

COMPÓSITO CONDUTOR DE POLIANILINA/ARGILA: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Vilela, S. O.¹; Farias, E. D.²; Soto-Oviedo, M. A.³; Albers, A. P. F.⁴; Faez, R.⁵

^{1,2}Univap/FEAU - Av. Shishima Hifumi, 2911– São José dos Campos – SP

³Unicamp/Instituto de Química, oviedo@iqm.unicamp.br

^{4,5}Univap/IPD - Av. Shishima Hifumi, 2911– São José dos Campos – SP- albers@univap.br,
faez@univap.br

RESUMO - A obtenção de materiais compósitos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido as diferentes propriedades alcançadas com essa classe de materiais, sendo que, argilominerais têm sido amplamente empregados na sua síntese e é o objetivo deste estudo. Na obtenção de compósitos condutores utilizou-se polianilina - PAni (polímero condutor) e argilas *in natura* (caulinítica e montmorilonítica). Visando potencializar a ação do argilomineral na síntese da PAni, suas partículas foram separadas da argila, pela técnica de sedimentação. A anilina foi polimerizada em meio contendo os argilominerais e o pó obtido foi caracterizado por difração de raios X, condutividade elétrica e morfologia.

Palavras-chave: polianilina, argilomineral, compósitos, polímeros condutores

Área do conhecimento: Engenharia de Materiais

Introdução

Materiais argilosos têm sido muito utilizados na obtenção de materiais compósitos de matriz polimérica, principalmente, pela possibilidade de se obter materiais em escala nanométrica. Isto é possível devido a estrutura lamelar dos argilominerais que atuam como matrizes hospedeiras para a síntese do polímero.

Argilas cauliníticas são encontradas abundantemente na natureza e possuem predominantemente o argilomineral caulinita, formado pelo empilhamento regular de camadas tetraédricas (SiO_4) e octaédricas ($\text{Al}(\text{OH})_6$), ligadas entre si em uma única camada, através do oxigênio em comum. Tais camadas são empilhadas regularmente e ligadas por pontes de hidrogênio, que são ligações fortes o suficiente para dificultar a clivagem do material [1].

Argilas montmoriloníticas são de grande interesse tecnológico pois possuem a montmorilonita como argilomineral predominante, que consiste de duas folhas tetraédricas de silicato (SiO_4) com uma folha central octaédrica ($\text{Al}(\text{OH})_6$), unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, que estão empilhadas umas sobre as outras e ligadas fracamente entre si, possibilitando que camadas de água ou de moléculas polares, possam entrar entre elas [1].

Trabalhos na literatura afirmam que para a formação e produção dos nanocompósitos são utilizadas argilas montmoriloníticas, pela facilidade de inserção do material polimérico entre suas camadas, sendo necessário minimizar a diferença de energia superficial entre matriz e argila. Para reduzir esta diferença de energia superficial, as argilas são modificadas organicamente, tornando-se organofílicas [2,3]. Este tratamento também aumenta a distância interplanar entre as lamelas facilitando a inserção do monômero, possibilitando que os polímeros obtidos apresentem-se, de uma maneira geral, com que suas cadeias mais organizadas e livres de defeitos, o que lhes confere propriedades específicas. Para polímeros condutores esta organização na cadeia é, ainda, mais crucial, pois aumenta a condutividade intracadeia [4,5].

Este trabalho visa obter de compósitos condutores de polianilina e argilominerais, sem o pré-tratamento de organofiliação. O objetivo deste procedimento é verificar a potencialidade de utilização de matérias-primas *in natura*.

Materiais e métodos

Para ser utilizada na síntese do material compósito, as partículas de argilomineral

caulinita (proveniente da Argila Tambaú) foram previamente separadas pela técnica de sedimentação. Para a argila bentonita, este procedimento não foi realizado, pois além de apresentar inchamento, o que impossibilita a sedimentação, esta argila é praticamente composta do argilomineral montmorilonita.

Para a sedimentação da argila Tambaú, foram separadas 20g do pó, desaglomeradas em almofariz e passadas em peneira # ABNT 200. O conteúdo foi suspenso em 200mL de água destilada com a adição de 5mL de hidróxido de amônio e transferido para uma proveta de 250mL. A sedimentação ocorreu durante 24h. O sobrenadante foi recolhido e colocado em estufa por 24h, posteriormente desagregado em almofariz e passado novamente em peneira # ABNT 200.

Para obtenção da PANi-DBSA foi adicionado o iniciador persulfato de amônio por gotejamento em uma solução de anilina em meio ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). Durante o gotejamento, ocorreu a transformação visível da cor da solução, variando de verde claro para verde “enegrecido”. A amostra foi filtrada, lavada e seca para a obtenção do pó PANi-DBSA.

A preparação do compósito PANi/argila, nas proporções (10, 20, 30 e 40% de argila Tambaú e 10 e 20% de argila bentonita) foi realizada por polimerização *in situ* da anilina em meio DBSA. Inicialmente a solução contendo anilina, DBSA e argila foi deixada sob agitação por 24h a 60°C. Após, adicionou-se o iniciador e o procedimento seguiu como descrito anteriormente.

A argila e o compósito PANi/argila foram caracterizados por difração de raios X (Shimadzu XRD 6000, voltagem de 40kV e corrente de 30mA).

Medidas de condutividade elétrica foram feitas utilizando-se o método quatro pontas (Cascade Microtech C4s-64), acoplado a uma fonte (Keithley 236), multímetro e amperímetro. As amostras foram preparadas, por prensagem uniaxial, na forma de pastilhas circulares com espessura de, ~2mm e diâmetro de 15mm. Os cálculos de condutividade foram feitos de acordo com a literatura [6].

Amostras da superfície de fratura foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (JEOL, modelo JSM5310).

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas obtidos para as PANi obtidas em diferentes condições.

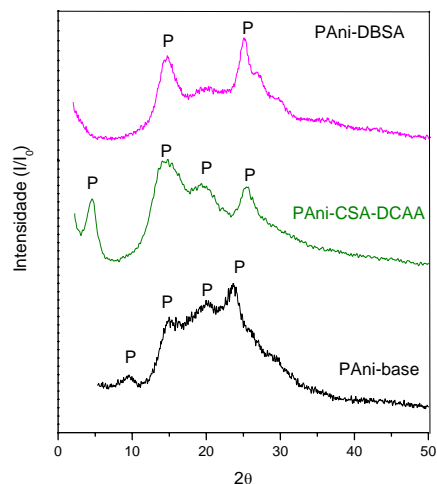


Figura 1 - Difratogramas obtidos para as PANi sintetizadas sob diferentes condições de processamento.

O difratograma da PANi base apresenta os principais picos característicos da estrutura cristalina ortorrômbica da PANi base esmeraldina, nas posições (2θ) de aproximadamente 9,4; 15,1; 20,4; e 24,6°.

O difratograma da PANi-CSA-DCAA [7] apresenta os principais picos da PANi base ligeiramente deslocados, além do pico em 5°, caracterizando maior linearização da cadeia polimérica [7], favorecendo a condutividade elétrica, comprovada pelos resultados obtidos na Tabela 1.

O difratograma da PANi-DBSA apresenta os principais picos da PANi base. Neste caso não foi observado o pico a 5°.

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos para a argila caulínica e para os compósitos com diferentes teores de Argila Tambaú (caulínica).

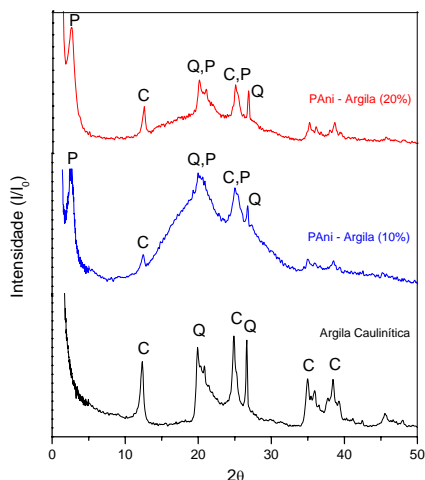


Figura 2: Difratogramas obtidos para a argila caulinitica e compostos, sintetizados com diferentes teores de argila.

O difratograma da argila apresenta os picos característicos da estrutura cristalina da caulinita, nas posições (2θ) de 12,6; 25,4; 35; e 38°. Além dos picos referentes ao quartzo, nas posições de 20 e 26,5°. Embora o procedimento à que foi submetido a argila tenha sido com o objetivo de eliminar o quartzo presente na matéria-prima natural, parte dele não foi eliminada e por apresentar elevado grau de cristalinidade, os picos referentes à ele foram observados no difratograma.

Os difratogramas das PAni-Argila 10 e 20% apresentam os principais picos da PAni base, além dos picos referentes a argila caulinitica (argilo mineral caulinita e quartzo). Vale salientar que com a adição de argila, também foi observado o pico em 5° ligeiramente deslocado, evidenciando também maior linearização da cadeia polimérica. Neste caso, embora a condutividade elétrica obtida seja inferior ao da PAni-DBSA (pois a argila é um meio isolante), a síntese da PAni-Argila foi facilitada e o processo apresentou maior reprodutibilidade. Este fato é relevante quando tratamos da síntese de polímeros condutores, pois um dos fatores limitantes para a utilização ampla desta classe de materiais é a reprodutibilidade do processo.

A Figura 3 apresenta os difratogramas obtidos para a argila bentonita e para os compostos com diferentes teores de esta argila.

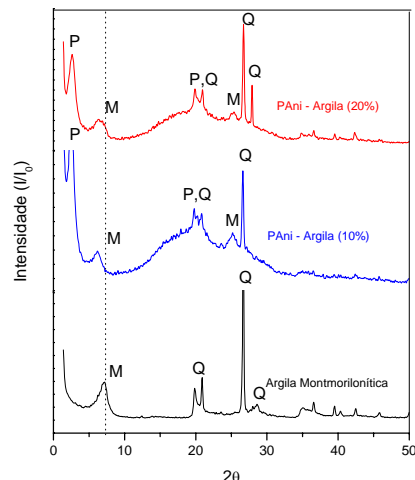


Figura 3: Difratogramas obtidos para a argila montmorilonitica e compostos, sintetizados com diferentes teores de argila.

O difratograma da Argila apresenta o pico característico da estrutura cristalina da montmorilonita, em 2θ 7,5°. Além dos picos referentes ao quartzo, nas posições de 20 e 26,5°, comumente encontrado em argilas.

Os difratogramas das PAni-Argila 10 e 20% apresentam os principais picos da PAni base, além dos picos referentes a argila bentonita (argilomineral montmorilonita e quartzo). Também observou-se o pico em 5° ligeiramente deslocado, evidenciando maior linearização da cadeia polimérica. Vale salientar que apesar da argila bentonita não ter sido submetida ao processo de organofilização, observou-se o alargamento e deslocamento do pico a 7,5°, caracterizando o intercalação da PAni na montmorilonita [8]. A mesma facilidade de processamento e reprodutibilidade da síntese observados com adição de argila caulinitica, também foi observado com adição de argila montmorilonitica.

A Tabela 1 apresenta os resultados de condutividade elétrica das composições estudadas. A PAni base é um material isolante. A adição de ácidos promove a dopagem e esta passa a ser um material semiconductor. Observa-se que os diferentes tipos de dopagem influenciam no valor da condutividade elétrica. Para PAni-DBSA valores são menores que PAni-CSA-DCAA. Isto é atribuído à linearização da cadeia, como discutido anteriormente. A PAni em meio argiloso apresenta valores de condutividades inferiores, isto era esperado

uma vez que a argila é um meio isolante. Entretanto, verifica-se também a linearização das cadeias com o uso da argila.

Tabela 1- Valores de condutividade elétrica

Composição	Condutividade Elétrica (S cm ⁻¹)
PAni-base esmeraldina	1,0x10 ⁻⁹
PAni-CSA/DCAA	110
PAni-DBSA	2,5
10% Tambaú	0,2
20% Tambaú	5,0 x 10 ⁻²
30% Tambaú	3,4 x 10 ⁻²
40% Tambaú	2,0 x 10 ⁻²

A Figura 4 apresenta as micrografias da PAni Base, PAni-DBSA e PAni-Argila Caulinítica.

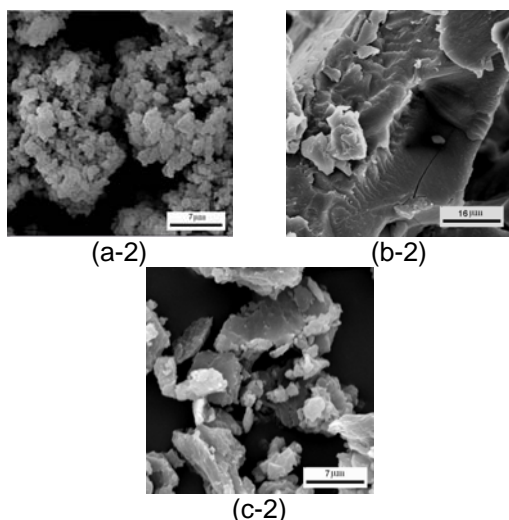


Figura 4: Micrografias: (a) PAni Base, (b) PAni-DBSA e (c) PAni-Argila Caulinítica.

A PAni base apresenta morfologia em forma de partículas aglomeradas, microestrutura semelhante foi observada na PAni-Argila. Porém, com um aumento maior observam-se partículas em forma de placas. Verifica-se que esta microestrutura foi alterada da PAni-DBSA, que apresenta partículas maiores e contínuas.

Conclusão

Os resultados de difratometria de raios X sugerem linearização da cadeia da PAni, quando esta é sintetizada na presença do

argilomineral caulinita. Com a adição de bentonita ocorreu além da linearização da cadeia a intercalação nas lamelas de montmorillonita, apesar desta não ter sido submetido à organofilização. A adição de argila facilitou a síntese da PAni, além de resultar em maior reprodutibilidade do processo. Este fato é relevante quando tratamos da síntese de polímeros condutores, pois um dos fatores limitantes para ampla utilização desta classe de materiais é exatamente a reprodutibilidade das propriedades obtidas.

Agradecimentos: FAPESP, CCB do Brasil, Prominérios Comercial LTDA.

Bibliografia

- [1] SANTOS, S. P. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª edição, v. 1 e 2, 1989.
- [2] B. H. Kim, J. H. Jung, J. W. Kim, H. J. Choi and J. Joo. Effect of dopant and clay on nanocomposites of polyaniline (PAni) intercalated into Na⁺-montmorillonite (Na⁺-MMT); Synthetic Metals, 121 (1-3), 1311-1312, 2001.
- [3] Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi and F. Wang. Synthesis and characterization of PAn/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline. Polymer, 41 (6), 2029-2032, 2000.
- [4] B. H. Kim, J. H. Jung, J. W. Kim, H. J. Choi and J. Joo. Physical characterization of polyaniline - Na⁺ - montmorillonite nanocompósito intercalated by emulsion polymerization. Synthetic Metals, 117 (1-3), 115-118, 2001.
- [5] B. H. Kim, J. H. Jung, S. H. Hong, J. W. Kim, H. J. Choi and J. Joo. Physical characterization of emulsion intercalated polyaniline-clay nanocomposite. Current Applied Physics, 1 (1), 112-115, 2001.
- [6] Giroto, E. M. & Santos, I. A. Química Nova, 25, 639, 2002.
- [7] Biscaro, R.S. Estudo dos mecanismos de absorção de microondas (100MHz-20GHz) de revestimentos a base de polímeros condutores. Tese de Doutorado, PPG-EAM, ITA, 2006.
- [8] M. A. Soto-Oviedo, R. Faez, A. L. Paula, M. C. Rezende, M-A. De Paoli, Electromagnetic interference shielding effectiveness of polyaniline-organoclay nanocomposite and EPDM rubber based composites at microwave frequencies, Synthetic Metals, no prelo, 2006.