

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Ana Clara Soares Costa

**Estudo do Sistema Ternário Baseado em Polianilina, Grafeno e Matriz  
Acrílica Aplicado em Sistemas Termoelétricos**

Belo Horizonte  
2022

Ana Clara Soares Costa

**Estudo do Sistema Ternário Baseado em Polianilina, Grafeno e Matriz  
Acrílica Aplicado em Sistemas Termoelétricos**

**Versão final**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientadora: Prof.º Rodrigo Lambert Oréfica

Coorientadora: Prof.ª Clascídia Aparecida Furtado

Belo Horizonte

2022

C837e

Costa, Ana Clara Soares.

Estudo do sistema ternário baseado em polianilina, grafeno e matriz acrílica aplicado em sistemas termoeletrônicos [recurso eletrônico] / Ana Clara Soares Costa. – 2022.

1 recurso online (121 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Coorientadora: Clascídia Aparecida Furtado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 105-121.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Grafeno – Teses. 3. Polímeros conjugados – Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Furtado, Clascídia Aparecida. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "**Estudo do Sistema Ternário Baseado em Polianilina, Grafeno e Matriz Acrilica Aplicado em Sistemas Termoeletricos**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pela candidata **Ana Clara Soares Costa**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

*Rodrigo Lambert Oréfice*

Dr. Rodrigo Lambert Oréfice  
Orientador (UFMG)

*Clascidia Aparecida Furtado*

Dra. Clascidia Aparecida Furtado  
Coorientadora (CDTN/MG)

*Guilherme Mariz de Oliveira Barra*

Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
(UFSC)

*Patricia*

Dra. Patricia Santiago de Oliveira Patrício  
(CEFET/MG)

*Eduardo Luiz M. New*

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 27 de outubro de 2022

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas que me antecederam na jornada da pós-graduação me relataram que a trajetória do mestrado fosse talvez a mais árdua, pelo curto tempo, a autocobrança, a exigência, a carga de trabalho, dificuldade de conciliar trabalho, estudo e vida pessoal, entre outros inúmeros motivos. Fato é que o percurso é permeado de desafios, tristezas, incertezas, solidão e dúvidas, comum a qualquer pesquisador. Mas há também os antagonistas pelo caminho, as presenças e contribuições de diversas pessoas, o apoio, a energia e força compartilhada com quem deseja o melhor rumo para a sua caminhada. Dedico a vocês essa etapa de projeto de vida.

Portanto, agradeço aos meus amigos e familiares por todo o apoio, compreensão, por me estimularem e acreditarem em mim, ultrapassando por grandes obstáculos em conjunto.

Aos meus orientadores, Rodrigo Oréfice e Clascídia Furtado, pela oportunidade, pela compreensão, por me corrigirem sem nunca me desmotivar.

À equipe do MGrafeno por todo carinho e acolhimento. Aos servidores, técnicos, bolsistas e demais funcionários do CDTN e UFMG que dedicaram seu tempo para contribuir de alguma forma com a realização deste trabalho.

Ao projeto Mggrafeno, ao CDTN, à UFMG e à CODEMGE pela oportunidade de crescimento, disponibilidade de espaço, equipamentos, materiais e recursos. À empresa Lumen Química LTDA pela disponibilidade de materiais.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ e FAPEMIG.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Os materiais termoelétricos têm chamado atenção devido à sua capacidade de converter energia térmica em eletricidade, possibilitando o uso de energia residual e oferecendo uma opção verde para geração de energia. Os materiais termoelétricos orgânicos (OTE) como a polianilina são cargas promissoras devido ao seu baixo custo, baixa condutividade térmica, flexibilidade, além de fabricação escalável e não tóxica. Entretanto, a eficiência dos materiais OTE ainda é inferior aos compostos inorgânicos. Nos últimos anos, compósitos de polímeros condutores e nanomateriais de carbono, como grafeno têm sido desenvolvidos, fornecendo uma maneira promissora de aumentar o fator de potência (PF). O grafeno é um nanomaterial com excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. Acredita-se que a polianilina pode ser integrada ao grafeno através de interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , contribuindo para alcançar eficiência em propriedades TE. Neste trabalho de pesquisa, objetiva-se desenvolver um sistema termoelétrico baseado em uma matriz acrílica, com a coadição de grafeno e polianilina, partindo da hipótese de que o efeito sinérgico permita percolação à baixa concentração de cargas. Os nanocompósitos de polianilina/grafeno foram obtidos através da polimerização *in situ* da anilina na presença de diferentes concentrações de grafeno. Os sistemas témários foram obtidos através da adição de matriz acrílica, polianilina e grafeno em mistura mecânica. A caracterização estrutural e morfológica foi realizada, permitindo avaliar a influência da inserção do grafeno na morfologia e cristalinidade da PANI, além de inferir sobre a presença de interação  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias, através da redução do *gap* e aumento da condutividade elétrica com a presença do grafeno. O coeficiente Seebeck medido atinge um valor máximo de  $-17,02\mu\text{VK}^{-1}$  e o fator de potência mais alto obtido foi  $4,94\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  para a amostra de ACR/PANI, indicando a melhoria das propriedades elétricas e um material com fator de potência promissor (PF) e propriedades termoelétricas a sistemas OTE relatados na literatura contendo PANI.

**Palavras-chaves:** Grafeno, polímeros conjugados, coeficiente Seebeck, materiais termoelétricos.

## ABSTRACT

Thermoelectric materials have drawn attention due to their ability to convert thermal energy into electricity, enabling the use of waste energy and offering a green option for power generation. Organic thermoelectric materials (OTE) such as polyaniline are promising fillers due to their low cost, low thermal conductivity, flexibility, as well as scalable and non-toxic manufacturing. However, the efficiency of OTE materials is still lower than inorganic composites. In recent years, composites of conducting polymers and carbon nanomaterials such as graphene have been developed, providing a promising way to increase the power factor (PF). Graphene is a nanomaterial with excellent electrical, mechanical and thermal properties. It is believed that polyaniline can be integrated into graphene through  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions, helping to achieve efficiency in TE properties. In this research work, it is aimed to develop a thermoelectric system based on an acrylic matrix with the coaddition of graphene and polyaniline, based on the hypothesis that the synergistic effect allows percolation at low charge concentration. Polyaniline/graphene nanocomposites were obtained by in situ polymerization of aniline in the presence of different concentrations of graphene. The ternary systems were obtained by adding acrylic matrix, polyaniline and graphene in mechanical mixing. Structural and morphological characterization was performed, allowing to evaluate the influence of graphene insertion on PANI morphology and crystallinity, as well as to infer about the presence of  $\pi$ - $\pi$  interaction between the chains, through the reduction of the gap and increase of the electrical conductivity with the presence of graphene. The measured Seebeck coefficient reaches a maximum value of  $-17.02\mu\text{VK}^{-1}$  and the highest power factor obtained was  $4.94\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  for the ACR/PANI sample, indicating improved electrical properties and a material with promising power factor (PF) and thermoelectric properties to OTE systems reported in the literature containing PANI.

**Keywords:** graphene, conjugated polymers, Seebeck coefficient, thermoelectric materials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes métodos de produção de grafeno, conforme qualidade e preço	22
Figura 2. Os três estados de oxidação da PANI: (a) base leucoesmeraldina (LEB); (b) base de pernigranilina (PNB); e (c) base esmeraldina (ESB).....	24
Figura 3. Estrutura (a) da base esmeraldina não condutora (não dopada), (b) após 50% de protonação (c) e formação de bipolaron (d) e polaron.....	25
Figura 4. Esquema do mecanismo de condução elétrica em função do conteúdo de preenchimento .....	33
Figura 5. Esquemas do transporte de fônons em um (a) polímero puro, (b) polímero de cadeia orientada e (c) polímero contendo um preenchimento termicamente condutor	35
Figura 6. Ilustração do princípio de funcionamento do Efeito Seebeck, mostrando a difusão de portadores de carga (pontos pretos) em um condutor sob um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) gerando um potencial elétrico ( $\Delta V$ ). .....	43
Figura 7. Montagem da etapa de polimerização oxidativa da PANI.....	47
Figura 8. (a) Suspensão do nanocompósito PANI-GR em HCl 1mol.L <sup>-1</sup> , após polimerização e (b) Nanocompósito de PANI-GR obtido após filtração .....	48
Figura 9. Equipamentos (a) <i>SpeedMixer</i> e (b) Moinho de rolos, utilizados para dispersão dos nanocompósitos ternários.....	49
Figura 10. (a) Preparação e (b) obtenção dos corpos de prova dos nanocompósitos ternários.....	49
Figura 11. Desenhos das peças e materiais utilizados para construção do dispositivo, projetados no Software SolidWorks, versão 2014.....	51
Figura 12. (a) Montagem parcial e (b) montagem final do dispositivo .....	53
Figura 13. Elementos constituintes do dispositivo .....	53
Figura 14. Finalização da montagem para medição do coeficiente de Seebeck.....	54
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um aglomerado de flocos característicos (a) do GA, (b) do GB e (c) do GN.....	59
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANI pura, mostrando uma pequena porção de nanofibras (setas) na amostra .....	60
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a) amostra PANI/0,5GA, (b) amostra PANI/1GA, (c) amostra PANI/5GA e (d) amostra PANI/10GA .....	61
Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra PANI/0,5GB, (b) amostra PANI/1GB, (c) amostra PANI/5GB e (d) amostra PANI/10GB.....	61

Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra PANI/5GN ....	62
Figura 20. Padrões de difração de raios X das amostras de GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA .....	62
Figura 21. Padrões de difração de raios X das amostras de GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB .....	63
Figura 22. Padrões de difração de raios X das amostras de GN, PANI, PANI/5GN .....	63
Figura 23. Curvas (a) TG e (b) DTG para as amostras de GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA .....	65
Figura 24. Curvas (a) TG e (b) DTG para as amostras de GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB .....	66
Figura 25. Curvas (a) TG e (b) DTG para as amostras de GN, PANI, PANI/5GN.....	68
Figura 26. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.....	69
Figura 27. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.....	70
Figura 28. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras GN, PANI e PANI/5GN .....	70
Figura 29. Representação esquemática para a interação $\pi-\pi$ proposta entre as cadeias de grafeno e PANI. ....	72
Figura 30. Espectros de absorção na região do IV entre 2000-650 $\text{cm}^{-1}$ das amostras das amostras PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.....	74
Figura 31. Espectros de absorção na região do IV entre 2000-650 $\text{cm}^{-1}$ das amostras das amostras PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.....	75
Figura 32. Espectros de absorção na região do IV entre 2000-650 $\text{cm}^{-1}$ das amostras das amostras de GN e PANI/5GN .....	75
Figura 33. (a) Espectro Raman característico da amostra de grafeno de poucas camadas (GA), PANI e dos nanocompósitos de PANI/GA .....	77
Figura 34. (a) Espectro Raman característico da amostra de nanoplacas de grafeno (GB), PANI, e dos nanocompósitos de PANI/GB.....	78
Figura 35. (a) Espectro Raman característico da amostra de nanoplacas de grafeno (GB), PANI, e do nanocompósito PANI/5GN .....	79
Figura 36. Bandas após ajuste e deconvolução para Raman; Linha pretas correspondem as bandas normais e linhas coloridas são as bandas após a deconvolução.....	80

Figura 37. Espectros UV-Vis obtidos para as amostras GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA .....	81
Figura 38. Espectros UV-Vis obtidos para as amostras GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB .....	82
Figura 39. Espectros UV-Vis obtidos para as amostras GN, PANI e PANI/5GN.....	83
Figura 40. Relação entre $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e energia para as amostras PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA .....	84
Figura 41. Relação entre $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e energia para as amostras PANI, PANI/0,5GAB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB .....	85
Figura 42. Relação entre $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e energia para as amostras PANI e PANI/5GN.....	86
Figura 43. Voltamograma cíclico obtido para o filme de PANI. ....	86
Figura 44. Resultados de condutividade elétrica dos <i>buckpapers</i> preparados .....	87
Figura 45. Resultados de difusividade térmica das pastilhas preparadas.....	88
Figura 46. Curvas (a) TG e (b) DTG para as amostras de ACR, ACR/PANI, ACR/PANI/GR. ....	91
Figura 47. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras de ACR, PANI e ACR/PANI. ....	93
Figura 48. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras de ACR, ACR/PANI, ACR/PANI/5GA, ACR/PANI/5GB e ACR/PANI/5GN .....	94
Figura 49. Condutividade elétrica dos corpos de prova preparados, determinada pelo método de 4 pontas .....	96
Figura 50. Difusividade térmica dos corpos de prova preparados, determinada pelo método do Quadrupolo térmico .....	97
Figura 51. Curva de calibração da sonda quente sob diferentes tensões de entrada DC (2-8V). ....	99
Figura 52. A tensão termoelétrica gerada por uma amostra padrão de níquel sob diferenças de temperatura, medida em torno da temperatura ambiente.....	100
Figura 53. Coeficiente de Seebeck (S) para compósitos ACR/PANI e ACR/PANI/GR. ....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns monômeros acrílicos e seus efeitos na propriedade dos acrílicos.....	19
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos métodos de preparação de nanocompósitos de Poliamida/Grafeno (Fu et al., 2015). .....	28
Tabela 3. Composição em massa das amostras preparadas, constituídas dos sistemas ternários e binários de acrílico, polianilina e grafeno .....	50
Tabela 4. Posições angulares e respectivos espaçamentos interplanares relativos à análise dos picos de difração característicos das amostras de PANI, GR e PANI/GR .....	64
Tabela 5. Perda de massa (em %) dos diferentes constituintes das amostras de PANI, GA,GB, PANI/GA, PANI/GB, e suas temperaturas máximas correspondentes .....	67
Tabela 6. Perda de massa (em %) dos diferentes constituintes das amostras de PANI, GN, PANI/GN, e suas temperaturas máximas correspondentes .....	69
Tabela 7. Atribuição das principais frequências de vibração na região do infravermelho das amostras PANI, GN e PANI/GR.....	73
Tabela 8. Parâmetros relativos à análise do espectro Raman das amostras de GR.....	77
Tabela 9. Valores de R ( $I_Q/I_B$ ) para PANI e nanocompósitos PANI/GR.....	80
Tabela 10. Valores de absorvância ajustados aos comprimentos de onda de 350nm, 430nm e 850nm das amostras PANI e PANI/GR.....	83
Tabela 11. A condutividade elétrica dos buckpapers de PANI, GR e nanocompósitos de PANI/GR, antes e após a prensagem mecânica.....	89
Tabela 12. A difusividade térmica das amostras de GR, PANI e PANI/GR.....	90
Tabela 13. Perda de massa (em %) dos diferentes constituintes das amostras de ACR, ACR/PANI, ACR/PANI/GR e suas temperaturas máximas correspondentes .....	92
Tabela 14. Atribuição das principais frequências de vibração na região do infravermelho das amostras ACR, PANI, ACR/PANI e ACR/PANI/GR. ....	95
Tabela 15. A condutividade elétrica dos corpos de prova de ACR/PANI e ACR/PANI/GR. ....	96
Tabela 16. A condutividade elétrica dos corpos de prova de ACR/PANI e ACR/PANI/GR. ....	98
Tabela 17. As propriedades termoelétricas dos compósitos ACR/PANI e compósitos ACR/PANI/GR. ....	102

## LISTA DE NOTAÇÕES

Ac	Corrente Alternada (do inglês <i>Alternating Current</i> )
ACR	Acrílico
APS	Persulfato de amônio
ATR	Refletância Total Atenuada (do inglês <i>attenuated total reflectance</i> )
B	Benzenóide
CDTN	Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
CNT	Nanotubos de carbono (do inglês <i>Carbon Nanotubes</i> )
CV	Voltametria cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i> )
CVD	Deposição química de vapor (do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
Dc	Corrente Contínua (do inglês <i>Direct Current</i> )
DMM	Multímetro Digital (do inglês <i>Digital Multimeter</i> )
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
DRX	Difração de Raio X
ES	Esmeraldina
ESB	Base Esmeraldina (do inglês <i>Emeraldine Base</i> )
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
GO	Óxido de Grafeno
GR	Grafeno
GA	Grafeno de poucas camadas
GB	Nanoplacas de grafeno
GN	Nanoplacas de grafeno funcionalizadas com nitrogênio
h-BN	Nitreto de boro hexagonal
HBSiPA	Polianilina quimicamente modificada
HCl	Ácido Clorídrico

HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
IR	Radiação Infravermelha (do inglês <i>Infrared</i> )
ITO	Óxido de Índio e Estanho
LASS	Sal de sódio do ácido linoleico
LCPNano	Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais
LEB	Base Leucoesmeraldina (do inglês <i>Leucoemeraldine Base</i> )
LPE	Esfoliação em Fase Líquida (do inglês <i>Liquid Phase Exfoliation</i> )
LUMO	Orbital molecular não ocupado mais baixo (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
LMPT	Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$M_M$	Massa molecular
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (do inglês <i>Multiwalled Carbon Nanotubes</i> )
OTE	Termoelétrico Orgânico
PAA	Poli(ácido acrílico)
PAM	Poliacrilamida
PANI	Polianilina
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PF	Fator de Potência (do inglês <i>Power Factor</i> )
pH	Potencial Hidrogeniônico
PMMA	Polimetilmetacrilato
PNB	Base Pernigranilina (do inglês <i>Pernigraniline Base</i> )
POM	Microscopia Óptica Polar
PPy	Polipirrol
Pth	Politiofeno
Q	Quinóide
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido

SE	Elétrons Secundários (do <i>inglês Secondary Electrons</i> )
SMU	Unidade de Fonte/Medida (do inglês <i>Source Measure Unit</i> )
TE	Termoelétrico
TG	Termogravimetria
TrGO	Óxido de grafeno termicamente reduzido
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	Radiação Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta Visível
ZT	Figura de Mérito

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1.1 Objetivos Específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Características Gerais do Acrílico, Grafeno e Polianilina .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.1 Acrílico.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.2 Grafeno.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.3 Polianilina .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Métodos de Preparação dos Sistemas Binários.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos de Acrílico/Grafeno.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.2 Métodos de Preparação de Nanocompósitos de Polianilina/Grafeno</b>	<b>28</b>
<b>3.2.3 Métodos de Preparação de Compósitos de Acrílico/Polianilina .....</b>	<b>30</b>
<b>3.3 Condutividade Elétrica de Nanocompósitos de Polímero/Grafeno.....</b>	<b>32</b>
<b>3.4 Condutividade Térmica de Nanocompósitos de Polímero/Grafeno.....</b>	<b>34</b>
<b>3.5 Propriedades dos Sistemas Binários.....</b>	<b>37</b>
<b>3.5.1 Propriedades dos Nanocompósitos de Acrílico/Grafeno .....</b>	<b>37</b>
<b>3.5.2 Propriedades dos Nanocompósitos de Polianilina/Grafeno.....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.3 Propriedades dos Compósitos de Acrílico/Polianilina .....</b>	<b>40</b>
<b>3.6 Propriedades dos Sistemas Ternários.....</b>	<b>41</b>
<b>3.7 Efeito Seebeck e Fator de Potência .....</b>	<b>42</b>
<b>3.8 Propriedades dos Sistemas Termoelétricos.....</b>	<b>44</b>
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>46</b>
<b>4.1 Materiais e Reagentes.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2 Síntese da Polianilina .....</b>	<b>46</b>

<b>4.3</b>	<b>Preparação de Nanocompósitos de Polianilina-Grafeno</b> .....	47
<b>4.4</b>	<b>Preparação de Nanocompósitos de Polianilina-Grafeno/Acrílico</b> .....	48
<b>4.5</b>	<b>Construção do dispositivo para medidas do Coeficiente de Seebeck</b> .....	50
<b>4.6</b>	<b>Caracterizações</b> .....	54
<b>4.6.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	54
<b>4.6.2</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	55
<b>4.6.3</b>	<b>Termogravimetria (TG/DTG)</b> .....	55
<b>4.6.4</b>	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	55
<b>4.6.5</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	56
<b>4.6.6</b>	<b>Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)</b> .....	56
<b>4.6.7</b>	<b>Voltametria Cíclica</b> .....	57
<b>4.6.8</b>	<b>Condutividade Elétrica - 4 pontas</b> .....	57
<b>4.6.9</b>	<b>Condutividade Térmica - Quadrupolo Térmico</b> .....	58
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
<b>5.1</b>	<b>Nanocompósitos binários</b> .....	59
<b>5.1.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	59
<b>5.1.2</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	62
<b>5.1.3</b>	<b>Termogravimetria (TG)</b> .....	65
<b>5.1.4</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	69
<b>5.1.5</b>	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	75
<b>5.1.6</b>	<b>Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)</b> .....	81
<b>5.1.7</b>	<b>Voltametria Cíclica</b> .....	86
<b>5.1.8</b>	<b>Condutividade Elétrica – 4 pontas</b> .....	87
<b>5.1.9</b>	<b>Condutividade térmica – Quadrupolo Térmico</b> .....	89

<b>5.2</b>	<b>Nanocompósitos ternários.....</b>	<b>91</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Termogravimetria (TG).....</b>	<b>91</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>92</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Condutividade Elétrica – 4 pontas .....</b>	<b>95</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Condutividade Térmica – Quadrupolo Térmico.....</b>	<b>97</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Coefficiente de Seebeck e Fator de Potência .....</b>	<b>98</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>105</b>

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Neste projeto, propomos avaliar as propriedades estruturais, a condutividade elétrica e térmica, e a conversão de energia térmica em elétrica do sistema termário baseado em matriz acrílica, polianilina e grafeno, estudando os possíveis efeitos sinérgicos da adição de diferentes cargas sobre as propriedades da matriz acrílica.

A recuperação de calor residual e a utilização térmica solar podem fornecer meios eficazes de conversão de energia térmica em elétrica, através da utilização de materiais termoelétricos (TE), sendo uma opção verde para geração de energia. Os materiais TE convencionais são baseados principalmente em compostos inorgânicos, que apresentam problemas de toxicidade, alto custo de produção e processamento complicado (Gao et al. 2016).

Os polímeros condutores, como a polianilina, têm sido considerados cargas promissoras para geradores termoelétricos orgânicos (OTE), devido ao seu baixo custo, flexibilidade, fabricação escalável e não tóxica, além de possuírem diversas aplicações em dispositivos geradores elétricos portáteis e vestíveis. Entretanto, a eficiência dos materiais OTE é restrita pelo baixo fator de potência (PF), implicando em propriedades termoelétricas inferiores aos compostos inorgânicos (Du et al. 2012).

Propriedades superiores em OTE podem ser alcançadas por dois mecanismos: dopagem dos polímeros ou mistura com diferentes tipos de materiais de preenchimento, como o grafeno. Acredita-se que a polianilina e o grafeno podem interagir através de interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , podendo levar a um melhor desempenho dos compósitos devido aos efeitos sinérgicos entre os constituintes, aumentando a competitividade para aplicações termoelétricas (Abad et al. 2013).

O grafeno possui extraordinárias propriedades elétricas e térmicas, além da possibilidade de sua produção em larga escala a partir de grafite, por meio de métodos econômicos como a esfoliação em fase líquida (LPE) (Bouhfid et al., 2014; Novoselov et al., 2012; Zhao et al., 2015). O grafeno consiste em uma monocamada de átomos de carbono, organizado em uma estrutura 2D hexagonal e hibridização  $sp^2$ , que resulta em um elétron livre no orbital p de cada átomo de carbono, obtendo-se um material com uma ampla gama de aplicações (Novoselov et al., 2012; Suksanit et al., 2020).

No entanto, são encontrados alguns desafios na tentativa de se obter o máximo de benefícios desse nanomaterial, pois as propriedades do grafeno estão associadas às suas folhas isoladas. As interações de van der Waals entre as folhas de grafeno resultam em uma tendência a aglomerar e empilhar. Assim, para aplicações industriais, é necessária a disponibilidade de grafeno de alta qualidade com dispersão e distribuição uniforme nas matrizes poliméricas (Bouhfid et al., 2014; Karim et al., 2017).

Uma das alternativas para contornar essa limitação é o desenvolvimento de compósitos de polianilina e grafeno, pois a incorporação do polímero condutor pode contribuir para as limitações da incorporação de grafeno e para obtenção de uma dispersão uniforme, através de interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas do grafeno e a estrutura de anéis conjugados da PANI. A polimerização *in situ* por métodos oxidativos químicos de nanocompósitos PANI/grafeno torna viável o controle da nucleação e crescimento (Huang et al., 2018; Ji et al., 2016). Uma alta área de superfície interfacial e a dispersão uniforme pode ser obtida para otimizar as vias de difusão de íons, permitindo a percolação à baixa concentração de cargas, além de conferir múltiplas funcionalidades ao material final (Chauhan et al., 2016; Moussa et al., 2016; Zhenget al., 2012).

A expansão da busca por materiais com múltiplas funcionalidades e elevado desempenho está aumentando a demanda por investigações de sistemas ternários. Diante deste cenário, é proposto o desenvolvimento de um composto ternário compreendendo polianilina (PANI), grafeno (GR) e uma matriz acrílica (ACR), através da polimerização oxidativa da PANI em presença de diferentes concentrações e tipos de GR, e posterior incorporação na matriz acrílica. As matrizes acrílicas são versáteis, permitindo aplicações em diversas áreas, como revestimentos industriais e marítimos, filmes plásticos, tintas, tecidos impermeáveis, entre outros. Assim, sua presença poderia possibilitar novas aplicações termoelétricas, como na forma de revestimentos. Portanto as excelentes propriedades do grafeno, a condutividade da PANI e a matriz acrílica biocompatível estarão reunidas nesse composto ternário. Espera-se obter um compósito com eficiência máxima de conversão de energia termoelétrica, associando cargas de diferentes naturezas e com diferentes concentrações.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver um compósito com matriz acrílica, com eficiência máxima de conversão de energia termoelétrica, associando cargas de diferentes naturezas e com diferentes concentrações.

#### 2.1.1 Objetivos Específicos

- 1 - Produzir nanocompósitos de PANI-GR através da polimerização *in situ* da anilina pelo método de mistura rápida na presença de diferentes concentrações de grafeno;
- 2 - Incorporar o sistema binário à matriz acrílica e caracterizar os nanocompósitos produzidos através da adição simultânea ou sucessiva de PANI, GR e ACR;
- 3 - Avaliar os possíveis efeitos sinérgicos, aditivos ou antagônicos da adição de polianilina e grafeno na estrutura e propriedades por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e análise termogravimétrica (TG), de forma a desenvolver uma metodologia eficiente para incorporação das cargas na matriz acrílica, obtendo-se o máximo de benefícios na condutividade dos compósitos;
- 4 - Avaliar a formação de rede condutora no limiar de percolação, analisando-se as propriedades elétricas em função da concentração de cargas por meio do método 4 pontas e analisando-se a variação da condutividade térmica em função da concentração de cargas por meio da técnica do quadrupolo térmico;
- 5 – Construção de um dispositivo simples e de baixo custo para realizar as medidas do Coeficiente de Seebeck e avaliação das propriedades termoelétricas dos compósitos produzidos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Características Gerais do Acrílico, Grafeno e Polianilina

##### 3.1.1 Acrílico

Os acrílicos são polímeros obtidos a partir do ácido acrílico  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$ , ácido metacrílico  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$  e derivados. Na Alemanha, em 1927, foi iniciada a produção industrial destes polímeros pela empresa Rhöm & Haas (Canevarolo Jr., 2002).

Existe uma grande variedade de monômeros acrílicos disponíveis, capazes de copolimerizar facilmente entre si, resultando em uma diversidade de composições de cadeias poliméricas (Fazenda, 2005). Alguns dos monômeros acrílicos mais usuais e seus efeitos na propriedade das resinas são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1. Alguns monômeros acrílicos e seus efeitos na propriedade dos acrílicos.

<b>Propriedade</b>	<b>Monômero</b>
Dureza	Metacrilato de metila Acrilamida e metacrilamida Ácidos acrílico e metacrílico
Flexibilidade	Acrilato de etila Acrilato de butila Acrilato de 2-etil-hexila
Resistência a solvente	Acrilonitrila Acrilamida e metacrilamida
Resistência à água	Estireno Metacrilato de metila
Durabilidade nas intempéries	Acrilatos e metacrilatos

Dentre os diferentes copolímeros acrílicos, a maior e mais variada forma de apresentação envolve as emulsões acrílicas, divididas entre emulsões acrílicas puras, emulsões estireno-acrílicas e emulsões vinílicas, constituindo sistemas de grande aplicação industrial e tecnológica (Fazenda, 2005).

A substituição dos solventes orgânicos por água nas emulsões traduz em vantagens econômicas, segurança e capacidade poluidora reduzida. Os monômeros utilizados na

obtenção da emulsão polimérica são os mesmos empregados na polimerização em solventes orgânicos: ácido acrílico e seus ésteres (acrilatos), ácido metacrílico e seus ésteres (metacrilatos), estireno, acetato de vinila, cloreto de vinila, vinil-tolueno, anidrido maléico e seus ésteres, entre outros. As emulsões acrílicas puras são baseadas na copolimerização do metacrilato de metila com outros monômeros acrílicos, como o acrilato de etila e o acrilato de butila (Fazenda, 2005).

O controle do tamanho das partículas, distribuição do tamanho das partículas, morfologia, temperatura de serviço, propriedades reológicas, características de formação de película e tenacidade permitem atender diversos requisitos de aplicação para esses produtos. Dentre as aplicações têm-se revestimentos industriais e marítimos, filmes plásticos, tintas, vernizes, adesivos, têxteis impermeáveis, aplicações biomédicas, biotecnológicas e odontológicas (Bortnicketal., 2001).

Atualmente, os acrílicos são utilizados em diversas áreas devido a sua versatilidade e excelentes propriedades, como a biocompatibilidade. Entretanto, a baixa resistência mecânica, interações biológicas, propriedades elétricas e/ou térmicas, sorção e difusão de água, atividade antibacteriana e porosidade podem ser aprimoradas, ampliando seu potencial uso em aplicações avançadas. Desta forma, muitos trabalhos investigam a fabricação de sistemas poliméricos multicomponentes combinando o acrílico com outros materiais como fibras, nanofibras, sílica, grafeno e seus derivados e/ou outros nanomateriais para formar materiais compósitos ou nanocompósitos com propriedades superiores (Serrano-Aroca, Á., 2017).

### **3.1.2 Grafeno**

Os nanomateriais oferecem a possibilidade de contornar as limitações de desempenho associadas aos polímeros convencionais. Algumas propriedades dos nanomateriais e desses quando incorporados em outros materiais se destacam, como a alta razão de aspecto, o baixo limiar de percolação ( $\sim 0,1-2\text{vol.}\%$ ), a interação entre partículas em baixas frações de volume ( $\Phi_c < 0,001$ ), a ampla densidade de partículas por volume ( $10^6-10^8\text{partículas}/\mu\text{m}^3$ ) e a longa área interfacial por volume ( $10^3-10^4\text{m}^2/\text{mL}$ ), além de curtas distâncias entre as partículas ( $10-50\text{nm}$  a  $\Phi \sim 1-8\text{vol.}\%$ ) (Chrissafis, 2011; Faridirad et al., 2016; Francisco et al., 2019).

Um aditivo promissor no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos é o grafeno, devido às suas notáveis propriedades elétricas, térmicas, mecânicas, ópticas e magnéticas. O grafeno é uma folha 2D organizada em uma rede hexagonal, composta por átomos de carbono com fortes ligações covalentes em ângulos de  $120^\circ$ , formadas pela hibridização  $sp^2$  dos orbitais atômicos  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  em cada carbono. O orbital  $p_z$  de cada carbono se sobrepõe aos três carbonos vizinhos formando uma banda de valência, de orbitais  $\pi$  preenchidos, e uma banda de condução, de orbitais  $\pi^*$  vazios (Allen et al., 2010).

Em uma rede com densidade de defeitos praticamente nula, a conjugação  $\pi$  de longo alcance produz uma ampla gama de propriedades, compreendendo a excelente condutividade elétrica de até  $6 \times 10^5 \text{Sm}^{-1}$ , elevada condutividade térmica de aproximadamente  $5.000 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mobilidade de elétrons de quase  $250.000 \text{cm}^2\text{Vs}^{-1}$  em temperatura ambiente. Além disso, possui alta área superficial específica de até  $2630 \text{m}^2\text{g}^{-1}$  e excelentes características mecânicas, como alto módulo de Young de 1TPa, resistência à tração de aproximadamente 130GPa, resistência ao escoamento de 42N/m e uma deformação de aproximadamente 25% (Allen et al., 2010; Dunlop et al., 2020; Marsden et al., 2018; Olabi et al., 2021).

Para avaliar as propriedades de condução elétrica e térmica desse nanomaterial, tomou-se fundamental a identificação confiável do número de camadas presentes em uma amostra, pois as diferenças estruturais causadas pelo empilhamento de camadas podem afetar consideravelmente o seu desempenho. O estudo Raman optotérmico (Ghosh et al., 2010) descobriu que a condutividade térmica do grafeno de poucas camadas diminui com o aumento do número de planos atômicos ( $n$ ). A condução de calor no grafeno é atribuída a fônons e elétrons, com a contribuição principal sendo realizada pelos fônons, que são os modos quantizados das vibrações da rede cristalina (Balandin, 2011; Fu et al., 2020; Zhanget al., 2018).

Quando a sua rede cristalina entra em contato com uma fonte de calor, ele é conduzido para os átomos adjacentes na forma de vibrações (Li et al., 2017). A sua estrutura lamelar bidimensional pode fornecer uma eficiente transferência de vibrações entre os átomos no plano  $xy$ , interagindo por ligações  $sp^2$  covalentes fortemente conectadas. Entretanto, a condutividade é normalmente muito baixa na direção  $z$ , governada por fracas interações de van der Waals entre camadas. Desta forma, a condução de calor anisotrópica ocorre no grafeno multicamadas (Balandin, 2011; Fu et al., 2020; Zhanget al., 2018).

A condução elétrica no grafeno monocamada apresenta comportamento de um material semiconductor ou semimetal de *gap* nulo, pois a banda de condução desocupada (banda  $\pi^*$ ) toca a banda de valência ocupada (banda  $\pi$ ) em um único ponto Dirac. O empilhamento de várias camadas torna o seu comportamento semelhante a um material metálico, devido à sobreposição das bandas de condução e valência. Assim, os elétrons no grafeno são um tipo incomum de semiconductor que se comporta como férmions de Dirac, ou seja, partículas relativísticas sem massa nos chamados pontos de Dirac (Allen et al., 2010; Castro Neto et al., 2009; Hossain et al., 2020; Marsden et al., 2018).

Um outro fator que afeta a condução do grafeno é a qualidade geral da estrutura cristalina. Defeitos na estrutura se tornam locais de espalhamento de elétrons, limitando o livre caminho médio e o transporte de cargas. A qualidade da estrutura cristalina é controlada através do método de produção do grafeno (Allen et al., 2010; Castro Neto et al., 2009; Chrissafis et al., 2011). O grafeno pode ser produzido através de duas abordagens: *top-down* e *bottom-up*, em que as folhas são obtidas a partir da esfoliação do grafite ou a partir da construção com átomos ou compostos de carbono, respectivamente (Gurunathan, 2016). As metodologias de preparação mais conhecidas são a esfoliação mecânica, crescimento em carboneto de silício cristalino, montagem molecular, deposição química em fase vapor (CVD) e esfoliação em fase líquida (LPE) (Figura 1) (Novoselov et al., 2012).

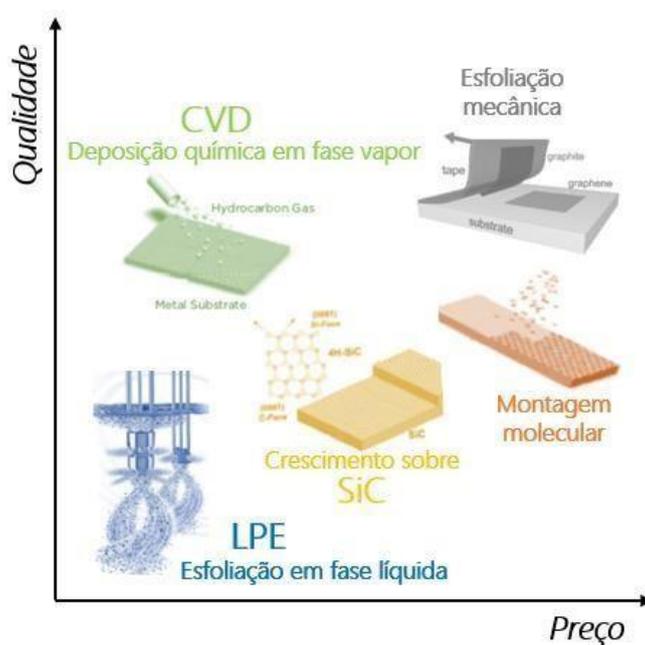


Figura 1. Diferentes métodos de produção de grafeno, conforme qualidade e preço.

O aumento do interesse na implementação do grafeno no mercado levou a investigações sobre métodos de produção escalonáveis, com obtenção confiável de amostras de alta qualidade (Allen et al., 2010). A esfoliação em fase líquida (LPE) de grafite natural é uma metodologia promissora para se obter grafeno em alta escala e baixo custo. Ela se baseia na exposição do grafite a forças de cisalhamento em um líquido de dispersão baseado em solventes orgânicos ou solução aquosa de surfactantes que auxiliem na redução das forças de van der Waals. O cisalhamento resulta na separação de flocos em camada, e uma dispersão rica em grafeno pode ser obtida por operações de separação, como a centrifugação, que separa os flocos não esfoliados (Fernandes, et al., 2012; Hossain et al., 2020; Novoselov et al., 2012).

O processo de incorporação na matriz polimérica pode ser tão importante quanto a produção do próprio grafeno. A extensão do desempenho e das propriedades do nanocompósito está diretamente relacionada com a distribuição uniforme do grafeno na matriz polimérica e com a elevada interação interfacial entre eles. No entanto, a dispersão uniforme geralmente está associada a baixos níveis de carga, pois o aumento da concentração aproxima as interações intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas, e a força atrativa de van der Waals facilmente resulta na tendência em agregar (R. Wang et al., 2018).

Existe um interesse tecnológico na redução da concentração de cargas para elaboração de novos materiais compósitos, pois uma quantidade excessiva pode afetar propriedades de interesse da matriz, como viscosidade, tenacidade e resistência mecânica (Mezdour et al., 2011). No entanto, a baixa concentração de cargas torna difícil a construção de um caminho eficaz para a difusão de íons e obtenção de um nanocompósito de alta condutividade (R. Wang et al., 2018).

### **3.1.3 Polianilina**

Polímeros conjugados se destacam pelo comportamento elétrico do seu sistema  $\pi$ -conjugado de longo alcance, pelo controle do processo reversível de dopagem/desdopagem, pelas inúmeras propriedades e possibilidades de aplicação (Prathap et al., 2011). Entre os polímeros conjugados, existe um grande interesse pela

polianilina (PANI) devido à sua síntese simples, de baixo custo e pelo controle sobre propriedades como volume livre, solubilidade, atividade óptica e condutividade elétrica (Hu et al., 2018; Huangetal., 2003; Prathap et al., 2011).

A estrutura da PANI na forma base (não dopada) pode ser descrita pela fórmula geral:  $[(-B-NH-B-NH-)_n(-B-N=Q=N-)_m]_m$  (Figura 2), sendo B e Q os anéis nas formas benzenóide e quinóide, respectivamente. A dopagem não redox, ou dopagem com ácido protônico, mantém o número de elétrons da cadeia polimérica durante o processo de dopagem (Medeiros et al., 2012, Shacklette et al., 1994). A dopagem redox das cadeias pode ocorrer com um componente oxidante (tipo p) ou um componente redutor (tipo n), modificando a distribuição de cargas sobre os orbitais  $\pi$  e definindo o desempenho eletroquímico final. Várias formas da PANI podem ser obtidas a partir da dopagem ou desdopagem com ácido/base, resultando em diferentes estados de oxidação que se diferem nas proporções de espécies reduzidas (aminas -NH-) e oxidadas (iminas -N=) na estrutura (Figura 2) (Gusain et al., 2020; Z. Huangetal., 2018).

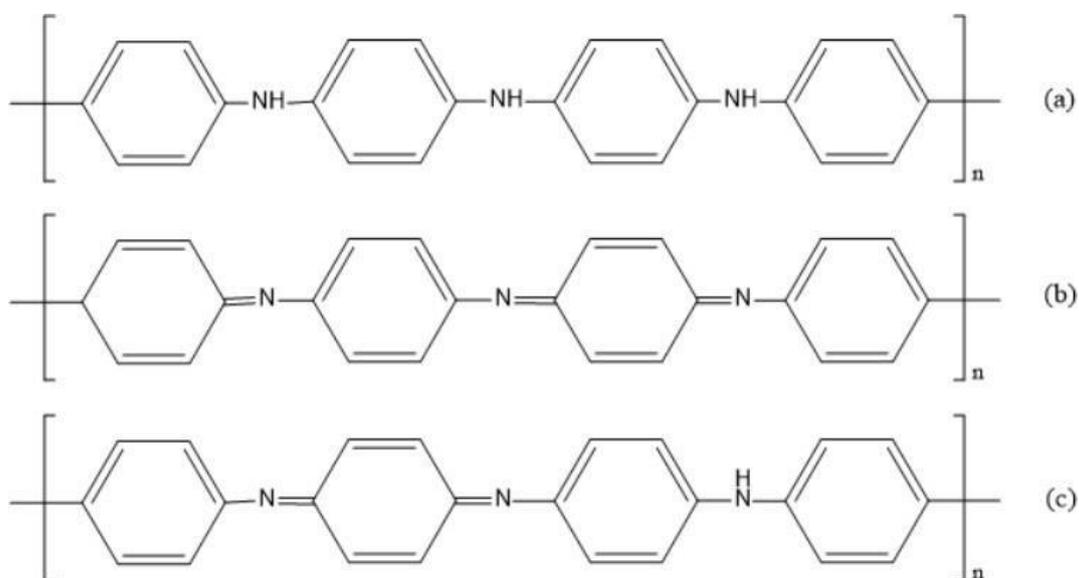


Figura 2. Os três estados de oxidação da PANI: (a) base leucoesmeraldina (LEB); (b) base de pernigranilina (PNB); e (c) base esmeraldina (ESB).

O estado totalmente reduzido, denominado base leucoesmeraldina (LEB) (Figura 2a), e o estado totalmente oxidado, denominado base pernigranilina (PEB) (Figura 2b), possuem baixos valores de condutividade. O estado intermediário, denominado esmeraldina (ES) (Figura 2c), é

constituído pela base esmeraldina (forma básica) e o sal esmeraldina (forma dopada), sendo o sal esmeraldina a forma na qual a PANI possui maior condutividade elétrica (Gusain et al., 2020; Shruthi et al., 2018; Zhou et al., 2017).

A natureza isolante das estruturas LEB ou PNB pode ser explicada pelo mecanismo de condução da PANI. A condutividade está fortemente associada à presença de polarons (cátions-radicais), que são espécies spin desemparelhadas formadas através da protonação dos nitrogênios imínicos ( $-N=$ ) presentes na estrutura da PANI (Figura 3a), seguido de uma reação redox interna (Figura 3b). A condução ocorre pela deslocalização do elétron ou transferência de carga (*hopping*) através estrutura dos polarons (Figura 3d) (Bhadra et al., 2009; Shruthi et al., 2018; Silva et al., 2014).

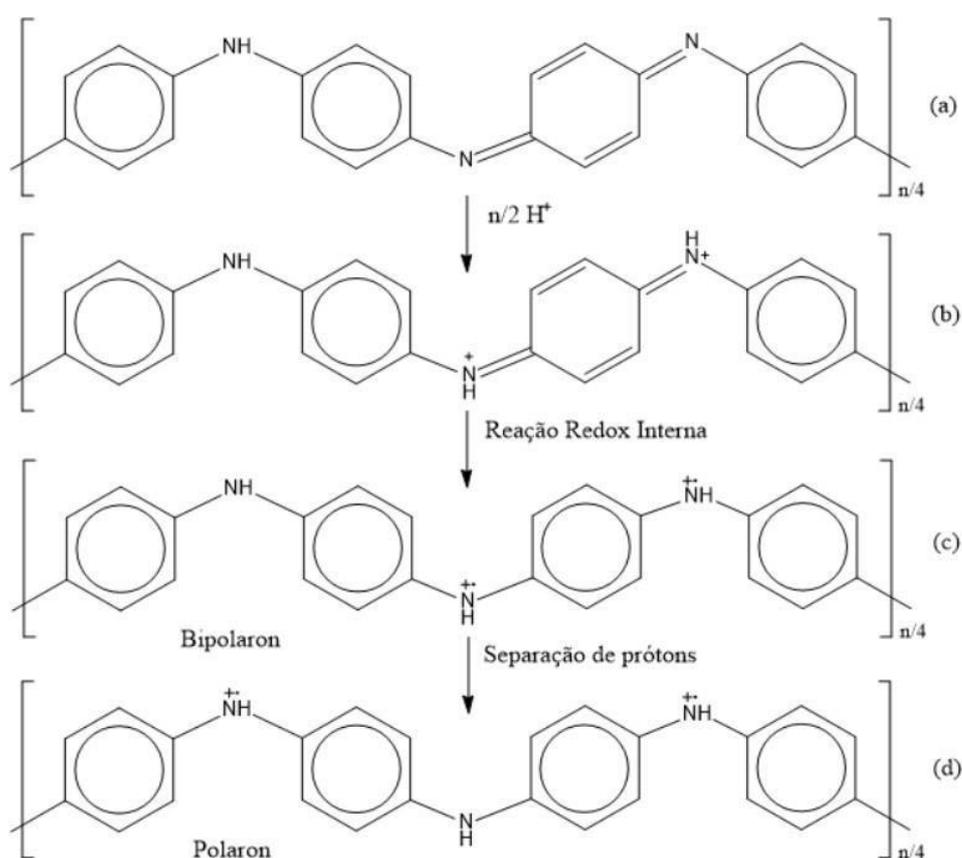


Figura 3. Estrutura (a) da base esmeraldina não condutora (não dopada), (b) após 50% de protonação (c) e formação de bipolaron (d) e polaron.

Na estrutura polaron (Figura 3d), um cátion-radical nitrogênio atua como um buraco portador de carga, capaz de receber um elétron de um segundo nitrogênio neutro adjacente. O nitrogênio que recebe este elétron se torna neutro e, conseqüentemente, um novo buraco portador de carga é criado no segundo nitrogênio. Desta forma, a condução elétrica através da cadeia ocorre com a movimentação do elétron em uma direção, e a formação de buracos portadores de carga na direção oposta. Em uma espécie bipolarônicas (Figura 3c) (spin pareada) dois buracos portadores de carga estão em posições vizinhas, portanto este movimento não ocorre (Bhadra et al., 2009).

Na estrutura LEB ou PNB, a dopagem pode ocorrer em qualquer átomo de nitrogênio ao longo da cadeia, pois todos os nitrogênios estão em ambientes eletrônicos semelhantes. (Figura 2). Desta forma, uma irregularidade é criada na cadeia, podendo haver nitrogênios protonados ou livres adjacentes um ao outro. Essa irregularidade diminui a chance de formação de polarons responsáveis pela condução, e aumenta a chance de formação de bipolarons, tornando isolantes as estruturas LEB ou PNB protonadas (Bhadra et al., 2009).

Devido à excelente condutividade elétrica, a PANI é comumente utilizada em dispositivos ópticos e eletroquímicos, como baterias, capacitores, sensores moleculares, sensores biológicos, telas eletrônicas, diodos fotovoltaicos, emissores de luz, entre outros (Gusain et al., 2020; Prathap et al., 2011). A condutividade na estrutura semicristalina da PANI ocorre apenas entre as regiões de domínios cristalinos, pois as regiões amorfas são isolantes. Na região entre as fases cristalinas e amorfas, a condutividade ocorre através do fenômeno quântico de tunelamento de portadores de carga (Silva et al., 2014).

Além da protonação, a morfologia, estrutura e cristalinidade são fatores fundamentais no controle das propriedades físico-químicas da PANI. Entre as diferentes morfologias, as nanoestruturas de PANI mostram um grande potencial, pois combinam as propriedades dos polímeros conjugados com as vantagens da dimensão em nanoescala. A PANI nanoestruturada pode ser obtida a partir da compreensão e controle das condições de polimerização, e a sua relação com as características morfológicas e propriedades, como aumento da área superficial específica e encurtamento do caminho de difusão de íons, que melhoram o desempenho eletroquímico (Chauhan et al., 2016; Grover et al., 2016; Prathap et al., 2011).

O controle desses parâmetros pode ser realizado por meio da variação da abordagem sintética (Gusain et al., 2020). A polimerização interfacial e métodos de mistura rápida fornecem novas rotas para obter polímeros nanoestruturados (Lu et al. 2013). Diferentes rotas de síntese, assim como diferentes ácidos (inorgânicos e orgânicos) e oxidantes podem ser utilizados para obtenção da PANI, resultando em diferentes características e estabilidades nos produtos finais (Stejskal et al., 2002).

### **3.2 Métodos de Preparação dos Sistemas Binários**

#### **3.2.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos de Acrílico/Grafeno**

Diversas técnicas de processamento têm sido adotadas para produção de nanocompósitos poliméricos, como mistura de solvente, polimerização *in situ* e mistura por fusão. Entre esses métodos, a mistura por solução é uma metodologia promissora para preparação de nanocompósitos de emulsão acrílica/grafeno, pois viabiliza a manutenção de um processo rápido, simples e ambientalmente sustentável (Chow et al., 2015; Feldman, 2017; Fu et al., 2015; Lee et al., 2020).

O método de mistura de solvente consiste em dispersar as nanopartículas em um solvente adequado, e em seguida a incorporação desta solução à matriz polimérica. A remoção do solvente é realizada em etapas posteriores de centrifugação ou evaporação. Durante o processo de evaporação, as folhas de grafeno envolvem as cadeias do polímero. A mistura de solventes é método mais simples, rápido e economicamente viável para a preparação de nanocompósitos de emulsão acrílica/grafeno. Entretanto, o processo de remoção do solvente pode causar a aglomeração (Francisco et al., 2019; Fu et al., 2015).

A polimerização *in situ* é um método simples, que pode ser produzido em larga escala para obtenção de nanocompósitos multifuncionais (Francisco et al., 2019). O método consiste em misturar o grafeno com os monômeros em uma solução, seguido da adição de um iniciador de polimerização adequado (Fu et al., 2015). Com controle da temperatura ou radiação, a polimerização e a interação entre os monômeros e as nanopartículas de carbono é iniciada por meio da formação de ligações covalentes, através de diferentes reações químicas. Como resultado, o espaço intercamadas é aumentado e uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica é obtida. As dificuldades deste

método se encontram no aumento da viscosidade com a progressão da polimerização e em maiores concentrações de cargas. Além disso, a presença de solvente em alguns processos pode ser uma desvantagem no método (Faridiradetal., 2016).

A mistura por fusão consiste em utilizar alto cisalhamento para misturar uniformemente o grafeno na matriz, e em seguida utilizar extrusão, moldagem por injeção ou fiação por fusão em altas temperaturas para preparar os nanocompósitos finais. Para isso, são utilizadas geralmente duas abordagens, um processo de uma etapa ou de duas etapas. O processo de uma etapa consiste na mistura de fusão direta, em que o polímero e o nanomaterial são adicionados simultaneamente para mistura. O processo de duas etapas consiste na preparação previa de um masterbatch, que é adicionado juntamente com o polímero em uma segunda etapa de mistura (Chowetal., 2015; Fu et al., 2015).

A temperatura permite o amolecimento da matriz e facilita a dispersão das nanopartículas. Apesar de ser um método simples e adequado para produção industrial, as interações não covalentes entre o polímero e o nanomaterial decorrentes da mistura mecânica são fracas, resultando em aglomeração de nanopartículas durante a mistura (Fu et al., 2015). Além disso, o aumento da quantidade de carga e a aglomeração dificultam a preparação, devido ao aumento resultante na viscosidade(Faridirad et al., 2016).

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos métodos de preparação de nanocompósitos de Poliamida/Grafeno(Fu et al., 2015).

<b>Metodologia</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Mistura de solvente	Rota simples Boa dispersão	Remoção do solvente pode causar agregação
Polimerização <i>in situ</i>	Boa dispersão Forte Interação	Aumento da viscosidade Ambientalmente hostil
Mistura por fusão	Mais econômico Compatível com práticas industriais e produção em massa	Aumento da viscosidade Dispersão e interações fracas Necessita de grandes máquinas singulares

### 3.2.2 Métodos de Preparação de Nanocompósitos de Polianilina/Grafeno

Diferentes métodos de síntese de nanoestruturas de PANI/GR podem ser explorados, obtendo controle preciso sobre a nanoarquitetura dos compostos. Os métodos incluem polimerização oxidativa química *in situ*, polimerização oxidativa eletroquímica *in situ*,

mistura de solução simples, polimerização interfacial, entre outros (Huang et al., 2018). As técnicas exploram a tentativa de se melhorar a área interfacial entre as nanoestruturas de PANI e grafeno, otimizando as vias de difusão de íons e melhorando o caminho condutor. Os métodos envolvem a polimerização horizontal da PANI em superfícies de grafeno, através das interações  $\pi$ - $\pi$  formadas entre os anéis conjugados das duas estruturas (Hu et al., 2018; Moussa et al., 2016; Tong et al., 2014).

A polimerização oxidativa química *in situ* é um método comum para a síntese de nanocompósitos de PANI/GR. Consiste em misturar as folhas de grafeno em uma solução ácida contendo os monômeros de anilina, gerando uma dispersão fina com auxílio de um agitador magnético ou ultrassom. A solução de pH ácido confere a condutividade eletrônica da estrutura final da PANI, através da dopagem da PANI pelo ácido. Normalmente, o persulfato de amônio (APS) em solução é adicionado rapidamente ou gota a gota, atuando como agente oxidante. Os processos de dopagem e de oxidação ocorrem simultaneamente na polimerização. A reação ocorre em banho de água gelada ou em temperatura ambiente, com agitação por um tempo específico (Hong et al., 2019; Moussa et al., 2016).

Este método pode fornecer conveniências para controlar o processo de nucleação e crescimento durante a polimerização, resultando em várias estruturas, como nanopartículas, nanocônes, nanofios, nanofibras, nanocorais, nanotubos e nanobastões, através do controle das condições experimentais. A morfologia e as interações covalentes ou não covalentes entre a PANI e o grafeno podem ser controladas através da mudança da razão massa de anilina/massa de APS, tipos de ácidos, controle da temperatura e tempo de reação, uso de surfactantes, entre outros (Hong et al., 2019; Huang et al., 2018; Moussa et al., 2016).

A polimerização oxidativa eletroquímica *in situ* envolve a deposição potencioestática ou galvanostática da anilina na superfície de um eletrodo de grafeno. Uma célula de três eletrodos em uma solução ácida de anilina é equipada com um eletrodo de referência, um contra-eletrodo e um eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho pode ser papel grafeno, grafeno 3D ou grafeno depositado em substrato como óxido de índio e estanho (ITO) ou polidimetilsiloxano (PDMS). Métodos de potencial constante ou corrente constante são comumente usados para obter PANI eletropolimerizada *in situ* no grafeno. Este procedimento oferece vantagens em relação à polimerização química, como operação simples, rápida e capaz de produzir na superfície do eletrodo um pó ou uma película

altamente flexível com espessura fina e uniforme (Hong et al., 2019; Huang et al., 2018; Moussa et al., 2016).

O método mais simples para a preparação dos nanocompósitos de PANI/GR é a mistura de solução. Este método é baseado em um sistema de solventes, no qual a PANI e o grafeno são dispersos separadamente em solventes adequados, através da agitação mecânica ou ultrassom, que separam as camadas fracamente empilhadas. As soluções são então misturadas, e em seguida filtradas ou evaporadas, fornecendo estruturas em camadas e filmes flexíveis. Entretanto, a boa interação interfacial obtida nos outros métodos não é atingida tão facilmente com a mistura mecânica (Kuilla et al., 2010; Moussa et al., 2016).

A polimerização interfacial é uma rota geral para produzir nanofibras de PANI. O monômero de anilina é dissolvido em fase orgânica, enquanto as folhas e grafeno são dispersas em meio ácido contendo um agente oxidante. As soluções são misturadas e uma interface água/solvente orgânico de comportamento imiscível é formada. Neste espaço bidimensional, as moléculas iniciadoras presentes na interface produzem centros de nucleação, onde a polimerização ocorre. A PANI formada nessa interface é hidrofílica e migra para a fase aquosa, diminuindo gradativamente a concentração de produtos na interface e encerrando a polimerização. Nenhum crescimento secundário é observado e o produto obtido é quase exclusivamente nanofibras. Após o término da reação, o produto pode ser obtido por filtração, enxague e secagem. A síntese pode ser realizada com uma ampla gama de solventes, dopantes ácidos, concentrações de reagentes e ampla faixa de temperatura. O método envolve o uso de solventes orgânicos, ambientalmente prejudiciais e que envolvem tratamentos complexos (Hong et al., 2019; J. Huang et al., 2004; Moussa et al., 2016).

### **3.2.3 Métodos de Preparação de Compósitos de Acrílico/Polianilina**

Fibras, filmes ou pó de compósitos condutores de polianilina com polímeros isolantes como o acrílico podem ser preparados por diversos métodos, os mais comumente utilizados são a mistura em solução, eletrofiação, polimerização *in situ*, e mistura por fusão (Nasybulin et al., 2009; Sun et al., 2014).

Mistura em solução envolve encontrar um co-solvente para o acrílico e a polianilina. A dificuldade em solubilizar a PANI limita a adição de teores elevados e restringe a interação com a matriz. Devido a diferença de solubilidade dos polímeros, a segregação de fases pode ocorrer durante a evaporação do solvente e formação do filme, portanto é crucial a seleção apropriada do solvente. A natureza do co-solvente, do dopante, a proporção de massa e a interação entre a polianilina e acrílico irão influenciar nas propriedades do compósito final (Sun et al., 2014).

Além da obtenção de filmes pela mistura em solução, a solução contendo PANI e outro polímero pode ser preparada por eletrofiação. O processo de eletrofiação possui versatilidade na fiação de uma ampla gama de fibras poliméricas e é capaz de produzir fibras na faixa sub-micrométrica. Inicialmente, a PANI e o acrílico são fundidas ou dissolvidas em um solvente apropriado, e em seguida o processo de eletrofiação ocorre com a ajuda de forças eletrostáticas. A solução ou fusão de polímeros é forçada através de uma seringa para formar uma gota na ponta de uma agulha. Um eletrodo imerso induz a formação de cargas livres, que se movem em direção ao eletrodo de polaridade oposta em resposta ao campo elétrico aplicado, transferindo forças de tração para o polímero. Quando o potencial aplicado supera a tensão superficial, as gotas são ejetadas da extremidade da agulha para um coletor de carga oposta, e as fibras são obtidas pela evaporação do solvente. O processo de eletrofiação é uma técnica acessível e de fácil adaptabilidade, pois a construção do aparelho de eletrofiação é um processo simples (Nasybulin et al., 2009; Subbiah et al., 2005).

A maioria dos estudos se concentra na polimerização *in situ* da polianilina dentro da matriz de polímero isolante, pois esse método evita as desvantagens de insolubilidade e infusibilidade da PANI, permitindo a obtenção de um compósito com forte interação e adsorção entre os componentes. A polimerização do monômero de anilina ocorre dentro da matriz contendo a solução oxidante. A polimerização *in situ* resulta em compósitos com dispersão uniforme nas camadas superficiais, com boa adesão e boa condutividade através do caminho condutor formado pela PANI na matriz. No entanto, essa abordagem possui uso industrial limitado (Chandran et al., 2009; Fatyeyeva et al., 2011; Nasybulin et al., 2009; Sun et al., 2014; Zarrini et al., 2018).

A mistura por fusão é o método de produção mais favorável para a indústria de fibras, mas a dificuldade de fundir a polianilina na temperatura de fiação dificulta a dispersão da anilina na matriz, afetando a estabilidade e condutividade do compósito final. Portanto, é

necessário garantir a preparação da polianilina com boa solubilidade e capacidade de fundir na temperatura de fiação (Sun et al., 2014). Um método que evita as desvantagens de insolubilidade e infusibilidade é a adição da PANI como enchimento condutor em forma de pó, facilitando a processabilidade e garantindo boas propriedades mecânicas e elétricas (Bhadra et al., 2009).

### **3.3 Condutividade Elétrica de Nanocompósitos de Polímero/Grafeno**

A transição de matriz isolante para nanocompósito eletricamente condutor é observada a partir da adição crescente da carga condutora. A condutividade desses nanocompósitos é afetada pela escolha da matriz, pelo método de processamento, incluindo métodos de produção e rotinas de pós-produção do grafeno. A compreensão dessas etapas permite a obtenção de um nanocompósito com propriedades e desempenho ideais para cada aplicação (Dengetal., 2014; Marsden et al., 2018).

Uma rede condutora é formada no interior da matriz em um conteúdo de carga específico, conhecido como limiar de percolação ( $p_c$ ). O esquema a seguir (Figura 4) demonstra a transição entre o regime isolante e condutor de uma matriz polimérica sendo carregada com preenchimento de grafeno. Sem adição ou a níveis baixos de adição de grafeno, não há formação de um caminho condutor através do preenchimento e o nanocompósito permanece isolante (Dengetal., 2014; Marsden et al., 2018).

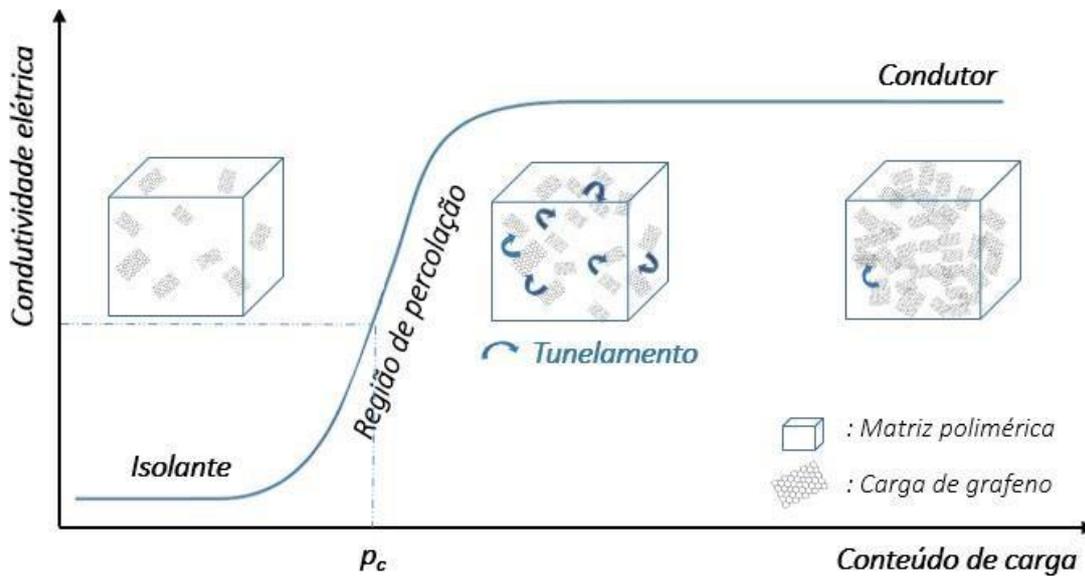


Figura 4. Esquema do mecanismo de condução elétrica em função do conteúdo de preenchimento.

Conforme o conteúdo de grafeno é aumentado até o limiar de percolação, a condução é iniciada através da interface entre o preenchimento e a matriz, via tunelamento de elétrons. A condução de tunelamento é um fenômeno quântico governado pelo tunelamento entre regiões condutoras próximas separadas pela matriz isolante. A matriz atua como uma barreira potencial para o salto intergrafeno, que ocorre devido à excelente mobilidade de carga no plano basal do grafeno e fracas interações fora do plano (Hicks et al., 2009; Mitra et al., 2013). Após esse regime, os preenchimentos estão em contato direto e a formação de uma rede eficiente permite a mobilidade dos elétrons, resultando em um nanocompósito condutor (Dengetal., 2014; Marsden et al., 2018).

A condutividade (1/resistividade) dos nanocompósitos pode ser descrita pela teoria clássica de percolação, de acordo com a equação a seguir:

$$\sigma_c = \sigma_{gr}(p - p_c)^t \quad (\text{Equação 1})$$

em que  $\sigma_c$  é a condutividade do compósito e  $\sigma_{gr}$  é a condutividade do grafeno,  $p$  é a fração de volume do grafeno e  $p_c$  é o limite de percolação. O expoente  $t$  está relacionado com a dimensionalidade da rede condutiva, sendo  $\sim 1,33$  ou  $\sim 2$  para redes bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), respectivamente (Denget al., 2014; Marsden et al., 2018).

O transporte elétrico em nanocompósitos à base de grafeno pode ser modelado segundo o método de Monte Carlo, fornecendo informações sobre as propriedades físicas ideais do grafeno. Nesse método, os preenchimentos são representados por objetos geométricos aleatoriamente dispersos em um volume restrito da matriz. Um modelo comumente utilizado é a estrutura “núcleo duro, casca mole” (“*hard core, soft shell*”), em que o núcleo duro corresponde as dimensões da folha física de grafeno, enquanto a casca mole representa a distância de tunelamento efetiva que se estende por alguns nanômetros ao redor do núcleo. Os núcleos não podem se penetrar, mas o núcleo e as cascas podem se sobrepor, formando uma junção de tunelamento. Para preenchimentos altamente condutores como o grafeno, a resistência da junção de tunelamento é muito maior do que a resistência do preenchimento (Hicks et al., 2009; Marsden et al., 2018).

As simulações e experimentos preveem o efeito da razão de aspecto (ou razão de forma) dos preenchimentos, revelando que a alta razão de aspecto resulta em limites de percolação reduzidos. Os preenchedores com alta razão de aspecto formam uma rede com menos junções do que os preenchedores com menores razões de aspecto, reduzindo a resistência de junção e a resistência total da rede, levando a uma condutividade mais alta. Portanto, a alta razão de aspecto do grafeno o torna um dos preenchimentos mais eficientes para obtenção de condutividade elétrica em nanocompósitos (Hicks et al., 2009; Marsden et al., 2018).

A condutividade elétrica em sistemas polímeros condutores pode ser dividida em parte *ac* (corrente alternada) que é dependente da frequência, e *dc* (corrente contínua), que é independente da frequência. Dentre os métodos descritos na literatura para caracterização elétrica em compósitos condutores, a técnica da sonda de quatro pontas é comumente utilizada para medida da condutividade *dc* devido a sua simplicidade. A espectroscopia de impedância é comumente empregada para medida da condutividade *ac* (Rajyalakshmi et al., 2020; Tjong, 2014).

### 3.4 Condutividade Térmica de Nanocompósitos de Polímero/Grafeno

A condutividade térmica (*k*) dos materiais é descrita pela lei de Fourier:

$$q = -k \cdot \Delta T \quad (\text{Equação 2})$$

em que  $q$  é o fluxo de calor,  $k$  é a condutividade térmica e  $\Delta T$  é o gradiente de temperatura. A condução de calor em materiais sólidos depende do transporte de fônons e elétrons, de modo que:

$$k = k_p + k_e \quad (\text{Equação 3})$$

em que  $k_p$  e  $k_e$  são as contribuições dos fônons e dos elétrons, respectivamente. A condução de energia térmica em uma matriz polimérica pode ser considerada um processo de transferência de fônons. Valores de  $k$  baixos são obtidos em polímeros devido ao fenômeno de espalhamento de fônons, causado pela alta desordem das cadeias (Figura 5) (Balandin, 2011; Fu et al., 2020; Zhanget al., 2020).

Assim como nos polímeros, os fônons geralmente dominam a condução de calor no grafeno. A sua estrutura pode fornecer uma eficiente transferência de vibrações entre os átomos interagindo por ligações covalentes fortemente conectadas (Li et al., 2017). O preenchimento da matriz polimérica com um condutor térmico como o grafeno, pode melhorar as propriedades de transferência de calor através da formação de uma rede contínua, que fornece um caminho para acelerar a velocidade de transmissão de fônons. Portanto, a formação de uma rede de percolação é fundamental para o aumento de  $k$  nos compósitos (Balandin, 2011; Fu et al., 2020; Zhanget al., 2020).

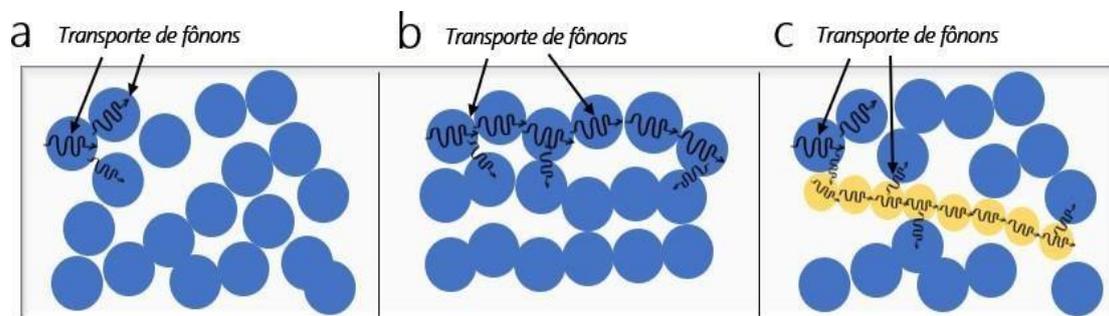


Figura 5. Esquemas do transporte de fônons em um (a) polímero puro, (b) polímero de cadeia orientada e (c) polímero contendo um preenchimento termicamente condutor.

A condutividade térmica em compósitos à base de polímeros pode ser previsto segundo vários modelos teóricos, como o modelo de Maxwell. Entretanto, esses modelos estão limitados a suposição de que os preenchimentos possuem formatos esféricos ou cilíndricos. Essa limitação não é capaz de refletir a forma, a distribuição e as interações reais dos

preenchimentos. Um modelo teórico útil para o estudo dos fenômenos de transferência de calor em nanocompósitos é baseado na teoria da percolação. Este modelo pode ser expresso como:

$$k = k_2(V_2 - V_c)^n \quad (\text{Equação 4})$$

em que  $k$  e  $k_2$  são a condutividade térmica do composto e do enchimento, respectivamente,  $V_2$  é a fração de volume do preenchimento,  $V_c$  é o limite de percolação e  $n$  é um expoente de percolação. Segundo a Equação 4, o valor de  $k$  aumenta rapidamente quando  $V_2$  excede  $V_c$ , ou seja, aumento intensificado da condutividade térmica será observado quando a proporção de preenchimento excede o limite de percolação. Desta forma, a condutividade térmica revela mudanças desprezíveis com o aumento da fração de preenchimento em limites abaixo do limiar de percolação. Ao contrário da condutividade elétrica, a intensificação da condutividade térmica apenas será observada em conteúdos maiores do que a percolação elétrica em nanocompósitos de grafeno (Fu et al., 2020; Zhangetal., 2020).

Como nanocompósitos com baixo teor de preenchimento não são satisfatórios, e sabendo-se que o alto carregamento do grafeno provoca aglomerações que afetam as propriedades e processabilidades dos compósitos, novas estruturas híbridas podem ser desenvolvidas para superar as limitações e barreiras térmicas observadas (Ma et al., 2021; Ren et al., 2019; Zhang et al., 2020). Entretanto, é importante considerar que a condução térmica dos compósitos também é governada por outros fatores, como o número de camadas, a razão de aspecto, a orientação e dispersão das folhas de grafeno, assim como propriedades do substrato e o acoplamento interfacial (Fu et al., 2020; Verma et al., 2014; Zhang et al., 2020).

A medida da condutividade térmica ( $k$ ) pode ser realizada por várias técnicas, divididas entre métodos permanentes e transiente. Os métodos transientes se baseiam em medições rápidas de difusividade térmica a partir registro do gradiente térmico em função do tempo. Os métodos permanentes se baseiam na medida da diferença de temperatura invariante com o tempo. Dentre os métodos têm-se: dependência da resistência com a temperatura, autoaquecimento por feixe de elétrons, microscopia de varredura térmica, espectroscopia optotérmica Raman, refletância fototérmica pulsada,  $3\omega$ , flash laser, quadrupolo térmico e hotdisc (Balandin, 2011; Y. Fu et al., 2020; Zhao et al., 2016).

### 3.5 Propriedades dos Sistemas Binários

#### 3.5.1 Propriedades dos Nanocompósitos de Acrílico/Grafeno

Alguns exemplos dos métodos e das propriedades relatadas na literatura de nanocompósitos de acrílico e grafeno são discutidos a seguir.

##### **Morfologia e comportamento de cristalização**

As propriedades se relacionam fortemente com as mudanças na morfologia da microestrutura dos nanocompósitos, portanto é importante estabelecer relações estrutura-propriedade para esses materiais (Fu et al., 2015).

Wang et al. (2013) realizaram testes de DSC e POM para estabelecer a influência da incorporação de um enchimento à base de grafeno na morfologia e cristalinidade de uma matriz. As folhas de GO atuaram como um agente de nucleação para o crescimento do cristal durante a polimerização *in situ*, interferindo na morfologia esferulítica e comportamento de cristalização da matriz. Xu et al. (2011) utilizaram o método de mistura de solução para preparar nanocompósitos poliméricos com diferentes teores de grafeno, e demonstraram que um substrato de grafeno pode levar à cristalização do polímero na interface e, assim, produzir propriedades mecânicas aprimoradas.

##### **Condutividade elétrica**

O grafeno possui excelente condutividade elétrica e alta área superficial que permite a deslocalização de elétrons. Diversos trabalhos relatam como a adição de uma pequena quantidade de grafeno a uma matriz polimérica isolante pode transformar a condutividade elétrica do material.

Wan et al. (2016) investigaram nanocompósitos de PAA/Óxido de grafeno reduzido (rGO) preparados por meio de um processo de automontagem de filtração assistida a vácuo e atingiram alta condutividade elétrica de  $108,9 \text{ S.cm}^{-1}$ , o que torna o material promissor em muitas aplicações biomédicas, como em eletrodos flexíveis, músculos artificiais, além de dispositivos elétricos flexíveis e vestíveis.

Huang et al. (2011) prepararam filmes condutores transparentes enxertando poli(acrilamida)/poli(ácido acrílico) na superfície do óxido de grafeno (GO), seguido por uma redução química de duas etapas para aumentar a condutividade das folhas e obter

rGO. A condutividade elétrica da superfície foi obtida através da medida da resistividade de superfície, ocorrendo alterações do comportamento com a adição do nanomaterial. A resistência de folha foi reduzida em uma ordem de magnitude, de  $1,86 \times 10^3 \Omega/\text{quadrado}$  para  $2,11 \times 10^2 \Omega/\text{quadrado}$ .

Fabbri et al. (2012) prepararam compósitos baseados em rGO/resina acrílica seguindo um procedimento de etapa única a partir de uma dispersão aquosa de GO, que sofre redução induzida pela radiação UV durante a fotopolimerização da resina acrílica. Os compósitos eletricamente condutores tiveram o limiar de percolação elétrica em concentrações de rGO de aproximadamente 3% e 4% em massa.

### **Condutividade térmica**

Devido a excelente condutividade térmica de  $\sim 5.000 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  do grafeno monocamada, espera-se que a condutividade térmica de matrizes poliméricas possa ser significativamente melhorada com a adição de grafeno. Alguns trabalhos investigaram os efeitos do grafeno na condutividade térmica de polímeros acrílicos (Fu et al., 2015).

Jia et al. (2021) avaliaram a condutividade térmica de nanocompósitos de resina acrílica estireno preparadas por mistura de solução, com introdução de nitreto de boro hexagonal (h-BN), nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com carboxil (MWCNTs-COOH) e cargas híbridas de grafeno. Os resultados experimentais mostram que a adição de grafeno melhora a condutividade térmica da resina composta superior à dos MWCNTs-COOH. Com o teor de enchimento de grafeno em 1,0% em massa, a condutividade térmica do composto de resina acrílica de grafeno-h-BN/estireno atinge o máximo de  $0,2343 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , um incremento de cerca de 87,14%.

Mohanalakshmi et al. (2019) avaliaram se a incorporação de nanopartículas de grafeno ao PMMA melhora suas propriedades de condutividade térmica. Os resultados revelaram que a adição de grafeno reduziu a condutividade térmica do PMMA. A diminuição observada na condutividade foi atribuída a proporção inadequada de grafeno no polímero/monômero, que não formou um caminho condutor.

Cao et al. (2019) fabricaram compósitos de emulsão de estireno-acrílico/aerogel de grafeno por métodos hidrotérmicos de impregnação assistida a vácuo e liofilização, para superar o gargalo de aplicação da baixa condutividade térmica e baixa estabilidade de forma de materiais orgânicos de mudança de fase. Com um teor de GA de 14,7% em massa, a condutividade térmica do compósito atingiu  $0,92 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , um incremento de

265% na condutividade térmica.

### 3.5.2 Propriedades dos Nanocompósitos de Polianilina/Grafeno

As propriedades elétricas da PANI são atribuídas principalmente as espécies portadoras de carga formadas após o processo de dopagem, os polarons (Silva et al., 2014). Além disso, o desempenho eletroquímico é influenciado por fatores como morfologia, razões de componentes, técnicas de fabricação, entre outros (Huang et al., 2018). Alguns exemplos de investigação das propriedades elétricas dos nanocompósitos de PANI/grafeno são brevemente discutidos a seguir.

Zhang et al., (2010) prepararam nanofibras de polianilina através da polimerização *in situ* da anilina na presença de diferentes proporções de massa do GO e rGO. As condutividades das amostras de PANI pura e GO eram de  $10,6\text{S.m}^{-1}$  e  $277,2\text{S.m}^{-1}$ , respectivamente. A condutividade das amostras de PANI contendo 10% em massa de rGO foi inferior as amostras contendo 10% em massa de GO, sendo relatadas como  $168,7$  e  $231,2\text{S.m}^{-1}$ , respectivamente. A diferença foi explicada devido a diminuição no grau de dopagem da PANI e mudanças na morfologia durante processos de redução, reoxidação e reprotonação para obtenção da amostra de PANI/rGO.

Cheng et al. (2020) produziram nanocompósitos de polianilina e grafeno pelo método de polimerização *in situ* com diferentes proporções em massa dos componentes. O grafeno puro apresentou condutividade superior de  $618,1\text{S.cm}^{-1}$ . Para os nanocompósitos, a mais elevada condutividade obtida foi para a amostra com maior teor de grafeno, exibindo um valor de  $541,0\text{S.cm}^{-1}$  para a amostra com a razão de massa GR-PANI de 15:1.

Pal et al. (2020) prepararam nanocompósitos de polianilina e grafeno em diferentes concentrações por um método de oxidação química, para investigação das propriedades de transporte de carga. Foi observado um aumento na concentração de portadores de carga, resultando em uma elevação da condutividade elétrica com a incorporação do grafeno. Os resultados obtidos foram  $22,12\text{S.cm}^{-1}$ ,  $76,18\text{S.cm}^{-1}$ ,  $126,28\text{S.cm}^{-1}$  e  $217,02\text{S.cm}^{-1}$  para amostra contendo 2, 4, 6 e 8% em massa de grafeno, respectivamente.

Rajyalakshmi et al. (2020) desenvolveram nanocompósitos condutores de PANI/grafeno através da polimerização *in situ* da anilina na presença de diferentes concentrações de

grafeno. Entre as amostras preparadas, o nanocompósito contendo 15% em massa de grafeno apresentou maior condutividade elétrica e efeito Hall ampliado. O limite de percolação de 15% em massa exibiu o valor de condutividade de  $0,0923\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . O estudo do efeito Hall estimou a concentração de portadores, sua mobilidade e o tipo de portadores, revelando a concentração de portadores e mobilidade 1,7 e 9,15 vezes maior do que a PANI pura, respectivamente.

### 3.5.3 Propriedades dos Compósitos de Acrílico/Polianilina

O desenvolvimento de compósitos de polímeros condutores com acrílico constitui uma abordagem atraente para obtenção de materiais condutores com boa processabilidade e boas propriedades elétricas. Alguns trabalhos sobre compósitos de acrílico e polianilina relatados na literatura são brevemente apresentados a seguir.

Mirmohseni et al. (2016) sintetizaram um revestimento nanocompósito acrílico-polianilina pela polimerização interfacial de anilina na presença de látex acrílico. O látex acrílico foi obtido por polimerização em emulsão e a polianilina foi obtida por polimerização interfacial *in situ* na interface látex acrílico/fase clorofórmio. Foram obtidos filmes condutores flexíveis com boas propriedades mecânicas, aplicáveis como revestimento antiestático. A condutividade elétrica obtida para o nanocompósito foi de  $0,025\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , várias ordens de grandeza superior à condutividade do filme de látex acrílico ( $9,2\times 10^{-13}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Hu et al. (1998) prepararam revestimentos de PANI-PAA eletricamente condutores através da mistura da forma de base esmeraldina (EB) de polianilina (PANI) e solução aquosa de poli(ácido acrílico) (PAA). Ao serem imersos em uma solução aquosa de HCl, a estabilidade térmica é melhorada e a condutividade das amostras é aumentada em 2 ou 3 ordens de grandeza. Foram obtidas amostras com condutividade elétrica moderada e baixo limiar de percolação, atribuídos as interações moleculares entre os grupos de ácido carboxílico de PAA e os átomos de nitrogênio de PANI.

Plesu et al. (2006) obtiveram blendas de polianilina em resina acrílica por dispersão mecânica. A polianilina foi obtida por polimerização química da anilina em diferentes ácidos orgânicos contendo fósforo. A condutividade elétrica dos compósitos aumentou com a adição crescente de PANI, obtendo-se dispersões semicondutoras com resistência

de cerca de  $10^{-5}\text{Ohm}$ . O baixo valor de resistência possibilita aplicações da dispersão como revestimentos semicondutores para remover cargas eletrostáticas e para efeitos de blindagem.

### 3.6 Propriedades dos Sistemas Ternários

O grafeno e seus derivados funcionalizados são considerados excelentes candidatos para incorporação em matrizes poliméricas e formação de compósitos binários e ternários, revelando propriedades fascinantes. Para superar problemas de aglomeração, reempilhamento de folhas e aumento da viscosidade, a introdução de outros materiais é ocasionalmente proposta, de forma a auxiliar na dispersão e melhorar a combinação interfacial do sistema. Nos últimos anos, o interesse em compósitos ternários amplificou, pois o efeito sinérgico de 3 tipos diferentes de materiais pode contribuir para um desempenho superior inatingível com os compósitos binários (Azman et al., 2018).

Zhao et al. (2019) produziram compósitos poliméricos com excelente desempenho antiestático usando sal de sódio do ácido linoleico (LASS), um material de baixo custo e ecologicamente correto, para melhorar a dispersão do grafeno por meio de interação covalente. A mistura (G@LASS) foi integrada à matriz de resina acrílica via ligação de hidrogênio entre os grupos carboxila e éster. A resistividade do volume dos compósitos G@LASS@Acrylic atingiu  $3,33 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  em 0,5% em massa de G, atendendo aos requisitos de materiais antiestáticos. Os resultados mostraram que as vias condutoras foram estabelecidas com sucesso, se obtendo os revestimentos acrílicos antiestáticos com boa hidrofobicidade de superfície.

Liu et al. (2020) prepararam tecidos de poliéster revestidos com um composto de polianilina/grafeno. A influência do grafeno em diferentes propriedades foi discutida, revelando uma melhora na eficiência da condução elétrica e térmica. A adição de grafeno preencheu as lacunas entre as moléculas de polianilina, encurtou a trajetória do elétron e melhorou a eficiência de condução elétrica do sistema. Além disso, o preenchimento efetivo das lacunas formou vias eficazes de condução de calor, revelando um aumento de aproximadamente 82% na condutividade térmica ao conteúdo de 15% de grafeno em relação a polianilina, variando de  $0,1011 \text{W} \cdot \text{mK}^{-1}$  para  $0,1843 \text{W} \cdot \text{mK}^{-1}$ . A estrutura

conjugada estável do grafeno aumentou o livre caminho médio dos fônons, evitando que a vibração da rede do material fosse interrompida em regiões amorfas da polianilina.

Li et al. (2021) obtiveram hidrogéis condutores compostos de rGO-g-PAA/PAM, através de redes de poli(acrilamida reticulada quimicamente (PAM) por polimerização *in situ* de monômeros AM na presença de óxido de grafeno reduzido enxertado com poli(ácido acrílico) (rGO-g-PAA). As cadeias de PAA enxertadas no rGO auxiliaram na dispersão e interação do rGO-g-PAA na PAM. As ligações de hidrogênio entre a PAA e a PAM melhoraram a interação interfacial e serviram como ligações de sacrifício para dissipação de energia. A condutividade elétrica revelou um aumento de 57,7 vezes com a adição de 0,15% em massa da carga de rGO-g-PAA. Com o aumento do conteúdo da carga para 0,60% em massa, a condutividade elétrica passou de  $6,9 \times 10^{-4} \text{S.m}^{-1}$  para  $1,26 \times 10^{-3} \text{S.m}^{-1}$ . Portanto os hidrogéis apresentaram desempenho mecânico aprimorado e condutividade elétrica satisfatória, possuindo potencial para uso como sensores de deformação flexíveis.

Wu et al. (2017) prepararam um sistema ternário composto por elastômero de resina acrílica (AR), polianilina quimicamente modificada (HBSiPA) e óxido de grafeno termicamente reduzido (TrGO) pelo método *solution casting*, para aplicações em atuadores. A interação  $\pi$ - $\pi$  entre o HBSiPA e o TrGO melhorou a dispersão do grafeno na matriz de AR, portanto a excelente propriedade elétrica do grafeno foi transferida para a matriz. A condutividade do híbrido HBSiPA-TrGO ( $26 \text{S.m}^{-1}$ ) apresenta valores análogos ao TrGO ( $28 \text{S.m}^{-1}$ ). Além disso, a permissividade e a perda dielétrica do compósito HBSiPA-TrGO/AR a 100Hz são 3,5 e 0,27 vezes maiores que o TrGO/AR, respectivamente.

### 3.7 Efeito Seebeck e Fator de Potência

Em 1821, Thomas Johann Seebeck observou que a diferença de temperatura entre duas extremidades de fios de cobre e fios de bismuto poderia gerar uma tensão elétrica, chamando esse fenômeno de Efeito Seebeck. O fenômeno reverso, que constitui a outra base teórica para conversores de energia termoelétrica, só foi descoberto 13 anos depois por Jean Charles Athanase Peltier, sendo denominado Efeito Peltier. Os materiais que realizam essa conversão são conhecidos como materiais termoelétricos (TE) (Gao et al. 2016).

A conversão de energia entre calor e eletricidade torna esses materiais muito promissores para substituir os materiais energéticos tradicionais. Os materiais TE têm sido amplamente estudados como materiais de energia verde, para recuperação de calor residual, coleta de energia e resfriamento local, em campos militares, aeroespaciais e outras áreas de alta tecnologia (Gao et al. 2016).

O parâmetro primário que define a capacidade do material de gerar tensão elétrica é o Efeito Seebeck, definido pelo desenvolvimento de um potencial de tensão elétrica ( $\Delta V$ ) em resposta a um gradiente de temperatura aplicado ( $\Delta T$ ) através de um material (Figura 6) (Corcoran et al., 2018, Mulla et al., 2021).

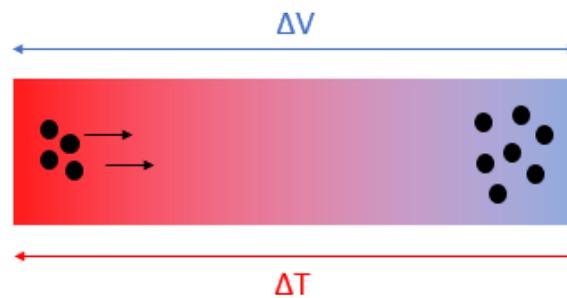


Figura 6. Ilustração do princípio de funcionamento do Efeito Seebeck, mostrando a difusão de portadores de carga (pontos pretos) em um condutor sob um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) gerando um potencial elétrico ( $\Delta V$ ).

A eficiência de conversão de energia TE é avaliada pela ‘Figura de Mérito’ adimensional ( $ZT$ ), definida como:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (\text{Equação 5})$$

onde  $S$  é o coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  e  $k$  a condutividade elétrica e condutividade térmica, respectivamente, e  $T$  é a temperatura. Assim, materiais termoelétricos de alto desempenho (alto valor  $ZT$ ), possuem alto  $S$  e  $\sigma$ , e baixo  $k$ . No entanto, esses três parâmetros são fortemente interdependentes, dificultando a otimização da ‘Figura de Mérito’ ( $ZT$ ) (Mulla et al 2021, Gao et al. 2016). Um critério de avaliação simplificado pode ser adotado no caso de condutividades térmicas semelhantes ou baixas, com um parâmetro chamado Fator de Potência (PF):

$$PF = S^2 \sigma \quad (\text{Equação 6})$$

Atualmente, os materiais TE com alto desempenho são baseados em materiais inorgânicos, incluindo ligas BiSbTe, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe, GeTe, SiGe e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. No entanto, a toxicidade, alto custo e dificuldade de processamento limitam sua aplicação prática. Desta forma, os materiais orgânicos, como polímeros conjugados, têm sido considerados candidatos promissores para materiais TE (Gao et al. 2016, Wang et al. 2017).

Os polímeros orgânicos condutores como a polianilina (PANI), poli(3,4- etilenodioxitiofeno) (PEDOT), politiofeno (Pth) e polipirrol (PPy) são frequentemente empregados devido à sua alta condutividade elétrica intrínseca, baixa densidade, flexibilidade, estabilidade ambiental, não toxicidade, fácil processamento e sua condutividade térmica geralmente baixa ( $k \sim 0,1-0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) (Gao et al. 2016, Wang et al. 2017, Abad et al. 2013).

Em particular, os compósitos constituídos por PANI e nanomateriais baseados em carbono, como nanotubos de carbono (CNTs) e GR, fornecem uma maneira promissora de aumentar o fator de potência, podendo resultar em melhores propriedades de TE devido a um efeito sinérgico. Entre esses materiais de carbono, o grafeno tem sido amplamente utilizado para melhorar o desempenho de compósitos poliméricos condutores, combinando as excelentes propriedades elétricas dos sistemas conjugados  $\pi$ - $\pi$ , com a baixa condutividade térmica da PANI (Lu et al. 2013).

### 3.8 Propriedades dos Sistemas Termoelétricos

Os nanocompósitos PANI/GR têm recebido notável atenção como materiais termoelétricos (TE), exibindo propriedades térmicas, elétricas e termoelétricas superiores em comparação ao grafeno ou polímero puro. Os principais métodos de preparação são por mistura física, polimerização química oxidativa *in situ*, *spin-coating* e moagem mecânica com prensagem a frio. Entre os valores reportados na literatura, o valor mais alto de ZT obtido para nanocompósitos de polímeros condutores/grafeno é de 0,067 para o PEDOT/rGO a 300K (Zhan et al. 2013).

Du et al. (2012) reportaram pela primeira vez as propriedades TE de nanocompósitos PANI/GR, preparando pellets e filmes através de um método simples de mistura de solução. Como resultado, os pellets contendo 50% em massa de GR obtiveram o fator de potência mais alto, um aumento de 0,64 para  $5,60 \mu \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , sugerindo materiais

eficientes para aplicações termoelétricas. O resultado é superior a outros sistemas relatados na literatura contendo PANI, como compostos PANI/PbTe ( $\sim 0,7 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ), PANI/grafite ( $\sim 1,5 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ) e PANI/NaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> ( $\sim 0,002 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ).

Lu et al. (2013) prepararam um material híbrido de PANI/GR por um método de polimerização química *in situ*, obtendo compósitos com alta condutividade elétrica e coeficiente Seebeck, porém mantendo valores relativamente baixos de condutividade térmica. Um valor ZT de  $1,95 \times 10^{-3}$  foi obtido a 457K para compósitos contendo 30% em massa de GR, correspondente a um aumento de 70 vezes com relação a PANI pura.

Abad et al. (2013) obtiveram pastilhas de nanocompósitos de PANI/GR por síntese da polianilina e mistura mecânica com GR. A condutividade térmica aumentou com a adição de grafeno, passando de  $0,5 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a  $3,3 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para PANI pura e o nanocompósito contendo 50% em massa de grafeno, respectivamente. Uma condutividade elétrica de  $123 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  foi obtida na mesma concentração. O coeficiente Seebeck sofreu um aumento de  $+33 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , enquanto o fator de potência de  $14 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  foi alcançado para as pastilhas contendo 50% em massa de GR, um valor 1000 vezes maior do que o obtido para a PANI pura.

Wang et al. (2017) produziram um nanocompósito ternário com alto fator de potência através da combinação de polipirrol, grafeno e polianilina (PPy/GR/PANI) por polimerização *in situ* e processo de solução. Os compósitos demonstraram alta capacidade termoelétrica decorrente das fortes interações  $\pi$ - $\pi$  obtidas entre PPy, GR e PANI. O sistema PPy/GR/PANI contendo 32% em massa de grafeno demonstrou condutividade elétrica de  $5,0 \times 10^4 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ , coeficiente Seebeck de  $32,4 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  e fator de potência de  $52,5 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , o maior PF relatado entre os materiais TE com base em PPy.

## 4. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e reagentes que serão utilizados, assim como suas propriedades e características. Em seguida, são descritas as diferentes metodologias que foram desenvolvidas, as quais incluem o preparo da PANI, preparo da PANI-GR, incorporação da PANI, GR e do nanocompósito PANI/GR na matriz acrílica (ACR). São descritas as etapas para construção do dispositivo para medida do coeficiente de Seebeck dos sistemas. Finalmente, são brevemente reportadas as técnicas de caracterização utilizadas.

### 4.1 Materiais e Reagentes

O Projeto MGgrafeno forneceu amostras de grafeno em pó produzidas por esfoliação em fase líquida (LPE) de grafite natural. Neste processo, o grafite é exposto a forças de cisalhamento em um líquido de dispersão baseado em água com adição de surfactante apropriado. A separação dos flocos é obtida por centrifugação, resultando em uma amostra de grafeno de poucas camadas (aqui chamada de GA), composta principalmente por fragmentos contendo 1 a 5 camadas de grafeno disperso em meio aquoso, e outra amostra de nanoplaquetas de grafeno (aqui chamada de GB), composta principalmente por fragmentos contendo 6 a 10 camadas de pó de grafeno. Além disso, uma amostra de GN (grafeno funcionalizado com nitrogênio) foi cedida, sendo 1 a 5 camadas de grafeno funcionalizado em pó. A anilina P.A. ( $\geq 99.5\%$ ) ( $M_M = 93,13 \text{ g.mol}^{-1}$ ) foi proveniente da empresa Sigma-Aldrich. O ácido clorídrico (HCl) P.A. (37%) ( $M_M = 36,46 \text{ g.mol}^{-1}$ ) foi adquirido da empresa FMaia Ltda. O persulfato de amônio P.A. (APS,  $M_M = 228,20 \text{ g.mol}^{-1}$ ) foi proveniente da empresa Êxodo Científica. O copolímero acrílico em emulsão aquosa foi fornecido pela empresa Lumen Química LTDA, e compreende um líquido branco, contendo 48,9% de sólidos e pH de 9,3. Os monômeros utilizados na fabricação do copolímero estatístico foram o ácido acrílico, o acrilato de butila e o metacrilato de metila.

### 4.2 Síntese da Polianilina

Ao invés da PANI sintetizada convencionalmente, foi preparada PANI nanoestruturada, produzida pelo método de mistura rápida, que introduz características de solubilidade em

água. A polianilina na forma sal esmeraldina (forma dopada) foi preparada pelo método de polimerização oxidativa. O monômero de anilina foi destilado (6mL) em uma etapa inicial, e em seguida foi dissolvido em uma solução de HCl (90mL, 1mol.L<sup>-1</sup>) e colocado sob agitação em banho de gelo até atingir a temperatura de 0-4°C. A dopagem da PANI é realizada pelo ácido. O APS (3,76g) foi dissolvido em uma outra solução de HCl (60mL, 1mol.L<sup>-1</sup>) e colocado em banho de gelo até atingir a mesma temperatura. A solução contendo APS foi vertida rapidamente na solução de anilina, atuando como agente oxidante. A mistura foi mantida sob agitação e resfriamento durante 2 horas para prosseguimento da polimerização, como mostrado na Figura 7. Os processos de dopagem e de oxidação ocorrem simultaneamente durante a etapa de polimerização. Ao final desta etapa, a mistura foi filtrada e armazenada em dessecador durante dois dias.



Figura 7. Montagem da etapa de polimerização oxidativa da PANI.

### 4.3 Preparação de Nanocompósitos de Polianilina-Grafeno

A suspensão de grafeno em HCl (1mol.L<sup>-1</sup>) foi obtida por agitação magnética e sonicação em banho de gelo. O monômero de anilina destilado foi dissolvido em uma solução de HCl (1mol.L<sup>-1</sup>) e agitado em banho de gelo até atingir a temperatura de 0-4°C. O grafeno suspenso foi adicionado à solução ácida contendo anilina e em seguida a mistura foi sonicada e agitada para gerar uma dispersão fina. O APS foi dissolvido em uma outra solução de HCl(1mol.L<sup>-1</sup>) e mantido em banho de gelo até atingir a mesma temperatura,

quando foi vertido rapidamente na mistura, atuando como agente oxidante. A mistura foi mantida sob agitação e resfriamento durante 2 horas para prosseguimento da polimerização. Ao final desta etapa, a mistura foi filtrada (Figura 8) e armazenada em dessecador durante dois dias.

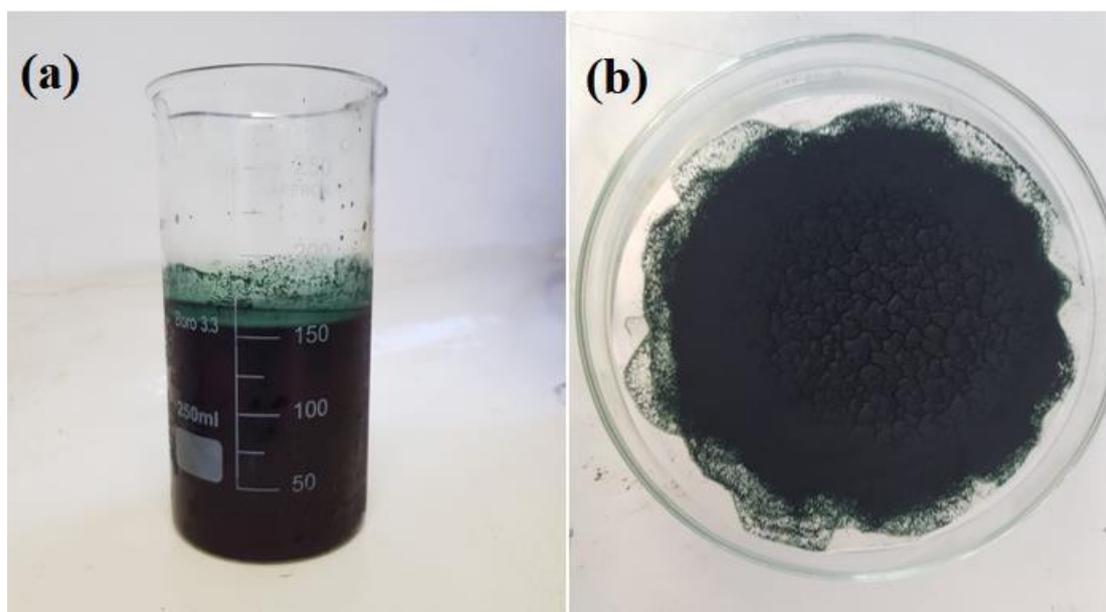


Figura 8. (a) Suspensão do nanocompósito PANI/GR em  $\text{HCl } 1\text{ mol.L}^{-1}$ , após polimerização e (b) Nanocompósito de PANI/GR obtido após filtração.

#### 4.4 Preparação de Nanocompósitos de Polianilina-Grafeno/Acrílico

Foi realizada a incorporação dos nanocompósitos de PANI/GR, com resultados promissores de condutividade (PANI contendo 5% em massa de GR), à matriz acrílica (ACR). A incorporação foi realizada em duas etapas, inicialmente foi adicionado resina acrílica, água e as cargas, para uma pré-dispersão no *SpeedMixer* (Figura 9a) a 3500RPM, por 1 minuto. Em seguida, as misturas foram processadas em um moinho de 3 rolos, nas condições de gap de  $10:5\mu\text{m}$  e 350rpm (Figura 9b). Por fim, os materiais foram depositados em moldes preparados de silicone, para evaporação do solvente e obtenção dos corpos de prova (Figura 10).

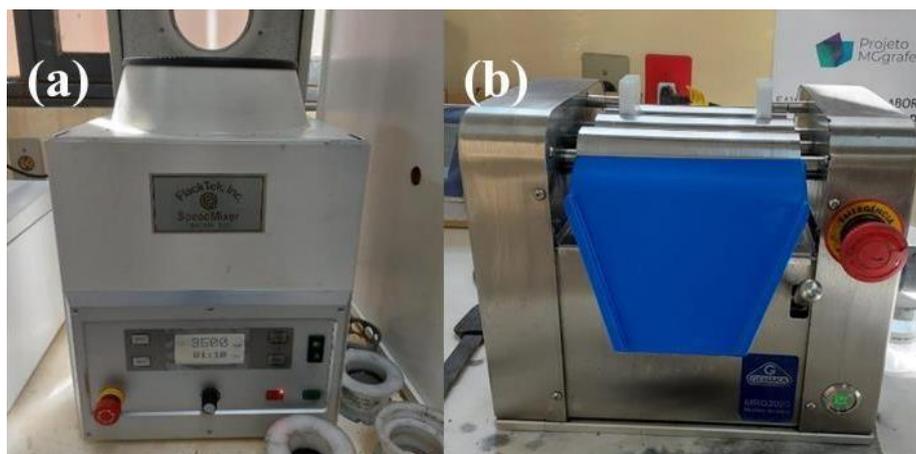


Figura 9. Equipamentos (a) *SpeedMixer* e (b) Moinho de rolos, utilizados para dispersão dos nanocompósitos ternários.

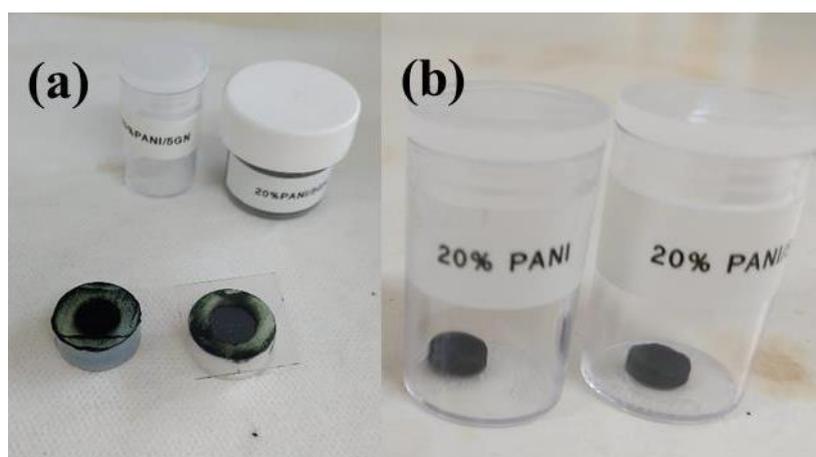


Figura 10. (a) Preparação e (b) obtenção dos corpos de prova dos nanocompósitos ternários.

As composições baseadas nos sistemas binários PANI e GR estão apresentadas na Tabela 3. As composições de 1 a 5 representam os nanocompósitos de PANI/GA através da polimerização *in situ* da anilina na presença de diferentes concentrações de grafeno de poucas camadas (1-5 camadas), enquanto as composições 6 a 9 representam os nanocompósitos de PANI/GB através da polimerização *in situ* da anilina na presença de diferentes concentrações de nanoplaquetas de grafeno (6-10 camadas). A composição 10 representa o nanocompósito de PANI/GN através da polimerização *in situ* da anilina na presença de grafeno funcionalizado com nitrogênio (1-5 camadas).

Tabela 3. Composição em massa das amostras preparadas, constituídas dos sistemas binários de polianilina e grafeno.

<b>Composição</b>	<b>PANI (%)</b>	<b>GR (%)</b>	<b>Notação</b>
<b>1</b>	100,0	-	PANI
<b>2</b>	99,5	0,5	PANI/0,5GA
<b>3</b>	99,0	1,0	PANI/1GA
<b>4</b>	95,0	5,0	PANI/5GA
<b>5</b>	90,0	10,0	PANI/10GA
<b>6</b>	99,5	0,5	PANI/0,5GB
<b>7</b>	99,0	1,0	PANI/1GB
<b>8</b>	95,0	5,0	PANI/5GB
<b>9</b>	90,0	10,0	PANI/10GB
<b>10</b>	95,0	5,0	PANI/5GN

As composições baseadas nos sistemas ternários ACR, PANI e GR estão apresentadas na Tabela 4.

Table 4. Composição em massa das amostras preparadas, constituídas dos sistemas ternários de matriz acrílica, polianilina e grafeno

<b>Composição</b>	<b>ACR (%)</b>	<b>PANI (%)</b>	<b>PANI/5GA(%)</b>	<b>PANI/5GB(%)</b>
ACR	100.0	-	-	-
ACR/PANI	80.0	20.0	-	-
ACR/PANI/5GA	80.0	-	20.0	-
ACR/PANI/5GB	80.0	-	-	20.0

#### 4.5 Construção do dispositivo para medidas do Coeficiente de Seebeck

Um aparelho de baixo custo, fácil construção e operação foi projetado e desenvolvido para a medição do coeficiente Seebeck, o projeto de configuração foi baseado no artigo de Mulla et al. (2021). O aparelho consiste em um suporte de acrílico, que facilita o corte e evita a dissipação de calor para a base durante as medições, devido à sua condutividade térmica extremamente baixa ( $\sim 0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Além disso, o aparelho possui um eletrodo miniaturizado projetado para sonda quente, que contém um aquecedor embutido, um termopar para leitura da temperatura e um fio de cobre elétrico para a detecção de tensão. Por fim, possui outra sonda/eletrodo que atua como sonda fria para a medição do coeficiente Seebeck. Esse atua como um elemento de contato na superfície superior da

amostra durante as medições. As informações sobre os componentes usados, o design do aparelho e ajustes necessários são detalhadas a seguir.

### I. Fabricação da Base

As peças foram desenhadas separadamente com auxílio do software SolidWorks, como pode ser observado na Figura 11, e depois separadamente montadas para fabricação da base. A base de acrílico consiste em um conjunto de 6 chapas que totalizam aproximadamente 25mm de espessura. As chapas foram cortadas com auxílio de um cortador a laser, em quadrados de 80mm x 80mm.

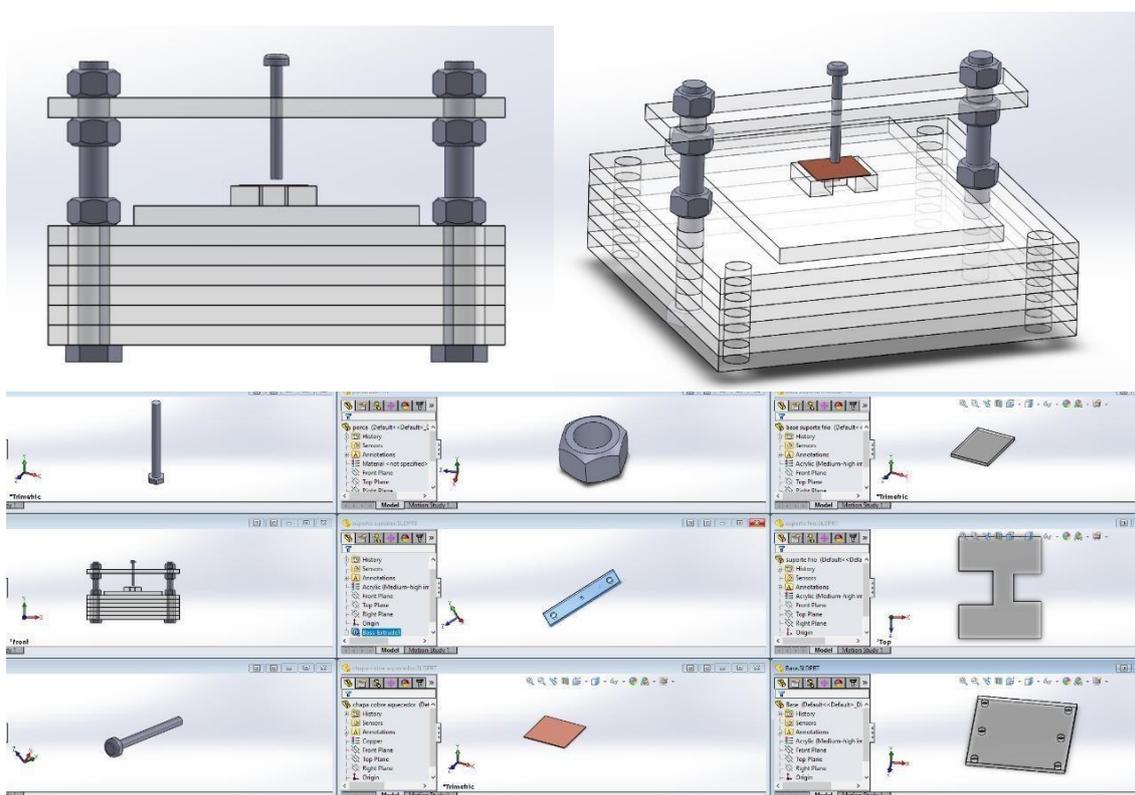


Figura 11. Desenhos das peças e materiais utilizados para construção do dispositivo, projetados no Software SolidWorks, versão 2014.

Um arranjo superior foi adicionado para exercer pressão sobre a amostra. O arranjo consiste em uma tira de acrílico de 3mm de espessura e dimensões 15mm de largura x 80mm de comprimento. Dois furos laterais foram realizados para encaixar dois parafusos (comprimento 50mm, espessura 5mm) que suportam o arranjo. Além disso, um pequeno orifício é feito no centro da tira para acomodar uma porca e um parafuso fino (2mm de

largura, 30mm de comprimento), que pressiona diretamente a parte superior da amostra, garantindo a eficiência do contato elétrico.

## II. Fabricação da Sonda Quente

Sobre um substrato retangular (área de superfície 12mm x 15mm) de 3mm de espessura foi montada a sonda quente. Um pequeno suporte inferior foi cortado para acomodar um aquecedor, um termopar e um fio de contato. Uma rede resistiva atuou como um pequeno aquecedor resistivo. A rede resistiva (Modelo: Royal Ohm, 9 pinos, resistência 100 $\Omega$ ) foi adquirida e cortada em um elemento de 2 pinos, como indicado no artigo. Para leitura das temperaturas, foram usados termopares do tipo k disponíveis, que são comumente usados para medições em temperatura ambiente. Um fio de contato elétrico de cobre foi utilizado para a detecção de tensão.

O fio e o termopar foram soldados, com solda branca, a uma fina folha de cobre (espessura  $\sim 200\mu\text{m}$ ) de área de superfície de 12mm x 12mm, pois o adesivo condutor epóxi indicado no artigo mostrou-se quebradiço e de baixa resistência mecânica. Como o elemento aquecedor (resistor) queimou durante os primeiros testes e devido à dificuldade de substituição, foi necessária uma adaptação ao projeto do artigo. Desenvolveu-se um substrato de acrílico removível, mais fácil de se manipular, com dois parafusos de fixação ao invés da fixação com cola adesiva. Os três componentes da sonda quente foram fixados no substrato acrílico removível para permitir eventuais trocas de elementos.

## III. Fabricação da Sonda Fria

A sonda fria consiste em um termopar tipo k e os fios elétricos fixados em uma folha de cobre. A folha atua como elemento de contato com a superfície superior da amostra, e possui 5mm de largura x 15mm de comprimento, espessura  $\sim 200\mu\text{m}$ . As extremidades da folha de cobre são unidas e sobrepostas, pois esta é dobrada com os componentes fixados no meio do seu comprimento, envolvendo e fechando um circuito com o termopar e os fios elétricos.

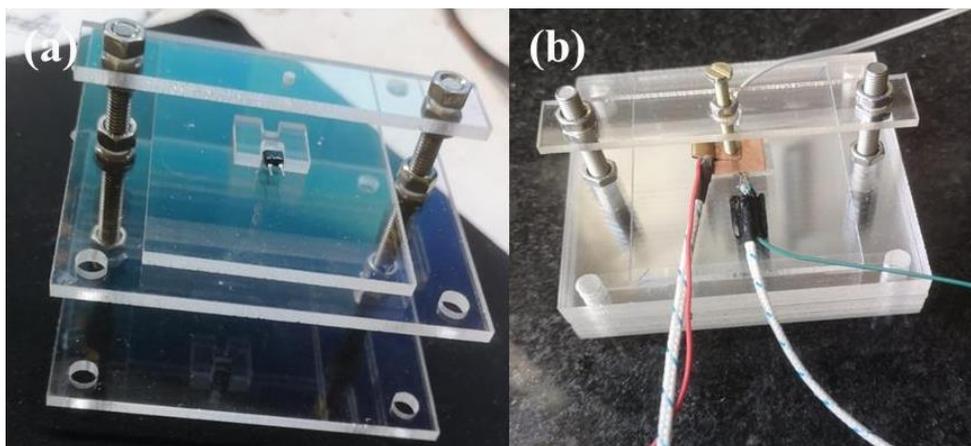


Figura 12. (a) Montagem parcial e (b) montagem final do dispositivo.

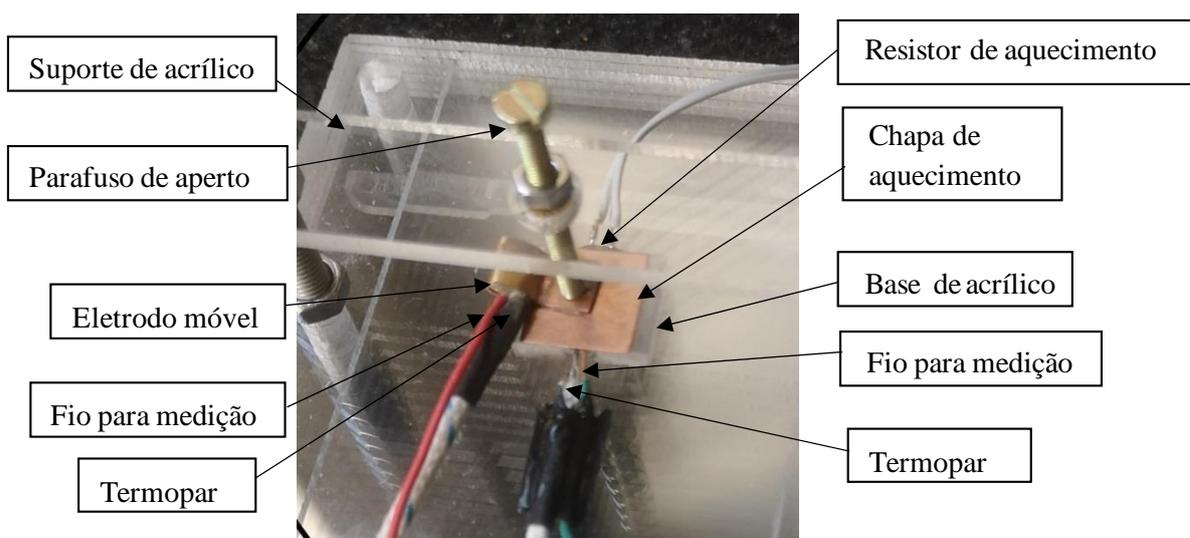


Figura 13. Elementos constituintes do dispositivo.

#### IV. Finalização do dispositivo

Para a medição do coeficiente Seebeck, uma diferença de temperatura deve ser gerada entre dois pontos de uma amostra. Neste aparelho desenvolvido, a amostra é posicionada em cima da sonda quente e, em seguida, a sonda fria é posicionada acima da amostra. O parafuso é abaixado para pressionar e garantir contato entre a amostra e as sondas.

Para gerar o gradiente de temperatura na amostra, um dispositivo da Série B2900A da Keysight Technologies foi utilizado como fonte de energia elétrica DC. O aparelho é uma Unidade de Fonte/Medida (SMUs) com a capacidade de fornecer e medir tensão e corrente. A versão de precisão B2911A (*single channel*) utilizada possui 10fA e 100nV de resolução para medição e fornecimento.

Após atingir a estabilidade na temperatura gerada na sonda quente, as medições foram registradas. Os parâmetros termoelétricos foram determinados à temperatura ambiente (condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e difusividade térmica). As medições de temperatura foram feitas conectando os termopares a um termômetro digital (*Two K-type*), com resolução de  $0.1^{\circ}\text{C}$  e precisão de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . As medições de tensão foram realizadas usando um multímetro digital com resolução de tensão de  $1\mu\text{V}$  (Modelo: Keysight/Agilent, 34401ª DMM).

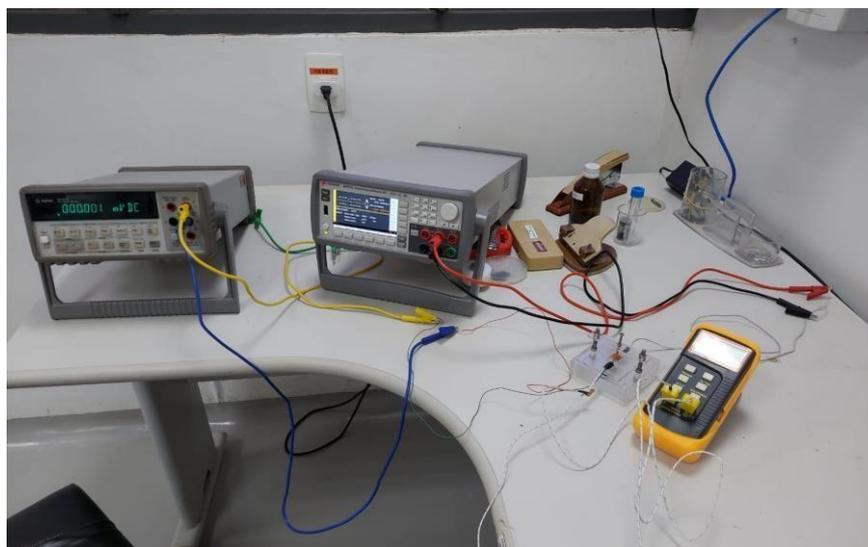


Figura 14. Finalização da montagem para medição do coeficiente de Seebeck.

## 4.6 Caracterizações

### 4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica permitiu observar a morfologia, estrutura e distribuição espacial. As imagens foram geradas utilizando-se sinais de elétrons secundários (SE), a partir de um microscópio FEI® Quanta3D, no Centro de Microscopia da UFMG. Para o preparo da amostra, o material em pó foi depositado sobre um substrato de silício em uma área com tamanho aproximado ao do *stub* utilizado na montagem no porta-amostras do MEV. Um pedaço de  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  da fita dupla face de carbono foi colado no *stub* e, em seguida, a face exposta da fita foi pressionada sobre o grafeno depositado no Si. Em seguida, um jato de ar foi aplicado para remover as partículas não aderidas à fita de C. Este procedimento foi repetido 3 vezes para assegurar uma cobertura homogênea da fita.

#### 4.6.2 Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica permitiu estudar a cristalinidade e a variação do espaçamento interplanar ( $d$ ), pela análise dos picos de difração característicos no difratograma. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, localizado no Departamento de Física da UFMG, utilizando um equipamento Empyrean da marca Malvern Panalitical em tubo de cobre de alta resolução, em um intervalo de varredura de  $2\theta = 23$  até  $30^\circ$ . O espaçamento interplanar ( $d$ ) foi encontrado utilizando a lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad (\text{Equação 5}),$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

#### 4.6.3 Termogravimetria (TG/DTG)

Esta técnica permitiu avaliar a estabilidade térmica das amostras, mediante a análise das curvas de perda de massa (TG) e da derivada dessas curvas (DTG). Para isso, aproximadamente 10mg de amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$  a uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de ar sintético. As curvas TG e DTG foram obtidas no Laboratório de Caracterização do projeto MG grafeno, localizado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN, utilizando um Analisador Termogravimétrico modelo Q5000 da TA Instruments.

#### 4.6.4 Espectroscopia Raman

Essa técnica permitiu estudar características estruturais do grafeno, como número de camadas ( $N$ ), a distância entre os defeitos ( $L_D$ ), o tamanho de cristalito no plano ( $L_a$ ) e densidade superficial de defeitos pontuais ( $n_D$ ), mediante a análise das bandas da amostra em pó, num intervalo de número de onda de  $1000$  até  $3500\text{cm}^{-1}$  utilizando-se um laser de energia de excitação de  $532\text{nm}$  ( $2,33\text{eV}$ ). Além disso, foi utilizada uma objetiva de aumento de 10 vezes, com um tempo de integração de 30s por espectro e medido em 5 pontos diferentes para a obtenção do espectro final. Essa caracterização foi feita no espectrômetro Raman confocal WITec, modelo alpha 300 RA, no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano), localizado no Departamento de Física da UFMG.

Utilizando-se um programa desenvolvido pelo Projeto MGgrafeno, o número de camadas (N) foi calculado para as amostras de GR. O tamanho do cristalito ( $L_a$ ), a distância entre os defeitos ( $L_D$ ) e a densidade dos defeitos ( $n_D$ ) podem ser determinados relacionando-se as bandas G e D e o comprimento de onda emitido pelo laser através das equações:

$$L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$L_D^2 \text{ (nm}^2\text{)} = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_l^2 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad \text{(Equação 7)}$$

O cálculo da densidade dos defeitos ( $n_D$ ), poder ser feito através da equação abaixo, quando  $L_D > 10\text{nm}$ .

$$n_D \text{ (cm}^{-2}\text{)} = \frac{(1,8 \pm 0,5) \times 10^{22}}{\lambda_l^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right) \quad \text{(Equação 8)}$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda emitido pelo laser e  $\frac{I_D}{I_G}$  é a relação de intensidade das bandas G e D (Cançado et al., 2011).

#### 4.6.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permitiu observar as bandas características de absorção na região do IV das amostras de PANI e grafeno mediante a análise dos espectros de FTIR num intervalo de número de onda entre 4000 e 650 $\text{cm}^{-1}$ . Esta caracterização foi feita no Laboratório de Caracterização do Projeto MGgrafeno, localizado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN, utilizando-se o método de refletância total atenuada (ATR). O equipamento usado para as análises foi um espectrômetro Frontier IR da Perkin Elmer, com cristal ATR de diamante/ZnSe. Foi utilizado o software Spectrum da Perkin Elmer para as análises dos espectros.

#### 4.6.6 Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Esta técnica permitiu avaliar as bandas de transição e interações de transferência de carga da PANI e grafeno, pela análise das mudanças na absorção ou transmissão de radiação na região UV–Vis num intervalo de número de onda entre 190 e 900cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro modelo Lambda 365 marca Perkin Elmer, no Laboratório de Caracterização do Projeto MGgrafeno, localizado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN. Para as medições, foram utilizadas cubetas de quartzo com 10mm de caminho ótico e água destilada como fluido de referência. O *band gap* foi estimado através do software Origin, a partir da extrapolação da região linear para interceptação do eixo X do gráfico construído segundo a relação de Tauc:

$$(\alpha hu)^{1/n} = A (hu - E_g) \quad (\text{Equação 9})$$

Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $u$  é a frequência do fóton,  $A$  é uma constante de proporcionalidade e  $E_g$  é o band gap. O valor do expoente  $n$  denota a natureza da transição eletrônica, se permitida ou proibida, se direta ou indireta. Para este caso,  $n = 2$  para transições indiretas permitidas (Viezbickeetal., 2015).

#### 4.6.7 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) permitiu o estudo de reações de oxirredução da polianilina. Foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato (AUTOLAB modelo PGSTAT302N, software NOVA 1.11) para realização das medidas. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl foi utilizado, como contra-eletrodo um eletrodo comercial de platina e a amostra como eletrodo de trabalho. Uma dispersão homogênea de PANI foi depositada sobre um substrato ITO para formação de um filme, e após 24horas de secagem foi obtido o eletrodo de trabalho. Como eletrólito foi utilizado uma solução de LiClO<sub>4</sub> 0,1mol.L<sup>-1</sup>. A voltametria cíclica foi realizada na faixa de potencial de -0,5V a +1,5V com velocidade de varredura de 10mV.s<sup>-1</sup>, realizando 3 ciclos.

#### 4.6.8 Condutividade Elétrica - 4 pontas

A condutividade elétrica foi determinada através da medida da resistência (R) pelo método da sonda de quatro pontas, usando o multímetro Keysight B2911A Fonte de Precisão/Unidade de Medição, do Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas

do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (LMPT/CDTN). A versão de precisão B2911A (canal único) possuem 10 fA e 100 nV de resolução para medição e fornecimento. O método padrão de quatro pontas é amplamente utilizado em instrumentos comerciais para medição de  $\sigma$ , que é calculado por  $\sigma = L/(RA_S)$ , onde R é a resistência elétrica,  $A_S$  é a área da seção transversal e L é a distância da sonda. A área das amostras foi medida usando um Micrômetro Externo Starfer. Para os formatos e arranjos das amostras utilizadas neste trabalho, o fator de correção do método quatro pontas foi  $F = 1$  (Giroto et al., 2002).

#### **4.6.9 Condutividade Térmica - Quadrupolo Térmico**

Para a determinação da difusividade térmica das amostras foi utilizado o difusímetro QuadruFlash 1200 da marca Protolab, do Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (LMPT/CDTN). Este difusímetro consiste de uma lâmpada de xenônio de 1200 J responsável pelo pulso de energia, um conjunto de três termopares, um termopar de controle da temperatura do forno, um detetor de IR de InSb, um forno e uma unidade de aquisição e tratamento do sinal elétrico. Todas as amostras foram recobertas com grafite coloidal em ambas as faces de medição para uniformizar absorção de calor. A incerteza expandida de medição foi estimada de acordo com o ISO/BIPM *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (JCGM, 2008).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos materiais de partida e dos materiais preparados, isto é, as amostras de ACR, PANI e GR, os nanocompósitos de PANI/GA, PANI/GB e PANI/GN preparados através da polimerização *in situ* da anilina na presença de diferentes concentrações de grafeno, e os nanocompósitos ternários obtidos a partir da incorporação em matriz acrílica (ACR).

### 5.1 Nanocompósitos binários

#### 5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de se observar a estrutura e morfologia das amostras desenvolvidas, foram obtidas imagens a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 15(a) mostra a imagem MEV da amostra de GA. Pode-se observar a morfologia em forma de camadas ou lamelas de tamanhos variáveis, típica dos nanomateriais grafíticos. A Figura 15(b) da amostra GB revela o empilhamento de planos atômicos de carbono, relacionado às fortes interações atrativas de van der Waals. A Figura 15(c) da amostra GN revela uma estrutura que consiste em agregados de folhas de carbono enrugadas. O enrugamento observado na estrutura pode ser atribuído à dopagem de nitrogênio nas folhas de grafeno. A substituição dos átomos de carbono na estrutura do grafeno por átomos de nitrogênio leva aos defeitos topológicos observados (Damodar et al., 2018).

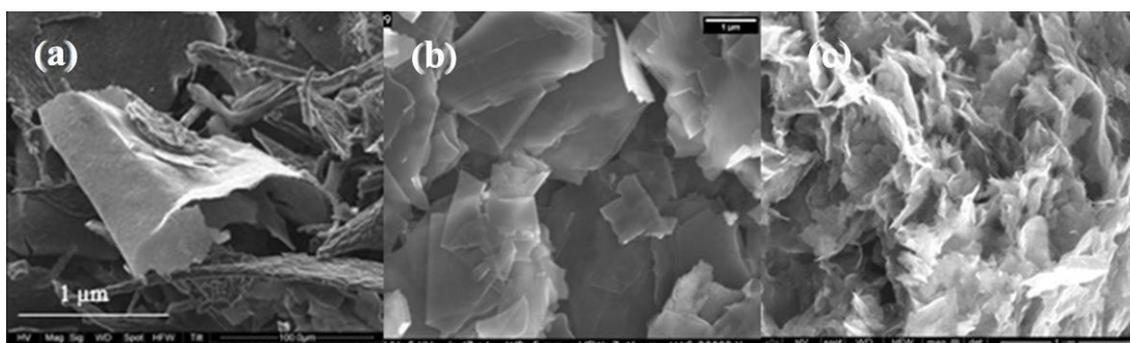


Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um aglomerado de flocos característicos (a) do GA, (b) do GB e (c) do GN.

A Figura 16 mostra a micrografia de MEV da amostra de PANI pura, preparada pelo método de polimerização *in situ*. Foi observada a presença de nanobastões interligados de PANI, com aproximadamente 120-150nm de comprimento e cerca de 50nm de largura. A rota de síntese de mistura rápida e o uso de altas concentrações de ácido forte, como o caso do dopante HCl ( $0,5-2\text{mol.L}^{-1}$ ), enfraqueceu o crescimento secundário, acelerando o tempo de indução e levando a anilina a polimerizar em uma determinada orientação. Portanto, uma maior formação de estruturas de nanobastões foi obtida devido ao período de indução rápido (Xingetal., 2006).

Observa-se na imagem a formação de uma pequena porção de nanofibras, além de partículas granulares (Figura 16) (Huang et al. 2004, Konyushenko et al., 2005). As nanofibras são formadas inicialmente e se tomam centros de nucleação para a precipitação de polianilina adicional, resultando nas estruturas granulares de formato irregular. Portanto, poucas nanofibras são observadas (Huangetal. 2004).

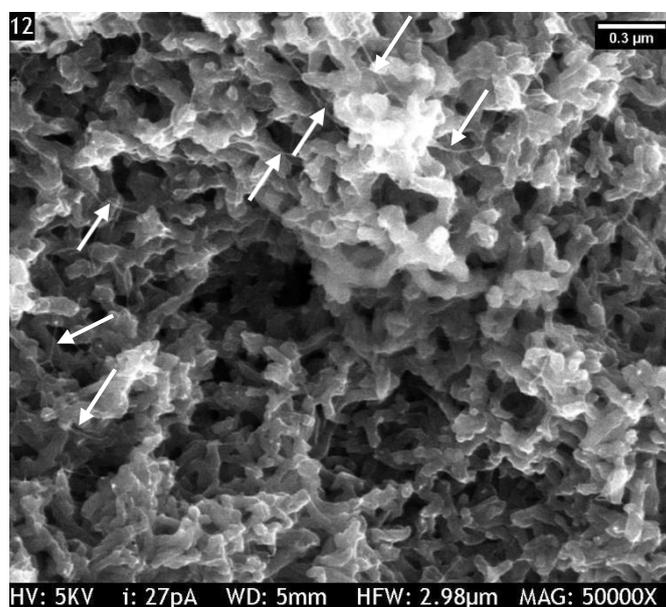


Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PANI pura, mostrando uma pequena porção de nanofibras (setas) na amostra.

No entanto, com a adição e aumento da concentração de grafeno, a espessura dos nanobastões foi gradativamente aumentada, conforme mostrado nas Figuras 17 (a-d), 18 (a-d) e 19. A morfologia dos nanocompósitos PANI/GA, PANI/GB e PANI/GN em maiores concentrações de grafeno mudou para uma estrutura semelhante à granular

desordenada (Hao et al., 2011). As folhas de grafeno se tomam centros de nucleação para precipitação de polianilina adicional, que manteve o crescimento secundário em formato de partículas granulares irregulares. Portanto, menos nanobastões são observados (Huang et al., 2004).

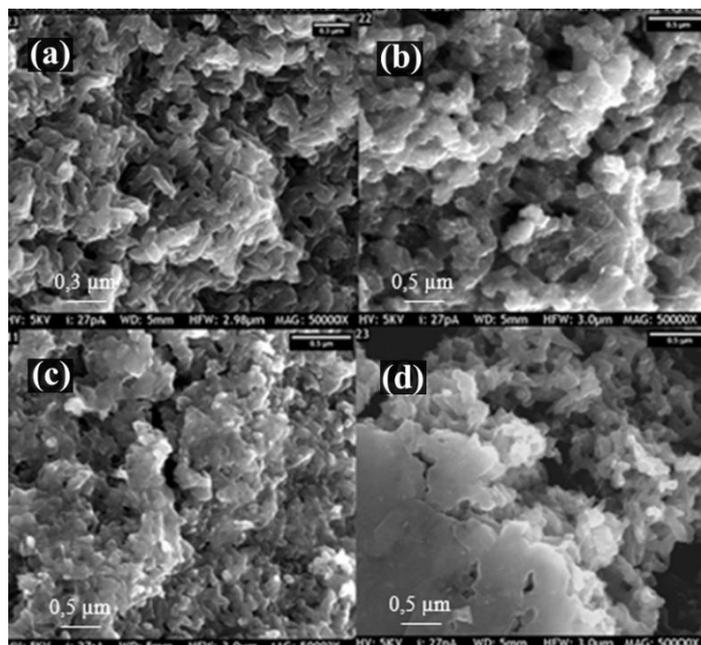


Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra PANI/0,5GA, (b) amostra PANI/1GA, (c) amostra PANI/5GA e (d) amostra PANI/10GA.

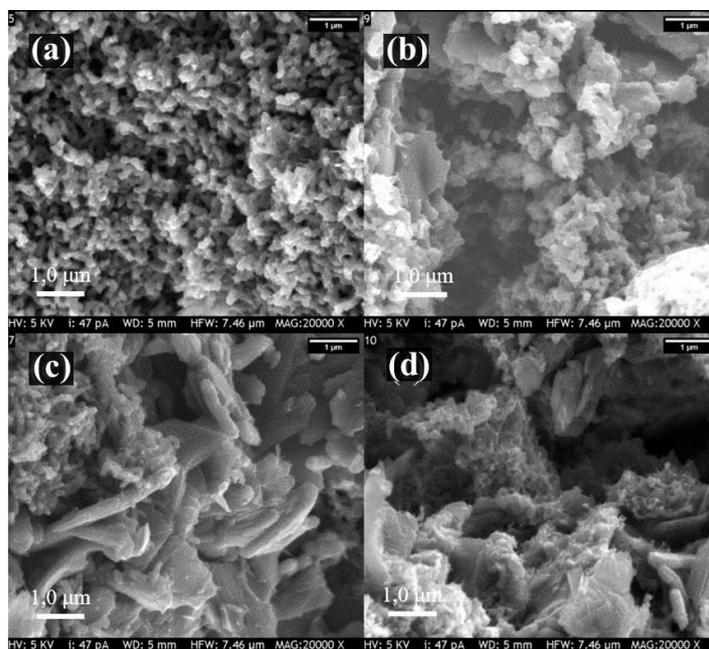


Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) amostra PANI/0,5GB, (b) amostra PANI/1GB, (c) amostra PANI/5GB e (d) amostra PANI/10GB.

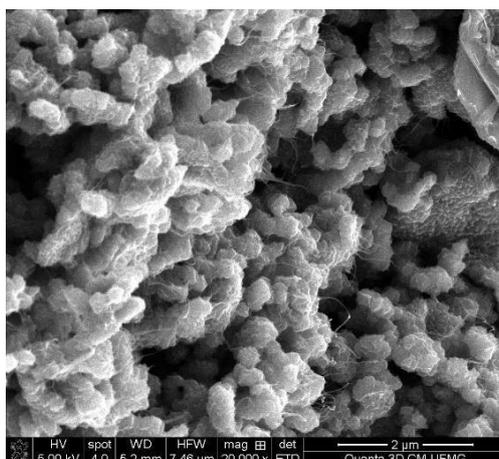


Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de varredurada amostra PANI/5GN.

### 5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A estrutura dos compósitos PANI/GR foi investigada por medidas de difração de raios X em pó (DRX). Os padrões de DRX do GR, da PANI, e das amostras de PANI/GR são mostrados nas Figuras 20 a 22.

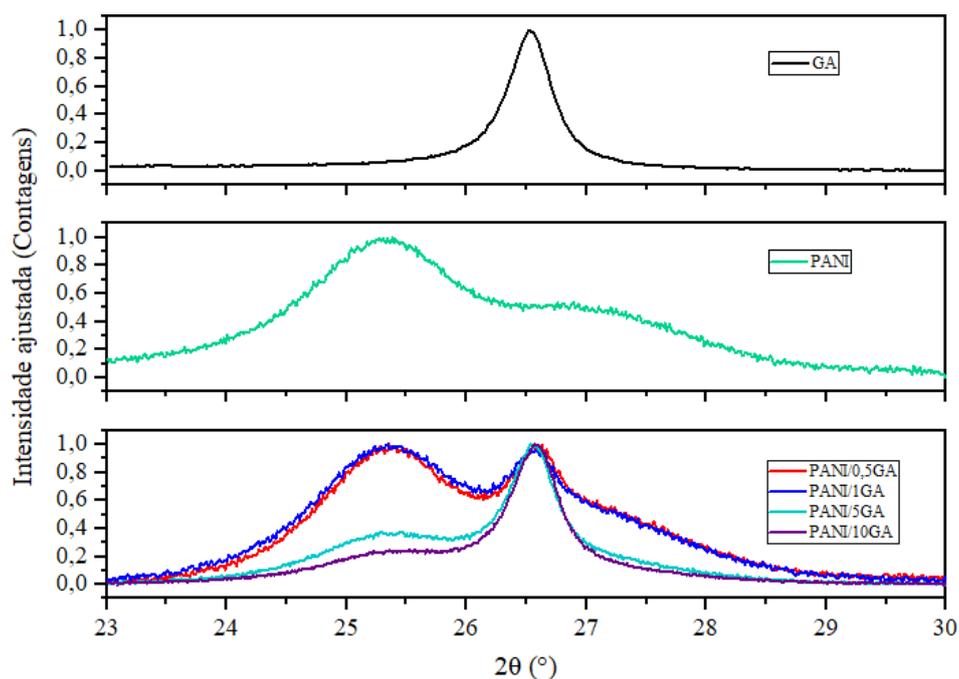


Figura 20. Padrões de difração de raios X das amostras de GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.

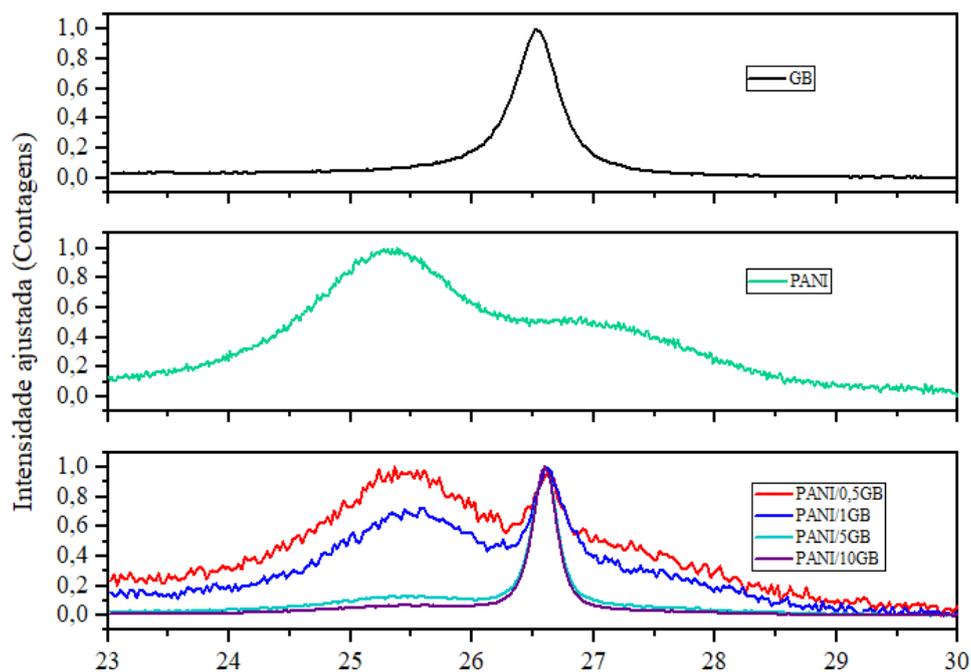


Figura 21. Padrões de difração de raios X das amostras de GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.

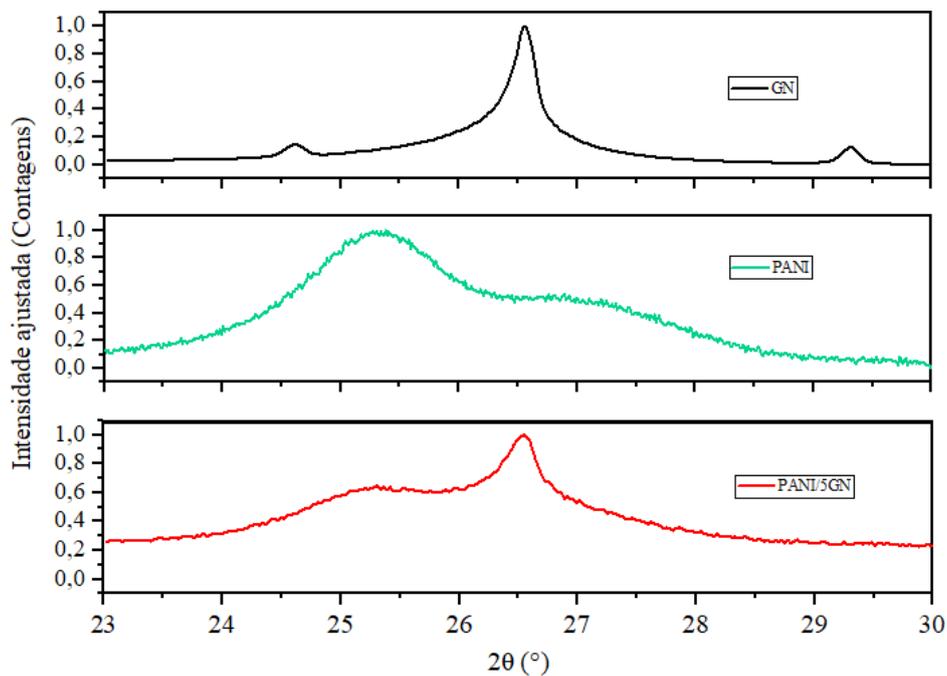


Figura 22. Padrões de difração de raios X das amostras de GN, PANI, PANI/5GN.

Tabela 5. Posições angulares e respectivos espaçamentos interplanares relativos à análise dos picos de difração característicos das amostras de PANI, GR e PANI/GR.

Amostra	Pico (200) da PANI (~25,3°)		Pico (002) do grafeno (~26,5°)	
	Pos. (°2θ)	Esp. d (Å)	Pos. (°2θ)	Esp. d (Å)
PANI	25,300	3,520	-	-
GA	-	-	26,545	3,358
PANI/0,5GA	25,290	3,522	26,594	3,352
PANI/1GA	25,342	3,515	26,545	3,358
PANI/5GA	25,262	3,525	26,554	3,357
PANI/10GA	25,281	3,523	26,573	3,355
GB	-	-	26,580	3,353
PANI/0,5GB	25,196	3,535	26,634	3,347
PANI/1GB	25,564	3,485	26,618	3,349
PANI/5GB	25,486	3,492	26,606	3,350
PANI/10GB	25,403	3,506	26,604	3,351
GN	-	-	26,570	3,355
PANI/5GN	25,415	3,505	26,545	3,358

A amostra PANI pura exibe um pico de reflexão amplo e intenso em  $2\theta = 25,3^\circ$  (isto é,  $d = 0,35\text{nm}$ ), que é característico dos planos cristalinos (200), sendo atribuído à periodicidade paralela à cadeia do polímero. Esse pico de reflexão pertence ao sal esmeraldina (ES), e indica a presença de alguma ordem cristalina responsável pela condutividade da PANI, sugerindo que o tempo de polimerização e a agitação permitiram o controle da ordenação e crescimento das cadeias. Essas observações são apoiadas pelas imagens MEV, em que as cadeias moleculares na forma de estrutura homogênea de nanobastões foram observadas (Guietal., 2014; Tongetal., 2014).

Para as amostras de PANI/GR, um pico de reflexão amplo centrado em  $2\theta = 26,5^\circ$  foi observado nos padrões de DRX, esse pico pode ser atribuído ao plano de reflexão (002) do grafeno e está associado à sua estrutura lamelar característica com um espaçamento entre camadas de  $0,33\text{nm}$ . O formato estreito e de alta intensidade deste pico no difratograma confirma a cristalinidade e o arranjo repetitivo de longo alcance da estrutura do grafeno. A alteração na intensidade do pico relacionado aos planos cristalinos (200) da PANI nas amostras com maiores teores de grafeno pode estar relacionada com as mudanças na composição em massa entre as amostras (Guietal., 2014).

### 5.1.3 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) das amostras de GR, da amostra de PANI e dos nanocompósitos de PANI/GR são mostradas nas Figuras 23 a 25.

Para a amostra de grafeno de poucas camadas (GA) (Figura 23), a curva termogravimétrica apresenta duas etapas. A primeira etapa se inicia em 294°C, com uma decomposição térmica máxima em aproximadamente 328°C, e pode ser relacionada a temperatura de decomposição do aditivo surfactante utilizado na produção do grafeno, responsável pela sua estabilização em dispersão aquosa, representando uma perda de massa de 29,1%. A segunda etapa entre 604-697°C pode ser atribuída a decomposição do grafeno produzido pelo Projeto MGgrafeno, representando uma perda de massa de 67,6%, com uma decomposição térmica máxima em aproximadamente 672°C.

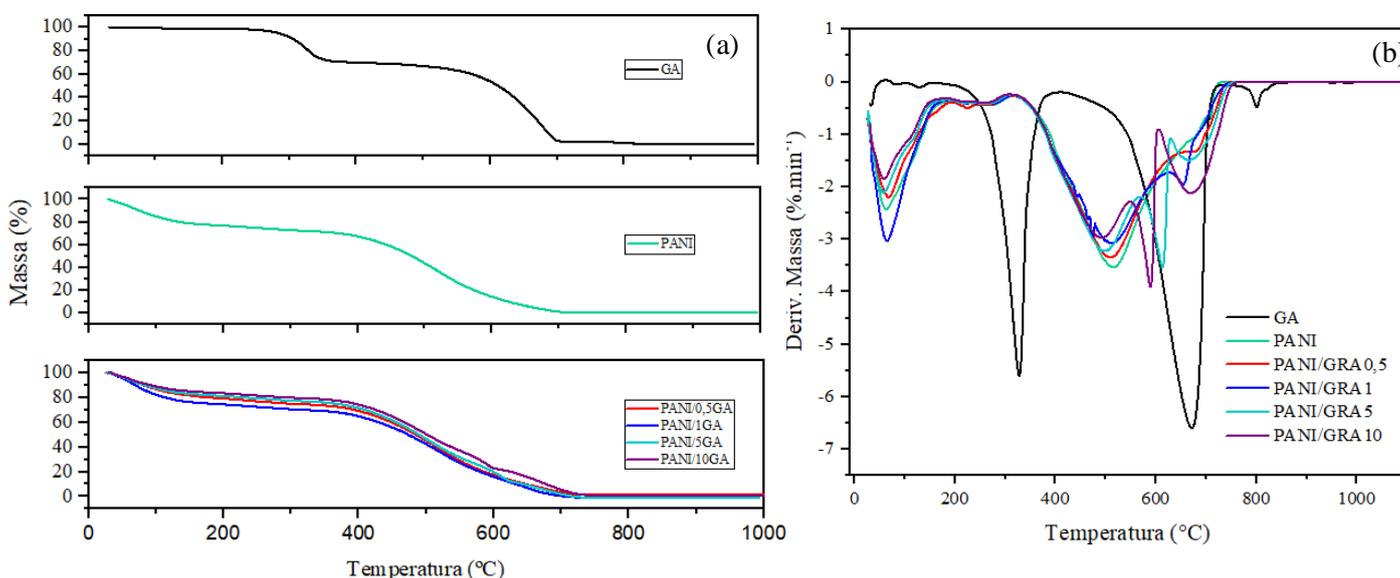


Figura 23. Curvas (a)TG e (b) DTG para as amostras de GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.

Para a amostra de nanoplacas de grafeno (GB) (Figura 24), a curva termogravimétrica também apresenta duas etapas. A primeira etapa de decomposição do aditivo surfactante possui uma decomposição térmica máxima em aproximadamente 320°C, representando uma perda de massa de 4,10%, uma quantidade inferior a amostra do GA, representando apenas os surfactantes que ficam adsorvidos na superfície das partículas, mesmo após o processo de secagem. A segunda etapa entre 689-801°C pode ser atribuída a decomposição do grafeno produzido pelo Projeto MGgrafeno, representando

uma perda de massa de 94,5%, com uma decomposição térmica máxima em aproximadamente 760°C.

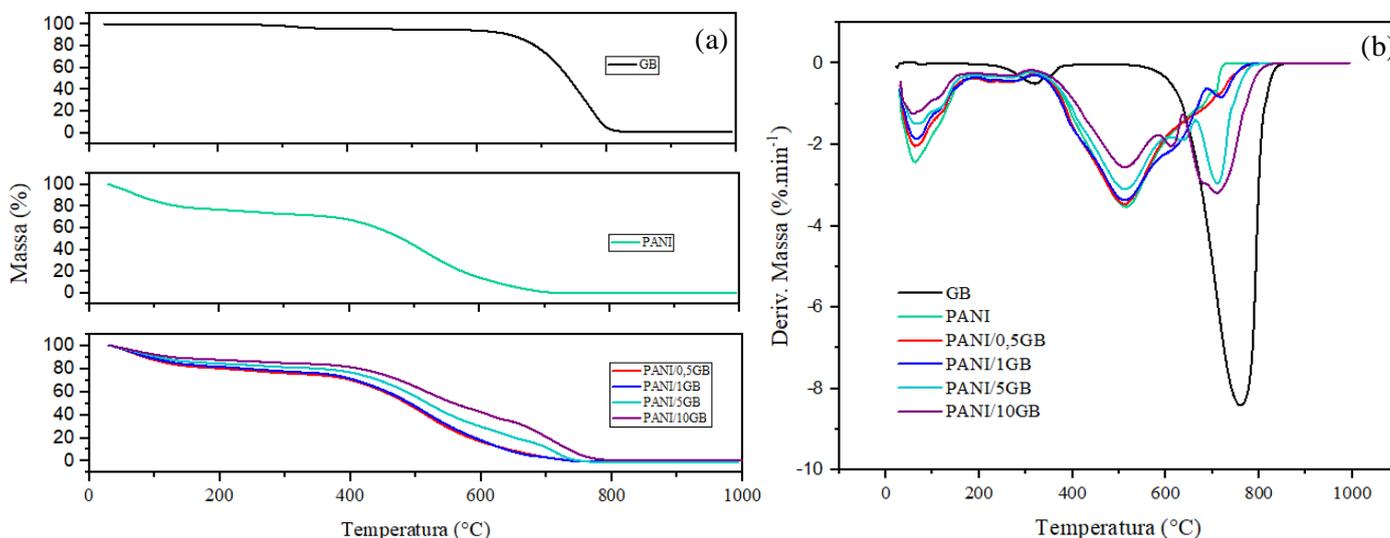


Figura 24. Curvas (a) TG e (b) DTG para as amostras de GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.

Cinco etapas principais de perda de massa foram observadas na curva TG das amostras de PANI/GA e PANI/GB. A perda de massa inicial ao longo da faixa de temperatura 40-150°C pode ser atribuída principalmente à perda de umidade presente nas amostras. A segunda etapa de perda de massa ocorre em aproximadamente 265°C e pode ser atribuída à perda de HCl atuando como o dopante primário, representando uma perda de massa de 5,06% na amostra de PANI (Bhadra et al., 2007; Bhadra et al., 2008; Firdaus et al., 2020; Saha et al., 2018; Imran et al., 2014). Nos nanocompósitos, a etapa de decomposição do dopante exibiu menor perda de massa com aumento da concentração de grafeno.

Para a amostra de PANI, a terceira etapa (de maior perda de massa (72,08%)) pode ser atribuída à decomposição térmica das cadeias da polianilina. Para os nanocompósitos, a temperatura máxima correspondente à decomposição térmica das cadeias da polianilina diminuiu com o aumento da concentração de grafeno. O valor de  $T_{\text{máx}}$  para PANI é 515°C,

que é relativamente deslocado para 510, 510, 497 e 492°C para amostras contendo 0,5, 1, 5 e 10% em massa de GA e não foram alterados para amostras contendo 0,5, 1, 5 e 10% em massa de GB, respectivamente (Bhadra et al., 2007; Bhadra et al., 2008; Firdaus et al., 2020; Saha et al., 2018; Imran et al., 2014). Portanto, para os nanocompósito PANI/GR observou-se uma perda de massa variando entre 73 e 38% próximo de 500°C, indicando que os nanocompósitos possuem em média 56% em massa de PANI.

Além disso, novas etapas de perda de massa são mostradas nas curvas termogravimétricas (TG) dos nanocompósitos, referentes a decomposição do aditivo surfactante e do grafeno. A etapa de decomposição do aditivo surfactante pode ser observada nas amostras com concentrações superior a 5% em massa de grafeno.

A etapa de decomposição térmica do GA foi deslocada para 681, 654, 666 e 668°C, nos nanocompósitos de PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA, respectivamente. A decomposição térmica do GB foi deslocada para 708, 718, 711 e 710°C, nos nanocompósitos de PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB, respectivamente. As perdas de massa associadas ao grafeno variam entre 2 e 35% próximo de 700°C, indicando que os nanocompósitos possuem em média 14% em massa de GR. A Tabela 6 resume as etapas de perda de massa e temperaturas máximas correspondentes.

Tabela 6. Perda de massa (em %) dos diferentes constituintes das amostras de PANI, GA, GB, PANI/GA, PANI/GB, e suas temperaturas máximas correspondentes.

Amostra	T <sub>1</sub> (°C)	Perda de água (%)	T <sub>2</sub> (°C)	Perda de HCl (%)	T <sub>3</sub> (°C)	Degrad ação PANI (%)	T <sub>4</sub> (°C)	Degrad ação surfact ante (%)	T <sub>5</sub> (°C)	Degrad ação GR (%)
PANI	40-150	22,19	265	5,06	515	72,06	-	-	-	-
GA	-	-	-	-	-	-	328	29,10	672	67,60
PANI/0,5GA	40-150	20,71	266	4,93	510	68,8	-	-	681	4,23
PANI/1GA	40-150	24,50	267	4,36	510	57,89	-	-	654	12,92
PANI/5GA	40-150	18,50	261	4,35	497	48,50	613	17,04	666	12,33
PANI/10GA	40-150	16,05	264	4,37	492	40,90	589	15,61	668	21,15
GB	-	-	-	-	-	-	320	4,10	760	94,50
PANI/0,5GB	40-150	18,59	254	5,86	513	73,12	-	-	708	2,48

PANI/1 GB	40-150	17,48	272	4,82	513	69,01	-	-	718	4,29
PANI/ 5 GB	40-150	15,39	269	3,46	513	51,93	638	9,75	711	20,46
PANI/ 10 GB	40-150	12,00	266	3,40	514	38,33	612	10,69	710	34,90

A curva termogravimétrica da amostra de grafeno funcionalizado com nitrogênio (GN) (Figura 25), apresenta três etapas. Observa-se uma primeira etapa de pequena perda de massa abaixo de 100°C, provavelmente devido à perda de umidade adsorvida, representando uma perda de massa de 1,22%. A segunda etapa com decomposição térmica máxima em aproximadamente 175°C representa a eliminação de espécies contendo N, uma perda de massa de 5,62% (Shazali et al., 2018). A terceira etapa entre 249-677°C pode ser atribuída a decomposição do grafeno produzido pelo Projeto MGgrafeno, representando uma perda de massa de 85,55%, com uma decomposição térmica máxima em aproximadamente 603°C.

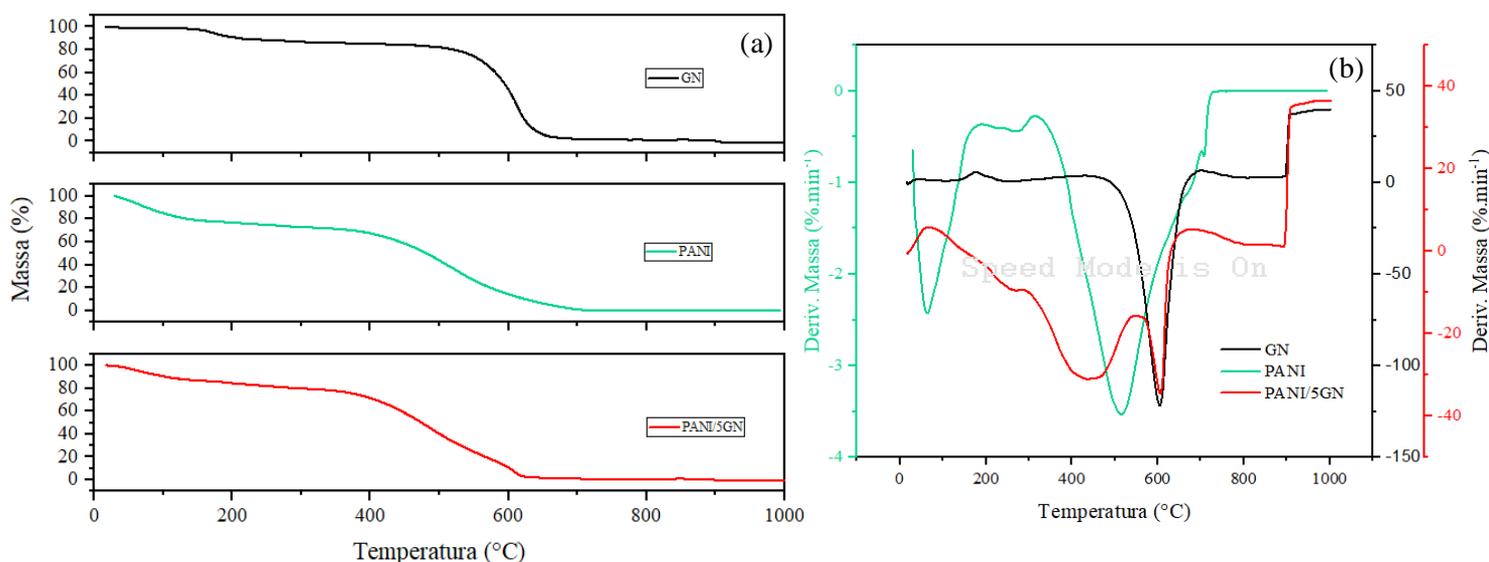


Figura 25. Curvas TG para as amostras de GN, PANI, PANI/5GN.

Cinco etapas distintas de perda de massa foram observadas na curva TG das amostras de PANI/GN, como pode ser observado na Tabela 7. A primeira etapa em temperatura abaixo de 150°C corresponde à perda de perda de umidade adsorvida. A segunda etapa em temperatura de aproximadamente 188°C pode ser associada a perda dos grupos nitrogenados e oxigenados, correspondendo a uma perda de massa de 3,74%. A etapa atribuída à perda do dopante HCl representando uma perda de massa de 4,78% na

amostra PANI/5GN. Em temperaturas mais altas de 482°C é observada a degradação da PANI, onde a perda de massa é intensa (57,93%). A última etapa de decomposição térmica associada a degradação do grafeno ocorreu com perda de massa de 17,79%, com temperatura máxima em 605°C.

Tabela 7. Perda de massa (em %) dos diferentes constituintes das amostras de PANI, GN, PANI/GN, e suas temperaturas máximas correspondentes.

Amostra	T <sub>1</sub> (°C)	Perda de água (%)	T <sub>2</sub> (°C)	Perda de Grupos N e O (%)	T <sub>3</sub> (°C)	Perda de HCl (%)	T <sub>4</sub> (°C)	Degrad ação PANI (%)	T <sub>5</sub> (°C)	Degrad ação GR (%)
PANI	40-150	22,19	-	-	265	5,06	515	72,06	-	-
GN	40-100	1,22	175	5,62	-	-	-	-	603	85,55
PANI/5 GN	40-150	13,19	188	3,74	261	4,78	482	57,93	605	17,79

#### 5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros FTIR foram obtidos a fim de elucidar a estrutura das amostras, como mostrado nas Figuras 26-28.

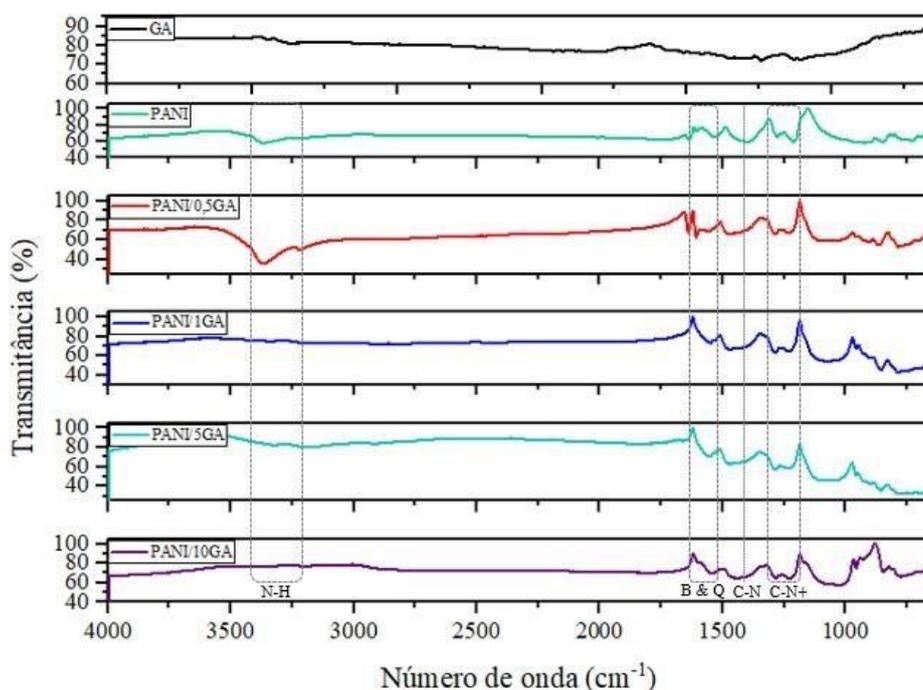


Figura 26. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.

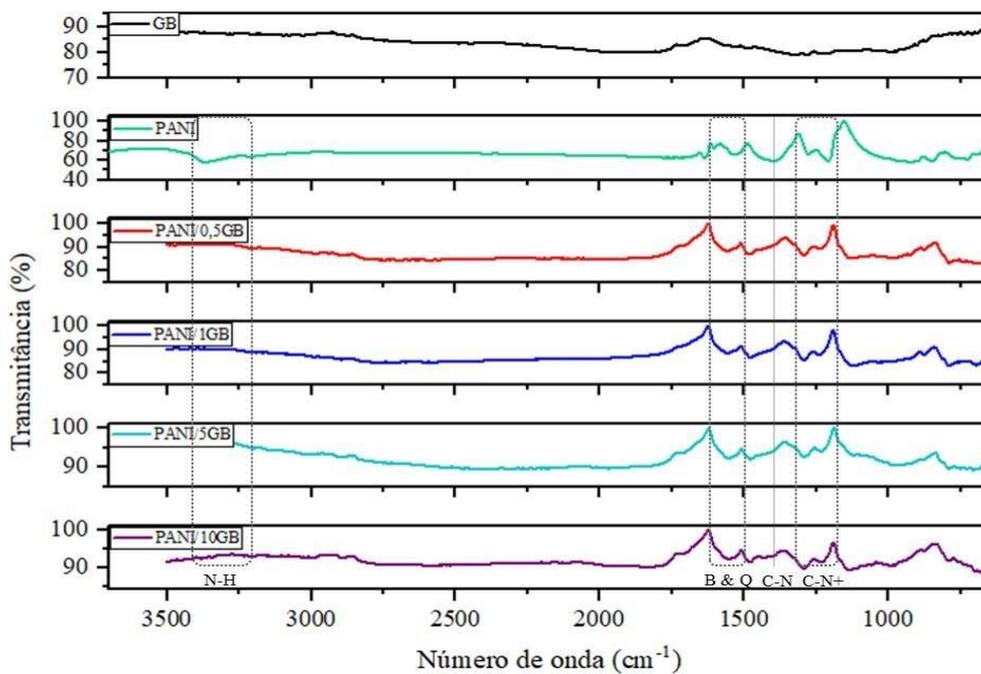


Figura 27. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.

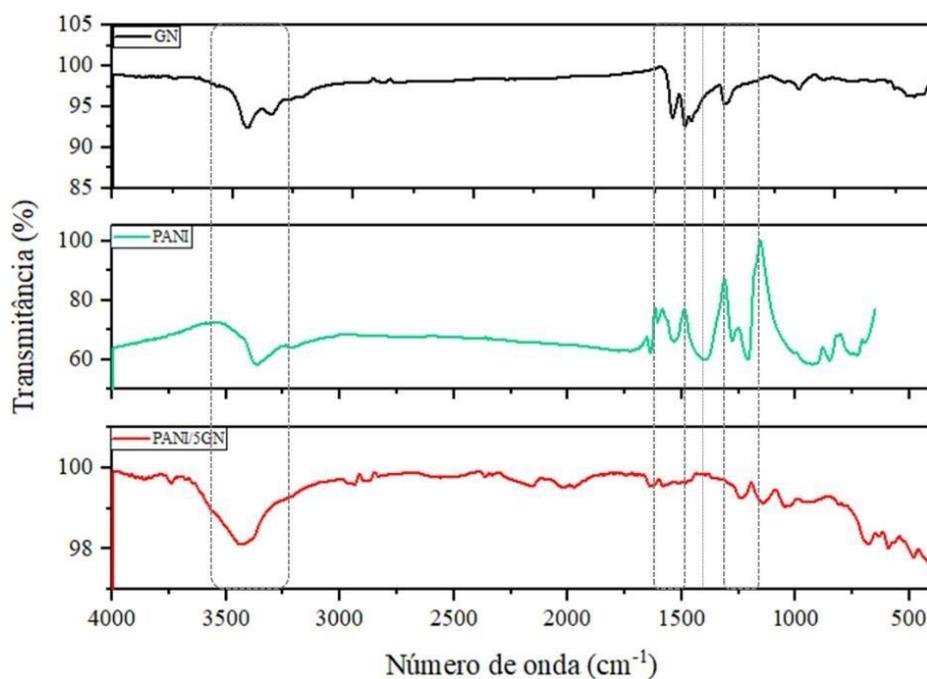


Figura 28. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras GN, PANI e PANI/5GN.

A PANI na forma esmeraldina (ES) é um polímero de estado de oxidação intermediário, contendo locais de espécies reduzidas (aminas -NH-) e oxidadas (iminas -N=) na estrutura. No caso da amostra de PANI pura, existem duas bandas associadas às vibrações de alongamento N-H: uma banda larga principal localizada em  $3366,2\text{cm}^{-1}$  e uma banda menor localizada  $3216,4\text{cm}^{-1}$ . A banda larga em  $3366,2\text{cm}^{-1}$  está associada a vibrações de N-H ligada por hidrogênio entre os locais de amina e imina. A banda fraca de  $3216,4\text{cm}^{-1}$  está associada a uma vibração de alongamento N-H livre (não ligada por hidrogênio). A maior intensidade da banda N-H ligada por hidrogênio indica que a PANI é consideravelmente associada por meio de ligações de hidrogênio inter e intracadeia (Zhenget al., 1997).

As vibrações de alongamento C=C dos anéis quinóides (Q) e dos anéis benzenóides (B) da forma esmeraldina (ES) são observadas em  $1606,3$  e  $1535,4\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura 30 a 32). A razão da intensidade das bandas é uma maneira simples de determinar o nível de dopagem do polímero. A PANI na forma ES perfeita (50% oxidada) possui o arranjo sequencial alternado de estruturas quinóide para benzenóide (Q/B), portanto 50% de dopagem resultará na protonação de todos os anéis quinóides. Isso levará à formação de um polaron perfeito, resultando em alta condutividade (Bhadra et al., 2006, Bhadra et al., 2009). A partir da análise do espectro, a maior intensidade e largura da banda em  $1535,4\text{cm}^{-1}$  representa maior concentração de estrutura benzenóide (B) na PANI, devido à transformação dos anéis quinóides em anéis benzenóides após a dopagem, levando ao incremento da condutividade na forma sal esmeraldina.

A banda de absorção que aparece nos números de onda de  $1400,85\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento C-N das aminas aromáticas. As bandas em  $1277,1$  e  $1209,5\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas à absorção eletrônica do polímero, correspondem à vibração de alongamento da carga polarônica (C-N<sup>+</sup>). A formação de ombro e o duplete implicam que essa banda pode conter mais de um único modo vibracional, podendo ser associado à existência de duas conformações diferentes da PANI. Na região de baixas frequências ( $<1100\text{cm}^{-1}$ ), é esperado os modos relacionados às deformações do anel, juntamente com as vibrações C-H fora do plano. Na vibração de deformação fora do plano, todos os hidrogênios se movem em fase e, portanto, dão origem a uma grande mudança de momento de dipolo e bandas de forte intensidade (Boyer et al., 1998; Mazzeu et al., 2018).

Para todos os nanocompósitos, um grupo de bandas típicas correspondentes à PANI aparece nos espectros, com deslocamentos para frequências mais altas. O

desaparecimento de bandas, juntamente com alguns deslocamentos nas bandas de absorção forneceram evidências das interações interfaciais do grafeno com a PANI. Estas mudanças podem estar associadas às alterações na morfologia da PANI quando na presença do GR, além disso podem surgir da interação  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias de grafeno e PANI (Figura 29), formando um complexo de transferência de carga.

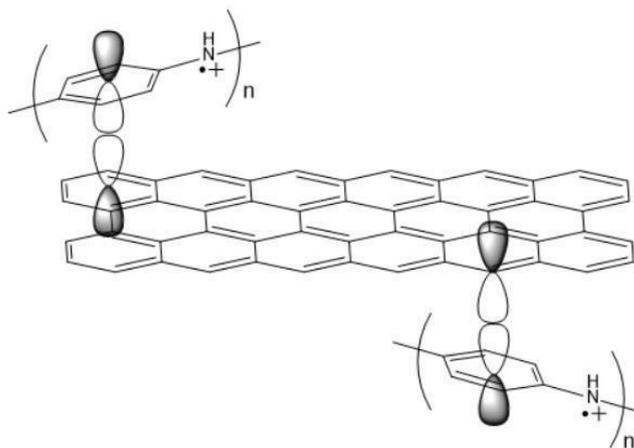


Figura 29. Representação esquemática para a interação  $\pi$ - $\pi$  proposta entre as cadeias de grafeno e PANI.

A análise mais detalhada dos espectros revelou que, em comparação com a PANI pura, as bandas de absorção dos compósitos PANI/GR em  $3366,2\text{cm}^{-1}$  e  $3216,4\text{cm}^{-1}$  desapareceram a partir da concentração de 1% de GA e 0,5% de GB. As vibrações de alongamento C=C dos anéis quinóides (Q) em  $1606,3\text{cm}^{-1}$  tiveram a intensidade suprimida nas amostras de PANI/1GA, PANI/5GA, PANI/10GA (Figura 26) e em todas amostras PANI/GB (Figura 31), o que pode ser atribuída a extinção causada pela dopagem dos anéis quinóide com o íon cloreto, portanto com o aumento do grau de dopagem, a condutividade deve ser aumentada, devido à formação de cada vez mais espécies polarons (Bhadraetal., 2009).

As vibrações dos anéis benzenóides (B) observados em  $1535,4\text{cm}^{-1}$  foram deslocadas para  $\sim 1550\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção em  $1400,85\text{cm}^{-1}$  correspondente ao alongamento C-N das aminas aromáticas foram deslocadas para  $\sim 1460\text{cm}^{-1}$  nas amostras contendo GA e para  $\sim 14680\text{cm}^{-1}$  nas amostras contendo GB, além disso, tiveram a sua intensidade reduzida. A intensidade do duplete em  $1277,1$  e  $1209,5\text{cm}^{-1}$ , associado à absorção eletrônica do polímero, se torna mais forte principalmente na amostra PANI/5GA e PANI/10GB, indicando alto grau de deslocalização de elétrons entre a PANI e o grafeno.

A região de baixas frequências ( $<1100\text{cm}^{-1}$ ) relacionada às deformações do anel e vibrações C-H fora do plano também foram deslocadas, para  $\sim 1070\text{cm}^{-1}$  nas amostras contendo GA e  $\sim 1120\text{cm}^{-1}$  nas amostras contendo GB.

Para as amostras de grafeno, embora ligações de carbono em anéis alifáticos e aromáticos também possuam modos vibracionais ativos no infravermelho, a variação do momento dipolar é pequena, portanto, a intensidade da banda das amostras no espectro Raman é mais facilmente observada, pois estes são espalhadores de radiação eficientes. As frequências de vibração envolvendo ligações são baixas como resultado de sua alta massa, então esses modos de baixa frequência não são bem visualizados para as amostras GA e GB. Entretanto, para a amostra funcionalizada (GN), é possível fornecer informações valiosas sobre sua estrutura molecular, pois a substituição de um átomo de C por um átomo de N em uma rede de carbono  $\text{sp}^2$  induzirá uma forte atividade no infravermelho (Misra et al., 2006).

Portanto, a análise do espectro do GN revela bandas de absorção correspondentes a vibração de estiramento  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  ( $3434\text{-}3440\text{cm}^{-1}$ ) e vibração de flexão C-H ( $>1100\text{cm}^{-1}$ ). As bandas observadas entre  $1677\text{-}1463\text{cm}^{-1}$  correspondente vibrações de alongamento C=O, estiramento C=C de anéis aromáticos e vibrações de alongamento C=N. Além disso, as vibrações de alongamento C-C, C-N e CO também estão presentes ( $1153\text{ cm}^{-1}$ ) (Tabela 7). Os espectros do nanocompósito PANI/5GN mostraram que as bandas de absorção  $\nu(\text{N-H})$  da PANI e  $\nu(\text{C-H}_x)$  do GN foram sobrepostas. Além disso, há uma diminuição da intensidade das bandas associadas aos estiramentos C=O, C=C e C=N e há a presença das bandas associadas a vibração de alongamento da carga polarônica (C-N<sup>+</sup>) em  $1238\text{cm}^{-1}$ , que pode estar sobreposta com a banda  $\nu(\text{C=N})$  do GN (Damodar et al., 2018; Mageed et al., 2016; Misra et al., 2006).

Tabela 8. Atribuição das principais frequências de vibração na região do infravermelho das amostras PANI, GN e PANI/GR

Amostra	Modos vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ )							
	$\nu(\text{N-H})^a$	$\nu(\text{N-H})^b$	$\nu(\text{C=C})^Q$	$\nu(\text{C=C})^B$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-N}^+)$	$\nu(\text{C-N}^+)$	$\delta(\text{C-H})$
PANI	3366,2	3216,4	1606,3	1535,4	1400,8	1277,1	1209,5	$>1100$
PANI/0,5GA	3369,3	3218,3	1608,9	1551,5	1467,6	1286,3	1230,3	1069,1
PANI/1GA	-	-	-	1552,1	1469,1	1287,3	1231,6	1071,2
PANI/5GA	-	-	-	1552,4	1468,6	1286,2	1232,1	1077,4

PANI/10GA	-	-	-	1543,1	1437,7	1285,1	1228,7	1026,7
PANI/0,5GB	-	-	-	1560,9	1481,0	1291,1	1236,0	1120,5
PANI/1GB	-	-	-	1555,9	1480,3	1294,5	1242,4	1120,0
PANI/5GB	-	-	-	1549,9	1479,8	1294,3	1230,5	981,2
PANI/10GB	-	-	-	1548,3	1480,3	1295,9	1234,3	1137,4

### Modos vibracionais (cm<sup>-1</sup>)

Amostra	$\nu(\text{C-H}_x)$	$\nu(\text{C-H}_x)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})^A/$ $(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})^A/$ $(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-C})/$ $(\text{C-N})/$ $(\text{C-O})$	$\delta(\text{C-H})$
GN	3440,2	3343,0	1677,1	1624,2	1597,5	1463,3	1153,0	>1100
PANI/5GN	3434,8	-	-	1636,2	1577,4	1238,0	1146,2	>1100

<sup>a</sup> estiramento (N-H) na presença de ligação de hidrogênio; <sup>b</sup> estiramento N-H livre; <sup>Q</sup> estiramento C=C de anéis quinoides; <sup>B</sup> estiramento C=C de anéis benzenóides; <sup>A</sup> estiramento C=C de anéis aromáticos.

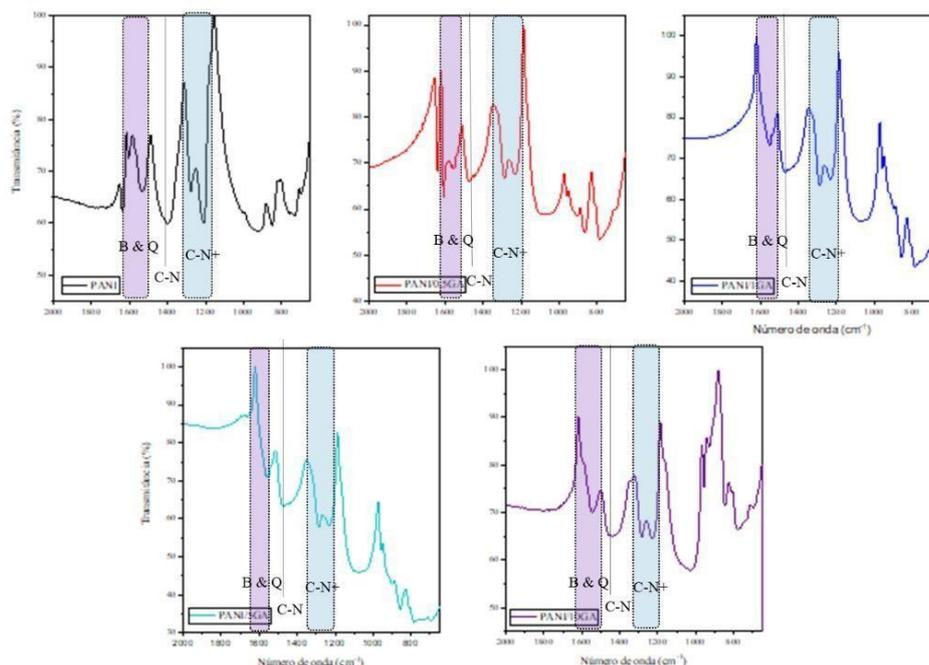


Figura 30. Espectros de absorção na região do IV entre 2000-650cm<sup>-1</sup> das amostras das amostras PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.

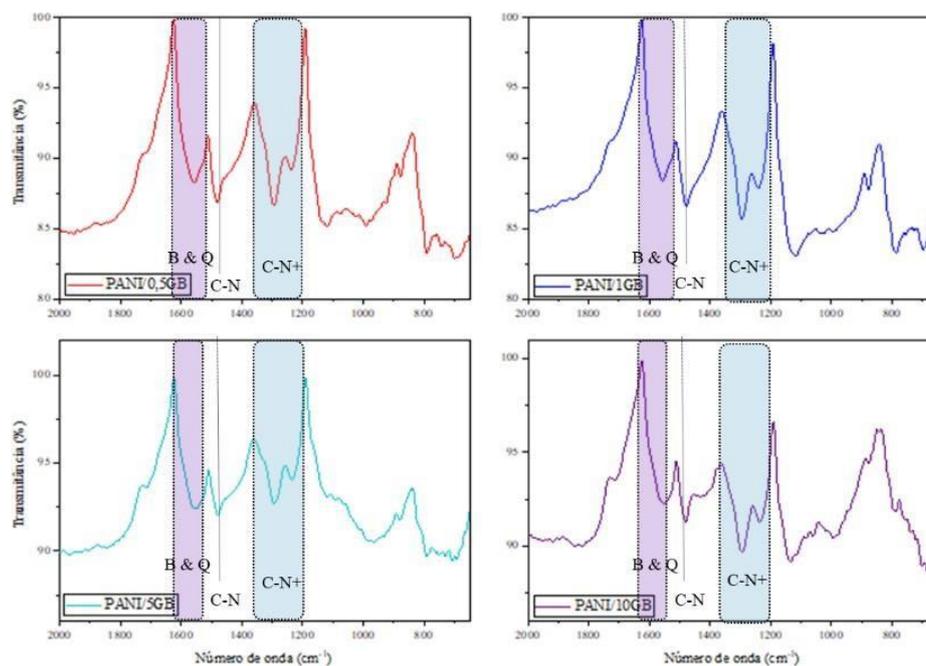


Figura 31. Espectros de absorção na região do IV entre 2000-650 $\text{cm}^{-1}$  das amostras das amostras PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.

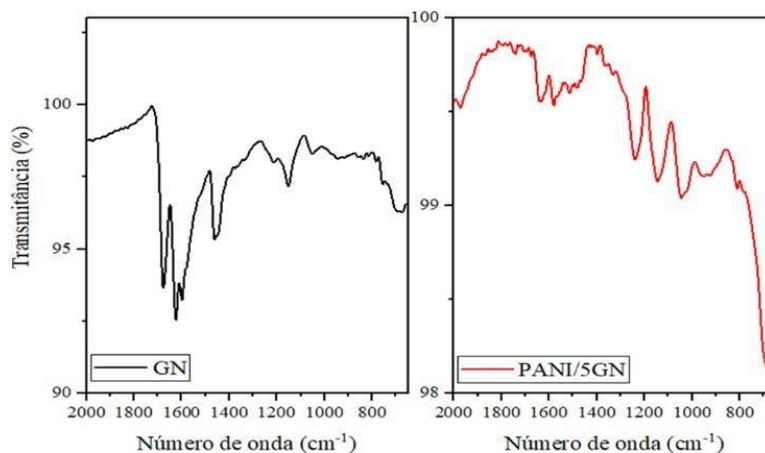


Figura 32. Espectros de absorção na região do IV entre 2000-650 $\text{cm}^{-1}$  das amostras das amostras de GN e PANI/5GN.

### 5.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para o estudo do grafeno, pois as bandas sofrem alterações significativas que refletem diretamente as mudanças nas propriedades eletrônicas e vibracionais do nanomaterial. O grafeno possui dois átomos

por célula unitária, com três graus de liberdade cada, e seus modos normais de vibração se transformam como:  $A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}$  do grupo pontual de simetria  $D_{6h}$ . Portanto, sua dispersão de fônons compreende seis ramos, três ramos acústicos (A), com frequência nula no ponto  $\Gamma$ , e três ópticos (O), sendo eles  $E_{2g}$ , o ramo de fônons ópticos relacionado ao alongamento no plano das ligações C-C, e  $B_{2g}$ , um modo óptico fora do plano. Os fônons  $E_{2g}$  são Raman ativos, enquanto  $B_{2g}$  não é Raman nem infravermelho ativo (Ferrari et al., 2013; Jorio et al., 2011; Malard et al., 2009).

Os espectros Raman das amostras de grafeno apresentam três bandas principais. A banda D surge em aproximadamente  $1350\text{cm}^{-1}$  devido aos modos de respiração dos anéis de seis átomos e requer um defeito para sua ativação, evidenciando a presença de imperfeições estruturais. A intensidade desta banda diminui com o aumento da cristalinidade do grafeno, sendo assim, um grafeno de alta qualidade possui tipicamente a intensidade da banda D muito fraca (Ferrari et al., 2013; Pimenta et al., 2007). Nos espectros das amostras tal efeito pode ser observado, sendo que uma menor intensidade da banda é visualizada para a amostra de GB mais cristalina, seguido da amostra de GA e maior intensidade da banda na amostra GN funcionalizada.

A banda G  $\sim 1580\text{cm}^{-1}$  se refere ao fônons  $E_{2g}$  de alta frequência em  $\Gamma$ , devido ao estiramento das ligações C=C, sendo comum a qualquer material que contenha ligações duplas de carbono. Por fim, a banda 2D  $\sim 2690\text{cm}^{-1}$ , que é um sobreton da banda D, traz informações sobre o número de camadas de grafeno. Para uma única camada de grafeno, a banda 2D é uma única banda simétrica. Com o aumento das camadas de grafeno, como na amostra de GB (5-9 camadas), o nível de simetria da banda 2D diminuirá (Figura 34) (Ferrari et al., 2013; Pimenta et al., 2007; Shen et al., 2020).

A razão  $I_D/I_G$  permite realizar uma avaliação qualitativa dos defeitos estruturais do grafeno. O aumento da razão das intensidades  $I_D/I_G$  indica uma diminuição da quantidade de carbono com hibridização  $sp^2$ , sugerindo o aumento da densidade de defeitos na estrutura (Ferrari et al., 2013; Pimenta et al., 2007; Shen et al., 2020). As razões  $I_D/I_G$  correspondentes a 0,37, 0,17 e 0,56 para as amostras de GA, GB e GN, respectivamente, (Tabela 8) apontam um aumento de desordem devido a introdução de átomos de N na rede de carbono durante o processo de funcionalização da amostra de grafeno (Jeon et al., 2020), e a presença de maiores teores de surfactante na amostra de GA.

O espectro Raman das amostras de GR apresenta as bandas D, G e 2D, sendo a banda G a de maior intensidade. Parâmetros como o número de camadas ( $N$ ), tamanho de cristalito no plano ( $L_a$ ), razão de intensidade ( $I_D/I_G$ ), distância entre os defeitos ( $L_D$ ) e a densidade superficial de defeitos pontuais ( $n_D$ ) do grafeno tomam-se possíveis de serem calculados a partir da análise do espectro Raman (Cañado et al., 2011; Cañado et al., 2017; Jorio et al., 2011). Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 9. Parâmetros relativos à análise do espectro Raman das amostras de GR.

Parâmetro	Definição	GA	GB	GN
$N$	Número de camadas	3-5	5-9	2-4
$L_a$ (nm)	Tamanho de cristalito no plano	52	48	36
$I_D/I_G$	Razão de intensidade	0,37	0,17	0,56
$L_D$ (nm)	Distância entre os defeitos	20	29	16
$n_D$ ( $10^{10}\text{cm}^{-2}$ )	Densidade superficial de defeitos pontuais	8,3	3,8	12,6

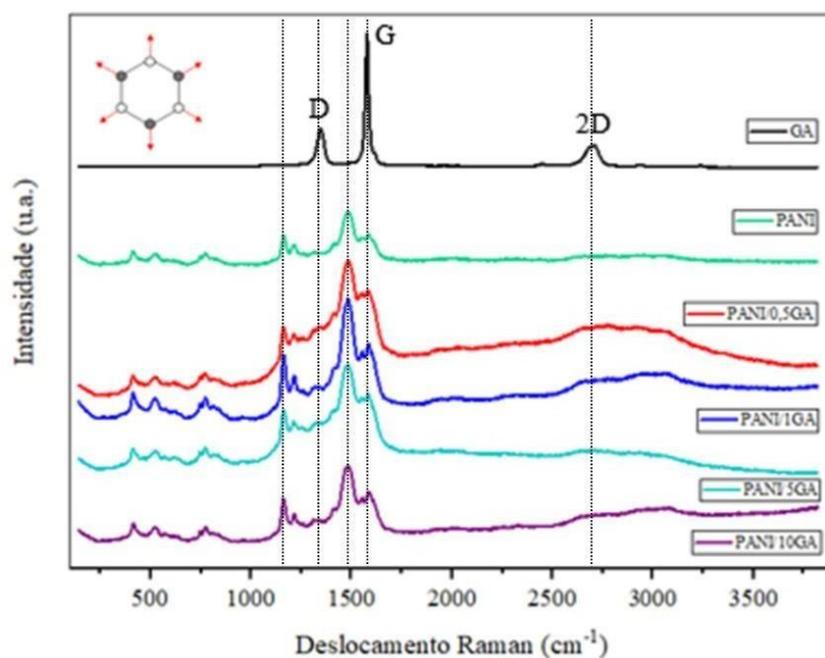


Figura 33. (a) Espectro Raman característico da amostra de grafeno de poucas camadas (GA), PANI e dos nanocompósitos de PANI/GA.

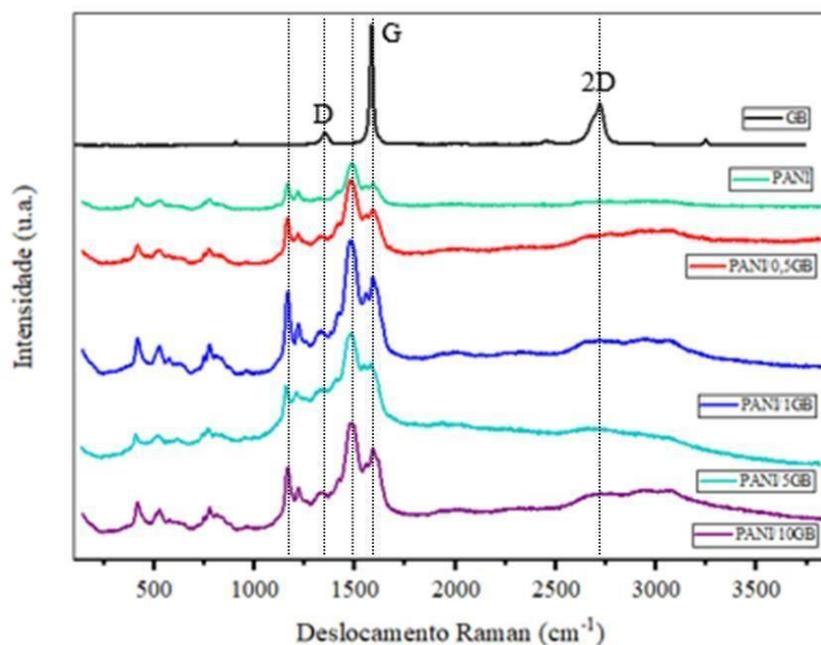


Figura 34. (a) Espectro Raman característico da amostra de nanoplaquetas de grafeno(GB), PANI, e dos nanocompósitos de PANI/GB.

O espectro da PANI apresentado nas Figuras 33-35 exibe bandas características dos modos vibracionais de anel de benzeno. A banda em  $1586\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-C dos anéis benzenóides (B), e uma banda em  $1546\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C=C dos anéis quinóides (Q). A banda de maior intensidade observada em  $1479\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de alongamento C-N dos portadores de carga polarônicos deslocalizados, característicos da forma imina protonada da polianilina. As bandas observadas em  $1218$  e  $1162\text{cm}^{-1}$  podem ser relacionadas às vibrações de flexão C-H de anéis benzenóides (B) e quinóides (Q). Além disso, as bandas em  $767$ ,  $525$  e  $416\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas à estiramento assimétrico do anel benzênico, às reticulações entre as cadeias da PANI e deformações do anel fora do plano, respectivamente (Bartonek et al., 1990; Bernard et al., 1997; Boyer et al., 1998; Du et al., 2012; Mažeikienė et al., 2007; Quillard et al., 1994; Trchová et al., 2014).

Os espectros dos nanocompósitos PANI/GR exibem as bandas características da PANI, com deslocamentos para frequências mais altas, fenômeno que pode ser associado com o aumento do grau de dopagem da polianilina. Além disso, com o aumento do conteúdo de grafeno, as intensidades dos picos em  $1587$ ,  $1479$  e  $1161\text{cm}^{-1}$  aumentam, associados ao

aumento do grau de dopagem, além do aumento da intensidade das bandas associadas à presença do grafeno (bandas D, 2D e G) (Du et al., 2012; Lindfors et al., 2005).

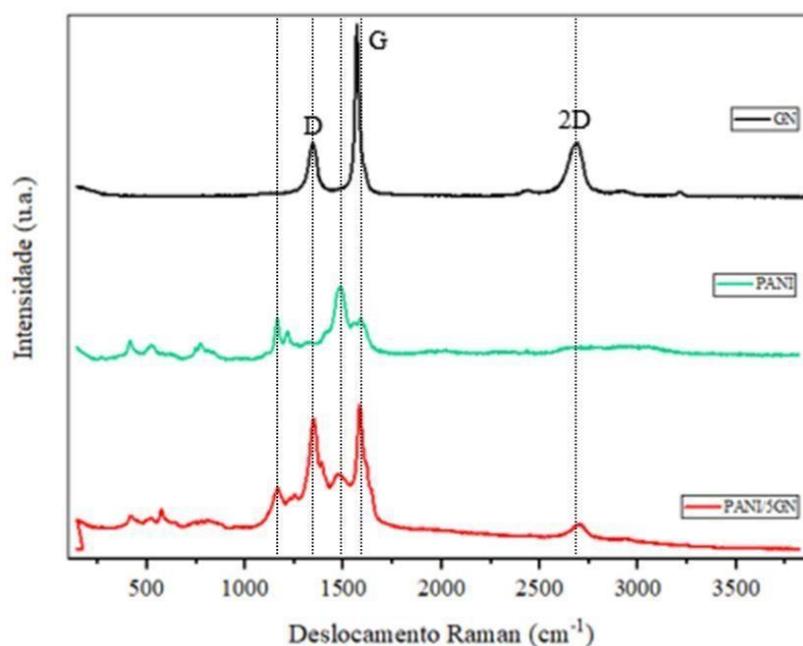


Figura 35. (a) Espectro Raman característico da amostra de nanoplacas de grafeno (GN), PANI, e do nanocompósito PANI/5GN.

A medida do grau de oxidação ( $R$ ) do polímero pode ser determinado através da razão da intensidade das bandas  $I_Q/I_B$ , sendo  $Q$  a banda correspondente ao anel quinóide e  $B$  a banda correspondente ao anel benzenóide no espectro Raman. As intensidades das bandas ( $I_Q$  e  $I_B$ ) foram determinadas a partir de deconvoluções das respectivas bandas, através da correção para a linha de base e ajustes utilizando funções lorentzianas, utilizando o software Origin 8 (Mazzeu et al., 2018). A Figura 36 mostra as bandas após deconvolução e ajuste.

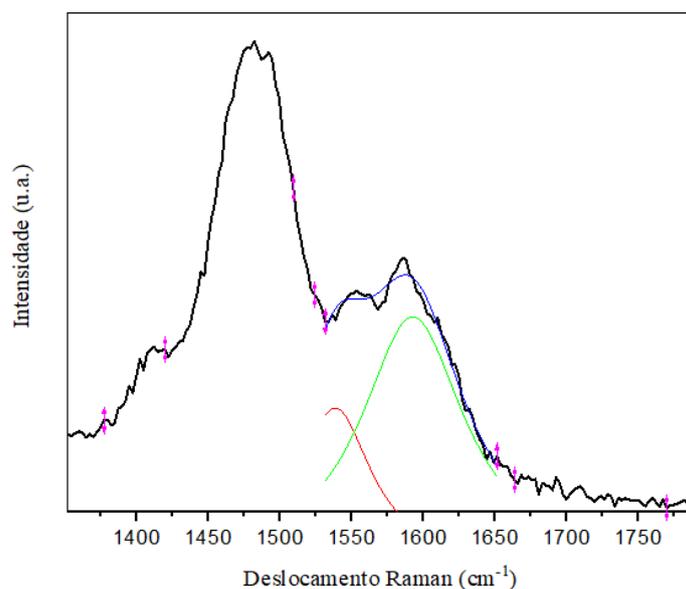


Figura 36. Bandas após ajuste e deconvolução para Raman; Linha pretas correspondem as bandas normais e linhas coloridas são as bandas após a deconvolução.

Para o grau de oxidação ( $R = I_{Q1546}/I_{B1586}$ ), um valor de 1,0 define a estrutura do tipo esmeraldina e uma estrutura do polímero com maior condutividade (Abdiryim et al., 2005). Os valores de  $R$  menores que 1 representam um polímero com mais unidades benzenóide na estrutura. A partir da análise da Tabela 10, observa-se que, as amostras contendo 5% em massa de grafeno possuem grau de oxidação mais próximo a 1, portanto a condutividade deveser superior.

Tabela 10. Valores de  $R$  ( $I_Q/I_B$ ) para PANI e nanocompósitos PANI/GR.

Material	Raman
	$R = I_{Q1546}/I_{B1586}$
PANI	0,89
PANI/0,5GA	1,03
PANI/1GA	0,91
PANI/5GA	0,98
PANI/10GA	0,84
PANI/0,5GB	0,80
PANI/1GB	0,78
PANI/5GB	1,04
PANI/10GB	0,80
PANI/5GN	0,65

### 5.1.6 Espectroscopia de absorção molecular na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível permite a análise dos estados eletrônicos e fornece informações sobre os sistemas  $\pi$  conjugados das estruturas. As características das ligações  $\pi$  são as responsáveis pelas propriedades semicondutoras. Os espectros de UV-Vis das amostras de PANI e PANI/GR sintetizadas em diferentes concentrações de GR são mostradas nas Figura 37 a 39.

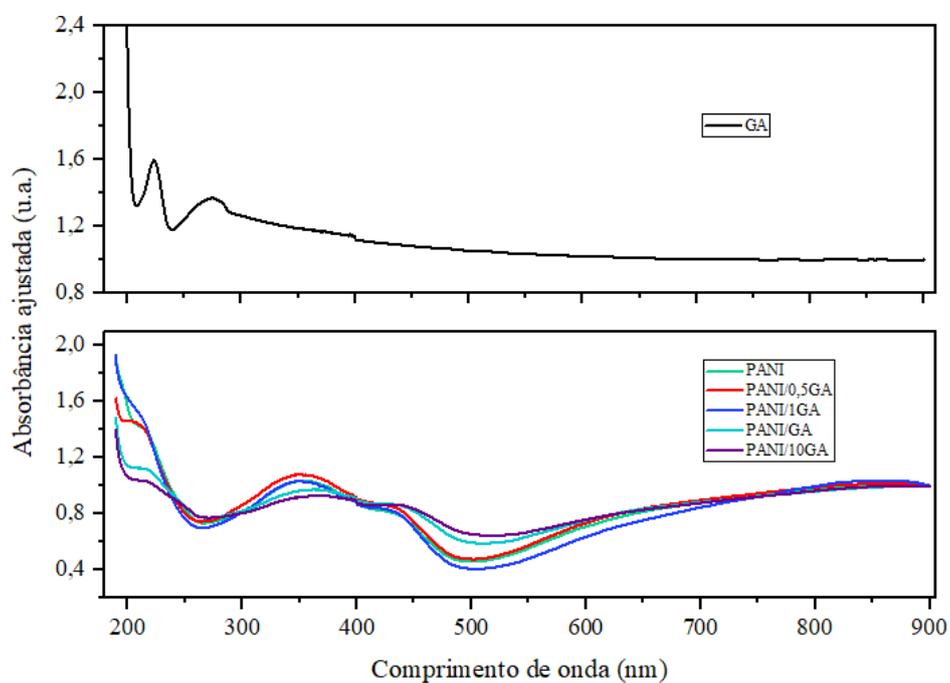


Figura 37. Espectros UV-Vis obtidos para as amostras GA, PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.

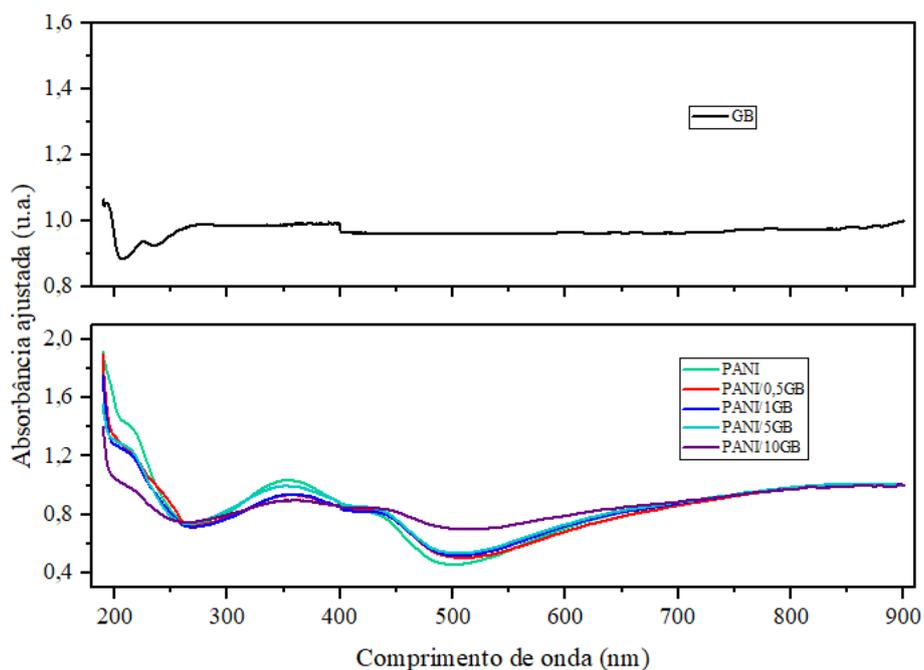


Figura 38. Espectros UV-Vis obtidos para as amostras GB, PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.

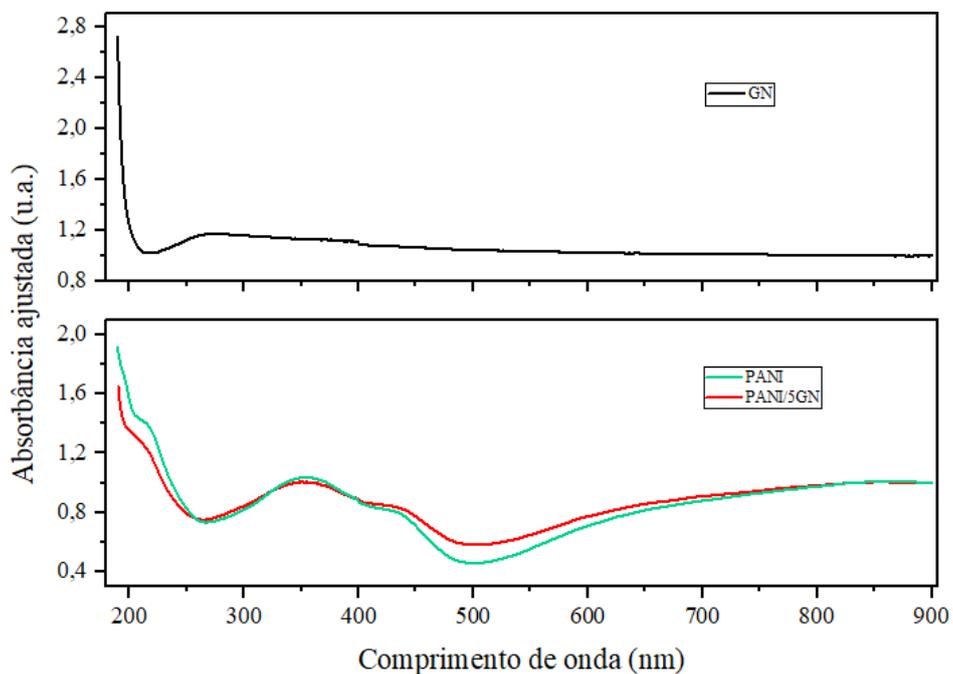


Figura 39. Espectros UV-Vis obtidos para as amostras GN, PANI e PANI/5GN.

As bandas características observadas para a PANI ocorreram em torno de 350 e 430nm, além de uma banda ampla na faixa de 600–850nm. A banda de absorção em 350nm pode ser atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis benzenóides (B), e sua alta intensidade relativa

confirma a abundância da estrutura na amostra. A banda em 430nm pode ser atribuída à transição de banda polaron $\rightarrow\pi^*$ , e a absorção ampla na faixa de 600–850nm pode ser atribuída à transição  $\pi\rightarrow$ polaron, surgindo principalmente dos anéis quinóides (Q) (Du et al., 2008; Gusain et al., 2020).

A razão de absorbância em  $\sim 850$  e  $350$ nm ( $I_Q/I_B$ ) indica o nível de dopagem de sais de polianilina. A intensidade da banda a  $\sim 850$ nm é ligeiramente menor do que a  $350$ nm para as amostras PANI e PANI/0,5GA, e ligeiramente superior para a amostra PANI/10GB. Um valor bem próximo a 1 é obtido na razão  $I_Q/I_B$  das demais amostras (Tabela 11). Os resultados implicam que o nível de dopagem da polianilina nessas amostras com razão  $I_Q/I_B = 1$  é superior, portanto a condutividade pode ser aumentada devido à formação de cada vez mais polarons (Du et al., 2008; Mazzeu et al., 2018).

Tabela 11. Valores de absorbância ajustada nos comprimentos de onda de 350nm, 430nm e 850nm das amostras PANI e PANI/GR.

Amostras	Absorbância ajustada (u.a.)			$I_Q/I_B$
	350nm	430nm	850nm	
PANI	1,0359	0,8117	1,0095	0,9745
PANI/0,5GA	1,0809	0,8539	1,0148	0,9388
PANI/1GA	1,0333	0,8241	1,0350	1,0016
PANI/5GA	0,9643	0,8696	0,9891	1,0257
PANI/10GA	0,9210	0,8665	0,9943	1,0795
PANI/0,5GB	0,9320	0,8251	1,0112	1,0849
PANI/1GB	0,9359	0,8206	1,0029	1,0715
PANI/5GB	0,9976	0,8451	1,0092	1,0116
PANI/10GB	0,8971	0,8467	0,9935	1,1074
PANI/5GN	1,0076	0,8428	1,0065	0,9989

A banda de absorção em 210nm pode ser associada às transições  $\pi\rightarrow\pi^*$  dos anéis aromáticos (Backes et al., 2016). Observa-se pequenos deslocamentos do comprimento de onda dessa transição para o vermelho nos espectros dos nanocompósitos, indicando a interação  $\pi$ - $\pi$  entre a PANI e os grafenos nos nanocompósitos. Considerando a relação de Tauc, pode-se esperar um *gap* menor e maior condutividade elétrica com a incorporação de grafeno na PANI (La et al., 2014).

A diferença de energia entre os orbitais  $\pi$  (banda de valência) e  $\pi^*$  (banda de condução) é chamada de *gap* ou energia de banda, que determina as propriedades elétricas e ópticas dos polímeros semicondutores. Quanto menor o valor de energia do *gap*, mais fácil será a transição eletrônica, o que sugere que o sistema apresentará maior condutividade (Bhadra et al., 2008). O *gap* das amostras foi estimado, conforme observado nas Figuras 40-42, pelos dados do coeficiente de absorvância como uma função da energia usando a relação de Tauc (Viezbicke et al., 2015).

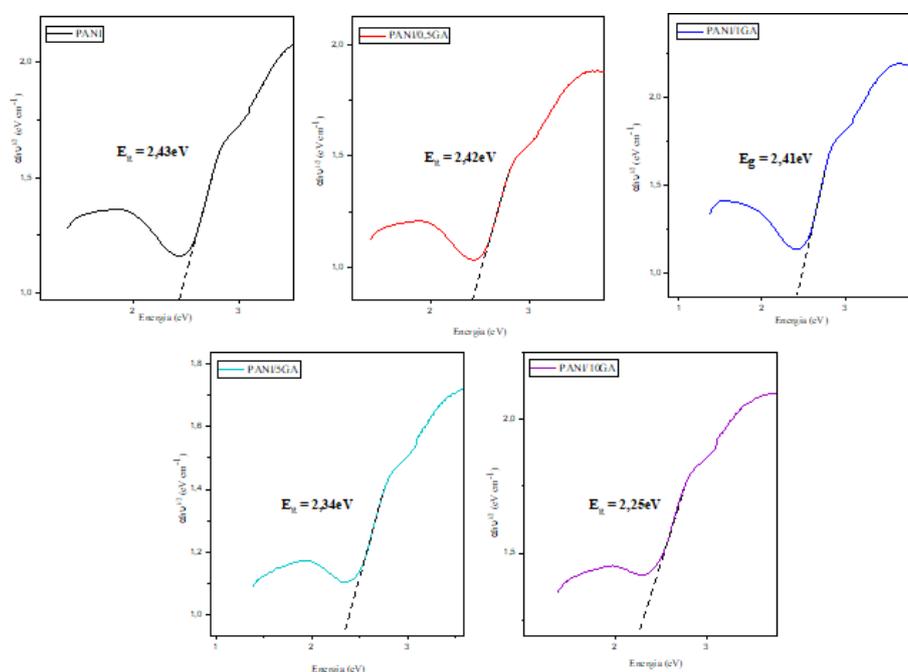


Figura 40. Relação entre  $(\alpha\nu)^{1/2}$  e energia para as amostras PANI, PANI/0,5GA, PANI/1GA, PANI/5GA e PANI/10GA.

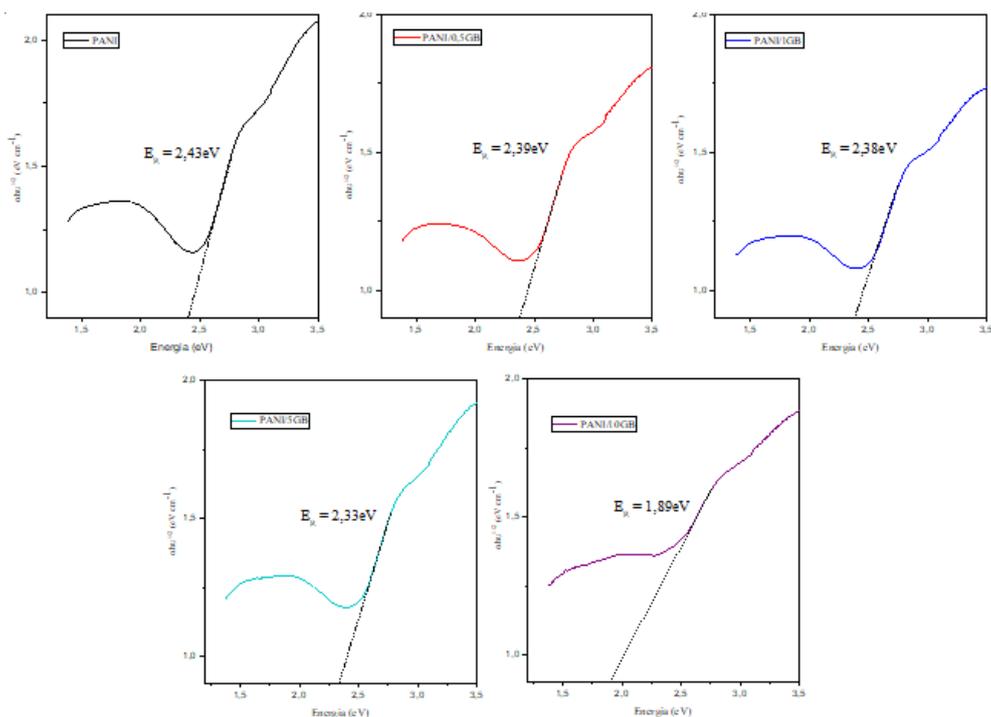


Figura 41. Relação entre  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  e energia para as amostras PANI, PANI/0,5GB, PANI/1GB, PANI/5GB e PANI/10GB.

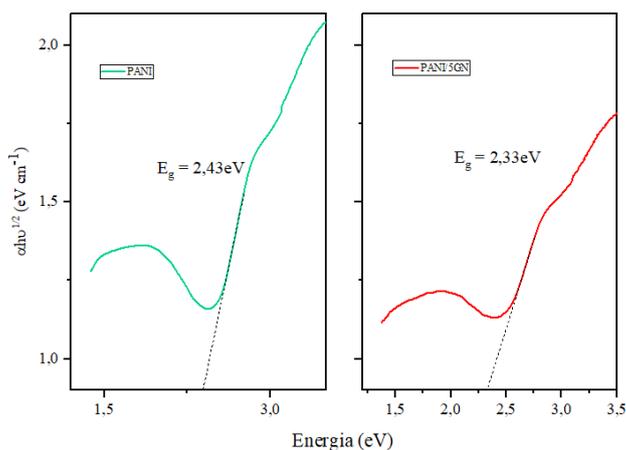


Figura 42. Relação entre  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  e energia para as amostras PANI e PANI/5GN.

O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) foram separados por um *gap* de 2,43eV para a amostra de PANI, indicando sua absorvância óptica. A energia de transição eletrônica obtidas para os nanocompósitos foram 2,42, 2,39, 2,41, 2,38, 2,34, 2,33, 2,33, 2,25 e 1,89eV para PANI/0,5GA, PANI/0,5GB, PANI/1GA, PANI/1GB, PANI/5GA, PANI/5GB, PANI/5GN, PANI/10GA e PANI/10GB, respectivamente. O menor *band gap* para os

nanocompósitos indica a ocorrência da interação  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias de grafeno e PANI, tornando a transição eletrônica relativamente mais fácil, o que pode acarretar em maior condutividade (Bhadra et al., 2008).

### 5.1.7 Voltametria Cíclica

Os estados de oxidação/redução e o comportamento eletroquímico da polianilina são tipicamente estudados usando voltametria cíclica (CV). Uma curva CV típica de uma polianilina sintetizada é mostrada na Figura 43.

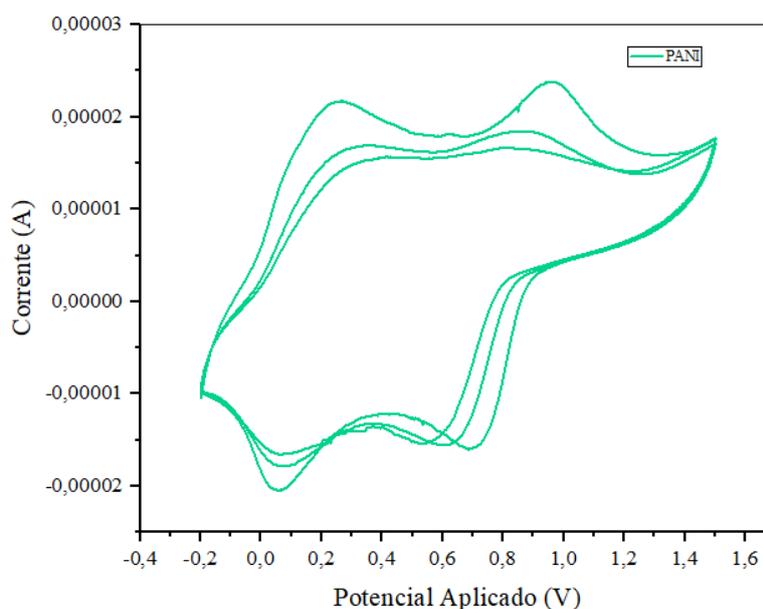


Figura 43. Voltamograma cíclico obtido para o filme de PANI.

O voltamograma cíclico revela o padrão característico para a polianilina sintetizada em HCl, ou seja, dois pares redox. Esses processos redox são atribuídos à interconversão entre os diferentes estados de oxidação da polianilina e são acompanhados por um efeito eletrocromático. Todas essas transições representam a boa eletroatividade e reversibilidade da polianilina (Mattoso et al. 1995, Shah et al. 2019).

O primeiro par redox é observado em baixos valores potenciais ( $E_{SCE} = 0,3V$ ) durante a varredura anódica, e foi associado à interconversão da forma reduzida leucoesmeraldina para forma condutora esmeraldina, acompanhada de uma mudança de cor de amarelo para verde. O segundo par redox ocorre em 1,0V, e foi associado à interconversão de

esmeraldina para a forma oxidada pernigranilina, acompanhada de uma mudança de cor verde para violeta. No processo inverso de varredura catódica, a conversão da pernigranilina para a forma esmeraldina é verificada em 0,7V. Da mesma forma,  $E_{SCE} = 0,1V$  mostra a conversão da forma esmeraldina de volta à leucoesmeraldina reduzida. (Mattoso et al., 1995; Shah et al., 2019).

### 5.1.8 Condutividade Elétrica – 4 pontas

A condutividade elétrica das amostras foi determinada pelo método de 4 pontas à temperatura ambiente (Figura 44). Para realização da medida preparou-se *buckpapers* a partir da filtração a vácuo de uma dispersão das amostras GR, PANI e PANI/GR sobre uma membrana porosa e isolante. Os resultados foram avaliados nos *buckpapers* antes e após um processo de compactação mecânica. Observou-se que esse processo de prensagem resulta em maior condutividade elétrica devido a um contato mais íntimo, menos poros e uma microestrutura mais uniforme.

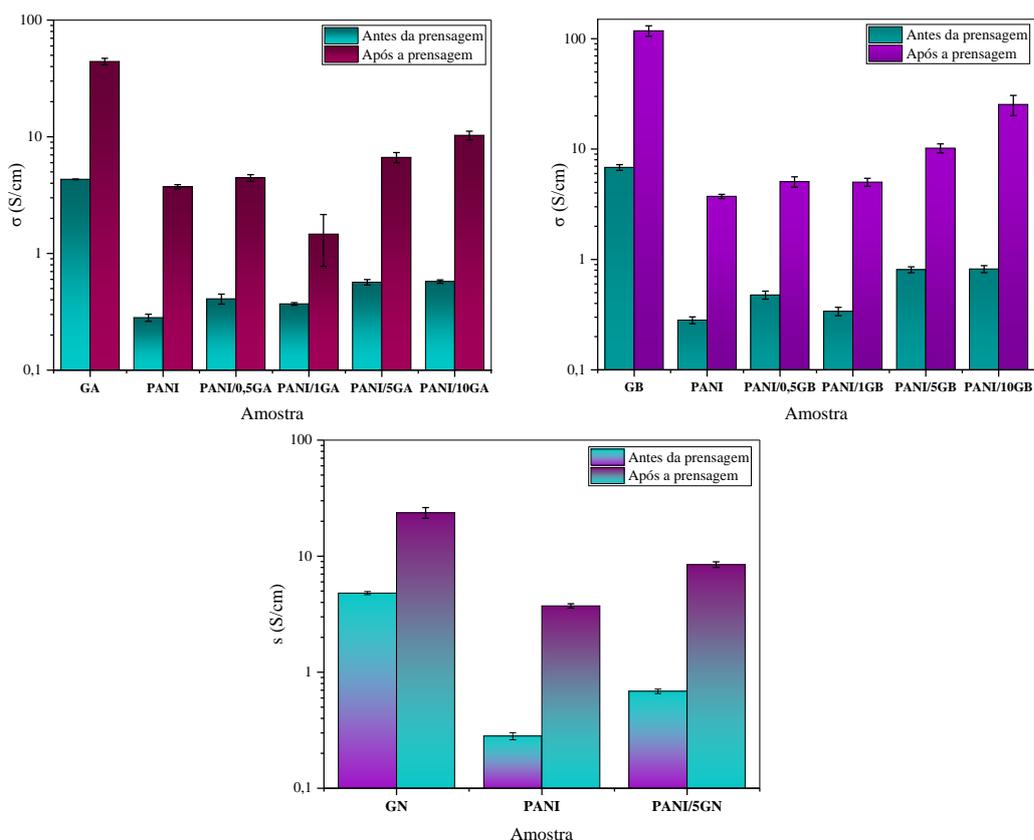


Figura 44. Resultados de condutividade elétrica dos *buckpapers* preparados.

Os resultados de condutividade elétrica indicam que a cadeia PANI no composto está no estado dopado, conferindo a condutividade eletrônica da ordem de 0,28 e 3,73 S.cm<sup>-1</sup>, antes e após a etapa de prensagem, respectivamente, podendo ser definido como um material semiconductor, sendo os polarons os principais portadores ao longo das cadeias (Lu et al., 2013).

O comportamento semiconductor dos grafenos é claramente observado na Figura 44. Como esperado, uma diferença significativa foi encontrada na condutividade elétrica dos *buckpapers* de GA, GB e GN, com valores de 44,2, 117,9 e 23,7 S.cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Na literatura, a condutividade das partículas de grafeno foi medida a 64 x 10<sup>-3</sup> mS.cm<sup>-1</sup> usando técnicas padrão de sonda de quatro pontas (Alwarappan et al., 2009). Portanto, uma condutividade aproximadamente 3 vezes melhor foi obtida para os *buckpapers* de grafeno. A densidade de defeitos avaliada pela espectroscopia Raman através da razão  $I_D/I_G$  permitiu estimar uma estrutura com menor densidade de defeitos para a amostra GB, portanto menos defeitos na estrutura facilitaram o livre caminho médio e o transporte de cargas.

Observa-se que o aumento da % em massa de grafeno no nanocompósito propicia uma contínua elevação da condutividade elétrica para os materiais, como evidenciado pela estimativa do *gap* da relação de Tauc, sugerindo que a menor diferença de energia entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  dos nanocompósitos facilita a transferência de carga entre as cadeias. Além disso, a presença dos grafenos facilita a mobilidade dos polarons, realizando uma ponte para os portadores entre cadeias, através do mecanismo de tunelamento (Iakobson et al., 2016; Lu et al., 2013; Marsden et al., 2018).

Os valores obtidos são consistentes com os relatados na literatura para nanocompósitos de PANI com nanotubos de carbono ou grafeno, geralmente na faixa de 10<sup>-10</sup> S.cm<sup>-1</sup> (Famengo et al., 2017). A partir das concentrações de 5% em massa de grafeno observa-se uma elevação significativa nos valores de condutividade, sugerindo que o grafeno formou uma rede fortemente conectada, onde os elétrons podem se mover pela rede (Iakobson et al., 2016, Marsden et al., 2018).

Tabela 12. A condutividade elétrica dos *buckpapers* de PANI, GR e nanocompósitos de PANI/GR, antes e após a prensagem mecânica.

Amostra	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )	
	Antes da prensagem	Após a prensagem
PANI	(0,28 ± 0,02)	(3,73 ± 0,16)
GA	(4,32 ± 0,03)	(44,19 ± 2,83)
PANI/0,5GA	(0,41 ± 0,04)	(4,45 ± 0,29)
PANI/1GA	(0,37 ± 0,01)	(1,46 ± 0,69)
PANI/5GA	(0,57 ± 0,03)	(6,66 ± 0,67)
PANI/10GA	(0,57 ± 0,02)	(10,28 ± 0,88)
GB	(6,83 ± 0,41)	(117,96 ± 12,92)
PANI/0,5GB	(0,48 ± 0,04)	(5,06 ± 0,55)
PANI/1GB	(0,34 ± 0,03)	(5,01 ± 0,42)
PANI/5GB	(0,81 ± 0,05)	(10,19 ± 0,95)
PANI/10GB	(0,82 ± 0,06)	(25,40 ± 5,25)
GN	(4,81 ± 0,15)	(23,71 ± 2,50)
PANI/5GN	(0,68 ± 0,03)	(8,47 ± 0,47)

### 5.1.9 Condutividade térmica – Quadrupolo Térmico

A velocidade de transferência de calor nas amostras de polianilina e compósitos contendo 5% em massa de grafeno foi determinada, através da medida de difusividade térmica à temperatura ambiente (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), utilizando o método do Quadrupolo Térmico.

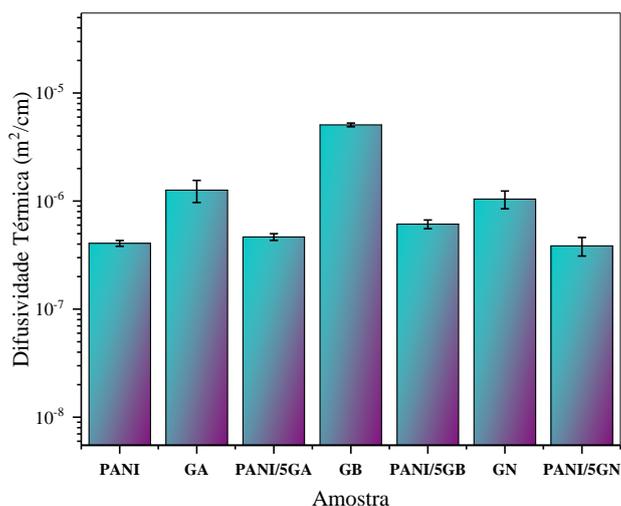


Figura 45. Resultados de difusividade térmica das pastilhas preparadas.

Conforme apresentado na Figura 45 e Tabela 13, o valor de difusividade térmica obtido para a polianilina foi de  $4,07 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , esse valor está de acordo com os reportados na literatura para uma difusividade típica de materiais isolantes (Famengo et al., 2017; Zachariah et al., 2008). Além disso, pode-se observar que a adição de GA e GB aumentou a difusividade térmica nos nanocompósitos PANI/5GA e PANI/5GB, o que pode ser associado a alta condutividade térmica intrínseca dos grafenos, capaz de diminuir o espalhamento de fônons e formar uma rede de percolação com interações que facilitam a transferência de calor.

A difusividade térmica aumentou em aproximadamente 14% e 50% para os nanocompósitos contendo 5% em massa de GA e GB, respectivamente, em comparação com a polianilina pura. No entanto, a difusividade térmica do nanocompósito contendo GN é reduzida em aproximadamente 6%, implicando que a funcionalização aumenta os defeitos na estrutura, dispersando os fônons que realizam o transporte de calor e resultando em uma menor condutância térmica interfacial (Famengo et al., 2017; Tarawneh et al., 2020).

Tabela 13. A difusividade térmica das amostras de GR, PANI e PANI/GR.

Amostra	Difusividade Térmica ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
GA	$(1,26 \cdot 10^{-6} \pm 2,93 \cdot 10^{-7})$
GB	$(5,08 \cdot 10^{-6} \pm 1,95 \cdot 10^{-7})$

GN	$(1,04.10^{-6} \pm 1,95.10^{-7})$
PANI	$(4,07.10^{-7} \pm 2,49.10^{-8})$
PANI/5GA	$(4,66.10^{-7} \pm 3,33.10^{-8})$
PANI/5GB	$(6,13.10^{-7} \pm 5,68.10^{-8})$
PANI/5GN	$(3,85.10^{-7} \pm 7,54.10^{-8})$

## 5.2 Nanocompósitos ternários

### 5.2.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) da resina acrílica e das amostras ternárias são mostradas na Figura 46.

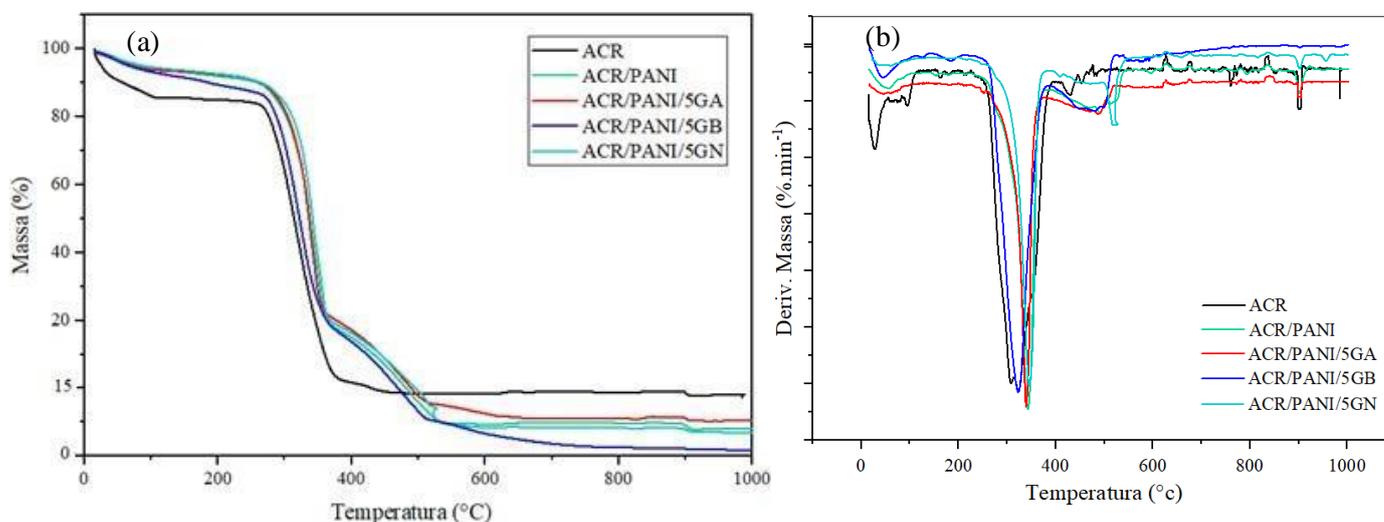


Figura 46. Curvas (a) TG e (b) DTG para as amostras de ACR, ACR/PANI, ACR/PANI/GR.

A curva termogravimétrica para a amostra de resina acrílica (ACR) (Figura 46) apresenta uma pequena perda de massa abaixo de 100°C, pode ser atribuída à evaporação de 14,29% de água. A principal perda de massa ocorre relativamente rápida, envolvendo 81% de perda na faixa de temperatura de 230-380°C, o que foi atribuído à cisão da cadeia principal, principalmente devido à fraturadas ligações C-C, C-O e C-H. A amostra se degrada quase inteiramente nos monômeros de metacrilato e acrilato através de um mecanismo de despolimerização. A temperatura final da segunda etapa e a temperatura inicial do próximo estágio, 380°C, basicamente conclui a decomposição da resina acrílica, envolvendo a obtenção de pequenas quantidades de outros produtos químicos,

incluindo CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>OH, correspondente a 3% da massa total (Ali et al., 1997; Jia et al., 2021).

Verifica-se que as amostras de ACR/PANI e ACR/PANI/GR apresentaram estabilidade térmica superior com relação à resina acrílica pura, indicando que a polianilina e o grafeno podem melhorar efetivamente a estabilidade térmica da resina. A adição e interação das cargas dispersas na matriz reduzem a mobilidade da cadeia molecular e dificultam a volatilização dos produtos decorrentes da decomposição polimérica, portanto mais energia é necessária para desfazer a estrutura (Jia et al., 2021). Novamente, são observados três estágios de degradação térmica, sendo que no primeiro estágio até 100°C é observada a perda de água residual. A segunda perda de massa representa a degradação da resina acrílica, com perda de aproximadamente 65%. A terceira perda de massa a partir de 380°C pode estar relacionada com a degradação térmica da polianilina e do grafeno (Mirmohseni et al., 2016).

Tabela 14. Perda de massa (em %) dos diferentes constituintes das amostras de ACR, ACR/PANI, ACR/PANI/GR e suas temperaturas máximas correspondentes.

Amostra	T <sub>1</sub> (°C)	Perda de água (%)	T <sub>2</sub> (°C)	Degradação ACR (%)	T <sub>3</sub> (°C)	Degradação (%)
ACR	40-100	14,29	322	81,76	429	2,93
ACR/PANI	40-100	4,68	341	68,12	490	27,20
ACR/PANI/5GA	40-100	4,90	339	64,96	488	30,14
ACR/PANI/5GB	40-100	5,49	322	65,35	478	29,16
ACR/PANI/5GN	40-100	4,20	344	66,72	523	29,08

### 5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros FTIR foram obtidos para o ACR, e das amostras preparadas de compósitos ACR/PANI e ACR/PANI/GR, como mostrado nas Figuras 47 e 48.

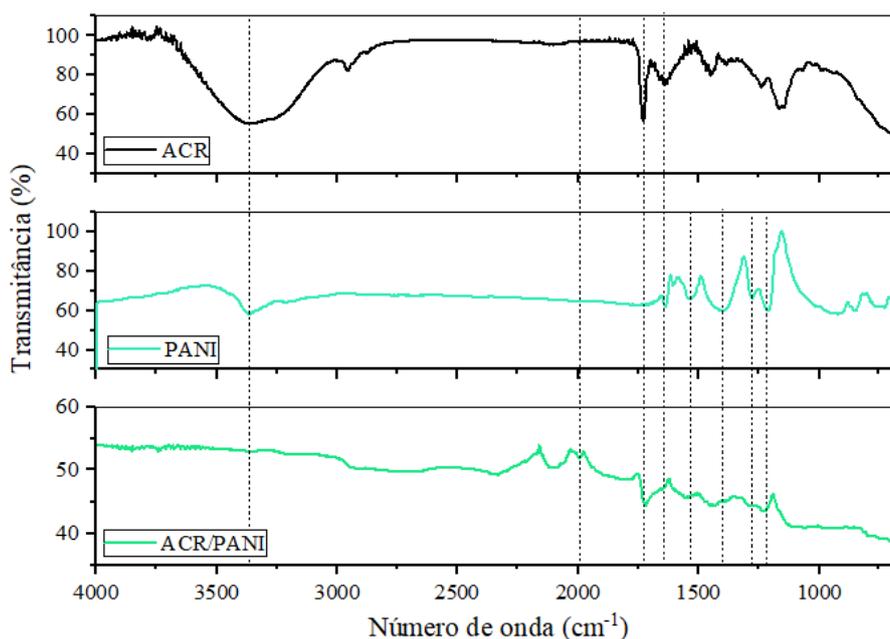


Figura 47. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras de ACR, PANI e ACR/PANI.

A análise do espectro IV para a amostra de ACR (Figura 47) revela uma banda larga e forte na faixa de  $3358,6\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a vibração de alongamento O-H dos grupos carboxílicos, resultante da associação polimérica. Em  $2956,6$  e  $2875,1\text{cm}^{-1}$  são observadas as bandas de C-H alifático. Duas bandas de vibração de alongamento carbonila (C=O) são observadas em  $1727,9$  e  $1641,4\text{cm}^{-1}$ . A banda de frequência mais baixa pode ser atribuída à vibração de alongamento C=O ligado por hidrogênio, e a banda de frequência mais alta é devida à vibração de alongamento C=O livre. As bandas de vibração de deformação de  $\text{CH}_2$  são observadas em  $1450,5$ - $1382,7\text{cm}^{-1}$ . A banda em  $1163,5\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao alongamento assimétrico da ligação C-O-C do grupo éster acrílico (Arias-Ferreiro et al., 2021; El-Wahab et al., 2019).

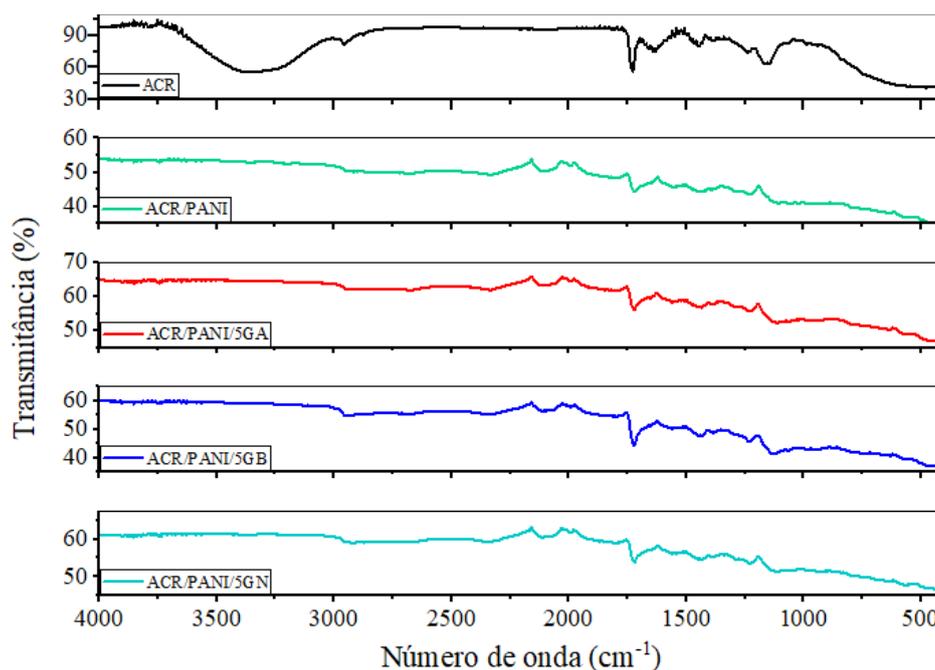


Figura 48. Espectros de absorção na região do IV para amostras das amostras de ACR, ACR/PANI, ACR/PANI/5GA, ACR/PANI/5GB e ACR/PANI/5GN.

A análise dos espectros das amostras de ACR/PANI e ACR/PANI/GR revela que as ligações características tanto da PANI quanto do ACR foram observadas no espectro dos compósitos preparados, com redução na intensidade das bandas. Em comparação com o ACR e PANI pura, as bandas de absorção na região de  $\sim 3300\text{cm}^{-1}$  desapareceram, podendo ser resultante da secagem mais estendida do ACR. A banda intensa associada a vibração de alongamento carbonila (C=O) observada em  $1728$  e  $1641\text{cm}^{-1}$  para a amostra de ACR está presente nos compósitos. As vibrações dos anéis benzenóides (B) observados em  $1535,4\text{cm}^{-1}$  para a amostra de PANI foram deslocadas para  $\sim 1558\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção que aparece nos números de onda de  $1400,85\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento C-N das aminas aromáticas também surge para os compósitos, juntamente com o duplete em  $1277,1$  e  $1209,5\text{cm}^{-1}$  associados à vibração de alongamento da carga polarônica (C-N<sup>+</sup>), todos sofrendo deslocamentos nas bandas de absorção, que podem ser associados as interações entre os componentes, como observado na Tabela 14. As bandas na região de  $2102$  e  $1991\text{cm}^{-1}$  representam interferentes de CO<sub>2</sub> do ambiente (Hu et al. 1998, Sharma et al. 2015, Huanget al. 2018).

Tabela 15. Atribuição das principais frequências de vibração na região do infravermelho das amostras ACR, PANI, ACR/PANI e ACR/PANI/GR.

Amostra	Modos vibracionais (cm <sup>-1</sup> )							
	v(O-H)	v(C-H)	v(C-H)	v(C=O) <sup>b</sup>	v(C=O) <sup>a</sup>	v(CH <sub>2</sub> )	v(CH <sub>2</sub> )	v(C-O-C)
ACR	3358,6	2956,6	2875,1	1727,9	1641,4	1450,5	1382,7	1163,5
Amostra	Modos vibracionais (cm <sup>-1</sup> )							
	v(N-H) <sup>a</sup>	v(N-H) <sup>b</sup>	v(C=C) <sup>Q</sup>	v(C=C) <sup>B</sup>	v(C-N)	v(C-N <sup>+</sup> )	v(C-N <sup>+</sup> )	δ(C-H)
PANI	3366,2	3216,4	1606,3	1535,4	1400,8	1277,1	1209,5	>1100
Amostra	Modos vibracionais (cm <sup>-1</sup> )							
	v(O-H)	v(N-H) <sup>a</sup>	v(N-H) <sup>b</sup>	v(C=O) <sup>b</sup>	v(C=C) <sup>B</sup>	v(C-N)	v(C-N <sup>+</sup> )	v(C-N <sup>+</sup> )
ACR/PANI	-	-	-	1718,8	1558,2	1435,7	1286,7	1230,6
ACR/PANI/5GA	-	-	-	1720,3	1558,5	1436,9	1288,7	1231,6
ACR/PANI/5GB	-	-	-	1722,7	1558,3	1435,6	1287,6	1232,4
ACR/PANI/5GN	-	-	-	1720,5	1558,5	1436,0	1286,1	1232,0

<sup>a</sup> estiramento na presença de ligação de hidrogênio; <sup>b</sup> estiramento livre; <sup>Q</sup> estiramento C=C de anéis quinoides; <sup>B</sup> estiramento C=C de anéis benzenóides.

### 5.2.3 Condutividade Elétrica – 4 pontas

Os resultados de condutividade elétrica à temperatura ambiente (medida pelo método da sonda de quatro pontas) dos corpos de provas de ACR/PANI, ACR/PANI/5GA, ACR/PANI/5GB e ACR/PANI/5GN são mostrados na Figura 49. Não foi possível a obtenção de corpos de prova da resina acrílica pura, pois o processo de coalescência conduziu à formação de uma amostra de espessura desuniforme, impedindo preparação do corpo de prova com as dimensões adequadas. Além disso, o equipamento utilizado não possui configuração para medição de materiais de alta resistência. Portanto, a condutividade do polímero acrílicos puro foi coletada da literatura, sendo materiais não condutores de eletricidade, com valores de resistividade na faixa de 10<sup>12</sup>Ω.cm (Matos et al. 2017, Zhao et al 2019).

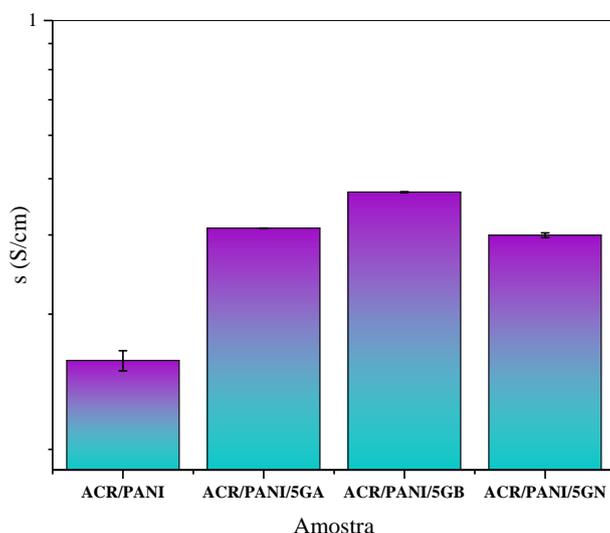


Figura 49. Condutividade elétrica dos corpos de prova preparados, determinada pelo método de 4 pontas.

As amostras com incorporação de PANI e GR apresentam um aumento da condutividade elétrica de onze ordens de grandeza, em relação à matriz acrílica pura (de  $10^{-12}$  a  $10^{-1}$  S.cm $^{-1}$ ), como observado na Tabela 16. Esta melhoria na propriedade elétrica dos compósitos reflete a boa dispersão das cargas na matriz. A amostra ACR/PANI/5GB exibe o melhor resultado, como esperado da amostra de grafeno altamente condutora com menor densidade de defeitos, sendo 237% superior ao resultado obtido para a amostra com incorporação de 20% em massa de PANI.

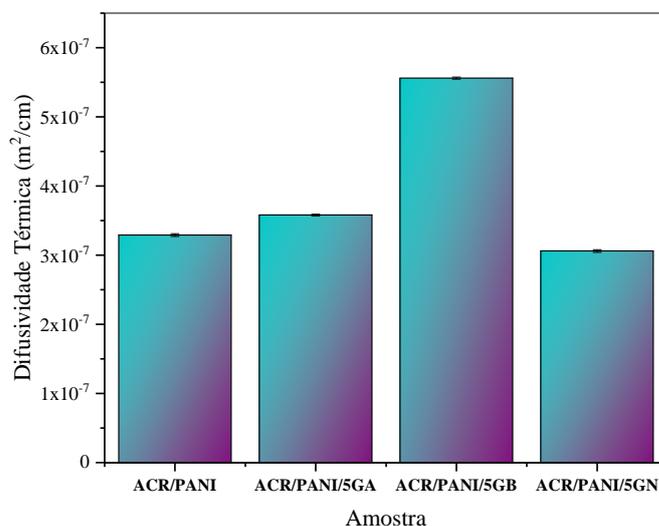
Tabela 16. A condutividade elétrica dos corpos de prova de ACR/PANI e ACR/PANI/GR.

Amostra	Condutividade Elétrica (S.cm $^{-1}$ )
ACR*	$10^{-12}$
ACR/PANI	$(1,75 \cdot 10^{-1} \pm 9 \cdot 10^{-3})$
ACR/PANI/5GA	$(3,45 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-4})$
ACR/PANI/5GB	$(4,15 \cdot 10^{-1} \pm 1 \cdot 10^{-3})$
ACR/PANI/5GN	$(3,32 \cdot 10^{-1} \pm 4 \cdot 10^{-4})$

\* Valor estimado, coletado da literatura.

## 5.2.4 Condutividade Térmica – Quadrupolo Térmico

Através do método do quadrupolo térmico, foram medidas as difusividades térmicas dos corpos de provas de ACR/PANI, ACR/PANI/5GA, ACR/PANI/5GB e ACR/PANI/5GN, como mostrado na Figura 50.



7

Figura 50. Difusividade térmica dos corpos de prova preparados, determinada pelo método do Quadrupolo térmico.

Pode-se observar que a difusividade térmica das amostras de ACR/PANI e ACR/PANI/GR está muito próxima dos resultados medidos para as amostras puras de PANI e ACR, e para as amostras binárias de PANI/GR, considerando que os resultados de difusividade térmica variam na faixa de  $10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Tais valores são atribuídos ao efeito de espalhamento de fônons das estruturas poliméricas desordenadas da PANI e ACR, enquanto apenas as folhas ordenadas de GR podem alterar significativamente a difusividade térmica, pois possuem valores de difusividade uma ordem de grandeza superior às demais amostras (Rohde et al., 2013; Sola et al., 2020).

A difusividade aumenta de  $3,29 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  na amostra ACR/PANI para  $5,56 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  com a adição de PANI e GB, um incremento de 69% quando o teor de GB é adicionado em 5% em massa. A boa dispersão pode facilitar as interações entre a matriz e as cargas, tornando a condução de fônons mais rápida através das estruturas mais fortemente conectadas na matriz. Além disso, a estrutura com menos defeitos do GB pode reduzir a

dispersão dos fônons que realizam o transporte de calor e melhorar a condutância térmica, o que pode ser desvantajoso para melhoria das propriedades de TE. De forma contrária, os defeitos resultantes da funcionalização do GN resultaram na redução da difusividade térmica do compósito com relação a amostra ACR/PANI (Famengo et al., 2017; Lu et al., 2013; Mitra et al., 2015; Tarawneh et al 2020).

Tabela 17. A condutividade elétrica dos corpos de prova de ACR/PANI e ACR/PANI/GR.

<b>Amostra</b>	<b>Difusividade Térmica (<math>m^2.s^{-1}</math>)</b>
ACR*	$10^{-7}$
ACR/PANI	$(3,29 \times 10^{-7} \pm 2,04.10^{-9})$
ACR/PANI/5GA	$(3,58 \times 10^{-7} \pm 1,18.10^{-9})$
ACR/PANI/5GB	$(5,56 \times 10^{-7} \pm 1,46.10^{-9})$
ACR/PANI/5GN	$(3,06 \times 10^{-7} \pm 1,93.10^{-9})$

\* Valor estimado, coletado da literatura.

### 5.2.5 Coeficiente de Seebeck e Fator de Potência

Inicialmente, foi construída uma curva de calibração da sonda quente para verificação do desempenho e funcionamento do elemento aquecedor (Figura 51). Diferentes entradas de tensão DC foram aplicadas na faixa de 2-8V, com variação de 1V entre cada, e a temperatura resultante  $\Delta T$  da sonda quente foi anotada para cada etapa (medindo  $T_h$  (temperatura do lado quente) e  $T_c$  (temperatura do lado frio)). Observa-se um comportamento linear na temperatura do aquecedor em maiores potências de entrada, porém em potências próximas a 2V observa-se uma mudança mais discreta na temperatura.

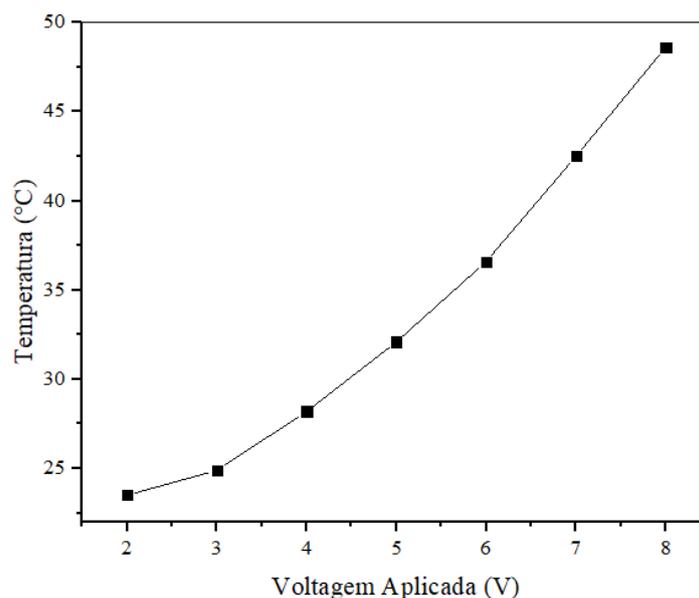


Figura 51. Curva de calibração da sonda quente sob diferentes tensões de entrada DC (2-8V).

Em seguida, para validar o funcionamento confiável do aparelho, foi medido o coeficiente Seebeck de uma amostra padrão de níquel, e o resultado obtido foi comparado com os valores reportados na literatura. O padrão de níquel compreende uma amostra de formato retangular, com espessura 0,3mm (largura 2,7mm x comprimento 7mm). Os dados foram obtidos fornecendo uma tensão de entrada que resultasse em um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) entre 1-4 K, e a tensão gerada resultante ( $\Delta V$ ) através da amostra foi medida. Dessa forma, o  $\Delta V$  gerado pela amostra de níquel sob diferentes  $\Delta T$  fornecidos é plotado na Figura 52. O coeficiente Seebeck pode ser descrito pela expressão:

$$S = - \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo  $S$  o coeficiente Seebeck,  $\Delta V$  a tensão gerada e  $\Delta T$  o gradiente de temperatura aplicado. Ou seja, o coeficiente Seebeck do níquel é obtido a partir da inclinação da curva. Entretanto, a equação 10 inclui a contribuição do metal do eletrodo de contato, seu valor para o cobre utilizado na construção do eletrodo é de cerca de  $+2\mu\text{VK}^{-1}$  em torno da temperatura ambiente (Mulla et al., 2021). Dessa forma, a nova expressão que considera o efeito do eletrodo de contato é:

$$S = - \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) + S_{cu} \quad (\text{Equação 10})$$

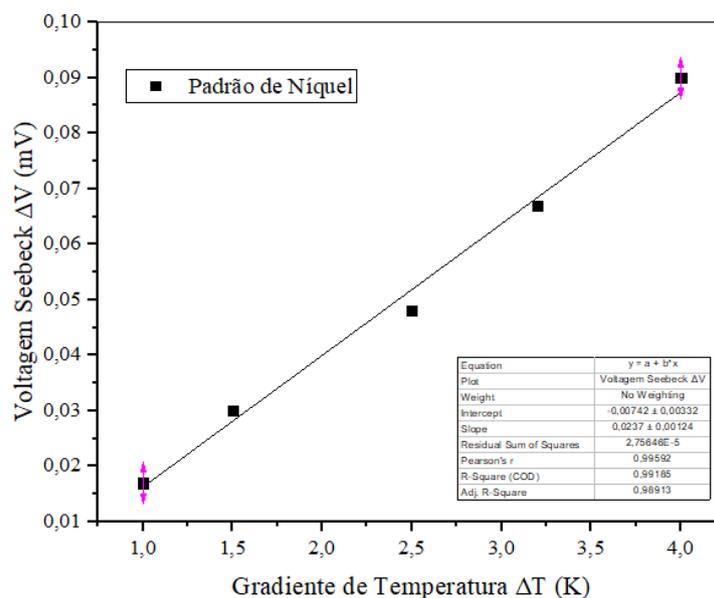


Figura 52. A tensão termoelétrica gerada por uma amostra padrão de níquel sob diferenças de temperatura, medida em torno da temperatura ambiente.

Portanto, o coeficiente Seebeck estimado à temperatura ambiente para a amostra padrão de níquel é  $-21,7 (\pm 1,2) \mu\text{VK}^{-1}$ , em que o sinal negativo indica um material de natureza do tipo n. O resultado obtido foi comparado com a literatura disponível, onde os valores relatados estão entre  $-18$  e  $-20 \mu\text{VK}^{-1}$  (Boffoué et al., 2005; Fu et al., 2017; Mulla et al., 2021; Ponnambalam et al., 2006). É observado um pequeno desvio que varia de  $0,5 - 3 \mu\text{VK}^{-1}$  entre os dados medidos e os dados extraídos da literatura, portanto tal tendência na variação do coeficiente Seebeck das amostras deve ser considerado. A variação entre as medições e os dados da literatura pode estar associada as adaptações realizadas na montagem do dispositivo, como por exemplo a soldagem realizada entre o fio e o termopar, necessária para melhoria de resistência mecânica.

O coeficiente Seebeck (S) para os compósitos em gradientes de temperatura entre  $1-6\text{K}$  é mostrado na Figura 53. Todas amostras possuem valor de coeficiente Seebeck negativo, indicando materiais semicondutores do tipo n, ou seja, os principais portadores são os elétrons. O comportamento tipo n da PANI pode se originar do transporte dos íons cloreto ao longo da cadeia polimérica (Ali et al., 2021; Lu et al., 2019).

O coeficiente Seebeck medido atinge um valor máximo de  $-17,02 \mu\text{VK}^{-1}$  para a amostra ACR/PANI (Tabela 17). Apesar da adição de 20% em massa de PANI na matriz de acrílico

apresentar o menor valor de condutividade elétrica entre as demais amostras, um dos menores valores de difusividade térmica também foi obtido para esse compósito, uma vantagem para melhoria das propriedades termoelétricas. Dentre os compósitos contendo grafeno, o melhor resultado foi obtido para a amostra ACR/PANI/GB, um coeficiente de  $-10,92\mu\text{VK}^{-1}$  (Lu et al., 2013).

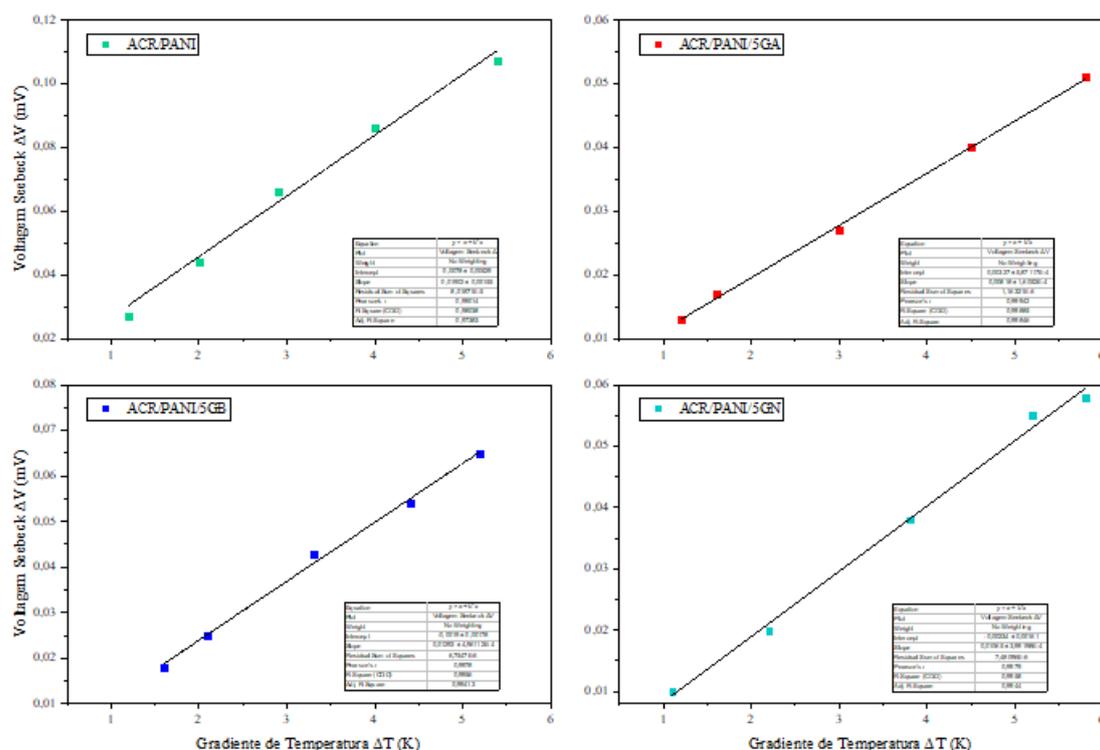


Figura 53. Coeficiente de Seebeck (S) para compósitos ACR/PANI e ACR/PANI/GR.

O fator de potência das amostras ( $PF = S^2\sigma$ ) foi calculado com base nos valores de S e  $\sigma$ , e são apresentados na Tabela 18. O fator de potência mais alto obtido é de  $4,94\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  para a amostra de ACR/PANI, um valor muito próximo a sistemas relatados na literatura, como pellets de PANI/GR ( $5,6\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) (Du et al., 2012), pastilhas composta de PANI/CNT ( $\sim 5,0\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) (Meng et al., 2010), e também é superior a outros sistemas relatados, como pastilhas de PANI/Grafite ( $\sim 1,5\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) (L. Wang et al., 2011) e pellets de PANI/PbTe ( $\sim 0,7\mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) (Y. Wang et al., 2011). Entretanto, é menor do que outros sistemas, como o temário Polipirrol/Grafeno/Polianilina (PPy/GNs/PANi) ( $52,5\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) (Wang et al., 2017) e a pastilha PANI/SWCNT ( $\sim 20,0\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) (Yao et al., 2010).

Tabela 18. As propriedades termoelétricas dos compósitos ACR/PANI e compósitos ACR/PANI/GR.

<b>Amostra</b>	<b><math>\sigma</math> (S.m<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>S</math> (<math>\mu</math>V.K<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>PF</math> (<math>\mu</math>W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>)</b>
ACR/PANI	17,5	-17,02	4,94
ACR/PANI/5GA	34,5	-6,18	1,32
ACR/PANI/5GB	41,5	-10,92	4,91
ACR/PANI/5GN	33,2	-8,65	2,48

## 6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados presume a ocorrência de efeito sinérgico na coadição de grafeno e PANI em diferentes concentrações, possibilitando a percolação à baixa concentração de cargas. Supõe-se que possíveis mudanças na condutividade dos nanocompósitos podem surgir da interação  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias de grafeno e PANI, formando um complexo de transferência de carga.

É importante destacar que os diferentes tipos de grafeno desenvolvidos pelo projeto MGgrafeno a partir do método de esfoliação em fase líquida (LPE) representam nanomateriais de alta qualidade estrutural e morfológica, apresentando-se como potenciais candidatos para desenvolvimento de aplicações em tecnologias TE.

A estratégia de polimerização química oxidativa *in situ* adotada nesse trabalho foi eficiente para interação eficiente entre os componentes. Os resultados fornecidos pelas técnicas de MEV, DRX e TG permitiram inferir a influência do grafeno no processo de síntese, atuando como centros de nucleação para precipitação de polianilina, resultando em alterações na morfologia e cristalinidade da estrutura final dos nanocompósitos.

O voltamograma cíclico obtido para a PANI revelou os pares redox característicos, confirmando a reversibilidade entre os diferentes estados. Os resultados de absorção no UV-Vis, juntamente com os espectros FTIR e Raman, forneceram evidências das interações interfaciais do grafeno com a PANI, sendo que os deslocamentos observados nas bandas indicaram maior condutividade com a incorporação de grafeno na PANI. A estimativa do *gap* das amostras foi obtida a partir dos espectros de UV-vis, usando a relação de Tauc. Os resultados demonstraram menor diferença de energia entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  dos nanocompósitos, confirmando a hipótese de maior condutividade através da ocorrência de transição eletrônica relativamente mais fácil.

Os resultados de condutividade elétrica presumem que em concentrações superiores a 5% em massa de grafeno uma rede fortemente conectada foi formada, permitindo que os elétrons se movam pela rede, pois uma elevação significativa nos valores de condutividade foi observada. A difusividade térmica revelou resultados muito próximos para as amostras binárias e ternárias, o que pode ser atribuído ao efeito de espalhamento de fônons das estruturas poliméricas.

Os resultados obtidos para o coeficiente Seebeck das amostras apresentaram um pequeno desvio para a amostra padrão, pois os desafios encontrados durante a construção do dispositivo exigiram que algumas adaptações fossem realizadas, o que pode resultar em interferente nos dados medidos. Sendo assim, como perspectiva futura, um estudo mais aprofundado é necessário para eliminar a influência das adaptações, como a soldagem das peças. Além disso, para maior conhecimento da eficiência das medidas e das propriedades termoelétricas, é necessário avaliar novas replicatas de amostras. Entretanto, os resultados obtidos indicam aprimoramento das propriedades elétricas, através da percolação em uma fração de volume crítica de material de preenchimento, e indicam a obtenção de um material com fator de potência (PF) e propriedades termoelétricas promissoras e comparáveis com resultados reportados na literatura para materiais OTE.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abad, B., Alda, I., Díaz-Chao, P., Kawakami, H., Almarza, A., Amantia, D., Gutierrez, D., Aubouy, L., Martín-González, M. (2013). Improved power factor of polyaniline nanocomposites with exfoliated graphene nanoplatelets (GNPs). *Journal of Materials Chemistry A*, 1(35), 10450–10457.

Abdiryim, T., Xiao-Gang, Z., Jamal, R. (2005). Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. *Materials Chemistry and Physics*. 90.367-372.

Ali, A. H., Srinivasan, K. S. V. (1997). Studies on the thermal degradation of acrylic polymers by simultaneous autostep TG/DTA. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, 34(2), 235–246.

Ali, M. K., Hessein, A., Hassan, M. A., Ghali, M., M. Shaalan, N., Nakamura, K., El-Moneim, A. A. (2021). Heteroatom-doped reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposites with improved n-type thermoelectric performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(34).

Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132–145.

Alwarappan, S., Erdem, A., Liu, C., Li, C. Z. (2009). Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(20), 8853–8857.

Arias-Ferreiro, G., Ares-pemas, A., Lasagabáster-latorre, A., Aranburu, N., Guerrica-echevarria, G., Dopico-garcía, M. S., Abad, M. J. (2021). Printability study of a conductive polyaniline/acrylic formulation for 3d printing. *Polymers*, 13(13).

Azman, N. H. N., Nazir, M. S. M. @ M., Ngee, L. H., Sulaiman, Y. (2018). Graphene-based ternary composites for supercapacitors. *Internacional Jornal of Energy Research*, 1–13.

Backes, C., Paton, K. R., Hanlon, D., Yuan, S., Katsnelson, M. I., Houston, J., Smith, R. J., McCloskey, D., Donegan, J. F., Coleman, J. N. (2016). Spectroscopic metrics allow in

situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale*, 8(7), 4311–4323.

Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, 10(8), 569–581.

Bartonek, M., Kuzmany, H. (1990). Resonance raman scattering of spin-carrying states in polyaniline. In *Synthetic Metals*. Vol. 37.

Bernard, M.-C., Hugot-Le Goff, A. (1997). Raman spectroscopy for the study of polyaniline. In *Synthetic Metals* (Vol. 85).

Bhadra, S., Chattopadhyay, S., Singha, N. K., Khastgir, D. (2008). Improvement of Conductivity of Electrochemically Synthesized Polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(5), 57–64.

Bhadra, S., Khastgir, D. (2008). Extrinsic and intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline. *Polymer Degradation and Stability*, 93(6), 1094–1099.

Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., Lee, J. H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(8), 783–810.

Bhadra, S., Singha, N. K., Chattopadhyay, S., Khastgir, D. (2007). Effect of different reaction parameters on the conductivity and dielectric properties of polyaniline synthesized electrochemically and modeling of conductivity against reaction parameters through regression analysis. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 45(15), 2046–2059.

Bhadra, S., Singha, N. K., Khastgir, D. (2006). Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity. *Synthetic Metals*, 156(16–17), 1148–1154.

Boffoué, O., Jacquot, A., Dauscher, A., Lenoir, B., Stölzer, M. (2005). Experimental setup for the measurement of the electrical resistivity and thermopower of thin films and bulk materials. *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, no. 5, p. 053907.

Bortnick, N. M. (2001). *Encyclopedia of materials: science and technology*. ISBN: 0-08-0431526 pp. 7144-7147.

Bouhfid, R., Arrakhiz, F., Qaiss, A. (2014). Effect of graphene nanosheets on the mechanical, electrical, and rheological properties of polyamide 6/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Polym. Compos.*, 37: 998-1006.

Boyer, M. I., Quillard, S., Rebourt, E., Louarn, G., Buisson, J. P., Monkman, A., Lefrant, S. (1998). Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(38), 7382–7392.

Cançado, L. G., Da Silva, M. G., Martins Ferreira, E. H., Hof, F., Kampioti, K., Huang, K., Pénicaud, A., Achete, C. A., Capaz, R. B., Jorio, A. (2017). Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. *2D Materials*, 4(2).

Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., Moutinho, M. V. O., Lombardo, A., Kulmala, T. S., Ferrari, A. C. (2011). Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8), 3190–3196.

Canevarolo Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª edição., São Paulo: Artliber, 2002.

Cao, L., Zhang, D. (2019). Styrene-acrylic emulsion/graphene aerogel supported phase change composite with good thermal conductivity. *Thermochimica Acta*, 680.

Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162.

Chandran, A. S., Narayanankutty, S. K. (2009). Preparation and characterization of conducting nylon 6 fibers. *Journal of Materials Research*, 24(8), 2728–2735.

Chauhan, N. P. S., Mozafari, M., Chundawat, N. S., Meghwal, K., Ameta, R., Ameta, S. C. (2016). High-performance supercapacitors based on polyaniline – graphene nanocomposites: Some approaches, challenges and opportunities. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1–17.

- Cheng, K., Li, H., Zhu, M., Qiu, H., Yang, J. (2020). In situ polymerization of graphene-polyaniline@polyimide composite films with high EMI shielding and electrical properties. *RSC Advances*, 10(4), 2368–2377.
- Chow, W. S., Ishak, Z. A. M. (2015). Polyamide blend-based nanocomposites: A review. *Express Polymer Letters*, 9(3), 211–232.
- Chrissafis, K., Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1–2), 1–24.
- Corcoran, J., Raja, S., Nagy, P. B. (2018). Improved thermoelectric power measurements using a four-point technique. *NDT and E International*, 94, 92–100.
- Damodar, D., Kumar, S. K., Martha, S. K., Deshpande, A. S. (2018). Nitrogen-doped graphene-like carbon nanosheets from commercial glue: morphology, phase evolution and Li-ion battery performance. *Dalton Transactions*, 47(35), 12218–12227.
- Deng, H., Lin, L., Ji, M., Zhang, S., Yang, M., Fu, Q. (2014). Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Progress in Polymer Science*, 39(4), 627–655.
- Du, X. S., Zhou, C. F., Mai, Y. W. (2008). Facile synthesis of Hierarchical polyaniline nanostructures with dendritic nanofibers as scaffolds. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19836–19840.
- Du, Y., Shen, S. Z., Yang, W., Donelson, R., Cai, K., Casey, P. S. (2012). Simultaneous increase in conductivity and Seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite. *Synthetic Metals*, 161(23–24), 2688–2692.
- Dunlop, M. J., & Bissessur, R. (2020). Nanocomposites based on graphene analogous materials and conducting polymers: a review. *Journal of Materials Science*, 55(16), 6721–6753.
- El-Wahab, H.A Attia M, Hassan, W.A., Nasser, A.M. (2019). Preparation, Characterization and Evaluation of Some Acrylate Polymers Nanoparticles as Binder to

Improving the Physical Properties of Water Based Paints. *International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology*, 5(1).

Fabbri, P., Valentini, L., Bittolo Bon, S., Foix, D., Pasquali, L., Montecchi, M., Sangermano, M. (2012). In-situ graphene oxide reduction during UV-photopolymerization of graphene oxide/acrylic resins mixtures. *Polymer*, 53(26), 6039–6044.

Famengo, A., Rossi, S., Bison, P., Boldrini, S. (2017). Thermal conductivity characterization of polyaniline doped material for thermoelectric applications. *Thermosense: Thermal Infrared Applications XXXIX*, 10214, 102141C.

Faridirad, F., Ahmadi, S., Mohammad, B. (2016). Polyamide/Carbon Nanoparticles Nanocomposites: A Review. *Polymer Engineering & Science*. 57.

Fatyeyeva, K., Pud, A. A., Bardeau, J. F., Tabellout, M. (2011). Structure-property relationship in aliphatic polyamide/polyaniline surface layered composites. *Materials Chemistry and Physics*, 130(1–2), 760–768.

Fazenda, J.M.R.; Tintas & Vemizes – Ciência e Tecnologia. 3 ed. São Paulo: Abrafati. 2005. Editora Blucher.

Feldman, D. (2017). Polyamide nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 54(4), 255–262.

Fernandes, T., Miquita, D., Soares, E. Santos, A. Cançado, L., Neves, B. (2020). A semi-automated general statistical treatment of graphene systems. *2D Materials*. 7.

Ferrari, A. C., Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246.

Firdaus, S. M., Anasyida, A. S., Zubir, S. A., Mariatti, M. (2020). Graphene/polyaniline nanocomposites: effect of in-situ polymerization and solvent blending methods with dodecylbenzene sulfonic acid surfactant. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(18), 15805–15821.

Francisco, D. L., Paiva, L. B., Aldeia, W. (2019). Advances in polyamide nanocomposites: A review. *Polymer Composites*, 40(3), 851–870.

Fu, Q., Xiong, Y., Zhang, W., Xu, D. (2017). A setup for measuring the Seebeck coefficient and the electrical resistivity of bulk thermoelectric materials. *Review of Scientific Instruments*, vol. 88,no. 9, p. 095111.

Fu, X., Yao, C., Yang, G. (2015). Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: A review. *RSC Advances*, 5(76), 61688–61702.

Fu, Y., Hansson, J., Liu, Y., Chen, S., Zehri, A., Samani, M. K., Wang, N., Ni, Y., Zhang, Y., Zhang, Z. Bin, Wang, Q., Li, M., Lu, H., Sledzinska, M., Torres, C. M. S., Volz, S., Balandin, A. A., Xu, X., Liu, J. (2020). Graphene related materials for thermal management. *2D Materials*, 7(1), ab48d9.

Gao, C., Chen, G. (2016). Conducting polymer/carbon particle thermoelectric composites: Emerging green energy materials. In *Composites Science and Technology*. Vol. 124, pp. 52–70.

Ghosh, S., Bao, W., Nika, D. L., Subrina, S., Pokatilov, E. P., Lau, C. N., Balandin, A. A. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Materials*, 9(7), 555–558.

Giroto, E. M., & Santos, I. A. (2002). Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Quim. Nova* (Vol. 25, Issue 4).

Grover, S., Goel, S., Marichi, R. B., Sahu, V., Singh, G., Sharma, R. K. (2016). Polyaniline All Solid-State Pseudocapacitor: Role of Morphological Variations in Performance Evolution. *Electrochimica Acta*, 196, 131–139.

Gui, D., Liu, C., Chen, F., Liu, J. (2014). Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor. *Applied Surface Science*, 307, 172–177.

Gurunathan, S., Kim, J. (2016). Synthesis, toxicity, biocompatibility, and biomedical applications of graphene and graphene-related materials. *International Journal of Nanomedicine*, 11, 1927–1945.

Gusain, M., Nagarajan, R., Singh, S. K. (2020). Highly ordered polyaniline: synthesis, characterization and electrochemical properties. *Polymer Bulletin*, 77(6), 3277–3286.

- Hao, Q., Wang, H., Yang, X., Lu, L., Wang, X. (2011). Morphology-Controlled Fabrication of Sulfonated Graphene/Polyaniline Nanocomposites by Liquid/Liquid Interfacial Polymerization and Investigation of their Electrochemical Properties. *Nano Research*, 4(4), 323–333.
- Hicks, J., Behnam, A., Ural, A. (2009). A computational study of tunneling-percolation electrical transport in graphene-based nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 95(21), 1–4.
- Hong, X., Fu, J., Liu, Y., Li, S., Wang, X., Dong, W., Yang, S. (2019). Recent Progress on Graphene/Polyaniline Composites. *Materials*, 12(1451).
- Hossain, S., Abdalla, A. M., Suhaili, S. B. H., Kamal, I., Shaikh, S. P. S., Dawood, M. K., & Azad, A. K. (2020). Nanostructured graphene materials utilization in fuel cells and batteries: A review. *Journal of Energy Storage*, 29, 101386.
- Hu, H., Cadenas, J. L., Saniger, J. M., Nair, P. K. (1998). Electrically Conducting Polyaniline-Poly(acrylic acid) Blends. In *Polymer International* (Vol. 45).
- Hu, R., Zhao, J., Zhu, G., Zheng, J. (2018). Fabrication of flexible free-standing reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposite film for all-solid-state flexible supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 261, 151–159.
- Huang, J., Kaner, R. B. (2004). A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *Journal of the American Chemical Society*, 126(3), 851–855.
- Huang, J., Lin, Q., Zhang, X., He, X., Xing, X., Lian, W., Zuo, M., Zhang, Q. (2011). Electrochemical immunosensor based on polyaniline/poly (acrylic acid) and Au-hybrid graphene nanocomposite for sensitivity enhanced detection of salbutamol. *Food Research International*, 44(1), 92–97.
- Huang, J., Virji, S., Weiller, B. H., Kaner, R. B. (2003). Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 125(2), 314–315.

Huang, Z., Li, L., Wang, Y., Zhang, C., Liu, T. (2018). Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review. *Composites Communications*,8, 83–91.

Iakobson, O. D., Gribkova, O. L., Tameev, A. R., Kravchenko, V. v., Egorov, A. v., Vannikov, A. v. (2016). Conductive composites of polyaniline-polyacid complex and graphene nanostacks. *Synthetic Metals*,211, 89–98.

Imran, S. M., Kim, Y., Shao, G. N., Hussain, M., Choa, Y. H., Kim, H. T. (2014). Enhancement of electroconductivity of polyaniline/graphene oxide nanocomposites through in situ emulsion polymerization. *Journal of Materials Science*,49(3), 1328–1335.

JCGM 100: Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Technical Report, JCGM, 2008.

Jeon, I. Y., Noh, H. J., Baek, J. B. (2020). Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications. In *Chemistry - An Asian Journal*. Vol. 15, Issue 15, pp. 2282–2293.

Ji, X., Xu, Y., Zhang, W., Cui, L., Liu, J. (2016). Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 87, 29–45.

Jia, F., Fagbohun, E. O., Wang, Q., Zhu, D., Zhang, J., Gong, B., & Cui, Y. (2021). Improved thermal conductivity of styrene acrylic resin with carbon nanotubes, graphene and boron nitride hybrid fillers. *Carbon Resources Conversion*,4, 190–196.

Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Cançado, L. G., Achete, C. A., Capaz, R. B. (2011). Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy, *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.), ISBN: 978-953-307-217-3, InTech.

Karim, N., Afroj, S., Tan, S., He, P., Fernando, A., Carr, C., Novoselov, K. S. (2017). Scalable Production of Graphene-Based Wearable E-Textiles. *ACS Nano*, 11(12), 12266–12275.

Konyushenko, E. N., Stejskal, J., Šeděnková, I., Trchová, M., Sapurina, I., Cieslar, M., Prokeš, J. (2006). Polyaniline nanotubes: Conditions of formation. *Polymer International*,55(1), 31–39.

Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., Lee, J. H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35(11), 1350–1375.

Lal, S., Tripathi, S. K., Sood, N., Khosla, S. (2014). Impact of the concentration of multiwall carbon nanotubes on polyaniline. *Journal of Information Display*, 15(3), 111–117.

Lee, K. P. M., Czajka, M., Shanks, R., Daver, F. (2020). Low-defect graphene–polyamide-6 composites and modeling the filler–matrix interface. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(18), 1–10.

Li, A., Zhang, C., & Zhang, Y. F. (2017). Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications. *Polymers*, 9(9), 1–17.

Li, B., Wu, C., Han, Y., Ma, X., Luo, Z. (2021). Preparation of Poly(Acrylic Acid) Grafted Reduced Graphene Oxide/Polyacrylamide Composite Hydrogels with Good Electronic and Mechanical Properties by in-situ Polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 60(8), 589–602.

Lindfors, T., Ivaska, A. (2005). Raman based pH measurements with polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580(2), 320–329.

Liu, Y., Zhao, X. (2020). The preparation and performance of a polyaniline/graphene composite coated fabric. *Journal of the Textile Institute*, 1–8.

Lu, Y., Song, Y., Wang, F. (2013). Thermoelectric properties of graphene nanosheets-modified polyaniline hybrid nanocomposites by an in situ chemical polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 138(1), 238–244.

Lu, Y., Wang, J. Y., Pei, J. (2019). Strategies to Enhance the Conductivity of n -Type Polymer Thermoelectric Materials. *Chemistry of Materials*, 31(17), 6412–6423.

Ma, H., Gao, B., Wang, M., Yuan, Z., Shen, J., Zhao, J., Feng, Y. (2021). Strategies for enhancing thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials: a review. *Journal of Materials Science*, 56(2), 1064–1086.

- Mageed, A. K., Dayang, R. A. B., Salmiaton, A., Izhar, S., Razak, A., Yusoff, H. M., Yasin, F. M., Kamarudin, S. (2016). Preparation and Characterization of Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide Sheet. In *International Journal of Applied Chemistry*. Vol. 12, Issue 1.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5–6), 51–87.
- Marsden, A. J., Papageorgiou, D. G., Vallés, C., Liscio, A., Palermo, V., Bissett, M. A., Young, R. J., Kinloch, I. A. (2018). Electrical percolation in graphene-polymer composites. *2D Materials*, 5(3).
- Matos, C. F., Galembeck, F., Zarbin, A. J. G. (2017). Multifunctional nanocomposites between different carbon nanostructures and styrene acrylic latex. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(8), 1396–1406.
- Mattoso, L. H. C., Macdiarmid, A. G., Epstein, A. J. (1995). Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline poly(o-methoxyaniline). *Synthetic Metals*, Volume 68, Issue 1, 1-1.
- Mažeikiene, R., Tomkute, V., Kuodis, Z., Niaura, G., Malinauskas, A. (2007). Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH. *Vibrational Spectroscopy*, 44(2), 201–208.
- Mazzeu, M. A. C., Faria, L. K., Baldan, M. R., Rezende, M. C., Gonçalves, E. S. (2018). Influence of reaction time on the structure of polyaniline synthesized on a pre-pilot scale. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35(1), 123–130.
- Medeiros, E. S., Oliveira, J. E., Consolin-Filho, N., Patemo, L. G., Mattoso, L. H. C. (2012). *Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores*. 2, 62–77.
- Meng, C., Liu, C., Fan, S. (2010). A promising approach to enhanced thermoelectric properties using carbon nanotube networks. *Advanced Materials*, 22(4), 535–539.

- Mezdour, D. zed, Tabellout, M., Bouanga, C. V., Sahli, S. (2011). Dielectric and electrical properties investigation of polyamide/polyaniline composite films. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 8(11–12), 3103–3106.
- Mirmohseni, A., Gharieh, A., Khorasani, M. (2016). Waterborne acrylic–polyaniline nanocomposite as antistatic coating: preparation and characterization. *Iranian Polymer Journal(English Edition)*, 25(12), 991–998.
- Misra, A., Tyagi, P. K., Singh, M. K., Misra, D. S. (2006). FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 15(2–3), 385–388.
- Mitra, M., Kuls, C., Chatterjee, K., Kargupta, K., Ganguly, S., Banerjee, D., Goswami, S. (2015). Reduced graphene oxide-polyaniline composites - Synthesis, characterization and optimization for thermoelectric applications. *RSC Advances*, 5(39), 31039–31048.
- Mitra, S., Banerjee, S., Chakravorty, D. (2013). Tunneling conduction in graphene/(poly)vinyl alcohol composite. *Journal of Applied Physics*, 113(15).
- Mohanalakshmi, D., Duggal, S., Nandini, V., Charles, D. (2019) Thermal conductivity of graphene incorporated heat activated polymethylmethacrylate: a pilot study. *The journal of Prosthetic and Implant Dentistry*. Vol 3, Issue 1.
- Moussa, M., El-Kady, M. F., Zhao, Z., Majewski, P., Ma, J. (2016). Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes. *Nanotechnology*, 27(44), 1–21.
- Mulla, R., Glover, K., & Dunnill, C. W. (2021). An Easily Constructed and Inexpensive Tool to Evaluate the Seebeck Coefficient. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 70.
- Nasybulin, E., Menshikova, I., Sergeyev, V., Levon, K. (2009). Preparation of Conductive Polyaniline/Nylon-6 Composite Films by Polymerization of Aniline in Nylon-6 Matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1643–1647.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192–200.

Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., Sayed, E. T. (2021). Application of graphene in energy storage device – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, vol. 135(C).

Pal, R., Goyal, S. L., Rawal, I. (2020). Transition of charge transport phenomena from 3D to 1D hopping at low temperatures in polyaniline/graphene composites. *Journal of Applied Physics*, 128(17).

Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276–1291.

Plesu, N., Liescu, S., Ilia, G., Popa, A., Muntean, C. (2006). Rheology of Polyaniline Dispersions in Acrylic Resin," *Turkish Journal of Chemistry*: Vol. 30:No. 2, Article 4.

Ponnambalam, V., Lindsey, S., Hickman, N. S., Tritt, T. M. (2006). Sample probe to measure resistivity and thermopower in the temperature range of 300–1000K. *Review of Scientific Instruments*, vol. 77,no. 7, p. 073904.

Prathap, M. U. A., Srivastava, R. (2011). Morphological controlled synthesis of micro-/nano-polyaniline. *Journal of Polymer Research*, 18(6), 2455–2467.

Quillard, S., Louarn, G., Lefrant, S., Macdiarmid, A. G. (1994). Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pemigraniline bases. In *PHYSICAL REVIEW* (Vol. 8).

Rajyalakshmi, T., Pasha, A., Khasim, S., Lakshmi, M., Imran, M. (2020). Synthesis, characterization and Hall-effect studies of highly conductive polyaniline/graphene nanocomposites. *SNApplied Sciences*, 2(4).

Ren, Y., Zhang, Y., Guo, H., Lv, R., Bai, S. L. (2019). A double mixing process to greatly enhance thermal conductivity of graphene filled polyamide 6 composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 126(August), 105578.

Rohde, M., Hemberger, F., Bauer, T., Blumm, J., Fend, T., Häusler, T., Hammerschmidt, U., Hohenauer, W., Jaenicke-Rössler, K., Kaschnitz, E., Pfaff, E., Pintsuk, G. (2014).

Intercomparison of thermal diffusivity measurements on CuCrZr and PMMA. *High Temperatures-High Pressures*, 42.

Saha, S., Mitra, M., Sarkar, A., Banerjee, D., Ganguly, S., Kargupta, K. (2018). Lithium assisted enhanced hydrogenation of reduced graphene oxide-PANI nanocomposite at room temperature. *Diamond and Related Materials*, 84, 103–111.

Serrano-Aroca, Á. (2017). Latest Improvements of Acrylic-Based Polymer Properties for Biomedical Applications. In *Acrylic Polymers in Healthcare*. InTech.

Shacklette, L. W. (1994). Dipole and hydrogen-bonding interactions in polyaniline: mechanism for conductivity enhancement. In *Synthetic Metals*. Volume 65, Issues 2–3, p123-130.

Shah, S. S., Alfasane, M. A., Bakare, I. A., Aziz, M. A., Yamani, Z. H. (2020). Polyaniline and heteroatoms-enriched carbon derived from Pithophora polymorpha composite for high performance supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 30, 101562.

Sharma, A. K., Bhardwaj, P., Dhawan, S. K., Sharma, Y. (2015). Oxidative synthesis and electrochemical studies of poly(aniline-co-pyrrole)-hybrid carbon nanostructured composite electrode materials for supercapacitor. *Advanced Materials Letters*, 6(5), 414–420.

Shazali, S., Amiri, A., Zubir, N., Rozali, S., Zabri, Z., Sabri, F. (2018). Facile hydrothermal method for synthesizing nitrogen-doped graphene nanoplatelets using aqueous ammonia: Dispersion, stability in solvents and thermophysical properties. *Materials Research Express*. Vol5, 035042.

Shen, C., Oyadiji, S. O. (2020). The processing and analysis of graphene and the strength enhancement effect of graphene-based filler materials: A review. *Materials Today Physics*, 15.

Shruthi, Vighnesha, K. M., Sandhya, Sangeetha, D. N., Selvakumar, M. (2018). Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide- Polyaniline Composite for Supercapacitor Applications. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 54(4), 359–366.

Silva, C. H. B., Da Costa Ferreira, A. M., Constantino, V. R. L., Temperini, M. L. A. (2014). Hybrid materials of polyaniline and acidic hexaniobate nanoscrolls: High polaron formation and improved thermal properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(22), 8205–8214.

Sola, D., Cases, R. (2020). High-repetition-rate femtosecond laser processing of acrylic intra-ocular lenses. *Polymers*, 12(1).

Stejskal, J., Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 857–867.

Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., Ramkumar, S. S. (2005). Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557–569.

Suksanit, S., Pattananuwat, P., Potiyaraj, P. (2020). Improvement of Electrical Conductivity of Polyamide 6/Polyaniline Blends by Graphene. *Key Engineering Materials*, 831, 117–121.

Sun, T.-J., Dong, X., Hu, H.-Q., Wang, D.-J. (2014). Research Progress of Preparation Methods of Conductive Polyamide-Polyaniline Composites. *Acta Polymerica Sinica*. 427-440.

Tarawneh, M. A., Saraireh, S. A., Chen, R. S., Ahmad, S. H., Al-Tarawni, M. A. M., Al-Tweissi, M., Yu, L. J. (2020). Mechanical, thermal, and conductivity performances of novel thermoplastic natural rubber/graphene nanoplates/polyaniline composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(28).

Tjong, S. C. (2014). Polymer composites with graphene nanofillers: Electrical properties and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(2), 1154–1168.

Tong, Z., Yang, Y., Wang, J., Zhao, J., Su, B. L., Li, Y. (2014). Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(13), 4642–4651.

Trchová, M., Morávková, Z., Bláha, M., Stejskal, J. (2014). Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. *Electrochimica Acta*, 122, 28–38.

Tseghai, G. B., Malengier, B., Fante, K. A., Nigusse, A. B., Van Langenhove, L. (2020). Integration of conductive materials with textile structures, an overview. *Sensors (Switzerland)*, 20(23), 1–28.

Vasiljević, J.; Demšar, A.; Leskovšek, M.; Simončič, B.; Čelan Korošič, N.; Jerman, I.; Šobak, M.; Žitko, G.; Van de Velde, N.; Čolović, M. (2020). Characterization of Polyamide 6/Multilayer Graphene Nanoplatelet Composite Textile Filaments Obtained Via In Situ Polymerization and Melt Spinning. *Polymers*, 12, 1787.

Verma, D., Gope, P. C., Shandilya, A., Gupta, A. (2014). Mechanical-Thermal-Electrical and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polymer Composites: A Review. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 803–816.

Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., Bimie, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi(B) Basic Research*, 252(8), 1700–1710.

Wan, S., Hu, H., Peng, J., Li, Y., Fan, Y., Jiang, L., Cheng, Q. (2016). Nacre-inspired integrated strong and tough reduced graphene oxide-poly(acrylic acid) nanocomposites. *Nanoscale*, 8(10), 5649–5656.

Wang, G., Wei, Z., Sang, L., Chen, G., Zhang, W., Dong, X., Qi, M. (2013). Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of. *Chinese Journal of Polymer Science*, 31(8), 1148–1160.

Wang, R., Wu, L., Zhuo, D., Zhang, J., Zheng, Y. (2018). Fabrication of Polyamide 6 Nanocomposite with Improved Thermal Conductivity and Mechanical Properties via Incorporation of Low Graphene Content. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(32), 10967–10976.

Wang, Y Y; Cai, K F; Yin, J L; An, B J; Du, Y. (2011). In situ fabrication and thermoelectric properties of PbTe-polyaniline composite nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research*. Vol. 13, Ed. 2, 533-539.

Wang, Y., Yang, J., Wang, L., Du, K., Yin, Q., Yin, Q., Yin, Q. (2017). Polypyrrole/Graphene/Polyaniline Ternary Nanocomposite with High Thermoelectric Power Factor. *CS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 23, 20124–20131.

Wang, L., Wang, D., Zhu, G., Li, J., Pan, F. (2011). Thermoelectric properties of conducting polyaniline/graphite composites. *Materials Letters*, 65, 1086-1088.

Wu, S. Q., Wang, J. W., Shao, J., Wei, L., Yang, K., Ren, H. (2017). Building a Novel Chemically Modified Polyaniline/Thermally Reduced Graphene Oxide Hybrid through  $\pi$ - $\pi$  Interaction for Fabricating Acrylic Resin Elastomer-Based Composites with Enhanced Dielectric Property. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(34), 28887–28901.

Xing, S., Zhao, C., Jing, S., Wang, Z. (2006). Morphology and conductivity of polyaniline nanofibers prepared by “seeding” polymerization. *Polymer*, 47(7), 2305–2313.

Xu, J. Z., Chen, C., Wang, Y., Tang, H., Li, Z. M., Hsiao, B. S. (2011). Graphene nanosheets and shear flow induced crystallization in isotactic polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 44(8), 2808–2818.

Yao Q, Chen L, Zhang W, Liufu S, Chen X. (2010). Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites. *ACS Nano*. Apr 27;4(4):2445-51.

Zachariah, T. P., Ravi, J., Nair, K. P. R., Rasheed, T. M. A. (2008). Thermal diffusivity of plasma-polymerized polyaniline films by transverse probe beam deflection method. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 57(6), 607–614.

Zarrini, K., Youssefi, M. (2018). An investigation into the structure and morphology of polyamide 6/polyaniline hybrid fibers. *Journal of Polymer Engineering*, 38(1), 19–24.

Zhang, F., Feng, Y., Feng, W. (2020). Three-dimensional interconnected networks for thermally conductive polymer composites: Design, preparation, properties, and mechanisms. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 142.

Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., Wu, J. (2010). Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*, 22(4), 1392–1401.

Zhang, K., Zhang, Y., Wang, S. (2013). Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures. *Scientific Reports*, 3, 3448.

- Zhang, P., Zhu, K., Su, L., Xiao, R. (2013). Preparation and properties of graphene/polyamide 6 composites by melt compounding. *Advanced Materials Research*, 621, 31–34.
- Zhang, Q., Wang, X., Geng, Y., Chen, D., Jing, X. (2002). Morphology and thermal properties of conductive polyaniline/polyamide composite films. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(22), 2531–2538.
- Zhang, X., Fan, X., Li, H., Yan, C. (2012). Facile preparation route for graphene oxide reinforced polyamide 6 composites via in situ anionic ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, 22(45), 24081–24091.
- Zhang, Z., Qu, J., Feng, Y., Feng, W. (2018). Assembly of graphene-aligned polymer composites for thermal conductive applications. *Composites Communications*, 9, 33–41.
- Zhao, C., Shu, K., Wang, C., Gambhir, S., Wallace, G. G. (2015). Reduced graphene oxide and polypyrrole/reduced graphene oxide composite coated stretchable fabric electrodes for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 172 12-19.
- Zhao, D., Qian, X., Gu, X., Jajja, S. A., & Yang, R. (2016). Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials. *Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME*, 138(4).
- Zhao, Y., Yao, W., Wang, Y., Wang, Q., Lou, F., Guo, W. (2019). High-performance antistatic acrylic coating by incorporation with modified graphene. *Journal of Materials Research*, 34(4), 510–518.
- Zheng, W., Angelopoulos, M., Epstein, A. J., MacDiarmid, A. G. (1997). Experimental evidence for hydrogen bonding in polyaniline: Mechanism of aggregate formation and dependency on oxidation state. *Macromolecules*, 30(10), 2953–2955.
- Zhou, Y., Zhang, W., Pan, Z., Zhao, B. (2017). Graphene-doped polyaniline nanocomposites as electromagnetic wave absorbing materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(15), 10921–10928.