



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS DE CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS - PPGEM

SIRLÉIA CLEONICE BORGES RATES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO
COPOLÍMERO POLI(ANILINA-CO-MELAMINA)

CURITIBA
DEZEMBRO – 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Sirléia Cleonice Borges Rates

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO POLI(ANILINA-CO-MELAMINA)

Projeto de Dissertação apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Carlos M. G. S. Cruz, Dr.

Co-orientadores: Gabriel Pinto de Souza, Dr.

João Batista Floriano, Dr.

CURITIBA

DEZEMBRO – 2006

TERMO DE APROVAÇÃO

SIRLÉIA CLEONICE BORGES RATES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO
POLI(ANILINA-CO-MELAMINA)**

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Neri Volpato, Ph.D.
Coordenador de Curso

Banca Examinadora

Profa. Márcia Silva de Araújo, Ph.D.
UTFPR

Prof. João Batista Floriano, Dr.
UTFPR

Prof. Carlos M.G. da S. Cruz, Dr.
UTFPR

Prof.

Curitiba, 01 de Dezembro de 2006

Sirléia Cleonice Borges Rates, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO POLI(ANILINA-CO-MELAMINA), 2006, Dissertação de Mestrado em Engenharia - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 69p.

RESUMO

A síntese de novos materiais, especialmente os polímeros condutores intrínsecos, tem se mostrado como um dos ramos de pesquisa mais promissores, tanto pela importância científica em se entender o fenômeno da condução elétrica nesses materiais, como pelo potencial em aplicações tecnológicas. Dentre os polímeros condutores intrínsecos, a polianilina (PAni) que é o homopolímero de anilina, tem se destacado. Porém, os filmes de polianilina não possuem alta resistência mecânica, o que torna inviável muitas aplicações. Uma das alternativas para resolver este problema do ponto de vista sintético é a reação de copolimerização da anilina com outros monômeros, visto que, permite a síntese de novos materiais com propriedades especificamente desejadas. Portanto, este trabalho visou a síntese de um novo copolímero condutor obtido pela reação de anilina e melamina, com características morfológicas diferenciadas proporcionando melhores propriedades mecânicas e elétricas. A metodologia utilizada envolveu a síntese do copolímero com várias razões molares e sua caracterização através de análises de espectrometria no infravermelho (Ftir), espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV-Vis), espectroscopia Raman (ER), ressonância magnética nuclear de N^{15} (RMN N^{15}). Filmes do copolímero poli(anilina-co-melamina) foram preparados no solvente N-metil-2-pirrolidona, pelo método de filmes por solução, e, em seguida, foram realizadas medidas de condutividade elétrica dos filmes.

Palavras-chave: Polianilina, melamina, polímeros condutores.

SUMÁRIO

RESUMO.....	<i>i</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>iv</i>
LISTA DE TABELAS	<i>vii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	<i>viii</i>
LISTA DE SÍMBOLOS.....	<i>ix</i>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Polímeros condutores.....	4
2.2 Polianilina	6
2.3 Reações de polimerização da anilina.....	8
2.4 Mecanismo de polimerização da anilina.....	9
2.5 Efeito do eletrólito sobre a polimerização química da anilina.....	13
2.6 Estrutura e morfologia da polianilina.....	15
2.6.1 Estrutura da polianilina.....	15
2.6.2 Morfologia da polianilina.....	17
2.7 Dopagem.....	17
2.8 Blendas, compósitos e copolímeros de polianilina..	21
2.9 Métodos de preparação de copolímeros, blendas e compósitos de PAni.....	22
2.10 Métodos sintéticos.....	22
2.10.1 Métodos sintéticos químicos.....	23
2.10.2 Métodos sintéticos eletroquímicos.....	28
2.11 Métodos de mistura.....	30
2.11.1 Misturas (blendas) em solução.....	30
2.11.2 Misturas (blendas) secas.....	31
2.12 Processamento induzido por contra-íon.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Reagentes	34
3.2 Procedimentos experimentais	34
3.2.1 Síntese química do polímero de polianilina em meio aquoso e a frio.....	35

3.2.2 Síntese química do polímero de polianilina em meio aquoso e a quente.....	35
3.2.3 Síntese química do polímero de polianilina em meio alcoólico e a frio.....	36
3.2.4 Síntese química do polímero de polianilina em meio alcoólico e a quente.....	37
3.2.5 Síntese do copolímero PAni/MM (razão molar de 91/9).....	37
3.2.6 Síntese do copolímero PAni/MM (razão molar de 82/18).....	38
3.2.7 Síntese do copolímero PAni/MM (razão molar de 50/50).....	39
3.3 Análises.....	39
3.3.1 Espectrometria no infravermelho (Ftir).....	40
3.3.2 Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV-Vis).....	40
3.3.3 Espectroscopia Raman (ER).....	40
3.3.4 Ressonância magnética nuclear de N ¹⁵ (RMN N ¹⁵).....	40
3.3.5 Filmes poliméricos.....	41
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
3.3.7 Análise térmica.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Espectrometria no Infravermelho.....	42
4.2 Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível.....	50
4.3 Espectroscopia Raman (ER).....	56
4.4 Reação química.....	62
4.5 Filmes poliméricos.....	65
REFERÊNCIAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura dos principais PCIs	5
Figura 2.2 - Estrutura geral da polianilina.....	6
Figura 2.3 - Estruturas da polianilina em diversos estados de oxidação.....	7
Figura 2.4 - Reações de oxidação e redução da polianilina.....	7
Figura 2.5 - Estrutura da polianilina base esmeraldina.....	8
Figura 2.6 - Reação de oxidação de hidrocloreto de anilina com persulfato de amônio produzindo hidrocloreto de polianilina (esmeraldina).....	9
Figura 2.7 -Formação do cátion radical e suas estruturas ressonantes.....	10
Figura 2.8 - Tipos de acoplamento do dímero de polianilina.....	10
Figura 2.9 - Possíveis subprodutos na síntese da polianilina.....	11
Figura 2.10 - Mecanismo de polimerização oxidativa da anilina.....	12
Figura 2.11 - Efeito da concentração de ácido sobre a taxa de polimerização.....	13
Figura 2.12 - Dependência da concentração iônica sobre a taxa de polimerização .	14
Figura 2.13 - Condutividade elétrica do polímero PANi em função da concentração total de cloreto no meio reacional.....	15
Figura 2.14 - Relação da condutividade da polianilina com o pH de equilíbrio da solução de HCl.....	18
Figura 2.15 - Diagrama de modificação da banda proibida com a dopagem.....	20
Figura 2.16 - (a) Unidades oxidadas e reduzidas de cadeias de polianilina. Defeitos topológicos: estrutura de (b) um bipolaron; (c) dois polarons; e (d) de um polaron na unidade oxidada da polianilina.....	21
Figura 4.1 - Espectro de infravermelho da polianilina sintetizada em H ₂ O, a frio.....	42
Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da polianilina sintetizada em H ₂ O, a quente.	42
Figura 4.3 - Espectro de infravermelho de polianilina sintetizada em EtOH, a frio....	43

Figura 4.4 - Espectro de infravermelho de polianilina sintetizada em ETOH, a quente.....	43
Figura 4.5 - Espectros da PAni-BE sintetizadas em vários meios e temperaturas..	45
Figura 4.6 - Espectro de infravermelho do copolímero de PAni/MM (razão molar 91/9).....	45
Figura 4.7 - Espectro de infravermelho do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18).....	46
Figura 4.8 - Espectro de infravermelho do copolímero PAni/MM (razão molar 50/50).....	46
Figura 4.9 - Espectro de infravermelho da melamina.....	47
Figura 4.10 - Comparação entre os espectros de infravermelho do polímero PAni e do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9), faixa do espectro 500 a 4000 cm^{-1}	49
Figura 4.11 - Comparação entre os espectros de infravermelho do polímero PAni e do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9), faixa do espectro 500 a 1800 cm^{-1}	50
Figura 4.12 - Espectro de UV-Vis da PAni-BE sintetizada em H ₂ O, a frio.....	51
Figura 4.13 - Espectro de UV-Vis da PAni-BE sintetizada em H ₂ O, a quente.....	51
Figura 4.14 - Espectro de UV-Vis da PAni-BE sintetizada em ETOH, a frio.....	52
Figura 4.15 - Espectro de UV-Vis da PAni-BE sintetizada em ETOH, a quente.....	52
Figura 4.16 - Comparação entre os diversos espectros de UV-Vis da PAni-BE sintetizadas em vários meios e temperaturas.....	53
Figura 4.17 - Espectro de UV-Vis do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9).....	54
Figura 4.18 - Espectro de UV-Vis do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18).....	54
Figura 4.19 - Comparação entre os diversos espectros de UV-Vis da PAni-BE e copolímeros PAni/MM.....	55
Figura 4.20 - Espectro Raman do polímero PAni-BE - análise 1.....	56
Figura 4.21 - Espectro Raman do polímero PAni-BE - análise 2.....	56
Figura 4.22 - Espectro Raman do polímero PAni-BE - análise 3.....	57

Figura 4.23 - Espectro Raman do polímero PAni-BE - análise 4.....	57
Figura 4.24 - Espectro Raman do polímero PAni-BE - análise 5.....	58
Figura 4.25 - Espectro Raman do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9).....	58
Figura 4.26 - Espectro Raman do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18) análise 1	59
Figura 4.27 - Espectro Raman do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18) análise 2	59
Figura 4.28 - Espectro Raman do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18) análise 3	60
Figura 4.29 - Comparação entre os espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM (91/9) e PAni/MM (82/18).....	60
Figura 4.30 - Comparação entre os espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM (91/9) e PAni/MM (82/18) na faixa de 200 a 800 cm^{-1}	61
Figura 4.31 - Comparação entre os espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM (91/9) e PAni/MM (82/18) na faixa de 1000 a 1400 cm^{-1}	62
Figura 4.32 - Precipitado obtido da reação de copolimerização da anilina e melamina razão molar 91/9.....	63
Figura 4.33 - Mecanismo de polimerização proposto para a reação de copolimerização da anilina e melamina.....	64
Figura 4.34 - filme polimérico do copolímero PAni/MM razão molar 91/9.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Atribuições das principais absorções dos espectros de espectroscopia no infravermelho da PAni-BE, sintetizadas em diferentes meios e temperaturas.....	44.
Tabela 4.2 – Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho dos copolímeros PAni/MM, sintetizados em diferentes proporções de anilina e melamina e do monômero MM.....	48
Tabela 4.3 - Transições no UV-Vis dos polímeros polianilina base esmeraldina (PAni-BE), sintetizadas em diferentes meios e temperaturas.....	53
Tabela 4.4 – Transições no UV-Vis dos copolímeros de PAni/MM, sintetizados com diferentes proporções de polianilina e melamina.....	55
Tabela 4.5 – Atribuições das bandas dos espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM (razão molar 91/9) e PAni/MM (razão molar 82/18).....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ADPA	p-aminodifenilamina
APF	Ácidos protônicos funcionalizados
BC	Banda de valência
BV	Banda de condução
CSA	Ácido canforsulfônico
DMTA	Termo-dinâmico-mecânica
ER	Espectroscopia Raman
EtOH	Etanol
FTir	Espectrometria no Infravermelho
HIPS	Poliestireno de alto impacto
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	Melamina
NMP	N- metil-2-pirrolidona
PAni	Polianilina
PAni-BE	Polianilina base esmeraldina
PAni-SE	Polianilina sal de esmeraldina
PAni-PNB	Polianilina base pernigranilina
PC	Policarbonato
PCIs	Polímeros condutores intrínsecos
PE	Poliétileno
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PPDTA	Poli-p-fenileno-tereftalamida/difenileter
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVA	Polivinilalcool
PVac	Poli(acetato de vinila)
PVB	Poli(butirato de vinila)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RMN N ¹⁵	Ressonância magnética nuclear de N ¹⁵
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEBS	Estireno-etileno-butileno-estireno
TGA	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível
VBzCl	Cloreto de vinilbenzila

LISTA DE SÍMBOLOS

π	Pi
S	Siemens
cm	centímetro
L	Litro
mL	mililitro

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais tem caracterizado uma nova fronteira científica desde meados do século passado. Dentro deste contexto, os materiais poliméricos aparecem como alvo de grande número de estudos e pesquisas. Especialmente, os polímeros condutores intrínsecos têm sido extensivamente estudados e utilizados na blindagem de interferência eletromagnética, sensores, dissipação de carga estática, absorvedores de radiação eletromagnética, pastilhas antiestáticas, dispositivos electro-ópticos, entre outros (FAEZ *et al.*, 2001).

Dentre os polímeros condutores, o homopolímero de anilina, a polianilina (PAni) tem se mostrado um dos mais versáteis, devido a várias características, tais como: à facilidade de polimerização, à boa estabilidade térmica e à possibilidade de ser facilmente transformada na forma condutora (dopada) a partir da protonação com ácidos fortes (AMARAL *et al.*, 2001). No entanto, existem algumas dificuldades associadas ao processamento da polianilina, pois a forma mais condutora: o sal de esmeraldina, PAni dopada com ácidos minerais, é praticamente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, solubilizando apenas em ácido sulfúrico concentrado e ácido acético 80%. Uma das maneiras propostas para aumentar a solubilidade da PAni, seria a inserção de grupos laterais na cadeia principal, ligados ao nitrogênio ou ao anel aromático. Este método propicia a obtenção de polianilinas substituídas mais solúveis, porém causa uma torção na cadeia, diminuindo assim, a conjugação efetiva e conseqüentemente, a condutividade elétrica do material (RODRIGUES *et al.*, 2005).

MACDIARMID *et al.* (1988), demonstraram que a polianilina na forma base esmeraldina (estado não dopado), poderia ser processada por solução em N-metil 2-pirrolidona (NMP) na forma de filmes e fibras. A alta solubilidade em NMP da polianilina base esmeraldina, permite que este solvente possa ser utilizado para produzir filmes flexíveis, que podem ser dopados com HCl. Porém, estes filmes de polianilina não possuem alta resistência mecânica, o que torna inviável muitas aplicações.

O aumento da demanda de materiais condutores de eletricidade com boas propriedades mecânicas tem despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa para o desenvolvimento de sistemas constituídos por partículas de polímeros condutores dispersas em matrizes poliméricas. Esta estratégia é muito interessante do ponto de vista tecnológico porque o material final é capaz de combinar a condutividade elétrica dos polímeros condutores com as boas propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais (AMARAL *et al.*, 2001). Por isso, blendas, compósitos de polianilina têm sido sintetizados por diversos métodos para a obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas e alta condutividade.

Outra opção importante do ponto de vista sintético é a reação de copolimerização da anilina com outros monômeros, visto que, permite a síntese de novos materiais com propriedades especificamente desejadas. Com isso, poder-se-ia prever que a copolimerização da anilina com um monômero de uma triamina aromática, permitiria a formação de uma estrutura em rede tridimensional condutora, melhorando assim, as propriedades mecânicas. Uma opção de monômero triamino aromático é o triaminobenzeno. Porém, verificou-se na literatura, que o homopolímero deste possui sérias limitações devido ao alto preço do monômero, baixo rendimento da reação e completa insolubilidade em solventes comuns, inclusive ácido sulfúrico concentrado (Li *et al.*, 2005).

A melamina é um monômero triamino triazínico aromático interessante para a copolimerização com a anilina, visto que é de fácil obtenção e seu custo é barato. Além disso, não foi encontrado na literatura o copolímero de anilina e melamina, sendo, portanto, sua síntese inédita, o que nos motiva a desenvolver este projeto, para a obtenção de um copolímero condutor a partir de uma síntese fácil e economicamente viável.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é a síntese química de um novo copolímero condutor, constituído de anilina e melamina: poli(anilina-co-melamina), com características morfológicas diferenciadas proporcionando melhores propriedades mecânicas e elétricas.

1.1.2 Objetivos específicos

Em uma primeira etapa, este trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia de síntese para o copolímero de anilina e melamina, com várias razões molares e sua caracterização através de análises de espectrometria no infravermelho (Ftir), espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV-Vis), espectroscopia Raman (ER), ressonância magnética nuclear de N^{15} (RMN N^{15}).

Posteriormente, o preparo de filmes do copolímero poli(anilina-co-melamina) no solvente N-metil-2-pirrolidona, pelo método de filmes por solução: formação de filmes convencionais pela evaporação do solvente “casting”.

Pretende-se também, realizar o estudo morfológico, utilizando a técnica de microscopia de varredura (MEV), para observar a variação das características morfológicas dos filmes quando, se altera a quantidade de melamina no copolímero.

E, finalmente realizar a análise térmica dos filmes do copolímero poli(anilina-co-melamina), por termogravimetria (TGA) e termo-dinâmico-mecânica (DMTA), no intuito de verificar as propriedades mecânicas do copolímero obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros condutores

Inicialmente os polímeros orgânicos foram utilizados como isolantes elétricos, porém, por volta dos anos 50, surgiu a idéia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros pela incorporação de cargas condutoras a estes, produzindo os chamados polímeros condutores extrínsecos. Utilizava-se normalmente como carga condutora; o negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono (FAEZ *et al.*, 2000).

Recentemente, uma nova classe de materiais vem sendo desenvolvida e estudada, os polímeros condutores intrínsecos (PCIs), que conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras. Esses polímeros possuem uma seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução também chamado de “dopagem” ou “desdopagem”. Os processos de dopagem e desdopagem, os quais induzem a transição entre os estados isolante e condutor, são reações de oxidação envolvendo o transporte de íons para dentro e para fora da matriz polimérica (DE PAOLI e GIROTTO, 1999).

A descoberta dos polímeros condutores intrínsecos se deu acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno, um pó preto, um estudante de Shirakawa produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada. Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da Basf AG, em Ludwingshafen, na Alemanha, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno. Usando um novo catalisador e orientando o filme por

estiramento, conseguiram após dopagem, condutividade semelhante ao do cobre metálico à temperatura ambiente (10^6 S.cm^{-1}). Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa, fazendo surgir à área de pesquisa dos “polímeros condutores intrínsecos” (PCIs). A partir de então, muitos PCIs foram preparados. A figura 2.1 mostra a estrutura dos principais polímeros condutores intrínsecos sintetizados e suas respectivas condutividades elétricas.

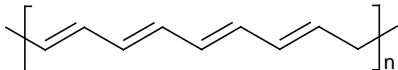
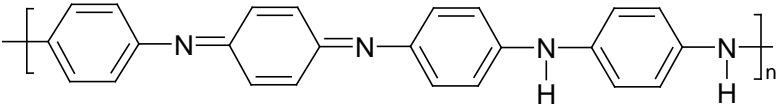
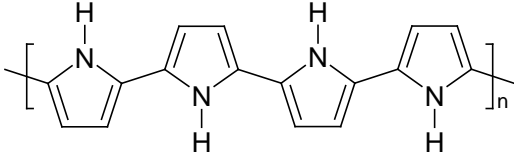
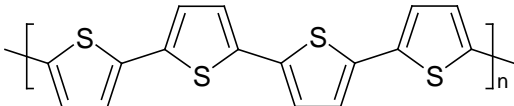
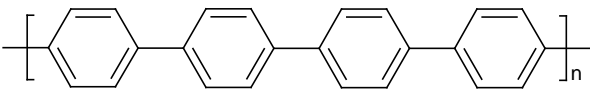
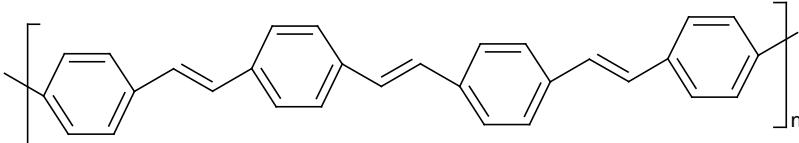
Polímeros Condutores Intrínsecos	Condutividade (S.cm^{-1})
 <p>Poliacetileno</p>	10^3 a 10^6
 <p>Polianilina</p>	10 a 10^3
 <p>Polipirrol</p>	600
 <p>Politiofeno</p>	200
 <p>Poli(p-fenileno)</p>	500
 <p>Poli(p-fenileno vinileno)</p>	1

Figura 2.1 – Estrutura dos principais PCIs (FAEZ *et al.*, 2000).

2.2 Polianilina

As polianilinas são uma classe muito importante de polímeros condutores/eletrônicos. A estrutura da polianilina na forma de base (não dopada) na qual sua composição geral, está representada na figura 2.2, consiste de unidades repetitivas, reduzidas (y) e oxidadas ($1-y$).

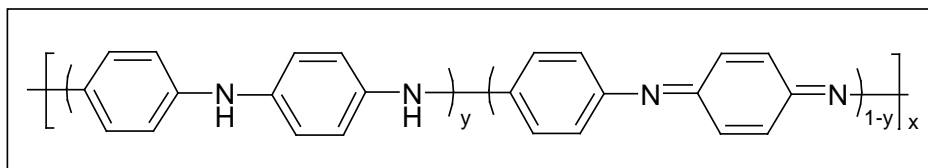


Figura 2.2 – Estrutura geral da polianilina (MACDIARMID, 2000)

Sendo assim, o valor de y define o grau de oxidação do polímero que pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e 0, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25; e 0 respectivamente (MATTOSO, 1996). No entanto, os três estados mais estudados são: a leucoesmeraldina, a esmeraldina e a pernigranilina; suas estruturas estão representadas na Figura 2.3.

A leucoesmeraldina é a forma totalmente reduzida, onde o polímero é isolante e apresenta-se incolor, sendo sua estrutura constituída basicamente de anéis benzenóides ligados ao grupo amina (N-H), formando uma poliamina secundária aromática. A esmeraldina é a forma parcialmente oxidada, na qual $\frac{1}{4}$ dos seus anéis encontra oxidado, ou seja, sua estrutura apresenta a proporção de 1:3 de anéis quinóides para anéis benzenóides. A esmeraldina quando tratada com soluções ácidas torna-se eletricamente condutora, apresentando estrutura química de poli (cátion radical). A pernigranilina, forma totalmente oxidada, onde o polímero é isolante e apresenta coloração violeta, apresenta estrutura constituída de quantidades iguais de anéis benzenóides e quinóides (GENIUS *et al*, 1990).

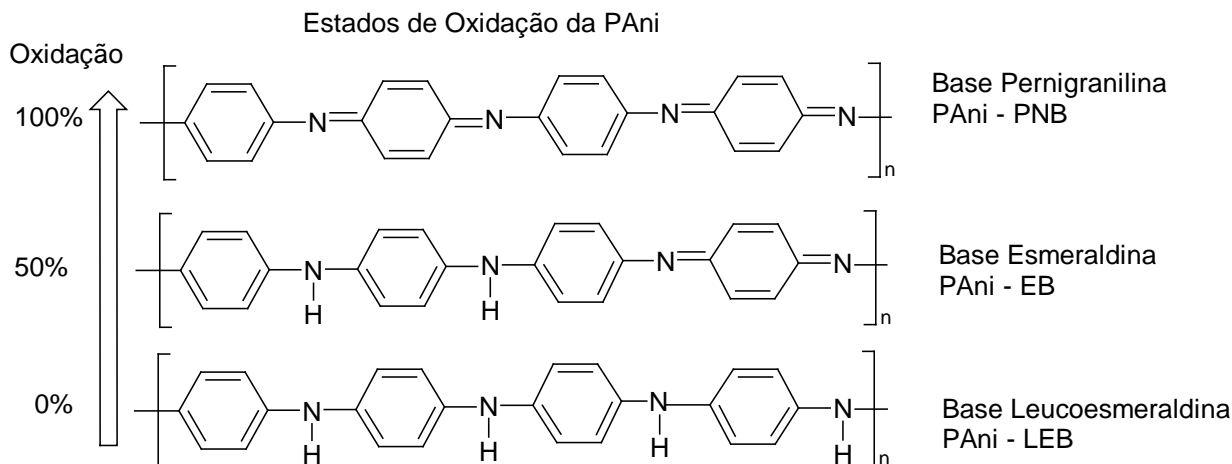


Figura 2.3 - Estruturas da polianilina em diversos estados de oxidação,

(MACDIARMID, 2001)

As reações de oxidação e redução, bem como o tratamento com ácidos e bases permitem converter reversivelmente a polianilina em suas diferentes formas, ou seja, os estados de oxidação da PANi envolvem equilíbrio redox e ácido base. A figura 2.4 mostra os três principais estados de oxidação da PANi: esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigranilina, que podem existir sob as formas básicas e de sal, mediante tratamentos com soluções alcalinas e ácidas respectivamente. Alguns autores relatam que a pernigranilina não sofre protonação quando em meio ácido.

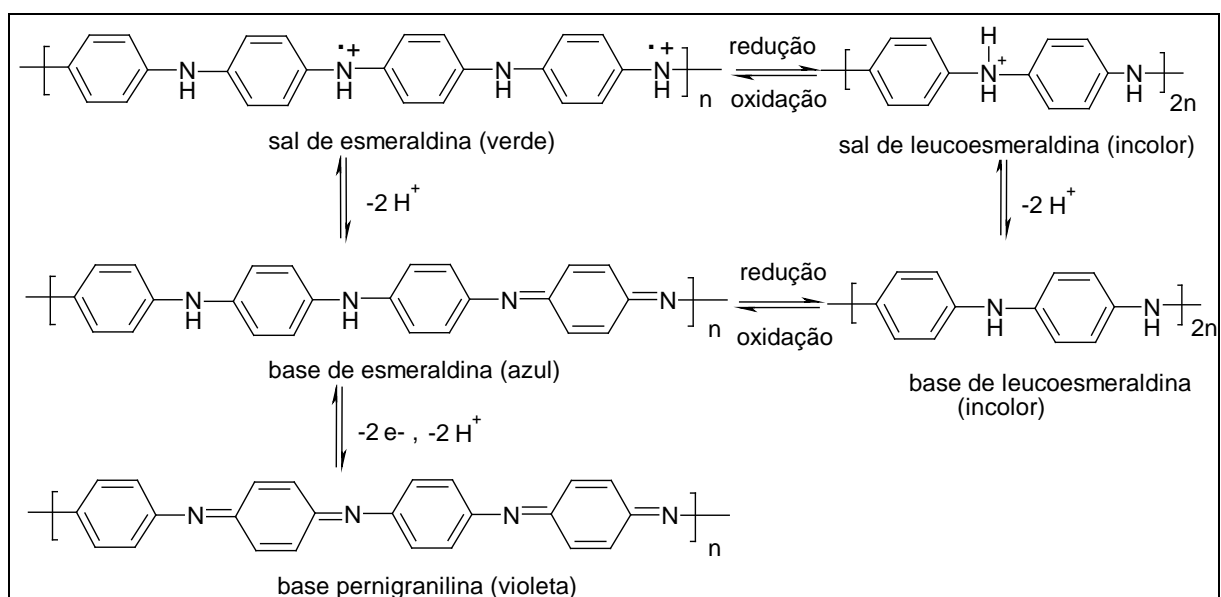


Figura 2.4 – Reações de oxidação e redução da polianilina (KINLEN *et al.*, 1999).

A forma base esmeraldina (isolante) do polímero reage com ácidos (HCl) resultando na forma sal esmeraldina (condutora). A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da polianilina (-N=). Este estado contém duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e a iminaquinona conforme mostra a figura 2.5. Dentre todas as formas da polianilina, apenas a esmeraldina na forma de sal é condutora.

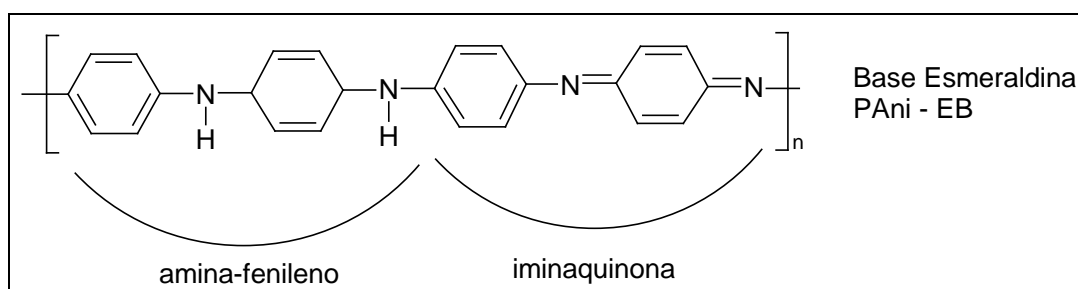


Figura 2.5 – Estrutura da polianilina base esmeraldina

2.3 Reação de polimerização da anilina

A polianilina pode ser obtida pela reação de polimerização oxidativa química ou eletroquímica, sendo o primeiro método mais viável para a sua obtenção em grande escala. Os agentes oxidantes mais utilizados na síntese química da polianilina são: persulfato de amônio, dicromato de potássio, iodato de potássio, sulfato cérico, vanadato de sódio, ferricianeto de potássio, peróxido de hidrogênio e peróxido de benzoíla em solvente apolar. O persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PAni, pois apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos da PAni e os produtos da sua redução são de baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais e ácidos inorgânicos (SOUSA *et al.*, 2003).

Os principais parâmetros que afetam a qualidade do produto obtido na reação são: o pH do meio, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura. A figura 2.6 esquematiza a reação de polimerização da anilina com persulfato de amônio, em solução de um ácido monoprótico, o ácido clorídrico; os produtos obtidos na reação são: a polianilina, ácido sulfúrico e sulfato de amônio.

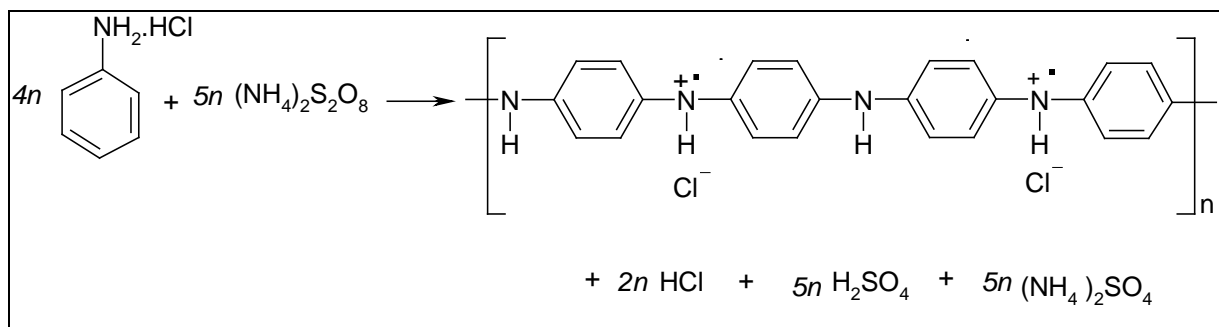


Figura 2.6 – Reação de oxidação de hidrocloreto de anilina com persulfato de amônio produzindo hidrocloreto de polianilina (esmeraldina) (STEJSKAL, 2002).

Utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar entre agente oxidante e monômero igual a 0,25, obtém-se uma polianilina analiticamente pura (> 99%). Esse método de polimerização oxidativa química produz um precipitado na forma de pó verde escuro, classificado como sal de esmeraldina, onde 42% de todos os átomos de nitrogênio da cadeia polimérica encontram-se protonados, independentemente de serem amina ou imina. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio NH_4OH ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) resultando na base esmeraldina, que se apresenta na forma de um pó com coloração azul escuro com brilho metálico (MALINAUKAS, 2001).

2.4 Mecanismo de polimerização da anilina

A primeira etapa de polimerização envolve a oxidação da anilina formando o cátion radical (cátion nitrenium) pela transferência de elétrons do nível de valência do átomo de nitrogênio da anilina, sendo independente do pH do meio. O cátion radical da anilina possui três formas de ressonância, porém a forma com o elétron na posição para é a mais reativa devido ao efeito indutivo no substituinte e à ausência de impedimento estérico. A figura 2.7 mostra a formação do cátion radical e suas estruturas ressonantes.

O cátion radical formado pode sofrer tanto a dimerização quanto a desprotonação. A dimerização, formação do dímero *p*-aminodifenilamina através da

reação entre o cátion radical e a estrutura ressonante com elétron na posição para, é favorecida pelo meio ácido.

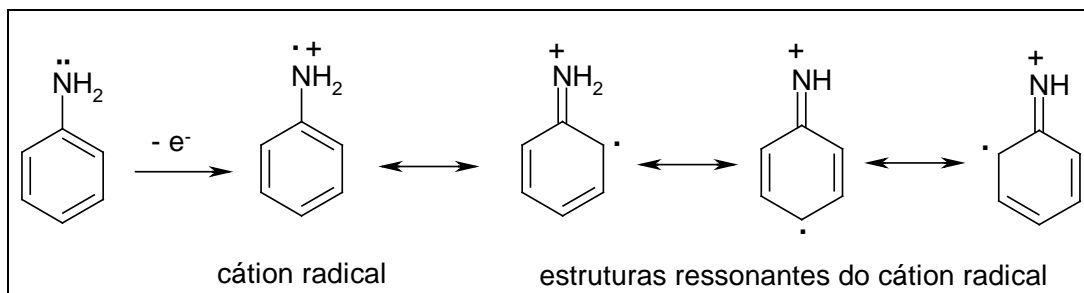


Figura 2.7 – Formação do cátion radical e suas estruturas ressonantes

Em condições ácidas prevalece o acoplamento cabeça-cauda, que favorece a formação do dímero predominante no processo de polimerização da PAni condutora, *p*-aminodifenilamina (ADPA). À medida que o pH do sistema aumenta, tornando-se neutro, observam-se evidências da formação de ligações N—N, sugerindo o acoplamento cabeça-cabeça como mostra a figura 2.8.

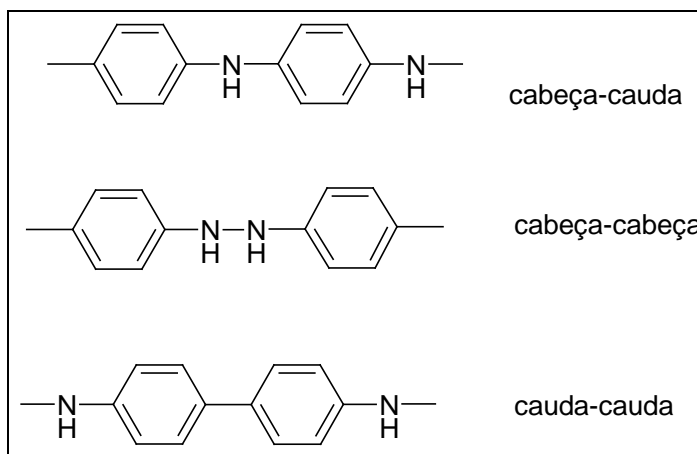


Figura 2.8 – Tipos de acoplamento do dímero de polianilina (SOUSA *et al.*, 2003).

De fato, compostos do tipo hidrazobenzeno e azobenzeno podem ser obtidos da oxidação da anilina em meio básico. Em pH fortemente ácido, produtos associados ao acoplamento cauda-cauda, como a benzidina, são observados e a sua proporção em relação ao ADPA tende a aumentar com a diminuição do pH. Assim, podem estar presentes como subprodutos da síntese da PANi espécies como benzidina, hidrazobenzeno, azobenzeno e outros produtos da hidrólise e degradação oxidativa da PANi como benzoquinona e hidroquinona. Além destes subprodutos, resíduos de anilina não polimerizada também estarão presentes. A figura 2.9 mostra os possíveis subprodutos da síntese da PANi (SOUSA *et al.*, 2003).

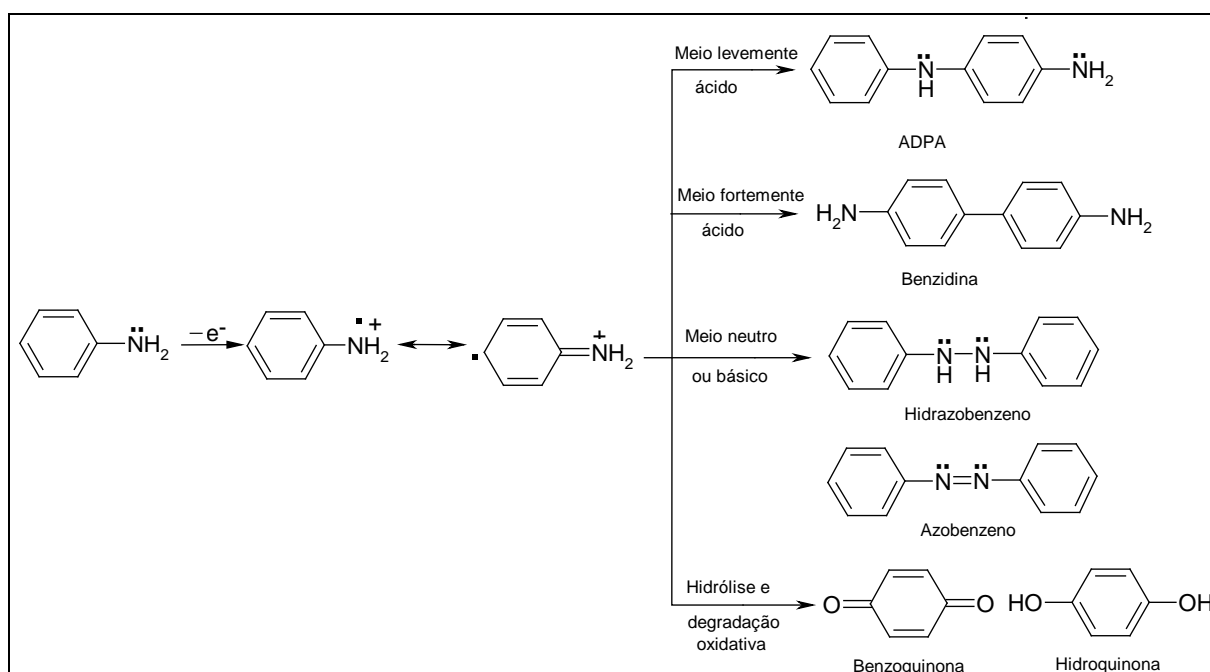


Figura 2.9 – Possíveis subprodutos na síntese da polianilina (SOUSA *et al.*, 2003)

Na seqüência do mecanismo de reação o dímero formado sofre oxidação e forma um novo cátion radical que pode reagir tanto com um monômero cátion radical ou com um dímero cátion radical para formar respectivamente um trímero ou um tetrâmero. O mecanismo geral de polimerização oxidativa da anilina está representado na figura 2.10.

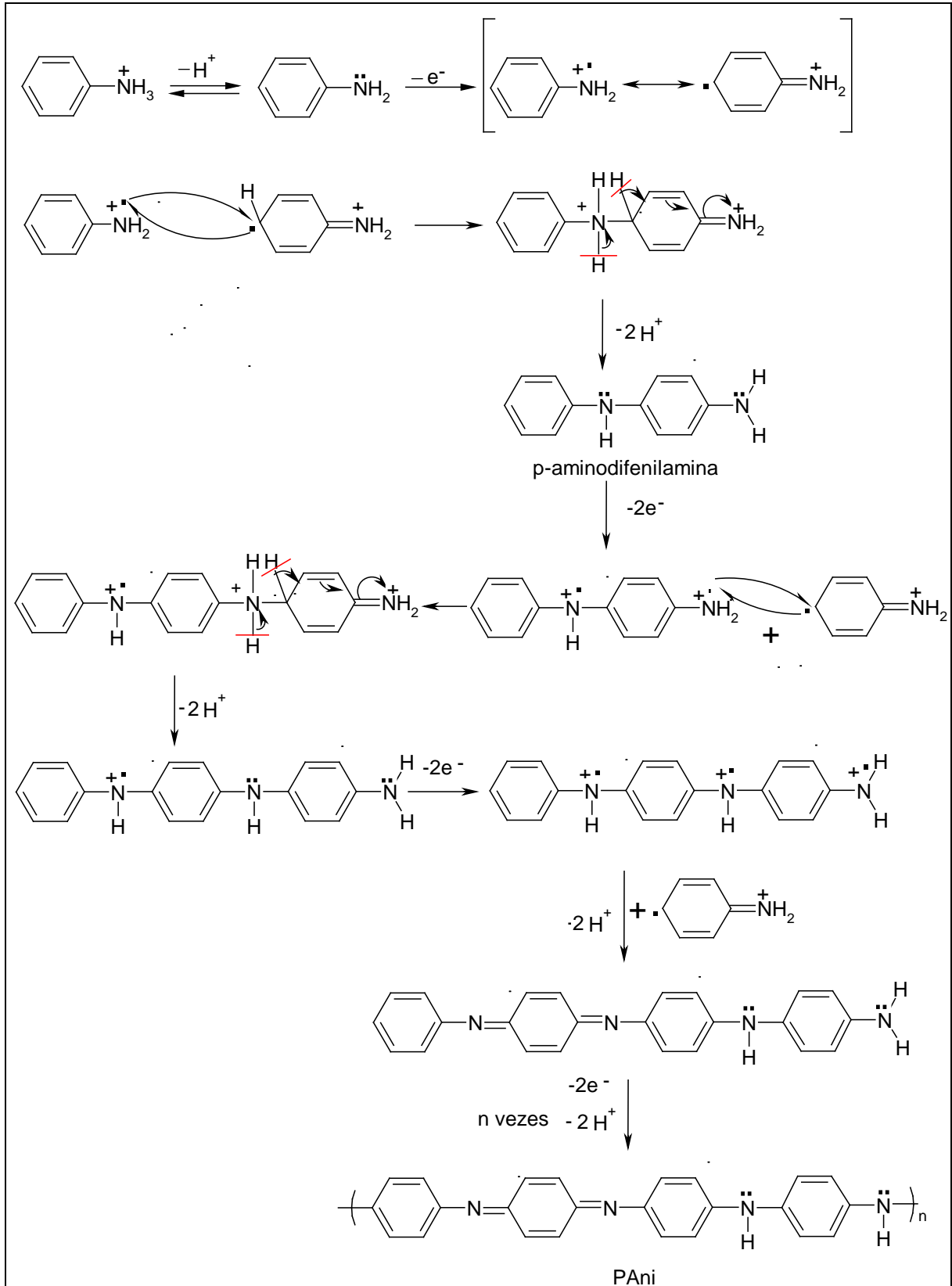


Figura 2.10 – Mecanismo de polimerização oxidativa da anilina

2.5 Efeito do eletrólito sobre a polimerização química da anilina

Tzou e Gregory estudaram a síntese química da polianilina com concentrações de ácido entre 0.1 e 1 M e observaram que a taxa de reação aumenta com o aumento da concentração de ácido.

MOTHEO *et. al.* (2004) também estudaram o efeito do eletrólito sobre a taxa de polimerização e observaram o mesmo fato, a taxa de polimerização aumenta com a concentração de ácido, como mostra a figura 2.11. Baseado neste estudo é possível sugerir que a reação de polimerização da anilina envolve a transferência de próton. Esses pesquisadores observaram em seus estudos que a concentração de ácido e de cloreto tem influência na taxa de polimerização, um aumento na taxa de reação também poderia ser obtido usando sais, aumentando assim o produto $[H^+] \cdot [Cl^-]$, porém a presença dos cátions Li^+ e Mg^{+2} não parecem ter efeito significativo. A figura 2.12 mostra a dependência da concentração iônica sobre a taxa de polimerização.

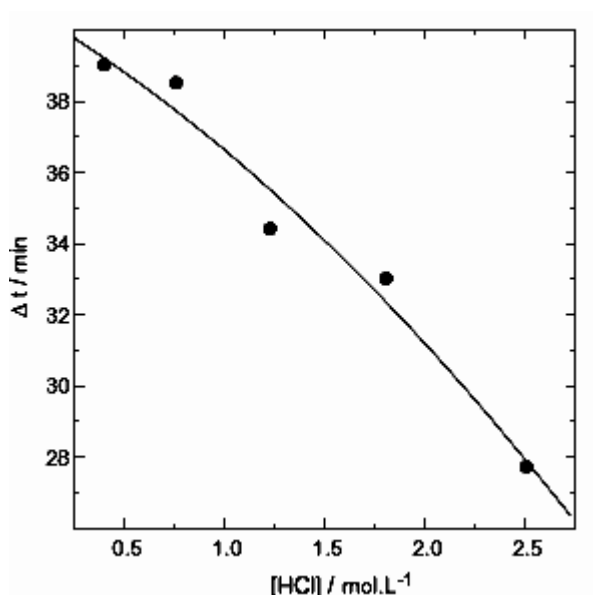


Figura 2.11 – Efeito da concentração de ácido sobre a taxa de polimerização (MOTHEO *et. al.*, 2004).

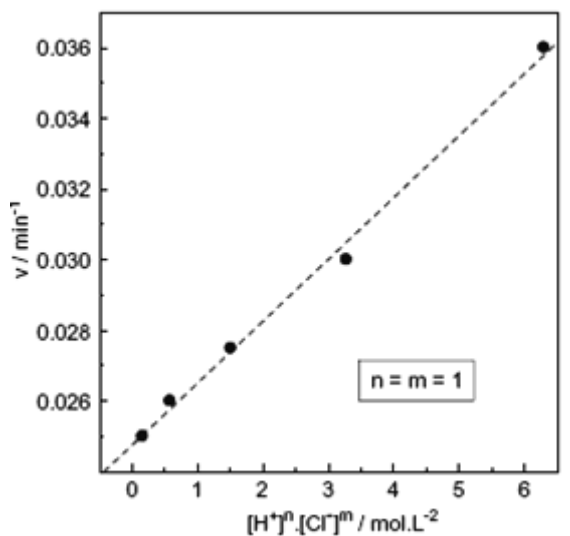
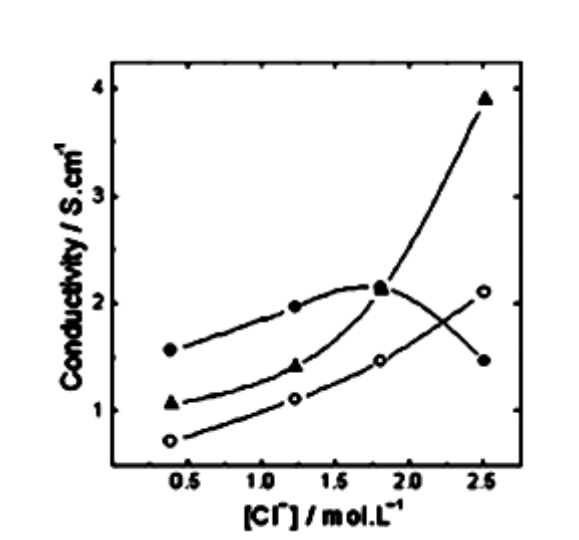


Figura 2.12 – Dependência da concentração iônica sobre a taxa de polimerização (MOTHEO *et. al.*, 2004).

Outro fato, é que a condutividade da polianilina é abaixada por concentrações ácidas altas, mas concentrações de cloreto altas parecem melhorar a condutividade. A figura 2.13. mostra a condutividade elétrica do polímero polianilina em função da concentração de cloreto total no meio reacional. A condutividade elétrica aumenta com o aumento da concentração de cloreto, ambos com e sem adição de sal. Para concentrações de Cl^- inferiores a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, os sais reduzem a condutividade do polímero, quando comparados com o meio reacional contendo apenas HCl. Decrescendo a condutividade do polímero na seguinte ordem de meio reacional $HCl > MgCl_2 > LiCl$. Porém, o efeito positivo dos sais na condutividade são manifestados a partir de concentrações de cloreto superiores a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, aumentando na seguinte ordem $HCl < LiCl < MgCl_2$. Em ambos os casos, o dopante primário é o próton do ácido, esses resultados demonstram que a concentração do contra-íon e a natureza do cátion, são importantes para determinar a condutividade do polímero (MOTHEO *et. al.*, 2004).



(●) HCl; (○) HCl + LiCl; (▲) HCl + MgCl₂

Figura 2.13 - Condutividade elétrica do polímero polianilina em função da concentração total de cloreto no meio reacional (MOTHEO *et. al.*, 2004).

2.6 Estrutura e morfologia da polianilina

A estrutura e a morfologia da polianilina dependem não só do método de síntese que determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, mas também da dopagem, natureza do dopante e nível de dopagem, e das condições de processamento do polímero. Desta forma, um número grande de estruturas amorfas e cristalinas e morfologias podem ser obtidas devido à variedade de métodos de síntese e dopantes existentes (MATTOSO, 1996).

2.6.1 Estrutura da polianilina

Os primeiros estudos da estrutura da polianilina foram realizados por WANG *et. al.* ANO que demonstraram que a polianilina não-dopada apresentava espectros de difração de raios-X característicos de uma estrutura amorfa. E, quando dopados em HCl a cristalinidade aumentava de 5% (pH = 6) e até 30% (pH = 0-1). Observaram

também, que a cristalinidade depende das condições de polimerização, sendo os maiores valores cristalinidade obtidos para a síntese com persulfato de amônio e HCl. Recentemente, detectou-se em medidas de difração de raios-X um grau de cristalinidade de até 50% (MATTOSO, 1996).

JOSEFOWICZ *et. al.* ANO realizaram um estudo detalhado da estrutura da polianilina, distinguindo fases cristalinas múltiplas deste polímero no estado esmeraldina, que se divide em duas classes. A classe I consiste de materiais sintetizados pelos métodos convencionais de síntese química, na forma de sal de esmeraldina (ES) protonado, formando polímeros insolúveis e semicristalinos (ES-I) com estrutura monoclinica. A desprotonação do ES-I produz a base esmeraldina (EB-I) solúvel, amorfa e isolante. A classe II consiste na preparação da polianilina pela dissolução da base esmeraldina EB-I em N-metil-pirrolidona (NMP), a subsequente evaporação deste solvente, produz filmes de base esmeraldina EB-II, com até 50% de cristalinidade. O sal hidrocloreto de esmeraldina ES-II é obtido pela dopagem da EB-II com HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, é parcialmente cristalino e possui estrutura cristalina ortorrômbica. A solubilidade destes polímeros diminui com o aumento do grau de cristalinidade e de dopagem (MATTOSO, 1996).

A dopagem destes materiais ocorre inicialmente na fase amorfa, até atingir um máximo de protonação, e então prossegue nas regiões cristalinas. A protonação da base esmeraldina na forma EB-I produz novamente o sal de esmeraldina ES-I, enquanto que a desprotonação do sal de esmeraldina ES-II resulta em base esmeraldina EB-II' amorfa. A forma EB-II' pode ser convertida na forma EB-II cristalina pelo tratamento com tetra-hidrofurano, onde está base é praticamente insolúvel, resultando na solvatação do polímero, o que lhe proporciona mobilidade suficiente para se rearranjar para a forma mais estável EB-II parcialmente cristalina. A protonação da base esmeraldina EB-II com HCl, seguida de desprotonação com hidróxido de amônio (NH_4OH), resulta novamente na base esmeraldina EB-II' amorfa (MATTOSO, 1996).

Sabe-se que nos polímeros condutores intrínsecos, em geral, a condutividade elétrica aumenta com o grau de orientação e cristalinidade do polímero. Porém, altíssimos valores de condutividade ($\approx 7.000 \text{ S.cm}^{-1}$) foram observados recentemente para a polianilina orientada, de alto peso molecular e basicamente amorfa.

Demonstrando assim, a controvérsia deste assunto e confirmando a grande influência das condições de síntese, dopagem e processamento na estrutura da polianilina (MATTOSO, 1996).

2.6.2 Morfologia da polianilina

A investigação da morfologia superficial da polianilina tem sido realizada predominantemente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando ser dependente das condições de síntese, dopagem e processamento. Estudos em polianilina sintetizada por via química (em pó) identificaram uma morfologia granular, para amostras dopadas e não-dopadas. Sendo o tamanho de grão maior para o polímero dopado. Morfologia fibrilar foi identificada para filmes de polianilina (MATTOSO, 1996).

A morfologia da polianilina também é influenciada pelas condições da síntese eletroquímica. KITANI *et al.* (1988), observaram uma morfologia fibrilar quando a eletro-síntese foi realizada a potencial constante (0,65 versus ECS) nos ácidos perclórico ou tetrafluorobórico, e granular nos ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico. As polianilinas com morfologia fibrilares apresentaram maior resistência mecânica que as granulares. Wan obteve as duas morfologias fibrilar e granular no mesmo eletrólito HCl 1,0 mol.L⁻¹. A eletropolimerização à corrente constante (6,7μA.cm⁻²) produziu um filme com morfologia granular, enquanto que para potencial constante (0,87 versus ECS) a morfologia foi fibrilar (MATTOSO, 1996).

2.7 Dopagem

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito em polímeros condutores. A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores por poder ser facilmente dopada por protonação, ao invés da oxidação parcial do sistema π polimérico, como é o caso da dopagem “p” que ocorre em outros polímeros condutores. A protonação da base esmeraldina em solução aquosa 1,0 mol.L⁻¹ de

HCl (pH = 0) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando a formação do sal hidroclorato de esmeraldina. A figura 2.14 mostra a relação da condutividade da polianilina com o pH de equilíbrio da solução de HCl.

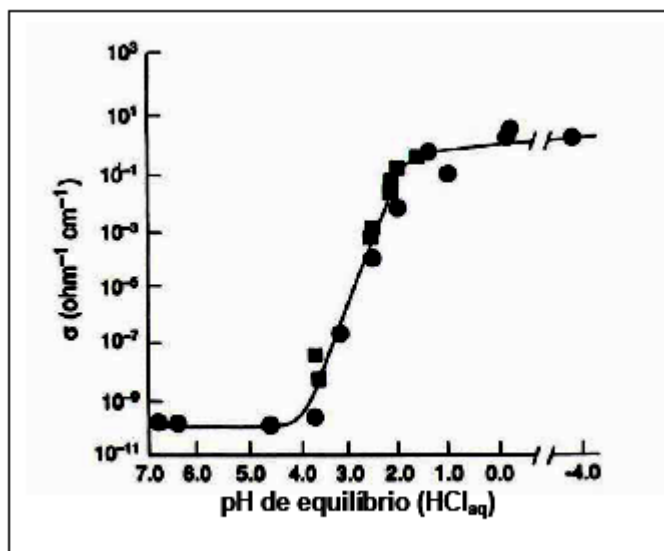


Figura 2.14 – Relação da condutividade da polianilina com o pH de equilíbrio da solução de HCl (CHIANG e MACDIARMID, 1986).

A condutividade do material protonado não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento com solução aquosa básica de hidróxido de amônio (NH_4OH 0,1 mol. L^{-1}). A base de esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores, por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Este tipo de dopagem, na qual ocorre a protonação do átomo de nitrogênio, é denominada dopagem primária. O dopante primário é uma substância que, quando utilizada em pequenas quantidades, altera drasticamente as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero. A razão para essas mudanças é que ao protonar os nitrogênios do tipo imina, ocorre uma modificação local na estrutura química. Para explicar o aumento de condutividade que ocorre na polianilina, utiliza-se um modelo que descreve dois tipos de distorções locais da cadeia: polaron e bipolaron (CHIANG e MACDIARMID, 1986; MATTOSO, 1996; RODRIGUES, 2004).

Um polaron é um estado formado por um soliton carregado e um soliton neutro, levando à formação de dois níveis no meio do “gap”, um ligante e um antiligante. Um elétron pode ser removido do polaron ou da porção neutra da cadeia. Considerando o primeiro caso, o radical livre do polaron é removido e um dicátion é criado através de duas cargas positivas acopladas através da distorção local da cadeia. Este novo efeito sem spin é denominado bipolaron. Por outro lado, a remoção adicional de um elétron da porção neutra da cadeia cria dois polarons. Uma vez que a formação do bipolaron produz um grande decréscimo da energia de ionização quando comparada com a formação de dois polarons, este é termodinamicamente mais favorável que o último. Então a oxidação adicional é acompanhada pela eliminação dos polarons e a formação de novos estados bipolaron (SILVA, 2000).

Para polímeros condutores que podem ter grandes concentrações de dopantes, as bandas de bipolaron de maior e de menor energia que se formaram entre as bandas de valência e de condução do material neutro podem eventualmente se sobreporem entre as bandas de valência e de condução respectivamente, criando bandas parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução do tipo metálica segundo a teoria de bandas (KAHOL *et. al.*, 2003). A figura 2.15 demonstra a formação de um polaron e de um bipolaron.

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica mostraram que a polianilina com o máximo nível de dopagem, grau de protonação de 50%, é fortemente paramagnética e que a susceptibilidade magnética de Pauli, independente da temperatura, aumenta linearmente com o grau de protonação. Estes estudos indicaram que a polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona), que originam uma banda de condução polarônica (MATTOSO, 1996). A figura 2.16 mostra como ocorre o processo de dopagem na polianilina e a respectiva formação dos defeitos estruturais na cadeia principal do polímero.

Estudos sugerem que a protonação da polianilina não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes. Foi proposto que estas ilhas condutoras possuem características especiais de serem simples cadeias poliméricas protonadas condutoras, onde os polarons são formados por injeção de carga. Em altos níveis de dopagem eles tenderiam a se combinar em bipolarons,

porém, a formação de um bipolaron é impedida por desordem ou efeitos de finais de cadeias. Esta desordem das cadeias poliméricas é uma característica que deve ser considerada na descrição do mecanismo de condução das cadeias, sendo função das condições de preparação do polímero. Outra proposição apresentada na literatura afirma que o fator determinante no transporte de carga elétrica na polianilina dopada é a resistência interpartícula, ou seja, o termo dominante da resistência provém de uma barreira de transferência de elétrons interpartículas, e não de efeitos intra e intermoleculares (MATTOSO, 1996).

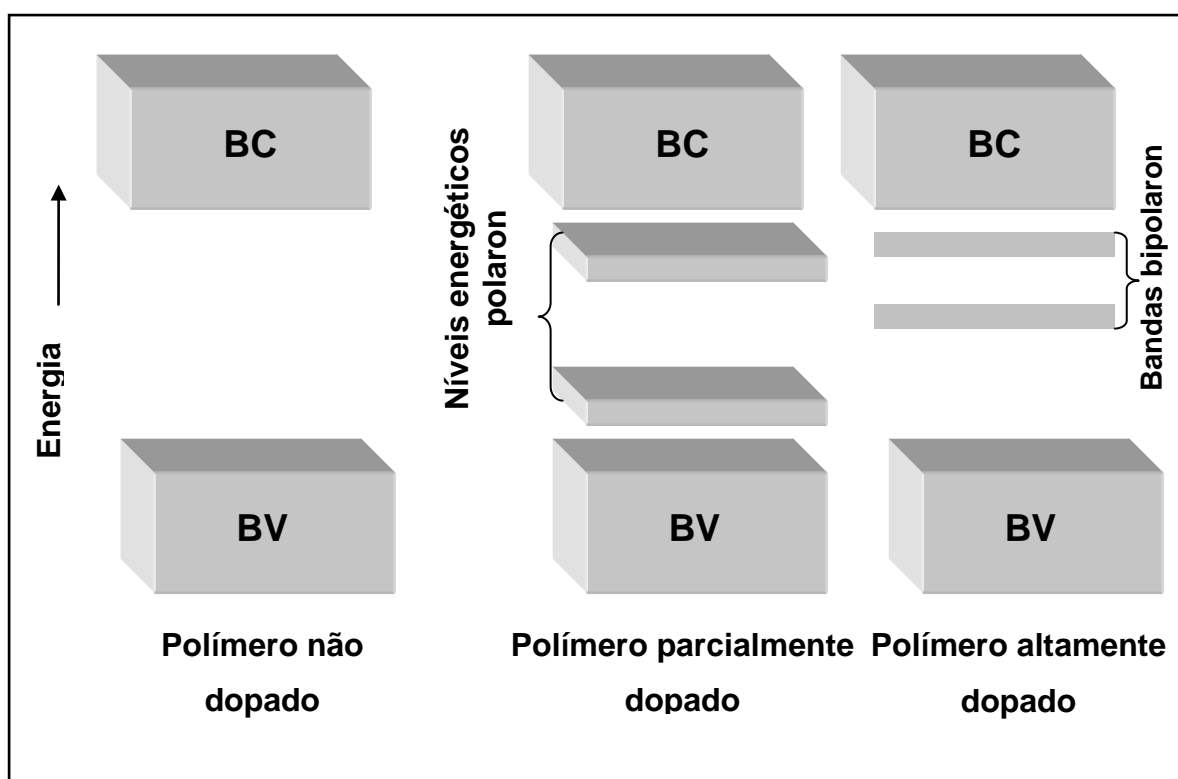


Figura 2.15 – Diagrama de modificação da banda proibida com a dopagem, onde BC representa a banda de condução e BV a banda de valência (KAHOL *et. al.*, 2003).

Outro fenômeno importante do dopante se refere à dopagem secundária, no qual a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado promove uma mudança conformacional das cadeias polimérica de enoveladas para estendidas, efeito este acompanhado por um aumento adicional de condutividade da polianilina ($\approx 200 \text{ S.cm}^{-1}$) e da cristalinidade (MATTOSO, 1996).

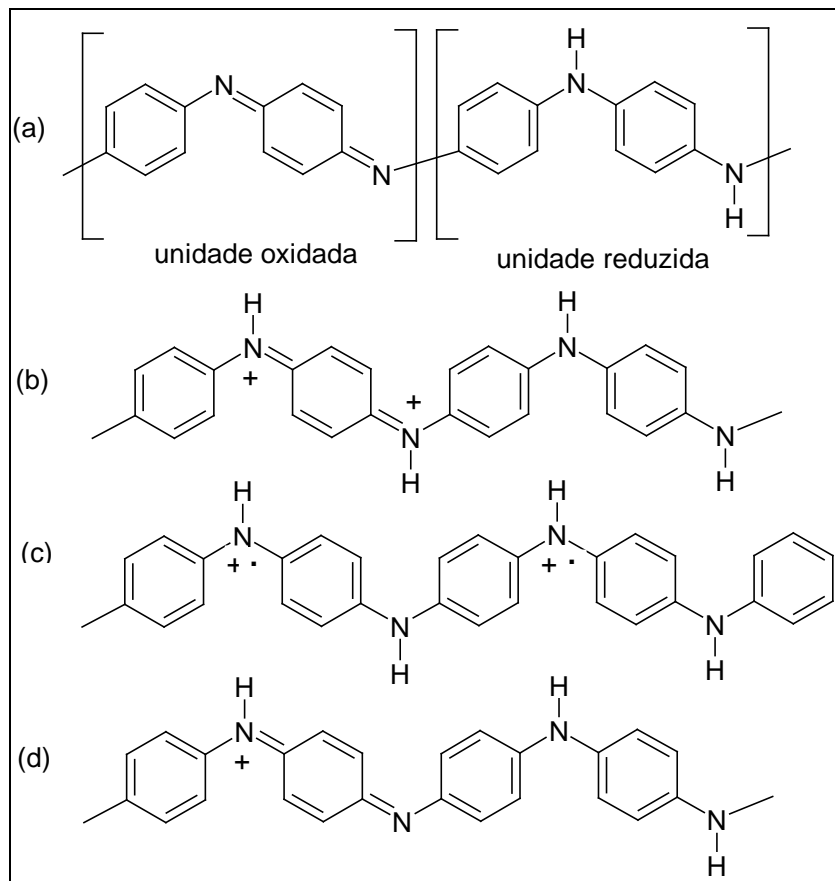


Figura 2.16 – (a) Unidades oxidadas e reduzidas de cadeias de polianilina. Defeitos topológicos: estrutura de (b) um bipolaron; (c) dois polarons; e (d) de um polaron na unidade oxidada da polianilina.

2.8 Blendas, compósitos e copolímeros de polianilina

A busca de novos materiais condutores, que possam ser facilmente e economicamente sintetizados e processados, impulsionou a preparação de blendas, compósitos e copolímeros condutores a partir da polianilina. Esses materiais surgem com a expectativa de superar as principais limitações da polianilina: a inability de ser processada por métodos convencionais e as propriedades mecânicas pobres. As blendas e compósitos de polianilina normalmente possuem as propriedades mecânicas da matriz hospedeira isolante e as propriedades elétricas da polianilina condutora hospedada. Quando a matriz hospedeira é um polímero convencional, o material obtido é uma blenda ou compósito, mas quando a matriz hospedeira é um

material não polimérico, por exemplo: óxidos, sílica, o material resultante é invariavelmente um compósito (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

A síntese de copolímeros com a polianilina, através da reação de polimerização *in situ*, copolimerização da anilina com outros monômeros, mostra-se como uma metodologia promissora para a obtenção de novos materiais condutores.

Foram desenvolvidos inúmeros métodos para a obtenção de blendas, compósitos e copolímeros de polianilina, eles serão discutidos a seguir.

2.9 Métodos de preparação de copolímeros, blendas e compósitos de PAni

Segundo PUD *et. al.* (2003), os métodos conhecidos para produzir copolímeros, blendas e compósitos que contenham PAni podem ser classificados em dois grupos:

- I. **Métodos sintéticos** baseados na polimerização da anilina na presença ou no interior de uma matriz polimérica;
- II. **Métodos de misturas** (blending) para combinar uma PAni preparada previamente com uma matriz polimérica.

2.10 Métodos sintéticos

Os métodos sintéticos conhecidos para obtenção de copolímeros, blendas e compósitos podem ser divididos em: químicos e eletroquímicos (PUD *et. al.*, 2003).

A síntese eletroquímica tem a vantagem de produzir filmes puros e com estado de oxidação controlado, porém os filmes obtidos não são destacados facilmente do eletrodo e a massa de polímero obtido é baixa. A síntese química é vantajosa quando se necessita grandes quantidades do polímero. Portanto, a escolha do método de síntese depende da aplicação destinada ao polímero (RODRIGUES, 2004).

2.10.1 Métodos sintéticos químicos

Dentre os métodos sintéticos químicos destacam-se: a polimerização por dispersão, a polimerização química *in situ*, polimerização em emulsão, polímero graftizado ou enxertado em uma superfície de Pani e a copolimerização da anilina. (PUD *et. al.*, 2003; SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

Polimerização por dispersão

A polimerização por dispersão pode ser definida como a polimerização de um monômero dissolvido em um líquido orgânico ou água, para produzir um polímero insolúvel, na forma de uma dispersão coloidal estável. A estabilidade coloidal da partícula resultante é fornecida pela absorção de um estabilizador amfílico polimérico ou de um dispersante, que está no meio orgânico sob a superfície das partículas poliméricas. (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998)

Nesse método, ocorre à reação de polimerização por dispersão da anilina, na presença de uma matriz polimérica em uma fase contínua ou dispersa de uma dispersão. A reação é feita a baixas temperaturas, normalmente entre 0 e 5° C, utilizando o agente oxidante adequado ($K_2S_2O_8$, H_2O_2 , etc.), na presença de polímeros solúveis em água ou copolímeros reativos. A técnica resulta em uma dispersão coloidal estericamente estabilizada de partículas de PANi de diferentes tamanhos e morfologias. Esses colóides podem ser mais adiante, misturados com partículas de um filme formado de látex ou com uma dispersão de uma matriz polimérica estável, para produzir **compostos condutores** (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

Na literatura, encontra-se o trabalho de BANERJEE e MANDAL (1995), que relatam a preparação de uma dispersão de partículas de Pani não esféricas, com diâmetros entre 150 - 300 nm, estabilizada com poli (metilvinilester); e posteriormente, sua fragmentação até atingirem diâmetros menores que 20 nm.

Essas partículas foram utilizadas para preparar misturas (blendas) condutoras com polímeros convencionais como: o PVC, PS, PMMA, PVAc e o PVA.

Polimerização química *in situ*

A reação de polimerização química *in situ* é descrita como o processo de polimerização de um monômero em uma matriz polimérica. Na síntese de blendas, compósitos e copolímeros de PANi, ocorre a polimerização da anilina, em uma matriz polimérica ou em uma solução da matriz polimérica. Este processo pode ocorrer por diferentes métodos que são: **os métodos de polimerização em solução e os métodos de polimerização química em uma matriz polimérica ou sobre uma matriz polimérica.**

No método de polimerização em solução, a anilina é adicionada a uma solução ácida contendo o oxidante e a matriz polimérica dispersada. Como exemplo de compostos preparados por este método, podemos citar: os copolímeros de polianilina-látex e polianilina-poli (vinil álcool).

Uma variação desse método pode ser feita quando, o polímero e o agente oxidante dissolvidos, são adicionados, juntos ou separadamente, em uma solução de anilina e ácido. O compósito polianilina-poli (acrilamida) e a blenda polianilina-nafion são preparadas por este método.

No método de polimerização química em uma matriz polimérica ou sobre uma matriz polimérica, a anilina e a matriz hospedeira são misturadas e em seguida, é adicionada uma solução oxidante ácida. Um exemplo de filme condutor composto de polianilina-nylon-6, obtido pela imersão de filmes de nylon-6 contendo anilina em uma solução aquosa de FeCl_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ contendo HCl (SATHYANARAYANA *et al.*, 1998)

Utilizando o método de polimerização química *in situ* realizada em uma interface líquido-gás, o composto polianilina-poli(vinilalcool) foi preparado por MORITA *et. al.* ANO. Neste método, o vapor de anilina aquecido fica em contato com uma membrana líquida aquosa que contém uma matriz polimérica solúvel em água e um agente oxidante.

Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é uma reação de polimerização compartimentalizada, que ocorre em um grande número de locais de reação, dispersados em uma fase externa contínua. A reação é realizada em sistemas heterogêneos, geralmente, com fases aquosas e não aquosas. Tanto o monômero como o polímero, normalmente, pertence a fase não-aquosa. Em sistemas inversos, os monômeros solúveis em água são dispersos em um meio não-aquoso.

Uma típica polimerização em emulsão consiste de 30% de monômero, 65% de água, em presença de um emulsificador (surfactante), iniciador e outros aditivos. A emulsificação inicialmente resulta em micelas, com monômeros solubilizados e uma pequena porção de monômeros estabilizada pelo surfactante. Enquanto o iniciador se decompõe, uma nova fase aparece, consistindo de partículas 'emborrachadas', que contêm macromoléculas com um grau de polimerização razoavelmente elevado, pelo excesso de monômeros, e estabilizado com o surfactante.

A vantagem da técnica sobre os outros processos de polimerização é que o peso molecular do polímero pode ser facilmente controlado pela a adição dos agentes de transferência de cadeia (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998)

RUCKENSTEIN e YANG (ANO) relataram à preparação de um composto de polianilina e poliestireno via polimerização em emulsão. O método envolve duas etapas. Primeiramente, uma emulsão semelhante a um gel foi preparada, a partir de uma solução de poliestireno e anilina dissolvidos em benzeno e dispersados em uma solução aquosa de dodecilsulfato de sódio (SDS) como fase contínua. Posteriormente, um agente oxidante dissolvido em uma solução aquosa de HCl foi adicionado gota a gota a emulsão, sob agitação vigorosa para polimerizar a anilina e formar a polianilina dopada. A reação prosseguiu por aproximadamente 3 horas. Estes pesquisadores também observaram que a natureza do solvente empregado na fase dispersa influencia na condutividade. Por exemplo, a condutividade do

composto preparado com clorofórmio foi de $0,55 \text{ S.cm}^{-1}$ enquanto, que o preparado com tolueno apresentou uma condutividade de $0,07 \text{ S.cm}^{-1}$.

Um método de uma única etapa também foi empregado para preparar um composto de polianilina-poliestireno, usando uma emulsão de benzeno contendo anilina e poliestireno e uma solução aquosa de HCl, contendo o surfactante e o oxidante. Entretanto, observou-se que o procedimento em duas etapas tinha como vantagem uma melhor distribuição do oxidante entre as micelas de tamanho micrométrico da fase dispersa da emulsão obtida na primeira etapa.

Usando a via de polimerização em emulsão em duas etapas, Ruckenstein e Yang, prepararam também compostos de polianilina-polialquilmetacrilato, onde os grupos alquil foram: metil, etil e butil (SATHYANARAYANA *et al.*, 1998)

Polímero grafitizado ou enxertado em uma superfície de Pani

Método no qual podem ser obtidos copolímeros pela inserção de cadeias laterais (grafting) sobre uma cadeia polimérica já completa. Neste método, insere-se cadeias laterais sobre uma cadeia polimérica de PANi (SATHYANARAYANA *et al.*, 1998)

CHEN *et al.* (ANO), demonstraram a modificação química da superfície de Polianilina base esmeraldina (PANi-EB) através de sua copolimerização por grafting induzida por UV, com o monômero metóxi-poli(etilenoglicol)-monometacrilato em meio aquoso. Mostraram que as películas modificadas de PANI dopadas por HClO_4 eram muito eficazes em reduzir a absorção de proteínas e a adesão de plaquetas. Os autores acreditam que estes materiais estendem as aplicações potenciais de compostos de PANI como biomateriais e materiais compatíveis do sangue.

Usando a copolimerização térmica iniciada por grafting de outro monômero acrílico (ácido acrílico), CHEN *et al.* (ANO) modificaram a superfície de filmes e de pós de PANi-BE, para criar condições para a imobilização covalente da enzima invertase sobre o substrato polimérico eletroativo. Este método pode fornecer vantagens adicionais sobre os substratos poliméricos convencionais para

imobilização de enzimas. Especificamente, as mudanças que acompanham o substrato, como o potencial redox e a condutividade, depois da reação enzimática podem dar meios adicionais eficazes para detectar várias reações enzimáticas.

MA *et. al.* (ANO), utilizando o método de grafting abriram também uma possibilidade para resolver o problema das propriedades pobres da adesão de PANI. Desenvolveram a copolimerização interfacial térmica grafitizada induzindo laminações de PANi-BE/Politetrafluoroetileno (PTFE) na presença de monômeros de ácido acrílico ou de 1-vinilimidazol. Antes do procedimento de grafting, a superfície de PTFE foi ativada em plasma de argônio. Os filmes de PANi-BE e de PTFE foram dobrados juntos na presença de uma quantidade pequena da solução pura ou aquosa do monômero e mantidas em 100-140 °C. Isto permitiu uma força máxima da adesão de aproximadamente 200 N.cm⁻² para interface PANi-EB/PTFE, laminada em 140 °C para 1 h na presença do ácido acrílico puro, e com 40s do tempo do pré-tratamento em plasma do argônio para a superfície de PTFE.

ZHAO *et. al.* (ANO), desenvolveram a copolimerização por grafting do cloreto de vinilbenzila (VBzCl) com a PANi, usando os métodos induzidos por UV e calor, que resultaram na alquilação do nitrogênio imina da PANI com VBzCl. O estado dopado condutor da PANI foi obtido devido à formação de ânions cloreto formados durante a alquilação e agindo como contra-ânions para o componente N⁺. Por outro lado, a polimerização de VBzCl através dos grupos do vinil conduziu à formação de uma camada hidrofóbica na superfície de PANI. Esta camada age como uma barreira que impede a desdopagem das amostras copolimerizadas por grafting, que mantiveram seu estado condutor, mesmo quando exposto às soluções aquosas com pH elevado de aproximadamente 12.

Copolimerização da anilina

Copolimerização da anilina com outros monômeros através da reação de polimerização oxidativa, resulta na maioria das vezes, em copolímeros solúveis de anilina.

Na literatura, encontram-se diversos copolímeros com a PANi, dentre eles, os copolímeros obtidos com ácido amino benzóico: poli(anilina-co-*m*-ácido amino benzóico) e poli(anilina-co-*o*-ácido amino benzóico), sintetizados por polimerização química usando uma via de emulsão inversa; estes copolímeros são solúveis em solventes orgânicos convencionais e apresentaram uma boa condutividade relativa $2,5 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ (SATHYANARAYANA e RAO, 2002).

Copolímeros de melamina e ortotoluidina, em várias razões molares, foram sintetizados pela polimerização oxidativa em solução aquosa de HCl e apresentaram condutividade elétrica na faixa de 10^{-8} a $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ (LI *et. al.*, 2005).

2.10.2 Métodos sintéticos eletroquímicos

A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como carbono vítreo. As condições de síntese eletroquímica também influenciam as características estruturais e morfológicas do filme formado bem como as suas propriedades (MATTOSO, 1996).

Os métodos sintéticos eletroquímicos compreendem: a polimerização potencioestática, a polimerização galvanostática e a voltametria cíclica. Em todos os métodos eletroquímicos é utilizada uma célula de síntese composta por três eletrodos, sendo: um eletrodo de trabalho (substrato), sobre o qual haverá deposição do polímero, um contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência, como por exemplo: o eletrodo reversível de hidrogênio ou o eletrodo de calomelano saturado (YAJIMA, 2003). Utiliza-se como eletrólito uma solução ácida (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , HBF_4 , HClO_4 , CF_3COOH , PVS, CSA, etc), que influi decisivamente nas propriedades do polímero, tais como: peso molecular, morfologia, condutividade e solubilidade. Os sistemas não aquosos são usados também como meio de reação. A síntese eletroquímica de misturas poliméricas ou compósitos são geralmente realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

Método potenciostático

Na polimerização eletroquímica utilizando o método potenciostático, o potencial é mantido constante. Usando esta técnica, PEI e BI (1989), eletropolimerizaram a anilina em um eletrodo de platina revestido de poliuretano, em solução eletrolítica de água/acetona/nitrila/etilenoglicol; mantendo o potencial aplicado em 2,0 V, foram obtidos filmes compostos por polianilina-poliuretano, com flexibilidade elevada, forças mecânicas similares às daquelas do poliuretano puro e condutividade próxima a da polianilina pura. No filme formado, a polianilina foi dispersa na forma particulada no interior e na superfície do substrato de poliuretano (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

Polimerização galvanostática

No processo de eletropolimerização galvanostática a polimerização ocorre em uma corrente constante. Filmes compostos de polianilina e do copolímero poli-p-fenileno tereftalamida/difenileter (PPDTA), tem sido obtidos pela polimerização galvanostática da anilina sobre PPDTA, em um eletrodo de trabalho de Pt, em água ou em uma solução de eletrólito e solvente misturados. O filme formado tem propriedades mecânicas melhores do que a matriz de PPDTA e sua condutividade elétrica é próxima a da polianilina (SATHYANARAYANA, 1998).

Voltametria cíclica

Na voltametria cíclica para a formação de um filme de polianilina o potencial deve ser ciclado entre -0,2V e 1,2V (versus ECS) com uma velocidade de varredura de potencial de 10 a 100 mV.s⁻¹.

Compostos de polianilina e borracha nitrílica foram preparados pela polimerização potenciodinâmica ($0 - 2.0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) da anilina sobre um eletrodo de platina recoberto de borracha, usando uma solução de acetonitrila, ácido trifluoroacético e como eletrólito tetrabutil tetraborato de amônio (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

Inúmeros compostos (blendas, compósitos e copolímeros) de polianilina têm sido sintetizados pelos métodos eletroquímicos.

2.11 Métodos de misturas

2.11.1 Misturas (blendas) em solução

No método de misturas em solução os polímeros condutores e isolantes devem ser dissolvidos em um solvente comum e posteriormente, serem processados em filmes finos (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

ANGELOUPOS *et. al.* (1993), preparou blendas de ácido poliamico/polianilina pelo método de misturas em solução. Eles observaram que o ácido poliamico reage com a polianilina em uma reação de neutralização para produzir um sal condutor que consiste de polianilina protonada e o contra-íon poliamato. A reação é realizada misturando soluções N-metil-2-pirrolidona dos dois polímeros em composições apropriadas. Estes são processados subseqüentemente em filmes que têm condutividade na ordem $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (ANGELOUPOS *et. al.*, 1993).

Filmes compostos por polianilina e contendo um complexo de poli(óxido etileno) e perclorato de lítio foram preparado pelo método de misturas em solução e são usados como eletrodos positivos em estado sólido em baterias recarregáveis (YANG *et. al.*, 1993).

Filmes compostos por polianilina/PVC também foram preparados por este método, dissolvendo-se PAni-BE e PVC em pó no mesmo solvente. As duas soluções foram misturadas completamente e o filme composto foi moldado em uma

placa de vidro lisa. O solvente foi evaporado em uma estufa na temperatura de 80°C. Obteve-se um filme transparente fino que foi em seguida dopado com HCl, apresentando assim, coloração esverdeada (THANGARATHINAVELU *et. al.*, 1994).

Solução de mistura solúvel da matriz polimérica e de polianilinas substituídas

Como ocorre freqüentemente, um ganho em um aspecto pode ser acompanhado por uma perda em outro. Assim, as polianilinas solúveis substituídas são caracterizadas pela diminuição da condutividade em comparação com PAni não substituída. Isto pode ser explicado pelos distúrbios da delocalização eletrônica nas correntes do polímero. Não obstante, a condutividade da polianilina com alguns substituintes não volumosos é altamente vantajosa para algumas finalidades (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

2.11.2 Misturas (blendas) secas

As misturas secas são preparadas misturando os pós de polianilina e da matriz polimérica hospedeira, em um misturador. Misturas de polianilina-poli(metilmetacrilato) e polianilina-poliestireno podem ser preparadas utilizando este método (SATHYANARAYANA, 1998).

Mistura seca seguida de processamento por fusão (MP)

Neste processo, o polímero condutor é disperso em uma matriz polimérica termoplástica em um misturador mecânico e então moldada por compressão em uma prensa quente. A exigência principal para este processo é que a estabilidade térmica da polianilina condutora deve ser suficiente para suportar combinar-se por fusão com a matriz polimérica hospedeira. Para esta finalidade, a matriz polimérica hospedeira deve possuir uma temperatura de fusão baixa. Este método pode ser

utilizado para preparar as misturas polianilina-polietilenotereftalato glicol e polianilina-nylon-12, entre outra (SATHYANARAYANA *et. al.*, 1998).

2.12 Processamento induzido por contra-íon

HEEGER *et. al.* (ANO) desenvolveram um método de solubilização da polianilina em uma grande variedade de solventes comumente utilizados para a preparação de filmes poliméricos comerciais. Este método se baseia no uso de ácidos protônicos funcionalizados (APF) que formam um complexo com o polímero e promovem, ao mesmo tempo, dopagem e solubilidade para a polianilina em vários solventes orgânicos. O APF é um ácido geralmente denotado por $H^+(M-R)$, onde H^+M^- é um grupo ácido protônico como o ácido sulfônico, ácido carboxílico, etc; e R é um grupo orgânico. O próton do ácido protônico dopa a polianilina enquanto que o contra-íon (M^-R) é compatível com solventes orgânico tais como: tolueno, tetra-hidrofurano, clorofórmio, N-metilpirrolidona, etc, conferindo solubilidade ao polímero condutor. O efeito desses dopantes tem sido denominado processabilidade induzida pelo contra-íon. Em certos casos o grupo R também proporciona miscibilidade da polianilina com polímeros convencionais. Alguns dopantes também plastificam a PAni permitindo o seu processamento por fusão.

Esses ácidos (como por exemplo: ácido canforssulfônico) permitem a fabricação de blendas poliméricas e o processamento da polianilina na forma de filmes e fibras de excelente resistência mecânica sem prejuízo da condutividade elétrica. Estas blendas são promissoras pois possibilitam a preparação de materiais poliméricos com condutividade em uma larga faixa, com a vantagem de ter associadas a excelente processabilidade e a resistência mecânica de polímeros convencionais de alto desempenho. Além disso, essas blendas se tornam condutoras com uma pequena quantidade de polímero condutor, ou seja, apresentam uma baixa composição de percolação (em alguns casos <1%) (MATTOSO, 1996).

Os altos valores de condutividade a baixa percolação se devem à existência de uma morfologia não-usual, formada por uma rede interpenetrante de fibrilas de

PAni que formam caminhos condutivos conectados, semelhantes a uma espuma. Uma variedade de blendas de PAni já foram obtidas, dentre as quais se destacam as produzidas com os seguintes polímeros: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), poli(metacrilato de metila) (PMMA), nylon, policarbonato (PC), poli(butirato de vinila) (PVB), termopolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(fluoreto de vinilideno), copolímero de vinilideno e tetrafluoretileno e elastômeros de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) e de estireno-butadieno-estireno (SBS) (MATTOSO, 1996).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Para realizar a síntese dos copolímeros poli(anilina-co-melamina), dos homopolímeros de polianilina e preparar os filmes poliméricos foram utilizados os seguintes reagentes:

- Anilina P.A., fórmula molecular C_6H_7N , peso molecular 93,13 marca Vetec, líquida,
- Melamina P.A. fórmula molecular $C_3H_6N_6$, peso molecular 126,12, sólida, marca Merck.
- Persulfato de amônio P.A., fórmula molecular $(NH_4)_2S_2O_8$, peso molecular 228,17, sólido, marca Synth.
- Hidróxido de amônio, fórmula molecular NH_4OH , peso molecular 35,04, líquido, marca Nuclear.
- 1-metil-2-pirrolidona, fórmula molecular C_5H_9NO , peso molecular 99,13, líquida, marca Vetec.
- N,N-dimetilformamida, fórmula molecular C_3H_7NO , peso molecular 73,09 líquida, marca Vetec.
- Tetrahydrofurano, fórmula molecular C_4H_8O , peso molecular 72,11, marca Vetec.

3.2 Procedimentos experimentais

Para determinar o solvente e a temperatura mais adequada para a síntese foram efetuadas quatro sínteses do homopolímero polianilina: PAni (preparada em água, a frio), PAni (preparada em água, a quente), PAni (preparada em etanol, a frio) e PAni (preparada em etanol, a quente).

Para o copolímero poli(anilina-co-melamina) foram realizadas três sínteses com variação da razão molar entre os monômeros: PAni/MM (razão molar de 91/9), PAni/MM (razão molar de 82/18) e PAni/MM (razão molar 50/50).

3.2.1 Síntese química do polímero de polianilina em meio aquoso e a frio

A PAni foi sintetizada pela oxidação química da anilina, em meio ácido, de forma semelhante à descrita por MACDIARMID *et. al.* (2001).

Em um copo de béquer de 500 mL, dissolveu-se 20 mL (0,219 mol) de anilina, em 300 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹; e em frasco erlenmeyer dissolveu-se 11,5g (0,0504 mol) de persulfato de amônio em 200 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹. Ambas as soluções foram resfriadas em banho de gelo e sal até a temperatura de 0°C. Adicionou-se a solução do oxidante persulfato de amônio à solução de anilina de forma lenta e cuidadosa. A mistura reacional ficou sob agitação por duas horas com o auxílio de um agitador magnético, mantendo a temperatura de reação entre 1° a 10°C. Após duas horas, filtrou-se a solução em um funil de Büchner, com papel filtro quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução de HCl 1 mol.L⁻¹. O polímero obtido sal de esmeraldina foi dissolvido em 1500 mL de solução de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹ e agitado por 16h. A solução foi novamente filtrada obtendo-se agora a base esmeraldina. O polímero foi dissolvido em 550 mL de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 30 min, em seguida filtrada. Este procedimento foi repetido 5 vezes. O produto obtido foi seco em estufa por 24 horas na temperatura de 40°C e posteriormente, triturado com o auxílio de um gral e pistilo de cerâmica até se obter um pó bem fino.

3.2.2 Síntese química do polímero de polianilina em meio aquoso e a quente

Em um copo de béquer de 500 mL, dissolveu-se 20 mL (0,219 mol) de anilina, em 300 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹; e em frasco erlenmeyer dissolveu-

se 11,5g (0,0504 mol) de persulfato de amônio em 200 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹. Ambas as soluções foram aquecidas em um agitador magnético com aquecimento até a temperatura de 45°C. Adicionou-se a solução do oxidante persulfato de amônio à solução de anilina de forma lenta e cuidadosa. A mistura reacional ficou em agitação por duas horas, mantendo-se a temperatura de reação entre 45° e 50°C. Após duas horas, resfriou-se a solução em banho de gelo e sal até a temperatura de 5°C e em seguida filtrou-se em um funil de Büchner, com papel filtro quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução de HCl 1 mol.L⁻¹. O polímero obtido sal de esmeraldina foi dissolvido em 1500 mL de solução de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹ e agitado por 16h. A solução foi novamente filtrada obtendo-se agora a base esmeraldina. O polímero foi dissolvido em 550 mL de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 30 min, em seguida filtrada. Este procedimento foi repetido 5 vezes. O produto obtido foi seco em estufa por 24 horas na temperatura de 40°C e posteriormente, triturado em um com o auxílio de um gral e pistilo de cerâmica até se obter um pó bem fino.

3.2.3 Síntese química do polímero de polianilina em meio alcoólico a frio

Em um copo de béquer de 500 mL, dissolveu-se 20 mL (0,219 mol) de anilina, em 300 mL de solução alcoólica (etanol) de HCl 1 mol.L⁻¹; e em frasco erlenmeyer adicionou-se 11,5g (0,0504 mol) de persulfato de amônio em 200 mL de solução alcoólica (etanol) de HCl 1 mol.L⁻¹. Ambas as soluções foram resfriadas em banho de gelo e sal até a temperatura de 0°C. Adicionou-se a solução do oxidante persulfato de amônio à solução de anilina de forma lenta e cuidadosa. A mistura reacional ficou sob agitação por duas horas com o auxílio de um agitador magnético, mantendo a temperatura de reação entre 1° a 10°C. Após duas horas, filtrou-se a solução em um funil de Büchner, com papel filtro quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução alcoólica de HCl 1 mol.L⁻¹. O polímero obtido sal de esmeraldina foi dissolvido em 1500 mL de solução alcoólica de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹ e agitado por 16h. A solução foi novamente filtrada obtendo-se agora a base esmeraldina. O polímero foi dissolvido em 550 mL de solução alcoólica de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante

30 min, em seguida filtrada. Este procedimento foi repetido 5 vezes. O produto obtido foi seco em estufa por 24 horas na temperatura de 40°C e posteriormente, triturado com o auxílio de um gral e pistilo de cerâmica até se obter um pó bem fino.

3.2.4 Síntese química do polímero de polianilina em meio alcoólico a quente

Em um copo de béquer de 500 mL, dissolveu-se 20 mL (0,219 mol) de anilina, em 300 mL de solução alcoólica (etanol) de HCl 1 mol.L⁻¹; e em frasco erlenmeyer adicionou-se 11,5g (0,0504 mol) de persulfato de amônio em 200 mL de solução alcoólica (etanol) de HCl 1 mol.L⁻¹. Ambas as soluções foram aquecidas em um agitador magnético com aquecimento até a temperatura de 45°C. Adicionou-se a solução do oxidante persulfato de amônio à solução de anilina de forma lenta e cuidadosa. A mistura reacional ficou em agitação por duas horas, mantendo-se a temperatura de reação entre 45° e 50°C. Após duas horas, resfriou-se a solução em banho de gelo e sal até a temperatura de 5°C e em seguida filtrou-se em um funil de Büchner, com papel filtro quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução alcoólica de HCl 1 mol.L⁻¹. O polímero obtido sal de esmeraldina foi dissolvido em 1500 mL de solução alcoólica de hidróxido de amônio 0,1mol.L⁻¹ e agitado por 16h. A solução foi novamente filtrada obtendo-se agora a base esmeraldina. O polímero foi dissolvido em 550 mL de solução alcoólica de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 30 min, em seguida filtrada. Este procedimento foi repetido 5 vezes. O produto obtido foi seco em estufa por 24 horas na temperatura de 40°C e posteriormente, triturado em um com o auxílio de um gral e pistilo de cerâmica até se obter um pó bem fino.

3.2.5 Síntese do copolímero PANi/MM (razão molar de 91/9)

Em um copo de béquer de 500 mL, dissolveu-se 2,52g (0,02 mol) de melamina em 300 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ e em seguida aqueceu-se até 45-50°C. Adicionou-se 20 mL (0,219mol) de anilina. Em um frasco erlenmeyer

dissolveu-se 11,5g (0,0504 mol) de persulfato solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ e aqueceu-se até 45°-50°C. Adicionou-se a solução do oxidante persulfato de amônio à solução de anilina e melamina de forma lenta e cuidadosa. Manteve-se a agitação e o aquecimento por 2h. Após duas horas, resfriou-se a solução em banho de gelo e sal até a temperatura de 5°C e em seguida filtrou-se em um funil de Büchner, com papel quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹. O polímero obtido foi dissolvido em 1500 mL de solução aquosa de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹ e agitado por 16h e posteriormente filtrada. Dissolveu-se o precipitado em 550 mL de solução aquosa de NH₄OH 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 30 min e em seguida filtrada. Esse procedimento foi repetido por mais uma vez. O produto obtido foi seco em estufa por 24 horas em estufa por 24 horas na temperatura de 40°C e posteriormente, triturado com o auxílio de um gral e pistilo de cerâmica até se obter um pó bem fino.

3.2.6 Síntese do copolímero PAni/MM (razão molar de 82/18)

Em um copo de béquer de 500 mL, dissolveu-se 5.04g (0,04 mol) de melamina em 300 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ e em seguida aqueceu-se até 45-50°C. Adicionou-se 20 mL (0,219mol) de anilina. Em um frasco erlenmeyer dissolveu-se 11,5g (0,0504 mol) de persulfato solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ e aqueceu-se até 45°-50°C. Adicionou-se a solução do oxidante persulfato de amônio à solução de anilina e melamina de forma lenta e cuidadosa. Manteve-se a agitação e o aquecimento por 2h. Após duas horas, resfriou-se a solução em banho de gelo e sal até a temperatura de 5°C e em seguida filtrou-se em um funil de Büchner, com papel quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹. O polímero obtido foi dissolvido em 1500 mL de solução aquosa de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹ e agitado por 16h e posteriormente filtrada. Dissolveu-se o precipitado em 550 mL de solução aquosa de NH₄OH 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 30 min e em seguida filtrada. Esse procedimento foi repetido por mais uma vez. O produto obtido foi seco em estufa por 24 horas em

estufa por 24 horas na temperatura de 40°C e posteriormente, triturado com o auxílio de um gral e pistilo de cerâmica até se obter um pó bem fino.

3.2.7 Síntese do Copolímero PAni/MM (proporção de 50/50)

Em um copo de béquer de 500 mL, dissolveu-se 2,52g (0,02 mol) de melamina em 300 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ e em seguida aqueceu-se até 45-50°C. Adicionou-se 2 mL (0,02 mol) de anilina. Em um frasco erlenmeyer dissolveu-se 11,5g (0,0504 mol) de persulfato solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹ e aqueceu-se até 45°-50°C. Adicionou-se a solução do oxidante persulfato de amônio à solução de anilina e melamina de forma lenta e cuidadosa. Manteve-se a agitação e o aquecimento por 2h. Após duas horas, resfriou-se a solução em banho de gelo e sal até a temperatura de 5°C e em seguida filtrou-se em um funil de Büchner, com papel quantitativo. O precipitado foi lavado com cerca de 750 mL de solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹. O polímero obtido foi dissolvido em 1500 mL de solução aquosa de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹ e agitado por 16h e posteriormente filtrada. Dissolveu-se o precipitado em 550 mL de solução aquosa de NH₄OH 0,1 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 30 min e em seguida filtrada. Esse procedimento foi repetido por mais uma vez. O produto obtido foi seco em estufa por 24 horas em estufa por 24 horas na temperatura de 40°C e posteriormente, triturado com o auxílio de um gral e pistilo de cerâmica até se obter um pó bem fino.

3.3 Análises

Para a caracterização dos polímeros de polianilina e do copolímero PAni/MM foram realizadas as seguintes análises:

3.3.1 Espectrometria no infravermelho (Ftir)

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrôfotometro marca Biorad, modelo FTS 3500 GX, e as análises foram feitas em pastilhas de brometo de potássio (KBr). Cada pastilha foi preparada misturando-se uma pequena quantidade de KBr com uma amostra de polímero em pó e em seguida a mistura foi triturada e prensada.

3.3.2 Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção molecular no ultravioleta/visível foram obtidos utilizando-se um espectrômetro de duplo feixe marca Shimadzu, modelo UV-2401 PC com banho termostatizado para manter as amostras a 25°C. Foram preparadas soluções diluindo-se 0,040 g de cada amostra de polímero em 5 mL do solvente NMP. Para efetuar as análises, preencheu-se a cubeta de quartzo com o solvente NMP e adicionou-se 2 gotas da solução da amostra. O branco foi feito com o solvente NMP.

3.3.3 Espectroscopia Raman (ER)

Os espectros de Raman foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Raman, marca Renishaw, laser 514 nm, potência 2 mW, faixa de 2000 a 180 cm^{-1} . As análises foram realizadas com as amostras em pó.

3.3.4 Ressonância magnética nuclear de N^{15} (RMN N^{15})

As análises de ressonância magnética nuclear de N^{15} estão sendo realizadas no laboratório de ressonância magnética nuclear, do departamento de química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.3.5 Filmes poliméricos

Os filmes dos copolímeros de poli(anilina-co-melamina) e do homopolímeros de polianilina foram preparados pelo método de filmes em solução, formação de filmes convencionais pela evaporação do solvente “casting”. Para formar os filmes, foram preparadas soluções diluindo-se 0,100 g das amostras em 10 mL do solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP). As soluções foram filtradas e depositadas sobre lâminas de vidro acondicionadas em uma estufa, onde permaneceram por 24 horas em uma temperatura de 45°C para a evaporação do solvente e formação dos filmes.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para realizar o estudo morfológico, pretende-se fazer a análise dos filmes utilizando a técnica de microscopia de varredura (MEV), para observar a variação das características morfológicas dos filmes quando se altera a quantidade de melamina no copolímero. Através desta técnica será possível verificar se o novo polímero sintetizado tem morfologia granular ou fibrilar conforme o polímero original polianilina.

3.3.7 Análise térmica

Pretende-se finalmente, realizar a análise térmica dos copolímeros de poli(anilina-co-melamina), por termogravimetria (TGA) e termo-dinâmico-mecânica (DMTA), no intuito de verificar as propriedades mecânicas do copolímero obtido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectrometria no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrômetro marca Biorad, modelo FTS 3500 GX, e as análises foram feitas em pastilhas de KBr. As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os espectros de infravermelho dos polímeros de PAni–BE, sintetizados em meios e temperaturas diferentes.

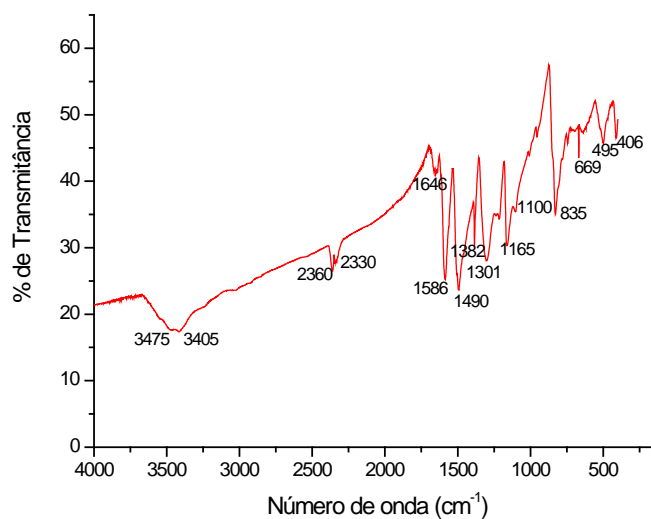


Figura 4.1 – Espectro de infravermelho da polianilina sintetizada em H₂O, a frio.

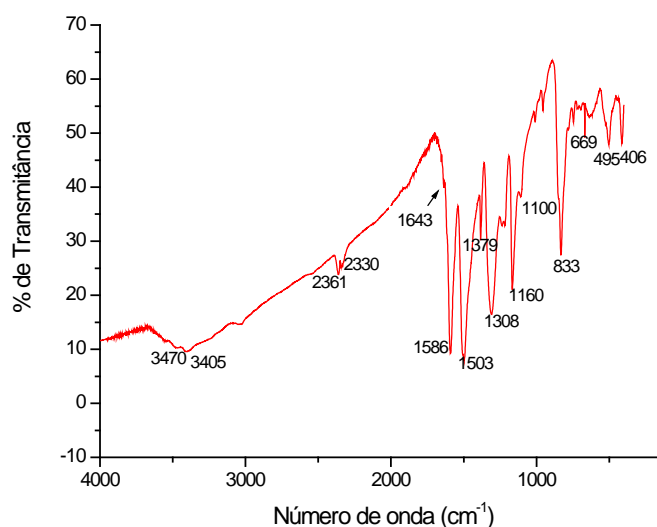


Figura 4.2 – Espectro de infravermelho da polianilina sintetizada em H₂O, a quente.

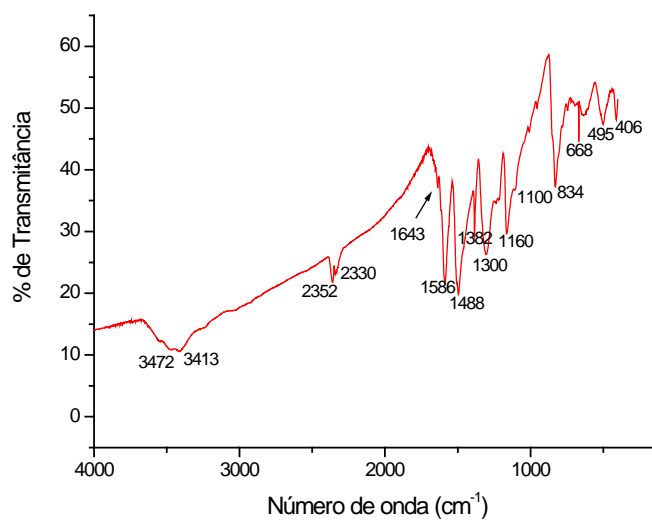


Figura 4.3 – Espectro de infravermelho de polianilina sintetizada em EtOH, a frio.

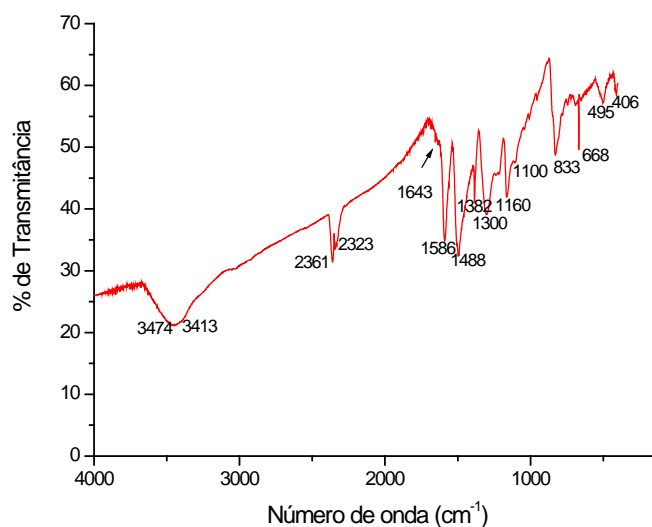


Figura 4.4 – Espectro de infravermelho de polianilina sintetizada em EtOH, a quente.

As atribuições dos principais picos estão representadas na tabela 4.1.

Atribuições da Banda	PAni H ₂ O, a frio	PAni H ₂ O, a quente	PAni ETOH, a frio	PAni ETOH, a quente
Vibração de deformação axial de (N–H) assimétrica de aminas secundárias	3475 cm ⁻¹	3470 cm ⁻¹	3472 cm ⁻¹	3474 cm ⁻¹
Vibração de deformação axial de (N–H) simétrica de aminas secundárias	3405 cm ⁻¹	3405 cm ⁻¹	3413 cm ⁻¹	3413 cm ⁻¹
Impurezas ou soma de freqüências	2360 cm ⁻¹	2361 cm ⁻¹	2352 cm ⁻¹	2361 cm ⁻¹
Impurezas ou soma de freqüências	2330 cm ⁻¹	2330 cm ⁻¹	2330 cm ⁻¹	2323 cm ⁻¹
Estiramento (C=N) de grupos iminoquinona	1646 cm ⁻¹	1643 cm ⁻¹	1643 cm ⁻¹	1643 cm ⁻¹
Estiramento de (C=C) de anel quinóide e/ou estiramento do anel (N=Q=N)	1586 cm ⁻¹	1586 cm ⁻¹	1586 cm ⁻¹	1586 cm ⁻¹
Estiramento de (C=C) de anel benzênico	1490 cm ⁻¹	1503 cm ⁻¹	1488 cm ⁻¹	1488 cm ⁻¹
Estiramento de (Q=N-B)	1382 cm ⁻¹	1379 cm ⁻¹	1382 cm ⁻¹	1382 cm ⁻¹
Estiramento (C–N) de aminas aromáticas	1301 cm ⁻¹	1308 cm ⁻¹	1300 cm ⁻¹	1300 cm ⁻¹
Absorção eletrônica (N=Q=Q)	1165 cm ⁻¹	1160 cm ⁻¹	1160 cm ⁻¹	1160 cm ⁻¹
Estiramento de (C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, no plano.	1100 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹	1100 cm ⁻¹
Estiramento de (C–H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, fora do plano.	835 cm ⁻¹	833 cm ⁻¹	834 cm ⁻¹	833 cm ⁻¹
Deformação de anel aromático	669 cm ⁻¹	669 cm ⁻¹	668 cm ⁻¹	668 cm ⁻¹
Deformação de (C–C) em quinóides	495 cm ⁻¹	595 cm ⁻¹	495 cm ⁻¹	495 cm ⁻¹
Anel aromático meta dissubstituído	406 cm ⁻¹	406 cm ⁻¹	406 cm ⁻¹	406 cm ⁻¹

Tabela 4.1 Atribuições das principais absorções dos espectros de espectroscopia no infravermelho de PAni-BE, sintetizadas em diferentes meios e temperaturas.

Na figura 4.5 é possível perceber pela sobreposição dos vários espectros de infravermelho da PAni-BE que trata-se da mesma substância.

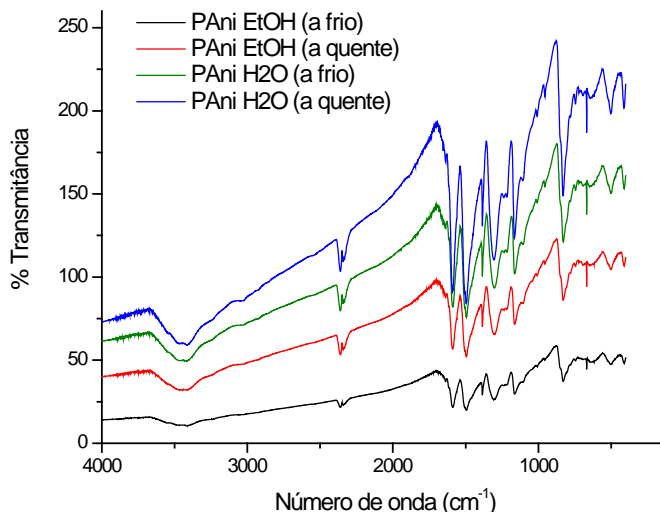


Figura 4.5 – Espectros da PAni-BE sintetizadas em vários meios e temperaturas.

As figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os espectros de infravermelho dos copolímeros de PAni/MM, sintetizados com diferentes proporções de polianilina e melamina. A figura 4.9 apresenta o espectro de infravermelho da melamina.

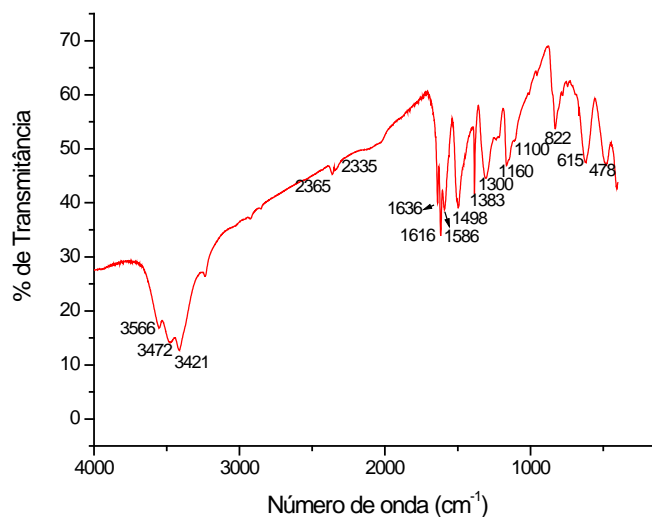


Figura 4.6 – Espectro de infravermelho do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9)

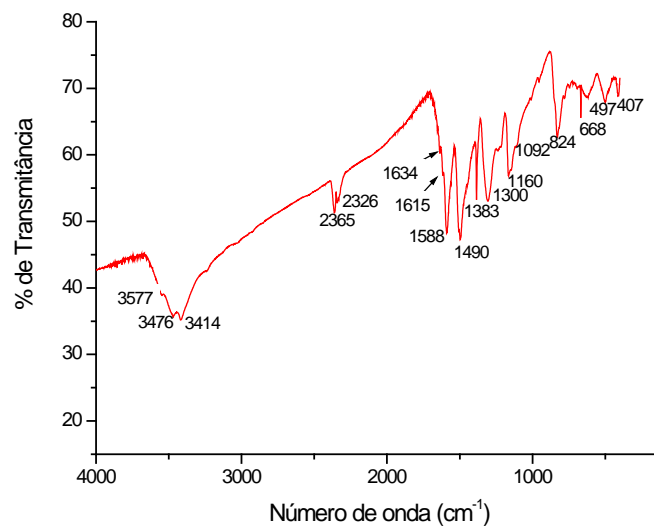


Figura 4.7 – Espectro de infravermelho do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18).

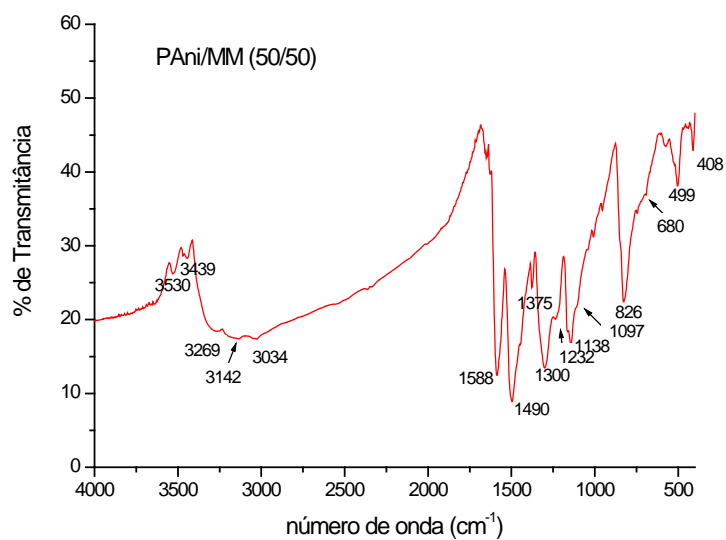


Figura 4.8 – Espectro de infravermelho do copolímero PAni/MM (razão molar 50/50)

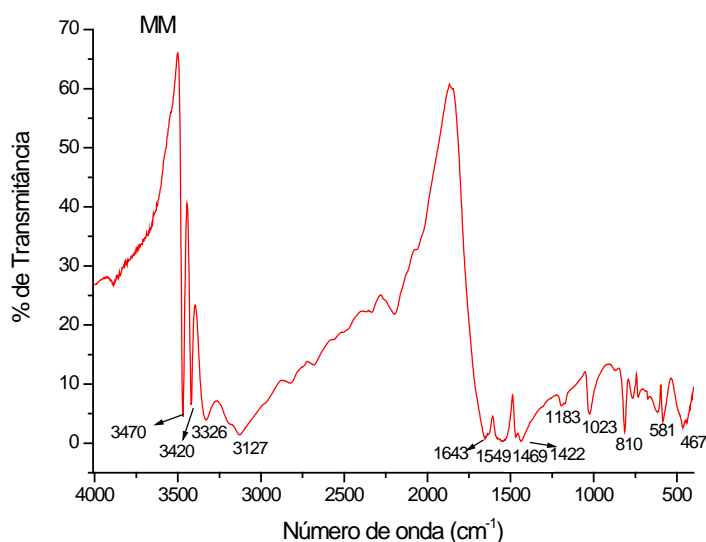


Figura 4.9 - Espectro de infravermelho da melamina.

As atribuições das principais bandas estão representadas na tabela 4.2.

Atribuições da Banda	Pani /MM (91/9)	Pani/MM (82/18)	Pani/MM (50/50)	MM
	3566 cm ⁻¹	3577 cm ⁻¹	3530 cm ⁻¹	-
Vibração de deformação axial de (N-H) assimétrica de aminas secundárias	3472 cm ⁻¹	3476 cm ⁻¹	3474 cm ⁻¹	3470 cm ⁻¹
Vibração de deformação axial de (N-H) simétrica de aminas secundárias	3421 cm ⁻¹	3414 cm ⁻¹	3439 cm ⁻¹	3420 cm ⁻¹
			3269 cm ⁻¹	3326 cm ⁻¹
			3142 cm ⁻¹	3127 cm ⁻¹
			3034 cm ⁻¹	
Impurezas ou soma de freqüências	2365 cm ⁻¹	2365 cm ⁻¹	-	-
Impurezas ou soma de freqüências	2335 cm ⁻¹	2326 cm ⁻¹	-	-
Estiramento (C =N) de grupos iminoquinona	1636 cm ⁻¹	1634 cm ⁻¹		

Estiramento (C=N) em anéis de triazina	1616 cm ⁻¹	1615 cm ⁻¹		1651 cm ⁻¹ 1549 cm ⁻¹
Estiramento de (C=C) de anel quinóide e/ou estiramento do anel (N=Q=N)	1586 cm ⁻¹	1588 cm ⁻¹	1588 cm ⁻¹	-
				1469 cm ⁻¹
Estiramento de (C=C) de anel benzênico	1498 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹	
				1422 cm ⁻¹
Estiramento de (Q=N-B)	1383 cm ⁻¹	1383 cm ⁻¹	1375 cm ⁻¹	-
Estiramento (C-N) de aminas aromáticas	1300 cm ⁻¹	1300 cm ⁻¹	1300 cm ⁻¹	-
			1232 cm ⁻¹	1183 cm ⁻¹
			1138 cm ⁻¹	1023 cm ⁻¹
Absorção eletrônica (N=Q=Q)	1160 cm ⁻¹	1160 cm ⁻¹	1160 cm ⁻¹	-
Estiramento de (C-H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, no plano.	1100 cm ⁻¹	1092 cm ⁻¹	1097 cm ⁻¹	-
Estiramento de (C-H) de anel aromático 1,4 dissubstituído, fora do plano.	822 cm ⁻¹	824 cm ⁻¹	826 cm ⁻¹	-
				810 cm ⁻¹
Deformação de anel aromático		668 cm ⁻¹	680 cm ⁻¹	
	615 cm ⁻¹			
				581 cm ⁻¹
Deformação de (C-C) em quinóides	478 cm ⁻¹	497 cm ⁻¹	499 cm ⁻¹	-
				467 cm ⁻¹
Anel aromático meta dissubstituído	406 cm ⁻¹	407 cm ⁻¹	408 cm ⁻¹	-

Tabela 4.2 – Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho dos copolímeros de PAni/MM, sintetizadas em diferentes proporções de anilina e melamina e do monômero MM.

Os espectros de infravermelho dos copolímeros de PAni/MM possuem bandas características do homopolímero de anilina e do monômero melamina. Nos

copolímeros observa-se uma banda dupla próximo a 1600 cm^{-1} característica de estiramento da ligação C=N das unidades de MM. A banda entre $1600 - 1654\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento em anel triazínico das unidades de MM. Outra alteração nos espectros de infravermelho dos copolímeros é na faixa que caracteriza as aminas primárias e secundárias região de $3300 - 3555\text{ cm}^{-1}$ onde existe bandas referentes as vibrações de estiramento da ligação N-H. Aminas primárias fornecem duas bandas nesta região, como é o caso do monômero MM e dos copolímeros PAni/MM, e aminas secundárias geralmente fornecem uma banda. As figuras 4.10 e 4.11 comparam os espectros do polímero PAni e do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9) onde é possível observar as bandas entre $1600 - 1654\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento em anel triazínico das unidades de MM e as bandas na região de $3300 - 3555\text{ cm}^{-1}$ referente as aminas.

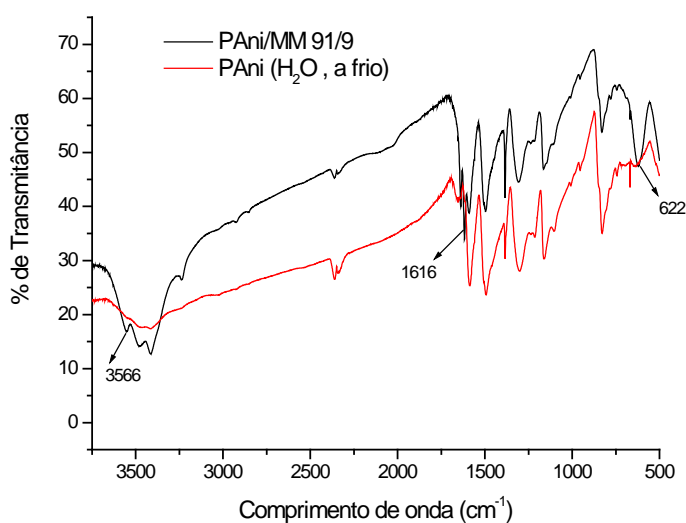


Figura 4.10 – Comparação entre os espectros de infravermelho do polímero PAni e do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9), faixa do espectro $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$

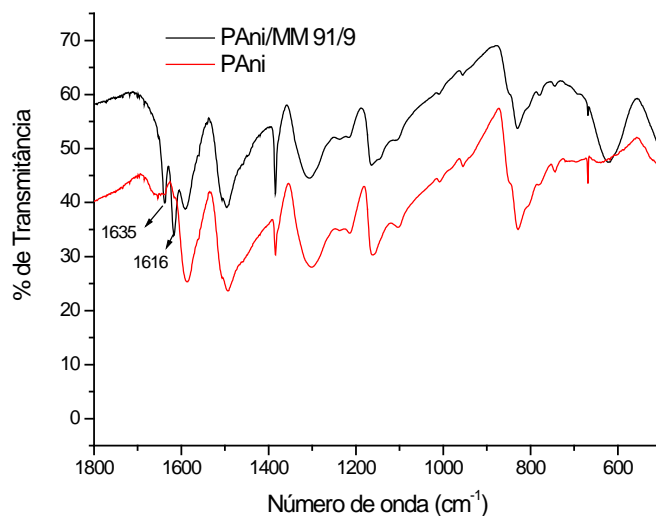


Figura 4.11 – Comparação entre os espectros de infravermelho do polímero PANi e do copolímero PANi/MM (razão molar 91/9), faixa do espectro 500 a 1800 cm^{-1}

4.2 Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível

Os espectros de absorção molecular no ultravioleta/visível foram obtidos utilizando-se um espectrômetro marca Shimadzu, modelo UV-2401 PC com banho termostaticado para manter as amostras a 25°C. As figuras 4.12, 4.13 , 4.14 e 4.15 apresentam os espectros de UV-Vis dos polímeros de PANi–BE, sintetizados em meios e temperaturas diferentes.

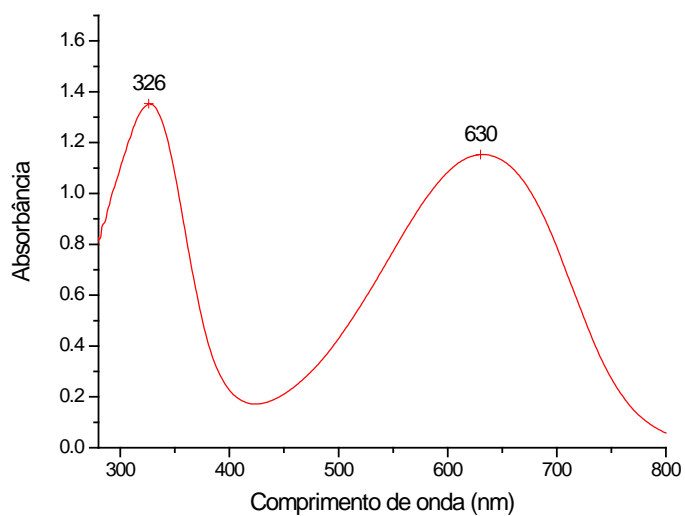


Figura 4.12– Espectro de UV –Vis da PANi-BE sintetizada em H₂O, a frio.

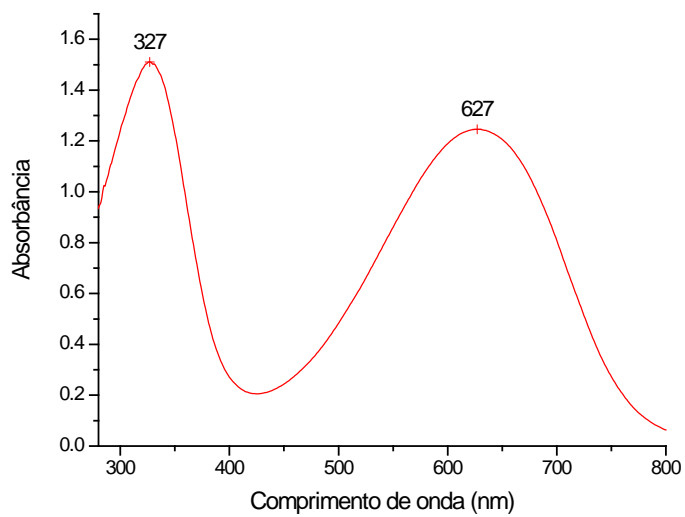


Figura 4.13 – Espectro de UV –Vis da PANi-BE sintetizada em H₂O, à quente.

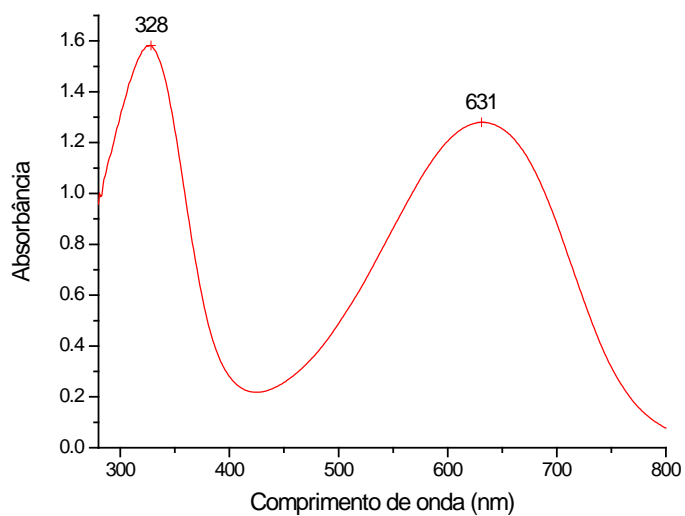


Figura 4.14 – Espectro de UV-Vis da PANi-BE sintetizada em EtOH, à frio.

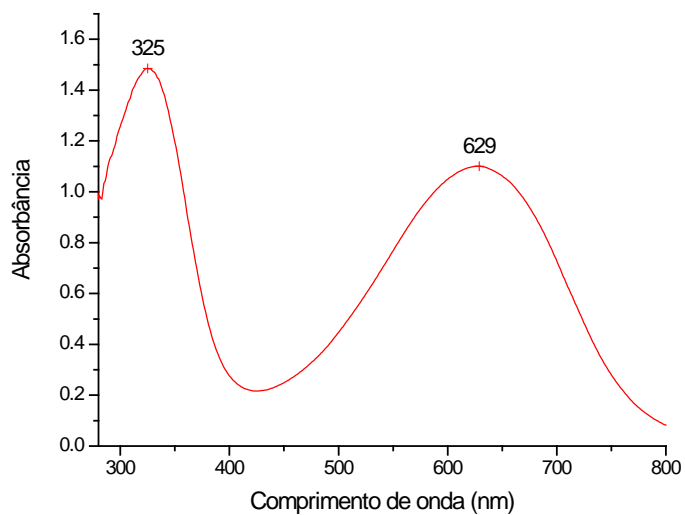


Figura 4.15 - Espectro de UV-Vis da PANi-BE sintetizada em EtOH, à quente.

Nos espectros de UV-Vis das polianilinas base esmeraldina, sintetizadas em diferentes meios e temperaturas, observa-se a presença de duas bandas: uma entre 325 e 328 nm referente à transição $\pi - \pi^*$ em anéis benzenóides e outra entre 627 e 631 nm referente à transição $n - \pi^*$ em anéis quinóides.

As atribuições das bandas estão representadas na tabela 4.3

Transições no UV-Vis	PAni H ₂ O, a frio	PAni H ₂ O, a quente	PAni EtOH, a frio	PAni EtOH, a quente
Transição $\pi - \pi^*$	326 nm	327 nm	328 nm	325 nm
Transição $n - \pi^*$	630 nm	627 nm	631nm	629nm

Tabela 4.3 – Transições no UV-Vis dos polímeros polianilina base esmeraldina (PAni-BE), sintetizadas em diferentes meios e temperaturas.

A comparação entre os diversos espectros de UV-Vis do polímero polianilina sintetizados em diferentes meio mostra que não existe diferença significativa entre eles referente as transições como mostra a figura 4.16.

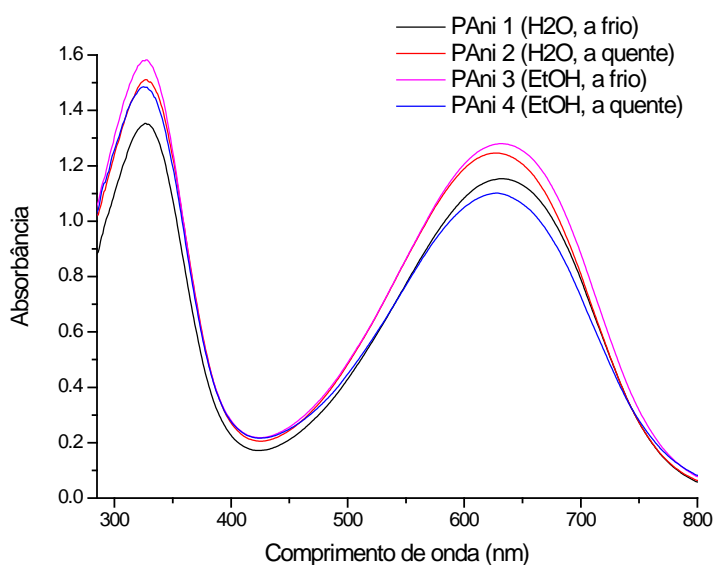


Figura 4.16 – Comparação entre os diversos espectros de UV-Vis da PAni-BE sintetizadas em vários meios e temperaturas.

As figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam os espectros de UV-Vis dos copolímeros de PAni/MM, sintetizados com diferentes proporções de polianilina e melamina.

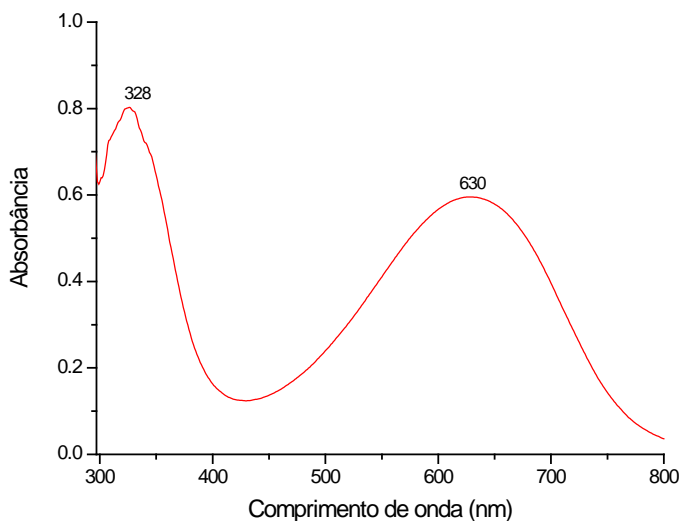


Figura 4.17 – Espectro de UV-Vis do copolímero PAni/MM (razão molar 91/9).

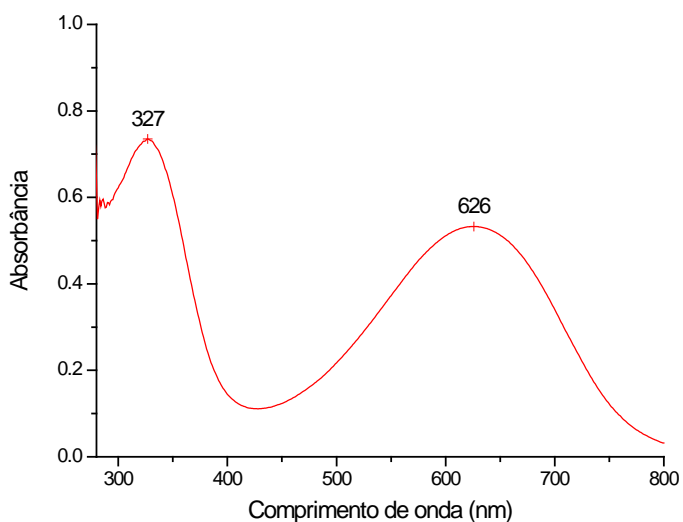


Figura 4.18 – Espectro de UV-Vis do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18).

Na tabela 4.4 apresentam-se os valores para as bandas de transição no UV-Vis dos copolímeros de PAni/MM.

Transições no UV-Vis	PAni/MM (91/9)	PAni /MM (82/18)	PAni/MM (50/50)
Transição $\pi - \pi^*$	328 nm	327 nm	Análise ainda não efetuada
Transição $n - \pi^*$	630nm	626 nm	Análise ainda não efetuada

Tabela 4.4 – Transições no UV-Vis dos copolímeros de Pani/MM, sintetizados com diferentes proporções de polianilina e melamina

A comparação entre os diversos espectros de UV-Vis da PAni-BE e dos copolímeros PAni/MM mostrou que não diferença significativa nas transições, como mostra a figura 4.19. Nos copolímeros PAni/MM não foi possível observar o pico em 251 nm característico do monômero MM referente a transição $n - \pi^*$ da triazina devido a interferência do solvente NMP. Torna-se necessário repetir as análises utilizando outro solvente, como por exemplo, THF (tetrahidrofurano) o qual não causa interferência na faixa de análise desejada.

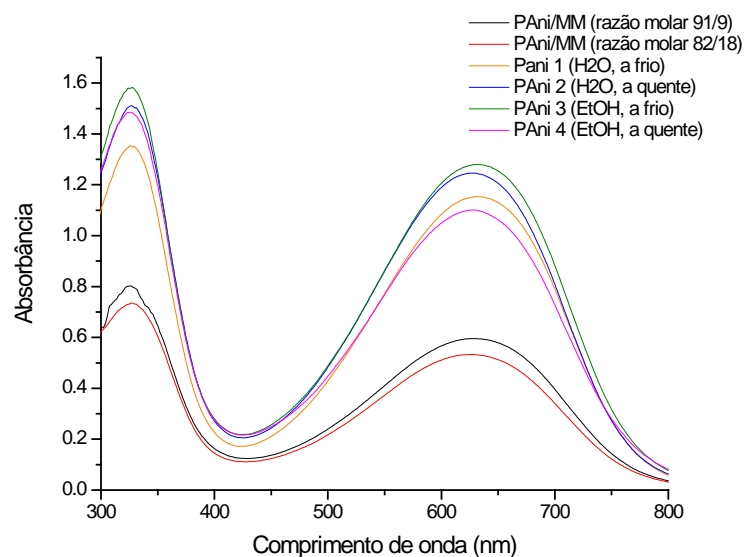


Figura 4.19 – Comparação entre os diversos espectros de UV-Vis da PAni-BE e copolímeros PAni/MM.

4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Raman, marca Renishaw, laser 514 nm, potência 2 mW, faixa de 2000 a 180 cm^{-1} . As análises foram realizadas com as amostras em pó. As figuras 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 mostram os espectros Raman do polímero PAni-BE sintetizados em H_2O , a quente.

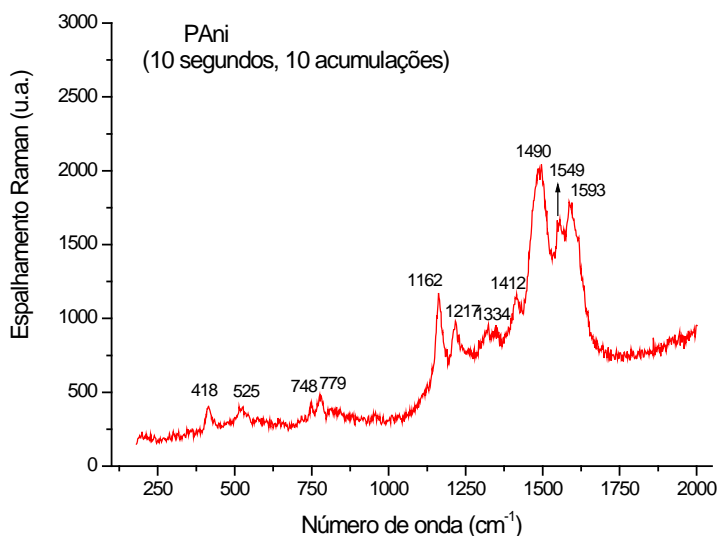


Figura 4.20 – Espectro Raman do polímero PAni-BE - análise 1

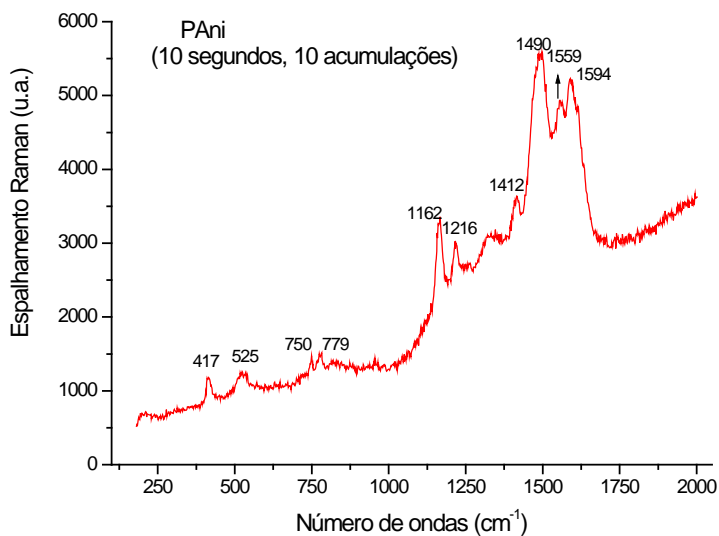


Figura 4.21 – Espectro Raman do polímero PAni-BE - análise 2.

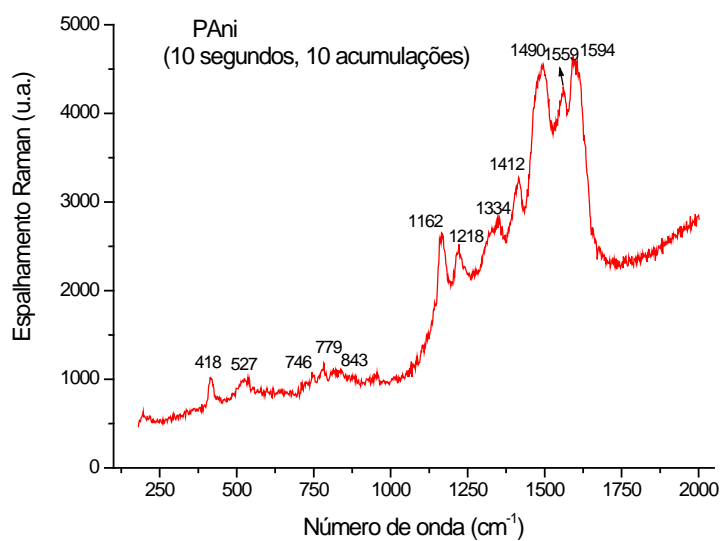


Figura 4.22 – Espectro Raman do polímero PAni-BE – análise 3.

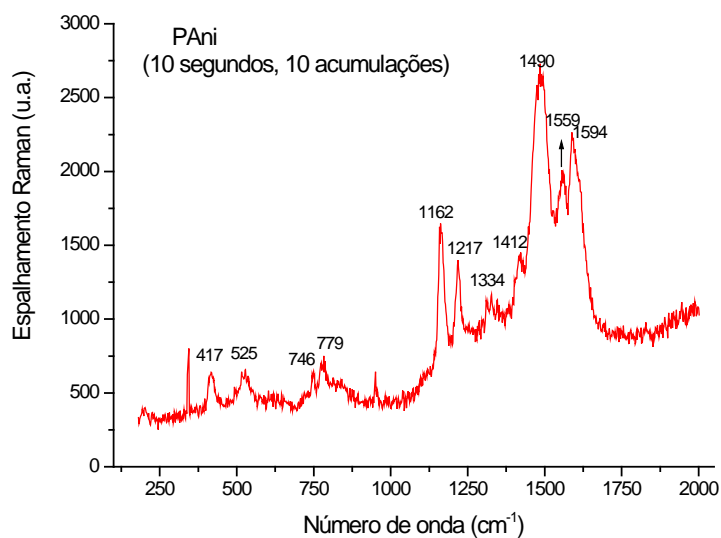


Figura 4.23 – Espectro Raman do polímero PAni-BE – análise 4

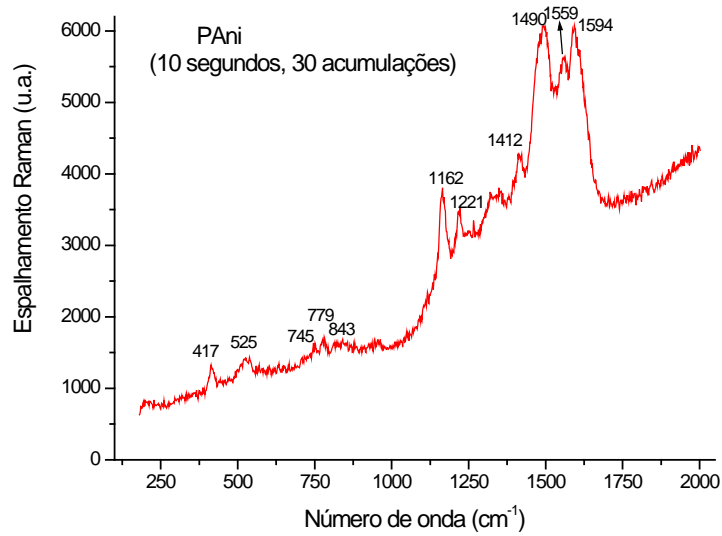


Figura 4.24 – Espectro Raman do polímero PANi-BE – análise 5

As figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28 mostram os espectros Raman dos copolímeros de PANi/MM.

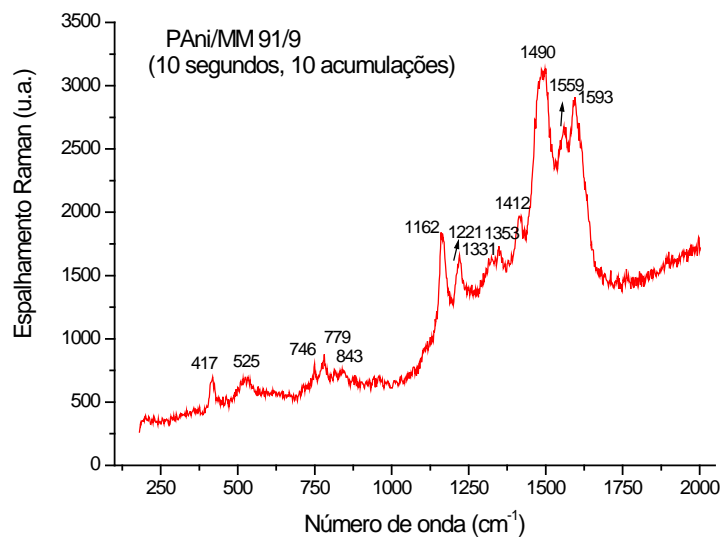


Figura 4.25 – Espectro Raman do copolímero PANi/MM (razão molar 91/9) análise 1

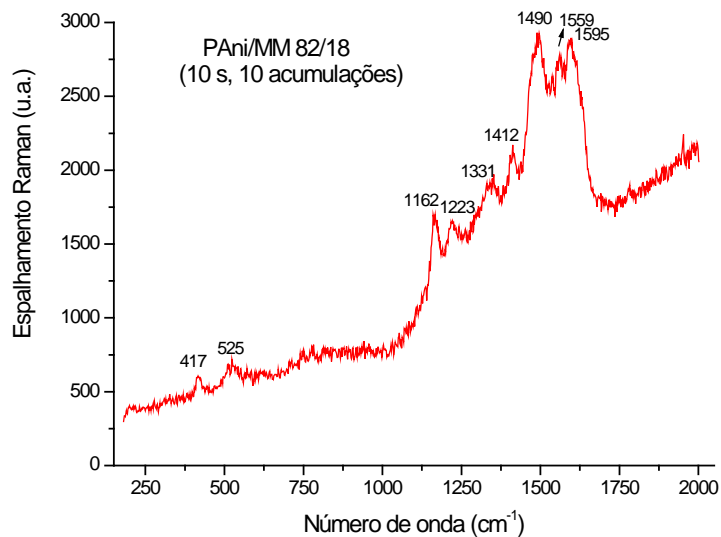


Figura 4.26 – Espectro Raman do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18) análise 1

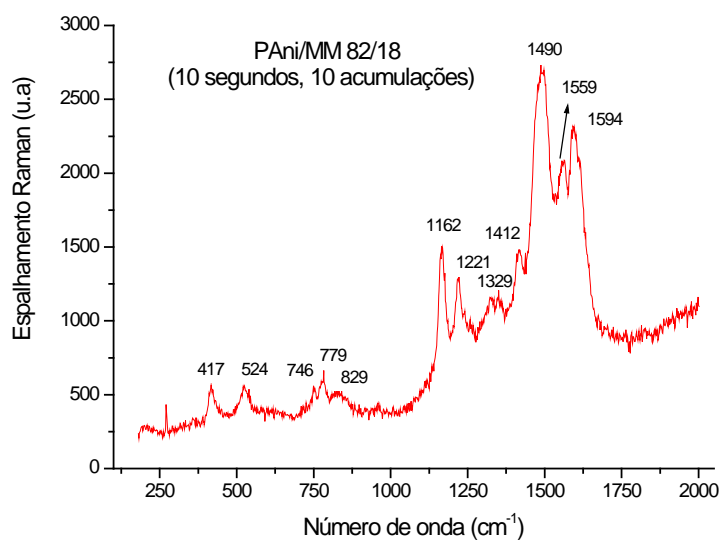


Figura 4.27 – Espectro Raman do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18) análise 2

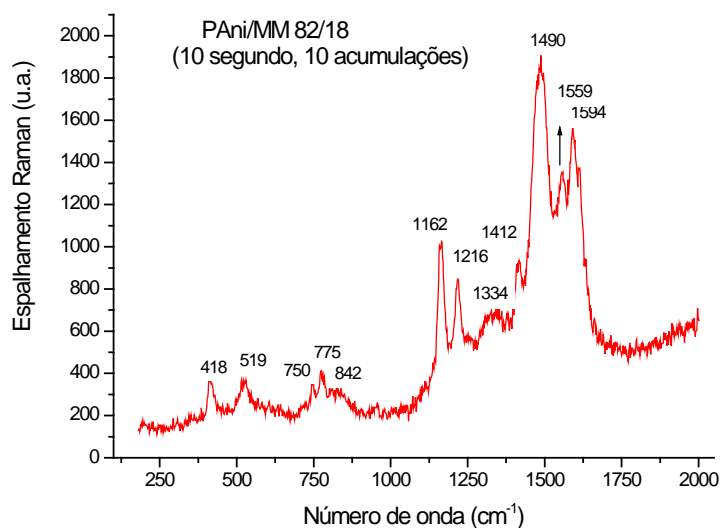


Figura 4.28 – Espectro Raman do copolímero PAni/MM (razão molar 82/18) análise 3

Na tabela 4.5 estão listadas as principais atribuições das bandas dos espectros Raman do polímero PAni, sintetizado em meio aquoso na faixa de temperatura de 45°– 50°C, e dos copolímero de PAni/MM com concentrações molares de 91/9 e 82/18. Os espectros Raman ainda estão sendo analisados, mas pela ampliação de algumas regiões é possível observar pequenas diferenças na faixa de 1500 a 1600 cm^{-1} (figura 4.29). As ampliações dos espectros na faixa de 200 a 800 cm^{-1} e de 1000 a 1400 cm^{-1} não apresentaram diferenças significativas como mostram as figuras 4.30 e 4.31 respectivamente.

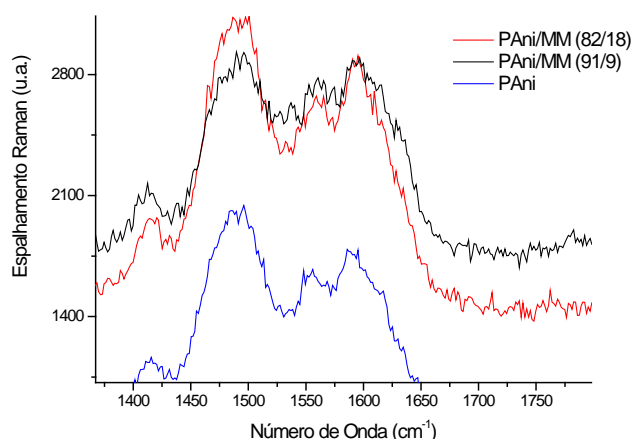
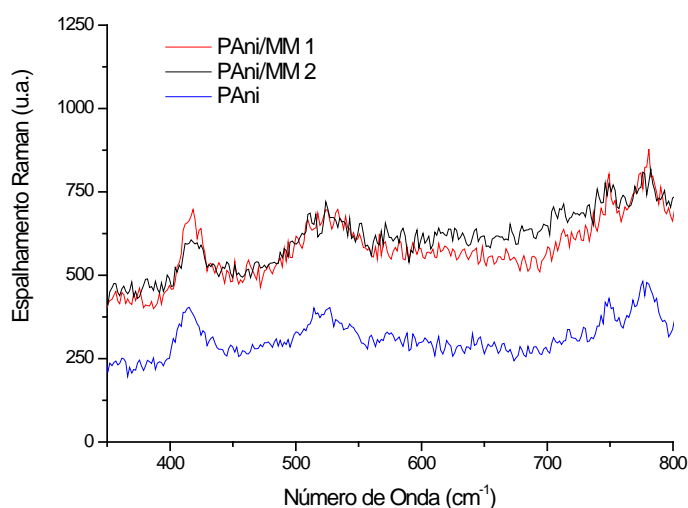


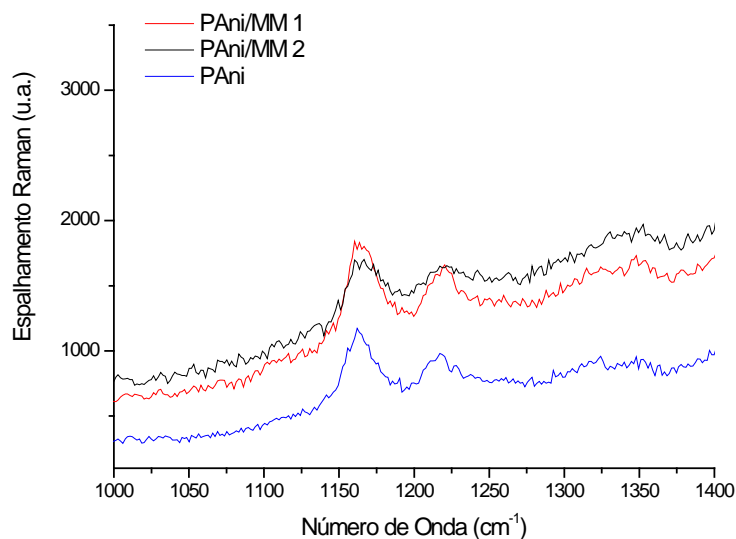
Figura 4.29 – Comparação entre os espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM (91/9) e PAni/MM (82/18).

Atribuições das bandas	PAni-BE H ₂ O, a quente	PAni/MM 91/9	PAni/MM 82/18
“wag” (C – H) fora do plano	417 – 418 cm ⁻¹	417 cm ⁻¹	417 cm ⁻¹
Torção (C – N – C)	525 – 527 cm ⁻¹	525 cm ⁻¹	524 -525 cm ⁻¹
Deformação de imina relacionada a anel quinóide	745 – 750 cm ⁻¹	746 cm ⁻¹	746 - 750 cm ⁻¹
Deformação de anel quinóide	779 cm ⁻¹	779 cm ⁻¹	775 - 779 cm ⁻¹
Deformação no plano (C – H)	1162 cm ⁻¹	1162 cm ⁻¹	1162 cm ⁻¹
Estiramento (C – N)	1216 – 1221 cm ⁻¹	1221 cm ⁻¹	1223 -1223 cm ⁻¹
Estiramento de radical semiquinona (>C – N ^{•+} –)	1334 cm ⁻¹	1331 cm ⁻¹	1329 - 1334 cm ⁻¹
Estiramento (C – C) em anéis quinóides	1412 cm ⁻¹	1412 cm ⁻¹	1412 cm ⁻¹
Estiramento (C = N) de segmentos não protonados	1490 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹	1490 cm ⁻¹
	1559 cm ⁻¹	1559 cm ⁻¹	1549 - 1559 cm ⁻¹
Estiramento (C = C) em anéis quinóides	1594 cm ⁻¹	1594 cm ⁻¹	1594- 1595 cm ⁻¹

Tabela 4.5 – Atribuições das bandas dos espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM (razão molar 91/9) e PAni/MM (razão molar 82/18).



4.30 – Comparação entre os espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM 1 (91/9) e PAni/MM 2 (82/18) na faixa de 200 a 800 cm⁻¹



4.31 - Comparação entre os espectros Raman do polímero PAni e dos copolímeros PAni/MM 1 (91/9) e PAni/MM 2 (82/18) na faixa de 1000 a 1400 cm⁻¹

4.4 Reação química

Na reação de polimerização da anilina em meio aquoso e a frio após os reagentes serem misturados, quase instantaneamente o meio reacional adquiriu uma coloração violeta, depois de 3 minutos tornou-se azul e somente após 5 minutos apresentou coloração verde esmeralda e a presença de um precipitado verde escuro com brilho acobreado já era perceptível. Transcorrido o tempo de reação de 2 horas a solução foi filtrada em funil de Buchner e obteve-se um precipitado verde esmeralda, polianilina sal de esmeraldina (PANI-SE) na forma de uma pasta. O filtrado também apresentava coloração verde esmeralda devido a presença de oligômeros da polianilina. Quando o precipitado foi dissolvido em solução de hidróxido de amônio NH_4OH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ocorreu uma mudança de coloração de verde esmeralda para azul escuro indicando a formação de polianilina base esmeraldina PAni-BE. Após 16 horas em que a solução ficou sob agitação, e a mesma foi filtrada e o precipitado dissolvido novamente em 500 mL de solução de

hidróxido de amônio, agitado por 30 minutos e filtrado novamente ; procedimento este, repetido por cinco vezes para a eliminação de oligômeros e cadeias poliméricas pequenas, foi possível obter o precipitado final o qual depois de seco em estufa e triturado apresentou coloração azul escuro e brilho metálico.

A reação de polimerização da anilina em meio aquoso e a quente transcorreu da mesma forma e a quantidade do polímero obtido foi ligeiramente menor. Já as reações em meio alcoólico apresentaram um rendimento bem menor devido a maior solubilidade da polianilina neste solvente.

As reações de copolimerização transcorreram de maneira semelhante a polimerização da anilina em meio aquoso, porém as mudanças de coloração do meio reacional demoraram um tempo maior para ocorrer e o precipitado final apresentou coloração mais escura (cor preta) e brilho metálico mais acentuado, como mostra a figura 4.32. A solubilidade relativa dos copolímeros em NMP aumentou.



Figura 4.32 – Precipitado obtido da reação de copolimerização da anilina e melamina razão molar 91/9

A proposta de mecanismo para a reação de copolimerização está demonstrada na figura 4.33 o qual é semelhante a polimerização da anilina.

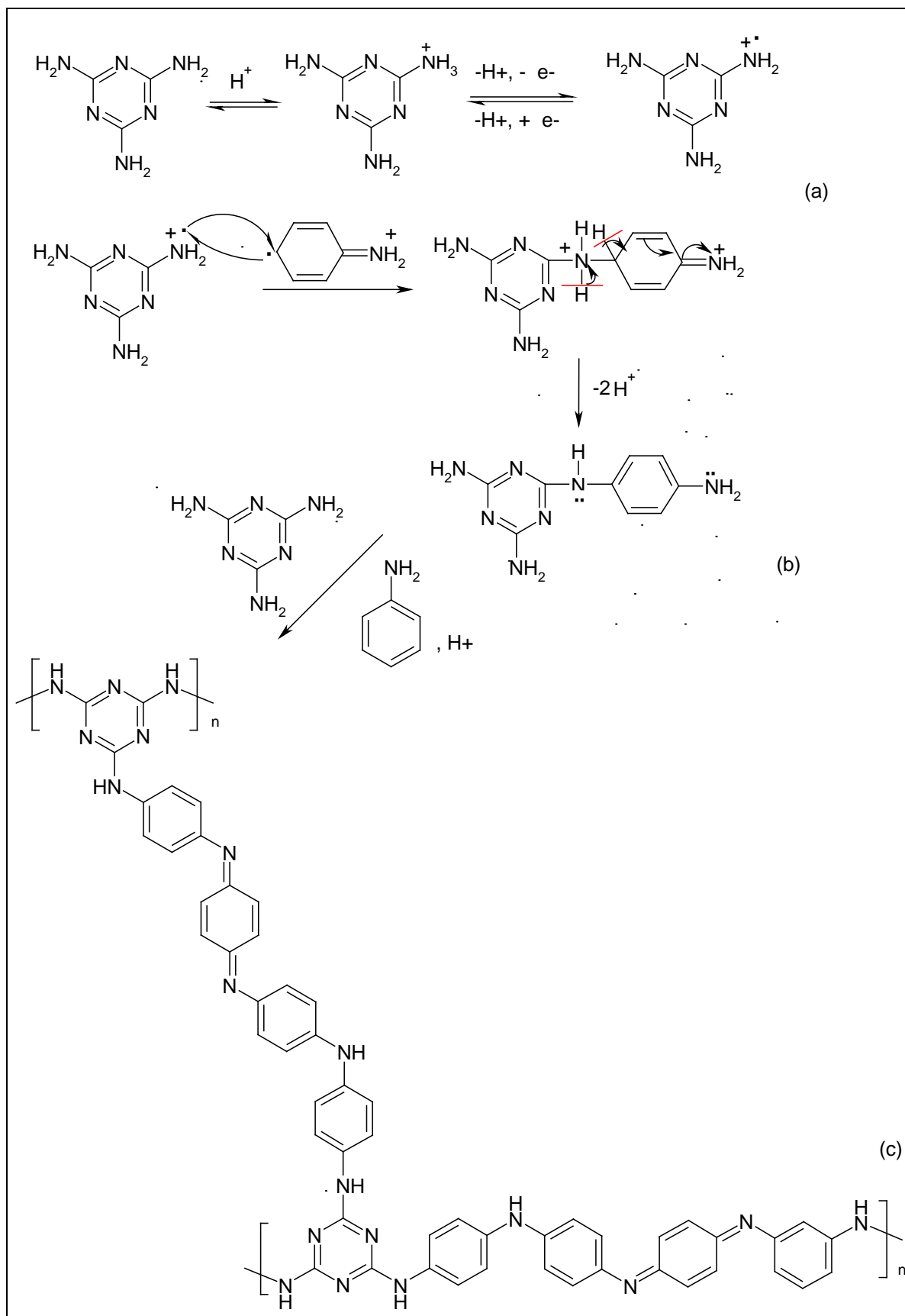


Figura 4.33– Mecanismo de polimerização proposto para a copolimerização Ani/MM.

4.5 Filmes Poliméricos

Os melhores filmes poliméricos obtidos foram os da PAni sintetizada em meio aquoso e a frio e dos copolímeros PAni/MM (91/9) e PAni/MM (82/18), sendo que o filme dos copolímeros apresentam m

aior brilho metálico e maior resistência. A figura 4.34 mostra o filme do copolímero PAni/MM (91/9).

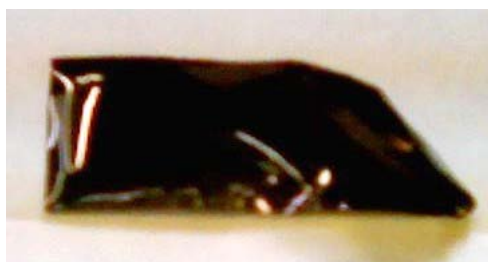


Figura 4.33 – Filme do copolímero PAni/MM razão molar 91/9.



PAni/MM 82/18

REFERÊNCIAS

AMARAL, T. P.; BARRA, G. M. O.; BARCIA, F.L.; SOARES, B. G. **Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, p. 149-157, 2001.

SATHYANARAYANA, D.N.; ANAND, J.; PALANIAPPAN, S. **Conducting polyaniline blends and composites.** Prog Polym Sci, nº 23, p. 993-1018, 1998.

BANERJEE, P.; MANDAL, B. M.; **Conducting polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds,** Macromolecules, nº 28 (11), p. 3940-3943, 1995.

CHIANG, J. C.; MACDIARMID, A. G., **Polyaniline: protonic acid of the emeraldine form to the metallic regime,** Synth. Met. 13 (1986) 193-205.

DE PAOLI, M. A., GIROTTO, E. M.; **Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos.** Química Nova, nº 22 (3), p. 258-268, 1999.

FAEZ, R.; MARTIN, I. M.; REZENDE, M. C.; DE PAOLI, M. A. **Acompanhamento do processamento de elastômeros por microscopia eletrônica de varredura.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, p. 121-125, 2001.

LI, X.G.; HUANG, M.R.; LIU, R. **Facile synthesis of semi-conducting particles of oxidative melamine/toluidine copolymers with solvatochromism.** Reactive & Functional Polymers, nº 62, p. 285-294, 2005.

MA, Z. H.; HAN, H. S., TAN, K. L.; KANG, E. T., NEOH, K. G., **Surface graft copolymerization induced adhesion of polyaniline film to polytetrafluoroethylene film e copper foil.** Eur Polym J.; 35 (7), p. 1279–1288, 1999.

MACDIARMID, A.G.; SHIMANO, J.Y. **Polyaniline, a dynamic block copolymer: Key to attaining its intrinsic conductivity?** Synthetic Metals, nº 123, p. 251-262, 2001.

MALINAUKAS, A., **Chemical deposition of conducting polymers.** Polymer, v. 42, p. 3957-3972, 2001.

MATTOSO, L.H.C., **Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades.** Química Nova, nº 19 (4), p. 388-399, 1996.

MORITA, M., HASHIDA, I., **Journal Applied Polymers Science**, nº 41, p. 1073, 1990.

AKCELRUD, L.; MANGRICH, A.S.; RODRIGUES, P.C.; LISBOA-FILHO, P.N. **Polyaniline/polyurethane networks. II. A spectroscopic study.** Polymer, p. 1-12, 2005.

PEI, Q.; BI, X., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, **38**, 1819.

RODRIGUES, P. C.; **Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada**, Dissertação (doutorado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

SATHYANARAYANA, D.N.; RAO, P.S. **Synthesis of electrically conducting copolymers of aniline with *o/m*-amino benzoic acid by an inverse emulsion pathway.** Polymer Communication, nº 43, p. 5051-5058, 2002.

MOTHEO, A.J.; MIRAS, M.C.; BARBERO, C.; VILCA, D.H.; SBAITE, P. **Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline**. *European Polymer Journal*, nº 40, p. 1445-1450, 2004.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G., **Polyaniline, preparation of a conducting polymer**, *Pure Applied Chemistry*, IUPAC, vol. 74, nº 5, p. 857-867, 2002

THANGARATHINAVELU, M., TRIPATHI, A.K., GOEL, T.C.; VARNA, I.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, nº 51, p. 1347, 1994

YAJIMA, E. M., **Estudo de propriedades redox da polianilina aplicada como matriz ativa para sensores eletroquímicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2003.

Yang, L.S., Shan, Z.Q., Hou, P.M., Chen, W.X. and Liu, L., *J. Power Sources*, Nº 44, p 499, 1993.

ZHAO, B. Z.; NEOH K.G.; LIU, F. T.; KANG, E. T.; TAN, K. L.; **N-alkylation of polyaniline with simultaneous surface graft copolymerization for inducing and maintaining a conductive state**. *Langmuir*; 16(26), p. 10540–10546, 2000.

KINLEY, P. J.; MENON, V.; DING, Y. **A mechanist investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique**, *J Electrochem. Soc.* 146 (10) p 3690-3695, 1999.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)