

Obtenção de Nanocompósitos Condutores de Montmorilonita/polipirrol: Efeito da Incorporação do Surfactante na Estrutura e Propriedades

Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramôa, Claudia Merlini, Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Departamento de Engenharia Mecânica - EMC, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Bluma Guenther Soares
Instituto de Macromoléculas - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Resumo: Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol (MMT/PPy) foram preparados a partir da polimerização *in situ* do pirrol na presença de argila, bentonita sódica natural, (MMT-Na⁺) em solução aquosa com ou sem surfactante aniônico, dodecil sulfato de sódio (SDS), utilizando-se o cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl₃·6H₂O), como oxidante. A estrutura e propriedades dos nanocompósitos obtidos pela polimerização *in situ* do pirrol na presença de SDS (MMT/PPy.SDS) e sem surfactante (MMT/PPy) foram avaliadas e comparadas a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG) e método padrão quatro pontas. Os difratogramas dos nanocompósitos revelaram que o espaçamento basal d_{001} da MMT (1,42 nm) foi alterado para valores maiores, indicando a intercalação do PPy na MMT para ambos os nanocompósitos obtidos. Os difratogramas e as imagens de MET e MEV dos nanocompósitos de MMT/PPy.SDS confirmaram que a presença do SDS na reação promoveu, além da intercalação, esfoliação parcial da argila. Os nanocompósitos MMT/PPy.SDS apresentaram condutividade elétrica (9,50 S/cm) maior do que o nanocompósito de MMT/PPy (4,44 S/cm). A presença da argila melhorou de forma significativa a estabilidade térmica do PPy.

Palavras-chave: Polipirrol, montmorilonita, nanocompósitos, condutividade elétrica.

The Preparation of Montmorillonite/polypyrrole Nanocomposites: The Effect of Surfactant Incorporation on the Structure and Properties

Abstract: Montmorillonite/polypyrrole (MMT/PPy) nanocomposites were prepared by the *in situ* polymerization of pyrrole in the presence of clay, natural sodium bentonite, (MMT-Na⁺) in aqueous solutions with or without an anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS), using Iron (III) chloride hexahydrate (FeCl₃·6H₂O) as oxidant. The structure and properties of the nanocomposites obtained by the *in situ* polymerization of pyrrole in the presence of SDS (MMT/PPy.SDS) and without surfactant (MMT/PPy) were compared and evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis and the four-point probe method. The XRD patterns of the MMT/PPy composites shows that the d_{001} spacing in MMT (1.42 nm) was changed to higher values, indicating the intercalation of PPy on MMT for both nanocomposites. The XRD pattern, SEM and TEM images of the MMT/PPy.SDS nanocomposites confirmed that the presence of SDS in the reaction medium promoted, beyond intercalation, the partial exfoliation of the clay. The MMT/PPy.SDS nanocomposites showed electrical conductivity (9.50 S/cm) higher than the MMT/PPy nanocomposites (4.44 S/cm). The presence of the clay significantly improved the thermal stability of PPy.

Keywords: Polypyrrole, montmorillonite, nanocomposites, electrical conductivity.

Introdução

Nas últimas quatro décadas notou-se um aumento significativo no estudo de polímeros intrinsecamente condutores (PIC) para serem utilizados em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo: em baterias recarregáveis, super-capacitores, dispositivos eletrônicos e eletrocromáticos, sensores, revestimentos anticorrosivos, blindagem eletromagnética, entre outras^[1-8]. Dentre os vários polímeros condutores, o polipirrol (PPy) é um dos mais estudados e utilizados em aplicações comerciais, devido principalmente à sua elevada estabilidade

química e ambiental, elevada condutividade elétrica e facilidade de síntese^[9-12]. Porém, o PPy é um material frágil, apresentando baixa processabilidade (insolúvel e infusível) e estabilidade térmica^[11-13]. Desta forma, um grande esforço tem sido conduzido para tornar o PPy processável e mais estável termicamente, entre as técnicas utilizadas para atingir estes objetivos, destacam-se: a preparação de misturas físicas do PPy com polímeros isolantes e a intercalação em materiais inorgânicos^[10-11,13-15].

Autor para correspondência: Sílvia Daniela Araújo da Silva Ramôa, Departamento de Engenharia Mecânica – EMC, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima, s/n, Trindade, CP 476, CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil, e-mail: silviaramoa@gmail.com

A pesquisa de materiais compósitos, derivados de PPy e materiais inorgânicos em camadas, tais como: FeOCl, MoO₃, V₂O₅ e argila montmorilonita (MMT) tem crescido muito devido à possibilidade de melhorar estruturalmente estes polímeros e obter novos materiais funcionais^[11,16-19]. Dos vários materiais inorgânicos, a MMT é o que mais tem atraído atenção; por apresentar elevada resistência química e térmica, agregando o fato de ser um material abundante, barato e de origem natural^[20,21]. Além disso, na literatura existem vários estudos comprovando que a incorporação de MMT melhora as propriedades mecânicas e térmicas de vários polímeros, através da obtenção de nanocompósitos com MMT, quando comparados com o polímero puro^[22-24].

O interesse na obtenção de nanocompósitos de polímero condutor com MMT resulta do efeito sinérgico entre os componentes inorgânicos e orgânicos em nível molecular, permitindo alcançar propriedades que não poderiam ser atingidas a partir dos componentes individuais, tal como: o controle da condutividade elétrica e estabilidade térmica^[14,25-27]. Existe um grande número de trabalhos na literatura a respeito de nanocompósitos de MMT/PPy; alguns com resultados bastante promissores para aplicações em fluidos eletroreológicos, revestimento anticorrosivos e aditivos condutores, para serem incorporados em polímeros isolantes para aplicação em blindagem eletromagnética^[19,20,28,29]. Os valores de condutividade elétrica encontrados variam em uma ampla faixa (10⁻⁷ a 6 S/cm), dependendo do tipo e teor de argila, concentração de monômero, tipo de oxidante, surfactante usado na reação, método e condições de síntese^[30]. Os nanocompósitos de MMT/PPy são normalmente obtidos a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol na presença de surfactante aniônico, ácido dodecil benzeno sulfônico, (DBSA) ou sem qualquer tipo de surfactante^[9,11,13,19,21,26,27,31]. O maior valor de condutividade elétrica encontrado na literatura, para nanocompósitos de MMT/PPy com e sem DBSA foi de 6 S/cm^[27] e 4 S/cm^[11], respectivamente.

Embora existam vários trabalhos que reportam a preparação e caracterização de nanocompósitos condutores de MMT/PPy, ainda não foi encontrado na literatura um estudo a respeito da adição do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) na polimerização *in situ* do pirrol com MMT. Portanto, no presente trabalho um novo nanocompósito de montmorilonita/polipirrol dopado com SDS (MMT/PPy.SDS), com elevada condutividade elétrica, foi sintetizado através da polimerização *in situ* utilizando como oxidante, cloreto de ferro (III) hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) e como surfactante, o SDS. Com o objetivo de estudar o efeito da adição de SDS na obtenção de MMT/PPy.SDS, foi realizada a polimerização *in situ* do pirrol sem a presença de SDS. A estrutura e propriedades dos nanocompósitos foram caracterizadas e comparadas.

Experimental

Materiais

A argila, Bentonita Sódica Natural, (MMT-Na⁺) produzida por Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda

(VULGEL CN 45) foi gentilmente cedida pela IOTO INTERNACIONAL. O monômero Pirrol (Aldrich; 98%) foi destilado sob vácuo e armazenado na geladeira antes de ser utilizado. O cloreto de ferro (III) hexahidratado, FeCl₃.6H₂O, (Vetec, P.A) e o surfactante dodecil sulfato de sódio, SDS, (Vetec) foram utilizados sem purificação prévia.

Métodos

Preparação dos nanocompósitos

O procedimento utilizado para preparar os nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foi baseado no trabalho de Mravčáková et al.^[30]. Primeiramente, 1 g de argila foi misturado em 100 mL de água destilada contendo 0,0023 mol de SDS (razão molar SDS/Py = 1:5), durante 2 horas sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi dispersa em um processador de ultrassom Sonics modelo VCX 750, por 20 minutos, com potência de 35% (263 W). Após este procedimento, 50 mL de solução aquosa contendo FeCl₃.6H₂O (0,0264 mol) foram adicionados (razão molar oxidante/pirrol = 2,3:1) à dispersão de MMT, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Após 15 minutos, gotejou-se na dispersão, 20 mL de solução aquosa de monômero de pirrol (0,0115 mol). A reação decorreu por 1 hora sob agitação magnética constante, à temperatura ambiente. Depois de 24 horas em repouso, o nanocompósito de MMT/PPy foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada e seco em estufa a vácuo, a 60 °C, até peso constante. Os nanocompósitos (MMT/PPy) e os polipirróis (PPy e PPy.SDS) foram preparados seguindo o mesmo procedimento.

Caracterização

As análises de infravermelho das amostras de MMT; PPy; PPy.SDS; MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foram realizadas no modo refletância total atenuada (ATR) em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, Bruker, modelo TENSOR 27. Os espectros foram obtidos diretamente do pó, e a análise foi realizada com 32 varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 2000 a 600 cm⁻¹.

As medidas de difração de raios X (DRX) da argila (MMT) e nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento PHILIPS modelo X'PERT, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A argila e compósitos foram analisados no intervalo de 2 θ entre 2° e 10°, com passo de 0,05° e tempo de passo de 1 s. As amostras foram analisadas na forma de pó.

A morfologia das amostras de MMT; PPy; PPy.SDS; MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foram estudadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol modelo JSM – 6390LV operando a uma voltagem de 15 kV e 20 kV. As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro antes da análise.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para avaliar a intercalação e esfoliação da argila. As análises de MET foram realizadas em um

microscópio eletrônico de transmissão Jeol modelo JFM 1011 operando a uma voltagem de aceleração de 80 kV. As amostras foram preparadas através da evaporação de uma gota de solução dos compósitos diluída em água destilada (1 mg/100 mL) em uma grade de cobre com filme de carbono 200 mesh.

A composição dos nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS, e polipirróis, PPy e PPy.SDS, foi determinada através da análise elementar, em um equipamento Perkin-Elmer, modelo CHN 2400.

As medidas de condutividade elétrica dos polipirróis PPy e PPy.SDS, e nanocompósitos MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foram realizadas a temperatura ambiente, através do método padrão quatro pontas utilizando um eletrômetro Keithley Model 6517A e fonte de corrente Keithley 6220. As amostras em pó foram compactadas em uma prensa, obtendo-se pastilhas com espessura de aproximadamente 0,5 mm.

A estabilidade térmica do PPy, PPy.SDS, MMT e nanocompósitos MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foi avaliada através da análise termogravimétrica realizada em um STA 449 F1 Jupiter (Netzsch), em ar sintético, com vazão de 50 mL/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min na faixa de temperatura entre 35 °C e 900 °C. A quantidade de amostra analisada foi de aproximadamente 15 mg.

Resultados e Discussão

Os espectros de infravermelho do PPy, PPy.SDS, MMT e nanocompósitos (MMT/PPy; MMT/PPy.SDS) na região de 2000 a 600 cm^{-1} estão representados na Figura 1. No espectro de PPy observam-se bandas de absorção relacionadas à vibração do anel de pirrol em 1541 cm^{-1} (combinação do estiramento C=C e C-C); 1452 cm^{-1} (estiramento C-N); 1296 cm^{-1} (deformação no plano C-H ou C-N) e 1155 cm^{-1} (deformação no plano C-H). As bandas de absorção correspondentes à deformação no plano dos grupos N-H e C-H encontram-se situadas em 1086 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} , respectivamente. A banda de absorção em 960 cm^{-1} é atribuída à deformação do anel de pirrol fora do plano (C-C). Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura^[32-34] e revelam que o PPy se encontra no estado dopado, caracterizado pela banda de absorção em 1086^[35]. No espectro de PPy.SDS, observa-se um deslocamento das bandas de absorção para valores de número de onda menores quando comparado ao espectro do PPy, este resultado pode estar relacionado com o maior grau de dopagem do polipirrol com SDS (surfactante aniônico). Na literatura é citado que variações nos modos de vibração da cadeia do PPy associadas à deslocalização dos elétrons π (~1541 cm^{-1}), são afetados pela dopagem do polímero^[33,34]. Assim, os deslocamentos observados nesta banda podem estar relacionados ao maior grau de dopagem do PPy.SDS que conseqüentemente, resulta em maiores valores de condutividade elétrica. Omastová e colaboradores observaram que polipirróis com maiores valores de condutividade elétrica apresentavam a banda de absorção correspondente ao estiramento C-C deslocada para a região do vermelho (1540 cm^{-1}), e quando deslocada para a região do azul a condutividade

elétrica era menor (1552 cm^{-1})^[34]. As principais bandas de absorção do espectro de infravermelho da MMT em 1630 cm^{-1} e 995 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação dos grupos OH, relacionada à presença de água adsorvida, e ao estiramento dos grupos Si-O-Si, respectivamente^[36]. Os espectros dos nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS exibem as bandas de absorção associadas à MMT, PPy e PPy.SDS; porém, observa-se o desaparecimento da banda em 1630 cm^{-1} relacionada à presença de moléculas de água adsorvidas na argila^[37]. A banda de absorção atribuída à combinação do estiramento das ligações dos grupos C=C e C-C do anel de pirrol (1541 cm^{-1}) foi deslocada para números de onda menores para os nanocompósitos (MMT/PPy) em relação aos mesmos grupos associados ao PPy puro. Este resultado sugere, que ocorre a interação entre os grupos amina do PPy e Si-O-Si da MMT^[9], que pode induzir o aumento no grau de dopagem do PPy, e conseqüentemente, o aumento da condutividade elétrica do referido material. Além disso, o deslocamento da banda de absorção atribuída à vibração dos grupos N-H em 1086 cm^{-1} para números de onda menores (1068 cm^{-1}), confirmam a interação entre o PPy protonado (N^+) e os grupos negativos Si-O-Si^[35]. Este deslocamento é também observado para o nanocompósito MMT/PPy.SDS, indicando a existência de uma interação entre os grupos amina do PPy e Si-O-Si da MMT.

A intercalação do PPy no espaço interlamelar da MMT foi confirmado a partir da difração de raios X e micrografias de MET. Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas da MMT, e nanocompósitos (MMT/PPy e MMT/PPy.SDS). Observa-se que a presença de PPy e PPy.SDS na MMT desloca o pico de difração para ângulos 2θ menores, ou seja, ocorre um aumento na distância interlamelar basal (d_{001}), evidenciando a intercalação do PPy e PPy.SDS nas camadas da argila. O espaçamento interlamelar foi calculado de acordo com a Equação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$). Os valores encontrados para o espaçamento basal (d_{001}) da argila foi de 1,42 nm, confirmando que a argila possui água adsorvida. Os compósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS apresentaram valores de espaçamento basal de 1,85 nm

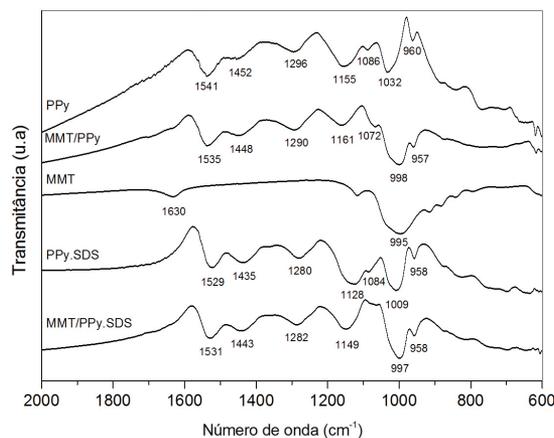


Figura 1. Espectros de FTIR-ATR da argila pura (MMT), do polipirrol puro (PPy), do polipirrol com SDS (PPy.SDS) e dos nanocompósitos: MMT/PPy e MMT/PPy.SDS.

e 1,93 nm, respectivamente. A diferença calculada entre o espaçamento interlamelar dos compósitos e da MMT foi de aproximadamente 0,5 nm, demonstrando que a camada condutora de PPy e PPy.SDS foi inserida na MMT na ordem dos nanômetros. Este resultado sugere que para ambos os nanocompósitos preparados com e sem surfactante, ocorreu a interação do PPy e PPy.SDS na MMT^[25,37]. Além disso, o difratograma do compósito MMT/PPy.SDS apresentou uma fraca intensidade no pico de difração (001), indicando que também ocorreu a esfoliação parcial do PPy.SDS na MMT^[14].

Na Figura 3 estão ilustradas as imagens de MEV da MMT e nanocompósito: MMT/PPy e MMT/PPy.SDS. A micrografia apresentada pela MMT consiste em partículas que se associam formando aglomerados de tamanho maior. As micrografias dos nanocompósitos apresentam mudanças significativas em relação às apresentadas pela MMT. É possível observar que a polimerização do PPy ocorre entre as camadas da MMT, pois verifica-se que o espaço entre as camadas de MMT é expandido, este tipo de morfologia é revelado em estruturas intercaladas^[10]. Para magnificações de 3000 X (imagem inserida) é possível observar a expansão das camadas da argila (lascas separadas), o que confirma a intercalação do PPy nas camadas da argila; morfologia semelhante foi encontrada por Karim e Yeum^[9]. Observa-se também, que a incorporação do SDS provocou uma expansão menor da MMT, (MMT/PPy.SDS) formando aglomerados de

tamanhos menores e mais compactos (densos), do que os apresentados pelo nanocompósito de MMT/PPy.

As imagens de MET para ambos os nanocompósitos (Figura 4) mostram a formação, em escala nano, de uma estrutura intercalada para os nanocompósitos de MMT/PPy e uma estrutura intercalada, parcialmente esfoliada para os nanocompósitos de MMT/PPy.SDS. Estas informações corroboram com os resultados observados na análise de difração de raios X.

A composição elementar da MMT, PPy, PPy.SDS e nanocompósitos (MMT/PPy; MMT/PPy.SDS), teor de PPy calculado nos nanocompósitos e valores de condutividade elétrica encontram-se registrados na Tabela 1. Os teores de PPy encontrados nos nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foram de 48,30% e 61,40%, respectivamente, indicando que a presença do SDS aumenta a incorporação de PPy nas camadas de MMT. A presença de PPy na MMT promove um aumento da condutividade elétrica de 6 ordens de grandeza em relação à MMT pura ($4,26 \times 10^{-6}$ S/cm). Observa-se que a condutividade elétrica do PPy sintetizado na presença de SDS (PPy.SDS) é duas ordens de grandeza maior do que o PPy obtido sem a presença deste surfactante, confirmando que o SDS atua como agente dopante^[13]. Nota-se também, que a presença de argila induz um aumento no valor da condutividade elétrica do nanocompósito de MMT/PPy em relação ao PPy puro; provavelmente devido à interação entre os grupos amina do PPy e Si-O-Si da MMT, conforme evidenciado no espectro de FT-IR, induzindo um aumento no grau de protonação do PPy^[9].

A Figura 5 apresenta as curvas de TG dos materiais puros e dos respectivos nanocompósitos, MMT/PPy e MMT/PPy.SDS. A MMT apresenta dois estágios de variação de massa: o primeiro inicia-se abaixo de 100 °C, sendo atribuído à eliminação de água (~15%); o segundo acima de 600 °C corresponde à desidroxilação do aluminossilicato (~5%)^[38], totalizando a perda de massa de 20%. O PPy apresenta duas etapas de variação de massa, sendo a primeira correspondente à perda de água absorvida (~10%) e a segunda atribuída à degradação da cadeia do PPy que inicia-se em 240 °C e apresenta uma perda de massa de 100%. A partir dos resíduos gerados pelos materiais puros e nanocompósitos foi possível estimar a concentração de PPy incorporado na MMT, conforme descrito por Merlini et al.^[11]. Os nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS apresentaram concentração de 48 e 59 % em massa de PPy, respectivamente, valores similares

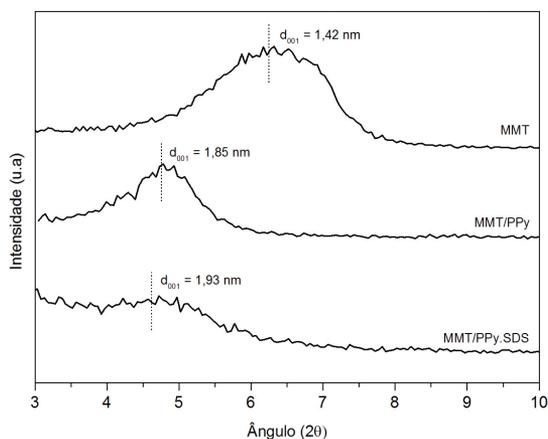


Figura 2. Difratogramas de raios X da argila pura (MMT) e nanocompósitos: MMT/PPy e MMT/PPy.SDS.

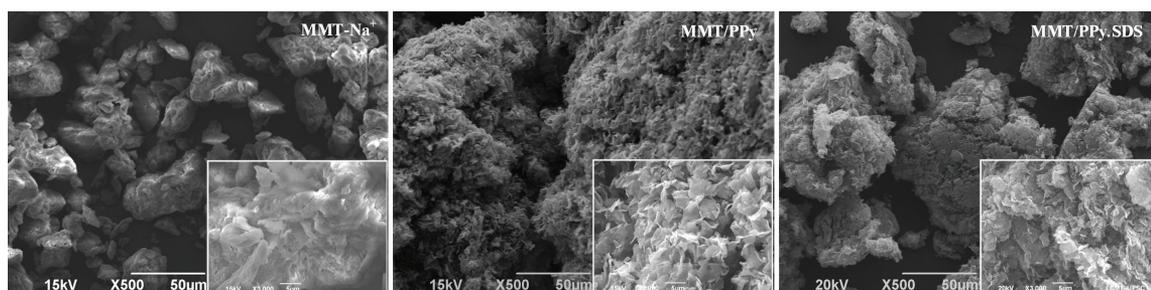


Figura 3. Imagens de MEV da argila pura (MMT) e nanocompósitos: MMT/PPy e MMT/PPy.SDS.

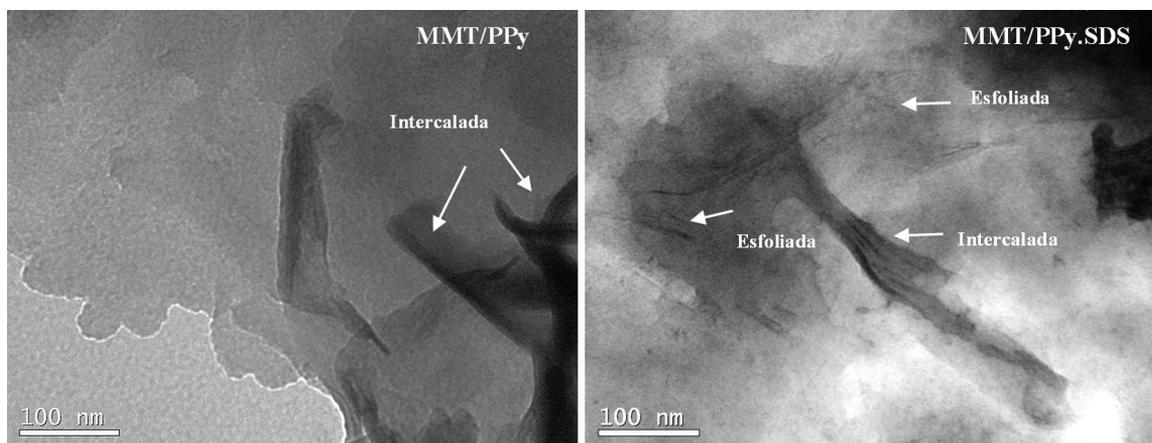


Figura 4. Imagens de MET dos nanocompósitos: MMT/PPy e MMT/PPy.SDS.

Tabela 1. Composição elementar (% massa), condutividade elétrica das amostras de MMT, PPy, PPy.SDS, MMT/PPy e MMT/PPy.SDS e teor de PPy.

Amostra	Composição			Condutividade elétrica (S/cm)	Teor de PPy calculado* (%)
	C	H	N		
MMT	0,08	1,93	0,00	$4,26 \times 10^{-6}$	----
PPy	55,18	3,74	16,15	$5,80 \times 10^{-1}$	----
PPy.SDS	59,93	6,35	10,96	$14,7 \times 10^0$	----
MMT_PPy	26,41	2,61	7,80	$4,44 \times 10^0$	48,30
MMT_PPy.SDS	36,42	4,39	6,73	$9,50 \times 10^0$	61,40

(*Calculado a partir do conteúdo de N).

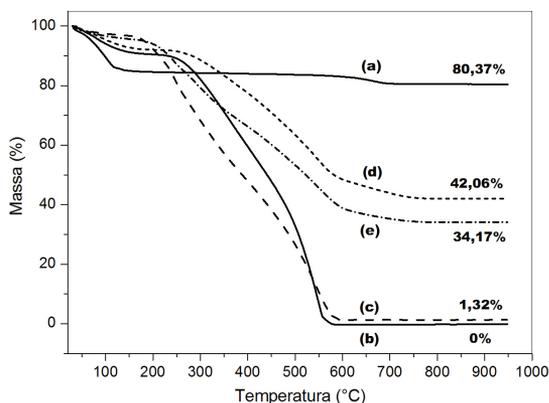


Figura 5. Curvas de TG da (a) MMT, (b) PPy, (c) PPy.SDS, (d) nanocompósito MMT/PPy e (e) nanocompósito MMT/PPy.SDS.

aos encontrados na análise elementar. Comparando as curvas de TG do PPy e PPy.SDS, observa-se que o SDS reduz a estabilidade térmica do PPy, uma vez que a temperatura de início da degradação do SDS é menor do que a da cadeia de PPy^[34]. As curvas de TG dos compósitos (d) MMT/PPy e (e) MMT/PPy.SDS apresentam o mesmo perfil dos polímeros puros (b e c), porém com temperaturas de início de degradação em aproximadamente 280 °C (d) e 212 °C (e); superiores às encontradas para os polímeros puros. Estes resultados sugerem que a presença da argila induz a uma aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos (MMT/PPy e

MMT/PPy.SDS) quando comparados com os respectivos polímeros puros (PPy e PPy.SDS). A explicação para o aumento da estabilidade térmica pode estar na formação de uma estrutura mais densa e ordenada na presença da MMT, interações interfaciais entre o PPy e PPy.SDS com a MMT, e à intercalação do PPy no espaço interlamelar da MMT, resultando em um efeito barreira das camadas da argila, e consequentemente, na diminuição da taxa de decomposição do PPy durante a análise térmica^[9,21,39,40].

Conclusões

Nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS foram obtidos com sucesso, a partir da polimerização do pirrol entre as camadas da MMT em solução aquosa com ou sem SDS, contendo como oxidante o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A intercalação do PPy nas camadas da argila foi evidenciada pela difração de raios X para os nanocompósitos de MMT/PPy e MMT/PPy.SDS. A incorporação do SDS além de promover a intercalação do polímero causou também, a esfoliação parcial da argila, estes resultados foram confirmados pela análise de MET. Os resultados de TGA mostraram um aumento da estabilidade térmica nos nanocompósitos em cerca de 40 °C quando comparados com os respectivos polipirróis puros, confirmado assim a formação de um nanocompósito. A adição de SDS na polimerização *in situ* do pirrol contendo MMT influenciou de forma significativa na estrutura (intercalação do PPy nas camadas de MMT), estabilidade térmica e condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior - CAPES e Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina - FAPESC pelo suporte financeiro e bolsas concedidas. Agradecem também ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - LCME da universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Transmissão (MET).

Referências Bibliográficas

- Merlini, C.; Rosa, B. S.; Müller, D.; Ecco, L. G.; Ramôa, S. D. A. S. & Barra, G. M. O. - *Polym. Test.*, **31**, p.971 (2012).
- Potember, R. S.; Hoffman, R. C.; Hu, H. S.; Cocchiaro, J. E.; Viands, C. A.; Murphy, R. A. & Poehler, T. O. - *Polymer*, **28**, p.574 (1987).
- Schultze, J. W. & Karabulut, H. - *Electrochim. Acta*, **50**, p.1739 (2005).
- Rohwerder, M.; Isik-Upperkamp, S. & Amarnath, C. A. - *Electrochim. Acta*, **56**, p.1889 (2011).
- Sultana, I.; Rahman, M. M.; Li, S.; Wang, J.; Wang, C.; Wallace, G. G. & Liu, H. K. - *Electrochim. Acta*, **60**, p.201 (2012).
- Asil, D.; Cihaner, A.; Algi, F. & Önal, A. M. - *J. Electroanal. Chem.*, **618**, p.87 (2008).
- Ingram, M. D.; Staesche, H. & Ryder, K. S. - *Solid State Ionics*, **169**, p.51 (2004).
- Yavuz, Ö.; Ram, M. K.; Aldissi, M.; Poddar, P. & Srikanth, H. - *Synth. Met.*, **151**, p.211 (2005).
- Karim, M. R. & Yeum, J. H. - *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, p.2279 (2008).
- Çelik, M. & Önal, M. - *J. Thermoplast. Comp. Mat.*, **25**, p.505 (2011).
- Han, Y. - *Polym. Compos.*, **30**, p.66 (2009).
- Boukerma, K.; Piquemal, J. Y.; Chehimi, M. M.; Mravčáková, M.; Omastová, M. & Beaunier, P. - *Polymer*, **47**, p.569 (2006).
- Mravčáková, M.; Omastová, M.; Olejníková, K.; Pukánszky, B. & Chehimi, M. M. - *Synth. Met.*, **157**, p.347 (2007).
- Soto-Oviedo, M. A.; Araújo, O. A.; Faez, R.; Rezende, M. C. & De Paoli, M. A. - *Synth. Me.*, **156**, p.1249 (2006).
- Xu, B. H.; Lin, B. Z.; Chen, Z. J.; Li, X. L. & Wang, Q. Q. - *J. Colloid Interface Sci.*, **330**, p.220 (2009).
- Wang, J.; Matsubara, I.; Murayama, N.; Woosuck, S. & Izu, N. - *Thin Solid Films*, **514**, p.329 (2006).
- Sakaebe, H.; Higuchi, S.; Kanamura, K.; Fujimoto, H. & Takehara, Z. I. - *J. Power Sourc.*, **56**, p.165 (1995).
- De, S.; Dey, A. & De, S. K. - *Solid State Commun.*, **137**, p.662 (2006).
- Hong, S. H.; Kim, B. H.; Joo, J.; Kim, J. W. & Choi, H. J. - *Curr. App. Phys.*, **1**, p.447 (2001).
- Kim, B. H.; Hong, S. H.; Joo, J.; Park, I. W.; Epstein, A. J.; Kim, J. W. & Choi, H. J. - *J. App. Phys.*, **95**, p.2697 (2004).
- Kassim, A.; Mahmud, H. N. M. E. & Adzmi, F. - *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **10**, p.246 (2007).
- Ray, S. S. & Okamoto, M. - *Prog. Polym. Sci.*, **28**, p.1539 (2003).
- Ferreira, J. A. M.; Reis, P. N. B.; Costa, J. D. M.; Richardson, B. C. H. & Richardson, M. O. W. - *Compos. Part B Eng.*, **42**, p.1366 (2011).
- Schlemmer, D.; Angélica, R. S. & Sales, M. J. A. - *Compos. Struct.*, **92**, p.2066 (2010).
- Rizvi, T. Z. & Shakoora, A. - *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, p.095415 (2009).
- Shakoora, A.; Rizvi, T. Z. & Hina, M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, p.3434 (2012).
- Kim, J. W.; Liu, F.; Choi, H. J.; Hong, S. H. & Joo, J. - *Polymer*, **44**, p.289 (2003).
- Hosseini, M. G.; Raghbi-Boroujeni, M.; Ahadzadeh, I.; Najjar, R. & Dorraji, M. S. S. - *Prog. Org. Coat.*, **66**, p.321 (2009).
- Moučka, R.; Mravčáková, M.; Vilčáková, J.; Omastová, M. & Sába, P. - *Mater. Design*, **32**, p.2006 (2011).
- Mravčáková, M.; Boukerma, K.; Omastová, M. & Chehimi, M. M. - *Mater. Sci. Eng. C*, **26**, p.306 (2006).
- Peighambaroust, S. J. & Pourabbas, B. - *Macromol. Symp.*, **247**, p.99 (2007).
- Håkansson, E.; Lin, T.; Wang, H. & Kaynak, A. - *Synth. Met.*, **156**, p.1194 (2006).
- Reung-U-Ray, A.; Prom-Jun, A.; Prissanoroon-Oujai, W. E. & Oujai, S. - *J. Met. Mater. Miner.*, **18**, p.27 (2008).
- Omastová, M.; Trchová, M.; Kovárová, J. & Stejskal, J. - *Synth. Met.*, **138**, p.455 (2003).
- Pojanavaraphan, T. & Magaraphan, R. - *Polymer*, **51**, p.1111 (2010).
- Calgar, B.; Afsin, B.; Tabak, A. & Eren, E. - *Chem. Eng. J.*, **149**, p.242 (2009).
- Kim, J.; Jung, J. H.; Hong, S. H.; Kim, J. W.; Choi, H. J. & Joo, J. - *Curr. Appl. Phys.*, **1**, p.112 (2001).
- Letaief, S.; Aranda, P. & Ruiz-Hitzky, E. - *Appl. Clay Sci.*, **28**, p.183 (2005).
- Liu, Y. C. & Ger, M. D. - *Chem. Phys. Lett.*, **362**, p.491 (2002).
- Lee, D. & Char, K. - *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, p.555 (2002).

Enviado: 01/30/13
Reenviado: 10/10/13
Aceito: 01/30/14