

## Polimerização da Anilina com Argila Montmorilonita Modificada e Avaliação da Condutividade do Nanocompósito Produzido

### Polymerization of Aniline with Modified Montmorillonite Clay and Evaluation of the Conductivity of the Produced Nanocomposite

Recebido em 18/10/2017. Aprovado em 04/12/2017.

Lindembergue Pereira Costa Júnior \*

Universidade Federal de Pernambuco | \*ljunior\_15@hotmail.com

Dáfenes Rodrigues dos Santos Silva; Maurício Fonsêca de Aguiar; Kleber Gonçalves Bezerra Alves

Universidade Federal de Pernambuco

#### RESUMO

O trabalho descreve a síntese de nanocompósitos da polianilina/argila montmorilonita organofílica por polimerização *in situ*, com objetivo de demonstrar seu efeito nas propriedades condutoras do polímero. Inicialmente, a argila comercial montmorilonita K10 (MMT-K10) foi submetida ao tratamento de organofilização através do uso do sal de brometo hexadeciltrimetilamônio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ). A polimerização da anilina ocorreu através da polimerização em emulsão junto com a argila organofílica. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS) e difração de raios-X (DRX). Através da técnica de FTIR e DRX foi possível identificar a organofilização da argila, e por meio do FTIR e do UV-VIS foi identificada a polimerização da anilina no estado de sal de esmeraldina, formando o nanocompósito. Os resultados mostram a formação do nanocompósito e a influência da argila modificada, principalmente, na diminuição da condutividade da polianilina. Conclui-se que a perda de condutividade foi irrelevante e que dependendo do tipo de material desenvolvido, fibras ou filmes, por exemplo, poderemos obter um nanocompósito a base de polímero e argila com maior condutividade.

**Palavras-chaves:** argila organofílica, nanocompósitos, polímero condutor.

#### ABSTRACT

The work describes the synthesis of polyaniline/organophilic montmorillonite nanocomposites by *in situ* polymerization, in order to demonstrate its effect on the conductive properties of the polymer. Initially, the commercial montmorillonite clay K10 (MMT-K10) was subjected to the organophilization treatment through the use of the hexadecyltrimethylammonium bromide salt ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ). Polymerization of the aniline occurred through the emulsion polymerization together with the organophilic clay. The materials were characterized through the techniques of infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-VIS) and X-ray diffraction (XRD). Through the FTIR and XRD technique it was possible to identify the organophilization of the clay, and through FTIR and UV-VIS, the polymerization of the aniline in the emeraldine salt state was identified, forming the nanocomposite. The results show the formation of the nanocomposite and the influence of the modified clay, mainly, in the reduction of the conductivity of the polyaniline. It is concluded that the loss of conductivity was irrelevant and that depending on the type of material developed, fibers or films, for example, we can obtain a nanocomposite based on polymer and clay with higher conductivity.

**Keywords:** organophilic clay, nanocomposites, conductive polymer.

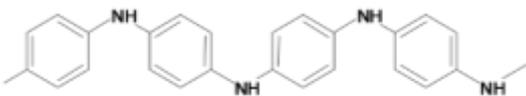
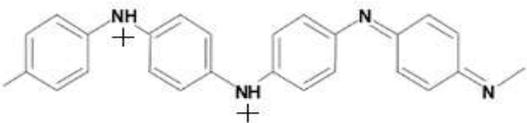
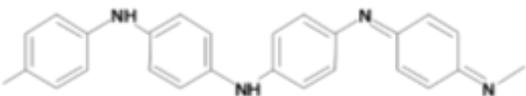
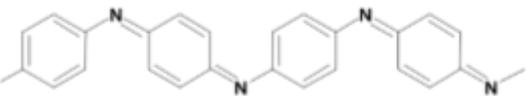
## 1. Introdução

Os materiais nanocompósitos vêm constituindo uma nova classe de materiais que envolvem sua dispersão de forma nanométrica em uma matriz. Estes materiais são combinações entre uma matriz e partículas que atuam como enchimento (Lagaly, 1999). Nanocompósitos de polímeros são comumente baseados em matrizes de polímeros reforçadas com nano-enchimentos tais como sílica, esferolitas, zeólitas, entre outros. Estas apresentam uma fase ultrafina, tipicamente na faixa de 1-100 nm, apresentam melhorias em suas propriedades quando comparados com micro e macro-compósitos (Meneghetti & Qutubuddin, 2006).

A transição na utilização de partículas mili e micrométricas para nanométricas proporcionou uma grande melhoria e até o surgimento de novas propriedades físicas nestes materiais. Os nanocompósitos podem apresentar propriedades como: módulo elástico (Xu *et al.*, 2006), resistência a solvente e ultravioleta, propriedade de barreira a gases e líquidos (Brody, 2007), estabilidade dimensional e de resistência à chama (Hackman & Hollaway, 2006), superiores às dos compósitos.

Nanocompósitos polímero/argila tem sido objeto de pesquisa com a finalidade de verificar como a argila pode influenciar nas propriedades dos polímeros e vice-versa. Esses são materiais compósitos, com matrizes poliméricas, na qual a fase dispersa é o silicato, formada por partículas elementares em que pelo menos uma de suas dimensões é nanométrica (Anadão *et al.*, 2011).

A polianilina (PANI) vem sendo investigada e utilizada devido a uma série de propriedades como: condutividade elétrica em condições ambientais, estabilidade química, facilidade de polimerização e de dopagem, além do baixo custo do seu monômero (Müller *et al.*, 2011; Guimarães *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013). Uma característica relevante deste polímero condutor é a mudança em sua coloração quando há alteração do pH ou do potencial elétrico a que está submetido. Dependendo das condições aplicadas são obtidos diferentes estados de oxidação como: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina (Mattoso, 1996; Wallace *et al.*, 2002). A Tabela 1 mostra os principais estados de oxidação da PANI, estruturas químicas e suas características em relação à cor e a condutividade elétrica.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente e reduzida
Sal de Esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Violeta 320, 530	Isolante completamente e oxidada

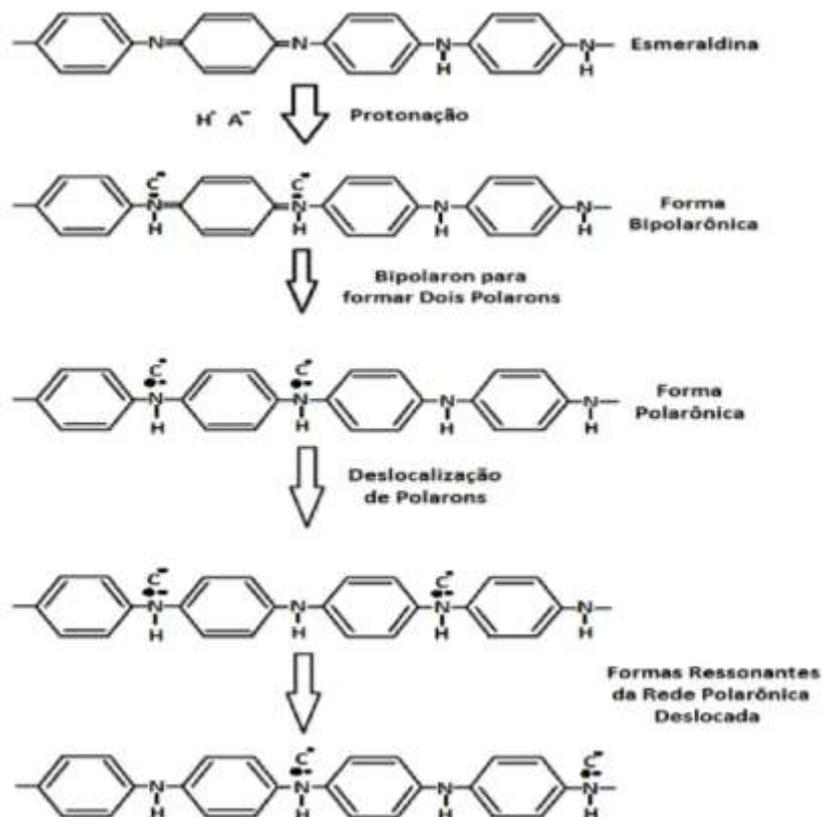
\* Os valores referem-se ao comprimento de onda em nanômetros ( $\lambda$  nm) onde a absorção é máxima.

**Tabela 1.** Principais estados de oxidação e estruturas da polianilina. Fonte: (Faez *et al.*, 2000).

A síntese da polianilina pode ser feita por métodos químicos e eletroquímicos. A síntese química tem como vantagem a formação de um polímero de alta massa molar e pode ser obtida diretamente no estado dopado. Por outro lado, necessita da utilização de solventes e reagentes, além de etapas adicionais de isolamento e purificação. A síntese eletroquímica pode ser realizada em etapa única com um consumo menor de reagentes. Como desvantagem desta síntese, normalmente ocorre à produção de um polímero de baixa massa molar e quantidades limitadas, devido às dimensões do eletrodo (Fornazier Filho, 2009; Simões *et al.*, 2009).

O processo de dopagem da PANI pode ocorrer por protonação sem alteração no número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. Esta protonação pode ser primária ou secundária. A reação de protonação da PANI ocorre pelas interações dos íons  $H^+$  com os átomos de nitrogênio que estão ligados a duas unidades repetitivas: amina-fenileno e imina-quinona (Faez *et al.*, 2000; Fornazier Filho, 2009; Simões *et al.*, 2009). A Figura 1

mostra o processo de dopagem da PANI na sua forma de base esmeraldina (característica de isolante e estado parcialmente oxidado).



**Figura 1.** Processo de dopagem da polianilina na forma de base esmeraldina. Fonte: (Wallace *et al.*, 2002).

O grau de protonação e a condutividade elétrica da PANI está ligada ao pH da solução. A condutividade máxima do polímero é atingida quando o pH é próximo de zero. Através da transição do seu estado de base esmeraldina para sal esmeraldina, há um aumento nesta condutividade durante o processo de protonação. É importante destacar que esse processo é reversível, contudo, a cada processo de dopagem e desdopagem, as propriedades elétricas da PANI diminuem (Galiani *et al.*, 2007; Simões *et al.*, 2009).

Através da dopagem, realizado para desenvolver condutividade elétrica na polianilina, portadores de cargas do tipo polarons e bipolarons são formados (Fig. 1). Estes portadores iônicos se movem através da cadeia polimérica, provocando mudanças geométricas. Quando um elétron da cadeia polimérica é removido, em uma dopagem tipo-p (oxidação), há uma distorção da cadeia. Nesse processo, há a formação de uma carga “+e” e spin “ $1/2$ ”, que se encontram localizados em

algumas unidades repetitivas, sendo esta espécie denominada de polaron positivo (Long *et al.*, 2003).

Ao se remover um elétron de um polaron forma-se uma espécie de carga “+2e” e de spin “zero”, chamada bipolaron, que corresponde a um dicátion. Os bipolarons são estruturas instáveis devido à presença de cargas positivas nos átomos de hidrogênio e sofrem uma reação interna redox dando maior estabilidade ao polímero. Esse mecanismo ocorre através da migração do elétron da ligação dupla entre o átomo de hidrogênio e o anel benzênico para este ciclo. Com essa migração há uma quebra das ligações duplas ocorrendo uma redistribuição de carga na estrutura da cadeia polimérica. Os elétrons “ $\pi$ ” externos migram para dentro do anel, completando, assim, as ligações dos anéis (Fornazier Filho, 2009; Bhadra *et al.*, 2009; Ciric-Marjanovic, 2013).

Através dessa redistribuição dos elétrons “ $\pi$ ” há formação de dois polarons separados, formando estruturas mais estáveis. Mais uma vez, pela deslocalização dos elétrons livres, ocorre a movimentação da carga positiva. Esses polarons são considerados níveis de energia localizados no *band gap* e possibilita a mobilidade dos portadores de carga na cadeia polimérica, o que resulta uma banda de condução polarônica com cargas positivas que residem nos átomos de nitrogênio (Fornazier Filho, 2009; Bhadra *et al.*, 2009; Ciric-Marjanovic, 2013).

Quando temos muitos orbitais distribuídos em um mesmo nível energético forma-se algo similar a uma banda continua de energia. A quantidade de elétrons e o local onde se situam a banda ocupada de menor energia (Banda de Valência – BV) e a banda vazia de maior energia (Banda de Condução – BC) irão depender de quantos elétrons os orbitais atômicos originais possuem e, também, da energia de tais orbitais. O espaçamento energético entre a BV e a BC é denominado *band gap*. As propriedades elétricas dos polímeros condutores irão depender do preenchimento dessas bandas. Quando temos bandas totalmente vazias ou preenchidas, nenhuma condução é observada. Porém, quando o *band gap* é consideravelmente baixo, ocorre à temperatura ambiente uma excitação térmica dos elétrons da BV para a BC. No entanto, quando o *band gap* é significativamente alto, não ocorre excitação à temperatura ambiente. No caso da polianilina a condutividade é influenciada por fatores como a massa molar, umidade, temperatura, grau de cristalinidade, nível de dopagem, configurações das cadeias

poliméricas, etc. (Kanatzidis, 1990; Mattoso, 1996; Bhadra *et al.*, 2009; Gheno, 2010).

Dessa forma, a condutividade elétrica cresce com o aumento na massa molar, temperatura, umidade, nível de dopagem e graus de cristalinidade e de estiramento. Um crescimento no estiramento pode aumentar significativamente a condutividade da PANI, por exemplo, uma condutividade de  $\sigma = 6 \times 10^3$  S/cm para uma deformação  $\varepsilon = 600$  %. A condutividade, geralmente, diminui com a funcionalização da PANI e a formação de copolímeros entre a anilina e a anilina funcionalizada, obtendo-se assim uma condutividade intermediária (Angelopoulos *et al.*, 1997; Wallace, 2002).

As argilas têm sido utilizadas desde a idade da pedra na agricultura (solos), cerâmicas e como material de construção. O conhecimento da estrutura e propriedades das argilas está acompanhando o rápido avanço em processamento e modificação dessas para diversos usos comerciais (Zhou & Kelling, 2013). Argilominerais, tais como caulinita (Cheng *et al.*, 2012), montmorilonita (Liu *et al.*, 2012), vermiculita (Mouzdahir *et al.*, 2009) vem sendo bastante utilizadas em catálises, como adsorventes, em sensores, em biomateriais, como pesticidas, como materiais antibacterianos, entre outros (Liu, 2007; Zhou & Kelling, 2013).

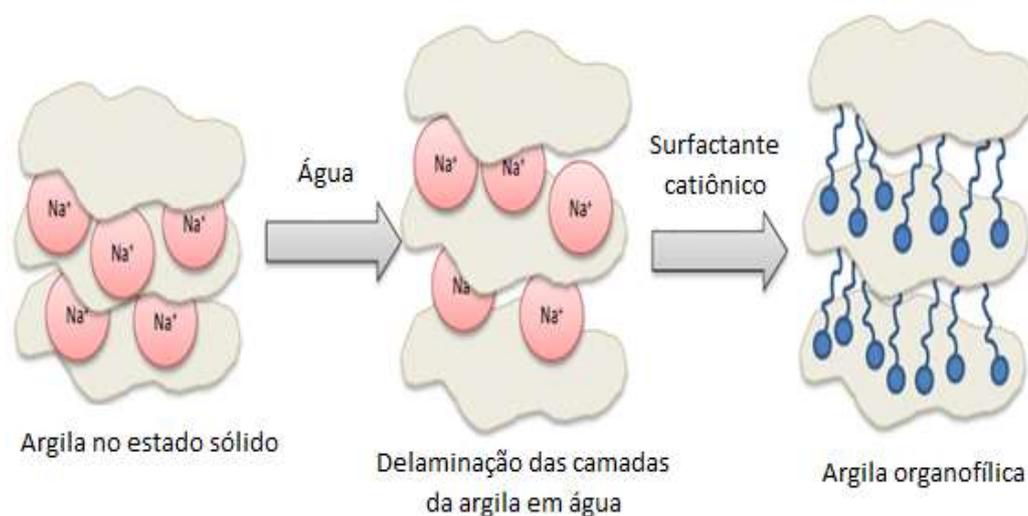
Alguns argilominerais possuem estruturas lamelares, sendo cada uma delas formada pelo arranjo estrutural de dois tipos de organizações cristalinas em formato de folhas: uma com arranjo de uma ou duas folhas de silicato tetraédrico (Si-O) e uma ou duas folhas de óxido ou hidróxido de metal octaédrico (M-O ou M-OH). Os diferentes grupos de argila são definidos de acordo com a organização da estrutura cristalina, o formato 1:1, em que apenas uma estrutura cristalina no formato de folha tetraédrica está ligada a outra estrutura cristalina no formato de folha octaédrica; ou o tipo 2:1, na qual uma estrutura cristalina no formato de folha octaédrica está sendo envolvida por duas estruturas cristalinas no formato de folhas tetraédricas; ou ainda o tipo 2:2, que é composta por quatro folhas, sendo essas alternadas no arranjo pelas folhas octaédrica e tetraédrica (Zhou & Kelling, 2013). No campo dos nanocompósitos, as argilas mais utilizadas pertencem à família dos silicatos em camadas 2:1, por exemplo, a montmorilonita, vermiculita e saponita.

Por volta de 1920 teve início o estudo e desenvolvimento de intercalação de moléculas orgânicas em argilas, logo após a descoberta da técnica de difração de

raios X em 1913 (Merinska *et al.*, 2002). As argilas organofilizadas são aquelas que foram modificadas e que possuem moléculas orgânicas intercaladas entre suas camadas estruturais. A intercalação nas argilas do tipo montmorilonita é baseada em construir conjuntos inorgânico-orgânicos com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (Kakegawa & Ogawa, 2002).

O principal foco de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, grafitização de compostos orgânicos, reação com ácidos, polarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectitas e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (Bergaya & Lagaly, 2001; Kakegawa & Ogawa, 2002).

Por sua vez, nas argilas montmorilonitas, é bastante comum à modificação através da troca de cátions por íons, devido a sua alta capacidade de esfoliação, quando colocadas em contato com a água, conforme observado na Figura 2. A esfoliação das argilas é feita, normalmente, para ocorrer à intercalação de compostos orgânicos entre as lamelas, tais como, os surfactantes catiônicos, alterando sua natureza hidrofílica para organofílica ou hidrofóbica. A argila organofílica possui menor energia superficial e, como consequência, aumenta sua compatibilidade com os polímeros. Além disso, possui um espaçamento interlamelar maior que facilita a intercalação das cadeias poliméricas (Paiva *et al.*, 2008; Baldissera *et al.*, 2013; Phua *et al.*, 2011).



**Figura 2.** Troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio em meio aquoso.

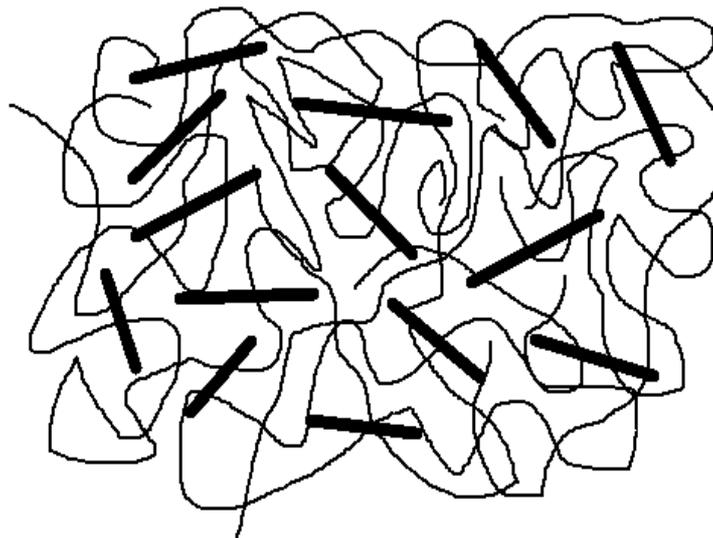
Fonte: (Barros, 2015).

Estudos realizados por Barbosa *et al.* (2007) mostram que após a incorporação da argila modificada ao polímero, algumas propriedades deste são aperfeiçoadas como as propriedades térmicas, óticas, de resistência a solventes e inflamabilidade. A diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito, devido à barreira formada pelas partículas de argilas, causa maior estabilidade térmica. Esta modificação na difusão do polímero pela argila reduz também a entrada de oxigênio, que é o principal fator de sua deterioração. Desta forma o nanocompósito modificado torna-se mais resistente à degradação oxidativa.

Nanocompósitos do tipo argila montmorilonita organofílica e polianilina possuem alta rugosidade, permitindo uma área de superfície maior para interagir com o vapor de moléculas, tornando estes materiais atraentes para aplicações em sensores. No entanto, mesmo que a síntese e caracterização de vários compósitos inorgânico-orgânicos deste tipo tenham sido descritas, pouca atenção tem sido dedicada para a utilização destes materiais como sensores de presença de compostos voláteis (Gao, 2004; Paiva *et al.*, 2008; Bober *et al.*, 2010).

Na polimerização *in situ*, a argila é dispersa em um monômero ou uma solução do mesmo, para que o monômero penetre no espaço interlamelar, causando a delaminação. Depois dessa etapa é iniciado o processo de polimerização através da ativação do catalisador por calor ou radiação. Com esse

método, nanocompósitos esfoliados são obtidos, como mostra a Figura 3 (Chaeichian *et al.*, 2013). Através da possibilidade de escolher os reagentes e rotas da polimerização mais suscetíveis a obter uma melhor afinidade entre a argila e o polímero é possível a obtenção de nanocompósitos esfoliados (Fu & Qutubuddin, 2005; Tanoue *et al.*, 2006; Chiu *et al.*, 2014).



**Figura 3.** Nanocompósito esfoliado. Fonte: Autores, 2017.

Existem três passos relevantes no desenvolvimento dos nanocompósitos: a incorporação das nanopartículas no material, a caracterização das propriedades e a aplicação do material ou elaboração de um dispositivo a partir do novo material desenvolvido. Assim, depois da obtenção do material, o passo seguinte é a determinação do grau de dispersão das nanopartículas na solução polimérica e a caracterização do mesmo (Koo, 2006). As técnicas de caracterização são fundamentais, pois permitem a avaliação do potencial de aplicação, além da compreensão de suas propriedades físicas e químicas (McGuire & Rao, 2005).

A técnica de difração de raios-X (DRX) é utilizada para caracterização do grau de dispersão da argila em uma matriz polimérica. Essa técnica é usada para identificar a fase cristalina da amostra e medir suas propriedades estruturais. Enquanto que o espectrômetro ultravioleta visível (UV-VIS) mede a quantidade de luz absorvida pelo material em cada comprimento de onda das regiões do ultravioleta e do visível do espectro eletromagnético. Por fim temos a espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR), que

consiste na análise do efeito da vibração de grupamentos funcionais característicos da composição molecular pela absorção da radiação (McGuire & Rao, 2005; Koo, 2006).

Os objetivos deste trabalho foram preparar e caracterizar nanocompósitos do polímero condutor polianilina e da argila organofílica montmorilonita e observar a influência da carga (argila) na forma condutora do polímero.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais e reagentes**

Os equipamentos utilizados foram:

- Difratorômetro de raios-X (DRX) modelo 7000 da Shimadzu;
- Espectrofotômetro de ultravioleta-visível (UV-VIS) modelo UV-2600 da Shimadzu;
- Espectrofotômetro de infravermelho (FTIR) modelo IRTracer-100 da Shimadzu.

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica (P.A.) das marcas discriminadas e adquiridas no comércio local:

- Anilina destilada a vácuo (VETEC);
- Argila Montmorilonita (MMT-K10) (Sigma-Aldrich);
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB) (Sigma-Aldrich);
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich);
- Persulfato de amônio (APS) (Sigma-Aldrich);
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH) (Química Moderna);
- Ácido clorídrico (HCl) (Química Moderna) que foi utilizada como solução diluída de concentração 0,1 mol/L;
- Água deionizada de elevada pureza obtida através do equipamento Millipore;
- A argila MMT-K-10 é do tipo sódica natural e foi organicamente tratada para melhorar sua interação com o polímero.

### **2.2. Métodos**

### **2.2.1. Processo de Organofilização da Argila MMT-K10**

Inicialmente, foi preparado uma dispersão contendo 2,5 g da argila MMT-K10 e 162,5 mL de água deionizada em um béquer de 250 mL e uma solução contendo 62,5 mL de água deionizada, 0,375 mL de HCl 0,1 molar e 2,25 g do sal HDTMAB em um béquer de 100 mL. Ambos os béqueres foram mantidos sob agitação e aquecidos até a temperatura de 80 °C. Em seguida foram misturados e mantidos em agitação por mais 2 horas (Pontes *et al.*, 2013). Após este tratamento, o material foi filtrado e seco para a obtenção da argila organofílica (MMTO) em forma de pó.

### **2.2.2. Síntese de Nanocompósitos de PANI/MMTO**

Os nanocompósitos de PANI/MMTO foram obtidos através da polimerização *in situ* da anilina na presença de dodecil sulfato de sódio (SDS), persulfato de amônio (APS) e argila montmorilonita organofílica (MMTO) em solução de HCl 0,1 molar. Inicialmente, foi preparado uma dispersão contendo 0,3 g da argila MMTO, 1,5 mmol de SDS e 30 mL de HCl. Esta solução foi mantida sob forte agitação à temperatura ambiente durante 15 minutos. Em seguida, 91 µL de anilina foi adicionado e a agitação foi mantida por mais 15 minutos. Após este tempo, foi adicionado lentamente à mistura 2,5 mmol de persulfato de amônio (APS) previamente dissolvido em 2 mL de HCl 0,1 molar. A agitação foi mantida durante 24 horas para a obtenção do nanocompósito PANI/MMTO (PONTES *et al.*, 2013).

Para obtenção das amostras em forma de pó foi adicionado metanol em excesso na dispersão. Após 24 horas, o precipitado foi centrifugado e lavado com metanol. O pó obtido foi colocado e mantido em estufa sob uma temperatura de 60 °C.

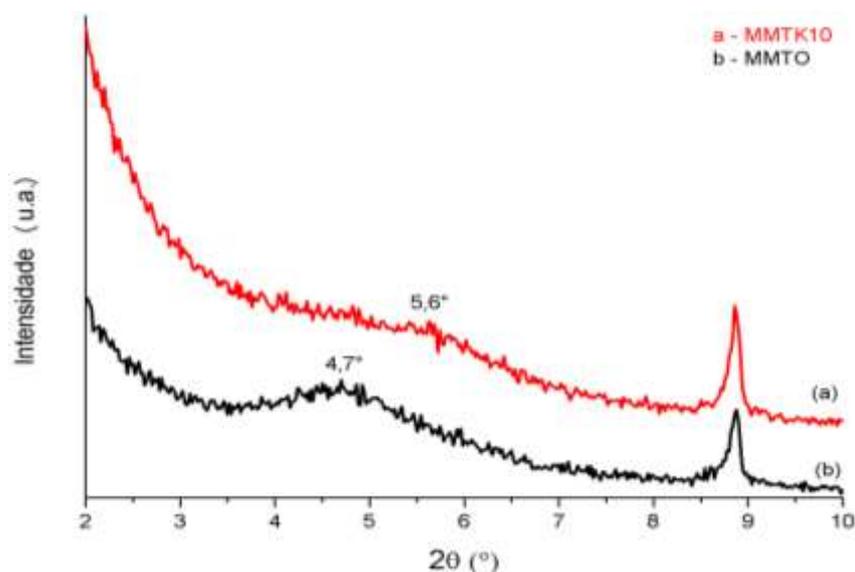
### **2.2.3. Caracterização dos materiais (nanocompósitos e argilas)**

As propriedades físico-químicas e análises estruturais dos materiais envolvidos no estudo (MMT-K10, MMTO e PANI/MMTO) foram obtidas a partir de difratometria de raios-x e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS). Os espectros de absorção UV-VIS foram obtidos em um espectrofotômetro, na região de 300 nm a 900 nm. As análises espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR) foram utilizadas com a finalidade de observar o

efeito da organofilização da MMT-K10. As difratometrias de raios-X foram obtidas com ânodo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154\text{ nm}$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios-X da argila montmorilonita natural (MMT-K10) e organofílica (MMTO) são apresentados na Figura 4.

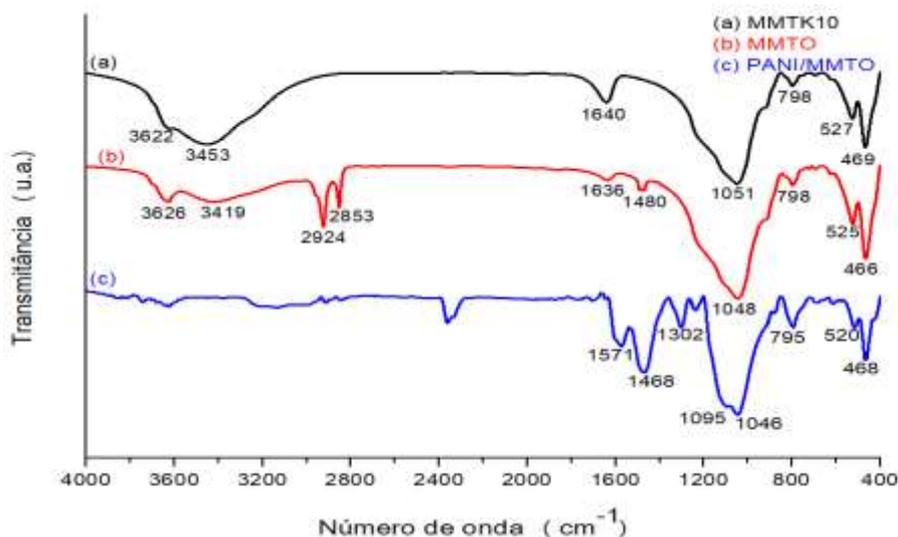


**Figura 4.** Difratograma de raios-X referente às argilas (a) MMT-K10 e (b) MMTO.

Utilizando a Lei de Bragg e observando a presença de picos de difração (Fig. 4) dos planos (001) de  $2\theta = 5,6^\circ$  e  $4,7^\circ$ , temos que o espaçamento interplanar  $d_{001}$  é: 1,576 nm e 1,878 nm para a MMT-K10 e MMTO, respectivamente. O deslocamento para ângulos de difração menores da MMT-K10 para a MMTO, de  $5,6^\circ$  para  $4,7^\circ$  é devido à inserção das cadeias carbônicas dos sais quaternários de amônio, causando uma expansão interlamelar (Antoniassi, 2010; Pontes *et al.*, 2013).

A argila MMT-K10 promove uma menor interação com o polímero, visto que seu tipo de ligação não tem boa compatibilidade. Assim, as cadeias poliméricas não conseguem penetrar entre as lamelas da argila. A argila MMTO apresenta grupos funcionais amina (íons) que podem formar ligações de hidrogênio e/ou covalentes com o polímero. Este tipo de argila (MMTO) promove melhor interação com o polímero, melhorando a dispersão da carga no sistema e, por conseguinte, melhoras as propriedades do sistema (Rodolfo Júnior & Mei, 2009).

A Figura 5 ilustra os resultados das análises de FTIR para as amostras investigadas. É possível observar a presença de bandas características da argila natural MMT-K10, da argila organofílica MMTO e do compósito PANI/MMTO.



**Figura 5.** Espectro na região do infravermelho (FTIR) para a (a) argila MMT-K10, (b) a argila MMTO e (c) do compósito PANI/MMTO.

A técnica de FTIR é muito importante no estudo de argilas organofílicas, pois fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase de alquilamônio entre as galerias da argila. Os resultados revelam as variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares de grupos  $\text{CH}_2$  dos sais orgânicos como função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura. A intercalação de cátions hexadeciltrimetilamônio na montmorilonita foi avaliada através da comparação dos espectros de FTIR da montmorilonita natural e da montmorilonita modificada quimicamente.

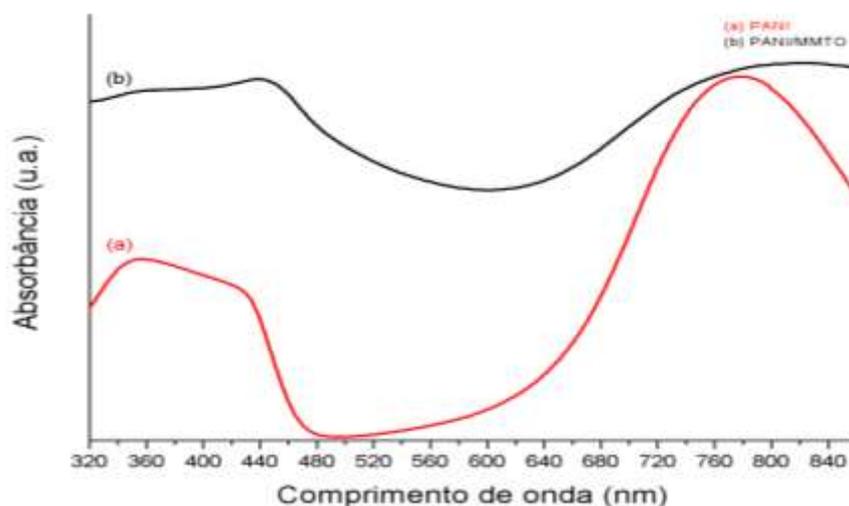
Para a MMT-K10, a banda localizada em  $3622\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5) está relacionada às vibrações de estiramento das ligações OH. As bandas localizadas em  $3453\text{ cm}^{-1}$  e  $1642\text{ cm}^{-1}$  são devidas as vibrações de estiramento e de deformação da hidroxila das moléculas de água entre as lamelas da argila. Por sua vez, as bandas em  $1051\text{ cm}^{-1}$ ,  $527\text{ cm}^{-1}$  e  $469\text{ cm}^{-1}$  são relacionados as ligações de silício, as quais são vibração de estiramento das ligações Si-O, e vibrações de deformação das ligações Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente (Gao, 2004; Brancifortti *et al.*, 2009).

As alterações observadas no espectro da MMTO em relação à MMT-K10 (Fig. 5), isto é, o aparecimento de bandas de absorção, foi devido à presença do sal quaternário de amônio presente entre as lamelas da argila. Desta forma, observa-se a presença de bandas de absorção nas regiões de  $2924\text{ cm}^{-1}$ ,  $2853\text{ cm}^{-1}$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ . Enquanto em  $2924\text{ cm}^{-1}$  temos estiramento simétrico das ligações C – H, referente aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ; por sua vez, em  $2852\text{ cm}^{-1}$ , temos o estiramento assimétrico destas mesmas ligações. A banda em  $1480\text{ cm}^{-1}$  é devida as vibrações de deformação das ligações C – H (Paiva *et al.*, 2008; Pontes *et al.*, 2013).

No espectro do compósito PANI/MMTO (Fig. 5) pode ser observadas bandas de absorção tanto da argila quanto da polianilina, o que confirma a formação do compósito polímero condutor/argila organofílica. Em relação à argila, as bandas em  $1046\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$  e  $468\text{ cm}^{-1}$ , como previamente descrito, ocorrem devido as ligações Si-O, Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente. Já em relação à polianilina, podemos observar a presença de algumas bandas de absorção. Em  $1571\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  temos duas fortes bandas de absorção, as quais são atribuídas ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide (Q) e benzenóide (B), respectivamente. Estes valores são semelhantes aos descritos na literatura por outros autores que também trabalham na área de polímeros condutores (Ho *et al.*, 1999). A banda em  $1302\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações C-N-H e a banda em  $1095\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à formação dos polarons  $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$ . A presença de bandas entre  $2400\text{ cm}^{-1}$  e  $2300\text{ cm}^{-1}$  no compósito PANI/MMTO esta relacionada às ligações do  $\text{CO}_2$  (Bal *et al.*, 2001).

Tanto nas argilas MMT-K10 e MMTO quanto no compósito PANI/MMTO foi observado uma banda de absorção em  $798\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda ocorre devido à presença de sílica amorfa na argila (Sarma *et al.*, 2016).

Na Figura 6 é apresentado o espectro de absorção na região do UV-VIS para o polímero PANI e o compósito PANI/MMTO.



**Figura 6.** Espectro de absorção da região do UV-VIS para (a) o polímero PANI e para (b) o nanocompósito PANI/MMTO.

O espectro do UV-VIS mostra que a polianilina pura (PANI) apresenta bandas características do estado sal de esmeraldina, estado condutor da PANI. A banda centrada em 350 nm é devido às transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$  nos anéis benzenóides e/ou quinóides. Em 425 nm e 779 nm, as transições eletrônicas relacionadas às bandas polarônicas de baixa e alta energia, respectivamente. Para o nanocompósito PANI/MMTO, a banda referente às transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$  se encontram em 360 nm, enquanto as bandas polarônicas de baixa e alta energia estão localizadas em 439 nm e 828 nm, respectivamente. Este resultado comprova que a anilina foi efetivamente polimerizada em presença da argila montmorilonita organofílica (MMTO), indicando, além disto, que a PANI se encontra no estado de sal de esmeraldina (Alves *et al.*, 2013).

O nível de dopagem da PANI no estado sal de esmeraldina, e, conseqüentemente, o seu grau de condutividade, pode ser estimado a partir da proporção entre os anéis quinóides e benzenóides (Q/B). Esta relação pode ser calculada através da proporção entre a intensidade de absorção entre a banda polarônica de alta energia e a banda devido à transição eletrônica  $\pi-\pi^*$ , conforme pode ser visto na Equação 1 (Abdiryim *et al.*, 2005; Alcaraz-Espinoza *et al.*, 2015).

$$\text{Rel}_{\frac{Q}{B}} = \frac{\text{Absorção}_{\text{polaron alta energia}}}{\text{Absorção}_{\pi-\pi^*}} \quad (1)$$

Utilizando a Equação 1 e os valores obtidos do espectro do UV-VIS (Fig. 6), obtêm-se que para a PANI pura a relação Q/B é igual a 1,72, enquanto para o nanocompósito PANI/MMTO possui o valor de 1,15. Apesar da PANI no nanocompósito ainda se encontrar no seu estado condutor, é possível observar que o seu nível de dopagem foi reduzido, indicando então uma redução na sua condutividade.

#### **4. CONCLUSÃO**

Os resultados da caracterização confirmam a realização do processo de organofilização da argila MMT-K10 e da polimerização *in situ*. Desta forma, foi possível obter nanocompósitos PANI/MMTO. Uma dispersão estável e de coloração verde foi obtida indicando um estado de oxidação condutor da PANI na forma de sal de esmeraldina. A adição da argila ocasionou uma leve diminuição na condutividade do nanocompósito, como era esperado, devido à presença de cargas isolantes entre as cadeias poliméricas. Porém, pode-se afirmar que os nanocompósitos continuam com uma excelente condutividade elétrica. Ainda assim, a argila promove uma maior área superficial no compósito, propriedade esta que torna este compósito polímero condutor/argila um material promissor em aplicações na área de sensores. Além disto, a depender do tipo de material desenvolvido, fibras ou filmes, por exemplo, podemos obter nanocompósitos destes materiais com maior condutividade, além de reduzir o custo final do produto.

#### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABDIRYIM, T. *et al.* Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 90, n. 2-3, p. 367-372, 2005.

ALCARAZ-ESPINOZA, J. J. *et al.* Hierarchical composite polyaniline–(electrospun polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 13, p. 7231-7240, 2015.

ALVES, K. G. B. *et al.* Preparation of fluorescent polyaniline nanoparticles in aqueous solutions. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 15, n. 1, p. 1339-1349, 2013.

ANADÃO, P. *et al.* Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.

ANGELOPOULOS, M. *et al.* Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity. **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 35-39, 1997.

ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010. 111p. Dissertação de Mestrado.

BAL, R. *et al.* Alkali-loaded Silica, a solid base: investigation by FTIR spectroscopy of adsorbed CO<sub>2</sub> and its catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 2, p. 358-363, 2001.

BALDISSERA, A. F. *et al.* Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 183, p. 69-72, 2013.

BARBOSA, R. *et al.* Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. **Materials Letters**, v. 61, n. 11-12, p. 2575-2578, 2007.

BARROS, A. de. **Filmes de nanocompósitos de polímero condutor, nanopartículas de argila e nanopartículas de ouro para aplicação em sensores ambientais.** Sorocaba: Universidade Estadual Paulista, 2015. 181p. Tese Doutorado.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**. v. 19, p. 1-3, 2001.

BHADRA, S. *et al.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**. v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BOBER, P. *et al.* Conducting polyaniline–montmorillonite composites. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 23-24, p. 2596-2604, 2010.

BRANCIFORTI, M. C. *et al.* Characterization of nano-structured poly (D, L-lactic acid) nonwoven mats obtained from different solutions by electrospinning. **Journal of Macromolecular Science**, Part B, v. 48, n. 6, p. 1222-1240, 2009.

BRODY, A. L. Nanocomposite technology in food packaging. **Food Technology**. v. 61, p. 80-83, 2007.

CHAEICHIAN, S.; WOOD-ADAMS, P. M.; HOA, S. V. In situ polymerization of polyester-based hybrid systems for the preparation of clay nanocomposites. **Polymer**, v. 54, n. 5, p.1512, 2013.

CHEN, C.-H. *et al.* Fabrication and characterization of water-based polyurethane/polyaniline conducting blends films. **Surface and Coatings Technology**, v. 231, p. 71-76, 2013.

CHENG, H. et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13, 2012.

CHIU, C.-W. et al. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 443-485, 2014.

CIRIC-MARJANOVIC, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, p. 1– 47, 2013.

FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 1, p. 13-18, 2000.

FORNAZIER Filho, Y. **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe(II) e Fe(III)**. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2009. 84p. Dissertação de Mestrado.

FU, X. A.; QUTUBUDDIN, S. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 373-379, 2005.

GALIANI, P. D. et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

GAO, F. Clay/polymer composites: the story. **Materials Today**, v. 7, n. 11, p. 50-55, 2004.

GHENO, G. **Preparação de nanolâminas de grafite e síntese de nanocompósitos de polianilina**. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010. 79p. Dissertação de Mestrado.

GUIMARÃES, I. S. et al. Thermal and morphological characterization of conducting polyaniline/polystyrene blends. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7-8, p. 705-709, 2012.

HACKMAN, I.; HOLLAWAY, L. Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering. Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**. v. 37, n. 8, p. 1161-1170, 2006.

HO, K.S. et al. Polyurethane-based conducting polymer blends: I. Effect of chain extender. **Synthetic Metals**, v. 107, n. 1, p. 65-73, 1999.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. The intercalation of  $\beta$ -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 3, p. 137-144, 2002.

KANATZIDIS, M. G. Conductive Polymers. **Chemical & Engineering News Archive**, v. 68, n. 49, p. 36-50, 1990.

KOO, J. H. **Polymer nanocomposite, processing, characterization and applications**. New York: Mc Graw-Hill, 2006. 272p

LAGALY, G. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 1-9, 1999.

LIU, P. Polymer modified clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 1-2, p. 64-76, 2007.

LIU, Y. et al. Role of matrix modification on interlaminar shear strength of glass fibre/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 1, p. 95-98, 2012.

LONG, Y. et al. Resistivity study of polyaniline doped with protonic acids. **Physica B: Condensed Matter**, v. 325, p. 208-213, 2003.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996. <[http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n4/v19\\_n4\\_09.pdf](http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n4/v19_n4_09.pdf)> 24 Ago. 2017.

MCGUIRE, K.; RAO, A. M. Characterization techniques in carbon nanotube research. In.: MEYYAPPAN, M. **Carbon nanotubes: science and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 117-136.

MENEGHETTI, P.; Qutubuddin, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, n. 1-2, p. 74-77, 2006.

MERINSKA, D. et al. Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. **Composite Interfaces**, v. 9, n. 6, p. 529-542, 2002.

MOUZDAHIR, Y. E. et al. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. **Powder Technology**, v. 189, n. 1, p. 2-5, 2009

MÜLLER, F. et al. Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir da polianilina: síntese, caracterização e aplicação. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 259-263, 2011.

PAIVA, L. B. de et al. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PHUA, Y. J. et al. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 7, p. 1194-1203, 2011.

PONTES, L. F. B. L. et al. Gas sensor based on montmorillonite/polypyrrole composites prepared by in situ polymerization in aqueous medium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 1115-1121, 2013.

RODOLFO JÚNIOR, A.; MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 1-9, 2009.

SARMA, G. K. et al. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. **Journal of Environmental Management**, v. 171, p. 1-10, 2016.

SIMÕES, F. R. et al. Synthesis and characterization of conducting composites of polyaniline and carbon black with high thermal stability. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 54-57, 2009.

TANOUE, S. et al. Effect of screw rotation speed on the properties of polystyrene/organoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 2, p. 1165–1173, 2006.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems**. Boca Raton: CRC Press, Second Edition, 2002. 248p.

XU, Y. et al. Improving the physical properties of PEA/PMMA blends by uniform dispersion of clay platelets. **Polymer**. v. 47, n. 13, p. 4564-4570, 2006.

ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: from climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3-9, 2013.