

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JATAÍ (UFJ)
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAYSSA DE SOUZA LOPES

**PREPARO DE BLENDA DE POLIESTIRENO/POLI(3-METILTIOFENO) COM INCORPORAÇÃO DE
OXIDO DE GRAFENO**

JATAÍ-GO
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE CIÊNCIAS EXATAS

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFJ

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Jataí (UFJ) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFJ), regulamentada pela Resolução CEPEC no 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data. O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFJ é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese

2. Nome completo do autor:

RAYSSA DE SOUZA LOPES

3. Título do trabalho:

PREPARO DE BLENDS DE POLIESTIRENO/POLI(3-METILTIOFENO) COM INCORPORAÇÃO DE
OXIDO DE GRAFENO

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;

- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Henrique Cristovan, Professor do Magistério Superior**, em 22/03/2022, às 09:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **RAYSSA DE SOUZA LOPES, Discente**, em 22/03/2022, às 09:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2773171** e o código CRC **0C475BD8**.

RAYSSA DE SOUZA LOPES

**PREPARO DE BLENDA DE POLIESTIRENO/POLI(3-METILTIOFENO) COM INCORPORAÇÃO DE
OXIDO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Unidade Acadêmica de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Jataí, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan

Co-orientadora: Profa. Dra. Tatiane Moraes Arantes

JATAÍ-GO
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFJ.

Lopes, Rayssa de Souza
PREPARO DE BLENDA DE POLIESTIRENO/POLI(3-
METILTIOFENO) COM INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO
/ Rayssa de Souza Lopes. - 2021.
XV, 75 f.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan; co-orientadora
Profa. Dra. Tatiane Moraes Arantes.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Jataí, Unidade
Acadêmica Especial de Ciências Exatas e Tecnológicas, Jataí,
Programa de Pós-Graduação em Química, Jataí, 2021.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Polímeros condutores. 2. Polítiofenos. 3. Poliestireno. 4.
Grafeno. 5. Blandas. I. Cristovan, Fernando Henrique, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO - REGIONAL JATAÍ

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 14 da sessão de Defesa de Dissertação de RAYSSA DE SOUZA LOPES, que confere o título de Mestra em Química, na área de concentração em Química.

No dia quinze de dezembro de dois mil e vinte e um, a partir das 14:00 horas, realizou-se a sessão pública integralmente por meio de tecnologias de comunicação à distância de Defesa de Dissertação intitulada “PREPARO DE BLENDS DE POLIESTIRENO/POLI(3-METILTIOFENO) DOPADOS COM OXIDO DE GRAFENO” nas dependências da Universidade Federal de Jataí, cujos programas de pós-graduação stricto sensu, ora em funcionamento, estão provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás, em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES e a transferência da Biblioteca Digital de Dissertações e Tese (BDTD), justificando assim o aparecimento do nome das duas instituições nesse documento, uma no corpo do texto (UFJ), outra no cabeçalho (UFG). Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Fernando Henrique Cristovan (CIEXA - UFJ) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Gildiberto Mendonça de Oliveira (CIEXA - UFJ), membro titular interno; Professor Doutor Fernando Rogério de Paula (UNESP - Ilha Solteira), membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca **fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho **conforme explicitado abaixo**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, sendo a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Fernando Henrique Cristovan, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, no dia quinze de dezembro de dois mil e vinte e um.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

PREPARO DE BLENDS DE POLIESTIRENO/POLI(3-METILTIOFENO) COM INCORPORAÇÃO DE OXIDO DE GRAFENO



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Henrique Cristovan, Professor do Magistério Superior**, em 15/12/2021, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gildiberto Mendonça De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 15/12/2021, às 17:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Rogério de Paula, Usuário Externo**, em 15/12/2021, às 17:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2541680** e o código CRC **3CEF672D**.

Referência: Processo nº 23070.056140/2021-47

SEI nº 2541680

Dedico esse trabalho aos meus pais, por todo amor e confiança depositadas á mim.

AGREDECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ele eu não teria forças para concluir essa longa jornada.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan, pela orientação, bem como pela paciência, por todas as ideias, sugestões, críticas, acessibilidade e conhecimento compartilhado.

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto S. Nobuyasu (UNIFEI) pela colaboração para a realização das caracterizações no Espectrômetro Raman.

Agradeço a Profa. Dra. Lilia G. Muller e Sara Nahra (UNIFESP) pela colaboração para realização das medidas térmicas.

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Antonelli (UNIFESP) pela colaboração para realização das medidas elétricas.

Agradeço ao Prof. Dr. Gildiberto Mendonça de Oliveira e Prof. Dr. Fernando Rogério de Paula, por ter aceitado o convite para participar da banca examinadora.

Agradeço a minha mãe ÂNGELA, guerreira que me deu apoio em todas as minhas decisões embora que muitas das vezes não concordasse com algumas delas. Pelo incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço. Por ter confiado em mim, e permitido embora que tão cedo pudesse ir atrás dos meus sonhos. Por ter trabalhado dia e noite para que eu pudesse hoje está aqui concluindo mais essa etapa da minha vida.

Agradeço ao meu pai LUIZ (*in memoriam*) que infelizmente não está mais presente nessa terra, mas esteve me acompanhando durante todo o processo e durante todas as dificuldades me fortaleceu e apoiou todas minhas decisões, obrigada pela confiança e todo o auxílio pai, espero que aí do céu possa estar se orgulhando de mim.

Agradeço aos meus irmãos HUGO e GUSTAVO, por sempre terem acreditado e confiado em mim. Por terem estado comigo nos momentos que mais precisei de alguém para conversar, nos momentos de angústia e nos momentos de enfermidades. E nos momentos de conquista e felicidades.

Agradeço ao meu namorado HEITOR por ter sido o maior ganho no ano de 2020. Um ano tão difícil para todos e Deus de maneira sabia te colocou na minha vida. Obrigada meu amor por todo companheirismo, por todos os conselhos, por todas as noites que estive em claro comigo para me acalmar. Obrigada por acreditar em mim e me mostrar todos os dias que eu sou capaz de conquistar cada objetivo e sonhos.

Meus agradecimentos as amigas JORDANNA e MARIA LUIZA que através da graduação tive a oportunidade de conhecer e que na pós-graduação foram tão importantes. Obrigada pelos ensinamentos compartilhados, pelo auxílio no laboratório e pela paciência e conselhos que tanto me ajudaram.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.”

Cora Coralina

RESUMO

Dentre os polímeros condutores uma classe que vem se destacando é a dos politiofenos. Os politiofenos são polímeros que possuem uma alta absorção de luz na região do visível e ultravioleta, alta cristalinidade e estabilidade. No entanto, assim como a maioria dos polímeros, o politiofeno apresenta baixa processabilidade e insolubilidade em solventes orgânicos. Na tentativa de alterar estas características, alterou-se a estrutura primária do polímero através da adição de cadeias laterais ao anel de tiofeno incluindo o grupo metila nesta posição, produzindo-se assim o poli(3-metiltiofeno), um polímero conjugado bem conhecido para uso em dispositivo eletrocromico. Os PICs possuem poucas propriedades mecânicas, assim foram processadas blendas com um polímero termoplástico, o Poliestireno (PS), de maneira que a união entre os dois levassem a um novo material com condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas. Nesse trabalho foram realizados estudos da síntese do derivado de tiofeno, o poli(3-metiltiofeno), que foi sintetizado *in situ* na presença de poliestireno (PS) e grafeno em diferentes misturas de solventes. Os politiofenos foram sintetizados pela oxidação química do 3-alquiltiofeno utilizando como agente oxidante o FeCl_3 . As blendas foram processadas em filmes e mantas eletrofiadas. As caracterizações estruturais, eletrônicas e térmicas indicaram a formação e pureza dos materiais. Nas análises da condutividade elétrica para as blendas preparadas com DMF e DMSO, ocorreu o aumento da condutividade com a frequência. Já para as para as blendas preparadas com a mistura de solventes ACN/ CHCl_3 /DCM a condutividade elétrica sofre pouca influência na região de baixas frequências, podendo ser aproximada a condutividade *DC* de 10^{-6} Scm^{-1} . O ângulo de contato tanto para as mantas quanto para as blendas se apresentou abaixo de 90° , indicando que as superfícies de ambos interagiram bem com a água, sendo, portanto, superfícies hidrofílicas. Através dos resultados de microscopias foram possíveis observar uma maior homogeneidade dos filmes preparados a partir das misturas de solventes contendo ACN. Já as fibras eletrofiadas, apesarem de apresentarem o maior diâmetro em comparação as demais, se mostraram mais ordenadas e com menos formação de *beads*, de acordo os parâmetros de eletrofiação utilizado.

Palavras-Chaves: Polímeros condutores, Politiofenos, Poliestireno, Grafeno, Blendas.

ABSTRACT

Among conductive polymers, a class that has been standing out is that of polythiophenes. Polythiophenes are polymers that have high light absorption in the visible and ultraviolet regions, high crystallinity and stability. However, like most polymers, polythiophene has low processability and insolubility in organic solvents. Thus, the primary structure of the polymer was altered through the addition of side chains to the thiophene ring including the methyl group in this position, thus producing poly(3-methylthiophene), a well-known conjugated polymer for use in electrochromic devices. PICs have few mechanical properties, so blends were processed with a thermoplastic polymer, Polystyrene (PS), so that the union between the two would lead to a new material, which is electrically conductive and has good mechanical properties. In this work, studies were carried out on the synthesis of the thiophene derivative, poly(3-methylthiophene), which was synthesized in situ in the presence of polystyrene (PS) and graphene in different solvent mixtures. Polythiophenes were synthesized by chemical oxidation of 3-alkylthiophene using FeCl_3 as an oxidizing agent. The blends were processed into electrolyzed films and blankets. Structural, electronic and thermal characterizations indicated the formation and purity of the materials. In the analysis of electrical conductivity for blends prepared with DMF and DMSO, there was an increase in conductivity with frequency. As for the blends prepared with the mixture of ACN/ CHCl_3 /DCM solvents, the electrical conductivity has little influence in the low frequency region, and the DC conductivity of 10^{-6} Scm^{-1} can be approximated. The contact angle for both blankets and blends were below 90° , indicating that the surfaces of both interacted well with water, being, therefore, hydrophilic surfaces. Through the microscopy results, it was possible to observe a greater homogeneity of the films prepared from solvent mixtures containing ACN. The electrospun fibers, on the other hand, despite having the largest diameter compared to the others, were more ordered and with less bead formation, according to the electrospinning parameters used

Key Words: Conductive Polymers, Polythiophenes, Polystyrene, Graphene, Blends.

LISTA DE ABREVIACES E SIMBOLOS

AC	Corrente alternada
ACN	Acetonitrila
CHCl₃	Clorofórmio
DCM	Diclorometano
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EPS	Poliestireno expandido
FeCl₃	Cloreto de ferro (III)
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
GO	xido de grafeno
Gr-O	xido de grafite
H₂O₂	Peróxido de hidrogênio
H₂SO₄	cido sulfúrico
HCl	cido clorídrico
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado
I_D	Intensidade do pico D no Raman
I_G	Intensidade do pico G no Raman

IPN	Redes poliméricas interpenetrantes
IR	Regioirregular
KBr	Brometo de potássio
KMnO₄	Permanganato de potássio
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaBH₄	Borohidreto de sódio
NaNO₃	Nitrato de sódio
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
P3MT	Poli (3-metiltiofeno)
PS	Poliestireno
PT	Politiofeno
r-GO	Óxido de grafeno reduzido
RR	Regiorregular
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do poliacetileno.	1
Figura 2: Exemplos de polímeros condutores	6
Figura 3: Banda de politiofeno e derivados com dopagem: (a) desdopado (b) nível de dopagem intermediário (c) nível de dopagem de 33% (d) nível de dopagem hipotético de 100%, com comportamento metálico.....	7
Figura 4: Derivados do politiofeno.....	9
Figura 5: Acoplamentos entre meros na cadeia do politiofeno 3-substituído, onde (A) são as três díades de acoplamento e (B) quatro regioisômeros gerados pela combinação das díades.....	10
Figura 6: Estrutura do poliestireno.	11
Figura 7: Representação de uma folha de grafeno.....	13
Figura 8: Esquema de eletrofiação.....	17
Figura 9: Sistema de eletrofiação: a) fonte de alta tensão; b) seringa (polo negativo); c) coletor (polo positivo).	23
Figura 10: Fluxograma dos estudos realizados no preparado das mantas das blendas de P3MT/PS dopadas com GrO.	27
Figura 11: Espectro de FT-IR do filme de poliestireno, este foi colhido na forma de um filme fino que colocado no suporte de filmes do próprio equipamento.	29
Figura 12: Espectro de UV-Vis de um filme de poliestireno puro.	30
Figura 13: Curva de DSC para o poliestireno puro.	31
Figura 14: Termograma obtido para o poliestireno. (a) Curva de análise termogravimétrica do Poliestireno puro; (b) primeira derivada do TGA.	32
Figura 15: Rota sintética do poli(3-metiltiofeno) pelo método sugerido por Sugimoto.	33
Figura 16: Espectro de FT-IR do poli(3metiltiofeno). O espectro foi obtido em pastilha de KBr.	34

Figura 17: Espectros de FT-IR do grafite e do oxido de grafeno, os espectros foram colhidos em pastilha de KBr.....	36
Figura 18: Espectros Raman do grafite e oxido de grafeno, normalizados em função da intensidade da banda G.....	37
Figura 19: (a) Análise termogravimétrica (TGA); (b) DTG do Gr-O.	39
Figura 20: Foto ilustrativa de um filme da blenda de P3MT/PS dopadas com grafeno.....	40
Figura 21: Foto ilustrativa das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas com 1,7 g (a) e 3,0 g (b) de PS, respectivamente.....	40
Figura 22: Rota de síntese in situ do P3MT, para formar a blenda de P3MT/PS dopadas com Gr-O.....	42
Figura 23: Espectros de FT-IR do PS, P3MT e das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno em preparadas em diferentes misturas de solventes: ACN/CHCl ₃ , ACN/DMC e ACN/CHCl ₃ /DCM (a) e aumento na região de 400 a 2000 cm ⁻¹	43
Figura 24: Espectros de FT-IR do PS, P3MT e das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno em preparadas em diferentes misturas de solventes: DMF/CHCl ₃ , DMF/DMC e DMF/CHCl ₃ /DCM (a) e aumento na região de 400 a 2000 cm ⁻¹	45
Figura 25: Espectros de FT-IR do PS, P3MT e das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno em preparadas em diferentes misturas de solventes: DMSO/CHCl ₃ , DMSO/DMC e DMSO/CHCl ₃ /DCM (a) e aumento na região de 400 a 2000 cm ⁻¹	46
Figura 26: Espectros de absorção na região de ultravioleta-visível das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas em diferentes misturas de ACN com solventes orgânicos comuns.	48
Figura 27: Espectros de absorção na região de ultravioleta-visível das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas em diferentes misturas de DMF com solventes orgânicos comuns.	49
Figura 28: Espectros de absorção na região de ultravioleta-visível das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas em diferentes misturas de DMSO com solventes orgânicos comuns.	50

Figura 29: Fotos ilustrativas dos filmes das blendas preparadas pela técnica de casting.	51
Figura 30. Condutividade elétrica em função da frequência para as diferentes blendas de P3MT/OS. a) Blendas preparadas em misturas de solventes contendo ACN; (b) Blendas preparadas em misturas de solventes contendo DMF; (c) Blendas preparadas em misturas de solventes contendo DMF.	54
Figura 31. Microscopias das Blendas de P3MT/PS sintetizadas nas misturas de solventes contendo acetonitrila. (a) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda sintetizada em de ACN/CHCl ₃ (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (b) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda sintetizada em ACN/DCM (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (c) filme da blenda ACN/DCM/CHCl ₃ .	57
Figura 32. Microscopias das Blendas de P3MT/PS sintetizadas nas misturas de solventes contendo DMF. (a) manta eletrofiada em DMF/DMSO preparada a partir da blenda sintetizada em de DMF/CHCl ₃ (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (b) filme da blenda de DMF/DCM; (c) filme da blenda DMF/DMC/CHCl ₃ .	59
Figura 33. Microscopias das Blendas de P3MT/PS sintetizadas nas misturas de solventes contendo DMSO. (a) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda sintetizada em de DMSO/CHCl ₃ (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (b) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda sintetizada em DMSO/DCM (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (c) filme da blenda preparada em DMSO/DMC/CHCl ₃ manta eletrofiada em DMF/DCM (esquerda) e filme da mesma blenda (direita).	61
Figura 34. Microscopia do poli(3-metiltiofeno) (P3MT).	63
Figura 35. Imagem representativa de uma gota, dá qual foi mensurado o ângulo de contato, sobre uma manta eletrofiada e um filme da amostra sintetizada com a mistura DMF/DCM.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Procedimento para obtenção das blendas de Poli (3-metiltiofeno) /PS dopado com grafeno.	22
Tabela 2: Principais absorções observadas nos espectros de FTIR do PS, P3MT e das blendas em diferentes misturas de solventes.	44
Tabela 3. Condutividade elétrica das blendas na frequência de 100 Hz.....	55
Tabela 4. Ângulo de contato das amostras sintetizadas e processadas na forma de filme utilizando a técnica de casting e na forma de mantas preparadas pela técnica de eletrofiação.	64

SUMARIO

1 Introdução	1
2 Objetivo	5
3 Revisão bibliográfica	6
3.1. Politiofenos	7
3.2. Poliestireno	9
3.3. Grafeno	11
3.4. Blendas poliméricas	13
3.5. Eletrofiação	15
4 Metodologia	18
4.1. Síntese para obtenção do óxido de grafite (Gr-O)	18
4.2. Preparação do óxido de grafeno (GO) a partir do Gr-O	19
4.3. Síntese do óxido de grafeno reduzido (r-GO)	19
4.4. Preparo das blendas	19
4.5. Eletrofiação	20
4.6 Caracterizações	21
4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	22
4.6.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	22
4.6.3 Espectroscopia Raman	22
4.6.4 Análise termogravimétrica (TGA)	22
4.6.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	23
4.6.6 Impedância, caracterização elétrica AC	23
4.6.7 Microscopia de varredura	23
4.6.8 Ângulo de contato	23
4.6.9 Fluxograma	23
5 Resultados e Discussões	25
5.1 Poliestireno	25
5.2 Síntese do Poli(3-metiltiofeno)	29

5.3 Óxido de Grafeno -----	32
5.4 Preparo das blendas de P3MT/PS em solução -----	35
5.5 Síntese <i>in situ</i> e caracterização das blendas de P3MT na matriz de poliestireno---	37
5.6 Caracterização elétrica das blendas-----	46
5.7 Caracterização morfológica das blendas eletrofiadas-----	49
5.8 Ângulo de contato-----	56
6 Conclusões -----	58
7 Referências Bibliográficas-----	59

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da procura de materiais mais leves, resistentes ao impacto, que podem ser produzidos em grandes escalas e por custos inferiores, os polímeros vêm ganhando uma grande importância. Os polímeros estão presentes em diversos materiais do cotidiano como em eletrodomésticos, computadores, veículos, aeronaves e embalagens de alimentos [1]. Além disso, os materiais poliméricos vêm se destacando também devido ao fato de que as enzimas, proteínas e ácidos nucleicos, que são compostos essenciais para a vida, consistem em materiais poliméricos, conhecidos como biopolímeros. Ao longo do tempo, os polímeros eram reconhecidos somente como materiais isolantes elétricos. A primeira tentativa de tornar este tipo de material condutor aconteceu na década de 50, com a adição de cargas a matriz polimérica como negro de fumo, fibras de carbono e fibras metálicas, produzindo-se assim “polímeros extrinsecamente condutores”. O termo extrínseco é dado pelo fato do polímero em si não conduzir eletricidade, mas sim a carga adicionada a ele [1,2].

Os polímeros condutores são formados por cadeias conjugadas, no entanto, para que a condução possa existir, é necessário que elétrons sejam removidos (ou adicionados) por meio de agentes oxidantes ou redutores (esse processo é conhecido como dopagem). O uso de agentes oxidantes dá origem a uma dopagem tipo-p e os agentes redutores ao tipo-n. A dopagem é um processo reversível [3], sendo assim a cadeia polimérica não é alterada de forma permanente.

O primeiro polímero sintetizado e estudado por apresentar propriedades elétricas foi o poliacetileno [3,4], preparado acidentalmente em 1976 no laboratório de Hideki Shirakawa no instituto de tecnologia de Tóquio. sua fórmula estrutural esta apresentada na **Figura 1**. Em 2000, os pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa dividiram o prêmio Nobel de química pela descoberta e desenvolvimentos de polímeros condutores [3].

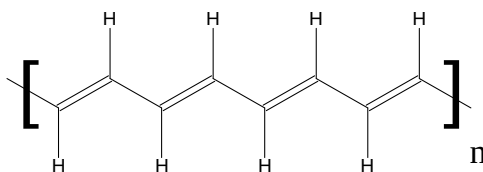


Figura 1: Fórmula estrutural do poliacetileno.

Apesar da descoberta desse polímero ter sido promissora, o poliacetileno revelou-se como uma macromolécula extremamente instável na presença de oxigênio e da umidade do ar [3]. Devido a esse fator, muitas pesquisas foram direcionadas ao estudo de novas famílias de

polímeros que também apresentassem propriedades condutoras, como os polipirróis e os politiofenos [4].

Os politiofenos apresentam diversas vantagens, tais como alta absorção de luz na região do visível e ultravioleta, alta cristalinidade e estabilidade [5]. No entanto, assim como a maioria dos polímeros, o politiofeno apresenta baixa processabilidade e insolubilidade em solventes orgânicos. Portanto, considerou-se a possibilidade de alterar a arquitetura da estrutura primária do polímero através da adição de cadeias laterais ao anel de tiofeno, tendo como princípio o impedimento da sobreposição total entre as cadeias aromáticas, o que facilitaria a entrada do solvente [5]. A primeira substituição estudada foi a inclusão do grupo metila na posição 3 do anel de tiofeno, produzindo-se assim o poli(3-metiltiofeno). O grupo substituinte exerce um papel importante nas propriedades dos derivados dos politiofenos e, conseqüentemente, afeta as propriedades dos dispositivos construídos a partir destes [4-7]. A incorporação de longas cadeias alquílicas aumenta a solubilidade dos politiofenos em solventes orgânicos, no caso de esses substituintes forem hidrofílicos ou polares iram produzir derivados solúveis em água e/ou solventes polares [7].

A possibilidade da obtenção de um material que possua de forma combinada as propriedades de um polímero convencional e as propriedades de um material condutor é de grande interesse, devido às diversas possibilidades de aplicação no campo da eletrônica orgânica. Diversos processos têm sido desenvolvidos para melhorar as propriedades mecânicas, a processabilidade e solubilidade dos polímeros condutores.

Devido a baixas propriedades mecânicas dos PICs, utilizam-se métodos alternativos para seu processamento, um deles é o preparo de blendas com polímeros convencionais, tais como os termoplásticos. Um polímero termoplástico que é utilizado no preparo dessas blendas é o poliestireno (PS), que é um material sintético cujo seus monômeros são provenientes do petróleo [8]. Por se tratar de um polímero, esse material é muito leve, o processo de fabricação consome pouca energia e gera poucos resíduos sólidos ou líquidos. O PS é um sólido amorfo, incolor, inodoro e insípido. É um material isolante elétrico, e facilmente corado por adição de pigmentos, absorve um baixo teor de umidade, tendo também uma boa estabilidade dimensional [8-11]. Entretanto, para o PS ser utilizado em aplicações estruturais e funcionais, ele deve

possuir resistência mecânica e química para suportar as cargas impostas [8-11]. Nesse sentido, cresce o número de estudos de nanocompósitos que combinam as propriedades flexíveis do polímero com a resistência da carga de reforço. Dentre os mais diversos reforços poliméricos, destacam-se as argilas [12], as nanopartículas cerâmicas [13] e os materiais carbonosos (nanotubos, nanofibras e o grafeno). Esses compostos são utilizados na indústria como reforço mecânico e modificação das propriedades elétricas da matriz polimérica. Materiais carbonosos oferecem como principais vantagens a possibilidade de fabricar nanocompósitos multifuncionais com alta condutividade térmica e elétrica combinadas com excelentes propriedades mecânicas [14]. Dentre os materiais carbonosos, o grafeno, tem surgido como uma nova classe de materiais em potencial [15].

O grafeno e seus derivados (óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido) possuem excelentes propriedades mecânicas e funcionalidades versáteis para se ligar com vários materiais poliméricos. A presença de uma segunda fase como o grafeno, pode melhorar a estabilidade térmica [15-17], as propriedades mecânicas [15-17] e pode aumentar a condutividade elétrica e a viscosidade [15-17]. O grafeno tem atraído grande atenção por parte da comunidade de pesquisa de materiais e trouxe novas pesquisas nessa área [15]. Além das suas propriedades eletrônicas, o grafeno possui propriedades físicas superlativas, e por isso tem sido empregado em compósitos poliméricos [15-17], inibidores de corrosão [15-17], em sensores químicos e biológicos [15-17], em células fotovoltaicas [15-17] e capacitores [15-17].

Dentre os derivados do grafeno, o óxido de grafeno (GO) é largamente explorado, com uma série de vantagens em relação ao grafeno, na possibilidade de obtenção de nanocompósitos, incluindo baixo custo, possibilidade de futura funcionalização e produção em larga escala [17]. Ele é produzido a partir do óxido de grafite (r-GO) pelo método de oxidação térmica a partir do grafite em flocos (grafite bulk), proposto por Hummers [17].

Em alguns casos as blendas poliméricas são imiscíveis, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas [18]. Isso pode ser resolvido através da adição de um agente compatibilizante adequado, que tem a função de reduzir a tensão e aumentar a adesão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor dispersão dos polímeros na blenda. Esse agente pode ser um

copolímero ou outro polímero que contenha grupos compatíveis com os do sistema imiscível [19,20]. Combinando assim as propriedades mecânicas dos polímeros isolantes com as propriedades óticas e magnéticas dos polímeros condutores, desta forma neste trabalho, realizou-se estudos da síntese de poli (3-metiltiofeno) *in situ* na presença de PS e grafeno.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

O objetivo deste trabalho foi preparar blendas na forma de filmes e mantas eletrofiadas de poli(3-metiltiofeno) com poliestireno proveniente de copos descartáveis incorporados com oxido grafeno. Para se obter este objetivo foram definidas as seguintes metas:

2.2 Objetivo específico:

- ✓ Sintetizar o P3MT pela rota de Sugimoto utilizando o FeCl_3 como agente oxidante;
- ✓ Sintetizar o oxido de grafeno pelo método de esfoliação química do grafite.
- ✓ Caracterizar estruturalmente e termicamente o PS proveniente de copos descartáveis;
- ✓ Preparar blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno pelo método de solução utilizando um solvente em comum;
- ✓ Sintetizar o P3MT *in situ* na presença de PS e oxido de grafeno em diferentes misturas de solventes;
- ✓ Processar as blendas na forma de filmes pela técnica de *casting* e mantas pela técnica de Eletrofiação;
- ✓ Caracterizar os materiais preparados quanto as propriedades estruturais, eletrônica, morfológicas, elétricas e térmicas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para entender a transição isolante-condutor em polímeros conjugados, desenvolveram um modelo de química quântica para estudar a geometria e as modificações nas estruturas resultantes do processo de dopagem. Em polímeros de estrutura aromática como o polipirrol, politiofeno e seus derivados (**Figura 2**), que possuem estado fundamental não degenerado, durante a oxidação ou dopagem, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado polaron (cátion radical com spin $\frac{1}{2}$), ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para quinoide. A remoção de outro elétron forma um bipolaron, definido como um par de cargas associada a uma forte distorção do retículo. Esses são os portadores de carga nesses sistemas e estão relacionados ao nível de dopagem do polímero.

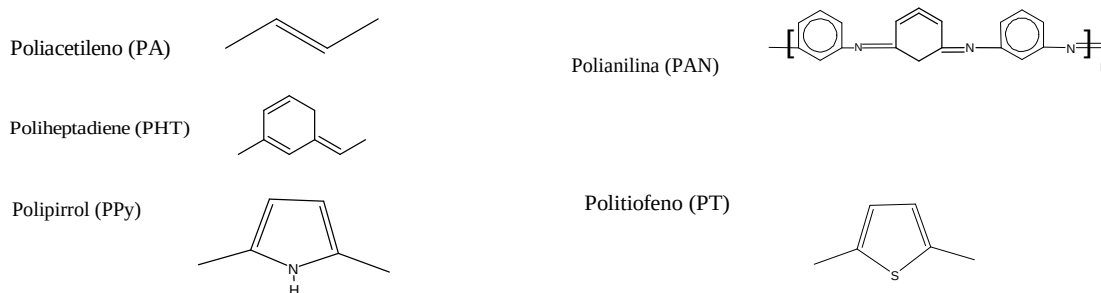


Figura 2: Exemplos de polímeros condutores

Em politiofeno e derivados, a presença de estados polarônicos é difícil de evidenciar devido à rápida transformação de polarons em bipolarons. Na **Figura 3**, é possível observar a evolução da estrutura de banda de politiofeno com o decorrer da dopagem, a qual está de acordo com a evolução do espectro óptico do polímero, obtido durante a dopagem eletroquímica *in situ*.

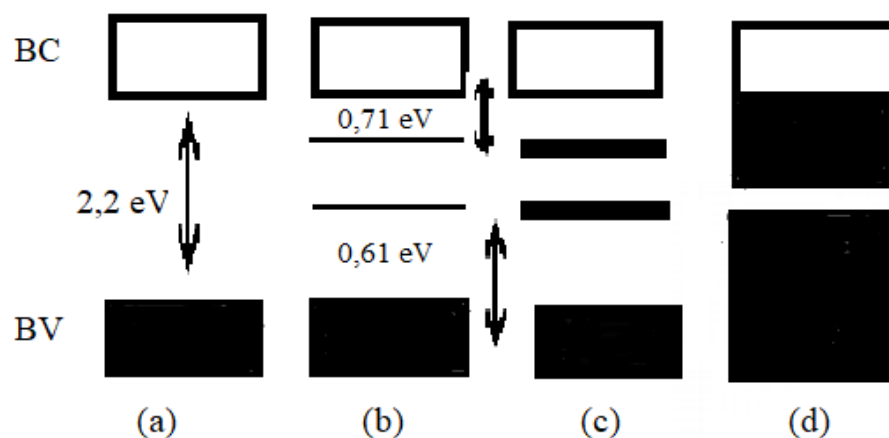


Figura 3: Banda de politiofeno e derivados com dopagem: (a) desdopado (b) nível de dopagem intermediário (c) nível de dopagem de 33% (d) nível de dopagem hipotético de 100%, com comportamento metálico. Fonte: (NOGUEIRA, F.A.R. (2010))

Na figura 3(a) no estado desdopado, ou seja, neutro, o gap do politiofeno é entorno de 2,2 eV, característico da transição interbanda $\pi-\pi^*$. Na figura 3 (b), num nível de dopagem intermediário (poucos mols %) aparecem dois picos nos dados ópticos, consistente com a formação de estados bipolarônico no gap, localizados em torno de 0,60-0,65 eV acima da extremidade da banda de valência (BV) e à 0,65-0,70 eV abaixo da extremidade da banda de condução (BC). Na Figura 3 (c), num nível de dopagem de 33%, os estados bipolarons se sobrepõem e formam duas bandas no gap. A band gap original aumenta de 2,2 para 2,9 eV. Na Figura 3 (d) é possível observar que aumentando a dopagem, as bandas de bipolaron se juntam com as BV e BC, levando a um estado metálico. Esses estados de energia criados no gap permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a dopagem e explicam o efeito eletrocromico observado no PT e outros polímeros condutores.

3.1. Politiofenos

As limitações do poliacetileno levaram ao desenvolvimento de novos tipos de polímeros, com o intuito de se obter características melhores como, estabilidade térmica, processabilidade, solubilidade e principalmente a condutividade quando dopados com outros materiais [3,4]. Os politiofenos foram os primeiros preparados quimicamente, e que apresentaram excelentes resultados [21-25].

A estrutura conjugada das cadeias do politiofeno e de seus derivados confere aos mesmos as propriedades de condução, luminescência e fotocromismo. Essa família de polímeros possui também propriedades como fotoluminescência (emissão de luz gerada pela excitação por radiação) e a eletroluminescência (emissão de luz produzida a partir da condução de energia elétrica através do material não dopado) [26], possibilitando a aplicação desses materiais em dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) [27]. Além disso, esses materiais têm sido utilizados na construção de diferentes tipos de sensores, tais como sensores de gases [27-28] e metais [28].

É possível encontrar na literatura inúmeros derivados do politiofeno, como poli (3-alquiltiofeno), os poli (3-hexiltiofeno), o poli (3-feniltiofeno) e o poli (3-metiltiofeno) [29,30]. Os derivados do politiofeno são obtidos pela substituição dos hidrogênios nas posições 3- e/ ou 4- do anel tiofênico por cadeias laterais, conforme apresentados na **Figura 4**, que resultam na obtenção de materiais com propriedades químicas, óticas e elétricas diferenciadas [29,30].

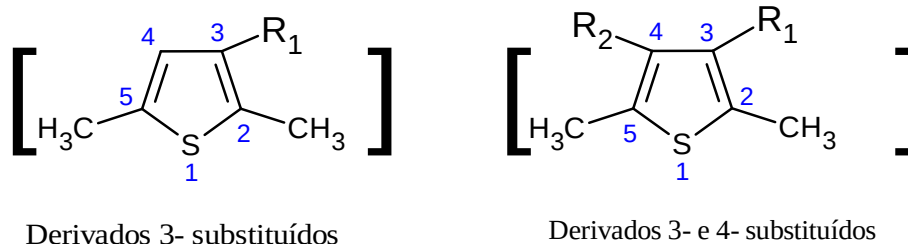


Figura 4: Derivados do politiofeno. Fonte: (KIM, BS., CHEN, L., GONG, J., OSADA, Y. (1999)).

Embora a modificação da estrutura do politiofeno com a inserção de cadeias laterais na posição 3 favoreça a solubilidade e processabilidade dos politiofenos 3-substituídos, dependendo da posição de ligação entre estes pode haver uma assimetria dos meros, e as propriedades ópticas e elétricas podem ser prejudicadas. Existem três posições na qual as cadeias regulares podem se acoplar: cabeça-cabeça (head-head, (HH)), cabeça-cauda (head-tail (HT)) e cauda-cauda (tail-tail, (TT)), (Figura 5-A). Essas três díades podem se combinar para formar quatro regioisômeros (triades): HT-HT, HT-HH, TT-HT, TT-HH [31,32] (Figura 5-B).

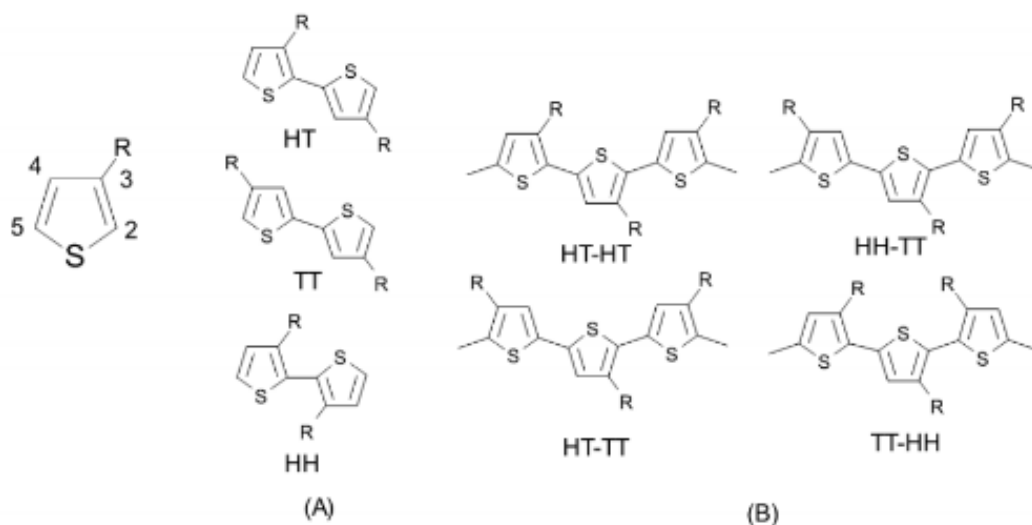


Figura 5: Acoplamentos entre meros na cadeia do politiofeno 3-substituído, onde (A) são as três díades de acoplamento e (B) quatro regioisômeros gerados pela combinação das díades. Fonte: ZHANG, F., SRINIVASAN, M.P. (2005).

A repulsão causada pelas cadeias laterais quando os meros estão acoplados na posição cabeça-cabeça (head-head) implica na rotação da cadeia aromática, gerando distorções angulares no anel de tiofeno e o aumento na energia interna do sistema. Tendo-se, assim a diminuição da conjugação efetiva na cadeia, afetando as propriedades físico-químicas do polímero. Quando ocorre esse tipo de acoplamento, naturalmente formam-se ligações cauda-cauda (tail-tail) [31,32]. A posição planar de baixa energia ideal é alcançada quando há altas porcentagens de acoplamentos cabeça-cauda (head-tail) na cadeia, o que facilita a organização tridimensional da estrutura polimérica. Esse tipo de acoplamento melhora a interação entre cadeias poliméricas melhorando a mobilidade de portadores de cargas, ou seja, aumentando a condutividade do material [31-33].

3.2. Poliestireno

O poliestireno (**Figura 6**) é uma resina termoplástica dura e transparente, resultante da polimerização do monômero de estireno (vinil benzeno), na presença de radicais

livres. Essa polimerização acontece com o aquecimento de uma suspensão em água e utilizando-se peróxidos para a reação [34-36].

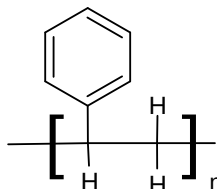


Figura 6: Estrutura do poliestireno.

A principal característica do poliestireno (PS) é a facilidade de processamento, pois estão disponíveis na forma de pérolas, que podem ser amolecidas com o vapor e moldadas na forma desejada. O tipo mais comum de PS é o poliestireno expandido (EPS), comumente conhecido como Isopor.

O EPS é caracterizado por uma espuma rígida obtida pela expansão da resina PS durante a polimerização por um agente espumante. Cerca de 98% da sua estrutura é ar, proveniente do processo de expansão para a sua produção. Após a fase de expansão, o EPS é encaminhado para o processo de conformação, onde obtém diferentes densidades para aplicação em diferentes campos. Esse processo garante que o produto tenha excelente resistência à pressão, baixa condutividade térmica, baixa absorção de água e inércia biológica [37].

O EPS tem uma ampla gama de aplicações, mas a maior parte está concentrada nas áreas de construção e embalagem. Estima-se que 50% da produção de poliestireno do Brasil seja destinada ao setor de construção civil. Um dos pontos fortes do EPS em prol do conceito de sustentabilidade (reduzir, reutilizar e reciclar) é referente à redução do consumo energético propiciado pelas suas propriedades e características técnicas [37].

O PS é um dos plásticos mais utilizados no mundo, um material estável e altamente comercializado, utilizado na fabricação de brinquedos, utensílios domésticos, material escolar, eletrodomésticos, entre outros. Além disso, possui excelentes propriedades ópticas, como por exemplo, nas aplicações de proteção UV [35]. Os polímeros termoplásticos comumente usados

são materiais baratos e leves que podem ser facilmente moldados em vários formatos ou produtos para diferentes aplicações. Portanto, sua produção vem aumentando nos últimos 70 anos, e por se tratar de materiais não biodegradáveis, o descarte de resíduos plásticos vem gerando preocupações ambientais [38].

Devido a proposta deste trabalho e para minimizar custos de produção industrial foi utilizado poliestireno provenientes de copos descartáveis, conhecido como resina cristal ou standard e suas características principais são a transparência e a fácil coloração. São empregados na indústria de embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia). O poliestireno, após sua finalidade, é descartado, sendo seu destino final, na maioria dos casos, são os aterros sanitários. O poliestireno tem uma meia vida de degradação de aproximadamente 400 anos [39], ou seja, há um acúmulo muito grande destes materiais na natureza, ressaltando que o Brasil ainda é um país que reutiliza e recicla pouco.

Uma das versões mais comumente usadas de poliestireno é de alto impacto, que é obtido pela adição de elastômeros (geralmente polibutadieno ou estireno-butadieno, até 25% de estireno) à versão PS mais comum, poliestireno cristal. Isso torna os termoplásticos mais resistentes ao impacto e ao alongamento, mas pode fazer com que percam a transparência. O poliestireno de alto impacto é um termoplástico atóxico, inodoro e insípido [34,35,38]. Por sua alta resistência ao impacto (até 80% maior que o vidro), alta flexibilidade e fluidez, é amplamente aceito no mercado. Comparado com outros plásticos, é um material de baixo custo adequado para trabalhar de diversas formas sem comprometer sua qualidade. Outras características importantes são sua boa resistência ao calor, boa resistência ao desgaste, baixa absorção de umidade e propriedades elétricas constantes em uma ampla faixa de temperatura e frequência, resistência a ácidos fortes, insolúvel com hidrocarbonetos alifáticos e álcool inferior, entre diversas outras [38].

A principal aplicação dessa variação do poliestireno devido à excelente aderência de tinta no processo de serigrafia e na confecção de placas com vinil adesivo.

3.3. Grafeno

O grafeno é composto por uma monocamada bidimensional de átomos de carbono sp^2 hibridizados (**Figura 7**). Devido à ligação π deslocalizada o grafeno apresenta alta condutividade elétrica. Tem sido um dos materiais mais estudados nos últimos anos, devido às suas propriedades excepcionais e intrigantes, o tornando um material promissor para aplicação em diferentes campos. Sua estrutura e propriedades são ditadas pelo método de obtenção do material [12-15].

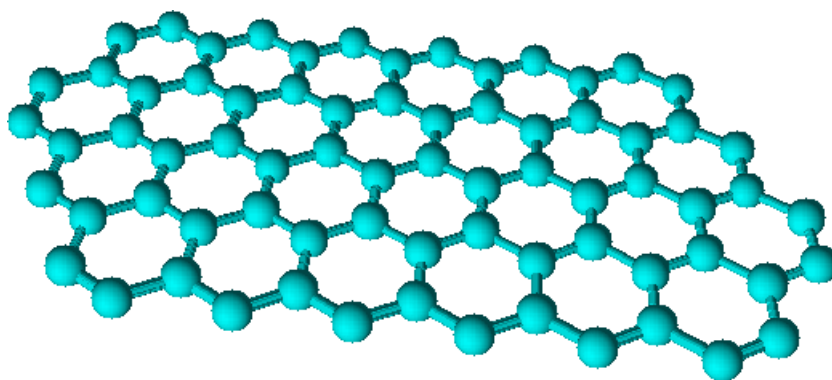


Figura 7: Representação de uma folha de grafeno.

Apesar de ter sido proposto em meados do século XX, parecia ser improvável até pouco mais de dez anos, que esse material pudesse ser obtido, ou seja, que fosse possível isolar uma única folha de átomos de carbono obtendo assim o grafeno. Até que, em 2004, Geim e Novoselov [13] obtiveram o grafeno utilizando um método chamado de esfoliação micromecânica, que consiste em esfoliar o grafite com uma fita adesiva e fazer a deposição em um substrato de óxido de silício. Devido à importância da descoberta, os dois cientistas foram laureados com o prêmio Nobel de Física em 2010 [14]. A técnica de esfoliação embora seja uma técnica simples e prática, não é viável para fins industriais, pois são obtidos volumes muito pequenos. Assim pesquisas buscam novas formas de obter o grafeno para que seja viável a utilização no desenvolvimento de novas aplicações [17].

O grafeno é produzido através dos métodos *bottom-up* (debaixo para cima) e *top-down* (de cima para baixo). Sendo que os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material e os processos *top down* estão relacionados com fragmentação do material até alcançar

a escala desejada. [15,16]. Nos processos *bottom-up*, o grafeno pode ser sintetizado através de vários métodos, um dos mais comuns são a deposição química de vapor (CVD) e crescimento epitaxial, que produzem lâminas de grafeno livres de defeito que são utilizadas em aplicações eletrônicas. Esses métodos possuem a desvantagem de produção em pequena escala. Nos processos *top-down*, o grafeno pode ser obtido pela separação/esfoliação do grafite. Por esses métodos é possível obter lâminas de grafeno a partir do grafite que é de um material de baixo custo. Esse método é muito viável, devido ao seu alto rendimento, pela fácil processabilidade e pela obtenção de grafenos de multicamadas [39-41].

O grafeno possibilita diversas aplicações em várias áreas, sendo a maior, a de materiais compósitos, principalmente com polímeros. A introdução de pequenas quantidades de grafeno em materiais poliméricos pode levar a aumento de condutividade elétrica, da resistência mecânica e química, e melhora nas propriedades térmicas [39].

O grafeno também vem sendo usado, puro ou em diferentes compósitos, em sensores, biossensores, eletrônica, purificação e descontaminação de água, em supercapacitores, incluindo supercapacitores flexíveis, com altíssimo desempenho [42].

Além disso, estudos revelam que o grafeno e seus derivados, como o óxido de grafeno (GO), podem ser utilizados como fator bioativo na diferenciação de células-tronco em direção à linhagem osteoblástica. Isso pelo fato do óxido de grafeno apresentar propriedades excelentes, como grande área de superfície específica e grupos funcionais ricos em oxigênio [42], o que aumenta as suas interações com moléculas e proteínas em meio de indução osteogénico através de interações hidrofóbicas e eletrostáticas [42-44].

3.4. Blendas poliméricas

Devido à crescente busca por materiais de baixo custo, boas propriedades de processamento e aplicações inovadoras, os polímeros têm ganhado cada vez mais espaço no desenvolvimento de novos materiais. Polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos, com alto peso molecular, e sua estrutura é composta por repetições de pequenas unidades denominadas meros. Buscando alcançar propriedades específicas para uma

determinada aplicação, fez-se necessário estudos para modificar certas características como a estrutura molecular do polímero durante o processo de polimerização, como inserindo um ou mais monômeros na cadeia principal para formar um copolímero [45-47].

A copolimerização é a polimerização simultânea de dois ou mais monômeros. Quando dois ou mais monômeros são combinados em um único meio reacional, as unidades de cada um desses monômeros se ligam de forma a constituir uma só cadeia, formando assim os copolímeros. As propriedades dos copolímeros dependem da natureza dos monômeros constituintes, da proporção entre eles e da forma da distribuição dos meros. Entretanto, uma outra forma ainda mais simples e econômica de modificar as propriedades de sistemas poliméricos é a mistura física de mais de um polímero, formando assim o que chamamos de blendas poliméricas. A mistura de polímeros possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros, com menor custo, sem envolver uma reação química intencional entre os componentes para a síntese de um novo polímero [47].

A combinação de polímeros para a formação de blendas poliméricas permite uma utilização mais específica do material, para ajustar a composição da blenda às necessidades do produto, além de melhorar nas propriedades, na processabilidade, na redução de custo do produto, na resistência à chama, promove também uma melhor estabilidade dimensional e possibilita o reaproveitamento de resíduos de polímeros [46].

Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores importantes devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade, os quais norteiam o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos. As blendas imiscíveis, são blendas caracterizadas por apresentarem uma morfologia com separação de fase. Apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre as fases, resultando em baixas propriedades. Para contornar isso, uma série de compostos denominados de agentes compatibilizantes podem ser utilizados. As blendas compatibilizadas são blendas poliméricas imiscíveis que apresentam propriedades físicas macroscopicamente uniformes. Isso acontece devido à interação química forte (mas sem reação) entre os polímeros que compõe a blenda, proporcionando uma forte

adesão entre as fases. Já as blendas miscíveis são blendas poliméricas que apresentam apenas uma fase em sua estrutura [47].

As blendas poliméricas são normalmente obtidas por 3 métodos: mistura por solução, por redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido. Pela mistura em solução, as blendas são obtidas por meio da preparação de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, que normalmente é feita por meio da formação de um filme e posterior evaporação à temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e geralmente são desenvolvidas em laboratório [46]. O método de obtenção de blendas por mistura mecânica no estado fundido é obtido pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento, e é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala. Já o método por redes poliméricas interpenetrantes, são misturas poliméricas, nas quais pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura de ligações cruzadas ou reticuladas. Estas blendas são desenvolvidas com o objetivo de melhorar o grau de compatibilidade de polímeros previamente misturados por solução ou mecanicamente. Controlando a cinética da separação de fases durante a formação de redes poliméricas interpenetrantes é possível obter as propriedades desejadas. A principal desvantagem desse método é a sua dificuldade de reciclagem [47].

3.5. Eletrofiação

Muito se tem estudado sobre o processamento de materiais poliméricos em escala nanométrica, isso devido as novas propriedades e possíveis novas aplicações para esses materiais. Entre as geometrias de maior interesse no meio científico e tecnológico, estão as nanofibras ou nanofios. Esse método de processamento de fibras ultrafinas, cujo diâmetro é na faixa de nanômetros é conhecido como eletrofiação [48].

A eletrofiação é baseada na indução de cargas estáticas nas moléculas de uma solução, onde a repulsão das cargas faz com que o líquido se estique em uma fibra num campo elétrico. Assim, uma diferença de potencial é aplicada à uma agulha conectada à seringa que contém a solução, e uma gota é formada em sua ponta. Quando a tensão aumenta e o campo elétrico é forte o suficiente para superar a tensão superficial da gota, a gota fica altamente carregada. Devido à diferença de potencial aplicada, a superfície da gota se alongará em um cone e formará um cone chamado cone de Taylor ao longo do caminho espiral até atingir a camada protetora [48-52]. O processo envolve a aceleração de um jato de material fluido e seu alongamento sob a ação de um campo elétrico. À medida que o jato é projetado, o solvente evapora e as fibras são formadas. O esquema de eletrofiação pode ser observada na **Figura 8** abaixo:

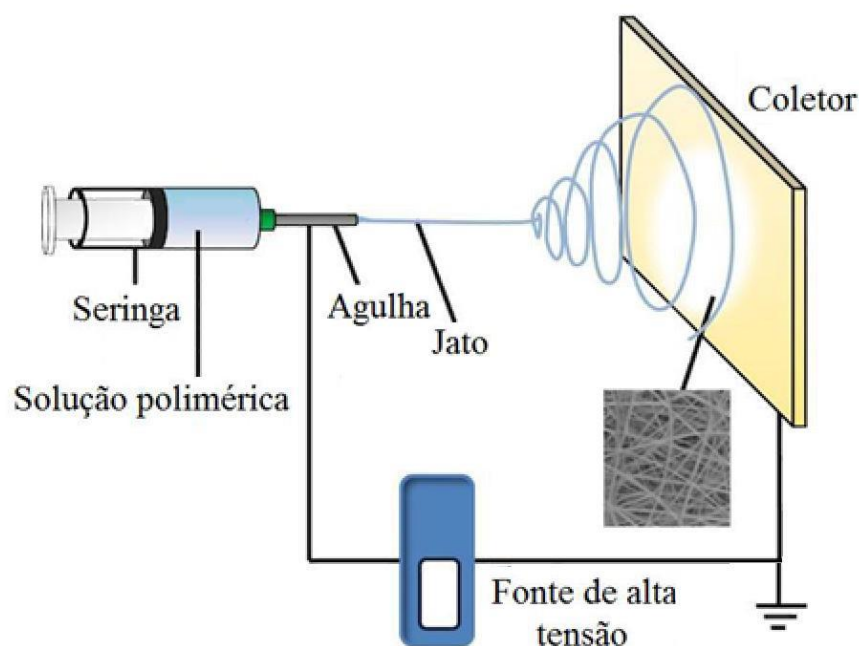


Figura 8: Esquema de eletrofiação. Fonte. (MEDEIROS, G. B. (2018)).

As propriedades físico-químicas da interação polímero, solvente e polímero-solvente tem um papel fundamental para a determinação do diâmetro e a morfologia das nanofibras eletrofiadas. Vários parâmetros podem ser ajustados durante a eletrofiação, como a massa molecular e cadeia (ramificada, linear, entre outras) do polímero, a viscosidade, a condutividade

e tensão superficial da solução, o potencial elétrico, vazão e concentração, distância entre a seringa e o coletor, além dos fatores ambientais como a temperatura, umidade e velocidade do ar no qual o sistema está exposto, entre outros [48-50].

O primeiro passo é um dos mais importantes para se dar início ao processo de eletrofiação envolve o preparo da solução polimérica, utilizando um solvente ou mistura de solventes apropriados. Um bom solvente além da sua capacidade de dissolver o polímero, é necessário que seu ponto de ebulição/volatilidade seja ideal [48]. O uso de solventes com baixa volatilidade resulta na formação de filmes ou a obtenção de fibras achatadas, na forma de fitas. Por outro lado, se a volatilidade do solvente for muito alta, poderá ocorrer a solidificação do polímero na ponta do capilar, impedindo o processo de obtenção de fibras.

Para obtenção de fibras uniformes e com distribuição de diâmetros menores, o polímero deve apresentar massa molecular adequada, para que a solução polimérica tenha a viscosidade necessária para formação de um jato contínuo, evitando assim a sua ruptura durante o trajeto da ponta do capilar (agulha) até o coletor. Normalmente, polímeros que possuem baixa massa molecular não são capazes de serem eletrofiados, pois as cadeias poliméricas não possuem a capacidade de sofrer o emaranhamento necessário para estiramento e manutenção do jato da solução polimérica. Além da massa molecular do polímero, outras propriedades da solução como tensão superficial, condutividade e resistência dielétrica, tem um efeito significativo na eletrofiação. A viscosidade da solução também depende da estrutura da cadeia polimérica, se ela é hidrofílica/hidrofóbica, do tipo de interação polímero/solvente e da concentração do polímero podendo, portanto, ser controlada pela combinação da concentração polimérica e do tipo de solvente utilizado [49-51].

No geral se uma solução possui uma viscosidade mais baixa, as fibras eletrofiadas formadas serão fibras mais finas e homogêneas, entretanto se essa concentração for muito baixa, e o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas for muito pequeno, haverá uma instabilidade do capilar no final do jato. Com isso teria uma maior tendência à pulverização, ou seja, um espalhamento eletrostático em vez de eletrofiação. Nesse caso, são obtidas partículas esféricas ou nanofibras com contas (*beads*). Entretanto para concentrações altas de soluções, ou seja, maior viscosidade, as cargas elétricas na superfície da gota podem não ser suficientes

para gerar a força necessária para formação do jato polimérico. Além disso, dependendo da volatilidade do solvente empregado, uma viscosidade muito elevada pode favorecer o entupimento do capilar, interrompendo o processo de eletrofiação [52].

A tensão superficial da solução é um parâmetro importante para a determinação da concentração/viscosidade ideal a para que fibras contínuas possam ser obtidas. Como foi descrito, para que o processo de eletrofiação se inicie, a voltagem aplicada deve ser suficientemente alta para superar a tensão superficial da solução. Com isso, geralmente, a redução na tensão superficial está associada com a formação de jatos mais estáveis e, conseqüentemente, na redução de formação de possíveis fibras com defeitos, com contas (*beads*) [52].

A condutividade da solução também pode ser ajustada com o objetivo de se obter fibras mais homogêneas. Uma condutividade maior está associada com uma maior densidade de cargas na solução, favorecendo o processo de alongamento do jato polimérico e a formação de fibras com menos contas (*beads*) e menores diâmetros. A condutividade elétrica está relacionada tanto com o polímero quanto com o solvente e pode ser ajustada através da adição de compostos iônicos à solução. A adição de sais, íons, polieletrólitos ou polímeros condutores à solução polimérica pode ser usada como estratégia para aumentar a condutividade da solução e obtenção de fibras com melhores propriedades. Como no caso do polímero condutor politiofeno (PT), a formação de materiais feitos de compósitos de politiofenos na forma de fibras e nanofibras pode levar a produção de dispositivos flexíveis. Além disso essas nanofibras tem benefícios significativos em comparação com polímeros de fundição de filme, isso pelo fato de as fibras eletrofiadas possuírem uma área de superfície altamente ativa. No entanto, alguns estudos indicaram que, condutividades acima de um valor crítico podem acarretar na instabilidade do jato, dificultando o processo de obtenção de fibras. Além do mais, no processo de eletrofiação, é difícil usar um polímero condutor sozinho devido à sua alta cristalinidade intrínseca e sua baixa solubilidade, o que se faz a necessidade de utilizar um polímero como o poliestireno que leva a formação das blendas. Diversos estudos têm mostrado que as fibras de PS podem ser produzidas por meio da técnica de eletrofiação, além de apresentarem aplicações

interessantes em áreas como engenharia de tecidos, filtração, trocador de íons, imobilização de enzima, sensores, imobilização de catálise e materiais compósitos, etc.

4 METODOLOGIA

Materiais

Nesse trabalho foram empregados os reagentes: 3-metiltiofeno, nitrometano e o FeCl_3 foram adquiridos da Sigma Aldrich. Grafite 20 μm foi adquirido da Sigma Aldrich. O Poliestireno foram conseguidos de fontes recicláveis, onde estes foram separados e coletados somente os copos transparentes e que tinham como fonte de matéria prima apenas o Poliestireno. Os demais reagentes utilizados foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação previa.

4.1. Síntese do óxido de grafite (Gr-O)

Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 2 g de grafite, 1 g de NaNO_3 e 46 mL de H_2SO_4 sob forte agitação e baixa temperatura (banho de gelo) durante 15 minutos. Após esse tempo foram adicionados lentamente 6 g de KMnO_4 e deixados sob agitação vigorosa por 75 minutos. Após essa etapa foram adicionados lentamente 92 mL de água destilada. O sistema ficou sob agitação durante 10 minutos e em seguida foram adicionados 280 mL de água destilada quente ($\sim 100^\circ\text{C}$). Por fim foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H_2O_2 e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 minutos. A mistura logo em seguida foi filtrada e lavada com 200 mL de uma solução aquosa de HCl (10% m.m⁻¹) e em seguida com água destilada por várias vezes. O sólido obtido foi seco a 60°C por 24 horas e foi denominado de Gr-O.

4.2. Preparação do óxido de grafeno (GO) a partir do Gr-O

A dispersão de óxido de grafeno (GO) a partir do óxido de grafite (Gr-O) foi realizada adicionando o Gr-O em água na proporção de 1 mg para cada 1 mL utilizando banho de ultrassom durante 30 minutos. A dispersão formada então foi centrifugada a 3000 rpm durante 90 minutos.

4.3. Síntese do óxido de grafeno reduzido (r-GO)

Para síntese do óxido de grafeno reduzido (r-GO) a partir do óxido de grafeno (Gr-O), foi utilizado o método de redução com NaBH_4 , na proporção de 1 mL de dispersão aquosa de óxido de grafeno para 4 mg de NaBH_4 . Essa redução ocorreria em refluxo a 125 °C por 180 minutos. O sólido preto formado (aqui denominado r-GO) foi então filtrado, lavado diversas vezes com água destilada e seco a 100 °C por 24 horas.

4.4. Preparo das blendas

As blendas do poli (3-metiltiofeno) com PS dopadas com grafeno foram preparadas pelo método de polimerização *in situ* proposta por Sugimoto. Nesta rota foram utilizadas as proporções de monômero 1:4 de agente oxidante FeCl_3 . Foram adotados 9 métodos de sínteses, utilizando diclorometano, clorofórmio e diclorometano/clorofórmio como solventes majoritários, conforme observados na **Tabela 1** abaixo:

Tabela 1: Procedimento para obtenção das blendas de Poli (3-metiltiofeno) /PS dopado com grafeno.

1ª síntese	2ª síntese	3ª síntese	4ª síntese	5ª síntese	6ª síntese	7ª síntese	8ª síntese	9ª síntese
50ml de CHCl ₃	50ml de CHCl ₃	50ml de CHCl ₃	50ml de CH ₂ Cl ₂	50ml de CH ₂ Cl ₂	50ml de CH ₂ Cl ₂	25ml de CH ₂ Cl ₂ / 25ml de CHCl ₃	25ml de CH ₂ Cl ₂ / 25ml de CHCl ₃	25ml de CH ₂ Cl ₂ / 25ml de CHCl ₃
20ml de ACN	20ml de DMF	20ml de DMSO	20ml de ACN	20ml de DMF	20ml de DMSO	20ml de ACN	20ml de DMF	20ml de DMSO
1% Gr-O	1% Gr-O	1% Gr-O	1% Gr-O	1% Gr-O	1% Gr-O	1% Gr-O	1% Gr-O	1% Gr-O
1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃	1:4 mols de monômero/ FeCl ₃
1,7g de PS	1,7g de PS	1,7g de PS	1,7g de PS	1,7g de PS	1,7g de PS	1,7g de PS	1,7g de PS	1,7g de PS

Para garantir a homogeneidade da blenda, a mistura foi mantida em agitação por 4 horas. Ao término do período, o produto foi precipitado em metanol. A blenda formada foi lavada com metanol até que a solução resultante se encontrasse o mais transparente possível. Para a obtenção dos filmes as blendas foram solubilizadas em clorofórmio, a solução foi mantida em agitação até se tornar mais viscosa e em seguida transferida para uma placa de vidro. Os filmes foram expostos a temperatura ambiente até a evaporação total do solvente.

4.5 Eletrofiação

As blendas foram submetidas ao processamento de eletrofiação que é composta por uma fonte de alimentação de alta tensão, na qual é utilizada para criar um campo elétrico entre a solução polimérica contida dentro de uma seringa e o coletor. Quando a diferença de potencial é aplicada entre a agulha e o coletor, a gota adquire a forma de um cone, formando uma estrutura conhecida como cone de Taylor. O sistema de eletrofiação está representado na **Figura 9**.



Figura 9: Sistema de eletrofiação: a) fonte de alta tensão; b) seringa (polo negativo); c) coletor (polo positivo).

As soluções poliméricas foram preparadas por dissolução de 12,5% (m/m) de blenda em 87,5% (m/m) da mistura de DMF/DCM na proporção de 1:1, em temperatura ambiente, sob agitação por 8 h. As soluções foram colocadas em uma seringa de vidro de 5 mL dotada de agulha metálica. A seringa foi fixada horizontalmente e o eletrodo da fonte de alimentação de alta tensão foi preso à ponta de metal da agulha. A voltagem aplicada variou de 10 a 20 kV. A distância da ponta da agulha até o coletor foi de 8 cm. Os melhores resultados foram obtidos quando foi atingido a voltagem de 16 kV, onde ocorreu a formação de um jato de solução eletricamente carregado, que se dirigiu para o coletor. Durante a trajetória deste jato, as moléculas de polímeros sofrem um estiramento e os solventes foram evaporados, formando fibras que foram recolhidas no coletor. Portanto, todos os experimentos foram feitos com esses parâmetros de eletrofiação e mantidos constantes para todas as soluções das blendas obtidas.

4.6. Caracterizações

Os materiais sintetizados neste estudo foram caracterizados quanto sua estrutura química utilizando as técnicas de espectroscopia de FT-IR e RAMAN. Já as estruturas eletrônicas foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. As propriedades térmicas foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). As caracterizações elétricas AC das blendas foram feitas

através da espectroscopia de impedância. As caracterizações morfológicas foram feitas através da microscopia eletrônica de varredura

4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos materiais sintetizados foram coletados em um espectrofotômetro da marca Thermo Scientific modelo *Evolution 220*. Para as medidas das soluções poliméricas foram utilizadas cubetas de quartzo de caminho ótico de 1cm. Os espectros das blendas, na forma de filmes, foram coletados no suporte para filmes do equipamento.

4.6.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As estruturas e interações químicas dos polímeros sintetizados foram caracterizadas por meio da espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). O equipamento utilizado foi da marca Jasco modelo FT/IR-4100, resolução de 4 cm^{-1} , com 32 varreduras.

4.6.3 Espectroscopia Raman

Os espectros foram coletados em um microscópio com lente de 100x. Com 100 s de tempo de integração. O laser com comprimento de onda de excitação de 514,4 nm foi operado com potência de 60 mW em sua saída. O sinal foi levado ao monocromador ihr550 por uma fibra óptica e foi coletado em uma câmera CCD Synapse ambos da marca Horiba. Este equipamento está alocado no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

4.6.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das amostras foi realizado por meio da análise termogravimétrica (TGA), modelo 204 F1 da marca Netzsch. Foram pesados 10 mg de amostra que foram aquecidos na taxa de 20 °C/min na temperatura de 25 °C até 800 °C sob atmosfera de N₂.

4.6.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As transições térmicas foram medidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), marca NETZSCH modelo 204 F1 Phoenix. Foram pesadas de 5-10 mg de amostra em cadinhos de alumínio, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de -80 até 350 °C.

4.6.6 Impedância, caracterização elétrica AC

A caracterização elétrica das blendas, na forma de filmes, formados através do método de *casting*, foi realizada utilizando um impedâncímetro da marca Solartron, modelo 1260, localizado no Laboratório de Cerâmicas Avançadas (ICT/UNIFESP). Foram preparadas amostras nas dimensões (1,5 x 2,5) cm com espessuras variadas para as blendas. Foram utilizados contatos de ouro depositados sobre os filmes utilizando a técnica de *sputtering*, fazendo uma estrutura metal-filme-metal.

4.6.7 Microscopia de Varredura

A morfologia das superfícies das mantas de todas as amostras eletrofiadas foi avaliada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) da marca FEI e modelo INSPECT S50. Foi depositado via evaporação um fino filme de ouro sobre todas as amostras. Quantificou-se o diâmetro das mantas utilizando um programa denominado *Image-J* realizando-se 100 medidas para cada amostra.

4.6.8 Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato foram feitas utilizando um tensiômetro da marca SEO, modelo Phoenix. A calibração foi feita utilizando água deionizada a 25 °C, com tensão superficial de 76 Dynas/cm. A medida do diâmetro externo da agulha foi de 0,4064 mm.

4.6.9 Fluxograma

Para melhor visualização dos estudos que foram realizados foi construído um fluxograma, este é apresentado na **Figura 10**.

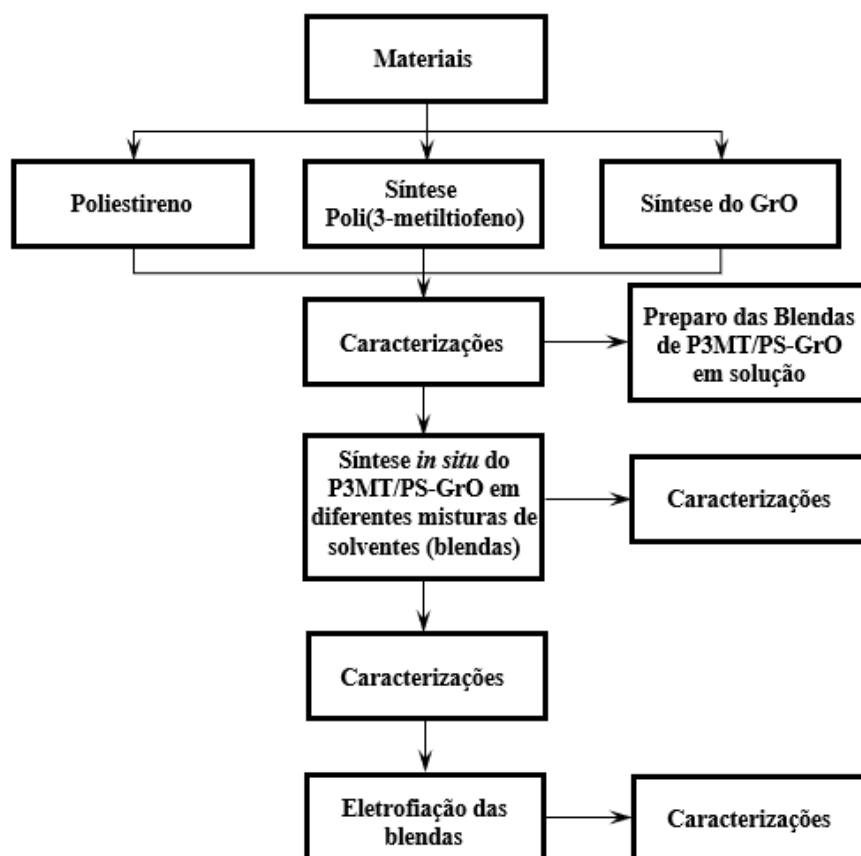


Figura 10: Fluxograma dos estudos realizados no preparado das mantas das blendas de P3MT/PS dopadas com Gr-O.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi definido neste trabalho que para ser alcançado os objetivos deveria ser feito como passos iniciais a caracterização do poliestireno utilizado e em seguida a síntese do óxido de grafeno (OG) e poli(3-metil-tiofeno) (P3MT) com e sem OG. Neste trabalho foi utilizado um poliestireno proveniente de copos plásticos foi feita a caracterização deste material cuja análise são apresentadas na seção 5.1. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos para a síntese do P3MT.

5.1. Poliestireno

O poliestireno utilizado neste trabalho era transparente, que é característico deste material, ou seja, não continha corantes, o que prejudicaria sua aplicação futura. A caracterização estrutural deste material utilizando a técnica de espectroscopia de FT-IR, é apresentado na **Figura 11**.

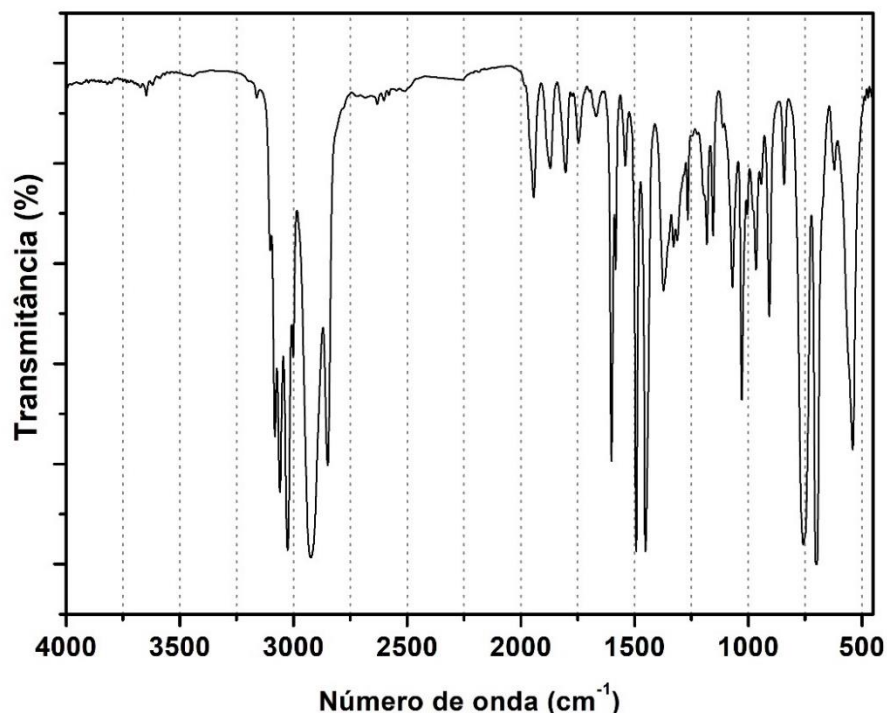


Figura 11: Espectro de FT-IR do filme de poliestireno, este foi colhido na forma de um filme fino que colocado no suporte de filmes do próprio equipamento.

No espectro de FT-IR do PS é observado bandas em torno de 3030 cm^{-1} , associada ao estiramento C-H do anel aromático, em 2920 e 2857 cm^{-1} , relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico do $-\text{CH}_2-$ alifático. As bandas observadas em 1600 e 1490 cm^{-1} são referentes ao estiramento C-C do anel aromático e, em 1445 cm^{-1} , está relacionado à vibração de flexão ao segmento $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$. As vibrações de flexão de C-H do anel aromático podem ser observadas em 1073 e 1026 cm^{-1} e deformação de C-H dos aromáticos em 755 e 696 cm^{-1} . Estas bandas permitem afirmar que o PS utilizado na confecção destes copos estava sem contaminantes que pudessem ser identificados pela técnica de FTIR, além disso este espectro está praticamente igual a banda dos padrões utilizados na espectroscopia de FTIR, sendo que o padrão para esta técnica é o poliestireno na forma de filme [53].

A **Figura 12** apresenta o espectro de absorção na região do UV-Vis de um filme de poliestireno. Como pode observar o PS não apresenta absorção na região do visível. A única

absorção ocorre abaixo de 275 nm proveniente da transição p-p* do anel aromático do mero de estireno. O que está de acordo com o esperado para o PS puro.

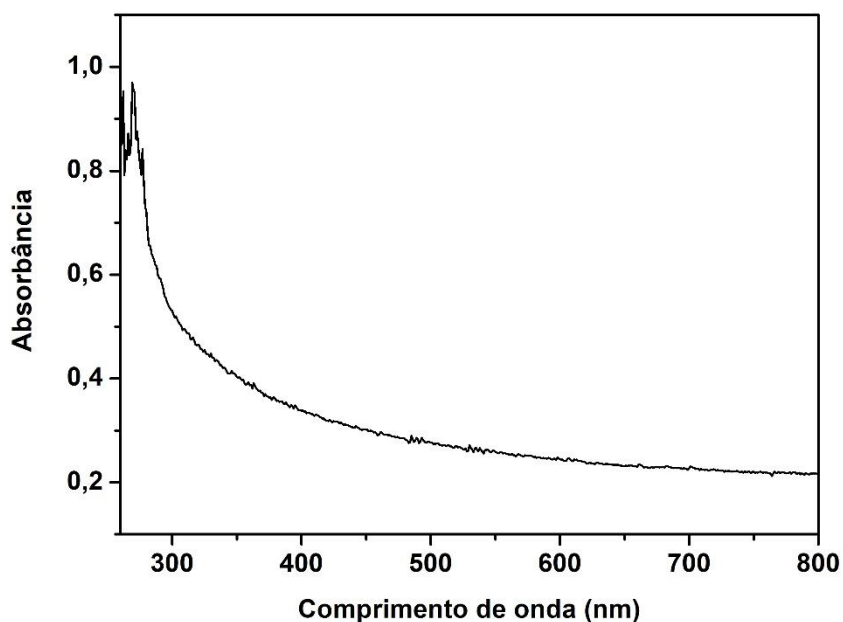


Figura 12: Espectro de UV-Vis de um filme de poliestireno puro.

As propriedades térmicas do poliestireno puro foram avaliadas utilizando a técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A **Figura 13** apresenta a curva de DSC obtida em atmosfera inerte de N₂ para o poliestireno para o primeiro aquecimento, a **Figura 14** apresenta a curva de termogravimétrica e sua primeira derivada (DTG).

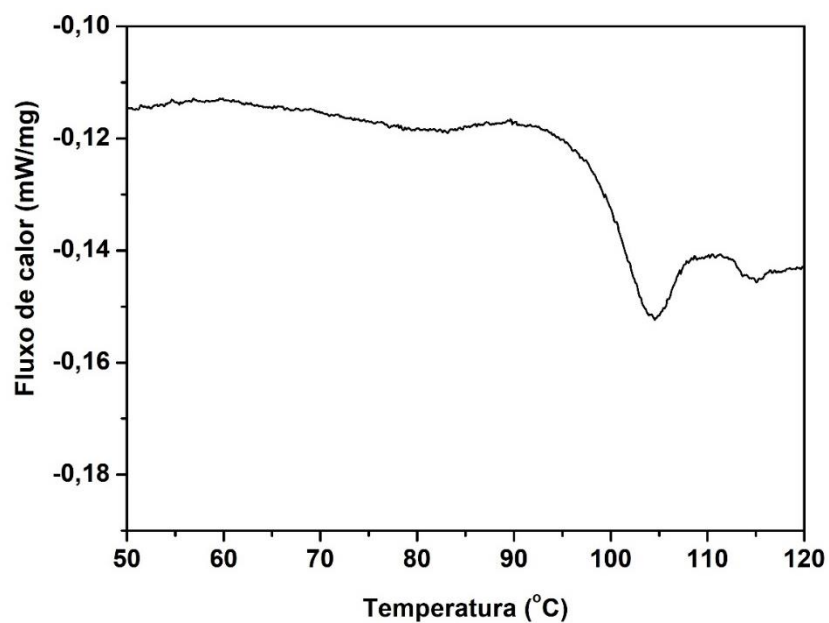


Figura 13: Curva de DSC para o poliestireno puro.

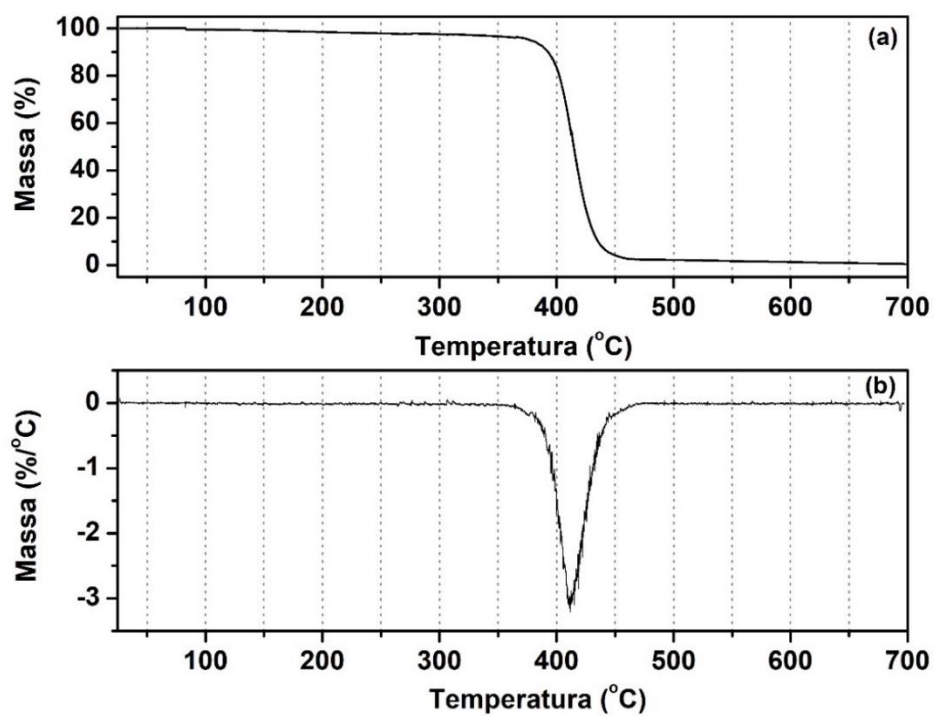


Figura 14: Termograma obtido para o poliestireno. (a) Curva de análise termogravimétrica do Poliestireno puro; (b) primeira derivada do TGA.

Da análise do DSC pode ser observado no intervalo entre 90 e 110 °C a Temperatura de Transição Vítreia do poliestireno, este se dá em aproximadamente em 102 °C, este valor de T_g está de acordo com os valores encontrados na literatura [54-56]. Acima de 120 °C começa a ocorrer a degradação do polímero, assim não é possível obter mais informações sobre o comportamento térmico do material [57]. Já a estabilidade do polímero puro foi avaliada pela análise termogravimétrica apresentada na **Figura 14**. Esta análise mostra um decréscimo da estabilidade térmica com aumento da temperatura. Pode ser observado que o poliestireno puro apresenta apenas um único processo de degradação, o início deste processo ocorre em aproximadamente 350 °C (T_{onset}), já na temperatura de 416 °C ($T_{50\%}$) 50% da amostra havia sido degradada, mínimo da curva de DTG. Em 470 °C praticamente toda a amostra já estava degradada. Os valores observados aqui para o TGA são similares ao obtidos na literatura [58]. Por fim, foi observado que os resíduos gerados eram menores que 1,0% (<1,0%), indicando que todo o polímero foi consumido e transformado em CO₂ e H₂O e estava na forma pura.

5.2. Síntese do Poli(3-metiltiofeno)

O poli(3-metiltiofeno) foi preparado com modificações, pelo método proposto por Sugimoto e colaboradores [59], este método consiste na oxidação do monômero 3-metiltiofeno pelo FeCl₃. Deste modo, o polímero foi preparado utilizando a proporção de 1:4 de monômero: agente oxidante, respectivamente sem atmosfera inerte de N₂. A **Figura 15** apresenta a rota sintética utilizada e o produto obtido.

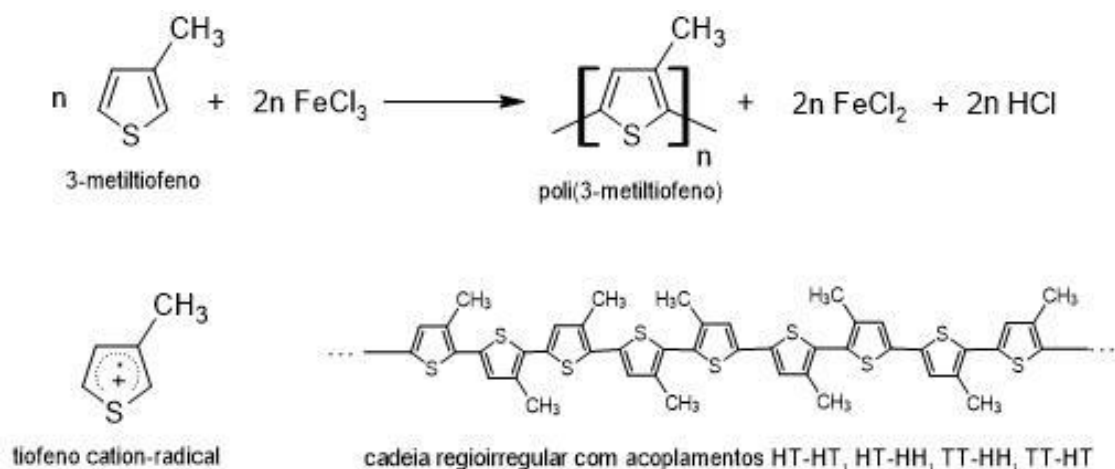


Figura 15: Rota sintética do poli(3-metiltiofeno) pelo método sugerido por Sugimoto.

O mecanismo mais aceito para polimerização oxidativa de politiofenos sugere que um cátion-radical oxida o monômero derivado de tiofeno na posição 2 (mais provavelmente ocorre oxidação) ou na posição 5, reduzindo o $(\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2})$ [60,61]. Em seguida, ocorre o acoplamento entre dois radicais-cátions, proporcionando o crescimento da cadeia polimérica. Por esta rota é possível obter cadeias poliméricas com acoplamentos H-H (cabeça-cabeça), T-T (cauda-cauda) e H-T (cabeça-cauda), seria ideal para este trabalho que fosse obtido apenas acoplamentos H-T, o que daria ao polímero a classificação de regiorregular. No entanto, por esta rota o poli(3-metiltiofeno) obtido é classificado como regioirregular. Politiofenos regioirregulares possuem propriedades distintas aos regioregulares, como um menor transporte elétrico, devido aos defeitos estruturais provenientes dos diferentes acoplamentos dos monômeros que confere uma maior torção da cadeia polimérica, isso também influencia nas propriedades óticas, como por exemplo: os espectros de UV-Vis são deslocados para o azul em relação aos polímeros regioregulares [62-64]. Para o presente trabalho a regiorregularidade não é um fator limitante, uma vez que para construção de *Scaffolds* ou Embalagem de proteção antiestática não é necessário ter alta condutividade elétrica e boas propriedades elétricas. Vale ressaltar que vários estudos mostram que se pode aumentar a regiorregularidade do polímero, quando preparado por esta rota, através da adição lenta do agente oxidante, pois isto favorece a

reação entre o cátion-radical com um monômero neutro e a reação entre oligômeros ativado [61,64,66]. Porém, este é um fator limitante para este trabalho, uma vez que nesse caso a síntese precisaria ser realizada em atmosfera controlada, como uma caixa seca, equipamento não disponível na UFJ.

O P3MT foi caracterizado estruturalmente pela técnica de espectroscopia de FT-IR, este é apresentado na **Figura 16**.

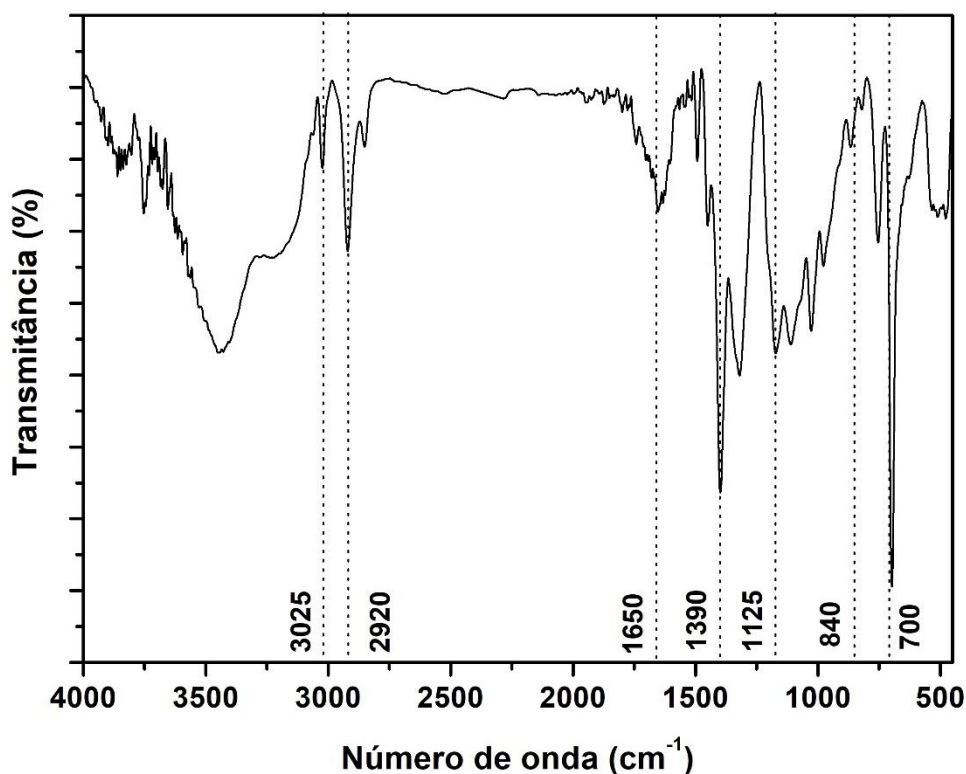


Figura 16: Espectro de FT-IR do poli(3metiltiofeno). O espectro foi obtido em pastilha de KBr.

Analisando o espectro da **Figura 16**, a forte absorção em torno de 700 cm^{-1} é proveniente do grupo C-S, a absorção em torno de 825 cm^{-1} é proveniente da deformação fora do plano de anel tiofênico trissubstituído nas posições 2, 3 e 5 do heterocíclico de tiofeno [67]. Em 1165 cm^{-1} é observado uma absorção que pode ser atribuída à oxidação do átomo de S

formando S=O. A banda em 1390 cm^{-1} é atribuída ao alongamento do grupo $-\text{CH}_3$ ligado ao anel de tiofeno. O pico em 1651 cm^{-1} foi atribuído ao alongamento C=C do anel de tiofeno. Em 2920 cm^{-1} são observadas duas absorções provenientes do grupo metil. Por fim, é observado uma pequena absorção em 3025 cm^{-1} , proveniente de um hidrogênio ligado a um carbono sp^2 (segmento $\text{H}-\text{C}=\text{C}-$), isso mostra que não houve a formação de uma ligação na posição 3 do anel e que possivelmente a maior parte das ligações entre os monômeros foram feitas nas posições 2 e 5 do anel de tiofeno.

5.3. Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno foi produzido através da oxidação química do grafite comercial através de sua reação com o H_2SO_4 e K_2MnO_4 . Em seguida, o produto obtido na etapa anterior, o óxido de grafite, foi sonificado para esfoliar o óxido de grafite produzindo o óxido de grafeno. O material formado foi caracterizado estruturalmente pelas técnicas de espectroscopia de FT-IR e Raman, cujos espectros são apresentados na **Figura 17** e **Figura 18**, respectivamente.

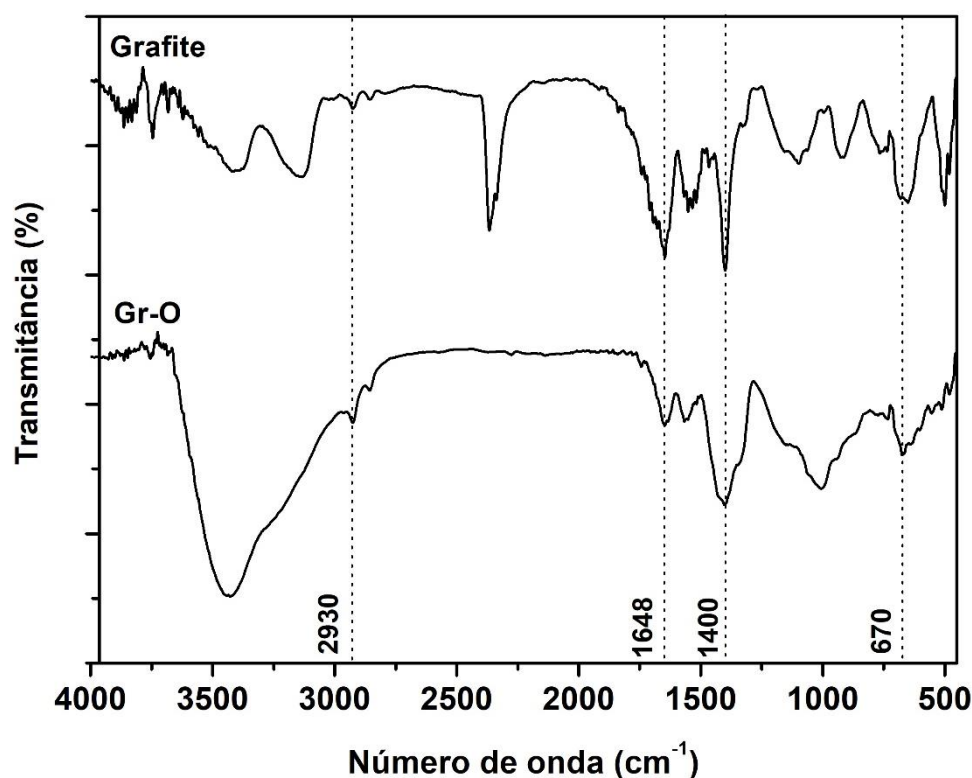


Figura 17: Espectros de FT-IR do grafite e do oxido de grafeno, os espectros foram colhidos em pastilha de KBr.

Como pode ser observado na **Figura 17** não é observado absorções significativas no espectro do grafite que mostra sua baixa reatividade química. Já o espectro do Gr-O apresenta suas absorções características. A banda larga de média intensidade em torno de 1050 cm^{-1} é formada por várias bandas é proveniente do estiramento grupamento alcóxi, epóxi, dentre outros (C-O). O pico em 1400 cm^{-1} é proveniente da hidroxila (-OH). Já o pico de fraca intensidade em 1648 cm^{-1} é do alongamento de carbono com hibridização sp^2 (C=C) não oxidados. Os dois picos em 2850 e 2930 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do -C-H. A forte absorção em torno de 3450 cm^{-1} é proveniente da hidroxila do oxido de grafeno. Desta forma pode-se inferir que há vários grupos funcionais provenientes da oxidação do grafite, tais como hidroxilas, grupos epóxi, dentre outros. Estes espectros estão de acordo com os encontrados na literatura para o oxido de grafeno [68-70].

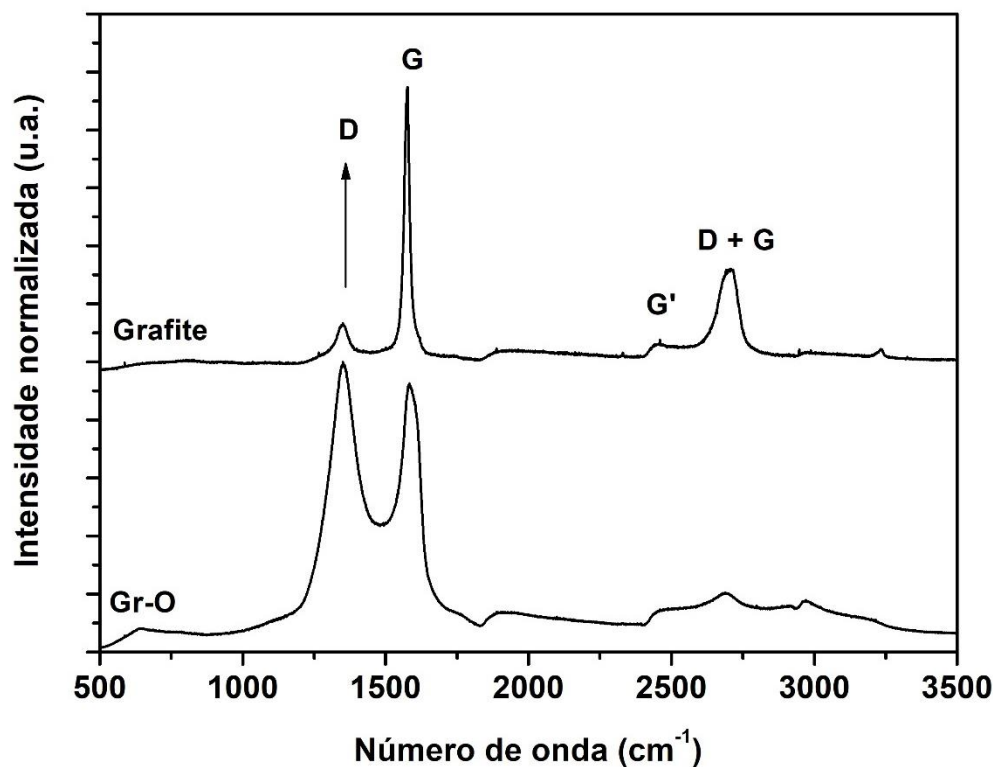


Figura 18: Espectros Raman do grafite e oxido de grafeno, normalizados em função da intensidade da banda G.

As mudanças estruturais que ocorreram durante a conversão química do grafite para oxido de grafeno também podem ser observadas pela técnica de espectroscopia Raman, os quais são mostrados na **Figura 18**. Esta técnica é bastante útil para caracterizar materiais carbonosos, pois os alótropos de carbono apresentam duas bandas características, sendo está a D (desordem), G (grafite) e G' que é proveniente dos harmônicos da banda D [71]. No espectro Raman do grafite é a banda G observada em 1590 cm^{-1} como pico de alta intensidade, devido ao espalhamento de primeira ordem do fônon E_{2g} dos átomos de carbono com hibridização sp^2 [72]. Por outro lado, a banda D aparece em torno 1350 cm^{-1} devido a presença de carbonos sp^3 que provocam defeitos na estrutura hexagonal do grafite [73,74]. Já no espectro Raman do oxido de grafeno esfoliado são observadas mudanças significativas nas bandas G e D, há um aumento da intensidade da banda D em 1350 cm^{-1} , bem como um alargamento e deslocamento

para 1580 cm^{-1} da banda G. A razão desse deslocamento da banda G é o aumento da frequência de ressonância da dupla ligação (carbono sp^2) presentes na monocamada do Gr-O [75]. A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) foi de 0,58 para o grafite e houve um aumento dessa razão para o Gr-O, cujo valor foi 1,08. Esta mudança implica que houve uma diminuição da cristalinidade do material resultante. Adicionalmente, isso também mostra que houve um aumento da desordem do material Gr-O formado em relação ao grafite, isso ocorre devido a formação de carbonos sp^3 , que conferem uma maior mobilidade a nova estrutura formada [76].

A **Figura 19** apresenta a análise termogravimétrica e o DSC do óxido de grafeno. Pode ser observado pelo DTG que ocorre três eventos em temperaturas distintas, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $185\text{ }^\circ\text{C}$ e $260\text{ }^\circ\text{C}$. No primeiro evento que ocorre até $100\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a perda de 10% da massa do material que pode ser atribuído a evaporação de moléculas de H_2O . Em seguida é observado a perda mais 15% da massa do material de 125 até $215\text{ }^\circ\text{C}$ que é atribuída a degradação dos grupamentos contendo átomos de oxigênio. O terceiro evento ocorre até $380\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorre a degradação dos anéis aromáticos, que corresponde a mais 15% da amostra, estas zonas estão de acordo com a literatura [77]. Por fim, sobram aproximadamente 50% resíduos da amostra, que poderiam ser degradadas em temperatura mais elevadas.

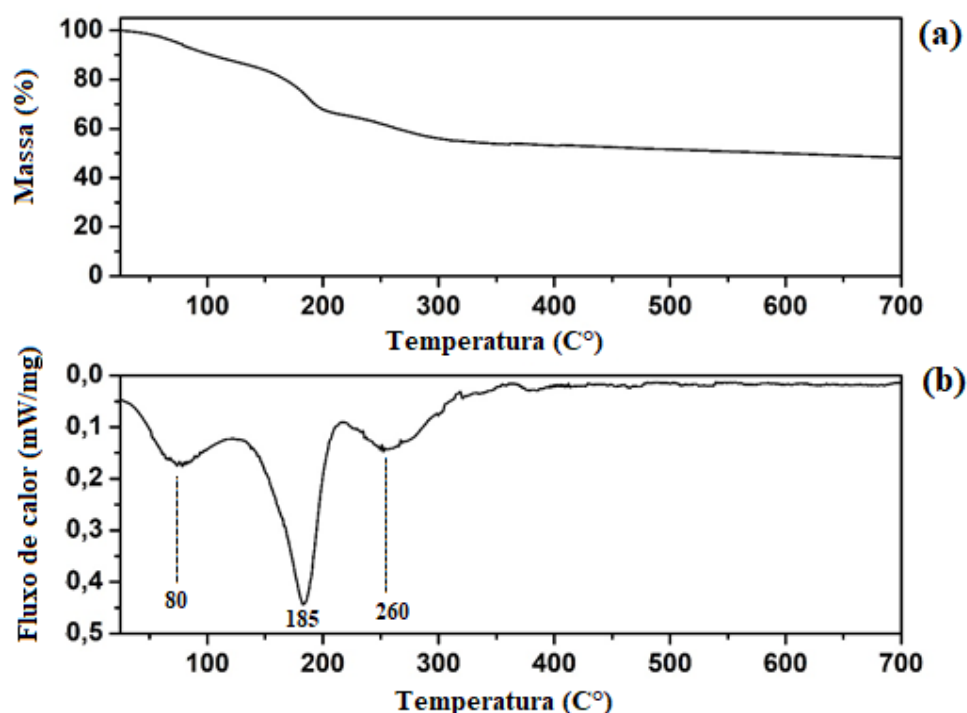


Figura 19: (a) Análise termogravimétrica (TGA); (b) DSC do Gr-O.

5.4. Preparo das blendas de P3MT/PS em solução

A primeira opção de preparo das blendas foi o preparo em solução que em segundas seriam processadas na forma de filmes pela técnica de *casting*. Desta forma, o P3MT dopado com grafeno foi sintetizado separadamente pela rota de síntese proposta por Sugimoto, sob agitação magnética, num período de 4 horas, obtendo-se um pó de coloração preta, cujo as caracterizações são apresentadas e discutidas no item 5.2. Para obtenção das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno, 1,5 g de poliestireno foi solubilizado em clorofórmio e a essa solução foi adicionada 0,5 g P3MT e 1% de oxido de grafeno. A solução foi mantida sob agitação por mais 4 horas. O aspecto do filme formado pela blenda é apresentado na **Figura 20**.



Figura 20: Foto ilustrativa de um filme da blenda de P3MT/PS dopadas com grafeno. Fonte: (Fonte própria).

Como pode ser observado as blendas obtidas não apresentavam homogeneidade, mesmos aumentando horas de agitação, isso devesse a baixa solubilidade do P3MT. Sendo assim foi estudado a possibilidade da síntese *in situ* do P3MT na presença do poliestireno. Foram realizadas sínteses com diferentes massas de poliestireno. Foram estudas duas massas de PS: 1,7 e 3,0 g, a síntese foi realizada em clorofórmio. Os filmes preparados a partir destas blendas são apresentados na **Figura 21**.

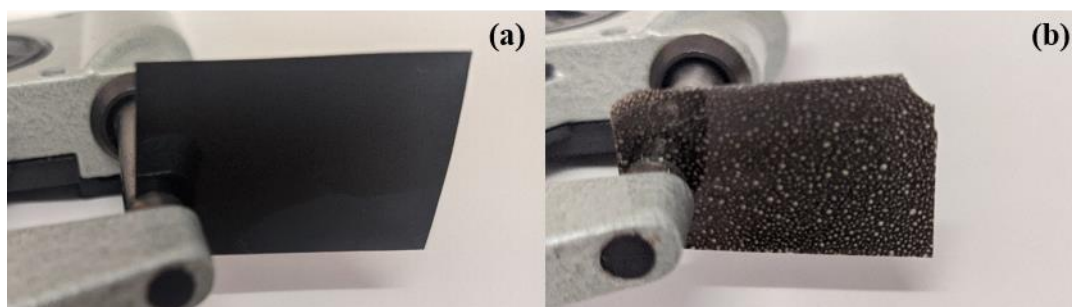


Figura 21: Foto ilustrativa das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas com 1,7 g (a) e 3,0 g (b) de PS, respectivamente. Fonte: (Fonte própria).

Como pode ser observado na **Figura 21** os filmes das blendas de P3MT/PS preparados a partir da síntese *in situ* do P3MT apresentam melhor homogeneidade quando comparado com os filmes preparados pela técnica de mistura simples dos componentes. Já quando comparado os filmes com diferentes quantidades de PS, observa-se que a síntese *in situ* do P3MT quando realizada com 1,7 g de PS apresenta mais homogeneidade. Além disso, com o aumento da quantidade do poliestireno na blenda foi observado que o filme ficava mais rígido e quebradiço. Também foi feito testes com uma quantidade de 1,5 g de poliestireno, as blendas formadas ficaram com pouca resistência mecânica. Desta forma, optou-se em utilizar a menor quantidade de PS (2,0 g) para o estudo da síntese *in situ* do P3MT em diferentes misturas de solventes, onde os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

5.5. Síntese *in situ* e caracterização das blendas de P3MT na matriz de poliestireno

Os politiofenos em geral podem ser preparados basicamente por três rotas sintéticas: **a)** eletropolimerização; **b)** reações de acoplamentos C-C catalisadas por metais e **c)** a oxidação química com FeCl_3 (Sugimoto). Todos os três métodos têm suas vantagens e desvantagens, porém este trabalho trata da síntese via oxidação química, devido o problema de insolubilidade dos poli(3-alquilthiofenos) contendo substituintes na posição 3 do anel com cadeias alquílicas com quatro ou menos carbonos, no caso o poli(3-metilthiofeno). Além disso, esta rota favorece um bom rendimento de reação, o que não ocorre nas rotas **a** e **b**. Como um dos objetivos era fazer blendas do P3MT com o PS fez-se necessário utilizar esta rota, tendo em vista que o P3MT é praticamente insolúvel em todos os solventes orgânicos o que prejudica o processamento de suas blendas em solução e, que reações de acoplamento utilizando catalizadores metálicos são altamente afetadas pelo ambiente químico. Fez-se necessário sintetizar *in situ* o P3MT na presença do PS pelo método de Sugimoto, como pode ser visto na **Figura 21** os filmes preparados por esta técnica apresentam boa homogeneidade. No entanto, há de ser frisar que em geral se utiliza como solvente nesta rota o clorofórmio, que devido a portaria nº 240 da Polícia Federal de 2019 proíbe a venda de solventes orgânicos sem as devidas licenças a pesquisadores e universidades, assim foi necessário procurar novos solventes ou misturas para

serem empregados nesta rota. Então foi decidido fazer síntese *in situ* do P3MT na presença de PS estudando duas misturas de solventes. As misturas de solventes estudadas foram CHCl₃:ACN, CHCl₃:DMF, CHCl₃:DMSO, DCM:ACN, DCM:DMF, DCM:DMSO, CHCl₃:DCM:ACN, CHCl₃:DCM:DMF e CHCl₃:DCM:DMS, cuja as quantidades de cada solvente são apresentadas na **Tabela 1**.

Também deve-se ressaltar que a primeira estratégia de síntese *in situ* do P3MT/PS seria feita utilizando misturas de solventes e o grafeno como dopante do P3MT para aumentar a condutividade do material formado. No entanto, o grafeno acabou inibindo a síntese, pois como este se trata de um material rico em elétrons provenientes das duplas ligações, o grafeno serviu como armadilha para o FeCl₃ e não houve a formação do P3MT, que poderia ser facilmente identificado pela mudança de coloração da mistura reacional. Desta forma, resolveu-se fazer a síntese com o oxido de grafeno que poderia servir como “pseudopante”. A **Figura 22** apresenta a reação de polimerização do P3MT na presença do PS para a preparação das blendas.

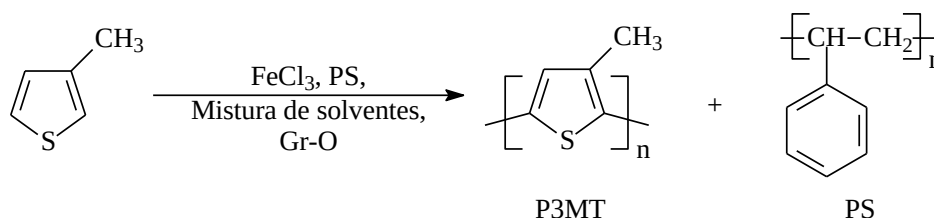


Figura 22: Rota de síntese *in situ* do P3MT, para formar a blenda de P3MT/PS dopadas com Gr-O.

As blendas de P3MT/PS dopadas com oxido de grafeno foram sintetizadas pela rota de síntese *in situ* proposta por Sugimoto, pela oxidação química do 3-metiltiofeno utilizando como agente oxidante o FeCl₃ na proporção de 1:4, respectivamente. Ao meio reacional foi adicionado 1,0 % (m/m) de Gr-O e os materiais obtidos foram purificados com inúmeras lavagens com metanol gelado, para se retirar o excesso de solvente e FeCl₃.

Para facilitar a apresentação dos resultados estes foram agrupados por misturas de solventes, sendo elas: ACN; DMF e DMSO. O primeiro grupo de mistura de solventes estudo

foi ACN com CHCl_3 , DCM e CHCl_3/DCM , a **Figura 23** apresenta um comparativo dos espectros de FT-IR do PS puro, P3MT e das blendas de P3MT/PS dopados com oxido de grafeno preparadas.

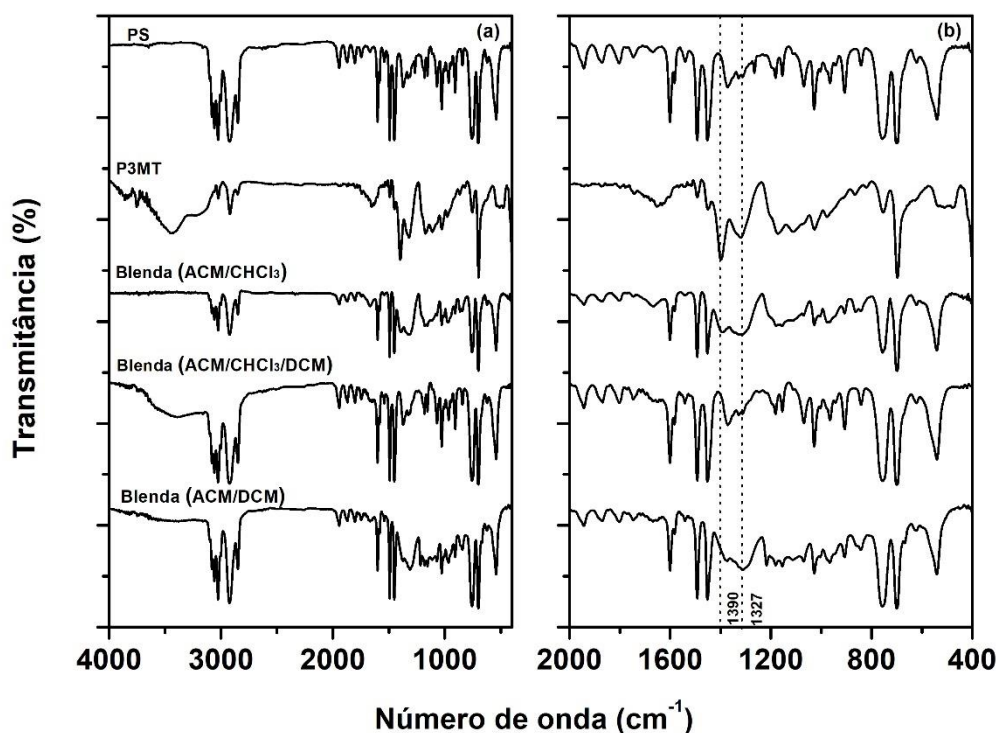


Figura 23: Espectros de FT-IR do PS, P3MT e das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno em preparadas em diferentes misturas de solventes: ACN/ CHCl_3 , ACN/DMC e ACN/ CHCl_3/DCM (a) e aumento na região de 400 a 2000 cm^{-1} .

Na **Figura 23** foram incluídos para efeito de comparação os espectros do PS e do P3MT, apresentados nas **Figura 11** e **Figura 16**. A **Tabela 2** sumariza as principais absorções observadas. Nos espectros de FTIR dos filmes de P3MT/PS dopados com oxido de grafeno no qual foi utilizado no preparo misturas de acetonitrila com outros solventes, é possível observar em sua maioria picos correlacionados ao polímero poliestireno. Vale ressaltar que a maior parte dos picos do P3MT coincidem com os do PS. É possível observar a presença um alargamento

e aumento nas bandas na região de 1390 cm^{-1} que é atribuída ao alongamento do grupo $-\text{CH}_3$ ligado à cadeia P3MT. Não é possível observar as bandas do Gr-O devido sua baixa quantidade utilizada e de seu “pobre” espectro de FTIR. Desta forma pode se observar a formação da blenda apenas pela formação de redes interpenetrantes das cadeias dos dois polímeros, mistura física, sem a formação de novas ligações químicas.

Tabela 2: Principais absorções observadas nos espectros de FTIR do PS, P3MT e das blendas em diferentes misturas de solventes.

Grupos Funcionais	Número de Onda (cm^{-1})
grupo hidroxila (O-H)	3430
estiramento C-H do anel aromático	3030
estiramento assimétrico e simétrico do CH_2	2920 e 2857
Identidade de aromáticos	2000-1650
C=C, conjugada	1645
Carbonos aromáticos (sp^2)	1550
Carbonos alifáticos (sp^3)	1390
grupamentos C-O-C	1260
C-H aromático	1120-1160
estiramento dos grupos C-O	1020

A **Figura 24** apresenta um comparativo dos espectros de FT-IR do PS, P3MT, e das blendas de P3MT/PS dopados com óxido de grafeno. As blendas foram preparadas utilizando como solventes misturas de *N,N*-Dimetilformamida (DMF).

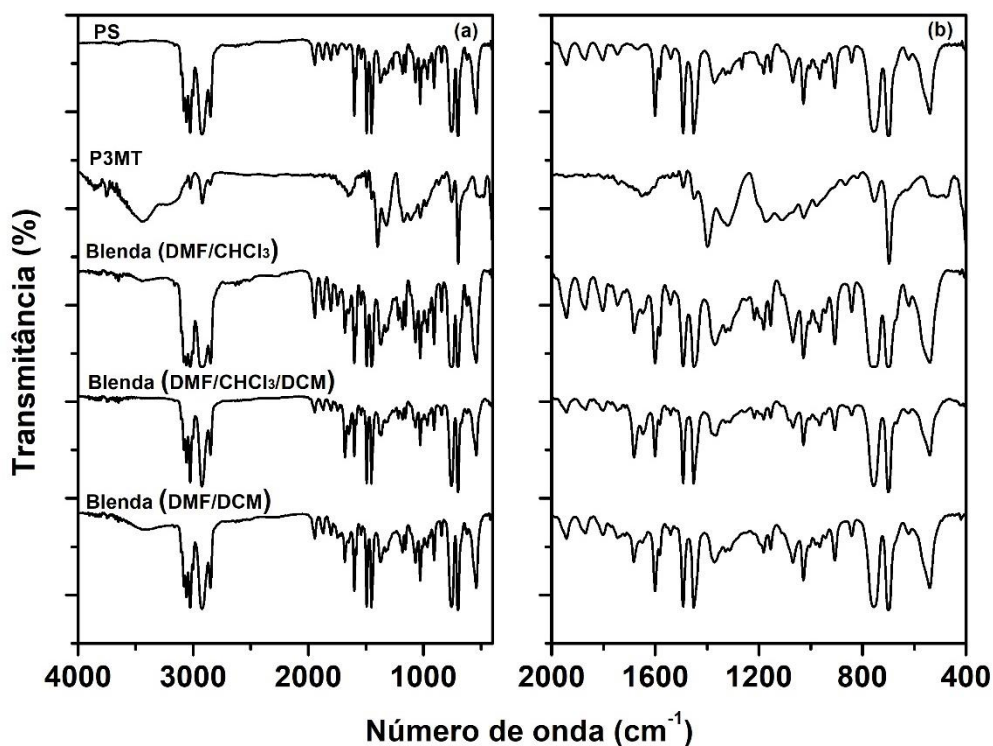


Figura 24: Espectros de FT-IR do PS, P3MT e das blendas de P3MT/PS dopadas com grafeno em preparadas em diferentes misturas de solventes: DMF/CHCl₃, DMF/DMC e DMF/CHCl₃/DCM (a) e aumento na região de 400 a 2000 cm⁻¹.

Nos espectros de FTIR das blendas de P3MT/PS dopados com oxido de grafeno no qual foi utilizado diferentes misturas de DMF não foi possível observar bandas do politiofeno, somente as bandas características do PS. Isso é um indicativo que na síntese *in situ* do P3MT não foi efetiva ou ainda que não houve a distribuição homogenia do deste na matriz de PS.

A **Figura 25** apresenta um comparativo dos espectros de FT-IR do PS, P3MT, e das blendas de P3MT/PS dopados com oxido de grafeno. As blendas foram preparadas utilizando como solventes misturas de Dimetilsulfóxido (DMSO).

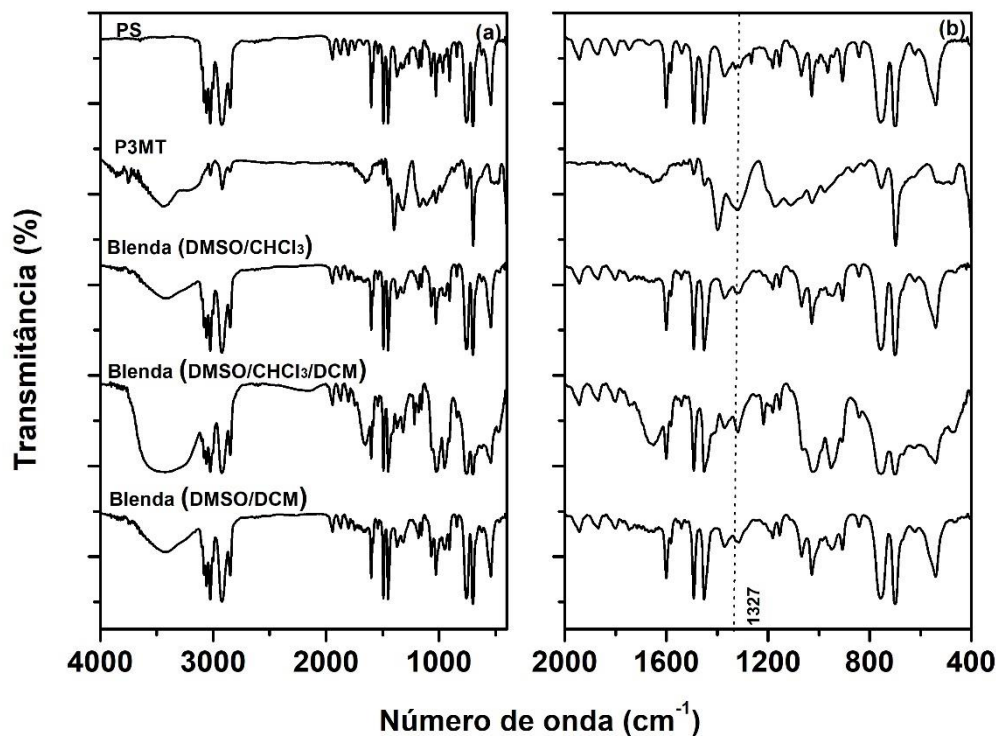


Figura 25: Espectros de FT-IR do PS, P3MT e das blends de P3MT/PS dopadas com grafeno em preparadas em diferentes misturas de solventes: DMSO/CHCl₃, DMSO/DCM e DMSO/CHCl₃/DCM (a) e aumento na região de 400 a 2000 cm^{-1} .

Nos espectros de FT-IR dos filmes de P3MT/ PS dopados com oxido de grafeno no qual foram utilizadas diferentes misturas de DMSO com clorofórmio, diclorometano e diclorometano/clorofórmio, foi observado predominantemente as bandas características do PS. No entanto, em 1327 cm^{-1} é observado a banda do $-\text{CH}_3$ ligado ao anel de tiofeno, o que mostra que houve a incorporação do P3MT na matriz de PS. Vale ressaltar que seria necessário fazer análise elementar de enxofre nas amostras para se determinar a quantidade de P3MT incorporada na matriz de PS, mas nosso grupo não possui recursos financeiros para tal análise e o equipamento que universidade que possui insumos parado por falta de insumos.

Para se avaliar as estruturas eletrônicas dos materiais foram medidos os espectros de absorção na região de UV-Vis. A **Figura 26** apresenta os espectros de ultravioleta-visível das blends de P3MT/PS dopados com oxido de grafeno utilizando as misturas de ACN/DCM, ACN/ CHCl_3 e ACN/ CHCl_3 /DCM. Conforme descrito na literatura os espectros de absorbância no UV de derivados de tiofeno são caracterizados por uma banda na região abaixo de 350 nm referentes às transições interbandas $\pi-\pi^*$ do anel de tiofeno e acima de 350 nm referentes às transições interbandas $\pi-\pi^*$ das ligações insaturadas, no qual o comprimento de onda máximo varia de acordo com a extensão da conjugação [21-23]

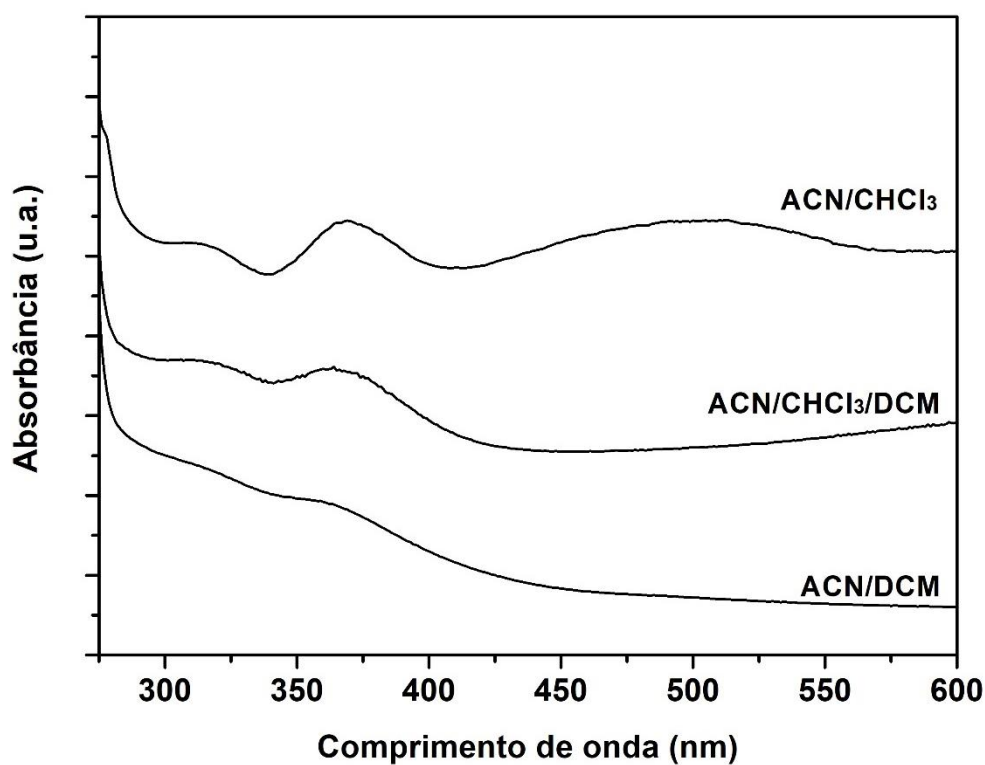


Figura 26: Espectros de absorção na região de ultravioleta-visível das blendas na forma de filmes de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas em diferentes misturas de ACN com solventes orgânicos comuns.

Nos espectros é possível observar que as blendas preparadas utilizando misturas de ACN apresentaram uma única banda com comprimento de onda maior que 350 nm e como foi descrito anteriormente são referentes às transições interbandas π - π^* das ligações insaturadas dos anéis de tiofenos. É possível observar um deslocamento batocrômico (deslocamento para o vermelho); um deslocamento para energia mais baixa ou para comprimento de onda maior, na blenda preparada com ACN/ CHCl_3 (~370 nm) em relação a preparada com ACN/DCM (~355 nm). Também é possível observar que houve uma diluição da absorção nas blendas preparadas com ACN/DMC e ACN/ CHCl_3 /DMC em relação a preparada com ACN/ CHCl_3 . Isto ocorreu devido uma diminuição da interação entre os dois polímeros.

A **Figura 27** apresenta os espectros de UV-Vis das blendas de P3MT/PS dopados com oxido de grafeno preparadas utilizando misturas de DMF com clorofórmio e diclorometano.

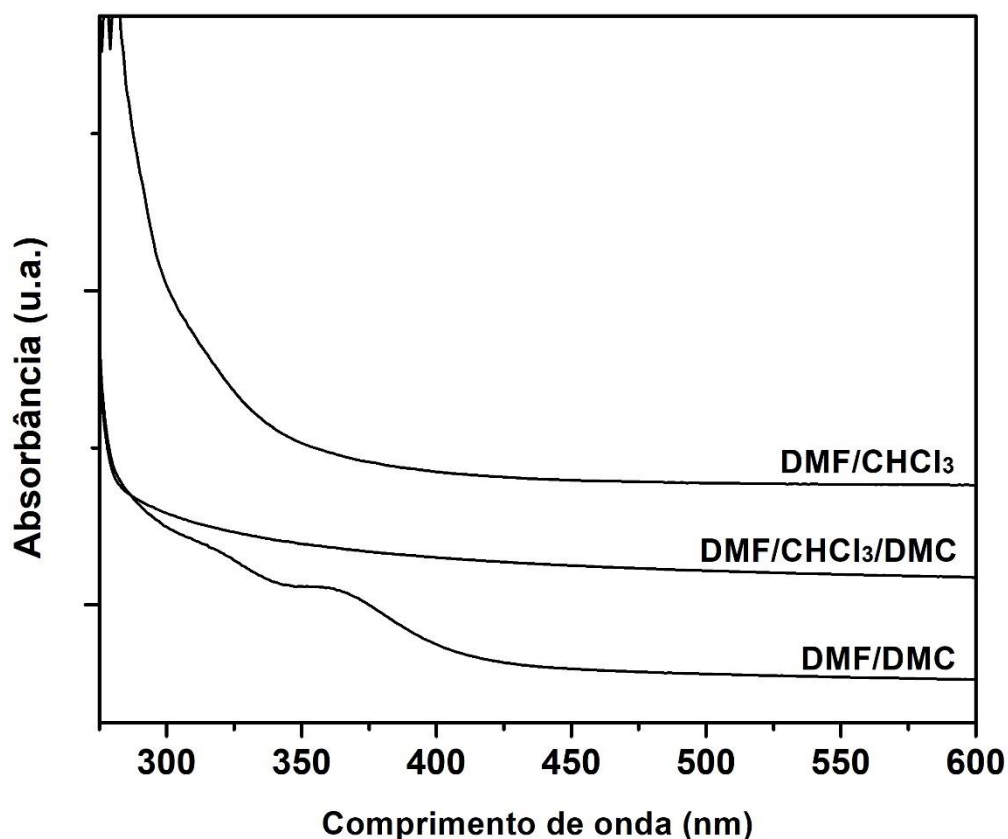


Figura 27: Espectros de absorção na região de ultravioleta-visível das blendas na forma de filmes de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas em diferentes misturas de DMF com solventes orgânicos comuns.

Nos espectros das blendas preparadas com DMF/CHCl₃ e DMF/CHCl₃/DMC é possível observar somente a banda do PS, similar ao espectro apresentado na **Figura 12**, isto ocorre possivelmente devido a aglomeração do P3MT na matriz. Já na blenda preparada utilizando DMF/DMC é possível observar as duas bandas características do P3MT, uma em ~330 nm e a 360 nm que é referente às transições interbandas π - π^* das ligações insaturadas dos anéis de tiofenos.

A **Figura 28** apresenta os espectros de ultravioleta-visível das blendas de P3MT/PS dopados com oxido de grafeno preparadas utilizando misturas de DMSO/ CHCl_3 , DMSO/ CHCl_3 /DCM e DMSO/DCM.

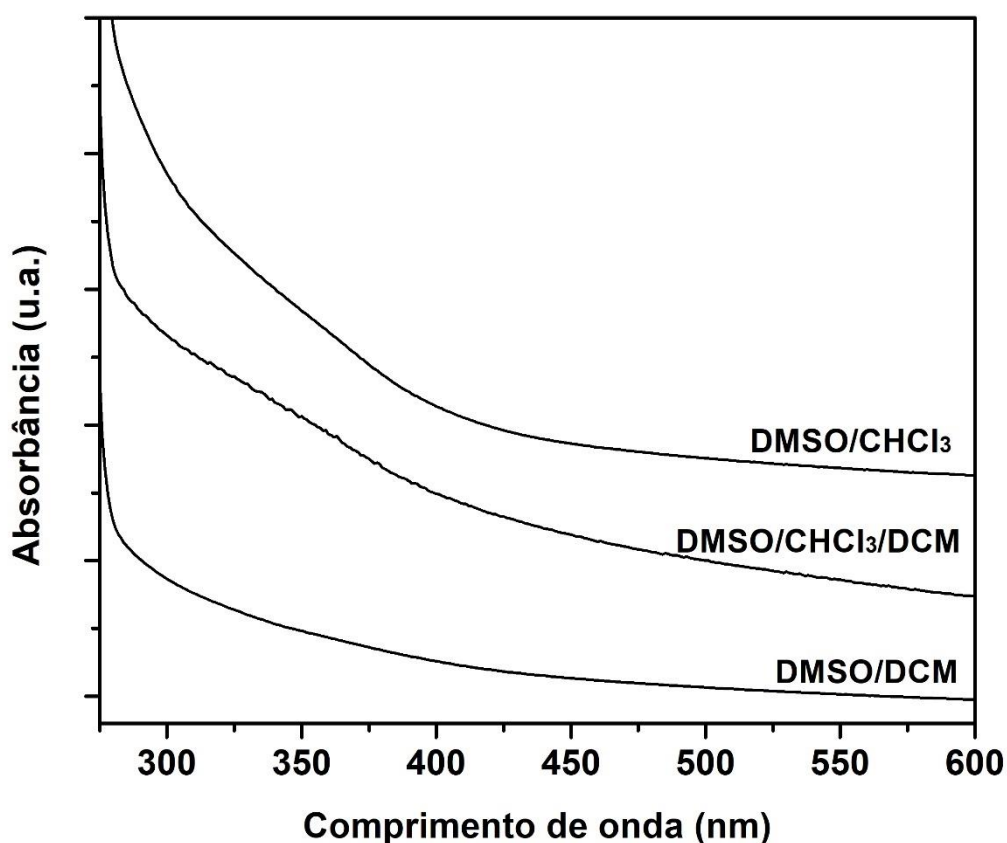


Figura 28: Espectros de absorção na região de ultravioleta-visível das blendas na forma de filmes de P3MT/PS dopadas com grafeno preparadas em diferentes misturas de DMSO com solventes orgânicos comuns.

Nos espectros das blendas preparadas utilizando misturas de DMSO, não foi possível observar bandas de absorção do P3MT. Os espectros observados são semelhantes à da matriz PS pura. É observado em torno de 350 nm um sutil ombro, proveniente possivelmente do P3MT.

De fato, o observado e descrito nas análises supracitadas podem ser contatas na qualidade dos filmes formados. As fotos dos filmes são apresentadas na **Figura 29**. Os filmes foram preparados pela técnica de *casting*, onde as soluções das blendas foram vertidas em placas de petri e as misturas de solventes evaporaram lentamente.

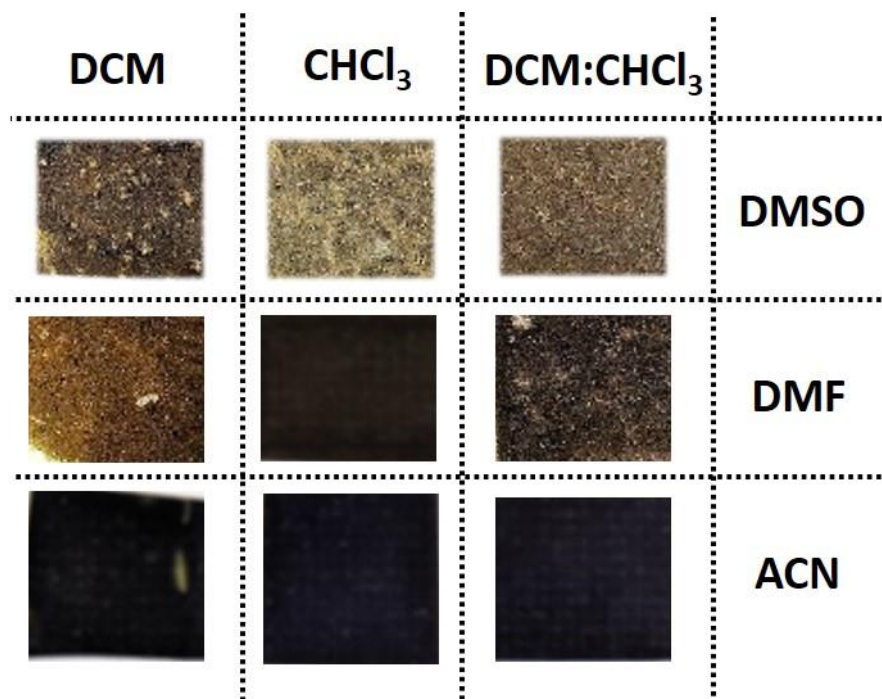


Figura 29: Fotos ilustrativas dos filmes das blendas preparadas pela técnica de casting.

Pode ser observado que as blendas preparadas com as misturas contendo acetonitrila (última linha da Figura) apresentam maior homogeneidade em comparação com os outros filmes preparados com misturas de solventes de DMF e DMSO, estes filmes apresentaram grande fragilidade ao toque e observa-se a formação de aglomerados de P3MT dispersos na matriz de PS.

5.6. Caracterização elétricas das blendas

A condutividade elétrica de materiais poliméricos é uma propriedade que pode prever a sua aplicabilidade, por exemplo, na área de engenharia tecidual, estes materiais podem ser utilizados na construção *Scaffold* sendo que o material condutor favorece a adesão e proliferação celular. Uma outra aplicação deste tipo de material é na aplicação de absorvedores de radiação eletromagnética e antiestática. O maior interesse no estudo da aplicação dos polímeros condutores em materiais absorvedores de radiação eletromagnética se deve, principalmente, à facilidade de preparação desse tipo de polímero e de obtenção de materiais com menor massa específica. Podendo ser aplicados em televisores, computadores, telefones celulares, antenas de rádio-transmissão, equipamentos de comunicação, entre outras, de modo a se evitar que circuitos eletrônicos sofram interferência de radiação gerada por motores elétricos ou redes de alta tensão, ou para minimizar ou eliminar a presença de radiações danosas ao meio ambiente [78].

A qualidade de dispersão do P3MT pode refletir na condutividade elétrica dos materiais. Em geral, materiais poliméricos como polímeros de engenharia, polímeros naturais são isolantes, estes podem se tornarem condutores quando misturado com “agentes de enchimento” como grafite, partículas metálicas, grafeno ou polímeros condutores [79]. A vantagem desta mistura é que o sinergismo entre os materiais faz com que uma pequena quantidade do material condutor pode fazer com que a matriz possa ter uma alta condutividade elétrica. Mas para que isso ocorra deve-se adicionar uma quantidade suficiente do material condutor para que a blenda formada atinja o limite de percolação elétrica. O limite de percolação é a quantidade mínima de material condutor que deve ser adicionado a blenda para que esta passe a ser condutora, isso ocorre quando há o aumento de caminhos no *bulk* da blenda de material condutor, em suma ocorre a formação de uma rede interpenetrante do material condutor na matriz polimérica. A condutividade da blenda formada pode ocorrer por vários tipos de mecanismos [80-82] mas para elucidar estes mecanismos deve-se fazer estudos da condutividade elétrica em função da temperatura.

Em nosso estudo foi feito apenas analisado a condutividade elétrica dos materiais preparados. Com este objetivo foi realizado medidas de impedância (Z). Os dados obtidos

foram convertidos em condutividade elétrica AC. Para esta conversão foi utilizada a seguinte conversão [83]:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (I)$$

Onde: Z' é a componente real da medida e Z'' a componente imaginaria

Admitância é o inverso da impedância:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z' + iZ''} = \frac{1}{Z' + iZ''} \times \frac{(Z' - iZ'')}{(Z' - iZ'')} = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} - \frac{iZ''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (II)$$

A condutividade elétrica (σ^*) é dada por:

$$\sigma^* = \frac{L}{A} Y \quad (III)$$

Substituindo II em III tem-se a condutividade real (σ') e imaginaria (σ'') [ref]:

$$\sigma' = \frac{L}{A} \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right) \quad (IV)$$

$$\sigma'' = \frac{L}{A} \left(\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \quad (V)$$

A **Figura 30** apresenta a condutividade elétrica real AC (σ') em função da frequência para as blendas preparadas em diferentes misturas de solventes. Analisando a **Figura 30** pode ser observado que a condutividade elétrica AC (σ') é dependente da frequência em todo intervalo estudado.

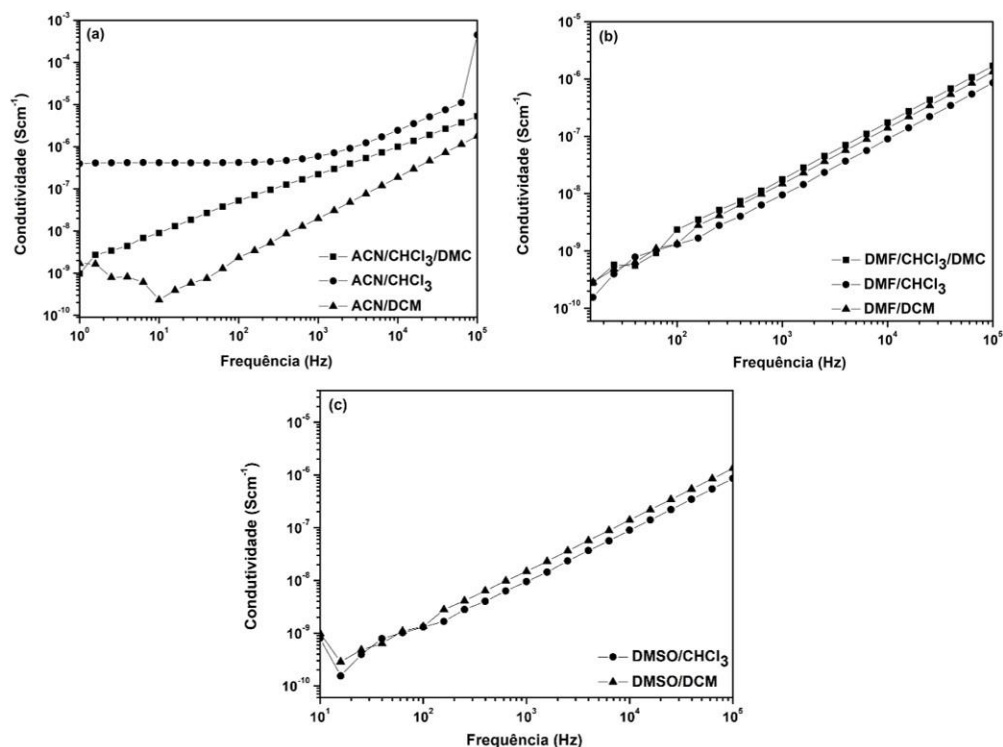


Figura 30. Condutividade elétrica em função da frequência para as diferentes blendas de P3MT/OS. a) Blendas preparadas em misturas de solventes contendo ACN; (b) Blendas preparadas em misturas de solventes contendo DMF; (c) Blendas preparadas em misturas de solventes contendo DMF.

Como pode ser observado para as blendas preparadas com DMF e DMSO (**Figura 30b** e **c**) ocorre o aumento da condutividade com a frequência, este é um comportamento clássico de materiais com baixo ordenamento estrutural, nesse tipo de material a condutividade elétrica esta é proveniente do movimento dos portadores de cargas nas regiões isolantes e condutores que acompanham a inversão do campo elétrico alternado aplicado [84]. Por outro lado, pode ser observado (**Figura 30a**) que para blenda preparada com a mistura de solventes ACN/CHCl₃/DCM a condutividade elétrica sofre pouca influência na região de baixas frequências. A condutividade elétrica nesta região pode ser aproximada a condutividade *DC*, que no caso desta blenda é da ordem de 10^{-6} Scm^{-1} . Nesta região a condutividade é dependente do tempo de espera dos portadores de carga presente na parte condutora da blenda com a

frequência do campo aplicado. Em baixas frequência o tempo que campo aplicado fica em uma determinada polarização é maior que o tempo que o portador de carga fica “estático”, desta forma pode-se considerar o valor da condutividade elétrica como condutividade *DC*. Em médias frequências o campo elétrico e o tempo de que os portadores de carga ficam na mesma ordem de grandeza e a condutividade elétrica passa a ser dependente da frequência. Nas altas frequências, relação se altera e a condutividade passa ser novamente independente da frequência [85]. A **Tabela 3** apresenta a condutividade elétrica para as blendas na frequência de 100 Hz. Pode ser observado que a condutividade é da ordem de 10^{-9} S.cm⁻¹, esta condutividade compatível com os valores obtidos para materiais isolantes [86]. Vale ressaltar que os P3MT não estão dopados, o que reflete nestes valores.

Tabela 3. Condutividade elétrica das blendas na frequência de 100 Hz.

Blenda	Condutividade (S.cm ⁻¹)	Espessura (μm)
ACN/CHCl ₃	2,3x10 ⁻⁹	443
ACN/DCM	4,2x10 ⁻⁷	340
ACN/ CHCl ₃ /DCM	5,3x10 ⁻⁸	215
DMF/CHCl ₃	1,4x10 ⁻⁹	325
DMF/DCM	1,3x10 ⁻⁹	451
DMF/ CHCl ₃ /DCM	2,4x10 ⁻⁹	294
DMSO/CHCl ₃	1,3x10 ⁻⁹	240
DMSO/DCM	1,3x10 ⁻⁹	180
DMSO/CHCl ₃ /DCM	1,3x10 ⁻⁹	357
PS	-	207

5.7. Caracterização morfológica das blendas eletrofiadas

Uma das possíveis aplicações deste tipo de material é na construção de embalagens para proteção antiestática e também na construção de *Scaffolds* para engenharia tecidual. A técnica de eletrofiação permite produzir matrizes de fibras nanométricas a partir de soluções poliméricas por meio de um potencial elétrico. Com isso, são obtidas estruturas de fibras com

uma elevada razão área/volume e grande porosidade, semelhantes à porosidade e geometria fibrosa da membrana basal dos tecidos [87,88].

Para isso, estudou-se as melhores condições de processamento do material pela técnica de eletrofiação. Foram realizados testes com diferentes solventes orgânicos puros e em mistura. O primeiro teste foi com o clorofórmio (CHCl_3), para este solvente não houve a formação de fibras, inviabilizando a sua utilização na eletrofiação. A segunda tentativa foi utilizando o diclorometano (DCM) puro, mas embora os resultados tenham sido melhores do que com o clorofórmio, a solução ainda não tinha a viscosidade necessária. Através de buscas na literatura, estudos revelavam que o *N,N*-Dimetilformamida (DMF), além de aumentar a condutividade da solução, possuía também uma constante dielétrica alta em comparação com outros solventes.

Assim foi utilizado como solvente uma mistura de DMF/DCM na proporção de 1:1. Foram preparadas soluções para eletrofiação com a massa de 12,5% da blenda m/m (seca). A distância entre a agulha e o anteparo foi de 8 cm e foi utilizado um potencial de 16 kV, não foi controlado a vazão da solução. As **Figura 31, 32, 33** apresentam os materiais processados pela técnica de eletrofiação, utilizando esses parâmetros.

A **Figura 31** apresenta as microscopias eletrônicas de varreduras (MEV) das mantas eletrofiadas de Poli (3-metiltiofeno)/PS que foram obtidas utilizando ACN com CHCl_3 e com DCM e do filme da blenda de ACN/DCM/ CHCl_3 .

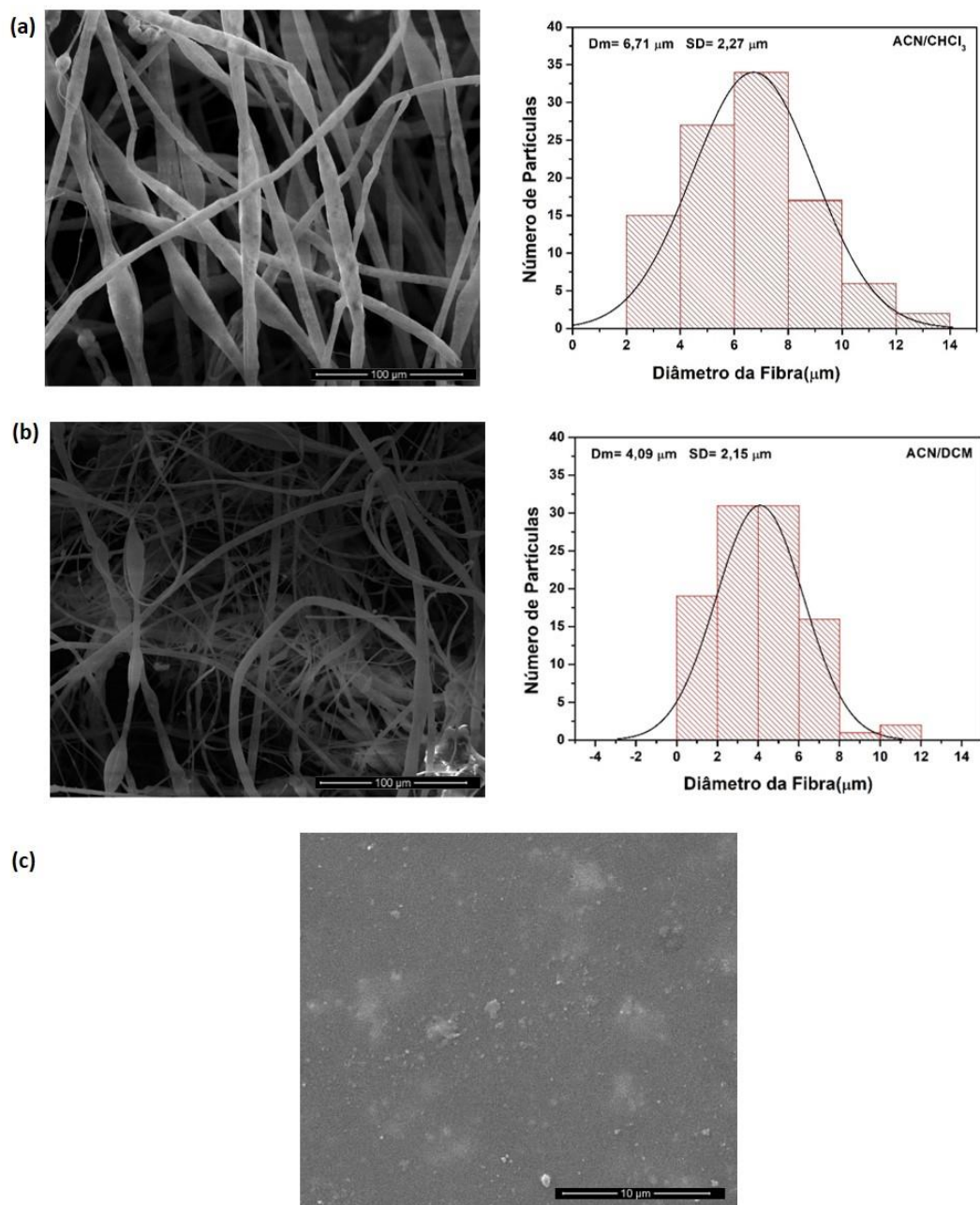


Figura 31. Microscopias de varredura das Blendas de P3MT/PS sintetizadas nas misturas de solventes contendo acetonitrila. (a) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda sintetizada em de ACN/CHCl₃ (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (b) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda

sintetizada em ACN/DCM (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (c) filme da blenda ACN/DCM/CHCl₃.

Na **Figura 31.(a)** é possível observar que a manta eletrofiada da blenda sintetizada utilizando as misturas de solventes ACN/CHCl₃ se mostraram mais ordenadas do que as mantas das blendas utilizando as misturas de solventes ACN/DCM. Indicando que a viscosidade da solução era próxima da ideal. No geral se uma solução possui uma viscosidade mais baixa, as fibras eletrofiadas formadas serão fibras mais finas e homogêneas, entretanto se essa concentração for muito baixa, e o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas for muito pequeno, haverá uma instabilidade do capilar no final do jato, formando nanofibras com contas (*beads*).

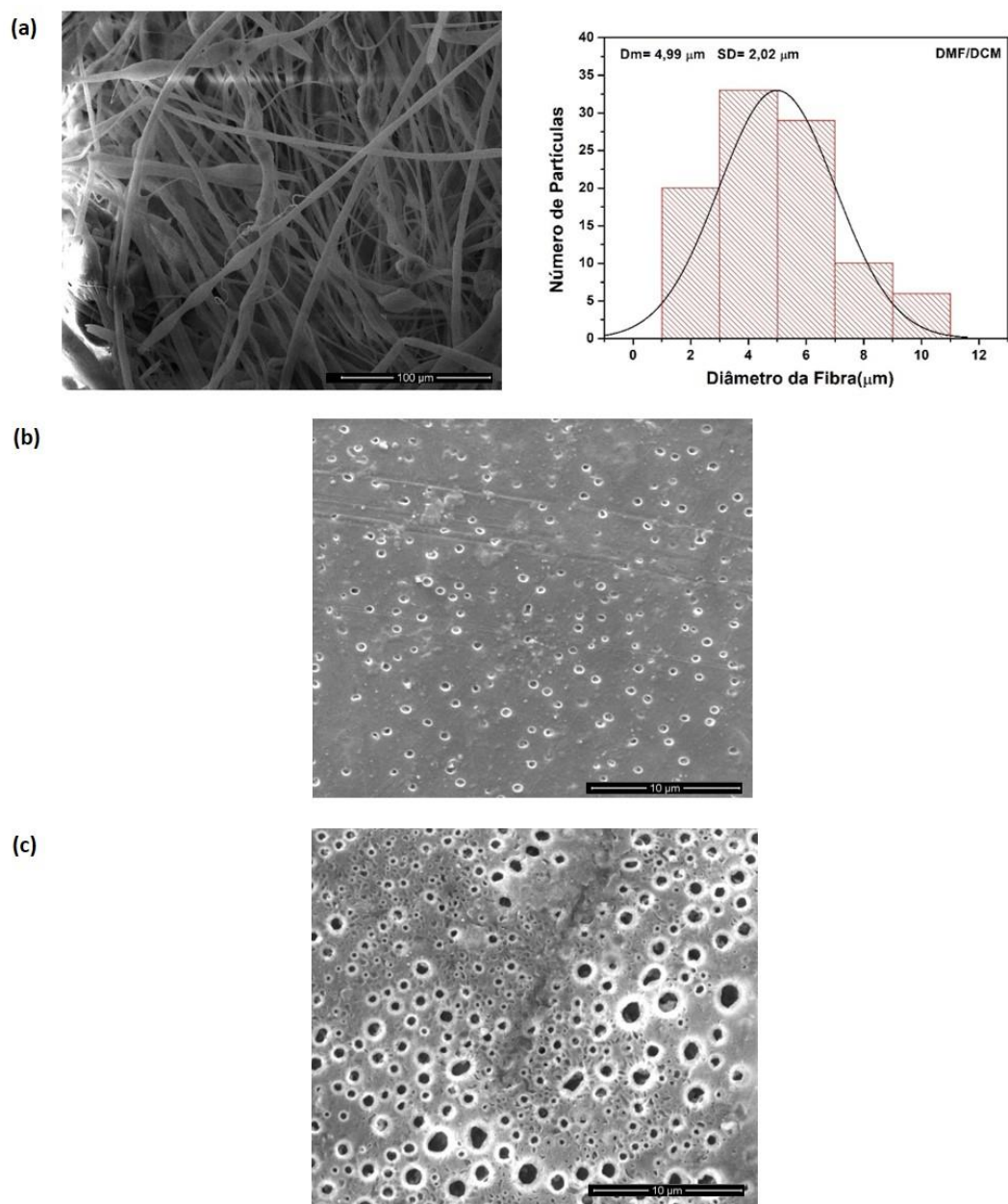


Figura 32. Microscopias de varredura das Blendas de P3MT/PS sintetizadas nas misturas de solventes contendo DMF. (a) manta eletrofiada em DMF/DMSO preparada a partir da blenda sintetizada em de DMF/ CHCl_3 (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (b) filme da blenda de DMF/DCM; (c) filme da blenda DMF/DMC/ CHCl_3 .

Como observado na **Figura 32**, a obtenção das mantas eletrofiadas dos filmes de P3MT/PS nas misturas de solventes contendo DMF não se mostrou eficiente, pois só houve formação de 1 fibra dos 3 filmes eletrofiados, no parâmetro utilizado. Os filmes obtidos utilizando as misturas dos solventes DMF/DCM e os filmes de DMF/DMC/CHCl₃ ao serem solubilizados em DCM/DMF, precipitaram com a diminuição da concentração e evaporação do diclorometano. E quando expostas ao potencial, sofreram a um espalhamento eletrostático em vez de eletrofiação.

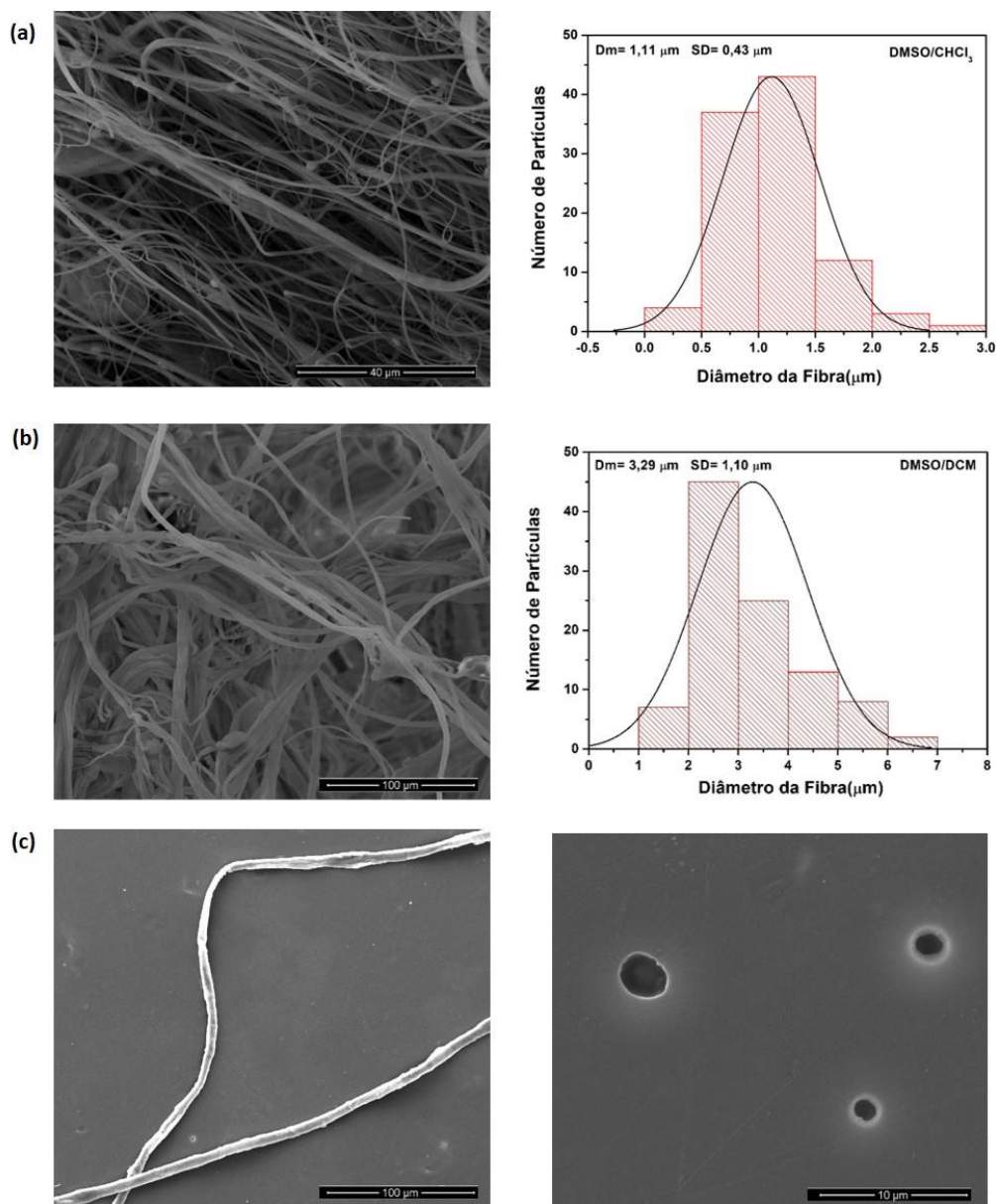


Figura 33. Microscopias de varredura das Blendas de P3MT/PS sintetizadas nas misturas de solventes contendo DMSO. (a) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda sintetizada em de DMSO/CHCl₃ (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras das fibras (direita); (b) manta eletrofiada em DMF/DCM preparada a partir da blenda sintetizada em DMSO/DCM (esquerda) e histograma mostrando a distribuição das espessuras

das fibras (direita); (c) filme da blenda preparada em DMSO/DMC/ CHCl_3 manta eletrofiada em DMF/DCM (esquerda) e filme da mesma blenda (direita).

Na **Figura 33 (a) e 33 (b)** é possível observar que as fibras apresentam defeitos do tipo perola. Esse tipo de defeito é comum em fibras eletrofiadas a partir de uma concentração baixa de polímero em solução, pois a baixa viscosidade faz com que o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas seja pequeno, causando instabilidade do capilar formado na extremidade do jato eletricamente carregado. Esta instabilidade pode ocasionar um espalhamento eletrostático ao invés de eletrofiação, neste caso fibras com contas (*beads*). Além do mais, é observado a formação de fibras mais finas e ruptura de algumas, o que também pode ser atribuído ao fato de que a solução polimérica não tivesse a viscosidade necessária para formação de um jato contínuo, evitando assim a sua ruptura durante o trajeto da ponta do capilar até o coletor.

Para as demais blendas a solução não foi capaz de produzir fibras, mas apenas grumos ou *beads*. Uma possível razão para isso seria a baixa viscosidade da solução. Devido a tais características da solução, ao invés de se obter um fluxo contínuo de material ejetado na seringa em direção ao alvo, o que se obteve foram espirros de solução, que por sua vez tiveram o solvente evaporado muito antes de alcançar o alvo (Coletor).

Para se verificar o tamanho e a morfologia do P3MT utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A **Figura 34** apresenta a microscopia do pó do P3MT. Este apresenta uma morfologia de floco granulares, com diferentes dimensões. Esta é uma estrutura típica do polímero condutores.

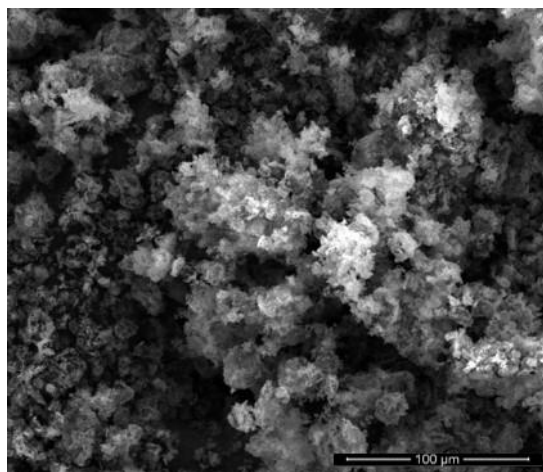


Figura 34. Microscopia de varredura do poli(3-metiltiofeno) (P3MT).

5.8. Ângulo de Contato

A medida do ângulo de contato (θ) é utilizado para se entender as propriedades termodinâmicas das superfícies dos materiais, caracterizar de forma quantitativa a molhabilidade e o grau da hidrofobia dos mesmos. O ângulo de contato pode assumir um comportamento dinâmico enquanto a gota se acomoda à superfície.

Uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida pode ter vários formatos e formar ângulos diferentes devido à interação do líquido com o sólido em questão. Durante o contato entre um sólido e um líquido, existem forças coesivas no líquido e forças adesivas entre o sólido e o líquido. As forças coesivas do líquido tendem a formar uma gota esférica, já as forças adesivas entre o sólido e o líquido tendem a espalhar o líquido sobre o sólido. O ângulo de contato é determinado pela competição entre estas duas forças.

A **Figura 35** apresenta a imagem ilustrativa de uma gota de água sobre o filme e uma manta eletrofiada da amostra de P3MT/PS sintetizada na mistura de DMF/DCM. As demais imagens estão no **Anexo I**. Já **Tabela 4** apresenta os resultados de ângulos de contatos medidos para as amostras processadas pelas técnicas de casting (filmes) e Eletrofiação (mantas).

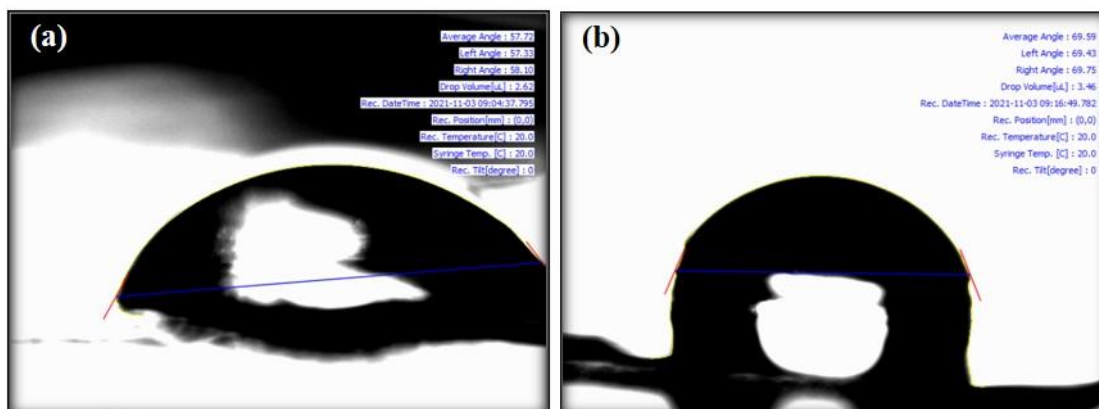


Figura 35. Imagem representativa de uma gota, dá qual foi mensurado o ângulo de contato, sobre uma manta eletrofiada e um filme da amostra sintetizada com a mistura DMF/DCM.

Quanto menor o ângulo de contato encontrado, maior a interação do material sólido com o líquido em questão. No caso dos filmes de P3MT/PS com oxido de grafeno, quanto maior a quantidade de politiofeno nas blendas formadas, mais elétrons livres derivados do enxofre estarão presentes, assim haverá uma maior interação do filme com a água e, conseqüentemente, a diminuição do ângulo de contato formado com a mesma. Além do mais o número de grupos oxigenados presentes derivados do oxido de grafeno também favorece para a diminuição do ângulo, pois a presença desses grupos aumenta a polaridade da superfície dos filmes bem como sua energia superficial. Na **Tabela 4** é possível observar os resultados de ângulos de contatos tanto das blendas quanto das mantas eletrofiadas:

Tabela 4. Ângulo de contato das amostras sintetizadas e processadas na forma de filme utilizando a técnica de casting e na forma de mantas preparadas pela técnica de eletrofiação.

Blenda	Ângulo de Contato (°)	
	Manta	Filme
ACN/ CHCl_3	53,4	78,6
ACN/DCM	50,6	64,1
ACN/ CHCl_3 /DCM	-	77,8
DMF/ CHCl_3	-	72,0
DMF/DCM	57,7	69,6
DMF/ CHCl_3 /DCM	-	86,7

DMSO/CHCl₃	39,2	64,6
DMSO/DCM	-	75,9
DMSO/CHCl₃/DCM	-	84,6

Como pode ser observado na tabela o ângulo de contato tanto para as mantas quanto para as blendas se apresentaram abaixo de 90°. Esse comportamento indica que as superfícies de ambos interagiram bem com a água, sendo, portanto, superfícies hidrofílicas.

É possível observar também uma variação dos ângulos de contato com água dependendo das estruturas de superfície geradas por diferentes condições de processamento. Os ângulos de contato para as mantas se apresentaram menores em relação aos filmes correspondentes. Isso se deve ao fato de as mantas apresentarem elevadas áreas superficiais e porosidades. À medida que a força de aderência aumenta em relação à força de coesão, a água aumenta a sua área de contato com o as mantas, reduzindo o seu ângulo de contato.

6 CONCLUSÕES

Como pode ser observado os materiais propostos de serem sintetizados neste trabalho foram preparados separadamente com sucesso. No entanto, os filmes das blendas não mostraram boa homogeneidade. Assim, foi feito o estudo da síntese *in situ* do P3MT na presença de PS e do dopante Gr-O em diferentes misturas de solventes, onde foram avaliadas as propriedades estruturais, eletrônicas, térmicas e elétricas destas blendas.

As análises da condutividade elétrica das blendas preparadas foram realizadas, através das medidas de impedância. Para as blendas preparadas com DMF e DMSO, ocorreu o aumento da condutividade com a frequência. Já para as para as blendas preparadas com a mistura de solventes ACN/CHCl₃/DCM a condutividade elétrica sofre pouca influência na região de baixas frequências. A condutividade elétrica nesta região pode ser aproximada a condutividade *DC*, que no caso desta blenda é da ordem de 10^{-6} Scm^{-1} . Mesmo o resultado da condutividade ser compatível com os valores obtidos para materiais isolantes, nos estudos as blendas que apresentaram uma maior condutividade foram as obtidas pela mistura do solvente contendo ACN, onde foram obtidos condutividade na ordem de 10^{-7} Scm^{-1} .

O estudo se deu também sobre o processamento das blendas, na forma de mantas pela técnica de Eletrofiação.

Para se verificar o tamanho e a morfologia das mantas de P3MT/PS utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através dos resultados de microscopias foram possíveis observar uma maior homogeneidade dos filmes preparados a partir das misturas de solventes contendo ACN. Já as fibras eletrofiadas, apesarem de apresentarem o maior diâmetro em comparação as demais, se mostraram mais ordenadas e com menos formação de *beads*, de acordo os parâmetros de eletrofiação utilizado.

Para determinar a molhabilidade e o grau da hidrofobia tanto dos filmes quanto das mantas, foram calculados o ângulo de contato para ambas. O ângulo de contato tanto para as mantas quanto para as blendas se apresentou abaixo de 90°, indicando que as superfícies de ambos interagiram bem com a água, sendo, portanto, superfícies hidrofílicas. E pelo fato de as

mantas apresentarem elevadas áreas superficiais e porosidades, os ângulos de contato para as mantas se apresentaram menores em relação aos filmes correspondentes.

Por fim, pode se concluir, de acordo com os resultados apresentados, que as blendas que se mostraram mais promissoras foram as preparadas em misturas de solventes contendo ACN.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Grova, I. R. Síntese e caracterização estrutural e eletro-óptica do poli (9,9'-n-di-hexil-2,7-fluoreno-diilvinileno-alt-2,5-tiofeno). 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Paraná. 2007.
- [2] De Paoli, M-A., Menescal, R.K. Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão. *Química Nova*, 1986, vol. 9, pp 133-140.
- [3] CHIEN, J. C.W.(1984). Polyacetylene: Chemistry, Physics, and Material science. Edição Digital: *Elsevier*. 648p.
- [4] GOMES, A. L., et al. (2011). Electronic properties of poly(thiophene-3-methyl acetate). *J Polym Res*. 18, 1509-1517.
- [5] SIVARAMAN, P; THAKURK, P; SHASHIDHARAS, K. (2020) Poly (3-methyl thiophene)-graphene nanocomposites for asymmetric supercapacitors. *Elsevier*, vol. 259.
- [6] HONG, Y. K.; KIM, S; KIM, H. T.; et al. (2016). Multifunctional π -conjugated poly (3-methylthiophene) nanotubes for optoelectronic and field emissive devices. *Elsevier*, vol.32.
- [7] LI, L., et al. Polyselenophenes with distinct crystallization properties. *Chem. Sci*. 2, 2011, Vol. 2306.
- [8] GORTZ, H. H. (2001). Polystyrene: Syndiotactic. *Elsevier*, pp. 7742-7744
- [9] SASTRI, V.R. (2014). Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene. *Plastics in Medical Devices (Second Edition). Properties, Requirements and Applications*, pp 73-120.
- [10] MCKEEN, L.W. (2014). Plastics Used in Medical Devices. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices Plastics Design Library*, pp. 21-53.
- [11] GAUSEPOHL, H.; NIEBNER, N. (2001). Polystyrene and Styrene Copolymers. *Elsevier*, pp.7735-7741.
- [12] DUBEY, N. BENTINI, R. et al. (2015). "Graphene: A Versatile Carbon-Based Material for Bone Tissue Engineering," *Stem Cells Int.*, vol. Article ID, p. in press.

- [13] J. CAMPOS-DELGADO, Y. et al. (2009). "Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 469, p. 177.
- [14] JANG, B. Z. and ZHAMBU, A. (2008). "Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: A review," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, p. 5092.
- [15] BECERRIL, H. et al. (2008). "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors," *ACS Nano*, vol. 2, p. 463.
- [16] D. B. D. E. LIMA. (2012). "Variações no grafeno: Uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais," Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [17] M. I. KATSNELSON. (2007). "Graphene: carbon in two dimensions," *Mater. Today*, vol. 10, p. 20.
- [18] DOMINGES, S.H. (2013). "Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno," Tese Doutorado, Univ. Fed. Do Paraná, Programa pós-graduação em Química.
- [19] LUNAI, C. B. B. et al. (2015). Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão
- [20] LIMA, P.H.C. FONSECA, D.F. BRAZ, C.J.F. CUNHA, C.T.C. (2018). Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromicas: Uma Revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 13, n.1. 1-17.
- [21] L. ZHAI, R. L. PILSTON, K. L. ZAIGER, K. K. STOKES, R. D. MCCULLOUGH. (2003). A Simple Method to Generate Side-Chain Derivatives of Regioregular Polythiophene via the GRIM Metathesis and Post-polymerization Functionalization. *Macromolecules*. 36, 2003, Vols. 61-64.
- [22] MCCULLOUGH, R. D. and WILLIAMS, S. P. Toward Tuning Electrical and Optical Properties in Conjugated Polymers Using Side Chains: Highly Conductive Head-to-Tail Heteroatom-Functionalid Polythiophenes. *J. Am. Chem. SOC.* 115, Vol. 115, 11608-11609 .
- [23] McCULLOUGH, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Advanced Materials*. 10, 1998, Vol. 2.

- [24] PÉREZ-MADRIGAL, M. M.; ARMELIN, E.; DEL VALLE, L.J.; ESTRANY, F.; ALÉMAN, C. (2012). Bioactive and electroactive response of flexible polythiophene: polyester nanomembranes for tissue engineering. *Polymer Chemistry*, vol. 3, pp 979-991
- [25] CHAYER, M., FAID, K., LECLERC, M.(1997). Highly conducting water-soluble polythiophene derivatives. *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp 2902-2905.
- [26] ARMELIN, E.; BERTRAN, O.; ESTRANY, F.; SALVATELLA, R.; ALEMÁN, C. (2009). Characterization and properties of polythiophene with malonic acid dimethyl ester side group. *European Polymer Journal*, vol. 45, pp 2211-2221.
- [27] KIM, BS., CHEN, L., GONG, J., OSADA, Y. (1999). Titration behavior and spectral transistions of water-soluble polythiophene carboxylic acids. *Macromolecules*, vol. 32, pp 3964-3969.
- [28] OSAKA, I., MCCULLOUGH, R.D. (2008). Advances in molecular design and synthesis of regiorregular polythiophene. *Accounts Chemical Research*, vol. 41, n° 9, pp 1202-1214.
- [29] GOMEZ, A.L.; CASANOVAS, J.; BERTAN, O. (2011). Eletronic properties of poly(thiophene-3-methyl acetate). *Journal of Polymer Research*, vol. 18, pp 1509-1517.
- [30] LINARDI, A. et al. Preparation and characterization of semiconducting polymeric blends.Photochemical synthesis of poly(3-alkylthiophenes) using host microporous. *Polym. Chem.* 3, 2012, Vol. 1334.
- [31] ZHANG, F., SRINIVASAN, M.P. (2005). Cross-linked polyimide-polythiophene composite films with reduced surface resistivities. *Thin solid films*, vol. 479, pp 95-102.
- [32] TAKEOKA, Y.; IGUCHIL, Y.; RIKUKAWA, M.; SANUI, K. (2005). Self-assembled multilayer based on functionalized poly(thiophene)s. *Synthetic Metals*, vol. 154, pp 109-112. 111
- [33] MCCULLOUGH, R.D. (1998). The chemistry of conductor polythiophenes. *Advanced Materials*, vol. 10, n°2, pp 93-116.
- [34] Polystyrene. Disponível em: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/polystyrene/>. Acessado em: 16 de novembro de 2021.
- [35] Polystyrene. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/polystyrene>. Acessado em: 16 de novembro de 2021.

- [36] CUNHA, R.S. (2018). Preparação e caracterização de nanopartículas obtidas a partir de resíduos de poliestireno expandido via nanoprecipitação. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.
- [37] SILVEIRA, K. P. (2018). Produção de nanofibras adsorventes de poliestireno através de fiação por jato de ar. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [38] Poliestireno de Alto Impacto (PSAI). Disponível em: <https://gedelplasticos.com.br/artigos/psai-poliestireno-de-alto-impacto/>. Acessado em: 16 de novembro de 2021.
- [39] Projeto de eliminação dos copos descartáveis de uso dos funcionários do CECOM. (2017).
- [40] WANG, B. X., et al. (2009). “Large-Scale Synthesis of Few- Layered Graphene using CVD,” pp. 53–56.
- [41] DERVISHI, Z. (2009). “Large-scale graphene production by RF-CVD method,” Chem. Comm., pp. 4061–4063.
- [42] MATTAUSCH, A. and PANKRATOV, O. (2008). “Density functional study of graphene overlayers on SiC,” Phys. stat. sol. B, vol. 245, pp. 1425–1435.
- [43] YANG, X. et al. (2008). “Two-Dimensional Graphene Nanoribbons,” vol. 5, pp. 4216–4217.
- [44] KIM, C.; MIN, B., and JUNG, W. (2009). “Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide,” Carbon N. Y., vol. 47, no. 6, pp. 1610–1612.
- [45] SINGH, V.; JOUNG, D.; et al. (2011). “Graphene based materials: Past, present and future,” Prog. Mater. Sci., vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271.
- [46] SILVA, D.F.; LUNA, C.B.B.; ARAUJO, E.M.; SILVA, A.L. Blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações. *Revista de Engenharia e Tecnologia*.
- [47] Blendas Poliméricas: O que são e como são classificadas?. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/blendas-o-que-sao-e-como-sao-classificadas/>. Acessado em: 18 de novembro de 2021.
- [48] MATYSIAK, W.; TAŃSKI, T.; SMOK, W.; GOŁOMBK, K. and SCHAB-BALCERZAK, E. (2020). Effect of conductive polymers on the optical properties of

electrospun polyacrylonitrile nanofibers filled by polypyrrole, polythiophene and polyaniline. *Elsevier*, vol. 509.

[49] BEDNARCZYK, K.; KUKULSKI, T.; FRYCZKOWSKI, R.; SCHAB-BALCERZAK, E. and LIBERA, M. (2021). Effect of Polythiophene Content on Thermomechanical Properties of Electroconductive Composites). *Molecules*, vol. 26.

[50] EMINOĞLU, E. M.; KAHRAMAN, M. V. (2013). Novel polythiophene based nanofibers obtained by simultaneous electrospinning and UV. *Elsevier*, vol. 183.

[51] MEDEIROS, G. B. (2018). Preparação e caracterização de nanofibras de zeína/poli (Óxido de etileno) por eletrofiação em solução.

[52] UYAR, T.; BESENBACHER, F. (2008). Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Elsevier*, vol. 49, pp. 5336-5343.

[53] Infra-red Spectroscopy. Site acessado dia 21/07/2021. Disponível em: <https://www.analyticaltoxicology.com/en/infra-red-spectroscopy/>.

[54] BOAVENTURA, S. M.; BOTAN, R.; and LONA, L.M. F. (2014). Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno/Hidroxissal Lamelar, *Quim. Nova*, 37, 18-21

[55] MARTINS, C. R.; RUGGERI, G; and PAOLI, Marco-A. (2003). Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 797-802.

[56] Poliestireno (PS). Site acessado 21/07/2021. Disponível em: [https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/176-Poliestireno-\(PS\).html](https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/176-Poliestireno-(PS).html).

[57] CHIU, Fang-Chyou.; LI, Ming-Te. (2003). Miscibility, thermal properties and polymorphism of syndiotactic polystyrene/poly(styrene-co-a-methyl styrene) blends. *Polymer*, 44, 8013–8023

[58] JESUS, L. C. C.; LUZ, S. M.; LEÃO, R. M.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. (2019). Thermal properties of recycled polystyrene composite reinforced with cellulose from sugarcane bagasse. *SciELO*. 24 (3).

[59] YOSHINO, K.; HAYASHI, S.; SUGIMOTO, R. (1984). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, L899.

[60] MÜLLEN, K.; REYNOLDS, J. R.; and MASUDA, T. (2014). *Conjugated Polymers: A Practical Guide to Synthesis*. RSC Publishing. Cambridge.

- [61] ANDERSSON, M. R.; et al., (1994). Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl) thiophene with FeCl_3 . *Macromolecules*, 27(22), 6503–6506.
- [62] McCullough, R. D., (1998). The chemistry of conducting polythiophenes. *Adv. Mater.*, 10(2), 93–116.
- [63] STEIN, P. C., et al., (1995). NMR study of the structural defects in poly(3-alkylthiophene)s: Influence of the polymerization method. *Synth. Met.*, 69, 305–306.
- [64] OHSHITA, J., et al., (2009). Hole-injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT-PSS in multilayered OLED systems. *Synth. Met.*, 159, 214–217.
- [65] MAIOR, R. M. S., et al., (1990). Synthesis and characterization of two regiochemically defined Poly(dialkylbithiophenes): A comparative study. *Macromolecules*, 23(5), 1268–1279.
- [66] TORRES, B. B. M., and BALOGH, D. T., (2012). Regioregular improvement on the oxidative polymerization of poly-3-octylthiophenes by slow addition of oxidant at low temperature. *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, 3222–3228.
- [67] SILVERTAIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KEMLE, D.J. (2007). Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos, LTC, 7 ed.
- [68] MARCANO, D. C.; KOSYKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANYL, B; LU, W.; and TOUR, J. M. (2010). *ACS Nano* 4, 4806.
- [69] CHOWDHURY, D. R; SINGH, C.; and PAUL, A. (2014). *RSC Adv.* 4, 15138.
- [70] GALPAYA, D.; WANG, M.; GEORGE, G.; MOTTA, N.; WACLAWIK, E and YAN, C. (2014). *J. Appl. Phys.* 116, 053518.
- [71] AVILA, E. S.; MELO, C. C. N.; SAMPAIO, T. P.; MACHADO, F. M. (2017). Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. *Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade*, v.3, n.1, p.19-24.
- [72] KUMAR, N. A.; CHOI, H. J; SHIN, Y. R.; CHANG, D.W.; DAI, L.; and BAEK, J.B. (2012). *ACS Nano* 6, 1715.
- [73] KUDIN, K. N.; OZBAS, B.; SCHNIEPP, H. C.; et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 36–41, 2008.
- [74] FU, C.; ZHAO, G.; ZHANG, H.; and LI, S. (2013) *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 6269.

- [75] STANKOVICH, S.; DIKIN, D.A.; PINER, R.D.; KOHLHAAS, K.A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S.T.; RUOFF, E.R.S. (2007). *Carbon* 45, 1558.
- [76] CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; and SHI, G. (2013). *Carbon* 64, 225.
- [77] OLIVEIRA, M.; POLETTO, M.; SEVERO, T. C. (2018). Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. *Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada*, 3.
- [78] FAEZ, R.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I. M. and PAOLI, M.A. (2000). Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *SciELO Brasil*.
- [79] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.S.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G. e PAOLI, M.A. (2000). Polímeros Condutores. *Química nova na escola*.
- [80] CRISTOVAN, F. H.; PAULA, F. R.; LEMOS, S. G.; OLIVEIRA, A. JÁ.; PEREIRA, E. C. DC conductivity study of polyaniline and poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) blends. *Synthetic metals*, 2009, 159, 2188-2190
- [81] CRISTOVAN, F. H.; LEMOS, S. G.; PEREIRA, E. C. Systematic evaluation of the preparation of conducting PANI/ABS blends, 2010, 116, 825-831.
- [82] CAMPOS, M.; MIZIARA, T. AS.; CRISTOVAN, F. H.; PEREIRA, E. C. Investigations of the electrical conduction mechanisms of polyaniline-DBSA/poly (acrylonitrile-butadiene styrene) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131.
- [83] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, Wiley-Interscience, 2005.
- [84] DYRE, J. C and SCHRØDER , T.B. Universality of ac conduction in disordered solids, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 72, No. 3, July 2000, 873.
- [85] SILVA, M.J. Preparação e Caracterização Elétrica do Composito de Poliuretano/Negro de Fumo, dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciencias dos Materiais da UNESP/Ilha Solteira.
- [86] MARIANO, L.C. Estudo das propriedades elétricas de novos nanomateriais com viabilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos. Tese apresentada ao Programa de Pós-

Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

[87] NAHRA, S. A. Desenvolvimento de blendas de polímeros estímulo-resposta baseadas em poli(N-vinilcaprolactama-co-acrilato de butila) e politiofenos, poli(3-hexiltiofeno), Dissertação apresentada ao Programa de Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Paulo, 2019.

[88] ALVES, A. I. F. Membranas de Polímeros Condutores para a Regeneração da Espinal Medula. Dissertação para obtenção do Grau em Mestre em Engenharia Biomédica. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. 2017.