 10^{-6}$
BNP8	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^{-4}$
BNP6	$(4,0 \pm 0,8) \times 10^{-3}$
BNP4	$(7,0 \pm 2,0) \times 10^{-3}$

Fonte: próprio autor.

Figura 69: Condutividade elétrica em função da razão BN/An nas blendas BNP.

Fonte: próprio autor.

5.4.ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

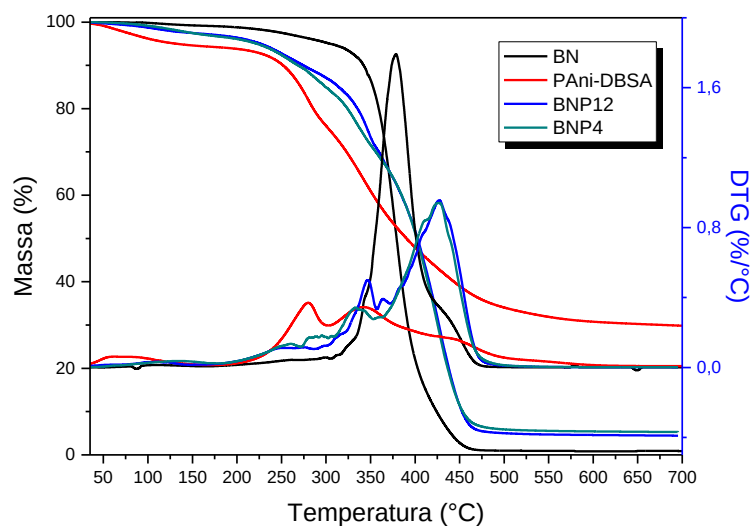
A Figura 70 apresenta as curvas termogravimétricas (TG/DTG) da BN e das blendas BNP12 e BNP4 representativamente.

A BN apresentou 3 estágios de degradação. O primeiro, menos intenso, localizado na faixa de temperatura entre 180-300°C foi atribuído à decomposição simultânea de lipídeos, ácidos graxos ou mesmo processos de reticulação e cisão de cadeias. O segundo localizado entre 300-420°C foi atribuído à decomposição estrutural da BN em atmosfera de nitrogênio, e o ombro centrado em 420°C foi associado à lenta decomposição de cadeias poliméricas ou resíduos altamente reticulados, frequentemente observados na borracha natural.¹⁴³ A inobservância de processos de evaporação de água na BN ocorreram devido ao processo de

obtenção da mesma, que é promovido por meio da coagulação do látex na presença de acetona, secagem a 60°C do coágulo formado e posterior prensagem a 110°C por 20 min, como indicado no procedimento experimental.

As blendas de BNP, por sua vez, apresentaram 4 processos de degradação. O primeiro, entre 30-190°C, foi atribuído a evaporação de água presente nas blendas. Para tal processo de degradação foi observado uma tendência de deslocamento da temperatura de máxima degradação (T_m) da água para maiores valores de acordo com o aumento do teor de PAni-DBSA, comparativamente a PAni pura. Tal fato foi associado ao processo de secagem/prensagem das blendas, que promoveu a evaporação de água não ligada, restando nas amostras apenas moléculas ligadas (ligações de hidrogênio) cujo valor presente apontou ser maior conforme o teor de PAni-DBSA. O segundo estágio de degradação, localizado na faixa de temperatura de 157-300°C, foi atribuído principalmente a degradação do dopante primário e o terceiro estágio, localizado entre 300-374°C, foi atribuído a degradação das cadeias de PAni-DBSA. Verificou-se um deslocamento do pico de máxima degradação da PAni-DBSA bem como sua divisão para a blenda BNP12, comparativamente a amostra de BNP4. Esse comportamento foi associado ao encapsulamento e proteção térmica exercida pela BN à PAni-DBSA em dispersão. Por fim, o quarto estágio de degradação localizado entre 364-500°C foi atribuído a sobreposição da degradação das cadeias de BN e da PAni-DBSA que constituíram ligações cruzadas intercadeias ou que sofreram encapsulamento. WANG et. al. (2016) ⁵⁸ relataram que as moléculas de PAni-DBSA podem constituir ligações cruzadas entre si devido ao processo de aquecimento, aumentando dessa maneira, sua estabilidade térmica. Assim, moléculas de PAni que formaram ligações cruzadas com a BN, durante o processo de síntese, conforme explicado posteriormente, podem durante o processo térmico, constituir ligações cruzadas também entre si, demonstrando uma atuação expressiva no deslocamento da temperatura de máxima degradação da BN.

Figura 70: Termograma TG/DTG para BN, PAni-DBSA e blends BNP12 e BNP4.

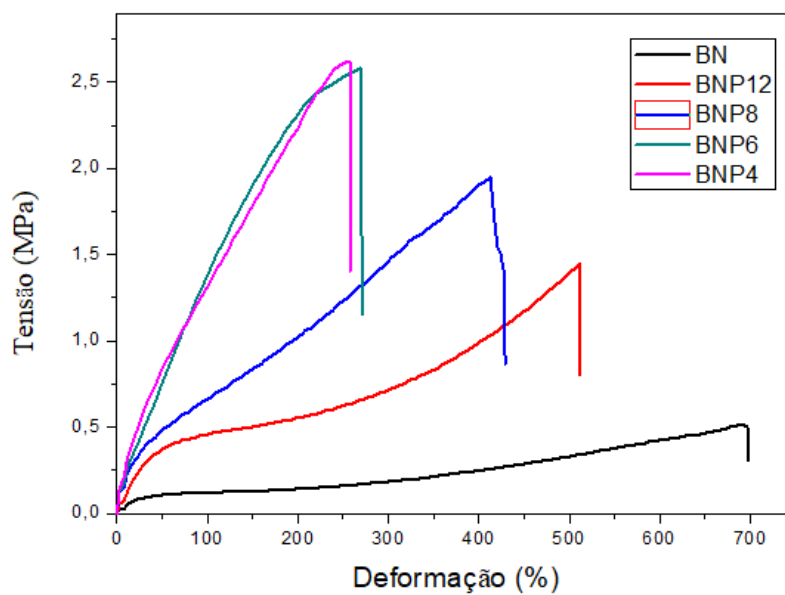


Fonte: próprio autor.

5.5. ANÁLISE MECÂNICA

A Figura 71 ilustra o comportamento mecânico da BN e das blends de BNP em função da razão borracha/monômero. Os dados são resumidos na Tabela 22.

Figura 71: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN e das blends BNP.



Fonte: próprio autor.

Tabela 22: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300 e 500% de deformação para as blendas BNP.

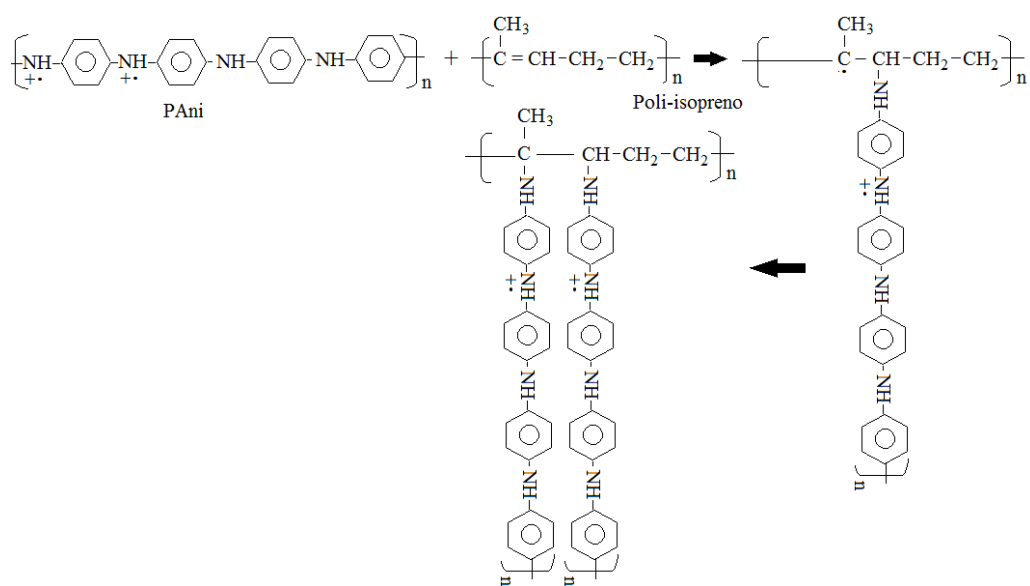
Amostras	Tensão 100% (MPa)	Tensão 300% (MPa)	Tensão 500% (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
BN	0,11 ± 0,08	0,20 ± 0,02	0,30 ± 0,05	0,60 ± 0,10	671 ± 60
BNP12	0,40 ± 0,05	0,70 ± 0,08	1,30 ± 0,20	1,40 ± 0,10	500 ± 40
BNP8	0,65 ± 0,60	1,50 ± 0,60		2,00 ± 0,70	400 ± 20
BNP6	1,40 ± 0,20			2,60 ± 0,60	273 ± 40
BNP4	1,41 ± 0,10			2,60 ± 0,70	255 ± 28

Fonte: próprio autor.

A borracha natural apresentou um comportamento típico de um polímero elastomérico, com altos valores de deformação e reduzidos módulos de tensão a 100, 300 e 500% de deformação. A presença de PANi-DBSA na BN promoveu uma alteração significativa do comportamento mecânico da matriz, ocasionando um aumento nos módulos de tensão a 100, 200 e 300% de acordo com o aumento da concentração de PANi-DBSA nas blendas. Por outro lado, a redução nos valores de deformação na ruptura com o aumento da concentração de PANi-DBSA foi atribuído ao fato das partículas e aglomerados de PANi-DBSA (como vistos nas imagens de MEV) atuarem como pontos de ruptura na matriz.

O aumento dos valores dos módulos de tensão a 100, 200 e 300% estão relacionados ao fato das partículas dificultarem o processo de escoamento e alinhamento das cadeias da BN em resposta a tração mecânica. Além disso, por ser *in situ*, durante a polimerização da PANi pode ocorrer a formação de ligações cruzadas ou grafitização das cadeias de PANi-DBSA na BN durante o processo síntese, que pode consideravelmente ser intensificado durante o processo de prensagem.¹⁴⁴ A Figura 72 ilustra o mecanismo de reticulação que ocorre entre a BN e a PANi-DBSA durante o processo de polimerização *in situ* e intensificado durante na prensagem a quente. Nesse processo, radicais catiônicos formados durante o primeiro passo da polimerização da anilina reagem com a dupla ligação presente na estrutura da BN de forma que, a adição do cátion radical de anilina rompe homoliticamente a dupla ligação da BN formando um radical livre no outro carbono da instauração. Esse radical livre formado, pode então reagir com outro cátion radical de anilina ou então iniciar um processo de reticulação entre as cadeias de BN.

Figura 72: Proposta de reação entre a BN e PANi-DBSA durante o processo de polimerização *in situ* e prensagem a quente.



Fonte: adaptada de Soares, et al. (2006).¹⁴⁴

CAPÍTULO 6

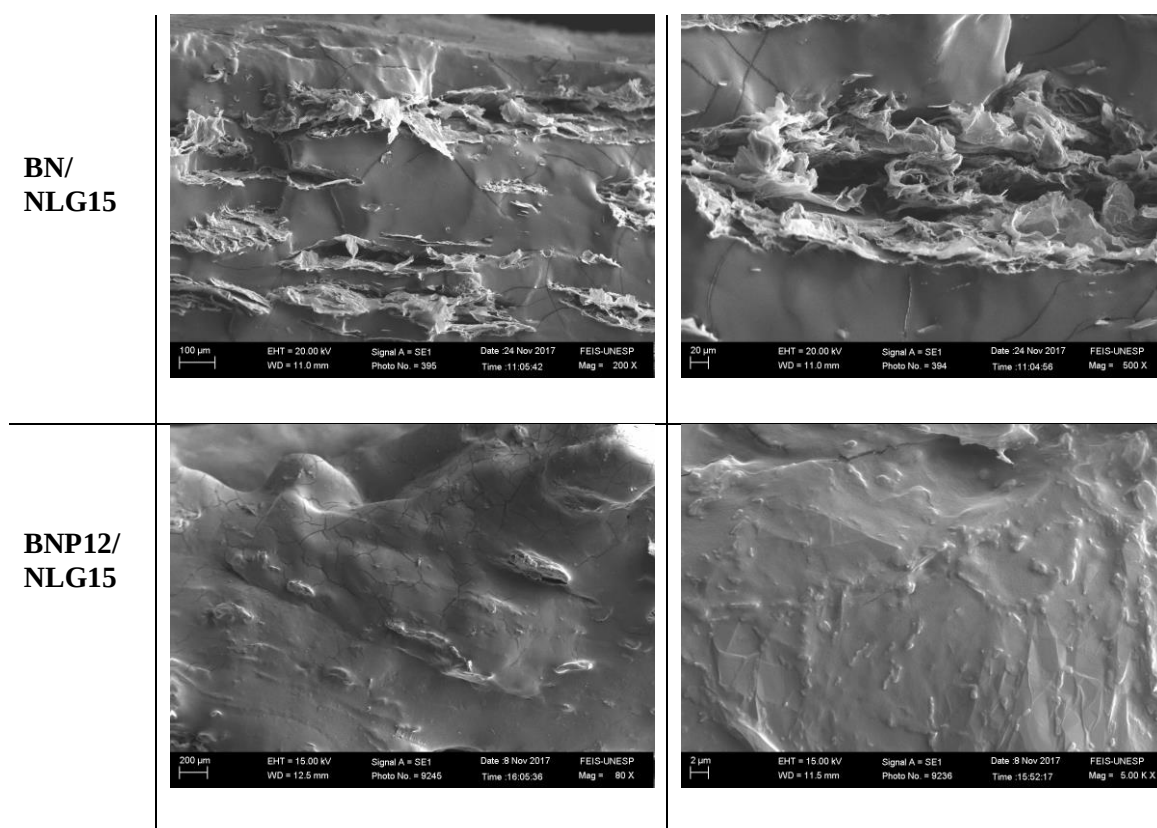
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedades dos nanocompósitos BNP/NLG

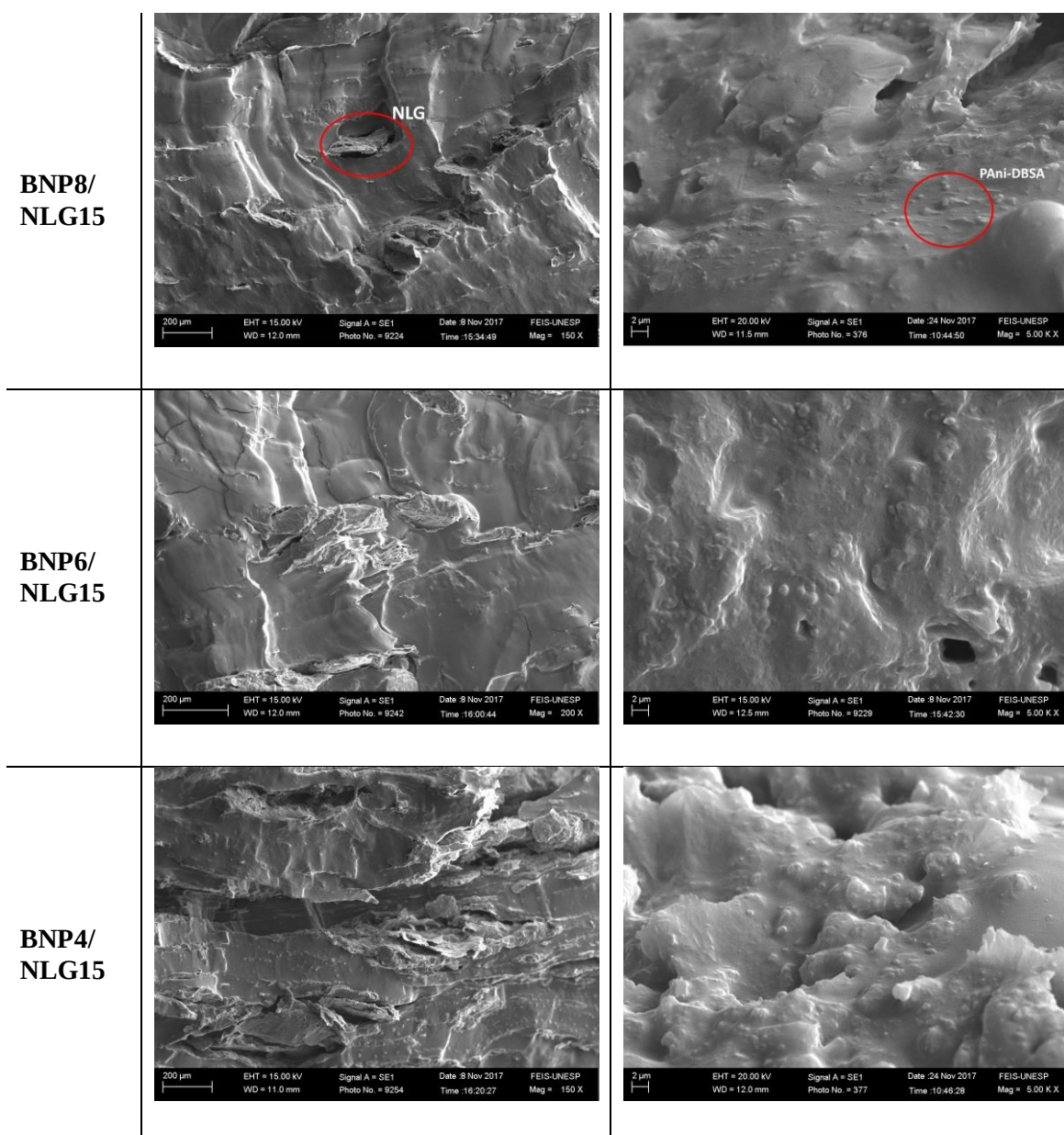
6.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA

A Figura 73 apresenta as micrografias obtidas das superfícies criofraturadas da BN/NLG15 e dos nanocompósitos BNP/NLG para fração de NLG de 15% m/m em relação à anilina.

Por meio das micrografias, pode-se observar, de maneira individual, a presença conjunta das NLG e da PANi-DBSA nos nanocompósitos. As NLG apresentaram-se dispersas na matriz BN na forma de estruturas folhadas. Foi constatada a presença de um maior número de aglomerados de NLG principalmente para menores razões de BN/An. Por sua vez, a presença da PANi-DBSA pôde ser observada nos nanocompósitos por meio da presença de protuberâncias globulares na matriz.

Figura 73: Imagens de MEV obtidas para as blendas BNP.

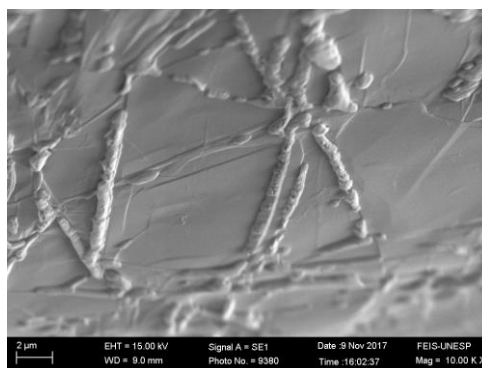




Fonte: próprio autor.

A Figura 74 apresenta a imagem da superfície de uma NLG saliente na fratura de superfície para a amostra BNP4/NLG15. Pôde-se observar a presença de estruturas fibrosas aderidas a superfície da NLG, indicando que a polimerização da An não apenas ocorreu no meio reacional, constituindo partículas individuais de PAni-DBSA como observado em grande quantidade nas micrografias, mas também sobre a superfície das NLG.

Figura 74: Imagem de MEV obtida para BNP4/NLG15.



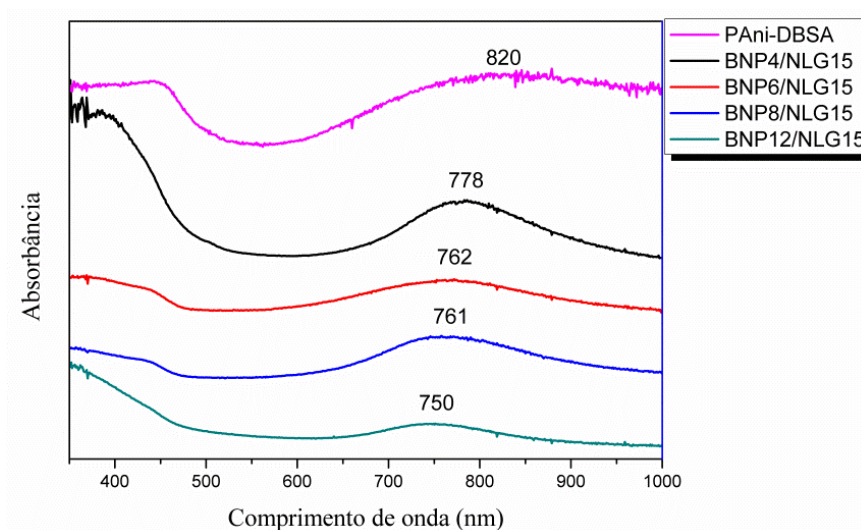
Fonte: próprio autor.

6.2.ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção no UV-Vis para a PAni-DBSA e nanocompósitos BNP/NLG encontram-se ilustrados na Figura 75.

Os nanocompósitos apresentaram bandas de absorção características da PAni-DBSA em seu estado dopado. No entanto, pôde-se notar, assim como no caso das blendas de BNP, o deslocamento referente às bandas centradas em 820 nm para comprimentos de onda cada vez menores em função do aumento da proporção de BN nas blendas.

Não foi observado alterações significativas das bandas de absorção da PAni-DBSA comparativamente as amostras sem a presença das NLG (A Figura 65). Tal fato, demonstra que as NLG não alteraram de maneira significativa o processo de dopagem da PAni-DBSA durante a síntese, indicando que a dopagem da PAni-DBSA e sua conformação de cadeias são influenciadas predominantemente pelo pH da mistura reacional.

Figura 75: Espectro de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BNP/NLG.**Fonte:** próprio autor.

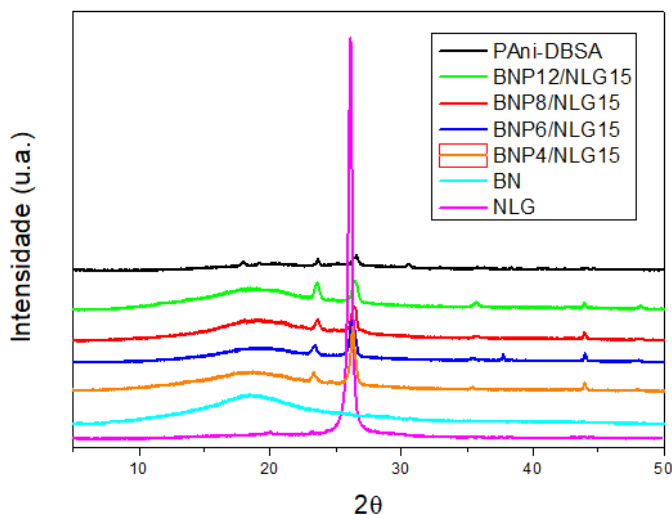
6.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 76 apresenta os padrões de difração de raios X dos compósitos de BNP/NLG.

Como já descrito anteriormente, as NLG apresentaram padrões de difração em 2θ igual a aproximadamente $26,5^\circ$ e $54,3^\circ$ e a BN apresentou uma banda de espalhamento, característica de um polímero amorfo, centrada em $2\theta \sim 19,2^\circ$. Por sua vez, a PANi-DBSA exibiu padrões de difração em 2θ igual a $18,40^\circ$, $19,30^\circ$, $24,02^\circ$; $25,3^\circ$; $26,7^\circ$; $26,9^\circ$; $27,02^\circ$; $30,92^\circ$; $30,86^\circ$; $33,32^\circ$; $37,82^\circ$ e $38,26^\circ$ (Figura 42). Em especial, destaca-se para a PANi-DBSA os picos presentes em $19,3^\circ$ e $25,4^\circ$ referentes aos planos (001) e (110) ¹¹⁰ os quais representam a periodicidade paralela e perpendicular, respectivamente, em relação ao eixo de cadeia, confirmando a formação da PANi em sua configuração sal de esmeraldina.

Os nanocompósitos apresentaram como padrão de difração a sobreposição dos padrões referentes as suas fases individuais. Pôde-se notar uma redução substancial da intensidade do pico de difração das NLG em $26,5^\circ$ nos nanocompósitos, originado do encapsulamento e recobrimento das nanolâminas pela borracha e PANi-DBSA respectivamente, de maneira que este não é visível nos nanocompósitos de BNP/NLG. Os picos de difração para $2\theta = 26,7^\circ$ referente a PANi-DBSA pode ser constatado nas blendas BNP/NLG, no entanto, esses sofreram um pequeno deslocamento para menores ângulos de difração nos nanocompósitos indicando um aumento no espaçamento interplanar, provavelmente originado da interação da PANi com a BN.

Figura 76: Difratoograma de raios X para BN, PAni-DBSA, NLG e blendas BNP/NLG.

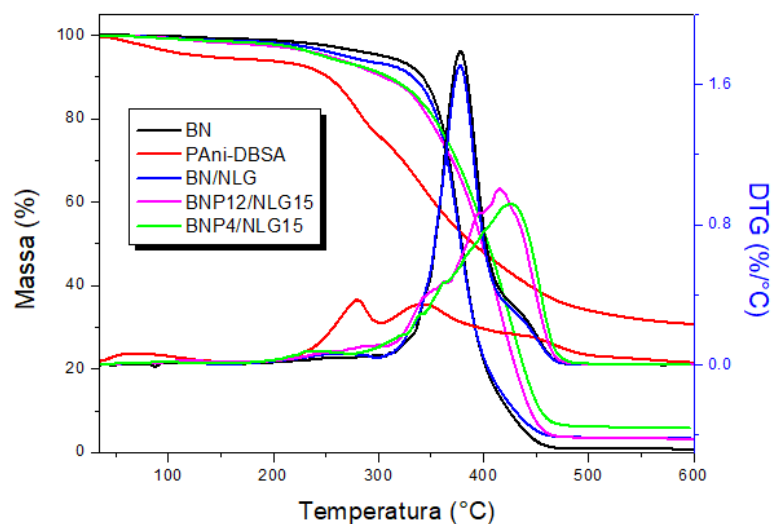


Fonte: próprio autor.

6.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 77 ilustra os termogramas TG e DTG dos nanocompósitos de BNP/NLG comparativamente a BN e a BN/NLG. Para os nanocompósitos de BNP/NLG pôde-se verificar que, assim como nas blendas BNP, houve uma tendência de evaporação mais lenta do dopante primário originado pela maior dificuldade do processo de difusão do dopante, gerado principalmente pela matriz de BN, o qual foi pouco influenciado pela presença das NLG.¹⁴⁵ Tal tendência de deslocamento foi também constatada para a banda de degradação localizada entre 300-374°C referente a degradação das cadeias da PAni-DBSA. Similarmente as blendas de BNP, um deslocamento substancial do pico de máxima degradação da BN para maiores temperaturas foi constatado nos nanocompósitos de BNP/NLG. Tal fato pode estar associado à formação de ligações cruzadas.

Figura 77: Termograma TG/DTG para BN, PAni-DBSA, BN/NLG e nanocompósitos BNP12/NLG15 e BNP4/NLG15.



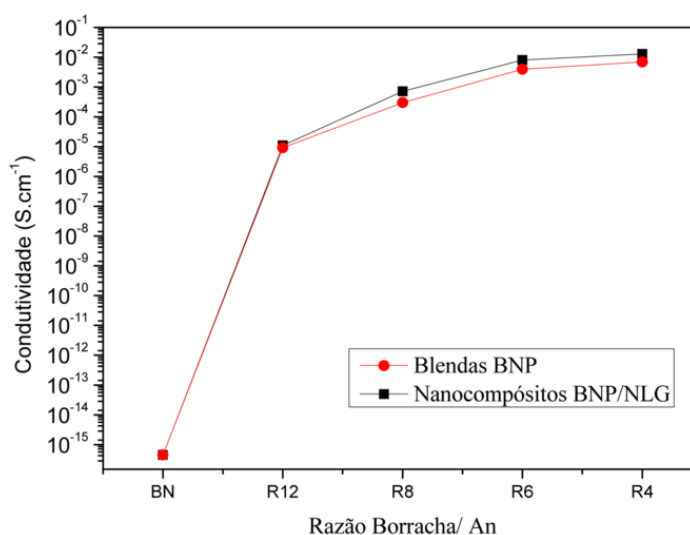
Fonte: próprio autor.

6.5. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Figura 75 ilustra o comportamento da condutividade elétrica da BN e nanocompósitos de BNP/NLG para fração de NLG de 15%.

Nos nanocompósitos BNP/NLG pôde-se verificar que a inserção de NLG provocou um pequeno aumento nos valores da condutividade elétrica, para as razões 8, 6 e 4, comparativamente aos valores encontrados para as blends BNP nessas razões. Considerando que a porcentagem de NLG empregada encontra-se abaixo do limiar de percolação do sistema (uma vez que a condutividade do nanocompósito de BN/NLG foi de $(4,5 \pm 0,6) \times 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$) o aumento na condutividade está relacionado principalmente a polimerização da PAni-DBSA na superfície das NLG durante a síntese (Figura 74), permitindo a sobreposição de orbitais π (como discutindo anteriormente), o que intensifica os processos de condução na amostra. A condutividade máxima encontrada ocorreu nas amostras de BNP4/NLG15 sendo igual a $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Os valores de condutividade dos nanocompósitos encontram-se descritos na Tabela 23.

Figura 78: Comportamento comparativo da condutividade elétrica das blendas BNP aos nanocompósitos BNP/NLG em função da razão BN/An.



Fonte: próprio autor.

Tabela 23: Valores de condutividade elétrica dos nanocompósitos de BN/PAni-DBSA/NLG.

Nanocompósitos	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
BN/NLG	$(4,5 \pm 0,6) \times 10^{-16}$
BNP12/NLG15	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
BNP8/NLG15	$(7,2 \pm 5,0) \times 10^{-4}$
BNP6/NLG15	$(8,1 \pm 1,4) \times 10^{-3}$
BNP4/NLG15	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$

Fonte: próprio autor.

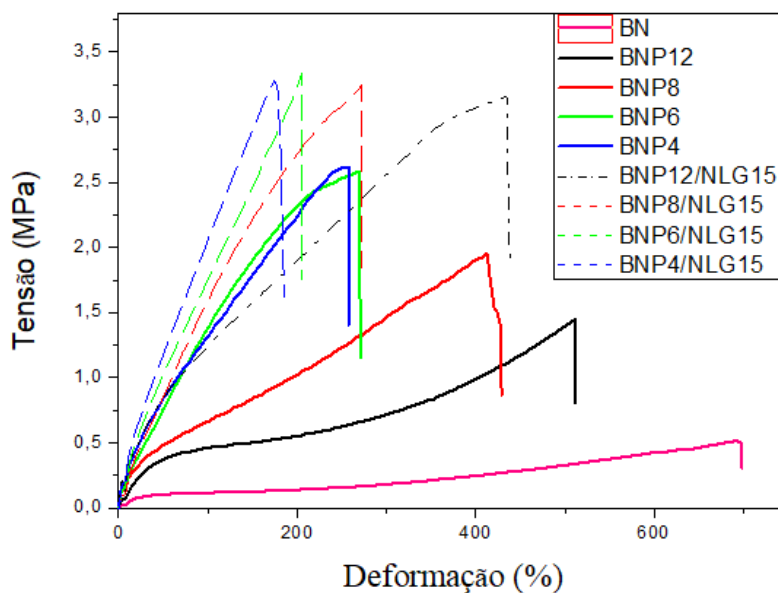
6.6. ANÁLISE MECÂNICA

A Figura 79 apresenta as curvas representativas de tensão-deformação da BN e das blendas BNP comparativamente aos seus respectivos nanocompósitos BNP/NLG. Foi possível constatar que a presença das NLG alteraram de maneira significativa o comportamento mecânico das blendas, aumentando gradativamente os módulos de tensão em 100 e 300% conforme o aumento do teor de NLG nos nanocompósitos, atingindo expressivos aumentos até 375% maiores do que as blendas de BNP. Estes resultados mostram que as NLG atuam como reforço. Tal comportamento pode estar associado a possível formação de ligações cruzadas entre a PAni-DBSA, presente em sua forma livre ou na superfície da NLG, com a BN (Figura 77) aumentando substancialmente os módulos de tensão e reduzindo desta maneira a mobilidade das cadeias poliméricas.

Xing e colaboradores (2017)⁵⁶ relataram que quando nanocompósitos de borracha de estireno-butadieno e óxido de grafeno são prensados a 170 °C, o óxido de grafeno, além de um reforço, é capaz de gerar radicais livres (devido aos grupos oxigenados como hidroxilas que podem sofrer clivagem homolítica a alta temperatura), que podem induzir ao processo de reticulações na borracha, similarmente ao mecanismo de crosslinking com peróxidos. Sendo assim, devido as NLG apresentarem grupos químicos oxigenados (os quais não foram totalmente degradados durante o tratamento térmico) resultantes do processo químico de expansão da grafite, esses podem também contribuir para a formação de reticulações na matriz de BN.

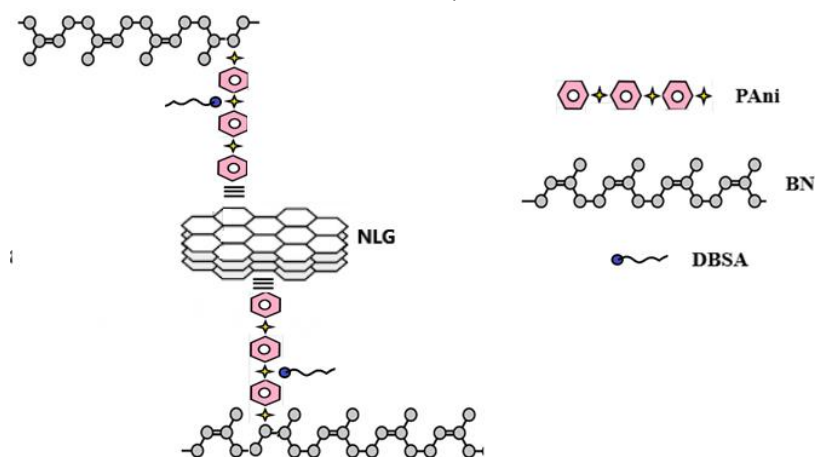
Já o alongamento na ruptura para nanocompósitos BNP/NLG diminuíram em comparação com a BN e a suas respectivas blendas, não ultrapassando 500%, fato atribuído concomitantemente a presença de defeitos e a própria atuação das fases dispersas como possíveis pontos de ruptura.

Figura 79: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN e das blendas BNP/NLG.



Fonte: próprio autor.

Figura 80: Esquema ilustrativo da formação de ligações cruzadas entre a PAni-DBSA com a BN.



Fonte: próprio autor.

Tabela 24: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de força a 100%, 300 e 500% de deformação para os nanocompósitos BNP/NLG.

Amostra	Tensão 100% (MPa)	Tensão 300% (MPa)	Tensão 500% (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
BN	0,11 ± 0,08	0,20 ± 0,02	0,30 ± 0,05	0,60 ± 0,10	671 ± 60
BNP12/NLG15	1,20 ± 0,30	2,60 ± 0,20		3,10 ± 0,30	440 ± 20
BNP8/NLG15	1,60 ± 0,40			3,20 ± 0,4	273 ± 27
BNP6/NLG15	1,70 ± 0,10			3,30 ± 0,2	205 ± 15
BNP4/NLG15	1,90 ± 0,20			3,30 ± 0,10	175 ± 35

Fonte: próprio autor.

CAPÍTULO 7

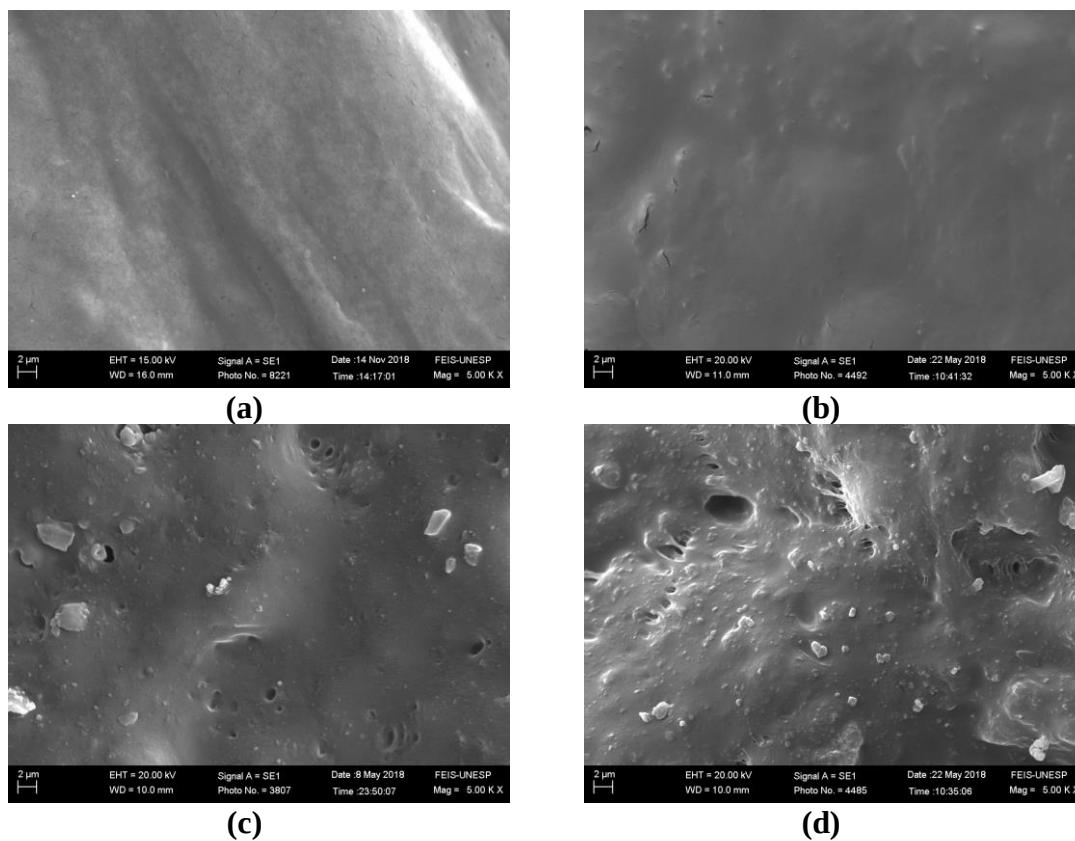
RESULTADOS E DISCUSSÃO: Estudo da síntese e das propriedades de blendas contendo BV e PAni-DBSA

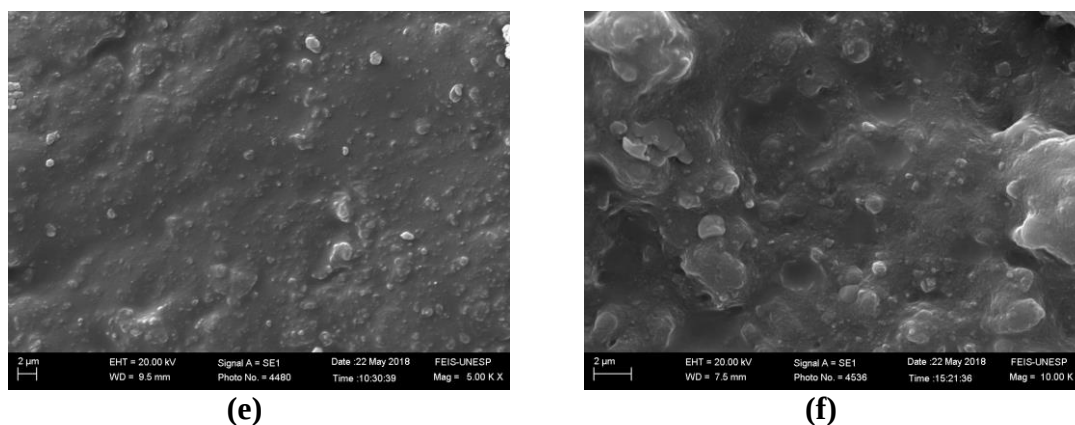
7.1. ESTUDO DA MORFOLOGIA

A Figura 78 ilustra as imagens de MEV das superfícies da BN, BV e blendas BVP. Uma vez pré-vulcanizadas, não foi possível fraturar as amostras em nitrogênio líquido.

Comparativamente a BN, a BV apresentou uma superfície de maior rugosidade. Por sua vez, a presença da PAni-DBSA na matriz BN originou o surgimento de irregularidades de superfície (protuberâncias) que tenderam a se intensificar com o aumento da concentração de PAni-DBSA, promovendo alterações significativas na topografia de superfície das amostras.

Figura 81: Imagens de MEV obtidas para (a) BN (b), BV, (c) BVP12, (d) BVP8, (e) BVP6 e (f) BVP4.





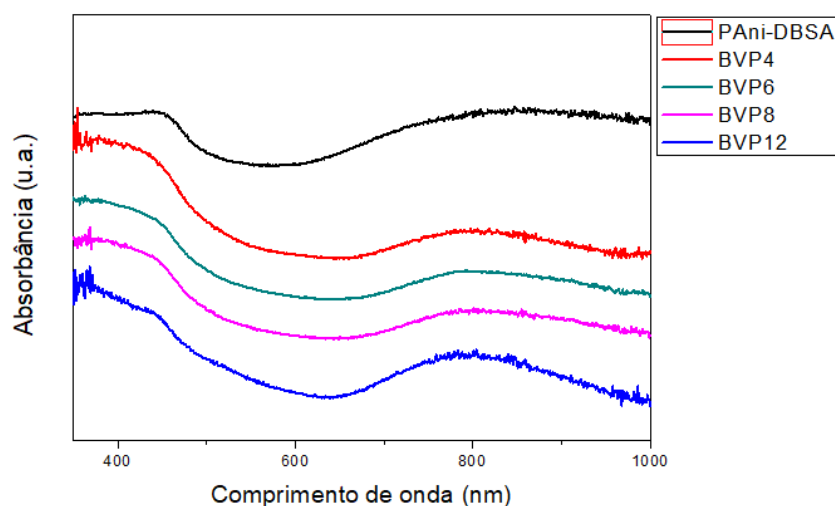
Fonte: próprio autor.

7.2.ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR

Para essa análise, amostras de BV/PAni-DBSA foram retiradas do meio reacional após polimerização da An e dispersas em água para obtenção dos espectros de UV-Vis, assim como descrito no procedimento experimental. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 82.

Os espectros apresentaram as principais bandas de absorção características da PAni-DBSA em seu estado sal de esmeraldina (450 nm e em torno de 800 nm, referentes a transição pólaron/bipolaron) indicando a polimerização da PAni-DBSA no meio reacional.

Figura 82: Espectro de UV-Vis-NIR das blends BVP.

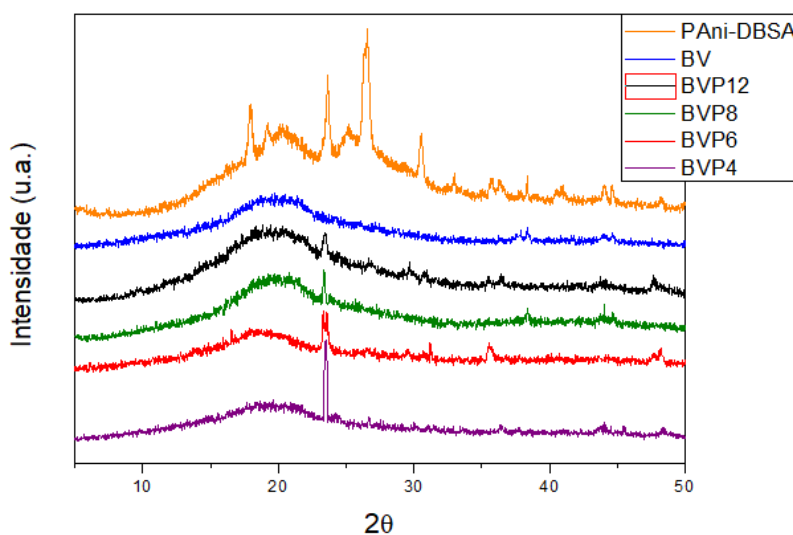


Fonte: próprio autor.

7.3.DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 80 apresenta os padrões de difração de raios X das blendas BVP comparativamente a BV e a PAni-DBSA. A BV apresentou padrão característico de um sistema amorfo com uma banda de difração centrada em $2\theta = 19,8^\circ$. Semelhantemente as blendas BNP, as blendas BVP apresentaram uma banda de difração centrada em $2\theta \sim 19,8^\circ$ característica da BV ¹⁴¹ e um pico de difração característicos da PAni-DBSA em $2\theta = 24,02^\circ$ o qual apresentou um aumento de intensidade conforme o conteúdo de PAni-DSBA nas blendas, indicando um maior ordenamento das cadeias da PAni-DBSA com a redução de BN nas amostras.

Figura 83: Difratoograma de raios X para BV, PAni-DBSA e blendas BVP.



Fonte: próprio autor.

7.4.ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

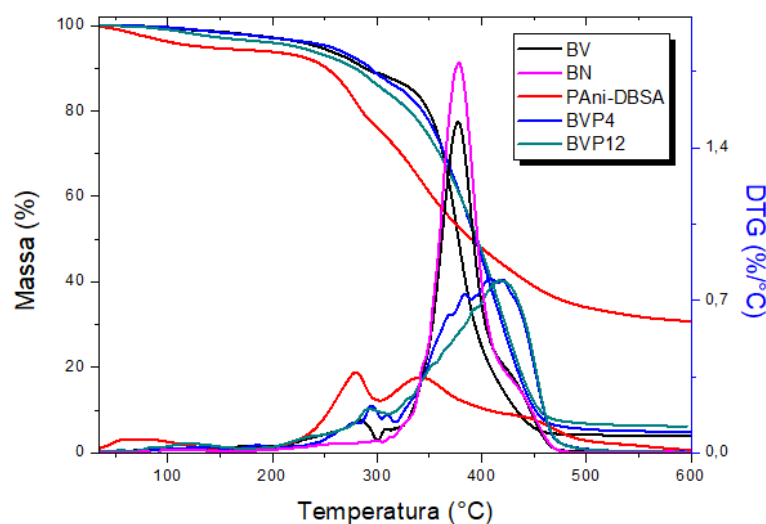
A Figura 84 apresenta as curvas termogravimétricas (TG/DTG) da BV e das blendas BVP12 e BVP4 comparativamente a BN e a PAni-DBSA.

A BV apresentou padrão de degradação similar a BN, no entanto, verificou-se a presença de processos de degradação na faixa de temperatura entre 202-328°C, os quais podem estar associados à degradação dos agentes vulcanizantes em excesso. Por sua vez, as blendas BVP apresentaram basicamente três estágios de degradação térmica: o primeiro na faixa de temperatura entre 70-170°C referente à evaporação de moléculas de água, bem como, a evaporação de dopante não ligado; o segundo, entre 206-320°C, originado do dopante

ligado, água quimioadsorvida, bem como, a degradação dos agentes vulcanizantes em excesso da BV. Por fim, o terceiro estágio de degradação, observado entre 300-500°C, foi atribuído, principalmente, a degradação das cadeias de BV cujo deslocamento foi relacionado a processos de formação de ligações cruzadas.

As blendas BVP seguiram o mesmo perfil das blendas BNP, e nanocompósitos BNP/NLG, apresentando um aumento da estabilidade térmica da PAni-DSBA.

Figura 84: Termogramas TG/DTG para BV, PAni-DBSA e blendas BVP12 e BVP4.



Fonte: próprio autor.

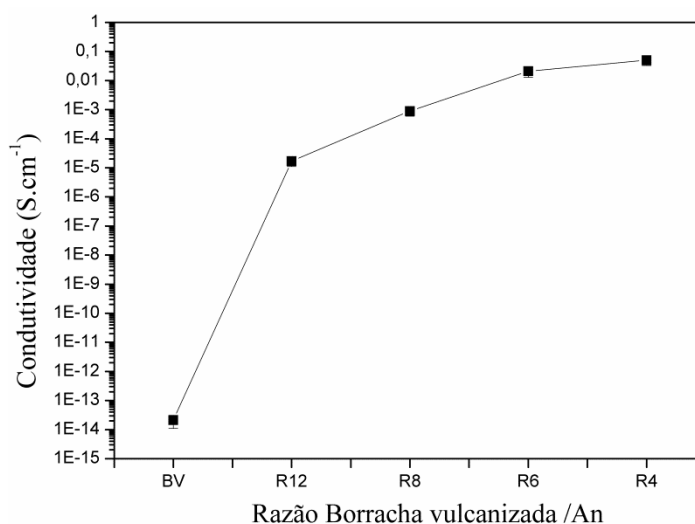
7.5. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Figura 85 ilustra o comportamento da condutividade elétrica das blendas BVP em função da concentração de BV empregada na síntese, os dados são resumidos na Tabela 25.

A condutividade elétrica mensurada para a BN foi de $(4,5 \pm 0,6) \times 10^{-15} \text{ S.cm}^{-1}$, por sua vez a BV apresentou condutividade elétrica de $(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$. Essa diferença é atribuída aos resíduos de produtos utilizados para a prevulcanização do látex.

Assim como esperado, a diminuição da razão BV/An nas blendas promoveu um aumento dos valores da condutividade elétrica das amostras, alcançando o valor máximo de $(5,0 \pm 2,0) \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para a blenda BVP4.

Figura 85: Comportamento da condutividade elétrica das blendas BVP em função da razão BN/An.



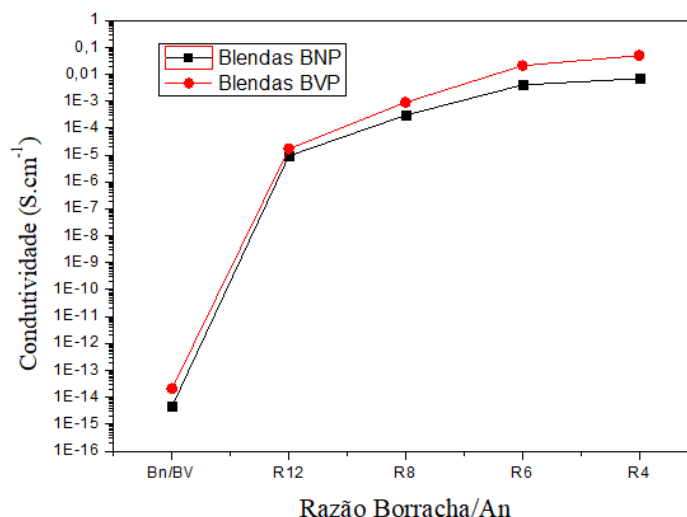
Fonte: próprio autor.

Tabela 25: Valores de condutividade elétrica das blendas BVP.

Blendas	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
BVP12	$(1,7 \pm 0,6) \times 10^{-5}$
BVP8	$(9,0 \pm 3,0) \times 10^{-4}$
BVP6	$(2,0 \pm 0,8) \times 10^{-2}$
BVP4	$(5,0 \pm 2,0) \times 10^{-2}$

Fonte: próprio autor.

A Figura 86 apresenta o comportamento da condutividade elétrica encontrada para as blendas de BVP comparativamente as blendas BNP. Um pequeno aumento da condutividade elétrica das amostras de BVP para razões BN/An abaixo de 8 foram constatadas comparativamente as blendas de BNP. Tal comportamento pode estar relacionado a facilitação da formação dos caminhos percolativos pela PAni-DBSA devido ao processo de pré-vulcanização, que mantém a estabilidade da partícula de látex por um maior período de tempo durante a síntese da An, retardando ou mesmo diminuindo o processo de formação do filme final por meio da ruptura e emaranhamento das cadeias de BN.

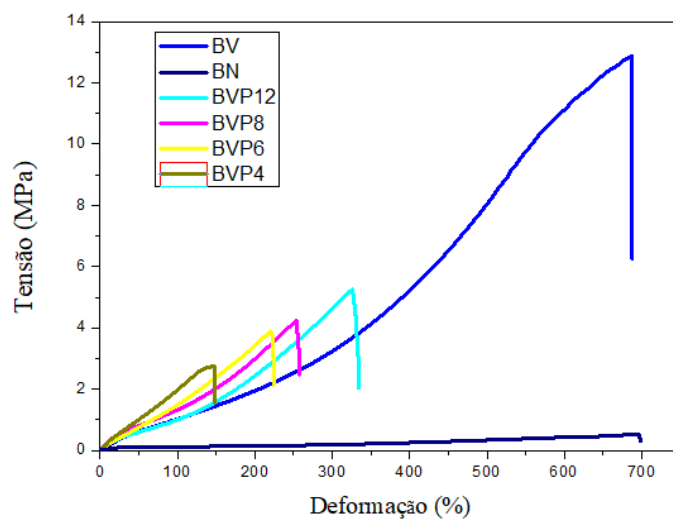
Figura 86: Estudo comparativo da condutividade elétrica das blendas BNP e BVP.

Fonte: próprio autor.

7.6. ANÁLISE MECÂNICA

A Figura 87 ilustra as medidas de tração para as amostras de BV e blendas BVP comparativamente a BN. Observa-se que a BV apresenta um valor na tensão e alongação na ruptura de $(12,6 \pm 0,1)$ MPA e $(690 \pm 24)\%$, respectivamente, o que para a tensão é cerca de 20 vezes maior que a BN. Este resultado confirma a formação de ligações cruzadas.

A inserção de PANi na matriz reduziu de maneira drástica a alongação e os módulos de tensão para as blendas de BVP. Razões BV/An inferiores a 12 suportaram deformações abaixo de 300% devido a ação da PANi como pontos de ruptura. Em comparação com as blendas BNP, observa-se que a tensão na ruptura diminui com o aumento do teor de PANi. Isto ocorre devido a borracha vulcanizada possuir maior resistência a tração do que a borracha não vulcanizada. Por outro lado, a menor alongação para uma dada composição está relacionado a menor interação entre as fases borracha vulcanizada e PANi. No entanto, como pôde ser constatado, os valores do módulo de tensão atingiram valores até 165% maiores que os observados para as blendas de BNP.

Figura 87: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BN, BV e das blendas BVP.**Fonte:** próprio autor.**Tabela 26:** Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de tensão a 100%, 300 e 500% de deformação para as blendas BVP.

Amostra	Tensão 100% (MPa)	Tensão 300% (MPa)	Tensão 500% (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
BV	$0,9 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,5$	$12,6 \pm 0,1$	690 ± 24
BVP12	$1,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$		$5,5 \pm 1,3$	338 ± 75
BVP8	$1,5 \pm 0,2$			$4,0 \pm 0,4$	247 ± 28
BVP6	$1,6 \pm 0,2$			$3,8 \pm 0,1$	231 ± 19
BVP4	$2,3 \pm 0,6$			$2,8 \pm 0,3$	150 ± 12

Fonte: próprio autor.

CAPÍTULO 8

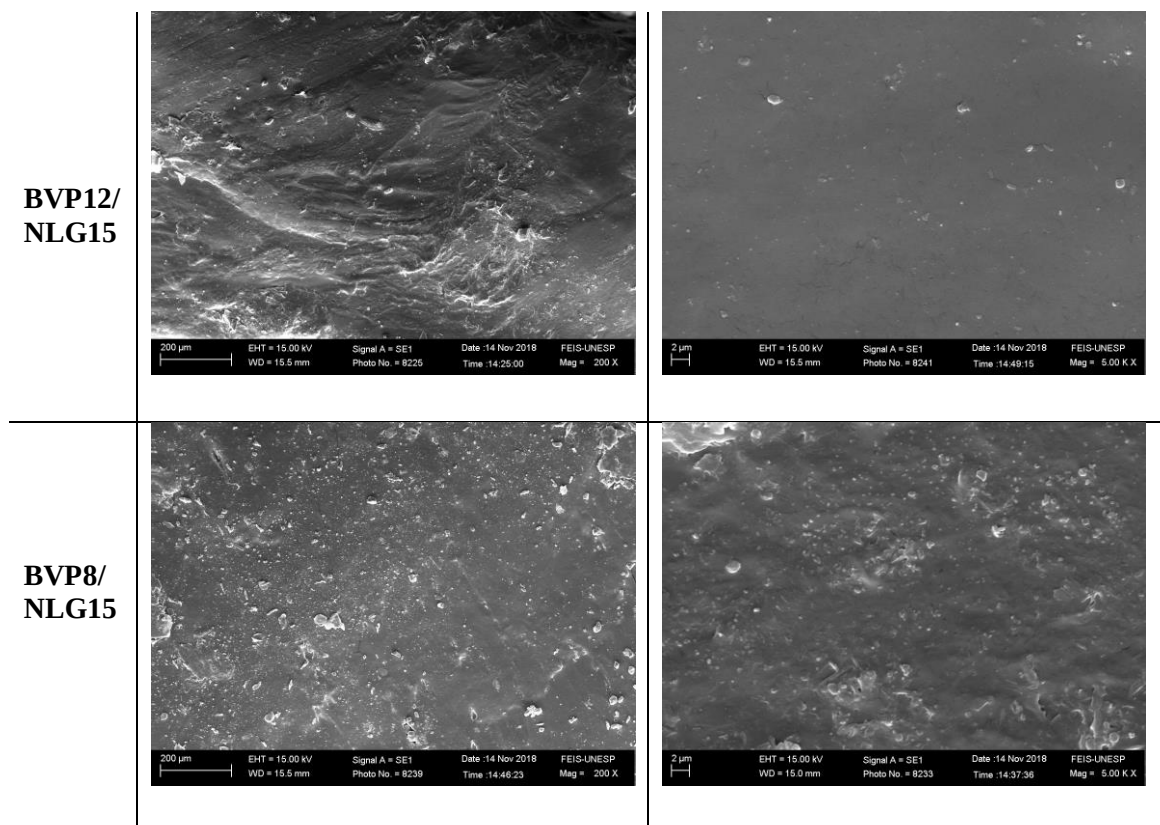
RESULTADOS E DISCUSSÃO

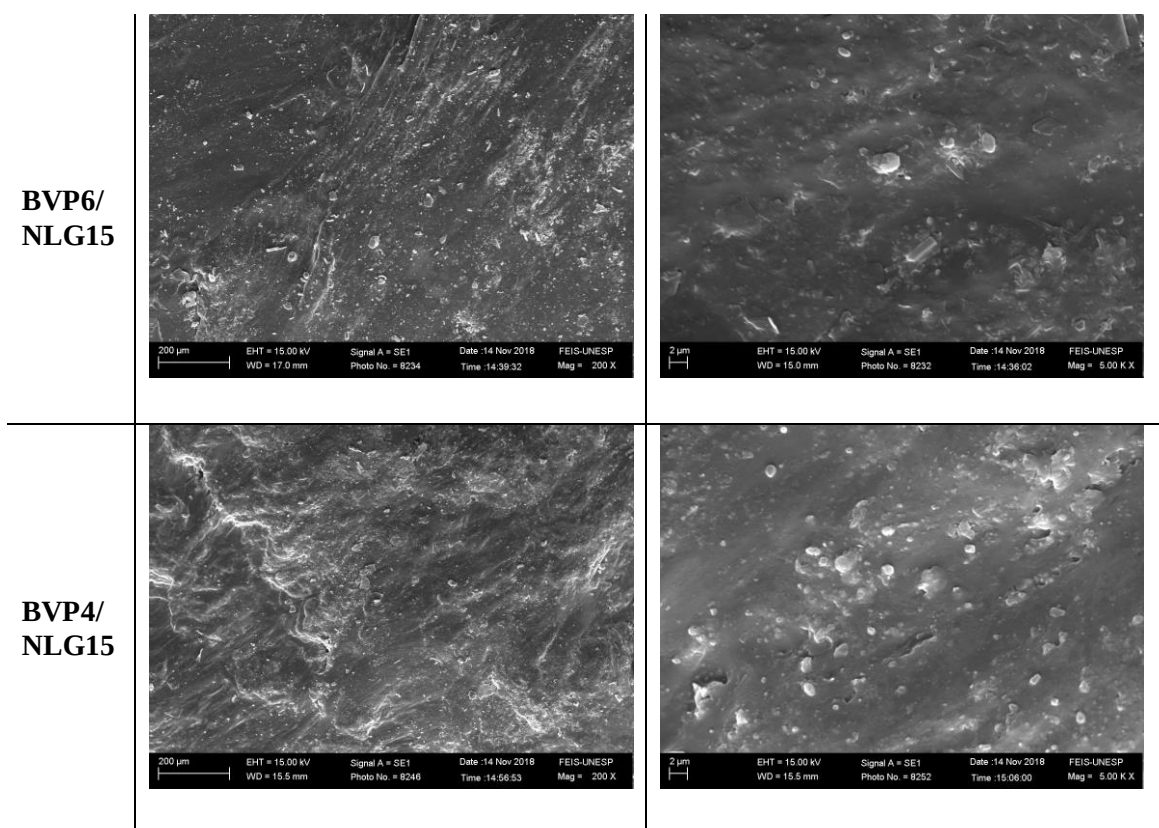
Estudo da síntese e das propriedade de nanocompósitos contendo BV e PAni/NLG

8.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA

A Figura 88 ilustra as micrografias obtidas na superfície dos filmes dos nanocompósitos BVP/NLG. Foi possível observar a presença de protuberâncias na matriz de BV atribuídas a presença da PAni-DBSA, estas tenderam a se intensificar na forma de aglomerados, conforme a diminuição da razão de BV nos nanocompósitos.

Figura 88: Imagens de MEV obtidas para os nanocompósitos BVP/NLG.

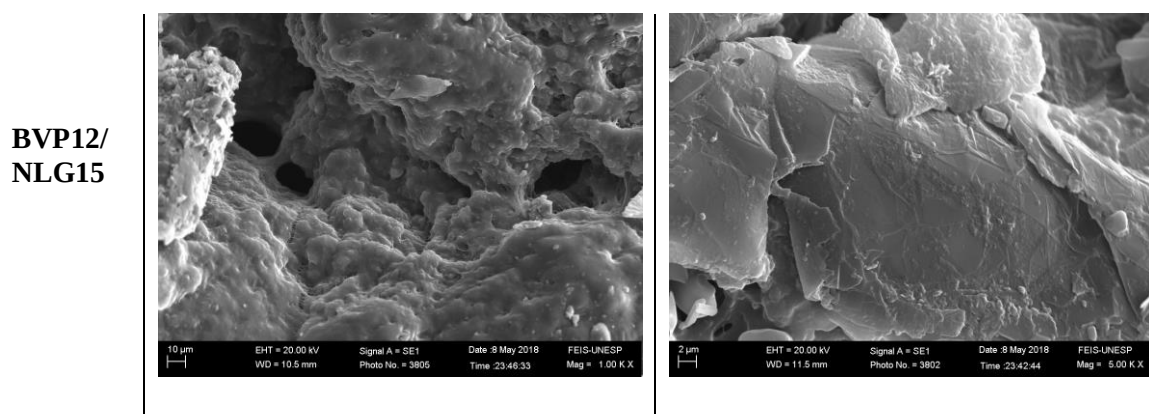




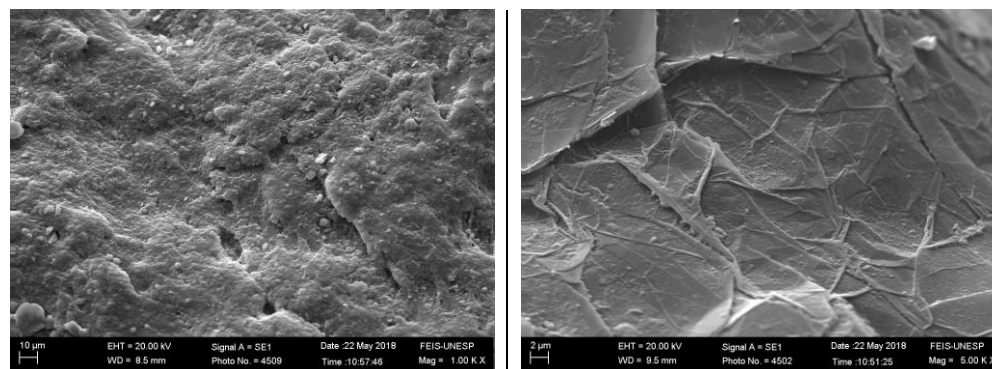
Fonte: próprio autor.

A Figura 89 apresenta representativamente as micrografias obtidas na região de superfície dos nanocompósitos BVP12/NLG15 e BVP4/NLG15 não prensados. Por meio da análise das micrografias foi possível identificar a presença da PANi-DBSA e das NLG dispersas na matriz de BV. Observou-se que a PANi-DBSA está presente tanto individualmente, dispersas na matriz, quanto polimerizada na superfície das NLG.

Figura 89: Imagens de MEV de amostras não prensadas dos nanocompósitos BVP12/NLG15 e BVP4/NLG15.



**BVP4/
NLG15**

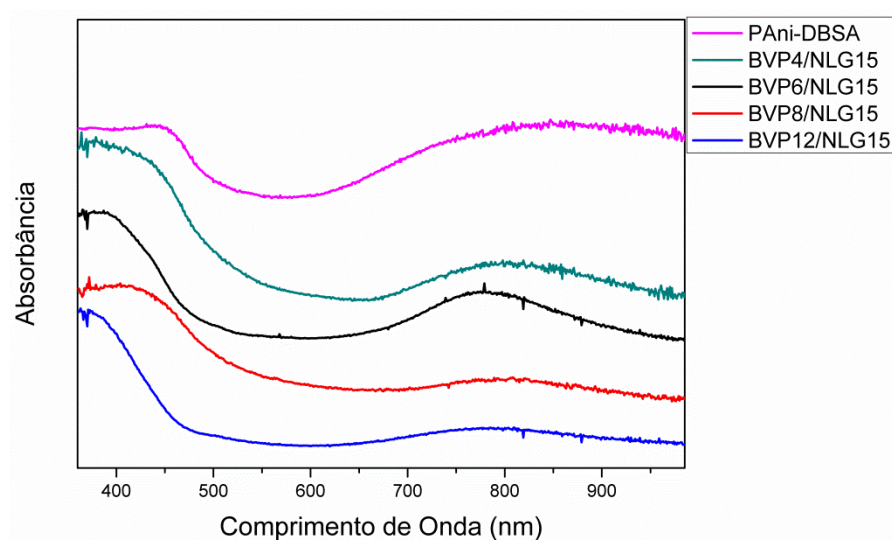


Fonte: próprio autor.

8.2.ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis-NIR

A Figura 90 apresenta um comparativo dos espectros de UV-Vis da PANi-DBSA e para os nanocompósitos. Nota-se a presença das bandas polarônicas (450 nm e acima de 780 nm) mostrando que a PANi encontra-se no estado de oxidação sal de esmeraldina.

Figura 90: Espectro de UV-Vis-NIR dos nanocompósitos BVP/NLG.



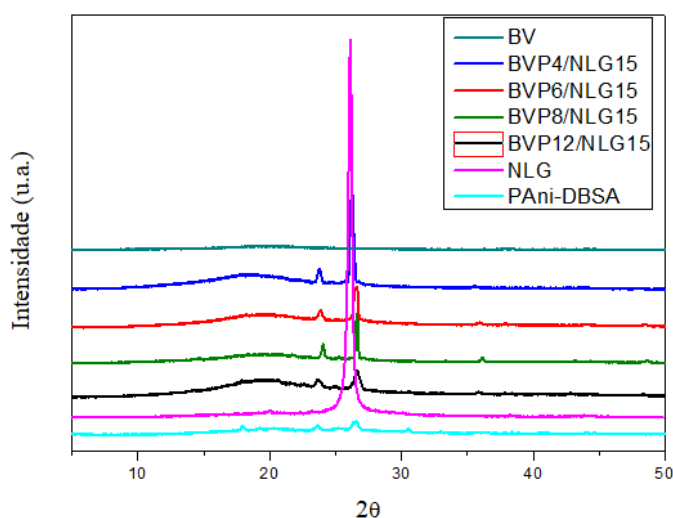
Fonte: próprio autor.

8.3.DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 91 apresenta os padrões de difração de raios X dos nanocompósitos de BVP/NLG.

Os nanocompósitos BVP/NLG, assim como os nanocompósitos BNP/NLG, apresentaram como padrão de difração a sobreposição dos padrões de difração referentes às suas fases individuais. Assim como no caso anterior, o pico de difração da PAni em $2\theta = 26,7^\circ$ foi constatado nos nanocompósitos e apresentaram um pequeno deslocamento para menores ângulos de difração indicando um maior espaçamento interplanar. No entanto, o deslocamento do padrão de difração em $2\theta = 26,7^\circ$ da PAni-DBSA foi relativamente maior para os nanocompósitos BNP/NLG em detrimento dos nanocompósitos de BVP/NLG. Tal fato, pode estar associado a menor interação entre a PAni-DBSA e as cadeias de BV comparativamente a BN, originado pelo menor número de sítios de ligação disponíveis na BV para a formação de ligações cruzadas com a PAni devido a vulcanização com enxofre.

Figura 91: Difratoograma de raios X para BV, PAni-DBSA, e blends BVP.



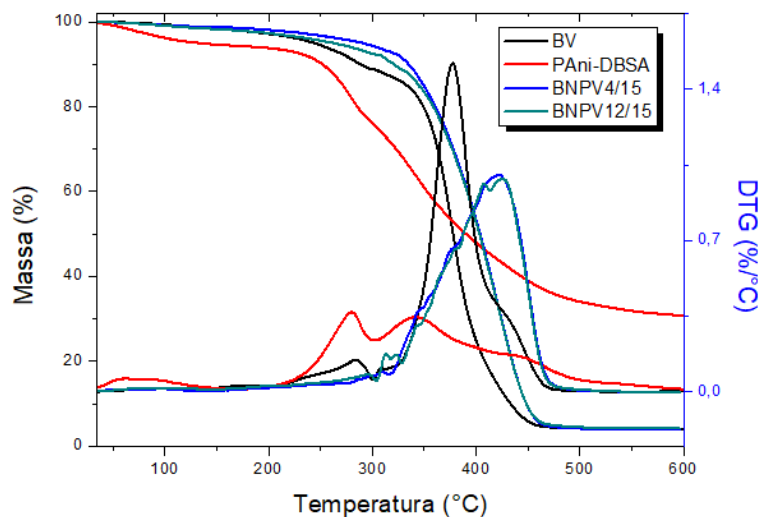
Fonte: próprio autor.

8.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 92 ilustra os termogramas TG e DTG dos nanocompósitos de BVP/NLG15 comparativamente a BV e a PAni-DBSA. Os nanocompósitos de BVP/NLG15 apresentaram perfis de degradação semelhantes aos apresentados pelas blends BVP. Não foram observadas alterações significativas das faixas de degradação observadas para as blends BVP comparativamente as constatadas para os nanocompósitos de BVP/NLG15. Assim como nos casos anteriores, um aumento da estabilidade térmica da PAni-DBSA, bem como um aumento da temperatura de máxima degradação da BN, foram observadas nos nanocompósitos de BVP/NLG15, sendo atribuídos ao processo de encapsulamento e formação de ligações

cruzadas da PAni, demonstrando assim, a repetitividade do processo. As medidas térmicas neste caso, indicaram que a presente quantidade de NLG empregada nos nanocompósitos não alterou significativamente o comportamento térmico do sistema comparativamente as blendas de BVP.

Figura 92: Termogramas TG/DTG para BV, PAni-DBSA e nanocompósitos BVP12/NLG15 e BVP4/NLG15.



Fonte: próprio autor.

8.5. ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Tabela 27 apresenta os valores de condutividade elétrica obtidos para os nanocompósitos BVP/NLG.

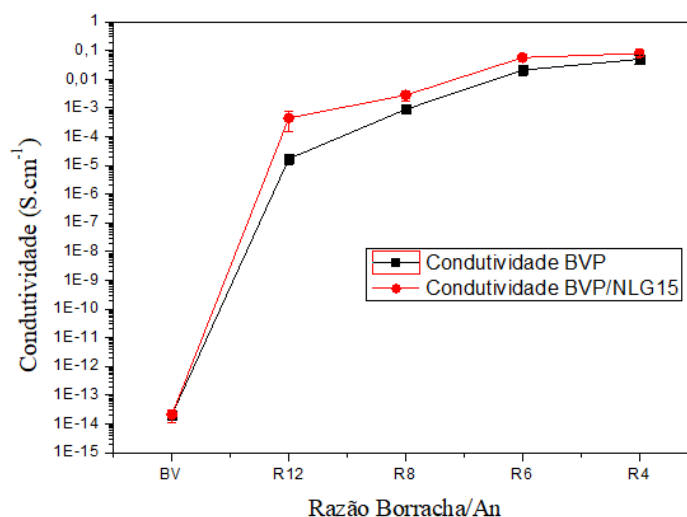
Assim como esperado, uma redução da razão BV nas amostras promoveu um aumento gradativo nos valores da condutividade final dos nanocompósitos, atingindo um máximo de $(8,00 \pm 0,02) \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para amostra BVP4/NLG15.

Tabela 27: Medidas de condutividade elétrica dos nanocompósitos BVP/NLG15.

Nanocompósitos	Condutividade elétrica (S.cm^{-1})
BVP12/NLG15	$(5 \pm 3) \times 10^{-4}$
BVP8/NLG15	$(3 \pm 1) \times 10^{-3}$
BVP6/NLG15	$(6 \pm 1) \times 10^{-2}$
BVP4/NLG15	$(8,00 \pm 0,02) \times 10^{-2}$

Fonte: próprio autor.

A Figura 93 ilustra o comportamento da condutividade elétrica dos nanocompósitos em função da fração de borracha comparativamente as blendas de BVP. Pode-se notar um pequeno incremento dos valores da condutividade elétrica nos nanocompósitos devido à presença das NLG, comparativamente as blendas de BVP. Tal fato, foi diretamente associado à sobreposição de orbitais π da PANi-DBSA com as NLG no processo de síntese, como discutindo anteriormente, intensificando processos de condução na amostra.

Figura 93: Comportamento da condutividade elétrica em função da razão BN/An nas blendas BVP/NLG.

Fonte: próprio autor.

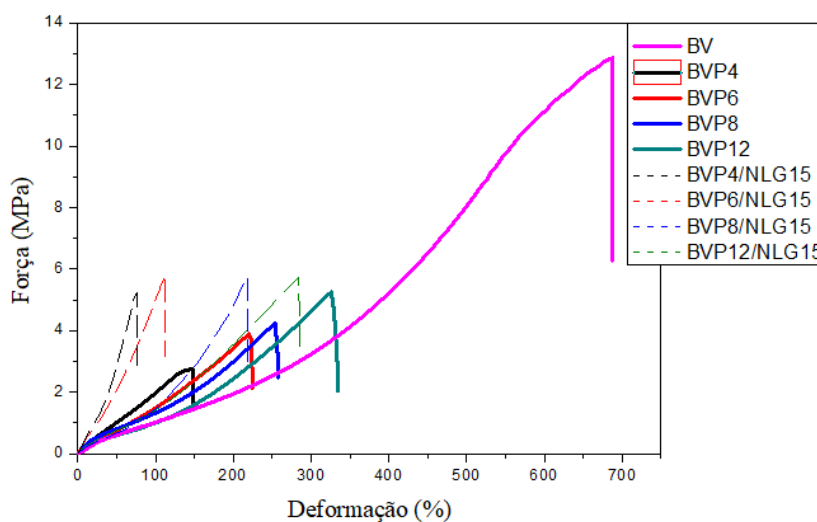
8.6. ANÁLISE MECÂNICA

O comportamento dos nanocompósitos BVP/NLG frente à tração mecânica são apresentados na Figura 94, comparativamente as blendas BVP. A presença das NLG nas blendas promoveu uma redução nos valores de deformação. Em contrapartida, houve um

aumento dos módulos de tensão, comparativamente as blendas de BVP. Comportamento semelhante foi constatado para amostras de BNP/NLG e se devem a restrição da mobilidade das cadeias da BV devido à presença das NLG, e a possíveis processos de formação de ligações cruzadas durante o processo de síntese/prensagem.

Analisando a influencia da presença da NLG por meio dos módulos de tensão, pôde-se verificar aumentos expressivos para módulos de tensão a 100% alcançando valores até 365% acima dos observados para as blendas de BVP. Tal comportamento pode estar associado às interações da PAni-DBSA com as NLG. Uma vez que a PAni-DBSA pode estar de maneira livre dispersa na matriz, ou mesmo graftizada na superfície da NLG, processos de formação de ligações cruzadas dos sistemas descritos com a BV podem dessa maneira ocasionar aumentos substanciais do módulo de tensão como observado.

Figura 94: Curvas de tensão-deformação dos filmes de BV e dos nanocompósitos BVP/NLG.



Fonte: próprio autor.

Tabela 28: Valores da tensão de ruptura, deformação de ruptura e o módulo de tensão a 100%, 300 e 500% de deformação para os nanocompósitos BVP/NLG.

Amostra	Tensão 100% MPa	Tensão 300% MPa	Tensão 500% MPa	Tensão na ruptura MPa	Deformação na ruptura%
BV	0,9 ± 0,1	3,0 ± 0,3	7,6 ± 0,5	12,6 ± 0,1	690 ± 24
BVP12/NLG15	1,5 ± 0,3			5,9 ± 0,4	286 ± 20
BVP8/NLG15	1,7 ± 0,2			5,8 ± 0,3	220 ± 13
BVP6/NLG15	5,2 ± 0,2			6,3 ± 0,5	120 ± 22
BVP4/NLG15				5,5 ± 0,2	77 ± 15

Fonte: próprio autor.

CONCLUSÃO

Nanocompósitos de PAni/NLG (PHN e PDN) e nanocompósitos elastoméricos condutivos de borracha natural (BNP/NLG e BVP/NLG) foram obtidos por meio da polimerização *in situ* da anilina no meio reacional.

Os nanocompósitos de PAni/NLG apresentaram variações em suas propriedades térmicas e elétricas dependendo do tipo de ácido utilizado na síntese e de acordo com a concentração de NLG utilizada. Foi observada a formação da PAni-sal de esmeraldina sobre as NLG em todos os nanocompósitos. Entretanto, devido ao menor tamanho do contra-íon do dopante os nanocompósitos PHN apresentaram um maior processo de intercalação da PAni nas NLG, o que resultou em um maior valor de condutividade elétrica e estabilidade térmica quando comparados aos nanocompósitos PDN. O máximo valor de condutividade elétrica, encontrado nos nanocompósitos foi de 594 S.cm^{-1} para as amostras de PHN com 200% de NLG e 598 S.cm^{-1} para as amostras PDN com 600% de NLG (relações m/m NLG/An). Foi constatado que o processo de intercalação da PAni, entre as NLG além de aumentar a estabilidade térmica, aumentam a estabilidade elétrica dos nanocompósitos frente a processos de envelhecimento térmico.

Nos nanocompósitos elastoméricos condutivos BNP/NLG e BVP/NLG observou-se a presença conjunta das NLG e da PAni na matriz de BN. Maiores valores de condutividade elétrica foram encontrados para menores razões BN/An devido a maior formação de caminhos condutores na matriz de BN, sendo intensificados devido a polimerização da PAni-DBSA na superfície das NLG durante a síntese. Valores máximos de condutividade foram encontrados para os nanocompósitos BNP4/NLG15 ($1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) e BVP/NLG ($8,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Foi observado que a presença das NLG alterou de maneira significativa o comportamento mecânico dos nanocompósitos BNP/NLG e BVP/NLG, aumentando gradativamente os módulos de tensão conforme o aumento do teor de NLG. Tal comportamento foi associado formação de ligações cruzadas formadas durante o processo de síntese/prensagem entre a PAni-DBSA (presente em sua forma livre ou na superfície da NLG) com a BN, reduzindo desta maneira a mobilidade das cadeias poliméricas aumentando substancialmente os módulos de tensão. A diminuição no alongamento na ruptura para nanocompósitos em comparação com a BN e a suas respectivas blendas, foi atribuído concomitantemente a presença de defeitos e a própria atuação das fases dispersas como possíveis pontos de ruptura.

Finalizando, a polimerização *in situ* da anilina no látex de borracha natural (com ou sem nanocargas condutivas), mostrou ser um método bastante eficiente para produção de

nanocompósitos elastoméricos condutivos e homogêneos, os quais podem ser produzidos com diferentes valores de condutividade elétrica e de deformação mecânica, potencializando-os em aplicações nos diferentes setores da economia que demandam por materiais poliméricos elastoméricos com condutividade na faixa de semicondutores.

REFERÊNCIAS

1. KUMAR, K. et al. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.39, p.749–780, 2014.
2. HAN, J. Nanocellulose-templated assembly of polyaniline in natural rubber-based hybrid elastomers toward flexible electronic conductors. **Industrial Crops & Products**, Netherlands, v.128, 94–107, 2019.
3. GHAMDI, A.A.A. et al. Electromagnetic shielding properties of graphene/acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for portable and flexible electronic devices. **Composites Part B: Engineering**, United Kingdom, v.88, p.212-219, 2016.
4. NOH, J.S. Conductive Elastomers for Stretchable Electronics, Sensors and Energy Harvesters. **Polymers**, New York, v.8, n.4, p.123-142, 2016.
5. SELVAN, N.T. et al. Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, Lausanne, v. 239, p.102–113, 2016.
6. LI, S. et al. Nanocomposites of graphene nanoplatelets in natural rubber: microstructure and mechanisms of reinforcement. **Journal of Materials Science**, New York, v.52, n.16, p.9558–9572, 2017.
7. ZHANG, C. et al. Reinforced Natural Rubber Nanocomposites Using Graphene Oxide as a Reinforcing Agent and Their In Situ Reduction Into Highly Conductive Materials. **Polymer composites**, Hoboken, 2017.
8. KANG, H. Fabrication of graphene/natural rubber nanocomposites with high dynamic properties through convenient mechanical mixing. **Composites Part B: Engineering**, United Kingdom, v.112, p. 1-7, 2017.
9. WU, X.; LIU, M.; JIA, M. A kinetic study on conductive polyaniline/graphite nanosheets composites thermal decomposition. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.185– 186, p.145-152, 2013.
10. GHAMDI, A.A.A. et al. Electromagnetic wave shielding and microwave absorbing properties of hybrid epoxy resin/foiled graphite nanocomposites. **Journal Applied Polymer Science**, United States, v.18, p. 2227-2234, 2013.
11. HASHEMI, M. et al. The use of an electrocatalytic redox electrolyte for pushing the energy density boundary of a flexible polyaniline electrode to a new limit. **Nano Energy**, United States, v.44, p.489-498, 2018.
12. LENTZ, A.M. et al. Nanocomposites of polyethylene/polyaniline/graphite with special morphology. **Polymer composites**, Hoboken, p.3645-3656, 2018.
13. RIPPEL, M.M.; BRAGANÇA, F.C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.3, p. 818-826, 2009.

-
14. CENA, C.R.; MALMONGE, L.F.; MALMONGE, J.A. Layer-by-layer thin films of polyaniline alternated with natural rubber and their potential application as a chemical sensor. **Journal of Polymer Research**, Taiwan, v.24, n. 9, 2017.
 15. HOPMANN, C. et al. Development of a polymerg Composite with high electrical conductivity and improved impact strength for the application as bipolar plate. **AIP Conference Proceedings**, New York, p.1-6, 2016.
 16. HUANG, Y. et al. Highly flexible fabric strain sensor based on graphene nanoplatelet–polyaniline nanocomposites for human gesture recognition. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.134, n.39, p.1-8. 2017.
 17. ZHOU, Z. et al. Self-stabilized polyaniline@graphene aqueous colloids for the construction of assembled conductive network in rubber matrix and its chemical sensing application. **Composites Science and Technology**, Oxford, v.125, p.1-8, 2016.
 18. GONÇALVES, P. S. Biologia, citogenética e ploidia de espécies do gênero Hevea. **O Agrônômico**, Campinas, v.41, p.40-64, 1989.
 19. MALMONGE, J.A. et al. Comparative study on the technological properties of latex and natural rubber from *Hancornia speciosa* Gomes and *Hevea brasiliensis*; **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.111, p.2986-2991, 2009.
 20. Borracha Natural. Produtos ADVFN. Disponível em: <<https://br.advfn.com/commodities/borracha.html>>. Acesso: 30 out. 2018.
 21. MATOS, C.F.; GALEMBECK, C.F.; ZARBIN, A.J.G. Nanocompósitos multifuncionais de látex de borracha natural e nanoestruturas de carbono. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.1, p.73-96, 2016.
 22. RIPPEL, M. M.; GALEMBECK, F. Nanostructures and adhesion in natural Rubber: new era for a classic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.20, n.6, p.1024-1030, 2009.
 23. TEIXEIRA, M. Panorama Indústria de Transformados Plásticos e de Borracha. CNQ: Confederação Nacional do Ramo Químico. Janeiro/2015. Disponível em:< <http://cnq.org.br>>. Acesso em: 01 nov. 2017.
 24. RIPPEL, M. M. Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural. 2005. 316 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Estadual de Campinas- Unicamp, 2005.
 25. KONWER, S.; BARTHAKUR, L.J.; DOLUI, S.K. Synthesis of graphite incorporated core–shell composite of styrene-methylacrylate/polyaniline by surfactant free mini-emulsion polymerization and evaluation of their electrical property. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Londres, v.23, p. 837–845, 2012.
 26. SHAH, A.A. et al. Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Inglaterra, v.83, p.145-157, 2013.

-
27. AKIDA, M.; HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Polymer Science**, New York, v.22, p. 475-521, 1997.
28. AMERIK, A.Y.; MARTIROSYAN, Y.T.; GACHOK, I.V. Regulation of natural rubber biosynthesis by proteins associated with rubber particles. **Journal of Bioorganic Chemistry**, New York, v. 44, n.2, p.140–149, 2018.
29. LIU, J. et al. New evidence disclosed for networking in natural rubber by dielectric relaxation spectroscopy. **Soft Matter**, Les Ulis, v.11, p.2290–2299, 2015.
30. NAWAMAWAT, K. et al. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.390, p.157– 166, 2011.
31. TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based on structural study. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v.74, n.3, p.355–375, 2001.
32. GONZALEZ, J.C. et al. Molecular dynamics of natural rubber as revealed by dielectric spectroscopy: The role of natural cross-linking. **Soft Matter**, Les Ulis, v.6, p.3636–3642, 2010.
33. SANCHES, Alex Otávio. Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT. 2012. 134 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2012.
34. COSTA, H.M.; VISCONTE, L.Y.; NUNES, R.C.R. Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.13, n.2, p.125-129, 2003.
35. AMNUAYPORNTRI, S. et al. The effects of endlinking network and entanglement to stress-strain relation and strain-induced crystallization of un-vulcanized and vulcanized natural rubber. **Polymer**, Oxford, v.53, p.3325-3330, 2012.
36. AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.22, p.475-521, 1997.
37. PERES, A. C. C. et al. Uso de DSC na determinação de parâmetros de vulcanização de látex de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 16, n. 3, p.61-65, 2006.
38. SASIDHARAN, K. K. et al. Room temperature prevulcanization of natural rubber latex using xanthate. **Journal Of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 94, n. 3, p. 1164- 1174, 2004.
39. SASIDHARAN, K. K. et al. Effect of the vulcanization time and storage on the stability and physical properties of sulfur-prevulcanized natural rubber látex. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.62, n.5, p.1804-1811, 2005.
40. KING, R.J. Minerals explained. **Minerals**, v.22, n.2, p. 71-77, 2006.

-
41. GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/Graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer engineering and Science**, Hoboken, v.44, n.6, p.1162-1169, 2004.
42. MILANI, M.A. et al. Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites. **Journal of polymer science part A: polymer chemistry**, New York, v.50, p.3598–3605, 2012.
43. SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.36, p.638–670, 2011.
44. CHUNG, D. D. L. Review graphite. **Journal of Materials Science**, New York, v.37, p.1475 – 1489, 2002.
45. MURAL, P.K. A critical review on in situ reduction of graphene oxide during preparation of conducting polymeric nanocomposites. **RSC Advances**, Cambridge, v.5, p.32078–32087, 2015.
46. ALLEN, M.J.; TUNG, V.C.; KANER, R.B. Honeycomb Carbon: A review of graphene. **Chemical Reviews**, Washington, v.110, n.1, p.132-145, 2010.
47. MATOS, C.F. Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos. 2011. 127f. Tese (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
48. FIM F.C. et al. Polyethylene/Graphite nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, p.692–698, 2010.
49. MONTAGNA, L. S. Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização in situ. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
50. XIE, Z.-T. et al. Effects of graphene oxide on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber crosslinked by different vulcanization systems. **Polymer**, Oxford, v.151, p.279–286, 2018.
51. ZHANG, H. et al. Influence of graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes on the dynamic mechanical properties and heat buildup of natural rubber/carbon black composites. **Journal of Elastomers & Plastics**, v.50, n.5, p.403-418, 2017.
52. DONG, B.; ZHANG, L.; WU, Y. Highly conductive natural rubber–graphene hybrid films prepared by solution casting and in situ reduction for solvent-sensing application. **Journal of Materials Science**, New York, v.51, p.10561–10573, 2016.
53. YAN, N. et al. The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v.102, p.74–81, 2014.

-
54. MATOS, C.F.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A.J.G. Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. **Carbon**, Oxford, v.78, p.469 – 479, 2014.
55. MENSAH, B. et al. Effect of graphene on polar and nonpolar rubber matrices. **Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes**, n.4, p.1-12, 2018.
56. XING, W. et al. Graphene oxide induced crosslinking and reinforcement of elastomers. **Composites Science and Technology**, Oxford, v.144, p.223–229, 2017.
57. AGRAWAL, N. et al. Efficient Nanocomposite formation of Acrylo Nitrile Rubber by incorporation of Graphite and Graphene layers: Reduction in Friction and Wear Rate. **Procedia Materials Science**, v.10, p.139 – 148, 2015.
58. WANG, L. et al. Enhanced electrical and mechanical properties of rubber/graphene film through layer-by-layer electrostatic assembly. **Composites Part B: Engineering**, United Kingdom, v.90, p. 457-464, 2016.
59. MAIA, D. J. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.2, 2000.
60. SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene,(CH)X. **Journal of the Chemical Society**, Londres, n.16, p.578-580, 1977.
61. SVIRSKIS, D.; SEJDIC, J.T.; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, Netherlands, v.146, p.6–15, 2010.
62. NALWA, H. S. Ed.; Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; John Wiley & Sons, v.2, Chichester, 1997.
63. ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 – polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.11, n.12, p.11-14, 2000.
64. BALINT, R.; CASSIDY, N.J.; CARTMELL, S.H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, Oxford, v. 10, p.2341–2353, 2014.
65. SOLOMONS, T.W.G. Química Orgânica. Química Orgânica, 6ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1996, p. 56-60.
66. BREDAS, J. L. et al. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, New York, v.30, n.2, p. 1023-1025, 1984.
67. CALLISTER, Jr., W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

-
68. BRAZOVSKII, A. S.; KIROVA, N. N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymer. **JETP Letters**, New York, v.33, n. 1, p.6-10, 1981.
69. SUKITPANEENIT, P. et al. Electrical conductivity and mechanical properties of Polyaniline/Natural rubber composite fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.106, p.4038–4046, 2007.
70. KANG, E.T., NEOH, K.G.; TAN, K.L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v.23, n.2, p.277-324, 1998.
71. MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v.88, p. 317-332, 1989.
72. MACDIARMID, A.G.; SHIMANO, J.Y. Polyaniline, a dynamic block copolymer: Key to attaining its intrinsic conductivity. **Synthetic Metals**, Lausanne, n.123, p. 251-262, 2001.
73. BLINOVA, N.V. et al. Control of polyaniline conductivity and contact angles by partial protonation. **Polymer International**, Chichester, v.57, p.66-69, 2008.
74. KINLEY, P. J.; MENON, V.; DING, Y. A mechanist investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. **Journal of the Eletrochemical Society**, v.146, p.3690-3695, 1999.
75. 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**, Lausanne, v.184, p.29-34, 2013.
76. GENIÈS, E.M. et al. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.36, p. 139 -182, 1990.
77. SYED, A.A.; DINESAN, M. K. Polyaniline: A novel polymeric material. **Talanta**, Netherlands, v.38, n.8, p. 815-837, 1991.
78. MOHILNER, D. M.; ADAMS, R. N.; ARGERSINGER JR, W. J. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.84, p.3618-3622, 1962.
79. MACDIARMID, A.G., et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.18, p.285-290, 1987.
80. ENGERT, C.; UMAPATHY, S.; KIEFER, W.; HAMAGUCHI, H.. Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, Netherlands, v. 218, p. 87-92, 1994.
81. CHIANG, J. C.; MACDIARMID, A. G., Polyaniline: protonic acid of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.13, p.193-205, 1986.

-
82. LI, Y. et al. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. **Journal of Materials Science**, New York, v.54, p.1036–1076, 2019.
83. DU, Y.; CAI, K.; SHEN, S. Facile preparation and characterization of graphene nanosheet/polyaniline nanofiber thermoelectric composites. **Functional Materials Letters**, Singapura, v. 6, n.5, p. 1340002- 1340008, 2013.
84. ZHAO, X.; GRÄTZ, O.; PIONTECK, J. Effect of dopant and oxidant on the electrochemical properties of polyaniline/graphite nanoplate composites. **Polymer International**, Chichester, v.67, p. 1429–1437, 2018.
85. LIU, P. et al. Construction of layer-by-layer sandwiched graphene/polyaniline nanorods/carbon nanotubes heterostructures for high performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.10, p.77-87, 2018.
86. LI, S. et al. Preparation of carbon dots decorated graphene/polyaniline composites by supramolecular in-situ self-assembly for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.2019, p.1094-1103, 2019.
87. GOMES, W. P. Previsão do látex natural extraído da "*Hancornia Speciosa* Gomes" (mangabeira) e da "*Hevea Brasiliensis*" (seringueira). 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) - Faculdade de Engenharia - UNESP –Ilha Solteira, 2013.
88. SANTIM, R.H. Síntese e caracterização de blendas de borracha natural/polianilina e borracha natural/polipirrol obtidas por polimerização *in situ*. 2015. 110f. Tese (Doutorado em Física de Materiais)- Faculdade de Engenharia - UNESP –Ilha Solteira, 2015.
89. TUNG, N.T. et al. The effects of dopant on morphology formation in polyaniline graphite nanoplatelet composite. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.161, p.177-182, 2011.
90. GIROTTI, E.M.; SANTOS, I.A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuar-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p.639-647, 2002.
91. SMITS, F. M., Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. **Bell System technical Journal**, New York, v.37, n.3, p.711-718, 1958.
92. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. LTC editora, v. 3, 6ª ed., Rio de Janeiro, 2003, 281p.
93. CALISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p.355-379.
94. STEJSKAL, J. et al. Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. **Macromolecules**, Washington, v.41, n.10, p. 3530–3536, 2008.

-
95. XIANG, J.; DRZAL, L.T. Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties. **Polymer**, Oxford, v.53, n.19, p.4202-4210, 2012.
 96. YAN, J. et al. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. **Carbon**, Oxford, v.48, p.487-493, 2010.
 97. KUMAR, R.; ANSARI, M.O.; BARAKAT, M.A. DBSA doped Polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite for high efficiency removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.228, p.748-755, 2013.
 98. BASAVARAJA, C.; et al. Behavior of Polyaniline–Dodecylbenzene Sulfonic Acid/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Films. **Polymer composites**, Hoboken, v.33, n.3, p. 388-396, 2012.
 99. SINHA, S.; BHADRA, S.; KHAHGIR, D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 112, p.3135–3140, 2009.
 100. ALBUQUERQUE, J.E. et al. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.113, p. 19–22, 2000.
 101. SAINI, P. et al. Electromagnetic interference shielding behavior of polyaniline/graphite composites prepared by in situ emulsion pathway. **Journal Applied Polymer Science**, v.113, p.3146-3155, 2009.
 102. GHENO, G.; BASSO, N.R.S.; HÜBLER, R. Polyaniline/Graphite nanocomposites: Synthesis and Characterization. **Macromolecular Symposia**, v.299/300, p.74–80, 2011.
 103. GUO, H.L. et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. **ACS Nano**, Washington, v. 3, n. 9, p.2653–2659, 2009.
 104. BHADRA, S.; KHAHGIR, D. Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.93, p.1094–1099, 2008.
 105. ANSARI, M.O. et al. Thermal stability in terms of DC electrical conductivity retention and the efficacy of mixing technique in the preparation of nanocomposites of graphene/polyaniline over the carbon nanotubes/polyaniline. **Composites: Part B**, Oxford, v.47, p. 155–161, 2013.
 106. ZHAO, Y. et al. The effect of graphite oxide on the thermoelectric properties of polyaniline. **Carbon**, Oxford, v.50, n.8, p. 3064-3073, 2012.
 107. PROKES, J. et al. Conductivity ageing in temperature-cycled polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.78, p. 393–401, 2002.
 108. ATIQA, T.N. et al. Effect of graphite loading on properties of polyaniline/graphite composites. **Polymer Bulletin**, Berlin, v.75, p. 209–220, 2018.

-
109. OH, M.; KIM, S. Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.59, p. 196–201, 2012.
110. HAN, M.G. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, Lausanne, n.126, p. 53-60, 2002.
111. BISCARO, R.S. et al. Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo PAni-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.12, n.4, p.318-327, 2002.
112. HAN, D. et al. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces**, Netherlands, v.259, p.179–187, 2005.
113. ZENGİN, H. et al. Carbon nanotube doped polyaniline. **Advanced Materials**, Weinheim, v.14, n.20, p.1480-1483, 2016.
114. BHANDARI, S.; SINGHA, N.K.; KHASTGIR, D. Electrochemical Synthesis of Nanostructured Polyaniline: Heat Treatment and Synergistic Effect of Simultaneous Dual Doping. **Journal of applied polymer Science**, Hoboken, v.129, n.3, p.1264-1273, 2013.
115. KONWER, S.; POKHREL, B.; DOLUI, S.K. Synthesis and Characterization of Polyaniline/Graphite Composites and Study of Their Electrical and Electrochemical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 116, p.1138–1145, 2010.
116. BOURDO, S.E.; WARFORD, B.A.; VISWANATHAN, T. Electrical and thermal properties of graphite/polyaniline composites. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v.196, p.309–313, 2012.
117. BOURDO, S. et al. Structural, electrical, and thermal behavior of graphite-polyaniline composites with increased crystallinity. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v.18, p.432-440, 2008.
118. SANCHES, A.O. et al. Synergistic effects on polyurethane/lead zirconate titanate/carbon black three-phase composites. **Polymer Testing**, Oxford, v. 60, p.253-259, 2017.
119. MACQUEEN, D.H.; JAGER, K.M.; PALIGOV, M. Multiple threshold percolation in polymer/filler composites. **Macromolecular Symposia**, v.221, n1, p.217–226, 2005.
120. XIANG, C. et al. Expanded graphite/polyaniline electrical conducting composites: Synthesis, conductive and dielectric properties. **Materials Letters**, Netherlands, v.64, p.1313–1315, 2010.
121. DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, Oxford, v.40, p.1489-1493, 2004.

-
122. COSKUN, E. et al. Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity. **Carbon**, Oxford, v.50, p.2235-2243, 2012.
123. HASHEMI, R.; WENG, G.J. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings. **Carbon**, Oxford, v.96, p.474-90, 2016.
124. FOURNIER, J. et al. Percolation network of polypyrrole in conducting polymer composites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.84, p.839-840, 1997.
125. CHEN, T. et al. Thermal degradation mechanism of dodecylbenzene sulfonic acid-hydrochloric acid co-doped polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.94, p.1788-1794, 2009.
126. CARDOSO, M.J.; LIMA, M.F.S.; LENZ, D.M. Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture. **Materials Research**, New York, v.10, n. 4, p.425-429, 2007.
127. WANG, X.H. et al. Preparation and performance of different acid-doped polyaniline. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v.7, n.4, p. 334-338, 2015.
128. ZILBERMAN, M. et al. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.66, p.243-253, 1997.
129. ANSARI, R.; KEIVANI, M.B. Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies. **E-Journal of Chemistry**, Tamil Nadu, v.3, n.4, p. 202-217, 2006.
130. CHANDRAKANTHI, N.; CAREEM, M.A. Thermal stability of polyaniline. **Polymer Bulletin**, New York, v.44, p.101-108, 2000.
131. PROKES, J.; STEJSKAL, J. Polyaniline prepared in the presence of various acids 2. Thermal stability of conductivity. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v.86, p.187-195, 2004.
132. PAN, C. et al. A simple strategy to fabricate Polyaniline/expanded graphite composites with improved power factor. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v.167, p.315-319, 2015.
133. WANG, X. Improving cyclic stability of polyaniline by thermal crosslinking as electrode material for supercapacitors. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, p. 78545-78552, 2015.
134. BEGUM, A.N. et al. Influence of annealing effects on polyaniline for good microstructural modification. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, Munique, v.124, n.3, p.238-242, 2013.
135. CABEZAS, A.L. et al. Thermal ageing of electrical conductivity in carbon nanotube/polyaniline composite films. **Carbon**, Oxford, v.59, p.270-277, 2013.

-
136. TANSLEY, T.L.; MADDISON, D.S. Conductivity degradation in oxygen-aged polypyrrole. **Journal of Applied Physics**, Hoboken, v.69, p.7711-7713, 1991.
137. LU, X. et al. Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.128, p.167-178, 2002
138. SUKITPANEENIT, P. et al. Electrical Conductivity and mechanical properties of polyaniline/natural rubber composite fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.106, p.4038–4046, 2007.
139. CAMILLO, E. C. et al. Dependence of the electrical conductivity and elastomeric properties on sample preparation of blends of polyaniline and natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 97, p.1498–1503, 2005.
140. AGOSTINI, D.L.S. Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese. 2009. 87f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.
141. GALIANI, P.D. et al. Compósitos de Borracha Natural com Polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.17, n.2, p.93-97, 2007.
142. SILVA, M.J. et al. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-DBSA composite. **Materials Research**, New York, v.17, p.59-63, 2014.
143. SILVA, M.J. et al. DBSA to improve the compatibility, solubility, and infusibility of cellulose nanowhiskers modified by polyaniline in reinforcing a natural rubber-based nanocomposite. **Polymer Bulletin**, New York, p 1-17, 2018.
144. SOARES, B.G. et al. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.156, p.91–98, 2006.
145. PAPAGEORGIOU, D.G.; KINLOCH, I.A; YOUNG, R.J. Graphene/elastomer nanocomposites. **Carbon**, Oxford, v.95, p.460-484, 2015.