



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

DÁFENES BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS
DE POLIANILINA/ARGILA MONTMORILONITA**

**RECIFE
2018**

DÁFENES BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS
DE POLIANILINA/ARGILA MONTMORILONITA**

Dissertação para apresentação ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação

Orientador: Prof^o Dr^o Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

RECIFE
2018

Catálogo na fonte

Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

S586p

Silva, Dáfenes Beatriz Rodrigues dos Santos.

Preparação e caracterização de nanofibras de polianilina/argila montmorilonita / Dáfenes Beatriz Rodrigues dos Santos Silva - 2018.

77folhas, II.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Dissertação(Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2018.

Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Nanocompósito. 3. Nanofibras. 4. Eletrofição.
5. Argila montmorilonita. 6. Organofilização. 7. Polianilina. I. Alves, Kleber
Gonçalves Bezerra (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-144

23 de fevereiro de 2018

“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA /ARGILA
MONTMORILONITA”

DÁFENES BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES (UFPE)

Prof^a Dr^a NADÈGE SOPHIE BOUCHONNEAU DA SILVA (UFPE)

Prof. Dr. SÉRGIO DE LEMOS CAMPELLO (UFPE)

Dissertação para apresentação ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica como
requisito para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Mecânica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Vanise, que sempre me incentivou no caminho do estudo e não mediu esforços para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos, Débora e Gilson, por todas as vezes que aguentaram minha falta de paciência e por estarem comigo em todos os momentos.

Ao meu orientador, Kleber, por todas as dúvidas esclarecidas desde o início até hoje, por sempre me ajudar em tudo que preciso.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de laboratório, Lindemberg e Maurício, pela troca de conhecimento, além disso, por estarem presentes não só quando a questão era o mestrado, mas por poder compartilhar assuntos pessoais.

Agradeço a todos meus amigos, desde os mais distantes até os mais próximos por estarem sempre comigo e por entender as diversas vezes que não atendi um telefonema ou respondi mensagens pelo fato de ter muita coisa pra fazer.

Ao pessoal do departamento de física, química e mecânica, por todo suporte para realização dos experimentos.

A todos os professores da pós-graduação por todo conhecimento passado.

Por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho foram discutidas a síntese e a caracterização de nanofibras de polianilina/argila montmorilonita organofílica (PAni/MMTO) obtidas através da técnica de eletrofição. Com a finalidade de melhorar a compatibilidade da argila com o polímero, o processo de organofilização da argila foi utilizado. Para isso, a argila montmorilonita foi utilizada, visto que suas propriedades são compatíveis para realização desse processo. A síntese do nanocompósito foi realizada através da polimerização *in situ* do monômero anilina na presença de argila montmorilonita organofílica. Para melhorar sua processibilidade, o nanocompósito foi disperso em uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA), e através da técnica de eletrofição foi possível a obtenção de nanofibras. A caracterização destes materiais foi realizada através do uso das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região ultravioleta visível (UV-vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi possível observar, através do DRX e do FTIR que o processo de organofilização da argila ocorreu com êxito, além disto, foi possível identificar que os cátions orgânicos se encontram na disposição de bicamada lateral. O resultado do FTIR confirmou a síntese do nanocompósito. O resultado do UV-vis indicou uma leve melhora na condutividade do nanocompósito, quando o mesmo é comparado com a polianilina pura. Através do MEV, foi possível visualizar que as nanofibras possuem morfologia uniforme e se mostram ausentes de defeitos.

Palavras-Chave: Nanocompósito. Nanofibras. Eletrofição. Argila montmorilonita. Organofilização. Polianilina

ABSTRACT

In the present work the synthesis and characterization of polyaniline / organophilic montmorillonite (PAni / MMTO) nanofibers obtained by the electrospinning technique were discussed. In order to improve the compatibility of the clay with the polymer, the organophilization process of the clay was used. For this, the montmorillonite clay was used, since its properties are compatible to carry out this process. The synthesis of the nanocomposite was carried out by the in situ polymerization of the aniline monomer in the presence of organophilic montmorillonite clay. To improve its processability, the nanocomposite was dispersed in an aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA), and through the electro-spinning technique it was possible to obtain nanofibers. The characterization of these materials was performed using X-ray diffractometry (XRD), absorption spectroscopy in the region of the infrared (FTIR), visible ultraviolet (UV-vis) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) . It was possible to observe, through the XRD and the FTIR that the process of organophilization of the clay was successful, besides, it was possible to identify that the organic cations are in the lateral bilayer arrangement. The FTIR result confirmed the synthesis of the nanocomposite. The UV-vis result indicated a slight improvement in the conductivity of the nanocomposite when it is compared to the pure polyaniline. Through SEM, it was possible to visualize that the nanofibers have uniform morphology and are absent of defects.

Keywords: Nanocomposite. Nanofibers. Electrospinning. Montmorillonite clay. Organophilization. Polyaniline

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Comparação da condutividade de polímeros condutores com outros materiais..	15
Figura 2- Esquema das estruturas de banda de (a) isolantes, (b) condutores (metais) e (c) semicondutores	16
Figura 3- Estrutura geral da polianilina.....	17
Figura 4- Esquema da reação de protonação da PANi base esmeraldina (PANi-EB) (forma isolante) para PANi sal esmeraldina (PANi-ES) (forma condutora)	20
Figura 5- Processo de dopagem da polianilina na forma base esmeraldina	22
Figura 6- Estrutura da montmorilonita	25
Figura 7- Troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio em meio aquoso.	27
Figura 8- Orientação dos compostos orgânicos entre as lamelas das argilas	28
Figura 9- Tipos de nanocompósitos.....	29
Figura 10- Eletrofiação na (a) configuração horizontal e (b) configuração vertical	32
Figura 11- Imagens de MEV de nanofibras de álcool polivinílico/polipirrol- montmorilonita, mostrando algumas <i>beads</i>	34
Figura 12- Difração de raios X por planos de átomos.....	37
Figura 13- Espectro eletromagnético.....	40
Figura 14- Soluções de argila e sal de amônio sob agitação e aquecimento	42
Figura 15- Síntese do nanocompósito PANi/MMTO, solução contendo (a) MMTO, SDS e HCl, (b) adição de anilina (c) adição de HCl	43
Figura 16- Configuração do processo de eletrofiação	44
Figura 17- lamínulas de vidro fixadas no papel alumínio	45
Figura 18- DRX das argilas MMTK10 e MMTO	47
Figura 19- Modificação da MMTK10 para MMTO.....	48
Figura 20- Espectro de FTIR das argilas MMTK10 e MMTO	49
Figura 21- Imagens obtidas por MEV da argila MMTK10 com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000vezes, (c) 40000 vezes	50
Figura 22- Imagens obtidas por MEV da argila MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)40000 vezes	51
Figura 23- Espectro de FTIR da PANi	52
Figura 24- Espectro de UV-vis da PANi.....	53
Figura 25- Espectro de FTIR do nanocompósito PANi/MMTO.....	54

Figura 26- Espectro de UV-vis do PAni/MMTO	55
Figura 27- Imagens obtidas por MEV do nanocompósito PAni/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)40000 vezes	57
Figura 28- Imagens obtidas por MEV das nanofibras de PAni/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 30000 vezes, (c)100000vezes	58
Figura 29- Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras.....	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES.....	14
2.1.1	Polianilina.....	17
2.1.1.1	Síntese da PANi.....	18
2.1.1.2	Dopagem da PANi.....	19
2.2	ARGILAS.....	23
2.2.1	Argila montmorilonita	24
2.3	NANOCOMPÓSITO POLÍMERO/ARGILA.....	28
2.4	PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO	32
2.4.1	Parâmetros da solução	34
2.4.2	Parâmetros do processo	35
2.4.3	Parâmetros ambientais	36
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
2.5.1	Difração de Raios-X.....	37
2.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
2.5.3	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)	39
2.5.4	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis)	39
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1	MATERIAIS	41
3.2	METODOLOGIA.....	41
3.2.1	Processo de organofilização da argila.....	41
3.2.2	Síntese do nanocompósito de PANi/MMTO	42
3.2.3	Preparação das nanofibras	43
3.2.4	Caracterização	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	ARGILAS.....	47

4.1.1	Difração de raios-X.....	47
4.1.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho	48
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	50
4.2	POLIANILINA.....	51
4.2.1	Espectroscopia da região do infravermelho.....	51
4.2.2	Espectroscopia na região do ultravioleta visível.....	53
4.3	NANOCOMPÓSITO PANI/MMTO.....	53
4.3.1	Espectroscopia da região do infravermelho.....	53
4.3.2	Espectroscopia na região do ultravioleta visível.....	55
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	56
4.4	NANOFIBRAS PANI/MMTO.....	57
5	CONCLUSÕES.....	61
5.1	TRABALHOS FUTUROS.....	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O interesse por nanotecnologia aumentou nas últimas décadas em várias comunidades científicas, que buscam o controle da fabricação de materiais em escala nanométrica (abaixo de 100 nm) para aplicações em diversas áreas (HE; XU; BIN, 2016; DACOBA et al., 2017; HAMAD et al., 2017; KESHARWANI et al., 2017; SHEN et al., 2017). Uma das principais vantagens para o controle da escala está relacionada com as propriedades dos materiais, visto que o comportamento físico-químico dos materiais depende da maneira que os átomos interagem para formar a estrutura cristalina. Assim, a capacidade de manipular materiais nanoestruturados pode melhorar as suas propriedades ou produzir materiais com novas propriedades (DURAN; MORAIS; MATTOSO, 2006). Ao longo dos anos, as pesquisas na área de nanotecnologia são extremamente amplas e interdisciplinares. Consequentemente, apresentam várias aplicações como biossensores (CHAO et al., 2016), materiais sensores (KULSHRESHTHA; SHRIVASTAVA; BISEN, 2017) capacitores (HOURLAKIS et al., 2017), célula fotovoltaica (TSAKALAKOS, 2012), célula de combustível (LEE; KJEANG, 2013; HAO et al., 2017), entre outras.

Durante as últimas décadas, os polímeros condutores tem sido objeto de pesquisa porque suas propriedades eletrônicas, eletroquímicas e óticas são bastante atraentes, além de possuírem propriedades como processabilidade e leveza, podendo ser utilizados em atuadores, armazenamento, conversão de energia e sensores (MATTOSO, et al., 1994; HE et al., 2014; BELHOUSSE et al., 2017).

Nanocompósitos polímero/argila tem sido extensivamente pesquisados a fim de se verificar como a argila pode influenciar nas propriedades dos polímeros e vice-versa (ZAHRA et al., 2014; SUAREZ-MARTINEZ et al., 2017; DHATARWAL SENGWA; CHOUDHARY, 2017). 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; WIEBECK; VELENZUELA-DÍAS, 2011). As técnicas utilizadas para obtenção desses nanocompósitos permitem que o polímero seja intercalado nos espaços intermellares da argila. Desta forma, o processo de organofilização da argila é bastante comum, visto que a mesma possui um maior espaçamento intermellar, facilitando a intercalação das cadeias poliméricas, além de possuir menor energia superficial, o que consequentemente aumenta sua compatibilidade com os polímeros (BOBER et al., 2010; CHENG et al., 2012; BALDISSERA; SOUZA; FERREIRA, 2013; CHIU et al., 2014).

Estudos realizados mostram que após a incorporação da argila modificada ao polímero condutor, algumas propriedades são aperfeiçoadas como as propriedades térmicas, óticas, de resistência a solventes e inflamabilidade (TAN; THOMAS, 2016; ZARE, 2017; DHATARWAL SENGWA; CHOUDHARY, 2017). Além disso, 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. Assim, o nanocompósito torna-se mais resistente à degradação oxidativa (KALAIVASAN; SHAFI, 2012; RAJU et al., 2016).

Dentre os polímeros condutores, a polianilina é um desses materiais que vem recebendo grande atenção atualmente, devido à sua estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, baixo custo, facilidade de polimerização e dopagem (ARCHIBONG et al., 2016; BOBER et al., 2017; PAREL; GILLADO; HERRERA, 2017).

Por sua vez, devido a sua capacidade de obter materiais com propriedades interessantes, o processo de eletrofiação vem sendo um grande objeto de pesquisa (DESHAWAR; CHOKSHI, 2017). A partir de soluções poliméricas, a técnica de eletrofiação, tem a capacidade de formar fibras, as quais são obtidas com propriedades bastante relevantes para diferentes aplicações, como sensores e filtros, variando de escala micrométrica até a nanométrica. A utilização dessa técnica para o processamento de polímeros e compósitos é bastante promissora, visto que é possível obter materiais com uma morfologia diferente, produzindo assim um material otimizado para suas aplicações (PERSANO et al., 2013).

Apesar de polímeros condutores e seus compósitos já terem sido extensivamente estudados, em diversas aplicações, como descrito anteriormente, no melhor do nosso entendimento, nenhuma pesquisa sobre o estudo de PAni/MMTO obtidos por eletrofiação foi reportada até o presente.

Desta forma, as nanofibras de PAni/MMTO mostram-se promissoras, devido a sua condutividade e elevada área superficial, na área de sensores de gases, atuando através de um dispositivo elétrico, capaz de medir a alteração da condutividade frente aos voláteis, e também na área de remediação ambiental, onde as nanofibras poderiam atuar como mantas de filtração de corantes ou metais pesados.

Objetivo Geral

Preparar e caracterizar nanocompósito de polianilina/argila montmorilonita organofílica (PAni/MMTO) e processar esse material em forma de fibras através da eletrofição.

Objetivos Específicos

- Tratamento organofílico da argila MMTO;
- Síntese do nanocompósito PAni/MMTO através da técnica de polimerização em emulsão;
- Caracterização do nanocompósito através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Processamento do nanocompósito obtido através da técnica de eletrofição;
- Caracterização das nanofibras através do MEV.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão de literatura sobre os conceitos fundamentais para o entendimento dos polímeros condutores e também sobre as argilas, além de outros aspectos relevantes para a compreensão do contexto no qual o presente trabalho está inserido.

Serão abordados, inicialmente, os polímeros condutores, com destaque para a polianilina, sua síntese, processo de dopagem e aplicações. Em seguida, serão expostos conceitos sobre argila, com destaque na montmorilonita e o processo de organofilização da mesma.

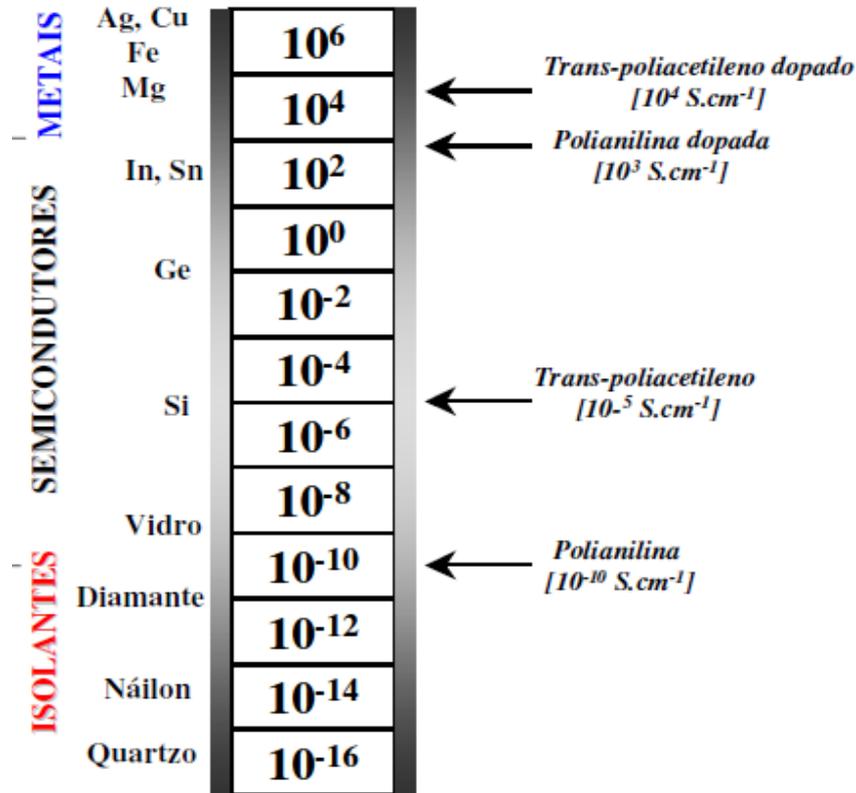
Também serão abordados os tipos de nanocompósitos polímero/argila, suas aplicações, processo de eletrofilização junto com alguns parâmetros que devem ser levados em consideração quando aplicados à técnica. Por fim, as técnicas de caracterização que foram utilizadas durante a pesquisa.

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores foram desenvolvidos em 1977, quando foi verificado que a condutividade elétrica do poliacetileno aumenta mais de dez ordens de grandeza após a dopagem com iodo. (ZOPPI; PAOLI, 1993). Esses materiais unem o comportamento elétrico, óptico e magnético, semelhante aos metais e semicondutores, com as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais. (MATTOSO, et. al., 1994). Devido a essas características, os polímeros condutores, apresentam diversas aplicações, tais como, dispositivos eletroluminescentes (XIA et al., 2014; CARR, 2015), biossensores (DHAND et al., 2011; BAYRAM; AKYILMAZ, 2016), materiais sensores (GUERCHOUCHE et al., 2017), proteção contra corrosão (SILVA, 2011; RAMEZANZADEH et al., 2017), células solares (CHEBOTAREVA et al., 2017), entre outras.

A estrutura da cadeia polimérica apresenta como característica a presença de ligações π conjugadas, isto é, alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia, condição necessária para o processo de condução. (MATTOSO, et. al., 1994; AHMED et al., 2016). Agentes de transferência de carga, chamados “dopantes” são adicionados intencionalmente à cadeia polimérica, para efetuar o processo de oxidação ou redução do polímero, fazendo com que ocorra o mecanismo de condutividade. Esse mecanismo ocorre especialmente nos elétrons π das duplas ligações, podendo ser adicionados ou removidos para formar o íon. (RIUL JR., 1995; AHMED et al., 2016; NAVEEN; GURUDATT; SHIM, 2017) A Figura 1 apresenta os valores de condutividade de dois polímeros antes e após a dopagem, comparados com outros materiais.

Figura 1- Comparação da condutividade de polímeros condutores com outros materiais



Fonte: MACDIARMID, 2002

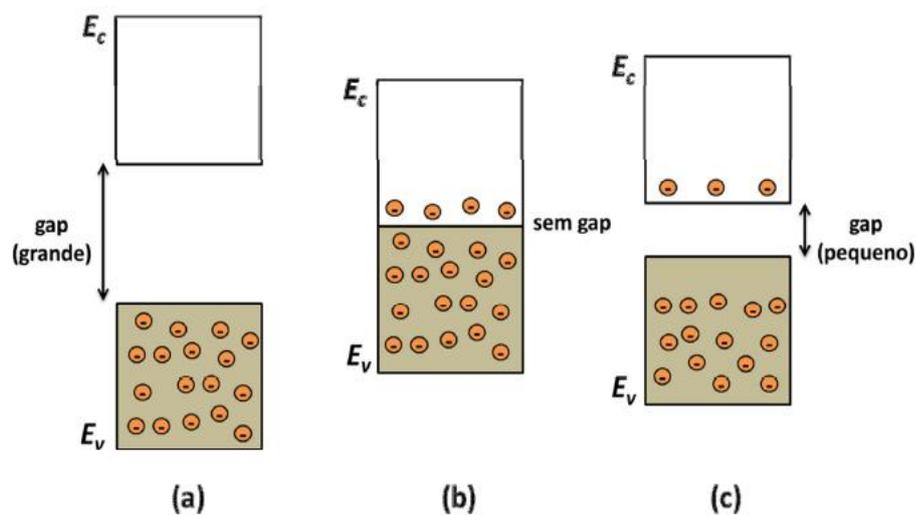
Na Figura 1 observa-se que a polianilina e o poliacetileno exibem uma faixa de condutividade variando de duas a três ordens de grandeza, através da variação no grau de dopagem desses polímeros. Sendo assim, alguns polímeros condutores podem apresentar condutividade elétrica próxima a do cobre, na ordem de $10^6 S.cm^{-1}$ (MAIA, 2000), permitindo que sejam usados em uma gama de aplicações em dispositivos eletrônicos (DOBASHI et al., 2017; WEI et al., 2017; WANG et al., 2018).

Inicialmente, para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores foi proposto o modelo de bandas, semelhante ao adotado para descrever os semicondutores inorgânicos. Embora o processo de condução dos polímeros condutores seja diferente dos semicondutores, sendo nesses a condutividade elétrica ocorre devido à existência de elétrons desemparelhados, já nos polímeros condutores o processo de condução se dá pela existência de elementos de transporte de carga de spin zero, o termo dopagem acabou sendo adotado para demonstrar a similaridade entre os materiais semicondutores e polímeros condutores (BRÉDAS; STREET, 1985; SYED; DINESAN, 1991). Então, é sabido que, enquanto nos materiais semicondutores a dopagem ocorre pela presença de átomos substitucionais, nos

polímeros condutores a dopagem ocorre devido à interação química do polímero e do dopante (MACDIARMID, 2001; NEAMEN, 2011; AHMED et al., 2016).

Esse modelo de bandas apresenta alguns conceitos importantes: a banda de valência (BV) que é ocupada pelos níveis eletrônicos de mais alta energia e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia constituem a banda de condução (BC). Essas bandas são separadas por uma faixa de energia proibida chamada de “band-gap”, em que a largura determina as propriedades elétricas do material (ZOPPI et al., 1993). A Figura 2 resume a diferença entre os materiais isolantes, condutores e semicondutores através de esquemas representando as estruturas de banda correspondentes. Nos polímeros condutores, a condutividade está relacionada com a criação de defeitos na estrutura do polímero, os quais dão origem ao surgimento de estados eletrônicos localizados na região de “band-gap”.

Figura 2- Esquema das estruturas de banda de (a) isolantes, (b) condutores (metais) e (c) semicondutores



Fonte: ZACHARIASEN; KITTEL, 1996

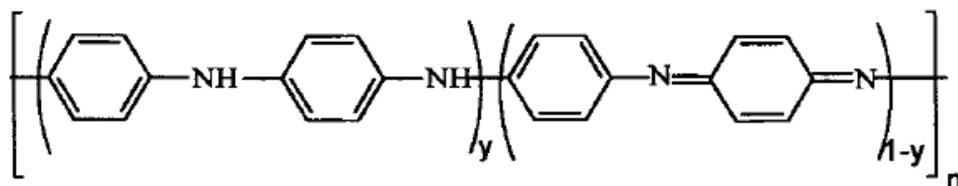
Todos os polímeros condutores podem ser dopados eletricamente e/ou quimicamente através de reações de oxi-redução, convertendo-os em complexos iônicos, constituindo em um cátion polimérico, referente à dopagem do tipo-p quando são parcialmente oxidados por agentes oxidantes, ou um ânion polimérico, referente à dopagem tipo-n quando são parcialmente reduzidos por agentes redutores, e um contra-íon, que é a forma reduzida do agente oxidante ou a forma oxidada do agente redutor. Além desse método de dopagem, existe a dopagem realizada através da protonação, reação importante na obtenção da polianilina condutora. Por fim, é importante ressaltar que o processo de dopagem nos

polímeros condutores é reversível (BRÉDAS; STREET, 1985; SYED; DINESAN, 1991; MACDIARMID, 2001; AHMED et al., 2016).

2.1.1 Polianilina

A polianilina (PAni) e os polímeros derivados da anilina são os polímeros condutores que tem recebido maior atenção na última década, visto que possuem estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo do monômero. (NISHIO, et. al., 1995; PERRIN; OUEINY, 2017). A mudança na coloração quando altera as condições de pH ou do potencial elétrico aplicado é uma característica interessante da PAni. Dependendo das condições aplicadas, diferentes estados de oxidação podem ser obtidos. Esses estados são denominados leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranlina. Sendo a esmeraldina 50% oxidada mais estável. (FAEZ, et. al., 2000; LAI et al., 2016; NAVEEN; GURUDATT; SHIM, 2017). A forma de base (não dopada) contem y unidades repetitivas na forma reduzida e $(1-y)$ unidades oxidadas. Sua composição química é representada na Figura 3 por sua fórmula geral.

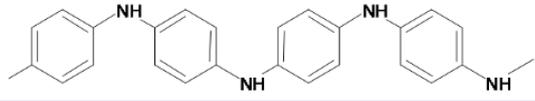
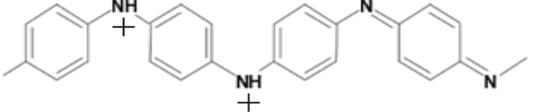
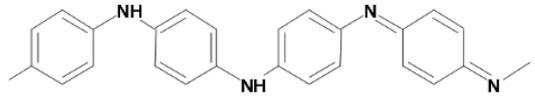
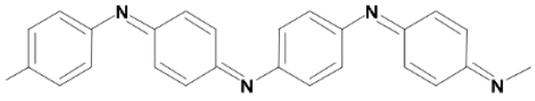
Figura 3- Estrutura geral da polianilina



Fonte: RAY et al., 1989

O valor de y pode variar entre 1 (polímero completamente reduzido, com presença apenas de nitrogênios amina) e zero (polímero completamente oxidado, com a presença somente de nitrogênios imina). A PAni apresenta um eletrocromismo: amarelo-verde-azul-violeta (LAI et al., 2016) Observa-se na Tabela 1 os principais estados de oxidação da PAni e suas características em relação à cor e condutividade.

Tabela 1. Principais estados de oxidação e estruturas da polianilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente 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 oxidada

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

Fonte: FAEZ *et al.*, 2000.

2.1.1.1 Síntese da PANi

A síntese da PANi pode ser feita pelos métodos químico e eletroquímico. A síntese química apresenta vantagens como a formação de um polímero de alta massa molar, podendo ser obtida diretamente no estado dopado. Porém, necessita do uso de solventes e reagentes e também de etapas adicionais de isolamento e purificação. Em contrapartida, a síntese eletroquímica pode ser feita em etapa única com um consumo menor de reagentes. Essa reação também produz filmes finos diretamente sobre um eletrodo que pode ser usado na caracterização estrutural do material e servir como base para o desenvolvimento de dispositivos. Como desvantagem, a síntese eletroquímica, normalmente, produz um polímero de baixa massa molar e gera quantidades limitadas pelas dimensões do eletrodo (MATTOSO, 1996; FEAST, *et al.*, 1996).

Normalmente, a síntese química da PANi é feita com peroxidissulfato de amônio em solução aquosa de HCL com pH variando de 0 a 2, concentração de monômero variando entre 0,01 a 2M e a razão molar de agente oxidante por monômero variando de 2 a 1. Outros agentes oxidantes também podem ser utilizados como, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , etc. Para

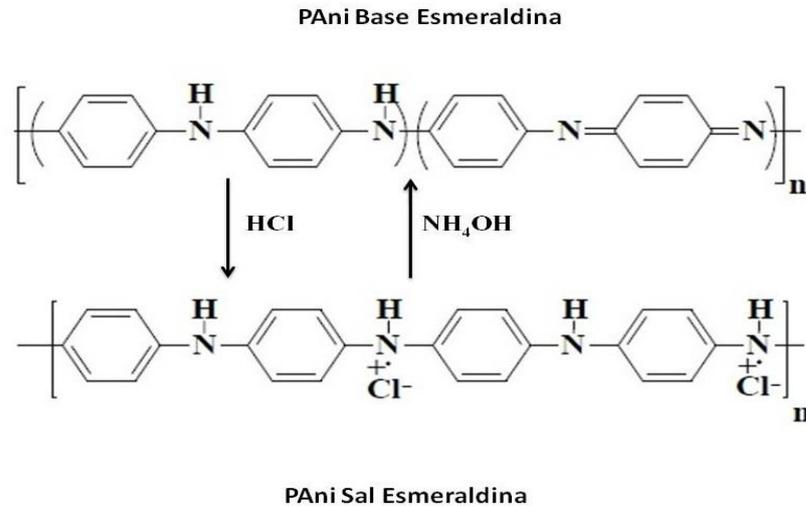
obtenção de um polímero de massa molar elevada, a temperatura de polimerização normalmente é de 0 a 2°C, porém também é possível sintetizar, à temperatura ambiente, a PANi com massa molar relativamente alta e condutividade, na faixa de 2-10 S/cm, (MATTOSO, 1996; STEJSKAL; GILBERT, 2002; KANE; KRAFCIK, 2013).

A síntese eletroquímica da PANi ocorre por oxidação anódica da anilina num eletrodo de metal inerte como ouro ou platina, vidro condutor ou outros materiais como o carbono vítreo. Os métodos mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. O eletrólito (HCl, H₂SO₄, HNO₃) irá influir nas propriedades como massa molar, condutividade e solubilidade do polímero sintetizado (MATTOSO, 1996; FEAST, et al., 1996).

2.1.1.2 Dopagem da PANi

O processo de dopagem da PANi e seus derivados pode ocorrer por protonação, ou seja, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, visto que seus nitrogênios imínicos podem estar parcialmente ou totalmente protonados. Assim, a polianilina pode apresentar cinco formas básicas, sendo a leucoesmeraldina a forma totalmente reduzida ($y=1$), protoesmeraldina ($y=0,75$), esmeraldina ($y=0,5$), nigranilina ($y=0,25$) e pernigranilina ($y=0$). A forma esmeraldina, após dopagem, apresenta os mais altos valores de condutividade da PANi (MATOSSO, 1996). Por sua vez, a PANi pode ser protonada por dois métodos: protonação primária e protonação secundária. A reação de protonação da PANi ocorre através das interações dos íons H⁺ com os átomos de nitrogênio, que estão ligados à duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e imina-quinoma. (HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986; RIUL JR., 1995; FAEZ, 2000). A condutividade elétrica e o grau de protonação dependerá do pH da solução, cuja condutividade máxima é atingida quando o pH é próximo de zero. O aumento da condutividade ocorre através da transição de base esmeraldina para sal esmeraldina, durante o processo de protonação, mostrado na Figura 4.

Figura 4- Esquema da reação de protonação da PAni base esmeraldina (PAni-EB) (forma isolante) para PAni sal esmeraldina (PAni-ES) (forma condutora)



Fonte: DE BARROS, 2016

A Figura 4 mostra o esquema simplificado de protonação da PAni, em que os agentes primários, utilizados em pequenas quantidades, alteram as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero. É importante destacar que esse processo é reversível, porém, a cada processo de dopagem e dedopagem as propriedades da PAni diminuem. No caso da dopagem secundária, o agente dopante utilizado normalmente é o ácido orgânico fraco, que atua como tensoativo, induzindo a dopagem secundária, quando aplicado a um polímero dopado primariamente. Nesse caso, o polímero altera suas propriedades estruturais de conformação para uma mais estendida. Logo, sua característica mais planar melhora a cristalinidade para o polímero e favorece o aumento da condutividade elétrica (AVLYANOV; MACDIARMID; EPSTEIN, 1995).

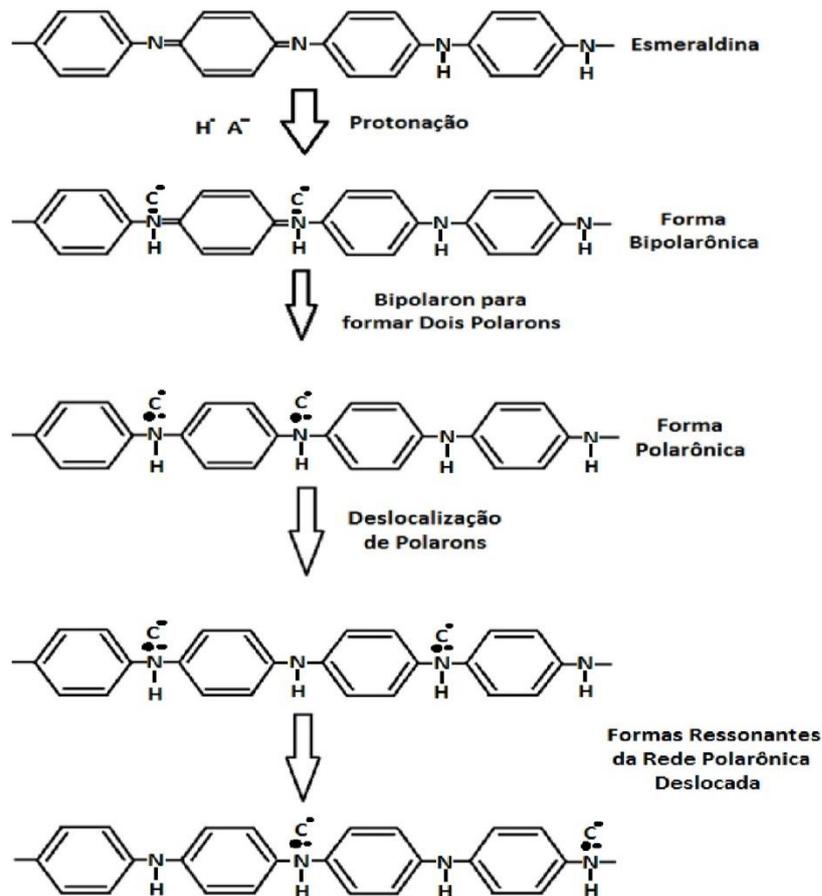
O primeiro exemplo de dopagem de um polímero orgânico até obter um regime alto de condutividade, através de protonação, foi a forma base esmeraldina. Esse mecanismo está diretamente ligado ao seu comportamento ácido-base. Os pares de elétrons antiligantes do átomo de nitrogênio, no estado não dopado, associados à hibridização sp^3 , classificam a polianilina como base de Brønsted-Lewis, chamada de base esmeraldina. Desta forma, quando a mesma está na presença de um ácido de Brønsted, espécie doadora de prótons, torna-se a forma de um sal de esmeraldina, portando condutividade de várias ordens de grandeza maior que na forma base esmeraldina. Normalmente, o ácido utilizado é o HCl, pois possui um elevado grau de dissociação em meio aquoso (MATTOSO; MACDIARMID, 1996; WANG; HUANG; MACDIARMID, 1999).

Os portadores de carga (polarons e bipolarons) foi proposto para explicar o mecanismo de condução da PANi. Podendo mover-se através da cadeia polimérica, os polarons e bipolarons, formados no processo de dopagem, provoca mudanças geométricas. Ao remover um elétron da cadeia polimérica, em uma dopagem tipo-p (oxidação), há uma distorção da cadeia. Nesse processo, há a formação de uma carga $+e$ e spin $\frac{1}{2}$, que estão localizados em algumas unidades repetitivas, esta espécie é denominada polaron positivo, que corresponde a um radical cátion em uma cadeia polimérica (BREDAS; STREET, 1985; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013).

Quando há remoção de um elétron de um polaron, é obtido uma espécie de carga $+2e$ e de spin zero, denominada bipolaron, correspondente a um dicátion. Por ser uma estrutura instável devido à presença de cargas positivas nos átomos de hidrogênio, os bipolarons sofrem uma reação interna redox para dar maior estabilidade ao polímero. Esse processo ocorre pela migração do elétron da ligação dupla entre o átomo de hidrogênio e o anel benzênico para o anel. Através dessa migração há uma quebra das ligações duplas, ocorrendo uma redistribuição de carga na estrutura da cadeia polimérica, ou seja, os elétrons das ligações π externas mudam para dentro do anel, então se completam as ligações dos anéis (BREDAS; STREET, 1985; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013).

Com essa redistribuição dos elétrons π são formados dois polarons separados, formando estruturas mais estáveis. Outra vez, através da deslocalização dos elétrons livres, ocorre a movimentação da carga positiva. Esses polarons são considerados níveis de energia localizados na banda de gap, que possibilitam a mobilidade dos portadores de carga na cadeia polimérica, resultando uma banda de condução polarônica com cargas positivas que residem nos átomos de nitrogênio (HUMPHREY; MACDIARMID, 1986; BHADRA et. al., 2009; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013). A Figura 5 mostra o processo de dopagem da PANi na forma base esmeraldina.

Figura 5- Processo de dopagem da polianilina na forma base esmeraldina



Fonte: MEDEIROS, et.al., 2012

A PANi pode sofrer auto dopagem na forma base esmeraldina, podendo reagir com o ácido sulfúrico concentrado e o átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo $-SO_3H$, tornando-se polianilina sulfonada dopada, dessa forma há um aumento na condutividade (BHADRA et. al., 2009; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013)

A condutividade da PANi depende de fatores como a temperatura, massa molar, umidade, grau de cristalinidade, nível de dopagem, grupos funcionais das espécies constituintes, configurações das cadeias poliméricas, etc. A condutividade aumenta, geralmente, com o aumento da temperatura, massa molar, nível de dopagem, umidade, estiramento e grau de cristalinidade (MATTOSO, 1996; WALLACE; SPINKS; TEASDALE, 1997). Um aumento no estiramento pode aumentar a condutividade da PANi em valores como $\sigma=6 \times 10^3$ S/cm para $\epsilon=600$ %. A condutividade, geralmente, diminui com a funcionalização da PANi e a formação de copolímeros entre a anilina e a anilina funcionalizada forma copolímeros com condutividade intermediária (ANGELOPOULOS, 1997; WALLACE, 2008).

2.2 ARGILAS

Devido à sua disponibilidade na terra, as argilas têm sido utilizadas desde a idade da pedra na agricultura (solos), cerâmicas e como material de construção. O crescimento do conhecimento na estrutura e propriedades das argilas está acompanhando o rápido avanço em processamento e modificação dessas argilas para diversos usos comerciais (ZHOU; KELLING, 2013). Argilominerais, tais como caulinita (CHENG et. al., 2012), montmorilonita (LIU et. al., 2012), vermiculita (EL MOUZDAHIR et. al., 2009) estão sendo bastante utilizadas em catálises, como adsorventes, em sensores, em biomateriais, como pesticidas, como materiais antibacterianos, entre outros (LIU 2007; ZHOU; KELLING, 2013).

A causa da utilização da argila como reforço nas matrizes poliméricas está ligada ao aumento de resistência, das propriedades físicas e mecânicas, da estabilidade dimensional e térmica, bem como a redução da permeabilidade a gases e do coeficiente de expansão térmica. Podendo também diminuir a inflamabilidade e aumentar a resistência à degradação por ultravioleta (UV) (THOSTENSON et al., 2005; CHIERUZZI; MILIOZZI; KENNY, 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 (KE; STROEVE, 2005; 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. Na Tabela 2, observa-se a classificação dos silicatos em camadas de acordo com o tipo de unidade estrutural (ZHOU; KELLING, 2013).

Tabela 2- Classificação dos silicatos

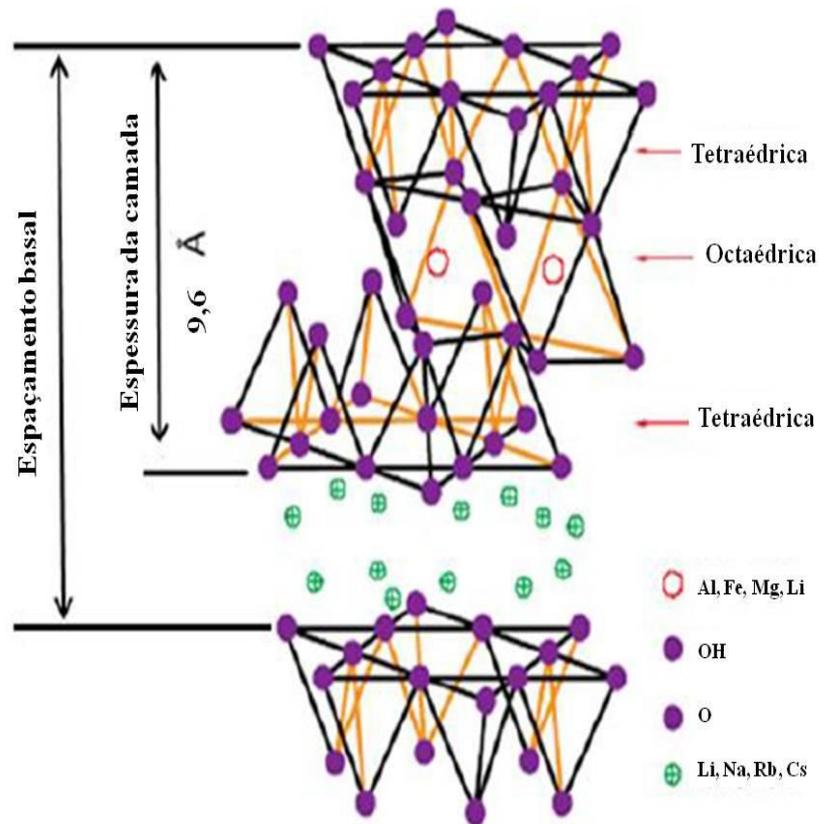
Tipo da unidade	Família da argila	Exemplo de argila
1:1	Caulinita	Caulinita, Perlita
	Septocloritas	Amesita, crisolita
2:1	Esmectitas	Bentonita, montmorilonita, saponita, hectorita
	Hidromica	Ilita, gualconita
	Vermiculita	Vermiculita
2:2	Clorita	Clorita
Mistura entre estruturas em cadeias e em camadas	Saponita	Sepiolita, poligorsquita, talco

Fonte: ZHOU; KELLING, 2013

2.2.1 Argila montmorilonita

Para a formação das argilas do tipo esmectita, necessita-se de elementos como o silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, hidrogênio e oxigênio. A Figura 6 mostra a estrutura da montmorilonita, que é argila mais utilizada, quando aplicada em nanocompósitos, devido grande quantidade na natureza e baixo custo (SANTOS, 1992; SILVA; DAHMOUCHE; SOARES, 2011).

Figura 6- Estrutura da montmorilonita



Fonte: PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008

Como mostra a Figura 6, a montmorilonita é um material cristalino, em que sua estrutura consiste em duas folhas de silicato tetraédricas unidas por uma folha octaédrica compartilhadas por átomos de hidróxido de magnésio ou alumínio. Sua estrutura química é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_{4.n}H_2O$, em que M representa os íons monovalentes e x o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3) (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Essa substituição pode ocorrer dentro da folha, visto que o Al^{3+} pode ser substituído por Fe^{2+} ou Mg^{2+} e o Mg^{2+} por Li^+ . O caráter hidrofílico é aumentado pelas plaquetas carregadas negativamente, que são contrabalanceadas por álcalis e cátions de metais alcalinos (Na^+ , Ca^{2+}) (BRARADWAJ et. al., 2002; BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009). Este fenômeno está relacionado com a capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas. A montmorilonita possui um elevado CTC (GOMES, 1986).

Propriedades como elevada capacidade de inchamento em contato com a água, capacidade de adsorção, elevada CTC, pequenas dimensões dos cristais, pertencentes aos argilominerais do grupo esmectita, particularmente a montmorilonita, possibilita uma eficaz e rápida intercalação com os compostos orgânicos. Esse processo de intercalação é chamado de organofilização (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

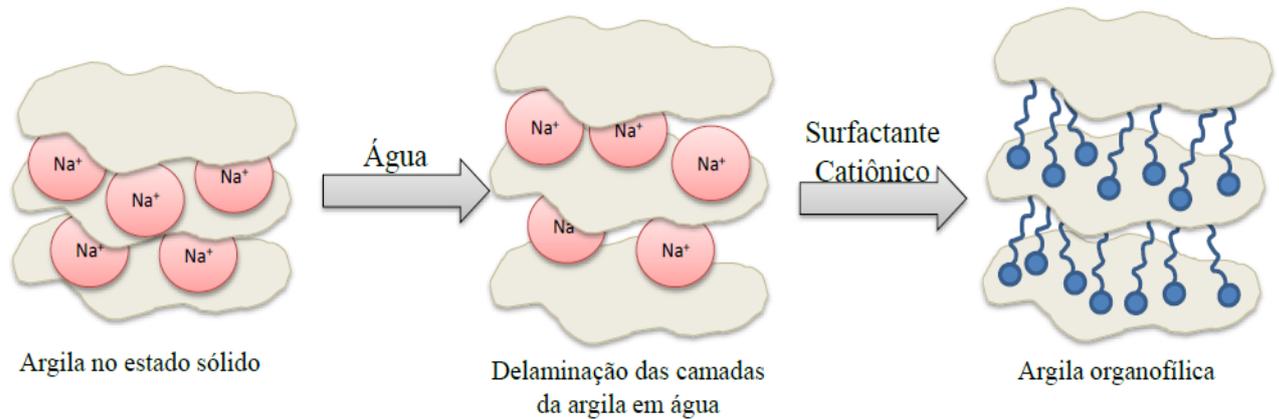
Após o processo de organofilização algumas propriedades da argila são modificadas. Essa técnica afeta propriedades físicas como a capacidade de inchamento, propriedades mecânicas e estabilidade térmica, além de propriedades geoquímicas, como potencial zeta, hidrofobicidade e adsorção (ZHAO et al., 2017).

As argilas podem ser modificadas, através dos cátions presentes nas lamelas cristalinas, principalmente cátions interlamelares, podendo ser trocados por outros cátions ou por compostos orgânicos e inorgânicos, sem afetar a estrutura da argila (TEXEIRA-NETO; TEXEIRA-NETO, 2009). Alguns métodos são utilizados para modificação das argilas, como troca iônica, interações íon-dipolo, graftização de compostos orgânicos, pontes de hidrogênio, interação dipolo-dipolo, entre outros. Dentre esses mecanismos, a troca iônica é o mais utilizado, sendo normalmente empregado na intercalação de surfactantes catiônicos, representado pelos sais quaternários de amônio. (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; JAYRAJSINH et al., 2017). A troca de cátions aumenta o espaçamento interplanar, facilitando o processo de permeação das moléculas orgânicas e inorgânicas (KIM et al., 2002; BAE et al., 2004; COELHO; DE SSANTOS; DE SSANTOS, 2007).

Nas argilas montmorilonita, é bastante comum a modificação através da troca de cátions por íons de sais quaternários, devido a sua alta capacidade de esfoliação, quando colocadas em contato com a água. A esfoliação das argilas é feita, normalmente, para ocorrer a intercalação de compostos orgânicos entre as lamelas, tais como, os surfactantes catiônicos, alterando sua natureza hidrofílica para organofílica ou hidrofóbica. A argila organofilizada possui menor energia superficial e, como consequência, aumenta sua compatibilidade com os polímeros. Além de possuir um espaçamento interlamelar maior, o que facilita a intercalação das cadeias poliméricas (COELHO; DE SSANTOS; DE SSANTOS, 2007; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008).

A Figura 7 mostra a modificação da argila, através da troca catiônica pelos íons quaternários de amônio.

Figura 7- Troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio em meio aquoso.

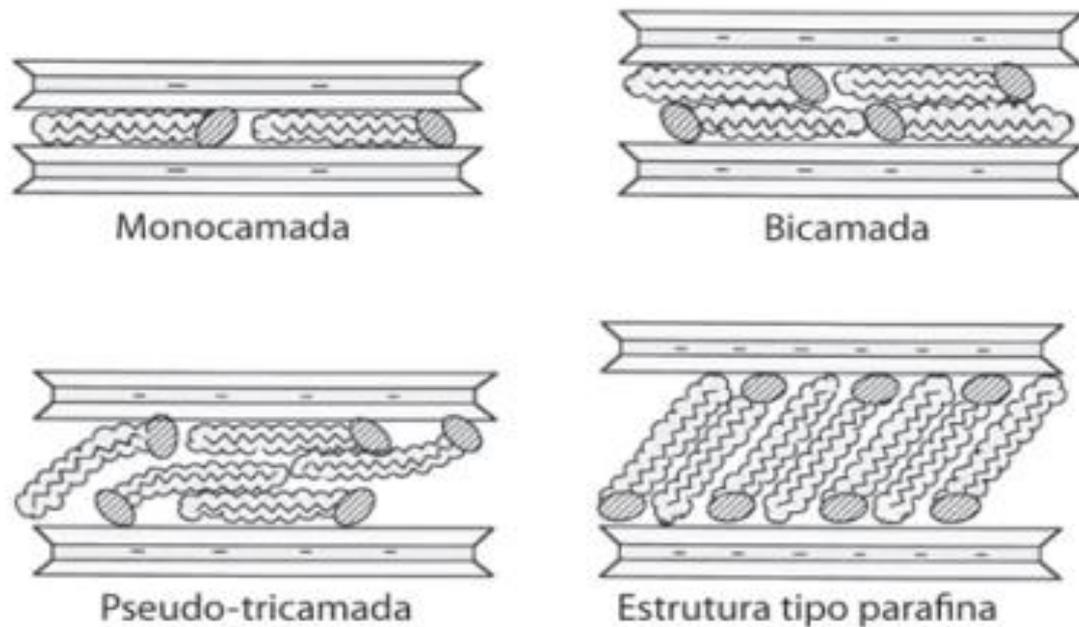


Fonte: DE BARROS, 2016

Pode-se observar na Figura 7, inicialmente, a argila no estado sólido é mais agregada e com a adição de água e um tratamento químico, o espaçamento entre as lamelas aumenta, facilitando a permeação do sal quaternário de amônio. Essa modificação é interessante quando pretende-se obter a intercalação dos polímeros nos espaços lamelares da argila

Os compostos orgânicos podem obter formas diferentes de orientação nas lamelas das argilas. Estas orientações podem ser identificadas através do espaçamento basal das argilas e podem se encontrar em quatro diferentes formas (Figura 8): monocamada lateral, bicamada lateral, pseudotricamada e parafina. A orientação destas estruturas intercaladas depende de fatores como a densidade de carga superficial da argila, proporção entre a quantidade de surfactante utilizado e a CTC da argila, além do comprimento das cadeias de alquil dos surfactantes, que variam de acordo com o número de carbonos. A combinação destes fatores resultará na orientação dos compostos orgânicos entre as lamelas das argilas (XI et al., 2004; BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Figura 8- Orientação dos compostos orgânicos entre as lamelas das argilas



Fonte: PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008

2.3 NANOCOMPÓSITO POLÍMERO/ARGILA

Materiais compósitos são uma combinação de dois ou mais materiais com propriedades físicas e químicas diferentes, com o objetivo de atingir uma combinação de propriedades que não são exibidas por qualquer material isolado, além da incorporação de melhores características de cada um dos materiais que os compõe. (KE; STROEVE, 2005; CALLISTER, 2008). Já os nanocompósitos são novos materiais que combinam componentes em que ao menos uma das dimensões apresentam escala nanométrica (BALDISSERA; SOUZA; FERREIRA, 2013; CHIU et al., 2014).

Os nanocompósitos polímero/argila são uma classe de material compósito com matrizes poliméricas, em que a fase dispersa é o silicato, formada por partículas elementares que tem pelo menos uma de suas dimensões de ordem de nanômetros, sendo também utilizados no desenvolvimento de novos produtos industriais (PAYZANT; ZHOU, 2003; PAYZANT; ZHOU, 2004; TSAI et. al., 2014). As argilas mais utilizadas nesses materiais são as esmectitas (montmorilonita, saponita e hectorita), possuindo morfologia lamelar, com lados de ordem de um micrômetro e espessura de aproximadamente um nanômetro (SUAREZ-MARTINEZ et al., 2017; DHATARWAL SENGWA; CHOUDHARY, 2017).

Existem três tipos de nanocompósitos, dependendo das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato, conforme Figura 9.

Figura 9- Tipos de nanocompósitos



Fonte: AZEEZ et.al., 2013

Como mostra a Figura 9, o microcompósito é formado pela inserção da matriz polimérica na estrutura do silicato de forma regular cristalograficamente, alternando camadas entre argila e polímero. Neste tipo de compósito, a argila permanece com camadas empilhadas por toda matriz polimérica. Esta dispersão incompleta da fase de reforço dificulta o contato ideal entre a argila e a superfície do polímero, criando grandes regiões de polímero puro no compósito (AZEEZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Já o nanocompósito intercalado, também chamado de floculado se assemelha ao microcompósito, porém as camadas de silicato, algumas vezes, estão floculadas devido à interação entre os grupos hidroxilas do silicato. Nesse tipo de nanocompósito, a dispersão ainda não é completa, mostrando regiões com muita e pouca concentração de reforço. Esta dispersão limita a transferência da tensão por todo nanocompósito (AZEEZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Os nanocompósitos esfoliados são formados por camadas individuais da argila aleatoriamente distribuídas e separadas na matriz polimérica. Desta forma, é possível produzir nanocompósitos com melhores propriedades como aumento de resistência, aumento das propriedades físicas e mecânicas e estabilidade dimensional e térmica. Esta dispersão provoca uma ligação interfacial entre a matriz polimérica e as camadas individuais da argila, permitindo a transferência de tensão para o reforço (AZEEZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

No entanto, a esfoliação completa pode não ser obtida, devido à afinidade da argila com a matriz polimérica. Essa afinidade pode ser melhorada através da escolha da estrutura do surfactante usado na modificação da argila, de modo que haja uma melhor interação com

as cadeias poliméricas. (ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DIAZ, 2011; AZEEZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Os polímeros ou a argila, em alguns casos, não são compatíveis quimicamente, havendo a necessidade de modificação química destes materiais. Usualmente duas técnicas são utilizadas, o emprego de agente compatibilizante, que pode ser um polímero que ofereça compatibilidade com o nanocompósito polímero/argila e a organomodificação da argila (AZEEZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Para que as propriedades finais dos nanocompósitos sejam melhoradas, é interessante haver um grande nível de interações entre o polímero e a argila. Logo, é utilizada a técnica de organomodificação da argila. Sendo assim, organofilização da argila consiste na troca dos cátions interlamelares e da superfície (íons sódio e cálcio) por moléculas orgânicas detentoras de carga positiva que neutralizam as cargas negativas vindas das camadas de silicato, introduzindo a hidrofobicidade. Estudos sucedidos de organomodificação foram realizados com argilas nacionais e os sais Dodigen (cloreto de alquila dimetil benzil amônio), Praepagen (cloreto de estearil dimetil amônio), Genamin (cloreto de cetil trimetil amônio) e Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio). Através da difração de raios X, observou-se que houve uma intercalação dos sais quartenários de amônio entre as camadas de silicato, através do deslocamento do pico para ângulos menores e do aumento da distância interlamelar basal de valores de 12 a 16 Å para valores entre 20 e 40 Å (ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DIAZ, 2011; KOTAL; BHOWMICK, 2015).

Diversos métodos são utilizados para obtenção do nanocompósito polímero/argila. A dispersão da argila montmorilonita organofílica é um método em que um solvente orgânico que também dissolva o polímero. Assim, o polímero é intercalado junto com o solvente e depois o nanocompósito é obtido com a evaporação do solvente. Outros métodos usados são a intercalção do monômero através do processo de polimerização *in situ*, método sol-gel e intercalação de polímero fundido de forma estática ou sob tensão mecânica (COELHO; DE SANTOS; DE SANTOS, 2007; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Os nanocompósitos que contém montmorilonita podem ser obtidos através de diversos métodos, podendo ser classificados em três grupos: polimerização *in situ*, intercalação/dispersão do polímero a partir de uma solução e intercalação no estado fundido, envolvendo mistura do silicato com o polímero e aquecimento da mistura acima do ponto de derretimento do polímero. A fim de melhorar as propriedades dos nanocompósitos, combinações entre os métodos podem ser utilizadas (KOTAL; BHOWMICK, 2015).

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. 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 (TANOUE, et. al., 2006; KOTAL; BHOWMICK, 2015; TAN; THOMAS, 2016).

Além disso, a polimerização *in situ* é um meio eficaz para a síntese de nanocompósitos polímero condutor/argila. Com isso, existem métodos que são utilizados para a preparação de nanocompósitos com dispersão fina das partículas inorgânicas por encapsulamento superficial, como, por exemplo, a polimerização em emulsão. Esse método tem a vantagem significativa de gerar nanopartículas de polímeros com peso molecular controlado e o uso de água como meio de dispersão. Além disso, a polimerização em emulsão *in situ* é uma maneira conveniente para o encapsulamento e a preparação de partículas de polímero condutor/argila em larga escala. Neste método, as nanopartículas são dispersas inicialmente na solução de surfactante aquoso do monômero e depois a mistura é polimerizada pela adição do iniciador. (BHANVASE; SONAWANE, 2014).

O método de intercalação do polímero fundido consiste na mistura física da argila ao polímero durante o processo no estado fundido. Quando há afinidade entre a argila e o polímero, poderão ser formados nanocompósitos de estrutura intercalada ou esfoliada. Existem diversas vantagens nesse processo, como a simplicidade no processo, produção contínua e em grande escala, não há necessidade do uso de reagentes orgânicos ou solventes que podem causar danos ao ambiente. Porém a obtenção de nanocompósitos esfoliados é difícil para maioria dos sistemas poliméricos (BHOWMICK, 2015; TAN; THOMAS, 2016).

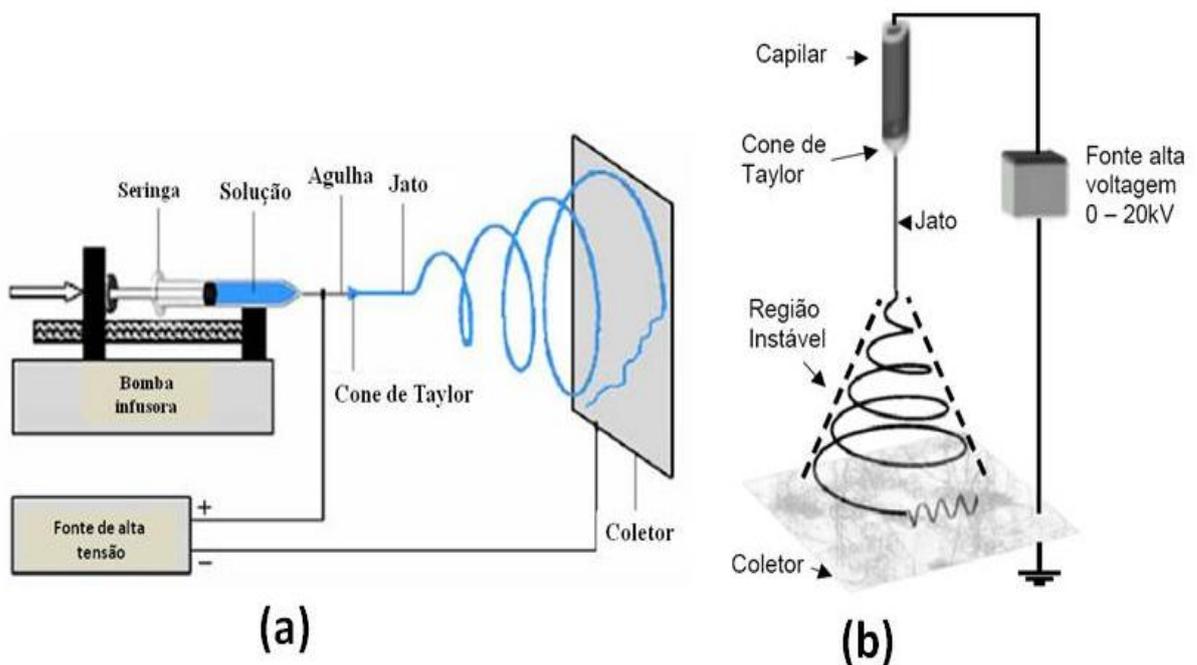
A técnica de solução dos nanocompósitos utiliza um solvente que além de dissolver o polímero também dispersa a argila, então o sistema é misturado de modo similar à intercalação no polímero fundido, porém com uma viscosidade menor. Espera-se que o polímero seja adsorvido na superfície das lamelas da argila. Com a posterior evaporação do solvente, as lamelas se reagrupem, retendo o polímero e formando assim uma estrutura de multicamadas. Como no método de intercalação de polímero fundido, há dificuldade de obter nanocompósitos esfoliados (BHOWMICK, 2015; TAN; THOMAS, 2016).

2.4 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é uma técnica de uso crescente, que permite a produção de fibras em malhas, ou mantas ou membranas poliméricas com diâmetro variando de 10 nm a 10 μm (HEMAMALINI; DEV, 2017).

Para o processo de eletrofiação, que pode ser observado na Figura 10, tanto na configuração horizontal, quanto pra configuração vertical, são essenciais tais componentes: fonte de alta tensão, tubo capilar com uma agulha de pequeno diâmetro e uma placa condutora (SALLES, 2013). As fibras são produzidas a partir de uma força resultante entre a força elétrica, que é originada de uma fonte de alta tensão, aplicada na ponta de um capilar metálico (agulha), e a tensão superficial das gotas da solução na saída da agulha.

Figura 10- Eletrofiação na (a) configuração horizontal e (b) configuração vertical



Fonte: BALL; WOODROW, 2014

O procedimento geral da técnica de eletrofiação consiste no estabelecimento de um campo elétrico, entre o coletor metálico e a agulha conectada ao recipiente contendo a solução polimérica. Devido ao campo elétrico, cargas são injetadas na solução, que é forçada a passar pela agulha através da ação da bomba de infusão. Uma gota é formada na ponta da agulha, com uma superfície esférica ou semi-esférica, sendo alongada quando as forças de atração

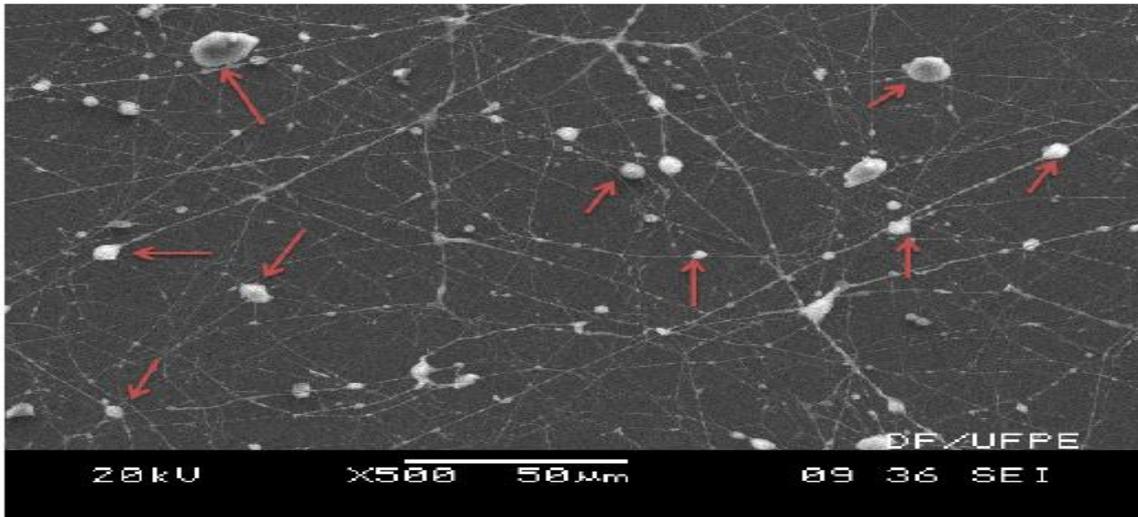
superam a tensão superficial do líquido, gerando uma estrutura conhecida como cone de Taylor. Então a solução polimérica é lançada em direção ao anteparo coletor. Durante esse trajeto, há a evaporação do solvente, resultando no estiramento e na deposição das fibras (ARUNA et al., 2017).

Entre as vantagens das nanofibras destacam-se: obtenção com variedade de formas e tamanhos, alta área superficial, possuir propriedades e funcionalidades a partir do controle da composição (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Embora a eletrofiação possua um aparato simples, ela é um processo bastante dinâmico, em que há possibilidade de obtermos variados resultados a partir da realização de mudanças simples. Enquanto através de adições na solução polimérica podemos obter fibras com materiais funcionais encapsuladas nela, podemos obter fibras com superfície porosa a partir da retirada de materiais destas fibras após elas serem formadas (LI; XIA, 2004). Modificações no capilar metálico permitem a obtenção de fibras com fases distintas ou com interior oco. Pequenas modificações como estas possibilitam a obtenção de materiais com uma melhora nas respostas em suas aplicações (SALLES, 2013).

Ao estudar a morfologia das fibras através de microscopia eletrônica de varredura, após o processo de eletrofiação, as fibras podem apresentar estruturas redondas chamadas de contas ou *beads*, em inglês, como pode ser observado na Figura 11. Essas estruturas são formadas durante o processo de eletrofiação, devido a tensão superficial do solvente. Como a tensão superficial tende a reduzir a razão da área superficial por unidade de volume, ela tende a adquirir um formato esférico, que pode ser visto nas *beads*. Sendo assim, soluções com baixas viscosidades, em que há um maior número de moléculas de solvente livre, há uma maior chance de ocorrer a formação de *beads*. Contudo, para soluções mais viscosas, há uma maior interação entre as moléculas do solvente e dos polímeros, reduzindo a tendência de formação das *beads*. Entretanto, não é apenas a viscosidade da solução que define a possibilidade de formação dessas estruturas. Outros parâmetros como vazão e voltagem também devem ser levado em consideração para realização da técnica de eletrofiação (SEERAN et al., 2005).

Figura 11- Imagens de MEV de nanofibras de álcool polivinílico/polipirrol-montmorilonita, mostrando algumas *beads*



Fonte: Autor

O estudo dos parâmetros utilizados no processo de eletrofiação é importante, não apenas para evitar a formação de *beads*, mas para controlar morfologia e espessura das fibras, e conseqüentemente, suas propriedades. Assim, a técnica de eletrofiação depende de diversos parâmetros, os quais tem papel importante no processo de formação das nanofibras, permitindo que as dimensões e propriedades sejam ajustadas (JÚNIOR; ÁVILA; TRIPLET, 2013). Esses parâmetros podem ser divididos em três: parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais (ALCOBIA, 2013).

2.4.1 Parâmetros da solução

Os parâmetros da solução estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e da interação dos mesmos, influenciando a morfologia e a geometria das nanofibras.

Quando comparado com um polímero com uma menor massa molar, o polímero de alta massa molar é menos solúvel, o que gasta mais tempo para dissolver. A massa molar também influencia a viscosidade da solução. A viscosidade está ligada com o grau de formação das fibras, sendo necessário que essas tenham um valor pequeno de emaranhados, o qual corresponde a uma viscosidade mínima (WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHO, 2004; COSTA et al., 2012). Fibras com diâmetro maior e mais uniformes são formadas quando há um aumento na viscosidade. Entretanto, quando a viscosidade é muito baixa pode não haver material suficiente no jato e emaranhado adequado para formação da fibra. Por outro lado, quando a viscosidade é muito alta, pode haver a obstrução da agulha, ou a bomba não ter

potência suficiente para bombear a solução (KULKARNI; BAMBOLE; MAHANWAR, 2010; COLLINS et al., 2012).

Para que a morfologia das fibras seja adequada, é necessário um solvente ideal para que cada tipo de polímero seja totalmente solubilizado (WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHO, 2004). Vários solventes contribuem com as diversas tensões superficiais. Quando há uma alta concentração de moléculas de solventes, existe uma tendência das mesmas se unirem e adquirirem uma forma esférica por causa da tensão superficial. Há uma maior interação entre as moléculas do solvente e do polímero quando a viscosidade é elevada. Com influência da carga, as moléculas dos solventes se espalham sobre o polímero emaranhado e o jato sofre a alongação, diminuindo a possibilidade da união das moléculas do solvente sob influência da tensão superficial (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

A formação do cone de Taylor está relacionada com a tensão superficial, sendo esta devendo ser alta suficientemente para que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota (COSTA et al., 2012).

A quantidade de carga da solução é associada à condutividade elétrica. Uma maior fluidez e uma aceleração eletrostática maior são possibilitadas por uma maior condutividade com adição de sais na solução, sob mesmo campo elétrico. O diâmetro das fibras e o número de defeitos diminuem com o aumento da condutividade elétrica. A baixa condutividade da solução forma um alongamento insuficiente do jato pela força elétrica na formação das fibras uniformes (RAMAKRISHNA et al., 2005; BHARDWAJ ; KUNDU, 2010).

O diâmetro das fibras é controlado por todos esses fatores ligados ao tipo de solvente utilizado, a tensão aplicada, a condutividade elétrica e a concentração dos polímeros na solução (BAJI et al., 2010).

2.4.2 Parâmetros do processo

Conforme as propriedades e a distância de trabalho, os campos elétricos no processo de eletrofição ocorrem na ordem de 1-5 kV/cm, podendo variar de 1 a 30 KV para distâncias entre 5 e 30 cm. A tensão aplicada entre a agulha e o coletor pode ser ajustada e é essencial no processo de eletrofição. Quando a força eletrostática supera a tensão superficial da solução, a alta tensão irá induzir cargas na solução junto com o campo elétrico externo (BAJI et al., 2010; ALCOBIA, 2013).

Tensões mais elevadas, geralmente, causam alongação da solução por causa das maiores forças eletrostática no jato, assim como um forte campo elétrico, provocando redução no diâmetro das fibras e evaporação do solvente (BHARDWAJ ; KUNDU, 2010).

A solução disponível para a técnica de eletrofiação é determinada pela vazão da solução. O diâmetro das fibras aumenta com o aumento da taxa de alimentação e também há um aumento das estruturas do tipo *beads*, visto que há um aumento no fluxo da solução que sai da agulha. Para que o solvente evapore, é ideal que a taxa de alimentação seja baixa e o fluxo seja contínuo. Quando a vazão é alta, necessita-se de um tempo maior para evaporação do solvente, afim de não formar defeitos (HUANG et al., 2003; WANG et al., 2004).

A viscosidade diminui e a taxa de evaporação do solvente aumenta com o aumento da temperatura (BAJI et al., 2010; ALCOBIA, 2013).

Para que haja tempo do solvente evaporar antes de atingir a placa coletora, é necessário uma distância mínima entre a placa coletora e a agulha, além de um valor máximo afim de que o campo elétrico estabilize o cone de Taylor, bem como a formação de nanofibras. Quando essa distância é muito próxima ou muito distante, pode apresentar a presença de grânulos ao invés de fibras (SILL; RECUM, 2008; KULKARNI; BAMBOLE; MAHANWAR, 2010; COSTA *et al.*, 2012).

2.4.3 Parâmetros ambientais

É importante que o processo de eletrofiação seja realizado em um ambiente controlável, visto que a umidade, a temperatura e a composição do ar podem influenciar na formação e na morfologia das fibras (MEDEIROS *et al.*, 2009).

Em um ambiente pobre em água, pode-se formar uma fina estrutura, permitindo uma evaporação muito rápida do solvente. Já em um ambiente rico em água, forma-se uma pele com contornos bem definidos ao redor do jato eletrofiado. Logo, a umidade e também os gases atmosféricos podem afetar a taxa de evaporação do solvente (COLLINS *et al.*, 2012).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Existem três passos fundamentais 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. Logo, 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 (Mc GUIRE e RAO, 2005).

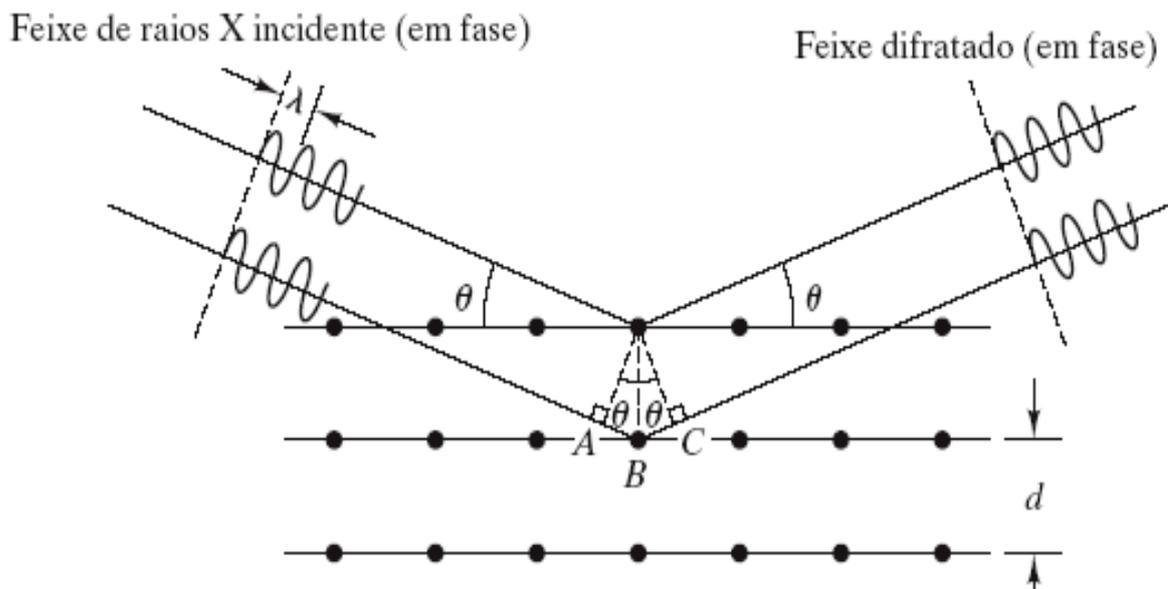
2.5.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é usada para identificar a fase cristalina da amostra e medir suas propriedades estruturais. Nos nanocompósitos polímero/argila é utilizada para caracterização do grau de dispersão da argila em uma matriz polimérica. Esta técnica é baseada na lei de Bragg (equação 1) e mede o espaçamento entre as camadas cristalinas ordenadas da nanoargila.

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$

Onde, n é a ordem de difração, λ é o comprimento da onda da radiação incidente, d é o espaçamento entre os planos atômicos na fase cristalina e θ é o ângulo de incidência, o que pode ser observado na Figura 12. A intensidade dos raios-X é medida em função da orientação da amostra e do ângulo de difração (2θ).

Figura 12- Difração de raios X por planos de átomos



Fonte: CALLISTER, 2008

A técnica de DRX pode ser afetada por diversos parâmetros, tais como: a natureza da amostra, tipo de laminação, por exemplo, se ela é ordenada, desordenada ou amorfa e os parâmetros ambientais, como o tempo de contato (KOO, 2006).

Segundo Koo (2006), a indicação de mudança no espaçamento pode determinar o tipo de nanocompósito formado, como:

- a) Imiscível, em que não há mudança no espaçamento d ;
- b) Decomposto/desintercalado, há uma diminuição no espaçamento d ;
- c) Intercalado, há um aumento do espaçamento d ;
- d) Esfoliado, o espaçamento d está fora do ângulo de difração de raios-X ou muito desorganizado e expansivo para dar um sinal.

2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica relevante para o estudo das morfologias dos materiais. Seu funcionamento baseia-se na captação de elétrons secundários. Sendo assim, o microscópio eletrônico de varredura para gerar elétrons secundários, utiliza um feixe de 2 a 3 nm de elétrons, esses varrem a superfície da amostra, que são detectados por um sensor. Alguns elétrons secundários são processados e traduzidos como uma série de “pixels” em um monitor. Um pixel é gerado e mostrado no visor para cada ponto no qual o elétron interage e gera elétrons secundários. (AZEVEDO, 2006).

O feixe de elétrons varre e penetra a amostra, em um MEV, interagindo com átomos, produzindo diferentes sinais tais como: elétrons secundários, raios-X, luz visível, elétrons Auger e elétrons retroespalhados, podendo ser capturados por detectores apropriados. Os elétrons secundários possuem baixa energia, menor que 50 eV, fracamente ligados aos átomos da amostra dos quais são ejetados a partir da colisão com elétrons incidentes. Por possuírem baixa energia, esses elétrons apenas podem se originar do local do ponto do impacto do elétron incidente. Assim, os elétrons secundários marcam a posição do feixe, dando informações topográficas precisas e de boa resolução (AZEVEDO, 2006).

A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. Entretanto, para utilizar esta técnica, é necessário que as amostras possuam uma superfície condutora. Caso contrário, é necessário que haja uma deposição de uma fina camada metálica condutora sobre a amostra (EGERTON, 2005).

2.5.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)

A técnica FTIR se aplica tanto à análise qualitativa quanto quantitativa de sólidos, líquidos ou gases e é um dos métodos mais rápidos para caracterizar os grupos funcionais de um composto químico. As quantidades de analito são pequenas, a amostra não é destruída quando ensaiada, então, pode ser recuperada depois da medida do espectro (HOLLER, SKOOG; CROUCH 2009)

As características mais relevantes de um espectro no infravermelho são os valores das frequências de absorção da molécula, parâmetro fundamental para interpretação do espectro, a fim de caracterizar os grupos funcionais presentes. O espectro de uma mistura será como uma mistura dos espectros dos compostos em separados (HOLLER, SKOOG; CROUCH 2009). Devido ao fato de existirem conformações específicas em cada fase, a absorção da radiação infravermelha em polímeros é diferente para fase cristalina e amorfa (BILLMEYER, 1984).

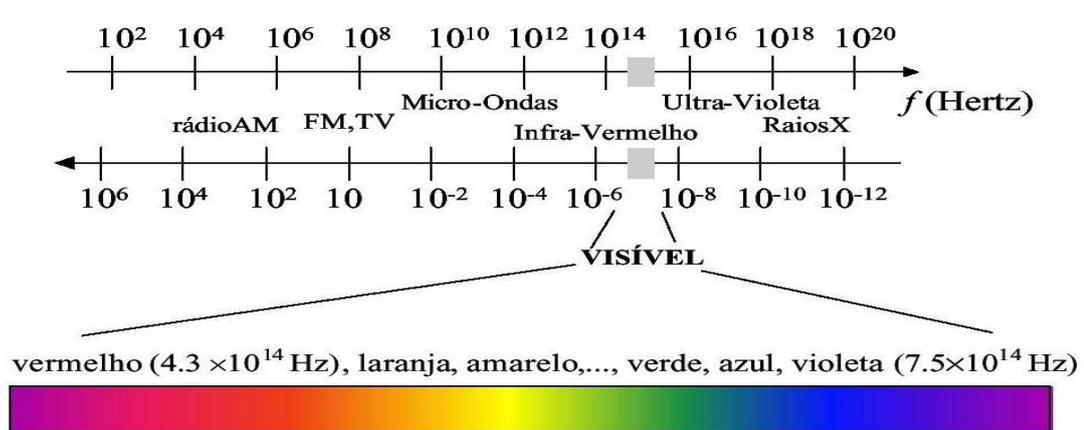
O método de espectroscopia mede a intensidade de absorção ou emissão de radiação eletromagnética, por uma amostra a ser analisada (CAMPBELL & WHITE, 1989). A absorção na região do infravermelho consiste na análise do efeito da vibração de grupamentos funcionais característicos da composição molecular pela absorção da radiação. Cada grupamento funcional absorve em um determinado número de ondas de radiação do infravermelho (HOLLER, SKOOG; CROUCH 2009).

O comprimento de onda ou a frequência de uma absorção irá depender das massas dos átomos, das constantes de ligações e da geometria dos átomos. Uma vez que a radiação infravermelha pode ser absorvida na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} , este mecanismo também é quantizado e convertido em energia de vibração molecular. Porém o espectro vibracional habitualmente aparece como uma série de bandas, visto que cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis rotacionais. Há uma sobreposição das linhas dando lugar as bandas que são denominadas bandas de vibração- rotação, sendo essas mais usuais, ocorrendo entre 4.000 a 400 cm^{-1} (HOLLER, SKOOG; CROUCH 2009).

2.5.4 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis)

Um espectrômetro UV-vis mede a quantidade de luz absorvida por um determinado material em cada comprimento de onda das regiões do UV e do visível no espectro eletromagnético (Figura 13).

Figura 13- Espectro eletromagnético



Fonte: MORARES; FIORO, 2002

A absorção óptica na região do ultravioleta-visível resulta da passagem de elétrons de orbitais no estado fundamental para orbitais de um estado energético maior, que irá depender da estrutura eletrônica do material. Esse processo pode ser verificado através de um espectro de absorção no UV-visível, expresso em um gráfico de comprimento de onda em função da intensidade de absorção.

A estrutura eletrônica da molécula é modificada pela absorção de energia do ultravioleta, isso ocorre devido às transições pela excitação de um elétron de um orbital molecular completamente ocupado (normalmente a um orbital π ligante) a um orbital de energia maior, que é geralmente o primeiro orbital antiligante σ^* ou π^* , e a energia absorvida em uma transição eletrônica está relacionado com a frequência através da equação 2:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e ΔE a energia absorvida durante a transição, sendo a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado (HOLLER, SKOOG; CROUCH 2009).

A banda de absorção no espectro UV-visível é caracterizada pela sua posição e intensidade. A posição relaciona-se ao comprimento de onda da radiação incidente, em que a energia é igual a necessária para que ocorra a transição eletrônica. A intensidade entre a interação da energia incidente e a estrutura eletrônica do material que a recebe permite a passagem do elétron no estado fundamental para o estado excitado.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Abaixo são listados os materiais utilizados para síntese do nanocompósito polianilina/argila montmorilonita organofílica e para o processo de formação das nanofibras.

- Anilina destilada a vácuo (VETEC);
- Argila Montmorilonita (MMTK10), (Sigma-Aldrich), do tipo sódica natural e foi organicamente tratada para melhorar a interação com o polímero.
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB) (Sigma-Aldrich);
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich);
- Persulfato de amônio (APS) (Sigma-Aldrich);
- Metanol (CH₃OH) (Química Moderna);
- Ácido clorídrico (HCl) (Química Moderna) que foi utilizada como solução diluída de concentração 0,1 mol/L;
- Álcool polivinílico (Sigma-Aldrich)
- Água deionizada de elevada pureza obtida através do equipamento Millipore;

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Processo de organofilização da argila

O processo de organofilização da argila MMTK10 foi realizado de acordo com Lira (2006). Duas soluções foram preparadas (Figura 14): em um béquer de 100 mL, foi feita uma solução contendo 2,25 g de HDTMAB, 62,5 mL de água deionizada e 0,375 mL de HCl 0,1 molar; em outro béquer de 250 mL foi feita a outra solução contendo 2,5 g de MMTK10 e 162,5 mL de água deionizada. As duas soluções foram mantidas sob agitação e aquecidas até a temperatura de 80°C. Após atingir essa temperatura, as soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por 2 horas. Depois desse processo, o material foi filtrado e seco em estufa por 4 horas a 60 °C para a obtenção da argila montmorilonita organofílica (MMTO) em forma de pó.

Figura 14- Soluções de argila e sal de amônio sob agitação e aquecimento



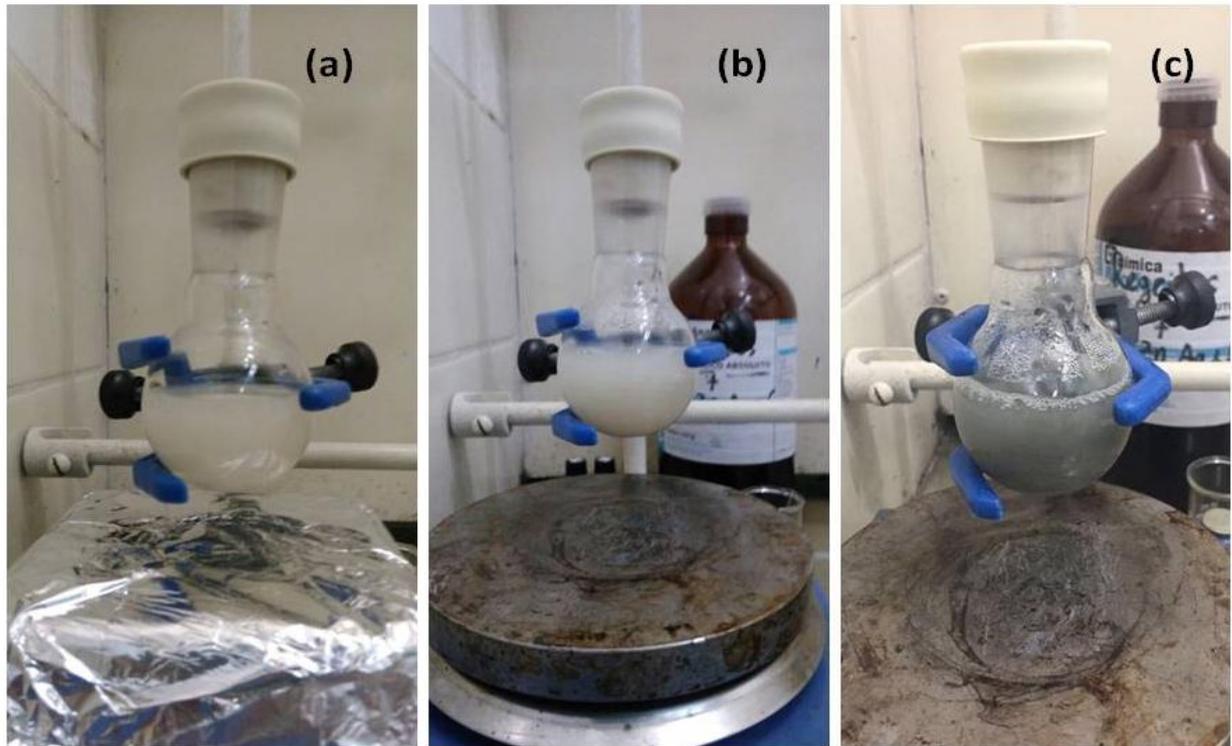
Fonte: Autor

3.2.2 Síntese do nanocompósito de PANi/MMTO

Os nanocompósitos de PANi/MMTO foram obtidos através da polimerização em emulsão *in situ* da anilina, utilizando o procedimento de (MEDINA-LLAMAS et.al., 2014), na presença de dodecil sulfato de sódio (SDS), persulfato de amônio (APS) e argila montmorilonita organofílica (MMTO) em solução de HCl 0,1 molar. Foi preparada uma solução contendo 0,30 g de MMTO e 0,43 g SDS, utilizando como solvente 30 mL de HCL (Figura 15a). Esta solução foi mantida sob forte agitação por 24 horas. Após isto, 91 μ L de anilina foi adicionada à solução (Figura 15b) e a agitação foi mantida por mais 2 horas. Depois desse período, 0,57 g de APS (Figura 15c) foi adicionado lentamente, previamente dissolvido em 2 mL de HCl 0,1 molar, a esta solução, sendo mantido sob agitação por mais 24h. Assim, foi obtida uma dispersão estável e de coloração verde.

O material foi filtrado, coletado em papel filtro através da adição de metanol em excesso. Em seguida, o pó obtido foi armazenado em estufa sob uma temperatura de 60°C por 24 horas.

Figura 15- Síntese do nanocompósito PANi/MMTO, solução contendo (a) MMTO, SDS e HCl, (b) adição de anilina (c) adição de HCl



Fonte: Autor

3.2.3 Preparação das nanofibras

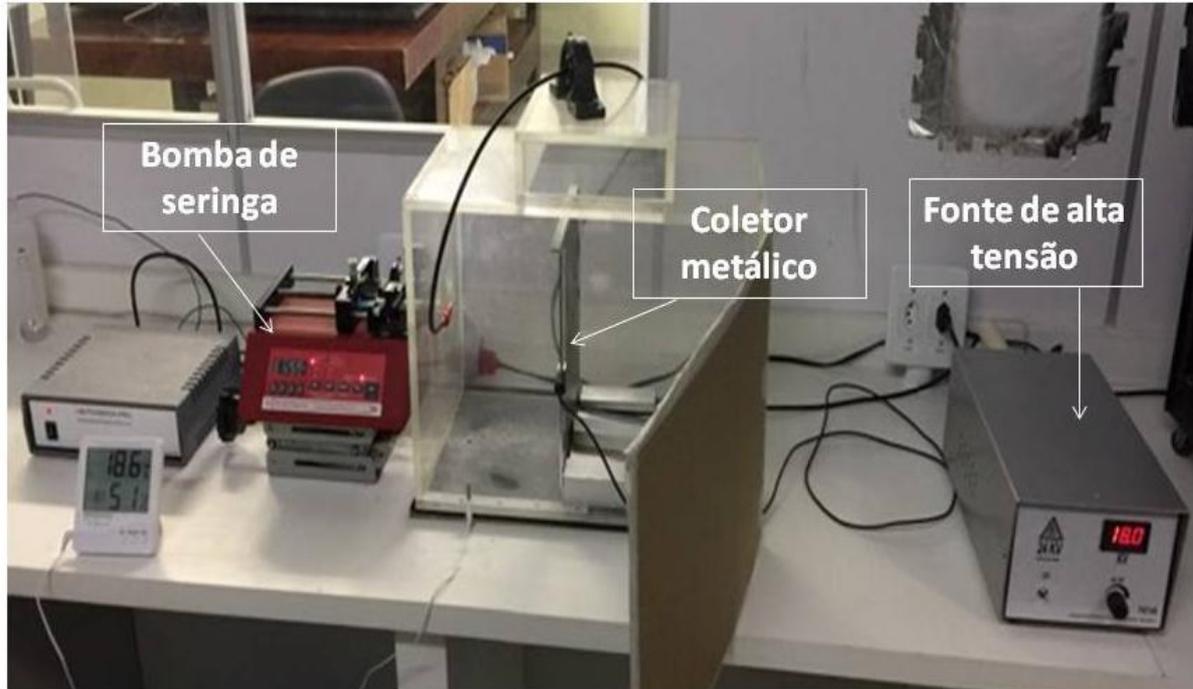
Para realização do processo de eletrofição, inicialmente, foi preparada uma solução. Para isto, foi dispersa em água deionizada uma quantidade do nanocompósito PANi/MMTO, que foi mantida sob agitação por 1 hora. Depois desse tempo, foi adicionado o PVA, de modo que a razão de massa do compósito, água deionizada e PVA fosse 1%, 94% e 5%, respectivamente. Esta solução foi mantida sob agitação por 24 horas. Após esse tempo a solução foi colocada em uma seringa com agulha de aço de ponta reta.

O processo de eletrofição foi realizado na configuração horizontal. O mesmo consistiu na ejeção da solução a partir de uma seringa de plástico com uma agulha de aço de ponta reta controlada por uma bomba para seringa NE-400, sendo a ponta da agulha conectada ao terminal elétrico positivo e o aparato coletor, coberto por papel alumínio a fim de facilitar a retirada das fibras, conectado ao terminal negativo.

Foram testadas diferentes configurações a fim de obter fibras que mais se adequassem a aplicação de sensores, neste caso, formando uma espécie de “malha”. Desta forma, os parâmetros ideais encontrados foram: concentração de PVA equivalente a 5,0%p da solução

(utilizado para aumentar a viscosidade da solução, conseqüentemente melhorar a processabilidade para formação das fibras); vazão de 0,200 mL/h, diferença de potencial de 18kV; distância de trabalho de 13 cm da ponta da agulha ao coletor aterrado (Figura 16).

Figura 16- Configuração do processo de eletrofição

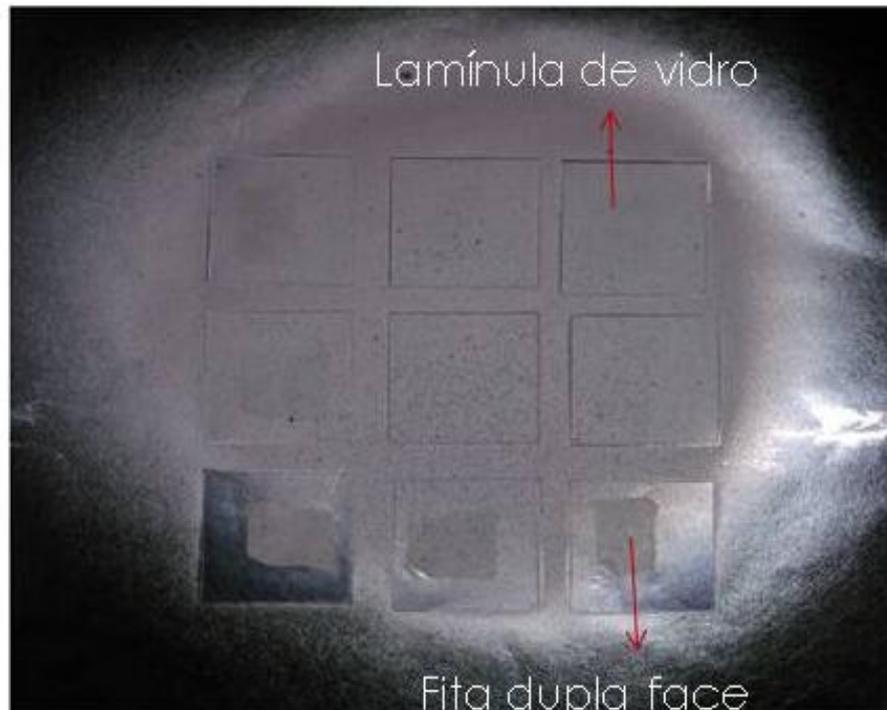


Fonte: Autor

Em relação aos parâmetros ambientais, foram registrados 18 °C para a temperatura e 51% a umidade do ambiente.

Com a finalidade de facilitar a retirada das nanofibras e padronizar as amostras utilizadas em uma posterior aplicação, lamínulas de vidro de 20 x 20 mm foram fixadas no papel alumínio, ocorrendo a deposição das fibras diretamente sobre estas lamínulas (Figura 17).

Figura 17- lamínulas de vidro fixadas no papel alumínio



Fonte: autor

3.2.4 Caracterização

O Difratorômetro de raios-X modelo 7000 da Shimadzu foi utilizado para as análises de difratometria de raios-X, utilizando a radiação de $\text{CuK}\alpha$, em que o comprimento de onda é $\lambda = 1,5818 \text{ \AA}$. As medidas foram obtidas com o passo de $0,02^\circ/\text{mim}$ em 2θ de 2° até 10° . Essa técnica foi realizada para as argilas MMTK10 e MMTO.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro modelo IRTracer-100 da Shimadzu, com varredura na região 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} , por meio da técnica de pastilhas de KBr. Sendo realizada para as argilas MMTK10, MMTO, PANi e nanocompósito PANi/MMTO.

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível foram realizadas através do espectrofotômetro modelo UV-2600 da Shimadzu, com faixa de comprimento de onda 320 nm até 880 nm . Essa técnica foi realizada para a PANi e o nanocompósito PANi/MMTO.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo equipamento de microscopia de modelo MIRA3 da TESCAN. As amostras em pó foram depositadas em fita de carbono dupla face presa em um porta amostra. Já as amostras de nanofibras, as quais estavam depositadas sobre o papel alumínio, foram coladas diretamente sobre a fita de carbono. Sobre todas as amostras foi depositada uma camada de ouro utilizando a metalizadora Quick Coater

SC-701 da Sanyu Electron. Essa técnica foi realizada para as argilas MMTK10, MMTO, nanocompósito PAni/MMTO e fibras do nanocompósito PAni/MMTO.

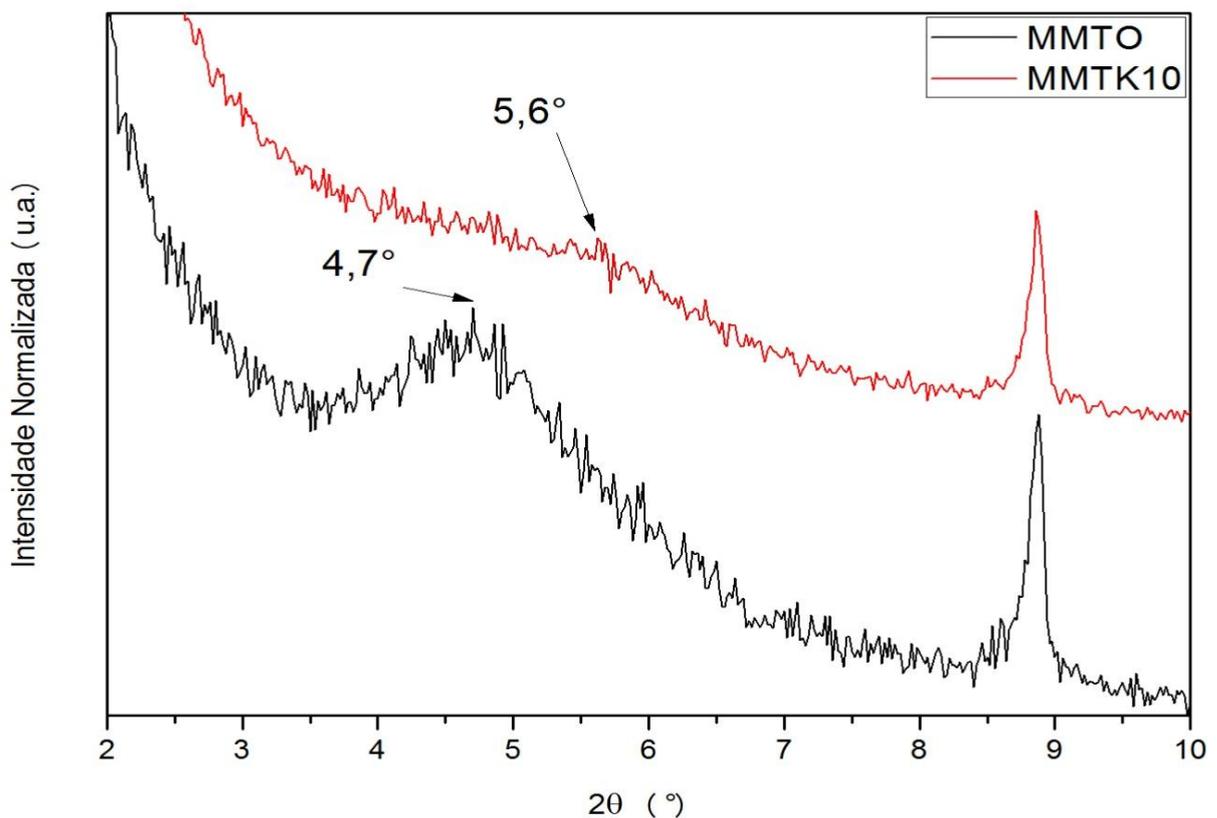
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ARGILAS

4.1.1 Difração de raios-X

Podemos observar na Figura 18 o resultado do DRX da argila MMTK10 e MMTO. Nota-se a presença de picos cristalinos de difração do plano (001) em $\sim 5,6^\circ$ e $\sim 4,7^\circ$ para a argila MMTK10 e MMTO respectivamente. Através da lei de Bragg foi possível calcular o espaçamento basal d_{001} dessas argilas, sendo 1,576 nm e 1,878 nm, respectivamente. O deslocamento para menores ângulos, conseqüentemente o aumento no espaçamento basal acontece devido a inserção das cadeias carbônicas do sal quaternário de amônio entre as lamelas da argila (XI et. al., 2004). O pico observado em $\sim 8,8^\circ$ nas argilas é devido a presença de mica (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

Figura 18- DRX das argilas MMTK10 e MMTO



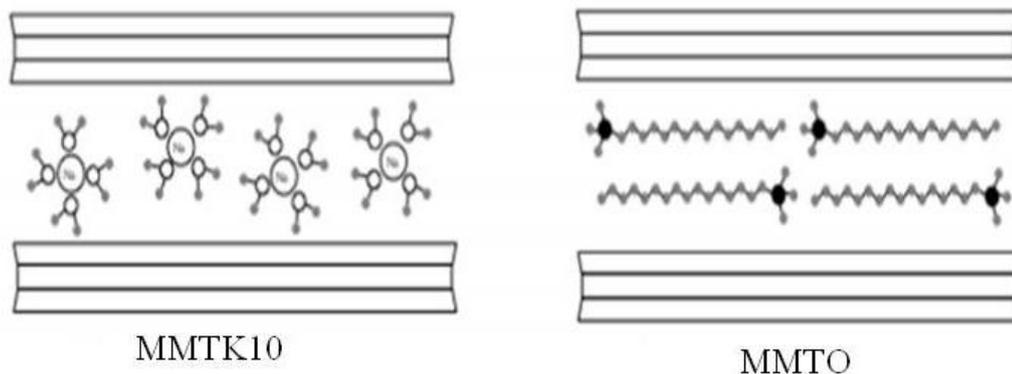
Fonte: autor

Devido aos diferentes níveis de hidratação dos seus cátions trocáveis, a argila montmorilonita pode ser encontrada com diferentes espaçamentos basais, em que as moléculas de água são adsorvidas pela mesma em decorrência das ligações por pontes de

hidrogênio (XI et. al., 2004; PONTES et. al., 2013). Assim, a argila montmorilonita natural pode ser encontrada em 5 estados de hidratação diferentes, sendo elas anidrida, em que não há camada de água, ou com até 4 camadas de água. Esses estados possuem os seguintes espaçamentos basais, aproximadamente: 0,96 nm, 1,24 nm, 1,80 nm e 2,08 nm, respectivamente. Portanto, podemos dizer que a MMTK10 encontra-se no estado hidratado com 2 camadas de água entre as lamelas (WERSIN; CURTI; APELLO, 2004; PAIVA, 2009).

Através dos ângulos de difração do plano (001), e conseqüentemente, seu espaçamento basal, os surfactantes catiônicos intercalados na argila podem adquirir 4 orientações diferentes: monocamada lateral, bicamada lateral, pseudo-tricamada e parafina (XI et. al., 2004). Portanto, a MMTO com seu espaçamento basal de aproximadamente 1,878 nm, indica que seu arranjo é do tipo bicamada lateral. Na Figura 19 podemos observar a modificação da MMTK10 em MMTO, segundo Zhao et.al. (2017).

Figura 19- Modificação da MMTK10 para MMTO

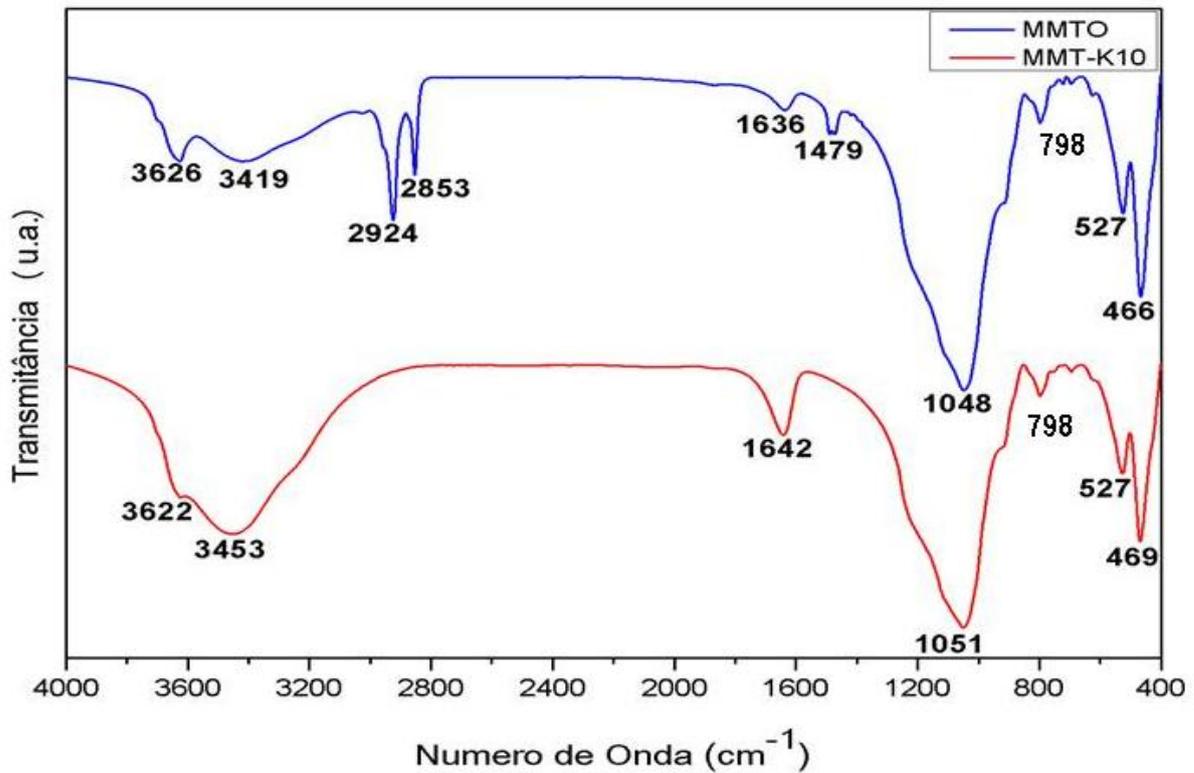


Fonte: Zhao et. al. (2017)

4.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 20 mostra o resultado do FTIR para as argilas MMTK10 e MMTO. A banda em 3622 e 3626 cm^{-1} , para MMTK10 e MMTO respectivamente, ocorrem devido a vibrações de estiramento das ligações O – H, as mesmas são comuns em argilas esmectitas com altas concentrações de Al nas folhas octaédricas (MADEJOVÁ, 2003). As bandas 3453 e 3419 cm^{-1} , na MMTK10 e MMTO respectivamente, ocorrem devido a presença da água, podendo ser observadas nas vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações O – H e nas vibrações de deformação das ligações O – H, em 1642 e 1636 cm^{-1} (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

Figura 20- Espectro de FTIR das argilas MMTK10 e MMTO



Fonte: Autor

Em relação às argilas montmorilonitas, suas bandas características estão relacionadas com as vibrações das ligações de silício. Assim, as bandas 1051 e 1048 cm^{-1} nas argilas MMTK10 e MMTO respectivamente estão relacionadas às vibrações de estiramento das ligações Si – O. A banda 527 cm^{-1} para ambas as argilas relaciona-se as vibrações de deformação das ligações Si – O – Al. E as vibrações nas bandas 469 e 466 para a MMTK10 e MMTO respectivamente, ocorre devido à deformação da ligação Si – O – Si (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

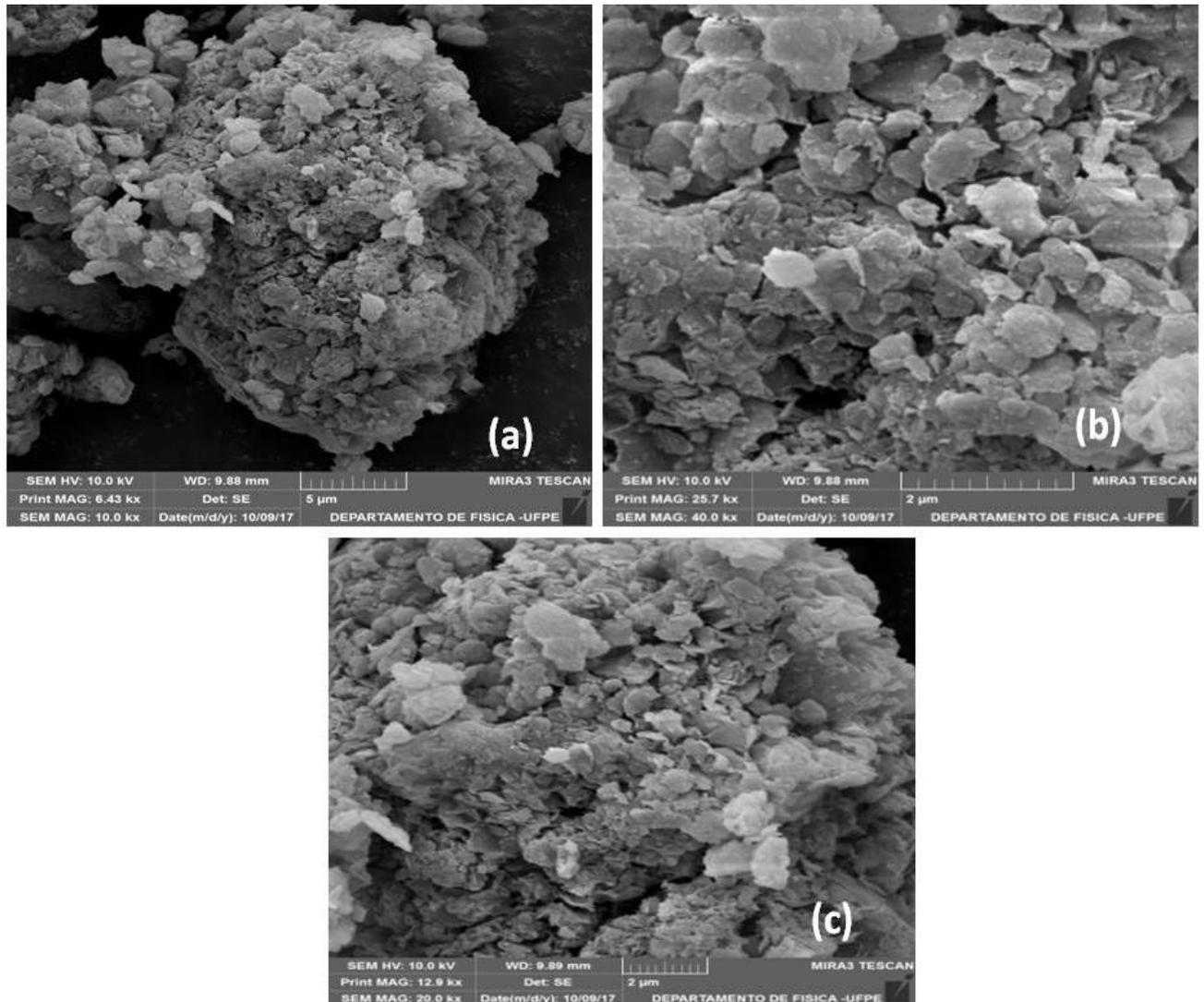
No espectro da MMTO, a banda 2924 cm^{-1} está relacionada com o estiramento simétrico das ligações C – H, referentes aos grupos CH_2 e CH_3 enquanto que a banda 2853 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento dessas ligações. A banda 1479 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de deformação das ligações C – H. Essas bandas estão relacionadas com as ligações do sal quaternário de amônio, indicando a sua presença entre as lamelas da argila (FONTANA et. al., 2013).

Em ambas as argilas foi observada banda em 798 cm^{-1} , esta indica a presença de sílica amorfa nas argilas (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 21 mostra as imagens obtidas do MEV para a argila MMTK10.

Figura 21- Imagens obtidas por MEV da argila MMTK10 com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000vezes, (c) 40000 vezes



Fonte: Autor

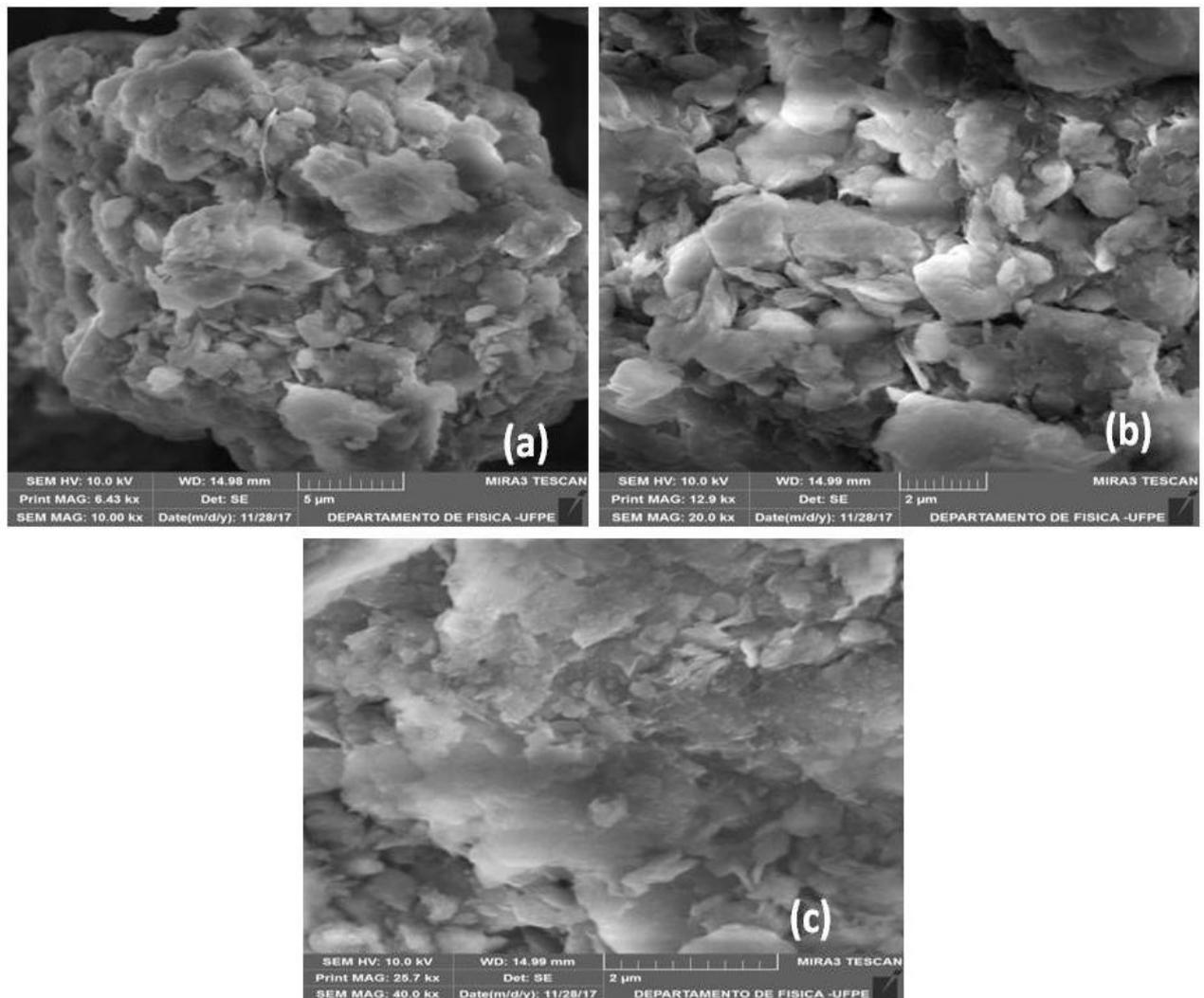
Podemos observar nas imagens partículas agregadas e compactadas, em formato de placas, além de irregularidades no formato dessas partículas, isto é, ocorrendo uma variação entre o comprimento e a largura destas placas.

Já na micrografia da MMTO, que pode ser observada na Figura 22, é possível visualizar que a morfologia é semelhante a MMTK10, sendo constituída por plaquetas irregulares formando o grão, sugerindo a estrutura em camadas da montmorilonita. Assim, essa morfologia similar é esperada, uma vez que o mecanismo de intercalação só ocorre no espaçamento intermolecular da argila (MARTINS et al., 2015). É possível verificar, também, que

as placas apresentam um aspecto expandido, sugerindo a inserção dos cátions do sal brometo hexadeciltrimetilamônio entre as lamelas da argila.

Desta forma, o processo de organofilização, de fato, afeta o espaçamento intercalar das argilas montmorilonitas e sua superfície, reduzindo assim a hidrofobicidade do material (MARTINS et al., 2015).

Figura 22- Imagens obtidas por MEV da argila MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c) 40000 vezes



Fonte: Autor

4.2 POLIANILINA

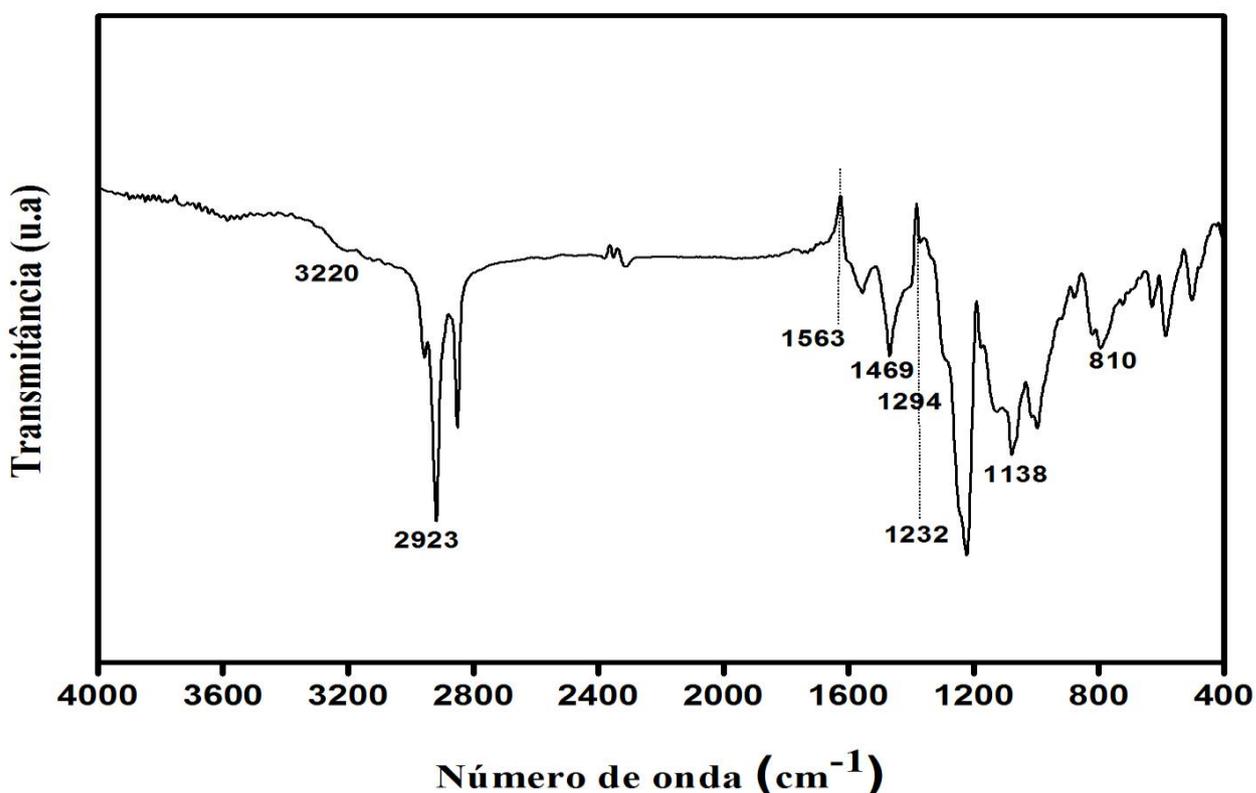
4.2.1 Espectroscopia da região do infravermelho

Os espectros FTIR da PANi são mostrados na Figura 23. As bandas de absorção em 1563 cm^{-1} e 1469 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C=C do anel

aromático dos grupos quinoide (Q) e benzenóide (B), respectivamente (ZHANG et al. 2011), enquanto que a banda 1294 cm^{-1} é relacionada ao alongamento C-N da amina secundária (ALVES et al., 2013). Quanto a banda 1232 cm^{-1} , essa pode ser atribuída as vibrações de alongamento C-N associadas à estrutura bipolaron característica da forma condutora da PANi (HAN et. al., 2002). A banda 1138 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações N=Q=N, em que Q representa o anel aromático quinoide, esse pode ser descrito como uma “banda eletrônica”, e tomadas como uma boa medida do grau de localização de elétrons (ALVES et al., 2013). Já a banda 810 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de flexão fora do plano C-H do anel de benzeno (KUCZYNSKA et. al., 2010), enquanto a banda 3220 cm^{-1} é atribuída à vibrações de alongamento N-H (ALVES et al., 2013).

Em particular, a banda localizada em 2923 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de estiramento dos grupos $-\text{CH}_2-$, confirmando assim que as cadeias alifáticas do surfactante (SDS) são incorporadas na estrutura da PANi (KUCZYNSKA et. al., 2010; ALVES et. al., 2013).

Figura 23- Espectro de FTIR da PANi

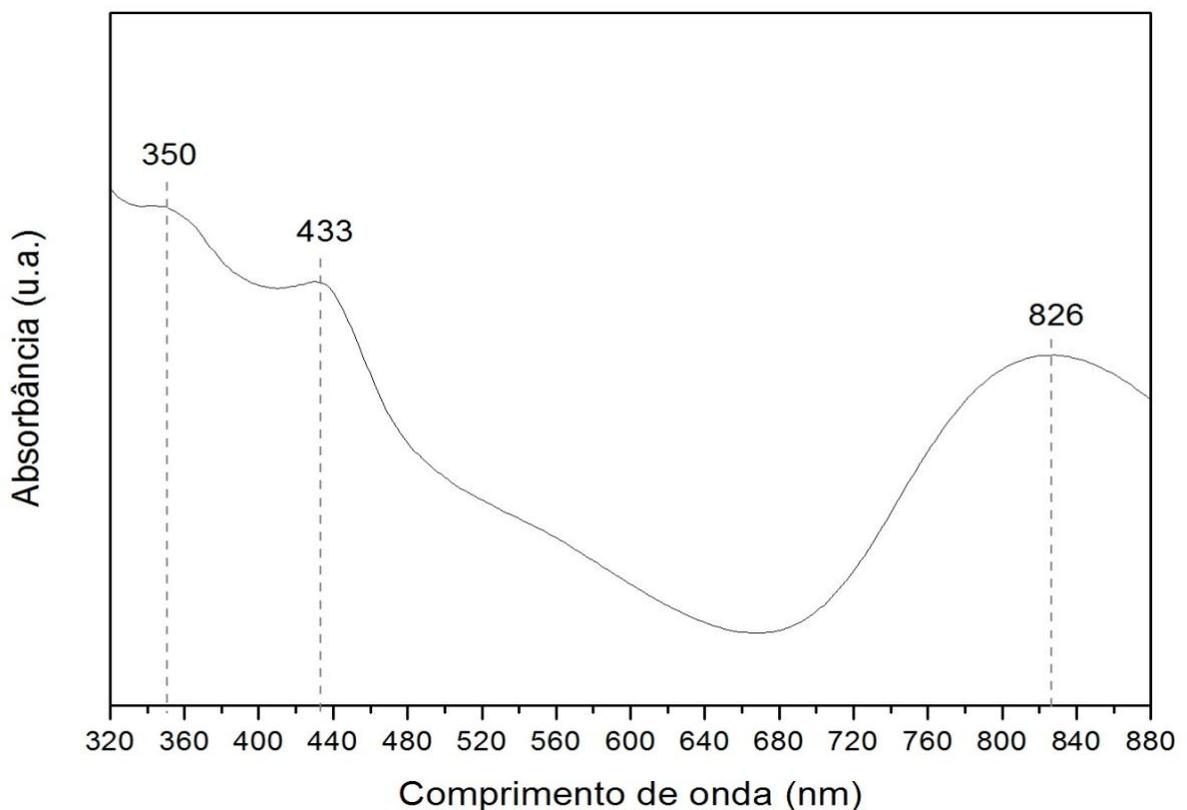


Fonte: Autor

4.2.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível

O espectro do UV-VIS, apresentado na Figura 24, mostra que a polianilina pura (PAni) apresenta bandas características do estado sal de esmeraldina, estado condutor da PAni. A banda centrada em 350 nm ocorre devido às transições eletrônicas π - π^* nos anéis benzenóides e/ou quinoides. Em 433 nm e 826 nm, as transições eletrônicas estão relacionadas às bandas polarônicas de baixa e alta energia, respectivamente (ALVES et al., 2013).

Figura 24- Espectro de UV-vis da PAni



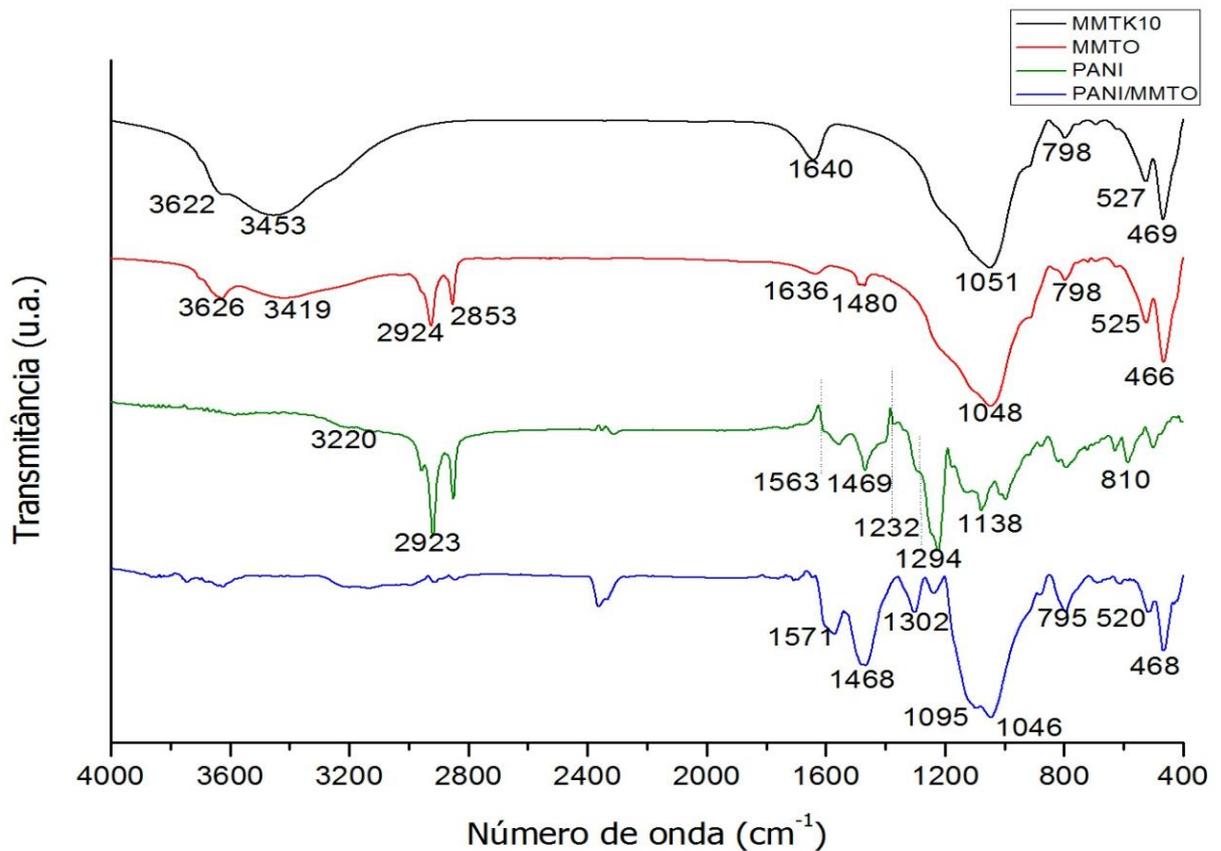
Fonte: Autor

4.3 NANOCOMPÓSITO PANI/MMTO

4.3.1 Espectroscopia da região do infravermelho

A Figura 25 mostra o resultado do FTIR do nanocompósito PAni/MMTO em comparação com as argilas MMTK10, MMTO e PAni.

Figura 25- Espectro de FTIR do nanocompósito PAni/MMTO



Fonte: Autor

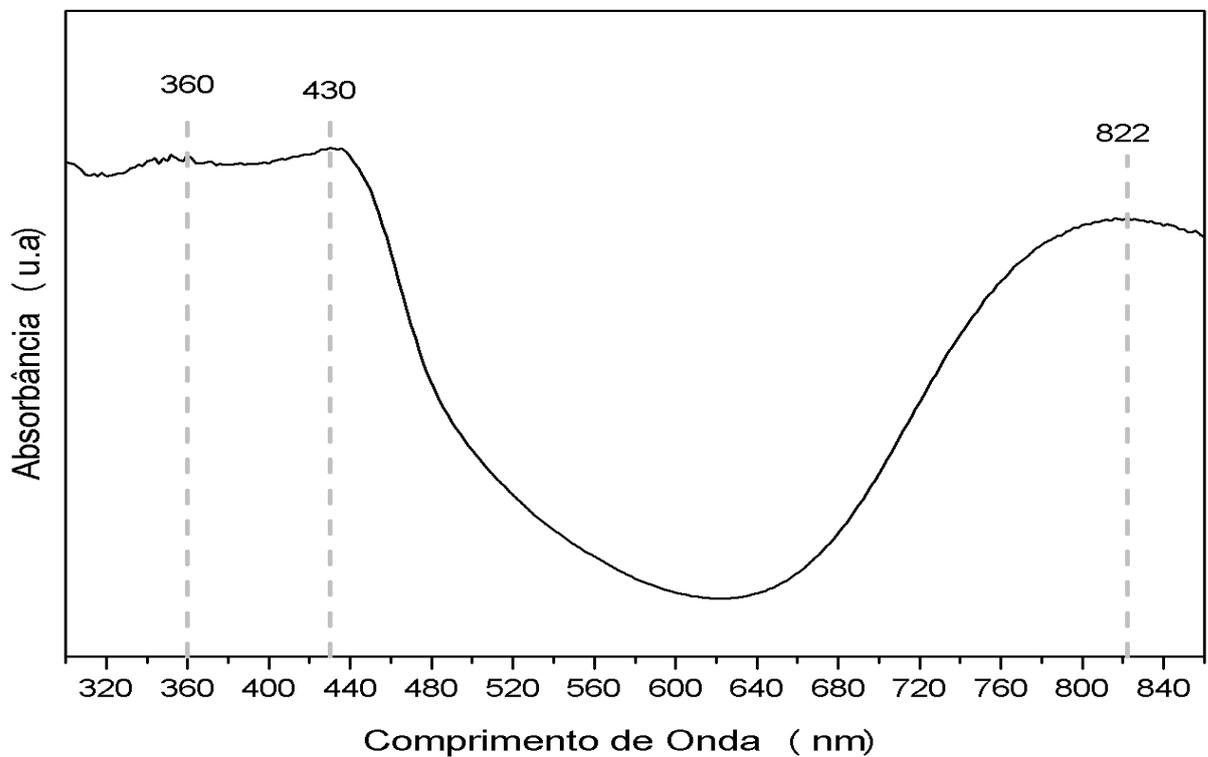
No espectro do compósito PANi/MMTO podem ser observadas bandas de absorção tanto da argila quanto da polianilina, assegurando a formação do compósito polímero condutor/argila organofílica. No que se referem às argilas, as bandas em 1046 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 468 cm^{-1} , como descrito anteriormente, ocorrem devido às 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 cm^{-1} e 1468 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 (HO et al, 1999). A banda em 1302 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações C-N-H e a banda em 1095 cm^{-1} é atribuída à formação dos polarons $\text{H}+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$. A presença de bandas entre 2400 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} no compósito PANi/MMTO esta relacionada às ligações do CO_2 (BAL et al., 2001).

Tanto nas argilas MMTK10 e MMTO quanto no compósito PANi/MMTO foi observado uma banda de absorção em 798 cm^{-1} . Esta banda ocorre devido à presença de sílica amorfa na argila (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

4.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível

O resultado do UV-Vis do nanocompósito PANi/MMTO, que pode ser observado na Figura 26, mostra a presença da polianilina na forma condutora de sal de esmeraldina, comprovando então que o processo de polimerização foi realizado com êxito. O pico localizado na banda 360 nm é relacionado às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ envolvendo os anéis benzenóides e/ou quinóides. Já os picos localizados em 430 e 822nm são relacionados às bandas polarônicas de baixa e alta energia, 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).

Figura 26- Espectro de UV-vis do PANi/MMTO



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 quinoides 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 π - π^* , conforme pode ser visto na Equação 1 (ABDIRYIM; XIAO-GANG; ZHANG, 2005; ALCARAZ-ESPINOZA *et al.*, 2015).

$$\text{Rel}_{Q/B} = \frac{\text{Absorção}_{\text{polaron alta energia}}}{\text{Absorção}_{\pi-\pi^*}} \quad (3)$$

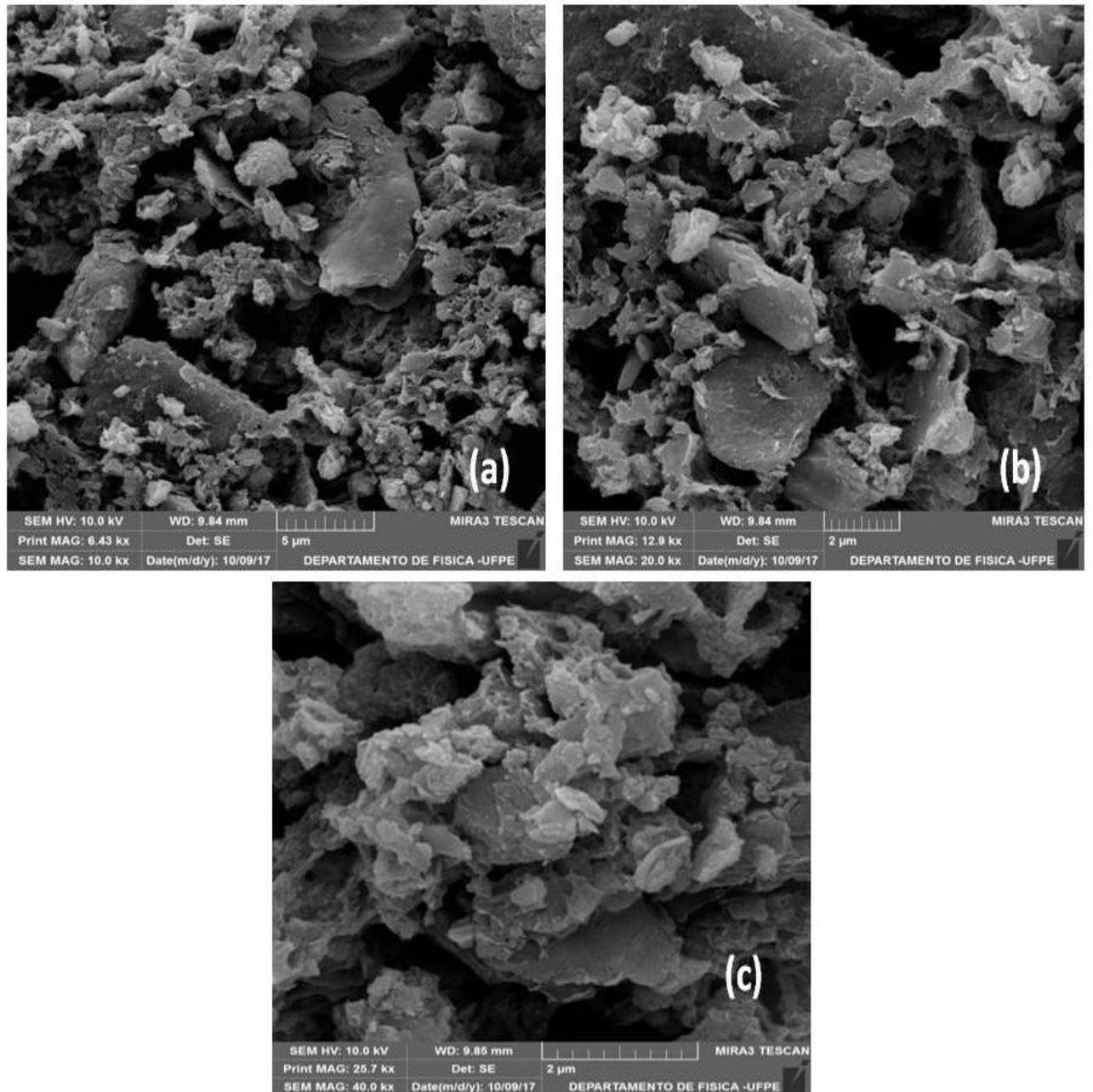
Utilizando a Equação 1 e os valores obtidos do espectro do UV-VIS (Fig. 26), obtêm-se que para a PANI pura a relação Q/B é igual a 0,81, enquanto para o nanocompósito PAni/MMTO possui o valor de 1,15. Através dos valores obtidos nessa relação, é possível observar que o nível de dopagem aumentou, indicando um possível aumento na condutividade.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Pesquisas anteriores sobre imagens de MEV de PAni/MMTO em diversas concentrações foram relatadas. E de acordo com a literatura, quando a morfologia da PAni/MMTO se assemelha a uma estrutura em camadas de argila, pode-se concluir que a polimerização da PANi ocorreu, principalmente, entre as camadas da argila, ocasionando a intercalação do monômero entre as camadas da argila (OYHARÇABAL *et al.*, 2012; GUPTA *et al.*, 2014).

A Figura 27 mostra imagens obtidas através do MEV do nanocompósito PAni/MMTO na forma de pó, mostrando uma estrutura tipo “flocó”, com distribuição homogênea. Esse tipo de distribuição favorece uma maior área superficial do compósito, aumentando assim sua capacidade sensorial (DONG *et al.*, 2014).

Figura 27- Imagens obtidas por MEV do nanocompósito PANi/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)40000 vezes

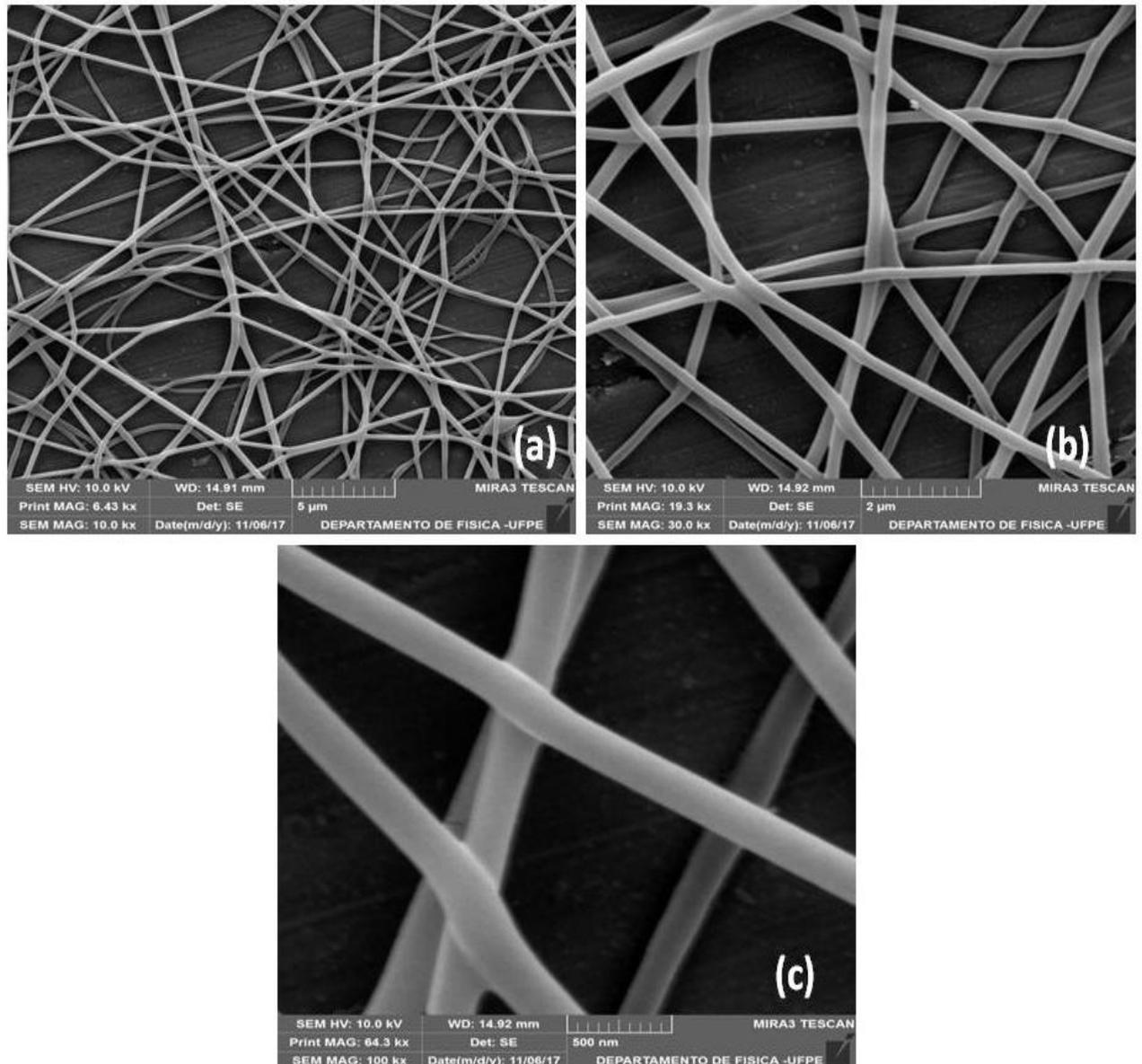


Fonte: Autor

4.4 NANOFIBRAS PANI/MMTO

A Figura 28 mostra as imagens obtidas através de MEV das nanofibras de PANi/MMTO.

Figura 28- Imagens obtidas por MEV das nanofibras de PANi/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 30000 vezes, (c)100000vezes



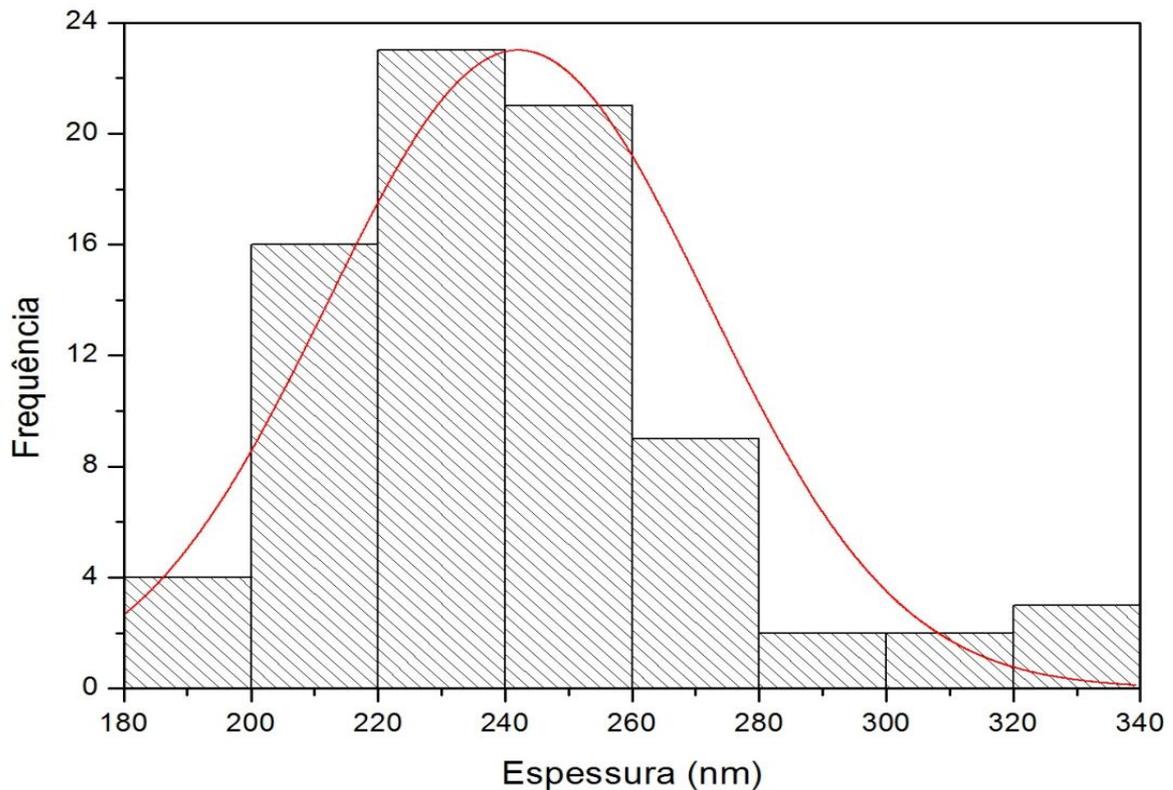
Fonte: Autor

Analisando as imagens é possível concluir que a deposição das nanofibras no substrato é aleatória, apresentando alguns pontos de maior concentração. Desta forma, algumas características podem ser observadas tais como: as nanofibras não apresentam defeitos como *beads* e rupturas súbitas ao longo do seu comprimento; não existe orientação preferencial, fato que condiz com o método de deposição em coletor plano utilizado; as nanofibras possuem superfície lisa e não há variação na espessura das fibras ao longo do seu comprimento.

Com a finalidade de se obter uma estimativa sobre o diâmetro médio das nanofibras de PANi/MMTO foi obtida uma amostra com total de 80 medidas de pontos variados, utilizando

a imagem com aumento de 30000 vezes, conforme Figura 27b. Para tal, foi utilizado o *software* ImageJ versão 1.48 e a coleta de cada espessura foi realizada individualmente. Assim, com os dados obtidos, foram calculadas as medidas estatísticas média (\bar{X}) e desvio padrão (s). Logo, foram obtidos os seguintes valores: $\bar{X} = 242,06$ nm e $s = 29,89$ nm. Na Figura 29, pode ser observado o histograma e a curva normal das medidas obtidas.

Figura 29- Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras



Fonte: Autor

Pesquisas mostradas por Li e Xia (2004) demonstram que os materiais utilizados na solução no processo de eletrofição não se encontram na superfície das nanofibras, mas sim encapsuladas e dispersas dentro das mesmas, sejam elas nanopartículas, nanotubos ou espécies moleculares, por exemplo. Desta forma, na técnica de microscopia eletrônica de varredura, que é utilizada para observar a morfologia de um material, não é possível distinguir a presença dos nanocompósitos de PAni/MMTO dentro das nanofibras obtidas.

Em adição, os materiais obtidos se mostram bastante promissores na área de sensores de gases, no qual seria desenvolvido um dispositivo elétrico, com a finalidade de medir a condutividade frente aos voláteis. Bem como possibilidade de aplicação na área de

remediação de meios aquosos, onde as nanofibras poderiam atuar como mantas de filtração de íons de metais pesados ou corantes.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi apresentado a obtenção e caracterização de argila montmorilonita organofílica, síntese do nanocompósito de polianilina com argila montmorilonita organofílica e a formação de fibras obtidas através do processo de eletrofiação.

Através das técnicas de caracterização (difração de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho) foi possível confirmar que houve a organofilização da argila a partir da inserção de sais orgânicos entre as lamelas da argila. Assim, pela simplicidade no método de obtenção da organofilização, o processo se mostra promissor na obtenção de argilas organofílicas.

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho possibilitou verificar a síntese do nanocompósito polianilina/argila montmorilonita organofílica.

Através dos parâmetros utilizados na técnica de eletrofiação, foi possível obter nanofibras poliméricas com aspecto homogêneo, mostrando que o processo é promissor, pois além da obtenção das nanofibras, as mesmas se encontraram livres de defeitos, como *beads* e rupturas súbitas.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas para continuidade do trabalho sugere-se que seja feita medidas de condutividade, de modo a quantificar as características elétricas das nanofibras, além de verificar como o percentual de argila influencia nas propriedades finais do nanocompósito.

Para aplicação das nanofibras, testá-las como sensores de gases e comparar o mesmo material sob forma de filme, para verificar o efeito do aumento da porosidade promovido pelas fibras sobre as propriedades do sensor. Examinar, também, as nanofibras para remediação ambiental através de contaminação de corantes ou metais pesados.

Por fim, testar a síntese com outros polímeros como polipirrol e politiofeno, a fim de comparar suas respectivas propriedades.

REFERÊNCIAS

- AHMED, F. et al. Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. *Desalination*, v. 391, p. 1-15, 2016.
- ABDIRYIM, T.; XIAO-GANG, Z.; JAMAL, R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Materials Chemistry and Physics*, v. 90, n. 2, 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.
- ALCOBIA D. S. Produção de Nanofibras Alinhadas de Polímeros Biodegradáveis Para Crescimento e Regeneração de Células Neurais. São Paulo: Universidade de São Paulo Instituto de química, 2013. 128p (Dissertação, mestrado em Química Orgânica).
- ALVES, K. G. B. et al. Preparation of fluorescent polyaniline nanoparticles in aqueous solutions. *Journal of nanoparticle research*, v. 15, n. 1, p. 1339, 2013.
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. 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.
- ARCHIBONG, E. et al. Synthesis, characterization, and electrospinning of novel polyaniline–peptide polymers. *Applied Materials Today*, v. 4, p. 78-82, 2016.
- ARUNA, S. T. et al. Electrospinning in solid oxide fuel cells–A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 67, p. 673-682, 2017.
- AVLYANOV, J. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level. *Synthetic Metals*, v. 72, p. 65–71, 1995.

AZEEZ, A. A. et al. Epoxy clay nanocomposites—processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering*, v. 45, n. 1, p. 308-320, 2013.

AZEVEDO, R. B. Microscopia Eletrônica. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C(Eds.). *Nanotecnologia*. p. 101-109. 2006.

BAE, W. J. et al. Exfoliated nanocomposite from polyaniline graft copolymer/clay. *Macromolecules*, v. 37, n. 26, p. 9850-9854, 2004.

BALDISSERA, A. F.; SOUZA, J. F.; FERREIRA, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. *Synthetic Metals*, v. 183, p. 69-72, 2013.

BAL, R. et al. Alkali-loaded silica, a solid base: investigation by FTIR spectroscopy of adsorbed CO₂ and its catalytic activity. *Journal of Catalysis*, v. 204, n. 2, p. 358-363, 2001.

BALL, C.; WOODROW, K. A. Electrospun solid dispersions of maraviroc for rapid intravaginal preexposure prophylaxis of HIV. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, v. 58, n. 8, p. 4855-4865, 2014.

BAJI, A. et al. Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites science and technology*, v. 70, n. 5, p. 703-718, 2010.

BARBOSA, R. et al. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, 2007.

BAYRAM, E.; AKYILMAZ, E. Development of a new microbial biosensor based on conductive polymer/multiwalled carbon nanotube and its application to paracetamol determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 233, p. 409-418, 2016.

BELHOUSSE, S. et al. Functionalization of silicon nanowires by conductive and non-conductive polymers. *Applied Surface Science*, 2017.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. Pillared clays and clay minerals. *Handbook of clay science*, v. 1, n. 05, p. 393-421, 2006.

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

BHANVASE, B. A.; SONAWANE, S. H. Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: a review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 85, p. 86-107, 2014.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.

BHARADWAJ, R. K. et al. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. *Polymer*, v. 43, n. 13, p. 3699-3705, 2002.

BILLMEYER Jr., F.W. *Textbook of polymer science*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

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

BOBER, P. et al. Biological properties of printable polyaniline and polyaniline–silver colloidal dispersions stabilized by gelatin. *Synthetic Metals*, v. 232, p. 52-59, 2017.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res*, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

CALLISTER, Jr; CIÊNCIA, W. D.; DE MATERIAIS, Engenharia. Uma introdução. 7^a Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPBELL, D.; WHITE, J.R. *Polymer Characterization*. London: Chapman & Hall, 1989.

CARR, O. Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT : PSS/PVA na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes. 2015. 75 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2015.

CHAO, J. et al. DNA nanotechnology-enabled biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 76, p. 68-79, 2016.

CHEBOTAREVA, A. B. et al. Transparent conductive polymers for laminated multi-wire metallization of bifacial concentrator crystalline silicon solar cells with TCO layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 165, p. 1-8, 2017.

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

CHIERUZZI, M.; MILIOZZI, A.; KENNY, J. M. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 45, p. 44-48, 2013.

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

CHOUDHURY, N. R.; KANNAN, A. J. G.; DUTTA, N. Novel nanocomposites and hybrids for high-temperature lubricating coating applications-Chapter 21.

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

COELHO, A. C. V.; DE SSANTOS, P.; DE SSANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282, 2007.

COLLINS, G. et al. Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: a review of issues and complications. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 4, p. 044701, 2012.

COSTA R. G. F. et al. Eletrofição de Polímeros em Solução. a: Fundamentação Teórica. *Polímeros, Artigo Técnico Científico*, v.22, n2, p170-177, 2012.

DACOBA, T. G. et al. Modulating the immune system through nanotechnology. In: *Seminars in immunology*. Academic Press, 2017.

DE BARROS, A. Filmes de nanocompósitos de polímero condutor, nanopartículas de argila e nanopartículas de ouro para aplicação em sensores ambientais. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2016. 36p. (Tese, doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais).

DE BARROS, A. et al. High performance of electrochemical sensors based on LbL films of gold nanoparticles, polyaniline and sodium montmorillonite clay mineral for simultaneous detection of metal ions. *Electrochimica Acta*, v. 235, p. 700-708, 2017.

DE PAIVA, L. B. et al. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 2008.

DESHAWAR, D.; CHOKSHI, P. Stability analysis of an electrospinning jet of polymeric fluids. *Polymer*, v. 131, p. 34-49, 2017.

DHAND, C. et al. Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 26, n. 6, p. 2811-2821, 2011.

DHATARWAL, P.; SENGWA, R. J.; CHOUDHARY, S. Effect of intercalated and exfoliated montmorillonite clay on the structural, dielectric and electrical properties of plasticized nanocomposite solid polymer electrolytes. *Composites Communications*, v. 5, p. 1-7, 2017.

DOBASHI, Y. et al. Ion Transport in Polymer Composites with Non-Uniform Distributions of Electronic Conductors. *Electrochimica Acta*, v. 247, p. 149-162, 2017.

DONG, Y. et al. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Pb ion at a montmorillonites/polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 717, p. 206-212, 2014.

DURAN, N.; MORAIS, P. C.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. *Artliber*, 2006.

EGERTON, R. F. *Physical principles of electron microscopy*. New York: Springer, 2005.

EISAZADEH, A.; EISAZADEH, H.; KASSIM, K. A. Removal of Pb (II) using polyaniline composites and iron oxide coated natural sand and clay from aqueous solution. *Synthetic Metals*, v. 171, p. 56-61, 2013

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

EMRE, F. B. et al. A benzimidazole-based conducting polymer and a PMMA-clay nanocomposite containing biosensor platform for glucose sensing. *Synthetic Metals*, v. 207, p. 102-109, 2015.

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

FEAST, W. J. et al. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer*, v. 37, n. 22, p. 5017-5047, 1996.

FONTANA, J. P. et al. Evaluation of the role of an ionic liquid as organophilization agent into montmorillonite for NBR rubber nanocomposite production. *Applied Clay Science*, v. 83, p. 203-209, 2013.

GAO, F. *Materials Today*, 2004, 50-52.

GOLDBURG, W. I. Dynamic light scattering. *American Journal of Physics*, v. 67, n. 12, p. 1152-1160, 1999.

GOMES, C. F. Argilas; ARGILAS, O. o que são e para que servem. Lisboa: Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GUERCHOUCHE, K. et al. Conductive polymer based antenna for wireless green sensors applications. *Microelectronic Engineering*, v. 182, p. 46-52, 2017.

GUPTA, B. et al. In-situ synthesis of polyaniline coated montmorillonite (Mt) clay using Fe³⁺ intercalated Mt as oxidizing agent. *Applied Clay Science*, v. 95, p. 50-54, 2014.

HAMAD, A.i F. et al. The Intertwine of Nanotechnology with the Food Industry The Intertwine of Nanotechnology with the Food Industry. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2017.

HAN, M. G. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. *Synthetic Metals*, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.

HAO, S. et al. Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

HE, L. I. U.; XU, J. I. N.; BIN, D. I. N. G. Application of nanotechnology in petroleum exploration and development. *Petroleum Exploration and Development*, v. 43, n. 6, p. 1107-1115, 2016.

HE, Y. et al. Conductive aggregate prepared using graphite and clay and its use in conductive mortar. *Construction and Building Materials*, v. 53, p. 131-137, 2014.

HEMAMALINI, T.; DEV, V. R. G. Comprehensive review on electrospinning of starch polymer for biomedical applications. *International journal of biological macromolecules*, 2017.

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.

HOBBS S. Y.; WATKINS, V. H. "Morphology Characterization by Microscopy Techniques". In: PAUL, D. R.; BUCKNALL, B., *Polymer Blends vol. 1: Formulation*, New York: John Wiley & Sons. p. 239-289. 2000.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. Bookman, 2009.

HOURDAKIS, E. et al. Three-dimensional vertical Si nanowire MOS capacitor model structure for the study of electrical versus geometrical Si nanowire characteristics. *Solid-State Electronics*, 2017.

HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, v. 82, n. 8, p. 2385-2400, 1986.

HUANG, Z. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

JAYRAJSINH, S. et al. Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2017.

JÚNIOR, J. A.; ÁVILA, A. F.; TRIPLETT, M. H. Caracterização Morfológica de Nanomembranas de Poliamida-66 Dopadas com Grafeno Obtidas por Electrospinning. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 23, n. 1, p. 74-81, 2013.

KALAIVASAN, N.; SHAFI, S. S. Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.

KANE, M.; KRAFCIK, K. Nanostructured soluble conducting polyaniline produced by emulsion polymerization. *Synthetic Metals*, v. 181, p. 129-135, 2013.

KE, Y. C.; STROEVE, P. Chapter 1: Background on polymer-layered silicate and silica nanocomposites. In: Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. Elsevier, 2005, p 1-67.

KESHARWANI, P. et al. Nanotechnology based approaches for anti-diabetic drugs delivery. Diabetes research and clinical practice, 2017.

KIM, T. H.; LIM, S. T.; LEE, C. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S.; Preparation and rheological characterization of intercalated polystyrene/organophilic montmorillonite nanocomposite. Journal of applied polymer science, v 87, 2106-2112, 2003

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

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. Progress in Polymer Science, v. 51, p. 127-187, 2015.

KUCZYNSKA, A. et al. Effects of surfactants on the characteristics and biosensing properties of polyaniline. Polymer International, v. 59, n. 12, p. 1650-1659, 2010.

KULKARNI, A.; BAMBOLE, V. A.; MAHANWAR, P. A. Electrospinning of polymers, their modeling and applications. Polymer-Plastics Technology and Engineering, v. 49, n. 5, p. 427-441, 2010.

KULSHRESHTHA, N. M.; SHRIVASTAVA, D.; BISEN, P. S. Contaminant sensors: nanotechnology-based contaminant sensors. In: Nanobiosensors. 2017. p. 573-628.

LAI, J. et al. Polyaniline-based glucose biosensor: A review. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 782, p. 138-153, 2016.

LEE, J. W.; KJEANG, E.. Nanofluidic fuel cell. Journal of Power Sources, v. 242, p. 472-477, 2013.

LI, C. S. et. al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: benefits for electric Double layer caoacitors. Powder Technology, v. 142, n. 2-3, p.175-179, 2004.

LI, D.; XIA, Y.. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. Advanced materials, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LIRA, L. F. B. de. Nanocompósito montmorilonita/polipirrol: preparação, caracterização e aplicação como sensores de voláteis. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

LIU, P.. Polymer modified clay minerals: A review. *Applied Clay Science*, v. 38, n. 1, 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.

MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers. *Reviews of Modern Physics*, v. 73, n. 3, p. 701, 2001.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, v. 31, n. 1, p. 1-10, 2003.

MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, 2000.

MARTINS, M. G. et al. Synthesis and characterization of montmorillonite clay intercalated with molecular magnetic compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 228, p. 99-104, 2015.

MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Filmes Langmuir-Blodgett de polímeros condutores. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 4, n. 2, p. 23-34, 1994.

MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G. Polyanilines, oxidation states. Salamone, JC; *Polymeric Materials Encyclopedia*, 1996.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MCEUEN, P. L. Nanotechnology: carbon-based electronics. *Nature*, v. 393, n. 6680, p. 15-17, 1998.

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

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

MEDINA-LLAMAS, J. C. et al. Use of magnetic polyaniline/maghemite nanocomposite for DNA retrieval from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, v. 434, p. 167-174, 2014.

MIYAZAKI, C. M. Estudo de filmes automontados de látex de borracha natural, carboximetil-quitosana e nanopartículas magnéticas. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em nanotecnologia e materiais avançados) Universidade Federal do ABC, Santo André, 2010.

MORAES, E. C.; FIORIO, P. R. Fundamentos de sensoriamento remoto. São José dos campos: INPE, 2002.

NAVARCHIAN, A.H.; JOULAZADEH, M.; KARIMI, F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, n. 2, p. 347-353, 2014.

NAVEEN, M. H.; GURUDATT, N. G.; SHIM, Y.B. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*, v. 9, p. 419-433, 2017.

NEAMEN, D. A. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. 4. ed. [S.l.]: Mc Graw-Hill, 2011.

OYHARÇABAL, M. et al. Polyaniline/clay as nanostructured conductive filler for electrically conductive epoxy composites. Influence of filler morphology, chemical nature of reagents, and curing conditions on composite conductivity. *Synthetic Metals*, v. 162, n. 7, p. 555-562, 2012.

PAIVA, L. B. de et al. Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2009.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características,

metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 5, p. 213 – 226, 2008.

PAREL, M. M. P.; GILLADO, A. V.; HERRERA, M. U. Morphology and Electrical Conductivity of Polyaniline Coating on Acetate Film. *Surfaces and Interfaces*, 2017.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, 2008.

PAYZANT, J. D.; ZHOU, Z. Networked polymer/clay alloy. US Pat. 6.610,780 B1, 26 ago. 2003.

PAYZANT, J. D.; ZHOU, Z. Networked polymer/clay alloy. US Pat. 6.777,480 B1, 17 ago. 2004.

PERRIN, F. X.; OUEINY, C. Polyaniline thermoset blends and composites. *Reactive and Functional Polymers*, v. 114, p. 86-103, 2017.

PERSANO, L. et al. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 298, n. 5, p. 504-520, 2013.

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.

PRADO, D. A. Fabricação e caracterização de uma célula solar à partir do polímero poli (N-vinilcarbazol)-PVK dopado com perclorato de lítio. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

RAJU, A. et al. Adduct modified nano-clay mineral dispersed polystyrene nanocomposites as advanced corrosion resistance coatings for aluminum alloys. *Applied Clay Science*, v. 126, p. 81-88, 2016.

RAMEZANZADEH, B. et al. Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating. *Chemical Engineering Journal*, v. 320, p. 363-375, 2017.

RAY, A. et al. Polyaniline: Doping, structure and derivatives. *Synthetic Metals*, v. 29, n. 1, p. 141-150, 1989.

RIUL JR., A. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polianilina processada com ácidos funcionalizados. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1995.

SALLES T. H. C. Eletrofição de Nanofibras de Blendas de Gelatina/PVP (POLI (Vinil Pirrolidona) a Partir de Soluções de Água e Ácido Acético. Campinas: Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica, 2013. 66p (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, Vol. 2, 2 a Edição, Editora Edgard Blücher Ltda. S. Paulo, Brasil, p. 666-672, 1992.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. *Journal of environmental management*, v. 171, p. 1-10, 2016.

SEERAM, R. et al. An introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific, 2005.

SHEN, H. et al. Enhancing cancer immunotherapy through nanotechnology-mediated tumor infiltration and activation of immune cells. In: *Seminars in immunology*. Academic Press, 2017.

SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, v. 29, n. 13, p. 1989-2006, 2008.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 54, n. 2, p. 151-158, 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, R. S. Binder a base de polianilina para proteção anódica de aço carbono. 2011.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.

SUAREZ-MARTINEZ, P. C. et al. Polymer-clay nanocomposite coatings as efficient, environment-friendly surface pretreatments for aluminum alloy 2024-T3. *Electrochimica Acta*, 2017.

STERGIOU, C. A.; KOLEDINTSEVA, M. Y.; ROZANOV, K. N. Hybrid polymer composites for electromagnetic absorption in electronic industry. In: *Hybrid Polymer Composite Materials*, Volume 4. 2017. p. 53-106.

SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*, v. 38, n. 8, p. 815-837, 1991.

TAN, B.; THOMAS, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 595-612, 2016.

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.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 3, p. 491-516, 2005.

TSAI, T. Y. et al. Modified clay and clay-polymer composite. US Pat. 8.871,339 B2. 28 out. 2014.

TSAKALAKOS, L. *Application of Micro-and Nanotechnology in Photovoltaics*. 2012.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R. *Conductive Electroactive Polymers; Intelligent Materials Systems*, 1997. Lancaster: Technomic

WALLACE, G. G. et al. *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*. CRC press, 2008.

WANG, H. et al. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices. *Materials Science and Engineering: B*, v. 228, p. 167-174, 2018.

WANG, P. C.; HUANG, Z.; MACDIARMID, A. G. Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hydrophilicity of the substrate surface. *Synthetic Metals*, v. 101, n. 1-3, p. 852-853, 1999.

WANG, M. et al. Mechanical properties of electrospun silk fibers. *Macromolecules*, v. 37, n. 18, p. 6856-6864, 2004.

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, Pitt. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, v. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.

WEI, G. et al. Integrated FeOOH nanospindles with conductive polymer layer for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 728, p. 631-639, 2017.

WERSIN, P.; CURTI, E.; APPELO, C. A. J. Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. *Applied Clay Science*, v. 26, n. 1, p. 249-257, 2004.

XI, Y. et al. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of colloid and interface science*, v. 277, n. 1, p. 116-120, 2004.

XIA, Y. et al. Alternating current-driven, white field-induced polymer electroluminescent devices with high power efficiency. *Organic Electronics*, v. 15, n. 11, p. 3282-3291, 2014.

ZACHARIASEN, W. H.; KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 1966.

ZARE, Y. An approach to study the roles of percolation threshold and interphase in tensile modulus of polymer/clay nanocomposites. *Journal of colloid and interface science*, v. 486, p. 249-254, 2017.

ZHANG, Q. et al. Magnetic ionic liquid-assisted synthesis of polyaniline/AgCl nanocomposites by interface polymerization. *Journal of nanoparticle research*, v. 13, n. 1, p. 415-421, 2011.

ZHAO, Q. et al. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. *Applied Clay Science*, v. 142, p. 2-20, 2017.

ZAHRA, M. et al. Conductive nanocomposite materials derived from SEBS-g-PPy and surface modified clay. *Composites Science and Technology*, v. 100, p. 44-52, 2014.

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.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química nova*, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.