



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

Tese de Doutorado

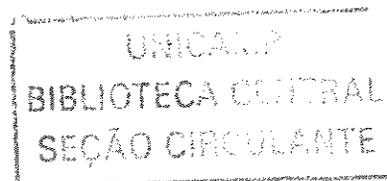
**Síntese da PANi(ADBS) em escala pré-piloto e processamento de
suas blendas com Noryl® e HIPS**

Aluno: Olacir Alves Araújo

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Campinas

2005



UNIDADE BC
Nº CHAMADA 7-UNICAMP
Araújo
EX
COMBO BC/ 65249
ROC 6.00086-05
D κ
PREÇO 11,00
DATA 17.12.05
Nº CPD -
Bib. id. 364.334

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Ar15s

Araújo, Olacir Alves, 1972.
Síntese da PANi(ADBS) em escala pré-piloto e
processamento de suas blendas com Noryl® e HIPS
/ Olacir Alves Araújo. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli

Tese (doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polianilina. 2. Hips. 3. Noryl. 4. Antiestáticos.
I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

“Também eu por certo sou homem mortal, igual a todos os outros, e da descendência daquele primeiro que da terra foi plasmado, e no ventre da minha mãe fui formado carne. E tendo nascido, respirei o ar comum, e caí, igualmente, sobre a mesma terra, e soltei a primeira voz, como todos, chorando. Envolto em faixas fui criado, e com grande cuidado. Nenhum rei teve outro gênero de nascimento. Logo, não há para todos senão um modo de entrar na vida e de sair dela. Por isso desejei a inteligência e ela me foi dada; invoquei o Senhor, e veio a mim o espírito da sabedoria; e preferi-a aos reinos e aos tronos, e julguei que as riquezas nada valiam em sua comparação. Nem pus em paralelo com ela as pedras preciosas, porque todo o ouro do seu lado é um pouco de areia, e a prata será considerada como lodo à sua vista. Eu amei-a mais do que a saúde e a formosura, e resolvi-me a tê-la por luz, porque a sua claridade é inextinguível. Todos os bens me vieram com ela, e inumeráveis riquezas por suas mãos; e regoziquei-me em todas as coisas. E se alguém deseja a profundidade da ciência, ela é que sabe o passado, e que julga o futuro; penetra as sutilezas dos discursos e as soluções dos argumentos; conhece os sinais e os prodígios antes que eles apareçam, o que tem que acontecer no decurso do tempo e dos séculos. Eu, pois, resolvi-me a toma-la por companheira da minha vida, sabendo que ela repartirá comigo dos seus bens, e que será o meu conforto nos meus cuidados e dissabores.”

Livro da Sabedoria, 7, 1,3-11; 8, 8-9.

Esta tese é dedicada à minha amada esposa Ivone, que com seu amor, carinho, dedicação, sabedoria e, principalmente, compreensão, propiciou uma caminhada agradável, das tantas que ainda temos pela frente, juntos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- ✓ A Deus, por este conjunto complexo de reações químicas, chamado Vida.
- ✓ Aos meus familiares em Goiânia, pelo suporte recebido.
- ✓ Ao orientador Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, por ter me recebido em seu laboratório, concedendo-me a oportunidade de aperfeiçoar meus conhecimentos. Pelo suporte acadêmico oferecido e, principalmente, por estes anos de convivência harmoniosa, humana e sem imposições, que só ajudaram a engrandecer o meu caráter. Sempre digo que na vida profissional levamos um pouco daqueles professores que nos marcaram positivamente e daqueles que nos marcaram negativamente. Nos espelhando nos primeiros e tentando não ser como os últimos. Você está entre os primeiros.
- ✓ À Dra. Márcia Spinacé pelas discussões, apoio e pelo conhecimento repassado e que contribuíram na realização deste trabalho.
- ✓ Ao Dr. Mauro Oviedo pela parceria nos trabalhos e pelas constantes discussões e esclarecimentos.
- ✓ Ao Dr. Carlos Leite, do Instituto de Física Gleb Wataghin, pela confiança depositada durante estes anos.
- ✓ Ao Waldomiro e Simone pela amizade goiana e pelo apoio em Campinas.
- ✓ À amiga Cristiane Martins pela receptividade e disposição em ajudar.
- ✓ Aos amigos paulistanos Prof. Dra. Cláudia Longo e Augusto Morita, pela receptividade e simpatia.
- ✓ Aos amigos do LPCR, Profa. Ana Flávia, Rogério Chiachio, Rogério Nonô, Viviane, Jilian, Dirnei, Dênisson, Adriana, Ana Cláudia, Márcio, Wilson Sueoka, Ralf, Karen, André, Joyce, Júlia, Thiago e Bárbara pela convivência alegre durante estes anos.
- ✓ Aos técnicos do LPCR Sarah, Liliane e Rodrigo pela valiosa colaboração. À técnica Simone pela contribuição no processamento de polímeros.
- ✓ Ao técnico Mário, da Mecânica Fina, pela prontidão em ajudar e qualidade dos serviços.
- ✓ Ao técnico Ailton da Planta Piloto pela ajuda na montagem do sistema de síntese.

- ✓ Ao Prof. Fernando Galembeck e à técnica Maria do Carmo pela utilização da extrusora dupla rosca.
- ✓ À Dra. Mirabel Cerqueira Rezende do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial (IAE/CTA) pela utilização do equipamento de medida de refletividade na região de microondas.
- ✓ Aos pesquisadores e profissionais do IAE/CTA, Rogério Biscaro, Joseane, Adriano, Eng. Guilherme e Sd. J. Galvão pela valiosa ajuda na realização das medidas.
- ✓ À GE Plastics South America pela parceria, nas pessoas de Paulo Santos, João Girioli, Edras de Oliveira e Rodrigo Thomazini.
- ✓ Aos profissionais da GE Plastics South America, Joaquim Siqueira, Lucas, Denílson, Adalto, Amanda, Renata e Anderson, pelos relevantes trabalhos prestados e que contribuíram para a conclusão deste trabalho.
- ✓ À todos os funcionários do Instituto de Química – Unicamp, que de forma direta ou indireta participaram deste trabalho.
- ✓ À Universidade Estadual de Goiás pela concessão da licença remunerada.
- ✓ À Fapesp pelo financiamento do projeto (processo 02/03302-3).
- ✓ À empresa Bann Química pela doação da anilina.

A Deus novamente, por ter personificado a sabedoria em todas estas pessoas que estão ou estiveram em minha volta.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2001. Mestrado em Química. Universidade Federal de Goiás, Goiás, Brasil. Título: Síntese e Caracterização de Compósitos Eletricamente Condutores de Silicona/Polipirrol e Silicona/Polianilina. Orientador: Wilson Botter Júnior.

1998. Especialização: Docência Em Ensino Superior. (Carga horária: 390h) Universidade Estadual de Anápolis, Goiás, Brasil. Título: Docência no Ensino Superior. Orientadora: Marilza Luzia Montagnini.

1995. Graduação em Química - Bacharelado. Universidade Federal de Goiás, Goiás, Brasil.

2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Universidade Estadual de Goiás - UEG

Vínculo institucional

1997 – 1998. Professor em cargo comissionado, Carga horária: 40.

1999 – Atual. Servidor público, Docente de Ensino Superior Nível 5, Carga horária: 40.

Universidade Federal de Goiás - UFG

Vínculo institucional

2001 – 2002. Professor substituto, contrato temporário, Carga horária: 40.

1996 – 1996. Professor substituto, contrato temporário, Carga horária: 40.

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

3.1. Resumos simples em anais de eventos

1. Araújo, Olacir Alves; De Paoli, Marco-Aurelio. Obtenção de Blendas de Noryl com PANi(ADBS). 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino-americano de Química, Salvador, 2004.

2. Oviedo, Mauro Alfredo Soto; Araújo, Olacir Alves; De Paoli, Marco-Aurelio. Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina-ADBS e montmorilonita organofílica em solução etanol:água. 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino-americano de Química, Salvador, 2004.

3. Oviedo, Mauro Alfredo Soto; Nogueira, Viviane Carvalho; Longo, Cláudia; Araújo, Olacir Alves; De Paoli, Marco-Aurelio. Conductive blend based on epichloromer-C rubber and polyaniline: an electrode for capacitors. II Encontro da SBPMAT, Rio de Janeiro, 2003.

4. Alencar, Kelly Souza de; Araújo, Olacir Alves; Botter Jr., Wilson. Obtenção de compósitos de polianilina e borracha natural. 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.

5. Alencar, Kelly Souza de; Araújo, Olacir Alves; Botter Júnior, Wilson; Oliveira, Sérgio Botelho de. Obtenção de Compósitos de Polipirrol e Borracha Natural. XLI Congresso Brasileiro de Química – Associação Brasileira de Química, Porto Alegre, 2001.

6. Araújo, Olacir Alves; Botter Jr., Wilson. Obtenção de compósitos eletricamente condutores de PDMS/MnO₂/Polipirrol. XL Congresso Brasileiro de Química – Associação Brasileira de Química, Recife, 2000.

3.2 Resumos expandidos em anais de eventos

1. Oviedo, Mauro Alfredo Soto; Araújo, Olacir Alves; De Paoli, Marco-Aurelio. Synthesis and properties of polyaniline-DBSA intercalated on organophilic montmorillonite platelet. IUPAC World Polymer Congress MACRO 2004, Paris, França.

2. Araújo, Olacir Alves; De Paoli, Marco-Aurelio. Temperature and DBSA Concentration Effect on Electrical Conductivity of Noryl/PAni(DBSA) Blends. In: PPS 2004 Americas Regional Meeting, Florianópolis, 2004.

3. Araújo, Olacir Alves; Paoli, Marco Aurelio de. Obtenção de polianilina em sistemas etanol:água usando ADBS como dopante. In: 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2003.

4. Dezotti, Márcia; Carvalho, Eudimar; Moreira, Marlene; Botter Jr., Wilson; Araújo, Olacir Alves; Silveira, Eudes Nunes da. A New Application of the Polyaniline: Photocatalyst to Effluent Treatment. 2^o Simpósio Ibero-Americano de Polímeros; 4^o Simpósio Latino-Americano de Polímeros; 6^o Colóquio Internacional de Macromoléculas, Gramado 1994. v. 2, p. 828-830.

5. Araújo, Olacir Alves; Silveira, Eudes Nunes, Botter Jr., Wilson; da; Dezotti, Márcia. Preparation and Morphology of Electrically Conductive Poly(dimethylsiloxane)-Polyaniline composite. 2^o Simpósio Ibero-Americano de Polímeros; 4^o Simpósio Latino-Americano de Polímeros; 6^o Colóquio Internacional de Macromoléculas, Gramado 1994. v. 1, p. 111-113.

3.3 Artigos completos publicados em periódicos

1. Araújo, Olacir Alves; Botter Jr., Wilson; Carvalho, Jesiel Freitas; Verde, Ediron Lima. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. Química Nova, São Paulo - Brasil, 2003, 26, 754-756.

2. Sousa, Rafael Arromba de; Araújo, Olacir Alves; De Paoli, Marco-Aurelio; Freitas, Patrícia Scandiucci de. Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-Piloto. Química Nova, 2003, 26, 938-942.

RESUMO

SÍNTESE DA PANI(ADBS) EM ESCALA PRÉ-PILOTO E PROCESSAMENTO DE SUAS BLENDS COM PLÁSTICOS DE ENGENHARIA

A polianilina (PAni) é um polímero intrinsecamente condutor que apresenta potencial aplicação tecnológica, mas possui baixa processabilidade. Entretanto, se misturada a termoplásticos, que possuam propriedades mecânicas adequadas, podem ser obtidas blends com características de dissipação de carga eletrostática. Os plásticos dissipadores convencionais apresentam resistividade superficial que varia de 10^5 a $10^{12} \Omega$. Neste trabalho foi realizada a otimização da síntese da PAni dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico, PAni(ADBS), em escala de bancada, e posterior produção em escala pré-piloto em um reator de 10 L, usando solução etanol/água (2:5 v/v) como meio reacional, em substituição ao sistema tradicional que usa água pura. As amostras foram caracterizadas por medida de condutividade elétrica, espectroscopia no infravermelho, difração de R-X, análise elementar CHN, TGA, DSC e densidade de sólidos. Com este sistema foi possível diminuir o tempo de filtração e eliminar a etapa de purificação, mantendo as principais características da PAni(ADBS). Foram obtidos três tipos de PAni(ADBS), diferenciados pelo teor de ADBS, cuja condutividade elétrica variou de 10^{-1} a 10^{-3} Scm^{-1} . A PAni(ADBS) foi utilizada na obtenção de blends com Noryl e HIPS em misturador interno acoplado a um reômetro de torque e em extrusora dupla-rosca. Estas blends foram caracterizadas por medida de resistência elétrica superficial e volumétrica, TGA, DSC, microscopia óptica e MEV, reometria de torque e monitoramento da fotodegradação. As blends Noryl/PAni(ADBS) contendo maior teor de ADBS foram as que apresentaram menor valor de resistividade elétrica, com diminuição de até 8 ordens de grandeza para 40% de PAni(ADBS). As blends HIPS/PAni(ADBS) obtidas em extrusora dupla-rosca foram utilizadas na injeção de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração e flexão. Estas apresentaram boas propriedades mecânicas e valores de resistividade superficial típicos dos dissipadores de carga estática, 10^{10} - $10^5 \Omega$ (10 – 30% de PAni(ADBS)).

ABSTRACT

SYNTHESIS OF PANI(DBSA) IN PRE-PILOT SCALE AND PROCESSING OF ITS BLENDS WITH ENGINEERING PLASTICS

Polyaniline (PAni) is an intrinsically conducting polymer with powerful technological applications, but it has poor processability. However, when blended with thermoplastics, it is possible to obtain materials which can be used as electrostatic dissipative materials, with surface resistivity from 10^{12} to $10^5 \Omega$. In this work the synthesis of polyaniline doped with dodecylbenzene sulphonic acid, PAni(DBSA), was optimized in low scale for further production in pre-pilot scale using a 10 L reactor. Ethanol/water (2:5 v/v) solution was used as solvent for synthesis instead of water, which is the most common solvent used. The samples were characterized by electrical conductivity measurements, infrared spectroscopy, X-Ray diffraction, elementary analysis (CHN), TGA, DSC, and density of solids. Using ethanol/water as solvent it was possible to reduce the time of filtration and to eliminate the purification step, maintaining the main characteristics of PAni(DBSA). It was obtained three kinds of PAni(DBSA), whose difference was the DBSA concentration, with electrical conductivity in the range of $10^{-1} - 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. PAni(DBSA) was blended with Noryl and HIPS using an internal mixer coupled to a torque rheometer and a twin-screw extruder. These blends were characterized by surface and volumetric electrical resistance measurements, TGA, DSC, optical microscopy, SEM, and torque rheometry, its photodegradation as also monitored. Noryl/PAni(ADBS) blends with higher DBSA concentration showed the lower electrical resistivity, which decreased by 8 orders of magnitude for 40% of PAni(ADBS). HIPS/PAni(ADBS) blends prepared in a twin-screw extruder were injection molded for obtain specimens for tensile and flexural tests. These blends showed good mechanical properties and surface resistivity from 10^{10} to $10^5 \Omega$ (10 – 30% of PAni(DBSA)), indicating its as electrostatic dissipative materials.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
LISTA DE FIGURAS.....	xxiii
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO GERAL.....	3
1.1. Blendas Poliméricas.....	3
1.1.1. Aspectos gerais	4
1.2. Polímeros extrinsecamente condutores	8
1.3. Polímeros condutores	15
1.4. Combinações de polianilina com outros polímeros	21
1.5. Blendas com polímeros condutores no LPCR	27
CAPÍTULO 2	31
2. OBJETIVO	33
CAPÍTULO 3	35
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI(ADBS).....	37
3.1. Introdução.....	37
3.2. Parte Experimental.....	42
3.2.1. Processo de otimização da síntese da PANi(ADBS).....	42
3.2.1.1. Descrição geral do método de síntese	43
3.2.1.2. Testes preliminares	44
3.2.1.3. Síntese em sistema etanol/água (2:5 v/v)	46
3.2.1.4. Influência do volume da solução de lavagem.....	48
3.2.2. Obtenção de PANi(ADBS) em escala pré-piloto	49
3.2.3. Caracterização das amostras de PANi(ADBS).....	50
3.2.4. Tratamento dos resíduos gerados na síntese da PANi(ADBS)	52
3.3. Resultados e Discussões.....	52
3.3.1. Rendimento e condutividade elétrica.....	52
3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	61
3.3.3. Difração de raios-X	66
3.3.4. Análise elementar (CHN)	68
3.3.5. Termogravimetria.....	69

3.3.6. Influência da quantidade de solução de lavagem	76
3.3.7. PANi(ADBS) em escala pré-piloto	80
3.3.8. Tratamento dos resíduos da síntese da PANi(ADBS)	85
3.4. Conclusões Parciais.....	92
CAPÍTULO 4	95
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE PANI(ADBS)/HIPS	97
4.1. Introdução	97
4.2. Parte Experimental.....	100
4.2.1. Preparação de blendas de HIPS/PAni(ADBS) em misturador interno	100
4.2.2. Preparação de blendas de HIPS/PAni(ADBS) em extrusora dupla-rosca	100
4.2.3. Injeção de corpos de prova.....	101
4.2.4. Termoformagem	102
4.2.5. Caracterização.....	103
4.3. Resultados e Discussões.....	105
4.3.1. Blendas preparadas em misturador interno	105
4.3.2. Blendas preparadas em extrusora dupla-rosca	106
4.3.2.1. Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial	108
4.3.2.2. Microscopias	111
4.3.2.3. Ensaio mecânico	113
4.3.2.4. Resistividade elétrica	119
4.3.3. Monitoramento da fotodegradação	120
4.4. Conclusões parciais	128
CAPÍTULO 5	129
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE NORYL/PANI(ADBS)	131
5.1. Introdução	131
5.2. Parte Experimental.....	134
5.2.1. Preparação de blendas de Noryl/PAni(ADBS) em misturador interno	134
5.2.2. Influência da temperatura de processamento.....	134
5.2.3. Influência da adição da PANi após fusão do Noryl.....	134
5.2.4. Preparação de blendas de PPO/PAni(ADBS), PPO/HIPS e misturas de PPO/ADBS em misturador interno.....	134
5.2.5. Preparação de blendas de PPO/HIPS/PAni(ADBS) em misturador interno.....	135
5.2.6. Preparação de misturas Noryl/ADBS em misturador interno	135
5.2.7. Blendas de Noryl/PAni(ADBS) em extrusora dupla-rosca	136
5.2.8. Caracterização.....	136
5.3. Resultados e discussões	137
5.3.1. Reometria de torque e resistividade elétrica.....	137
5.3.1.1. Blendas de Noryl/PAni(ADBS)	137
5.3.1.2. Influência da temperatura de processamento	140

5.3.1.3. Efeito da adição da PAni(ADBS) após fusão do Noryl	142
5.3.1.4. Blendas de PPO/PAni(ADBS), PPO/HIPS e misturas de PPO/ADBS.....	142
5.3.1.5. Blendas de PPO/HIPS/PAni(ADBS).....	147
5.3.2. Termogravimetria.....	149
5.3.3. Calorimetria exploratória diferencial.....	151
5.3.4. Microscopias.....	152
5.3.6. Monitoramento da fotodegração	155
5.3.7. Preparação de blendas Noryl/PAni(ADBS) em extrusora dupla-rosca.	159
5.4. Conclusões parciais	163
CAPÍTULO 6	165
6. Conclusões	167
7. Referências Bibliográficas.....	171

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área
ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
ADBS	Ácido dodecilbenzeno sulfônico
APTS	Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Banda de condução
BE	Base esmeraldina
BV	Banda de valência
C	Concentração final da anilina
DBSAn	Sal <i>anilinium</i> -dodecilbenzeno sulfonato
DSC	(Differential Scanning Calorimetry) Calorimetria diferencial exploratória
E_g	Energia da banda proibida
EPDM	copolímero etileno-propileno-dieno
FTIR	(Fourier transform infrared) Infra-vermelho com transformadas de Fourier
HIPS	Poliestireno de alto impacto
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
IPN	(Interpenetrating polymer network) Redes polimérica interpenetrantes
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
<i>n</i>	Número de mols
<i>N</i>	Número de moléculas
NMP	N-metilpirrolidona
<i>p</i>	Pressão
<i>p</i>	Número de contatos intermoleculares
PAni	Polianilina
PAni(ADBS)	Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico
PB	Polibutadieno
PBMA	Poli(butil metacrilato)
PC	Policarbonato
PET	Poli(etileno tereftalato)
phr	(<i>parts per hundred parts of resin</i>) Partes por cem
PIC	Polímeros intrinsecamente condutores
PPO	Poli(1,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno); poli(<i>p</i> -óxido de fenileno)
PPy	Polipirrol
PS	Poliestireno
PSS	Poliestireno sulfonado
PTh	Politiofeno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
Q	Razão molar ADBS/anilina
<i>r</i>	Razão molar inicial oxidante/monômero
R	Raio da partícula

R_n	Rendimento nominal
R_r	Rendimento real
R_s	Resistência superficial
R_v	Resistência volumétrica
R-X	Raios-X
SAN	Poliestireno-co-acrilonitrila
SBS	copolímero (estireno-butadieno-estireno)
SEBS	Copolímero poliestireno- <i>b</i> -poli(etileno-butileno)- <i>b</i> -poliestireno
SMMA	Poliestireno-co-metil metacrilato
SSEBS	SEBS sulfonado
t	Tempo
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	(thermo gravimetric analyzer) analisador termogravimétrico
T_p	Temperatura de processamento
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V_R	Velocidade de rotação
W_a	Trabalho de adesão
ΔE_g	Diferença de energia entre orbitais
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
γ	
σ	Condutividade elétrica
λ	Comprimento de onda
γ	Tensão interfacial
ΔG_m	Varição na energia livre de mistura
ΔH_m	Varição na entalpia de mistura
η_m	Viscosidade da matriz termoplástica
ρ_s	Resistividade elétrica superficial
ρ_v	Resistividade elétrica volumétrica

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Níveis superiores e inferiores dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3	45
Tabela 3.2. Quantidades de reagentes e os ensaios realizados.....	45
Tabela 3.3. Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 preliminar.	47
Tabela 3.4. Níveis inferiores e superiores dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo.	48
Tabela 3.5. Quantidade dos reagentes utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo.	48
Tabela 3.6. Rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras de PANi obtidas em sistema aquoso e sistema etanólico.....	53
Tabela 3.7. Valores de variação de massa e condutividade elétrica das frações da amostra PANi-Etanol(8), e a coloração dos respectivos sobrenadantes.....	55
Tabela 3.8. Rendimento e cor dos filtrados obtidos nos ensaios do planejamento fatorial 2^3 preliminar.....	56
Tabela 3.9. Valores de rendimento, condutividade elétrica e tempo de filtração obtidos no planejamento fatorial definitivo.	58
Tabela 3.10. Efeitos principais e de interação dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo.	61
Tabela 3.11. Bandas de absorção na região do infravermelho, que podem ser observadas na base esmeraldina e na PANi(ADBS).	63
Tabela 3.12. Resultados de análise elementar de C, H, e N comparada com o rendimento e a condutividade elétrica das amostras do planejamento fatorial definitivo.	69
Tabela 3.13. Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura definidos pelas linhas pontilhadas no gráfico dm/dT da Figura 3.12; prováveis espécies liberadas e/ou decompostas em cada estágio; estimativa do percentual de sítios imínicos protonados.	72
Tabela 3.14. Valores de condutividade elétrica e rendimento nominal em função do volume de solução etanol/água utilizado na lavagem das amostras.....	77
Tabela 3.15. Resultados da análise elementar C, H e N das amostras de PANi(ADBS) obtidas variando o volume de lavagem.	78
Tabela 3.16. Valores de densidade das amostras de PANi(ADBS) obtidas variando o volume de lavagem.....	79
Tabela 3.17. Valores de rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras de PANi(ADBS) obtidas em escala pré-piloto. Também são mostradas as categorias do oxidante usado nas sínteses.....	81
Tabela 3.18. Testes de adsorção com carvão ativo, realizado nos resíduos da síntese da PANi(ADBS).....	88
Tabela 4.1. Valores de resistividade elétrica volumétrica (ρ_v) e superficial (ρ_s) das blindas de HIPS/PAni. I = corrente elétrica.....	106
Tabela 4.2. Variação percentual das médias do módulo e das tensões, sob tração, para as blindas HIPS/PAni-B em relação ao HIPS puro.....	114

Tabela 4.3. Variação percentual das médias do módulo e tensão máxima, sob flexão, para as blendas HIPS/PAni-B em relação ao HIPS puro.....	117
Tabela 4.4. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das blendas HIPS/PAni-B, obtidas em extrusora dupla rosca.	120
Tabela 5.1. Resistividade elétrica volumétrica (Ωcm) das blendas de Noryl/PAni em diferentes temperaturas de processamento. Exemplo: 10B significa blenda com 10% de PAni-B.....	141
Tabela 5.2. Resistividade superficial (Ω) das blendas de Noryl/PAni em diferentes temperaturas de processamento.	141
Tabela 5.3. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das blendas de Noryl/PAni-B obtidas pela adição da PAni após fusão do Noryl.	142
Tabela 5.4. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das amostras de PPO/PAni-C preparadas pela adição simultânea dos componentes.....	143
Tabela 5.5. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das amostras de PPO/PAni-C.A PAni-C foi adicionada 2 min após da adição do PPO.	145
Tabela 5.6. Valores de ρ_v e ρ_s das blendas de PPO/HIPS/PAni-B.	149

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Classificação das blendas poliméricas quanto à nomenclatura, segundo Ultracki ¹	4
Figura 1.2. Espectro de resistividade superficial para materiais antiestáticos. Adaptado da referência 21.....	12
Figura 1.3. Modelo representando a formação dos caminhos condutores em função da variação na condutividade elétrica de sistemas contendo cargas condutoras. Adaptado da referência 11.	14
Figura 1.4. Representação das estruturas neutras do (a) poliacetileno, (b) polipirrol, (c) politiofeno e (d) polianilina ³⁰	16
Figura 1.5. Ilustração das estruturas de banda de uma cadeia polimérica. (a) estado não dopado, (b) polaron, (c) dois polarons, (d) bipolaron.....	19
Figura 1.6. Esquema representando o desemparelhamento de spin induzido pela protonação da polianilina e a conversão de isolante para condutor sem nenhuma mudança no número de elétrons. O contraíon não é mostrado.....	20
Figura 3.1. Representação genérica dos estados oxidados e reduzidos da PANi e seus derivados. Os estados são definidos pelos valores de y.	38
Figura 3.2. Oxidação da anilina com persulfato de amônio produzindo polianilina dopada com um ácido genérico HA.....	38
Figura 3.3. Equação da reação de formação do sal DBSAn em sistema aquoso.....	41
Figura 3.4. Representação da estrutura da Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico.	43
Figura 3.5. Fotografias: (A) reator utilizado na síntese em escala pré-piloto. (B) hélice de seis pás usada na agitação.	50
Figura 3.6. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras PANi(ADBS)-1 e Base-1, obtidos em pastilha de KBr.....	62
Figura 3.7. Espectro vibracional na região do infravermelho da PANi-Etanol, comparada com o espectro da PANi(ADBS)-1.	64
Figura 3.8. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras: (a) PANi58, (b) PANi60, (c) PANi62, (d) PANi64, (e) PANi66, (f) PANi68, (g) PANi70 e (h) PANi72. Amostras diluídas e prensadas em KBr.	65
Figura 3.9. Comparação entre os Difrátogramas de R-X da amostra de PANi-Etanol, e amostras de sulfato e persulfato de amônio.....	66
Figura 3.10. Difrátogramas de raios-X das amostras (a) PANi58, (b) PANi60, (c) PANi62, (d) PANi64, (e) PANi66, (f) PANi68, (g) PANi70 e (h) PANi72.....	67
Figura 3.11. Curvas termogravimétrica das amostras PANi(ADBS)-1 e Base-01, 10 °C min ⁻¹ em atmosfera de argônio.....	70
Figura 3.12. (A) Curvas termogravimétricas das amostras de PANi(ADBS), 10 °C min ⁻¹ em atmosfera de argônio; (B) Derivada das curvas termogravimétricas (a) PANi58, (b) PANi60, (c) PANi62, (d) PANi64, (e) PANi66, (f) PANi68, (g) PANi70 e (h) PANi72.....	71
Figura 3.13. Difrátogramas de raios-X das amostras (a) PANi-I, (b) PANi-II, (c) PANi-III, (d) PANi-IV.....	80

Figura 3.14. Curvas termogravimétricas no modo isotérmico da PANi-C, com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera inerte.	84
Figura 3.15. Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras PANi-B2 e PANi-C4, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de argônio. As curvas foram deslocadas para melhor visualização.	85
Figura 3.16. Espectros de UV-Vis dos resíduos, brutos e diluídos, da síntese da PANi(ADBS) e de soluções diluídas de ADBS e anilina em etanol/água (2:5 v/v).	87
Figura 3.17. Espectros de UV-Vis dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), tratados com carvão ativo. (A) amostras que sofreram diluição de 167 vezes; (B) amostras brutas.	89
Figura 3.18. Espectros de UV-Vis dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), tratados com carvão ativo, com 17 h de agitação.	89
Figura 3.19. Espectros de UV-Vis dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), tratados com carvão ativo, nos tempos de 17 e 24 h de agitação.	91
Figura 4.1. Representação da unidade de repetição do poliestireno.	97
Figura 4.2. Representação do mecanismo de formação do copolímero enxertado PB-PS. Onde R^{\bullet} é qualquer radical formado no meio reacional. Adaptado das referências 133 e 136.	99
Figura 4.3. Configuração da roscas utilizada no processamento das blendas com PANi(ADBS).	101
Figura 4.4. Sistema de degasagem utilizado na extrusora dupla-roscas APV-MPC/V30.	101
Figura 4.5. Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas de HIPS/PAni-B.	105
Figura 4.6. (A) Curvas termogravimétricas das blendas de HIPS/PAni-B, $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ em atmosfera de argônio. (B) As respectivas derivadas dm/dT . As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.	109
Figura 4.7. Curvas de DSC das blendas de HIPS/PAni-B em diferentes composições e HIPS/ADBS. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.	111
Figura 4.8. Micrografias ópticas das blendas de HIPS/PAni-B: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 75/25 e (d) 70/30. As barras correspondem a $200\text{ }\mu\text{m}$ (Aumento de 10x nas micrografias originais).	112
Figura 4.9. Micrografias eletrônicas da superfície das fraturas das blendas de HIPS/PAni-B: (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 80/20 e (d) 75/25 (Aumento de 10.000x nas micrografias originais).	113
Figura 4.10. (A) Gráfico das curvas de tensão x deformação, sob tração e (B) variação no módulo de elasticidade em função do teor de PANi-B.	115
Figura 4.11. (A) Variação da tensão no escoamento e (B) da tensão na ruptura, em função do teor de PANi-B.	116
Figura 4.12. Curvas de tensão x deformação, sob flexão, para as blendas HIPS/PAni-B.	117
Figura 4.13. (A) Variações no módulo de elasticidade e (B) na tensão máxima, sob flexão, das blendas de HIPS/PAni em função do teor de PANi-B.	118

Figura 4.14. Resultado do ensaio de impacto Izod com entalhe em função do teor de PANi(ADBS), para as blendas HIPS/PAni-B.....	119
Figura 4.15. Intensidade da radiação emitida pela lâmpada UV-C Philips TUV 15W, em função do comprimento de onda.....	122
Figura 4.16. Espectros de infravermelho da superfície das amostras de HIPS e HIPS/PAni-B, obtidos por reflectância especular, antes e após 220 min de irradiação.....	123
Figura 4.17. Esquema mostrando as reações envolvidas no processo de fotooxidação do poliestireno. Adaptado da referência 158.....	124
Figura 4.18. Esquema mostrando as possíveis reações de fotooxidação do polibutadieno. Adaptado da referência 161.....	125
Figura 4.19. Índice de carbonila em função do tempo de irradiação das amostras HIPS/PAni-B.....	126
Figura 4.20. Espectro de absorção UV-Vis da PANi(ADBS) em clorofórmio.....	127
Figura 5.1. Acoplamento oxidativo do 2,6-dimetilfenol, originando o poli(<i>p</i> -óxido de fenileno).....	131
Figura 5.2. Representação das estruturas aceitadoras de elétrons usadas por Kalkar e cols. na dopagem do PPO ¹⁶⁹	133
Figura 5.3. Gráficos do torque e temperatura em função do tempo de processamento. (A) blendas de Noryl com PANi-A; (B) Blendas de Noryl/PAni-C.....	138
Figura 5.4. Logaritmo da resistividade elétrica volumétrica (linha cheia) e superficial (linha pontilhada) versus conteúdo de PANi (A, B e C) nas blendas de Noryl/PAni.....	140
Figura 5.5. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas PPO/PAni-C.....	143
Figura 5.6. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas PPO/PAni-C. A PANi-C foi adicionada 2 min após a adição do PPO.	144
Figura 5.7. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das misturas PPO/ADBS.....	146
Figura 5.8. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas PPO/HIPS.....	146
Figura 5.9. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas HIPS/PPO/PAni-B.....	148
Figura 5.10. (A) Curvas termogravimétricas das blendas de Noryl/PAni e (B) respectivas derivadas dm/dT. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.....	150
Figura 5.11. Curvas de calorimetria diferencial exploratória das misturas Noryl/ADBS, contendo (a) 0, (b) 5, (c) 10 e (d) 20 phr de ADBS. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.....	151
Figura 5.12. Curvas de DSC das blendas de Noryl/PAni em diferentes composições. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.....	152
Figura 5.13. Microscopias ópticas das blendas de Noryl com (A) 10 % de PANi-A, (B) 10 % PANi-A + 40 % ADBS e (C) 10 % PANi-A + 80 % ADBS (as barras das escalas corresponde a 100 μ m).	153

Figura 5.14. Micrografias eletrônicas das superfícies das fraturas das blendas de Noryl/PAni: (A) Noryl, (B) 30 % de PAni-B (aumento de 2.000x na micrografia original); (C) 30 % de PAni-B, (D) 10 % de PAni-A + 40 % ADBS. (Aumento de 10.000x nas micrografias originais).	154
Figura 5.15. Espectros de infravermelho da superfície das amostras de Noryl e Noryl/PAni-C, obtidos por reflectância especular, antes e após 220 min de irradiação.....	155
Figura 5.16. Esquema mostrando os possíveis mecanismos envolvidos no processo de fotooxidação do PPO. Adaptado da referência 172.....	157
Figura 5.17. Índice de carbonila em função do tempo de irradiação das amostras Noryl/PAni-C.....	158
Figura 5.18. (A) Gráficos das curvas de tensão x deformação sob tração, variações no (B) módulo de elasticidade, (C) tensão no escoamento e (D) tensão na ruptura, em função do teor de PAni-C para as blendas Noryl/PAni-C.	161
Figura 5.19. (A) Curvas de tensão x deformação sob flexão, (B) módulo de elasticidade e (C) tensão máxima, em função do teor de PAni-C, para as blendas Noryl/PAni-C.....	162

CAPÍTULO 1

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Blendas Poliméricas

Segundo Ultracki, o termo blendas poliméricas é utilizado para designar os materiais obtidos a partir da mistura de, no mínimo, dois polímeros ou copolímeros^{1,2}. Estes constituintes são geralmente selecionados de tal forma que a principal vantagem do primeiro polímero irá compensar as deficiências do segundo e vice-versa. Utilizar dois ou mais polímeros já conhecidos, para obter produtos com as propriedades desejadas, constitui uma técnica comercialmente importante, principalmente quando o desenvolvimento de novos polímeros torna-se economicamente e ambientalmente desfavoráveis³. Como resultado, a área de blendas ou ligas poliméricas tem sido objeto de intensa investigação científica.

Os problemas básicos que afetam as propriedades e a obtenção de blendas incluem equilíbrio de fase e comportamento interfacial, interações químicas e físicas entre os componentes, morfologia de fase e reologia⁴. Todos estes fatores estão relacionados com a compatibilidade entre os constituintes.

Quanto à nomenclatura, as blendas poliméricas podem ser classificadas como: *i) miscíveis*, quando a mistura de dois polímeros forma uma única fase (as blendas são homogêneas em nível molecular, e a mistura é acompanhada de um valor negativo de energia livre de mistura, $\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0$); *ii) imiscíveis*, quando formarem duas fases distintas, cada uma constituída por um dos componentes individuais ($\Delta G_m \cong \Delta H_m > 0$) e *iii) ligas poliméricas*, que representa uma subclasse das blendas (blenda imiscível cujas propriedades interfaciais e/ou morfológicas foram modificadas pela adição de uma outra substância utilizada como *compatibilizante*)^{1,4}. Outros autores utilizam termos como blendas *miscíveis*, *parcialmente miscíveis* ou *compatíveis* e *totalmente imiscíveis* (quando se utiliza um agente compatibilizante)^{5,6}. A Figura 1.1 esquematiza esta classificação, segundo Ultracki.

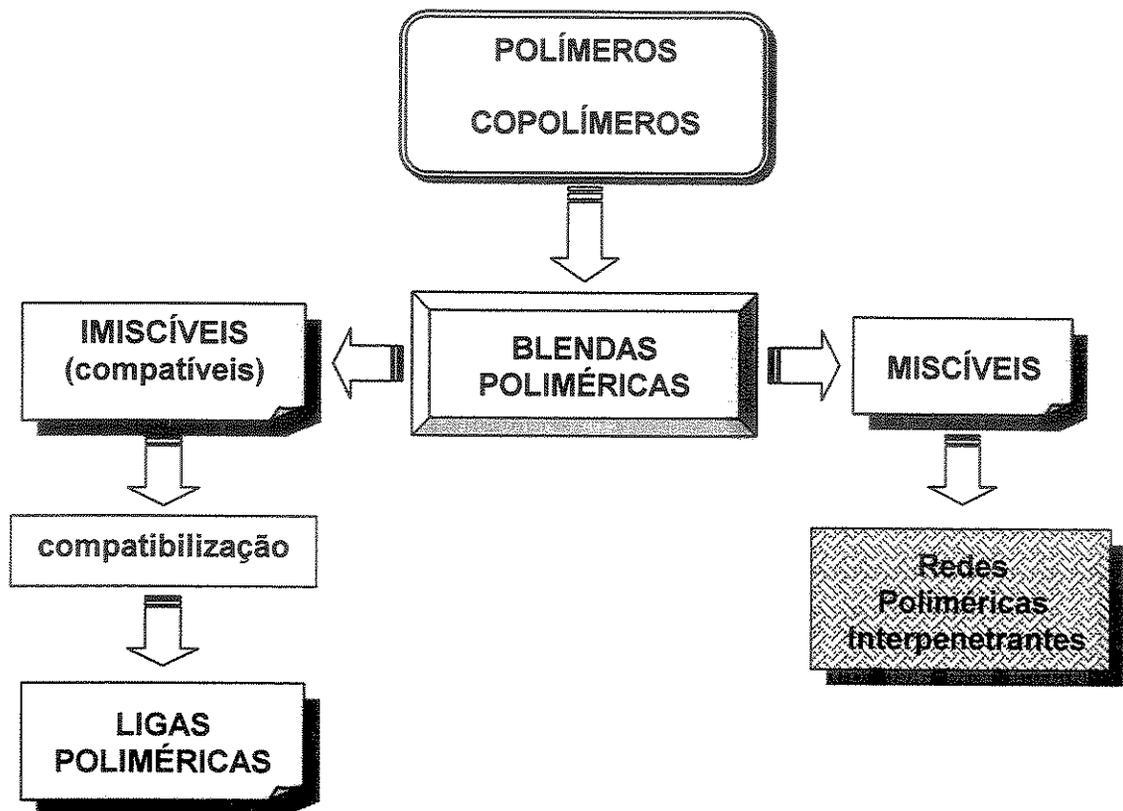


Figura 1.1. Classificação das blendas poliméricas quanto à nomenclatura, segundo Ultracki¹.

1.1.1. Aspectos gerais

Blendas poliméricas podem ser preparadas pelos seguintes métodos²:

- 1) mistura mecânica;
- 2) dissolução em um co-solvente e formação dos filmes por *casting*, liofilização ou por spray;
- 3) misturas de latexes;
- 4) mistura de pós;
- 5) processos de obtenção de IPN (redes poliméricas interpenetrantes)

Os métodos mais comuns de se obter blendas poliméricas são a mistura mecânica ou pela dissolução dos polímeros em um co-solvente e posterior evaporação (*casting*). Por razões econômicas, a mistura mecânica predomina sobre as demais e é realizada em máquinas de processamento, como misturadores internos ou extrusoras

dupla-roscas. A tecnologia envolvida neste método de produção é determinada pela termodinâmica de misturas e pelas condições reológicas durante a mistura dos materiais plastificados. A morfologia final da blenda na etapa de mistura é primordial na obtenção das propriedades desejadas⁷.

Como já enfatizado, o critério de miscibilidade em um sistema binário é que $\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0$. Esta condição será satisfeita se prevalecerem interações específicas entre segmentos de moléculas dos polímeros envolvidos na mistura. Estas interações podem ser do tipo dispersiva, pontes de hidrogênio e interações iônicas. Poderá ser satisfeita também, se existirem fortes forças repulsivas intramoleculares em um polímero, maior do que as forças intermoleculares de atração entre dois polímeros. Esta condição de atração intermolecular será satisfeita se os segmentos das cadeias poliméricas tiverem estrutura química semelhante. Entretanto, se não existir semelhança química entre os polímeros (que causa um efeito sinérgico entre as fases dispersas) deve-se considerar processos de *compatibilização*.

O termo compatibilidade descreve todas as formas úteis de produzir blends com microestruturas estáveis, as quais irão melhorar a performance do material, do ponto de vista tecnológico. Na ausência de interações entre os componentes, a morfologia da blenda será determinada pela tensão interfacial. A interface entre dois polímeros no estado plastificado é caracterizada pela tensão interfacial e pelos domínios de adesão. A tensão interfacial γ_{12} entre os polímeros 1 e 2 é definida como o trabalho necessário para aumentar a interface, Eq. 1.

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde A é a área superficial entre os polímeros 1 e 2. A magnitude da tensão interfacial é determinada primeiramente pela diferença de polaridade entre as duas fases e também pelas tensões superficiais dos constituintes individuais, que é definida como o trabalho requerido para aumentar a superfície do polímero de 1 cm². O aumento da área superficial de um polímero envolve o transporte de segmentos poliméricos do

interior para a superfície, o que requer o rompimento de forças intermoleculares que atuam em seu interior⁷. O resultado desta combinação é expresso na Eq. 23.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_a \quad \text{Eq. 2}$$

onde γ_1 e γ_2 representam as tensões superficiais dos polímeros 1 e 2, e W_a é o trabalho de adesão, que corresponde à diminuição na energia livre de Gibbs na formação da interface entre os polímeros 1 e 2. Isto significa que o trabalho de adesão aumenta quando a atração interfacial aumenta, correspondendo a uma diminuição na tensão interfacial.

Se dois polímeros imiscíveis são misturados, cria-se um maior número de interfaces e a energia livre do sistema aumenta. O sistema torna-se termodinamicamente instável e tende a atingir um estado em que ocorra a redução das regiões interfaciais. Conseqüentemente, gotas do polímero, dispersas, tenderão a se aglomerar, produzindo uma morfologia grosseira que só poderá ser evitada pela ação de um compatibilizante. Este reduz a tensão interfacial, melhora a adesão e permite a formação de uma dispersão fina durante o processo de mistura, o que irá estabilizar a morfologia durante o processamento⁷. O compatibilizante atua como um surfactante que irá migrar para a região de interface, diminuindo a tensão interfacial. A compatibilização pode ser conduzida pela adição de copolímeros aleatórios ou enxertados, modificação de homopolímeros pela inserção de grupos químicos apropriados, agentes de reticulação, adição de um co-solvente, dentre outros métodos⁶.

Parâmetros associados com a deformação e fluxo (*reologia*) de materiais poliméricos, que estão relacionados com a estrutura molecular, como a viscosidade no estado plastificado, também devem ser considerados na obtenção de blendas, pois a estrutura de fase também é uma função da relação entre a viscosidade da fase dispersa e da matriz polimérica. De fato, medidas de viscosidade tem sido utilizadas como uma técnica, menos dispendiosa, de se avaliar a compatibilidade entre polímeros em misturas, uma vez que os parâmetros de interação viscosimétrica caracterizam as interações entre cadeias poliméricas semelhantes⁸. A viscosidade é a propriedade mais importante no processamento térmico de polímeros, pois as vazões, quedas de pressão

e aumento de temperatura, que são parâmetros importantes nas operações de processamento, dependem diretamente desta propriedade⁹. O controle da morfologia durante o processamento das blendas é o ponto-chave para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades superiores às dos polímeros puros. A forma, o tamanho e a distribuição das fases resultam de uma complexa combinação entre viscosidade das fases, tensão interfacial, composição da blenda e condições de processamento.

Durante o processamento de dois polímeros, forças dinâmicas (cisalhamento) e forças viscosas atuam na superfície das gotas esféricas da fase dispersa tendendo a distorcê-las, enquanto a tensão interfacial irá tender a mantê-las na forma esférica. Finalmente, as forças dinâmicas e viscosas ficam maior do que as forças interfaciais, deformando as gotas e quebrando-as em gotas menores. Assim a viscosidade, a taxa de cisalhamento, e a tensão interfacial dos componentes exercem influência sobre a morfologia gerada. Uma etapa elementar no desenvolvimento da morfologia, durante o processamento, é a deformação das gotas da fase dispersa no campo de fluxo. A área interfacial aumenta e as dimensões locais diminuem perpendicularmente à direção do fluxo. No caso de dois polímeros viscosos, a deformação da gota é governada principalmente pelo número de capilar, Ca , dado na Eq. 3, que é a razão entre a tensão de cisalhamento τ exercida sobre a gota e a pressão interfacial (γ/R) que conserva a forma esférica.

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\gamma} \quad \text{Eq. (3)}$$

onde η_m é a viscosidade da matriz, R é o raio da partícula e $\dot{\gamma}$ é definido como taxa de cisalhamento. Para valores pequenos de Ca , a pressão interfacial resiste à tensão de cisalhamento ($\eta_m \dot{\gamma}$) e a forma elipsóide da gota persiste. Acima de um valor crítico, Ca_{crit} , tipicamente nos estágios iniciais da mistura, quando os domínios da fase dispersa são maiores, a tensão de cisalhamento se sobrepõe à tensão interfacial, provocando o estiramento dos domínios e a sua quebra em gotas. Acima de um certo diâmetro estas

gotas podem ser estiradas e quebradas novamente. Para gotas muito pequenas, γ/R é grande o suficiente para prevenir posteriores estiramentos e quebras^{6,7}.

De acordo com Macaúbas e cols., a maior parte das blendas poliméricas com propriedades úteis em aplicações automotivas, de embalagens e aeroespacial, são imiscíveis. Assim, suas propriedades dependem fortemente da morfologia gerada. Entretanto, o mecanismo que governa o desenvolvimento da morfologia durante o processamento ainda não é bem entendido, mas vários modelos teóricos que relacionam as propriedades de fluxo com a morfologia gerada já foram desenvolvidos¹⁰.

1.2. Polímeros extrinsecamente condutores

A propriedade característica de praticamente todos os polímeros convencionais é sua alta resistividade elétrica, que é considerada um importante requisito para muitas aplicações em engenharia elétrica e eletrônica. Entretanto as mesmas propriedades intrínsecas que são responsáveis pela alta resistência elétrica volumétrica e superficial provocam o acúmulo de eletricidade estática¹¹. O termo eletricidade estática denota um grupo de fenômenos associados com o acúmulo de cargas estáticas, em contraste com o fenômeno relacionado com o transporte rápido de cargas que ocorre nos materiais metálicos¹². A eletricidade estática é um fenômeno de superfície. Quando duas superfícies são colocadas em contato, ocorre um fluxo de elétrons em ambas as direções. Como esta troca não é simétrica, haverá acúmulo de cargas até mesmo em corpos idênticos. Quando estes corpos são separados, parte da carga é descarregada no ar e o restante permanece no material. Um dos corpos ficará negativamente carregado e o outro positivamente.

Os elétrons em um condutor se movem facilmente, e o excesso de carga é eliminado rapidamente. Entretanto, em materiais isolantes, como os plásticos, a mobilidade dos elétrons é baixa e o fenômeno de eletricidade estática torna-se pronunciável¹³. Embora o processo de geração de cargas seja atribuído à transferência de elétrons, muitos trabalhos experimentais sugerem que a transferência de íons exerce um papel importante na geração de cargas estáticas em sólidos isolantes. Foi proposto que os íons podem ser atraídos por impurezas na superfície dos polímeros ou

por grupos terminais iônicos e transferidos de um corpo para outro, quando em contato¹³.

A quantidade de carga estática gerada em um material representa um balanço entre a taxa de geração e a taxa de dissipação. É possível reduzir o acúmulo de cargas através do controle desses dois fenômenos. Como não é fácil prevenir a geração de cargas, pois isto implicaria em isolar um material de qualquer outro tipo de matéria, na prática aumenta-se a taxa de dissipação, através do aumento nas condutividades iônica e eletrônica do material¹³. Isto pode ser realizado através dos seguintes procedimentos^{12,14}:

- a) *aumento da umidade relativa* do ambiente do produto moldado: isto irá diminuir a resistividade superficial do material, permitindo que as cargas sejam dissipadas mais rapidamente;
- b) *aumento da condutividade do ar*, através de ionizadores, que funcionam por princípios elétricos ou radioativos, que irão facilitar a dissipação de cargas através do ar que circunda o material;
- c) *diminuição da resistividade superficial*: pela adição de espécies químicas, chamadas de *agentes antiestáticos*. Quando estes agentes são aplicados na superfície ou incorporadas aos plásticos, aumentam a mobilidade das cargas.

Os agentes antiestáticos podem ser divididos em *internos* e *externos*, dependendo do método de aplicação. Os agentes antiestáticos internos são incorporados na massa polimérica como aditivos surfactantes, antes ou durante o processo de moldagem. Eles atuam através da migração para a superfície da amostra, onde são acumulados. A molécula é composta de uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. Esta última confere compatibilidade com o polímero e é responsável pela retenção da molécula na superfície. Já a parte hidrofílica atua no sentido de absorver umidade do ambiente para a superfície do polímero, formando um filme de água que irá diminuir a resistividade superficial através de processos de condução iônica^{12,14}. Já os

agentes externos são aplicados na superfície das peças moldadas a partir de soluções aquosas ou etanólicas. São usadas substâncias como glicerina, polióis e poliglicóis¹⁴.

Uma vez que os materiais poliméricos estão sendo usados cada vez mais em aplicações de engenharia, plásticos com propriedades elétricas diferenciadas e fabricados para atender a necessidades específicas têm ganhado muita importância. Alguns exemplos importantes em que o acúmulo de carga estática deve ser evitada são^{11,15}:

- Embalagens de componentes eletrônicos. O acúmulo de cargas pode causar danos resultantes de descargas elétricas súbitas provenientes de embalagens e compartimentos plásticos que acondicionam equipamentos elétricos e eletrônicos. Nestes casos, picos de corrente de 60 A podem ocorrer com um tempo de descarga de 10^{-1} s e potência média de 10^4 W¹⁵. Assim, a indústria eletrônica requer embalagens e esteiras que possam rapidamente distribuir e dissipar cargas estáticas¹¹.
- Nas indústrias petroquímicas e de mineração explosões de gases, vapores e limalhas de fácil ignição podem ocorrer a partir de faíscas provocadas pelo acúmulo de cargas. Portanto, plásticos para o uso em ambientes com riscos de explosão devem possuir baixa resistência elétrica superficial por motivos de segurança¹¹.
- O acúmulo de cargas atrai grande quantidade de partículas que, além de serem esteticamente desfavoráveis, podem interferir nas condições de produção, como em salas limpas de alta tecnologia (indústrias eletrônica, farmacêutica, de alimentos, fotografia, hospitais, etc.)¹⁵.
- Além do que já foi citado, no setor de eletrônica os plásticos de engenharia condutores são usados como blindagem da radiação eletromagnética, pois nos últimos anos, problemas de poluição eletromagnética tem recebido grande atenção pois podem provocar o mau funcionamento de equipamentos eletrônicos¹⁶.

Existem casos em que os requisitos de segurança exigem que a resistividade superficial (ρ_s) não exceda $10^6 \Omega$ ^a. Este valor não é atingido com os agentes antiestáticos de ação superficial sozinhos, sendo necessário diminuir a resistividade volumétrica do material. Nestes casos o mecanismo de condução eletrônica se sobrepõe ao de condução iônica^{12,14}. A forma de diminuir a resistividade elétrica dos plásticos é através da adição de cargas condutoras como o negro de fumo condutor, fibra de carbono, grafite, pós, flocos ou fibras metálicas e esferas ou fibras de vidro revestidas com metais^{17,18, 19}. Os plásticos submetidos à ação de todos estes agentes antiestáticos são chamados de extrisencamente condutores.

Na eliminação da carga estática, os plásticos dissipadores devem apresentar resistividade superficial variando de $1,0 \times 10^5$ a $1,0 \times 10^{12} \Omega$ ²⁰. Para muitos dispositivos utilizados na dissipação da carga estática deseja-se valores na faixa de 10^6 - $10^9 \Omega$, sendo que valores maiores podem ser aceitos, desde que a dissipação ocorra de forma rápida¹⁹. A Figura 1.2 mostra o espectro de resistividade superficial para os materiais antiestáticos, de acordo com a nomenclatura usual na indústria de plásticos extrisencamente condutores²¹. O *compósitos antiestáticos* são caracterizados por minimizar a formação de cargas e a triboeletrificação proveniente do movimento em baixa velocidade; os *compósitos dissipadores* não permitem a formação de carga por triboeletrificação e previnem contra descargas elétricas envolvendo o corpo humano; os *compósitos condutores* não permitem a formação de cargas, dissipam as tribocargas surgidas de movimentos em alta velocidade e atuam como caminho para o escoamento de cargas (terra)²¹.

^a A unidade física de resistividade superficial é Ohm (Ω). Entretanto, Ω é a unidade legítima de resistência. Para evitar confusões, a resistividade superficial é também expressa em Ω/\square (Ohm por quadrado), embora não tenha significado dimensional²⁰. Neste texto será usado Ω para designar ambas as grandezas.

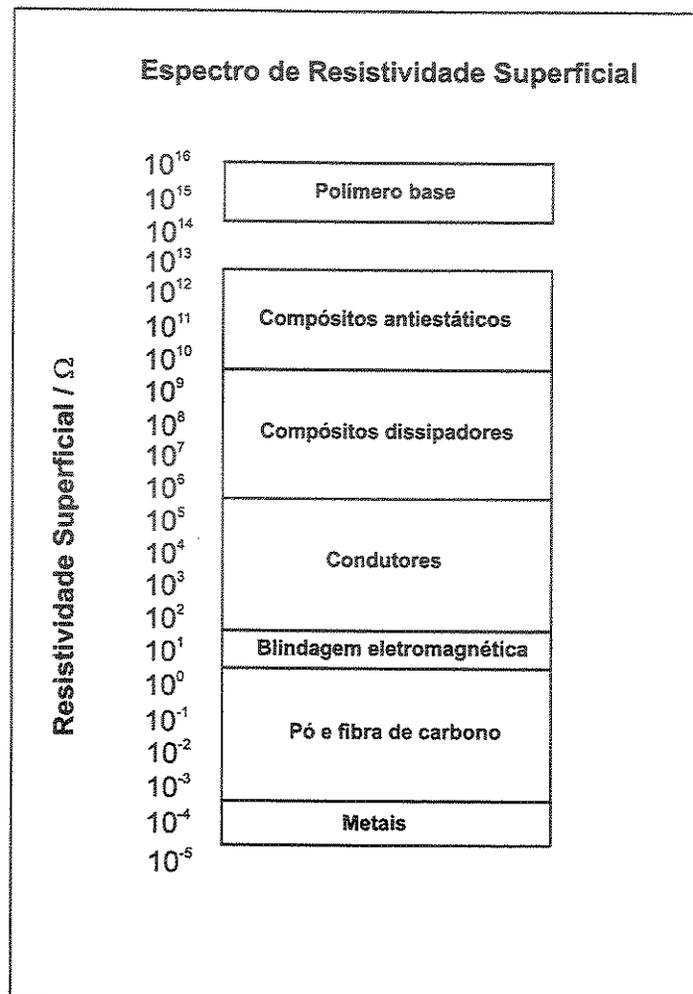


Figura 1.2. Espectro de resistividade superficial para materiais antiestáticos. Adaptado da referência 21.

Dependendo do tipo de aplicação e das propriedades mecânicas e térmicas desejadas, quase todos os tipos de plásticos de engenharia são utilizados com cargas condutoras¹¹. Dentre as cargas condutoras o negro de fumo tem sido extensivamente utilizado na obtenção de materiais antiestáticos^{22,23}. A adição deste tipo de carga a uma matriz termoplástica isolante provoca uma transição brusca do estado isolante para o condutor quando o teor de carga atinge um volume percentual crítico, chamado *limiar de percolação*²⁴. Este volume crítico depende do tipo de matriz polimérica,

conseqüentemente da tensão superficial, da cristalinidade e da viscosidade no estado plastificado, do tipo de interação polímero-carga e das condições de processamento^{22,24,25}. No caso do negro de fumo, o processo de condução elétrica nestes materiais depende da formação de um caminho, ou rede condutora, formada pelo contato entre as partículas. Um modelo típico do perfil de condutividade apresentado por sistemas contendo cargas condutoras é mostrado na Figura 1.3. Em baixas concentrações as partículas estão mais ou menos isoladas dentro da matriz polimérica, e a condutividade corresponde, essencialmente, àquele do polímero puro (região 1). A partir de uma concentração crítica, que depende de cada sistema particular, inicia-se a formação de uma rede tridimensional contínua a partir da interconexão das partículas da carga. Dentro de uma estreita faixa de concentração, a região de percolação, a condutividade aumenta em várias ordens de grandeza (região 2). Com a adição de mais carga, a condutividade aumenta lentamente até atingir um patamar, cujo valor depende do tipo de carga condutora que está sendo usada (região 3). Na obtenção de plásticos antiestáticos, a concentração crítica da carga condutora deve ser a menor possível de forma a diminuir o custo final do produto e não prejudicar as propriedades mecânicas^{11,23}.

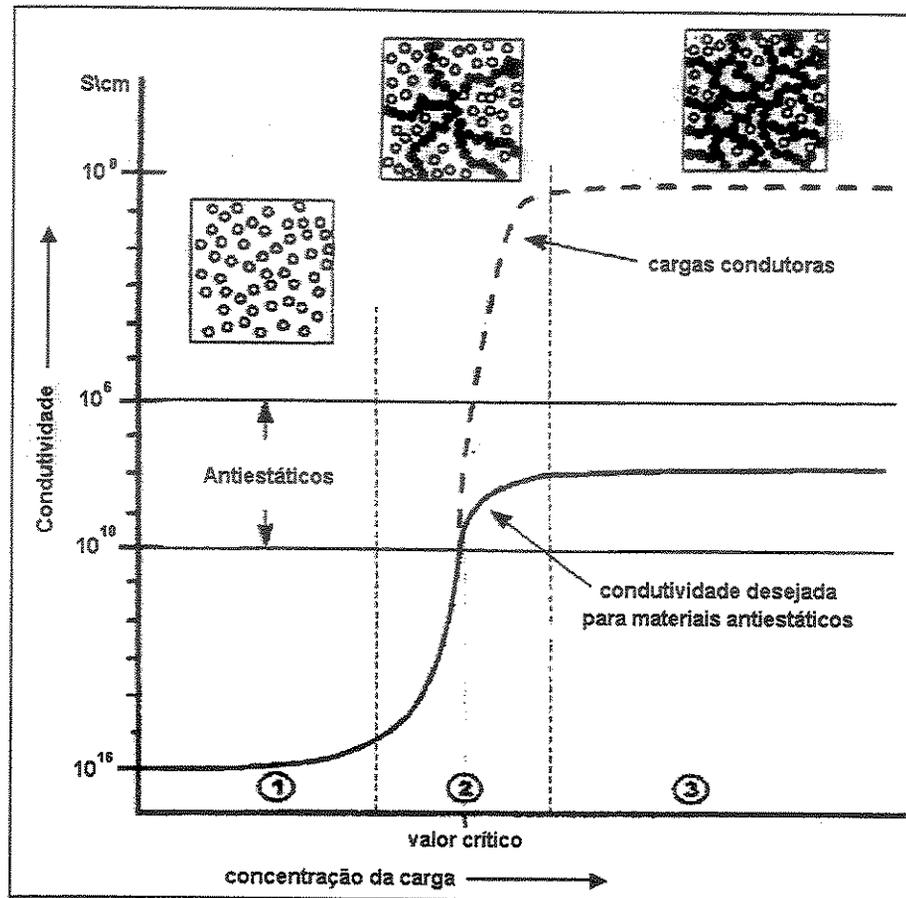


Figura 1.3. Modelo representando a formação dos caminhos condutores em função da variação na condutividade elétrica de sistemas contendo cargas condutoras. Adaptado da referência 11.

1.3. Polímeros condutores

Nos últimos 25 anos uma classe de polímeros, chamados polímeros intrinsecamente condutores (PIC), despertou o interesse de vários grupos de pesquisa pelo fato de apresentarem interessantes propriedades elétricas, possibilitando sua utilização em diversas aplicações tecnológicas como: diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga elétrica, blindagem da radiação eletromagnética, janelas inteligentes, sensores químicos e biosensores como narizes eletrônicos, músculos artificiais, dispositivos eletrocromicos, baterias recarregáveis, etc^{26,27}.

Durante muito tempo os polímeros foram considerados desinteressantes do ponto de vista de materiais eletrônicos. Embora isto seja verdadeiro para polímeros saturados, nos quais todos os quatro elétrons de valência do carbono estão envolvidos em ligações covalentes, nos polímeros conjugados a configuração eletrônica é diferente. Nestes polímeros há a formação de ligações do tipo π pelo fato dos átomos de carbono apresentarem orbitais do tipo sp^2p_z , segundo a teoria da hibridização, o que possibilita a deslocalização dos elétrons- π pela sobreposição dos orbitais p_z dos carbonos ao longo da cadeia polimérica. Esta deslocalização constitui o caminho para o movimento de cargas na macromolécula²⁸. Estes polímeros tornam-se condutores através da injeção de cargas na conjugação, processo este que é sempre citado como *dopagem*, em analogia com a dopagem dos semicondutores inorgânicos. A dopagem pode ocorrer tanto por reações do tipo redox ou por reações do tipo ácido-base. Assim os polímeros conjugados tornam-se bons condutores por duas razões²⁹:

- i) a dopagem introduz portadores de carga na estrutura eletrônica. Como cada unidade de repetição comporta-se como um sítio redox, os polímeros podem ser dopados por redução (tipo n) ou oxidação (tipo p) gerando uma densidade relativamente alta de portadores de carga. A neutralidade elétrica é mantida pela introdução de contra-íons na cadeia polimérica;
- ii) a atração entre o elétron de uma unidade de repetição e o núcleo em uma unidade vizinha provoca a deslocalização dos portadores de carga ao longo da cadeia polimérica, que é estendida em três dimensões através da transferência de carga intercadeia.

Os principais polímeros condutores utilizados são o polipirrol (PPy), o politiofeno (PTh) e a polianilina (PAni), por serem de fácil obtenção e apresentarem boa estabilidade ambiental²⁸. Suas estruturas e os valores de condutividade elétrica (σ) que podem ser obtidos quando dopados são representados na Figura 1.4³⁰.

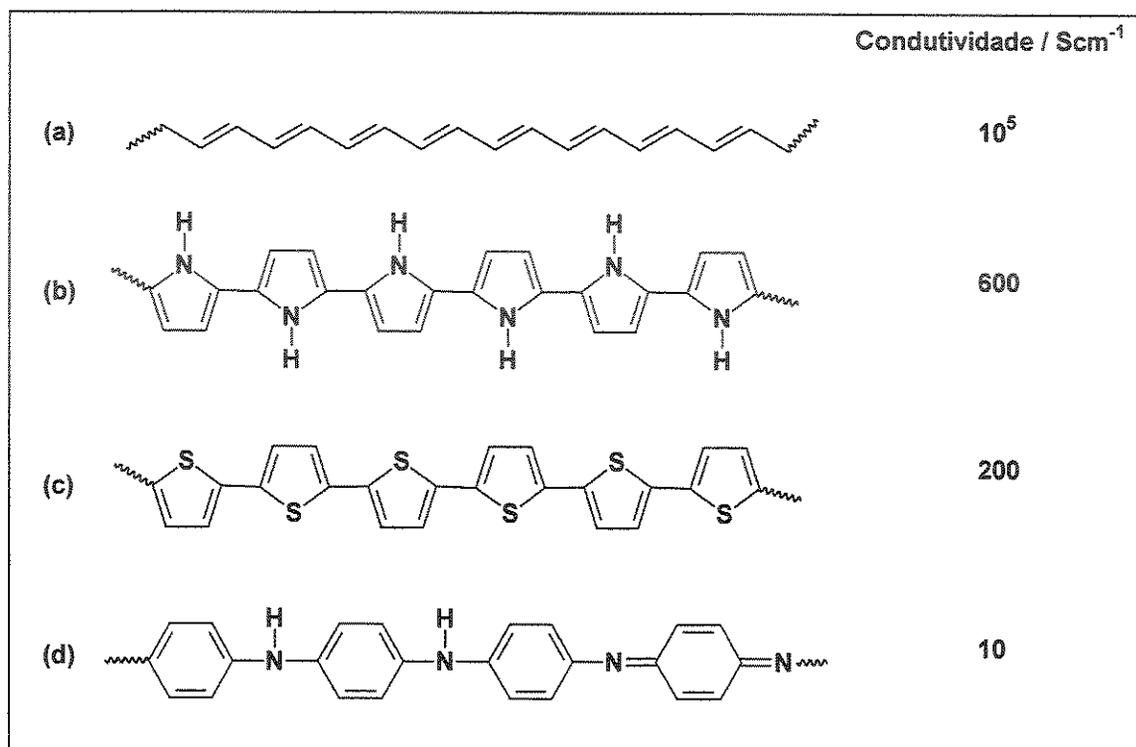


Figura 1.4. Representação das estruturas neutras do (a) poliacetileno, (b) polipirrol, (c) politiofeno e (d) polianilina³⁰.

Brédas e Street discutem o surgimento dos portadores de carga nas cadeias poliméricas através da dopagem, em polímeros como o poliacetileno, poli(*p*-fenileno), polipirrol e o politiofeno³¹. Em um polímero, como nos cristais, a interação de unidades vizinhas conduz a formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis desocupados de menor energia constituem a banda de condução (BC). A diferença de energia entre a BV e a BC, conhecida como banda proibida ou *bandgap* (E_g), determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Segundo Brédas e Street, a E_g para todos os

polímeros conjugados é maior do que 1,5 eV, deste modo são intrinsecamente isolantes.

Inicialmente, o aumento na condutividade elétrica observado nos polímeros orgânicos submetidos a dopagem era imaginada como sendo o resultado da formação de bandas eletrônicas semipreenchidas. Este pensamento assumia que, sob dopagem do tipo *p* ou dopagem do tipo *n*, os elétrons fossem removidos da banda de valência ou adicionados à banda de condução, respectivamente, em analogia com os mecanismos de geração de portadores de carga dos semicondutores inorgânicos. Entretanto, esta hipótese foi rapidamente modificada ao se descobrir que espécies como o poliacetileno, o poli(*p*-fenileno) e o polipirrol podiam tornar-se condutores, mas esta condutividade não estava associada com elétrons desemparelhados, mas com portadores de carga de spin zero³¹.

Em moléculas orgânicas existem casos em que a geometria de equilíbrio no estado ionizado é diferente daquela no estado fundamental, por exemplo, a geometria do bifenil é do tipo benzenóide, mas torna-se quinóide no estado ionizado no complexo (bifenil)⁺Rb⁺. Ou seja, há uma relaxação na geometria no estado ionizado que ocorre com liberação de energia. Do ponto de vista conceitual, esta relaxação pode acontecer a partir do estado fundamental, onde a geometria da molécula é primeiramente distorcida de forma a adotar a geometria do estado ionizado, o que requer um aumento de energia, e só depois ocorrer a ionização. Esta distorção provoca o surgimento de estados eletrônicos localizados na banda proibida, devido a um deslocamento do HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) para um valor maior de energia, e o deslocamento do LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) para um valor de menor energia. Este aumento de energia é compensado pela diminuição na energia de ionização³¹.

Em polímeros, ou em qualquer sólido, o processo direto de ionização resulta no surgimento de um buraco no topo da banda de valência. Neste caso três observações são feitas. Primeiro, nenhuma relaxação geométrica (distorção do retículo) ocorre na cadeia polimérica. Segundo, a carga positiva está deslocalizada por toda a cadeia polimérica. Terceiro, a presença de um buraco na BV confere caráter metálico ao polímero. Entretanto, em uma cadeia polimérica orgânica pode ser energeticamente

favorável localizar a carga na cadeia e ter, ao redor da carga, uma distorção (relaxação) do retículo. Este processo, como já enfatizado, provoca um deslocamento ΔE , do HOMO para um valor maior de energia, e do LUMO para um valor de menor energia, provocando uma diminuição igual a ΔE na energia de ionização. Se ΔE é maior do que a energia necessária para distorcer o retículo ao redor da carga, este processo de localização da carga é energeticamente favorável em relação ao processo de ionização direta. Assim, tem-se a formação do que os físicos da matéria condensada chamam de *polaron*, Figura 1.5(b).

Em termos químicos, o polaron é um íon-radical de spin $\frac{1}{2}$, associado a uma distorção no retículo e à presença de estados eletrônicos localizados no *bandgap*, chamados de *estados polarônicos*. Deve ser enfatizado que, na formação do polaron, a BV permanece preenchida e a BC vazia. Não existe caráter metálico, uma vez que o nível semi-preenchido está localizado no *bandgap*, Figura 1.5(b)³¹. Na retirada de um segundo elétron, existem duas possibilidades: o elétron pode ser retirado do polaron, formando um *bipolaron*, ou ser retirado de outra região formando um segundo polaron. Um bipolaron é definido como um par de cargas iguais (neste caso um dicátion) associado com uma forte distorção no retículo. A formação do bipolaron considera que a energia de interação com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as duas cargas de mesmo sinal confinadas na mesma região. A energia de distorção para o bipolaron é maior do que no polaron, fazendo com que a energia dos estados bipolarônicos estejam mais afastados das bandas do que os estados polarônicos, Figura 1.5.

Os cálculos realizados por Brédas e Street para o poliacetileno, o poli(*p*-fenileno) e o polipirrol indicaram que a energia de distorção para formar o bipolaron é igual àquela para formar dois polarons. Entretanto, a diminuição na energia de ionização é muito mais pronunciada no caso do bipolaron do que para dois polarons. Isto faz com que um bipolaron seja termodinamicamente mais estável do que dois polarons quando se considera a repulsão coulômbica entre cargas iguais.

No caso de dopagem tipo *p* os níveis bipolarônicos estarão totalmente vazios, ou totalmente ocupados se a dopagem for do tipo *n*. Assim os bipolarons não apresentam spin residual³¹. O modelo polaron/bipolaron tem sido largamente utilizado

na descrição das transições eletrônicas e estruturais de polímeros condutores, embora a estabilidade relativa de polarons e bipolarons ainda seja objeto de estudos^{32,33,34,35}.

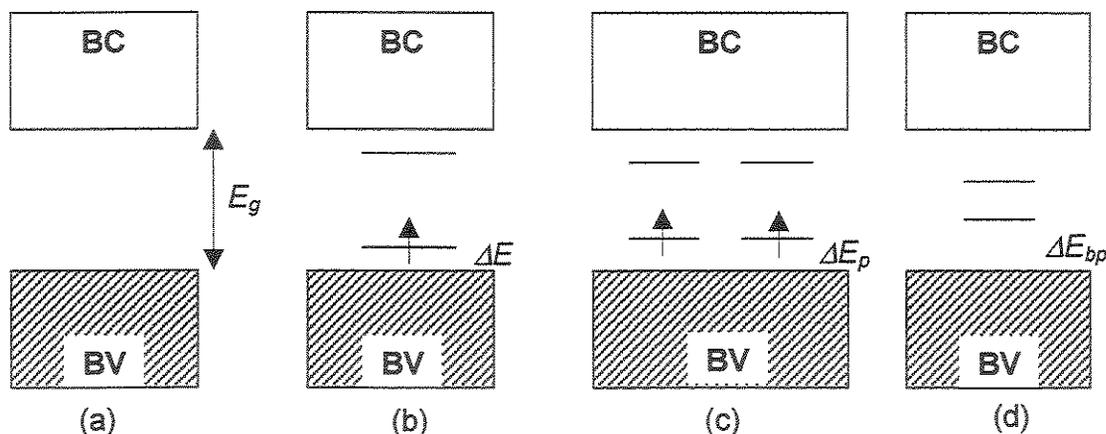


Figura 1.5. Ilustração das estruturas de banda de uma cadeia polimérica. (a) estado não dopado, (b) polaron, (c) dois polarons, (d) bipolaron.

Heeger salienta que a polianilina é o exemplo de um mecanismo de dopagem distinto. A protonação usando ácidos de Brösted-Lowry conduz a uma reação redox interna e à conversão de semicondutor (base esmeraldina, BE) para metal (sal esmeraldina)^{28,b}. O mecanismo de dopagem é mostrado esquematicamente na Figura 1.6. Com a protonação da base esmeraldina para sal esmeraldina, ocorre o desemparelhamento de spin, com mudança estrutural com um spin desemparelhado por unidade de repetição, mas sem alterações no número de elétrons. O resultado é uma banda semipreenchida e um estado metálico com uma carga positiva por unidade de repetição. Segundo Heeger, esta transição de semicondutor para condutor é bem descrita, mas ainda não é bem entendida do ponto de vista da teoria básica. Não existe cálculo mostrando que o estado final da forma condutora tem energia menor do que a forma semicondutora, e não há uma compreensão detalhada sobre os rearranjos mostrados na Figura 1.6.

^b Neste artigo Alan J. Heeger se refere à base esmeraldina como um semicondutor e ao sal esmeraldina como um condutor metálico.

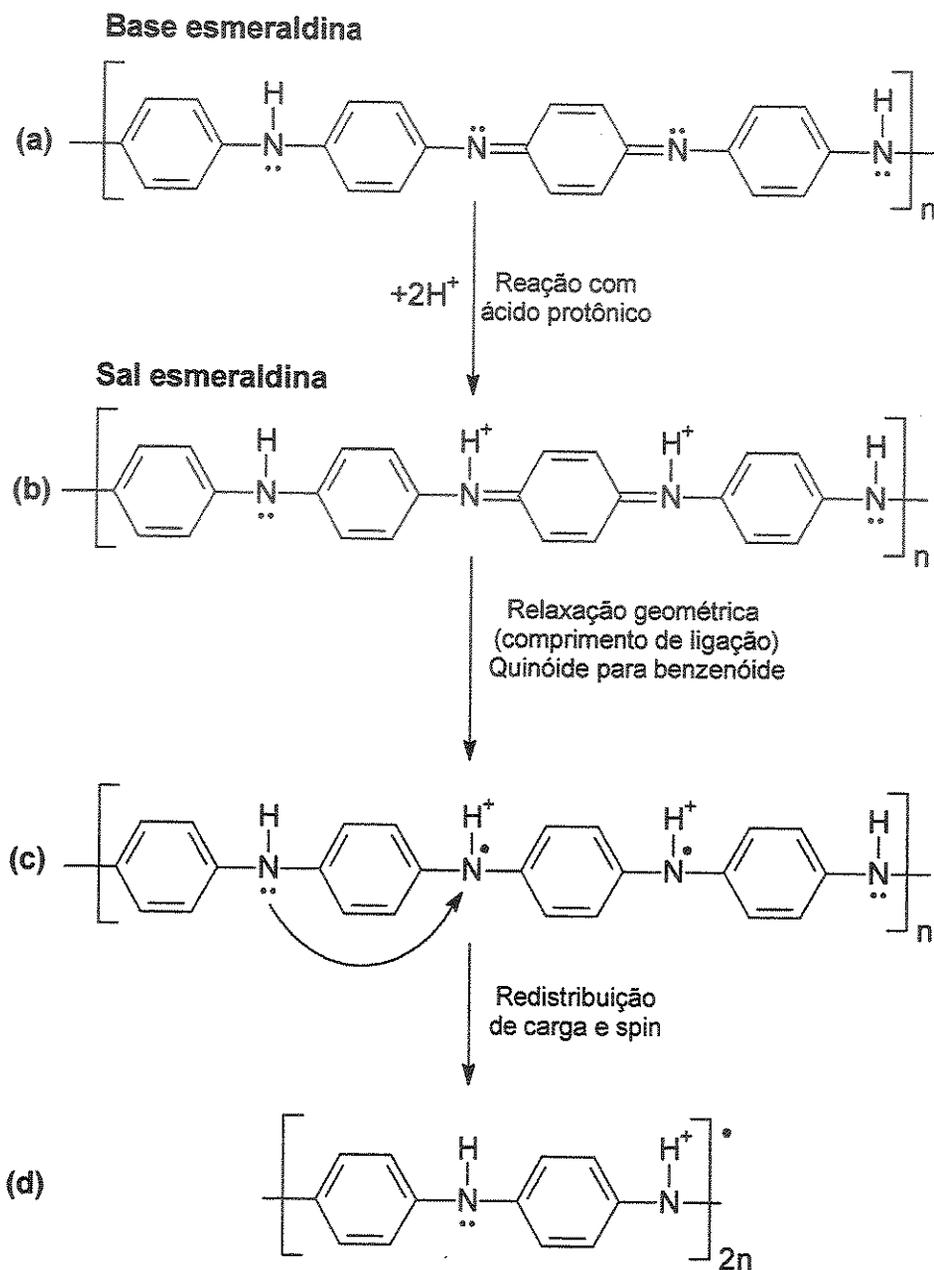


Figura 1.6. Esquema representando o desemparelhamento de spin induzido pela protonação da polianilina e a conversão de isolante para condutor sem nenhuma mudança no número de elétrons. O contraíon não é mostrado.

De acordo com de Oliveira e Santos, em analogia com outros polímeros conjugados dopados, dois tipos de distorções locais foram utilizados para explicar o surgimento de portadores de carga na polianilina: um polaron, consistindo de uma distorção local da cadeia que armazena uma carga positiva onde apenas um nitrogênio

da unidade oxidada está protonado; e um bipolaron, que consiste de uma distorção local similar na qual ambos os nitrogênios do grupo imina estão protonados. Estas distorções localizadas estão acopladas com as vibrações da cadeia de forma que podem se movimentar ao longo da macromolécula. Uma modificação na estrutura eletrônica local também faz com que os estados eletrônicos se localizem na região de *band gap*. O estado polarônico está associado com spin $\frac{1}{2}$ e o bipolarônico com spin 0. Os cálculos realizados por estes autores mostraram que os polarons são os defeitos mais estáveis, ao contrário do que é previsto para outros polímeros condutores. Foi encontrado que polarons e bipolarons coexistem em oligômeros pequenos, e que os polarons predominam nos oligômeros maiores. Portanto, o mecanismo de condução na polianilina deve envolver polarons³³. Ho descreve a estrutura (b) da Figura 1.6 como sendo uma estrutura bipolarônica (baixa mobilidade de carga) e a estrutura (c) como polarônica (boa mobilidade de carga)³⁵.

1.4. Combinações de polianilina com outros polímeros

Embora os PIC possuam características que permitam sua utilização na obtenção de dispositivos elétricos e eletrônicos, as interações intercadeias de transferência de elétrons, que existem nestes polímeros conjugados, são relativamente fortes quando comparadas às interações do tipo van der Waals e pontes de hidrogênio dos polímeros convencionais. Esta característica os tornam praticamente insolúveis e não processáveis na forma condutora, o que dificulta a sua aplicação²⁸. Portanto, uma das formas de melhorar suas propriedades mecânicas é através da mistura com outras matrizes, geralmente poliméricas, obtendo um novo material com boas propriedades reológicas associadas à condutividade³⁶. Estes materiais apresentam potencial aplicação como dissipadores de carga estática. Entretanto, deve-se salientar que o objetivo de se obter blendas condutoras com PIC, não é substituir as cargas condutoras tradicionais, até porque são espécies que apresentam propriedades diferentes, mas viabilizar a sua exploração econômica, tendo em vista que são materiais de fácil obtenção e, no caso da polianilina (PAni), de baixo custo.

Blendas poliméricas condutoras são obtidas pela combinação de um ou mais polímeros, ou copolímero, isolantes com um polímero intrinsecamente condutor. Os métodos de preparação incluem mistura mecânica, evaporação de solução contendo os componentes da blenda, e a síntese de um polímero no outro por via química ou eletroquímica²⁹. A mistura dos componentes através da mistura mecânica é a melhor alternativa para se produzir blendas condutoras em grande escala. Para isso é necessário o uso de métodos da indústria de processamento de plásticos, como misturadores internos, extrusoras e injetoras. Nestes casos, as variáveis: temperatura de processamento, configuração e velocidade de rotação da rosca devem ser ajustadas. A temperatura deve permitir o bom fluxo da mistura, mas permanecer baixa o suficiente para não provocar a degradação térmica dos componentes. A velocidade de rotação e o perfil da rosca devem favorecer a diminuição do tempo de residência e a eficiência da mistura e evitar a degradação por cisalhamento³⁶.

A demanda por materiais eletricamente condutores que possam ser processados pelas técnicas convencionais de processamento de termoplásticos, e que apresentem uma combinação balanceada das propriedades mecânicas e elétricas, tem crescido constantemente³⁷. Materiais eletricamente condutores, baseados em termoplásticos, com boas propriedades mecânicas e de processamento e com condutividade elétrica atendendo a determinadas aplicações, podem ser desenvolvidos através da mistura de polímeros ou cargas condutoras com polímeros convencionais. Ao contrário do que é observado para o negro de fumo condutor, o uso de polímeros intrinsecamente condutores na obtenção de blendas por processos termomecânicos não é tão comum, provavelmente devido à sua baixa estabilidade nas temperaturas de processamento requeridas para uma boa mistura. Entretanto, o uso do ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) como dopante da polianilina melhorou sua estabilidade térmica, sendo possível obter blendas com termoplásticos em temperaturas e condições de processamento que não sejam tão drásticas a ponto de promover uma desdopagem térmica significativa³⁸.

Segundo Barra e cols. a incorporação de PAni em uma matriz isolante de um polímero convencional tem recebido muita atenção devido à possibilidade de combinar a boa processabilidade e performance destes termoplásticos com as propriedades

elétricas e ópticas da PANi³⁹. Em especial a PANi(ADBS) tem sido muito utilizada pelo fato de apresentar melhor estabilidade térmica do que os tipos de PANi dopada com ácidos inorgânicos, como o HCl, e pelo fato do ADBS melhorar a solubilidade da PANi em solventes orgânicos. Assim, as misturas de PANi com termoplásticos convencionais geralmente são obtidas pela dissolução de ambas as espécies em um co-solvente, pela polimerização *in-situ* da anilina em uma solução do polímero base ou através da mistura termomecânica. Neste último caso, geralmente são utilizados como matriz termoplásticos ou elastômeros cuja temperatura de processamento é inferior a 200 °C. Estas blendas são geralmente preparadas em misturadores internos e em poucos casos em equipamentos como extrusoras, mas pouca informação é repassada sobre o tipo de equipamento e as condições de processamento, bem como sobre as propriedades mecânicas das blendas obtidas^{16,40}. Quando se trata de blendas de PANi com termoplásticos de engenharia, são encontrados trabalhos principalmente com policarbonato (PC), poli(etileno tereftalato) (PET) e Nylon, mas dificilmente envolvendo processamento térmico, tendo como exceção o trabalho desenvolvido por Mitzakoff e De Paoli⁴¹. A seguir serão descritos alguns trabalhos recentes de obtenção de blendas de PANi com outros polímeros.

Mirmohseni e cols. citam pela primeira vez a preparação de blendas de PANi com poli(butil acrilato-co-acetato de vinila) através da polimerização da anilina, previamente dissolvida em solução de HCl, em uma emulsão contendo 40,2 % em massa do copolímero⁴². A blenda purificada foi então redispersa em solução 1,0 molL⁻¹ de HCl, através da qual foram obtidos filmes por evaporação do solvente. De acordo com os autores a condutividade elétrica dos filmes variaram de 0,2 a 2,2 S cm⁻¹ para teores de PANi de 10 e 40 %, respectivamente. As blendas mostraram excelente adesão sobre o aço e alongamento na ruptura de até 900 %. Entretanto, não há informação da variação da condutividade elétrica com a deformação elástica das blendas.

Barra e cols. obtiveram blendas de PANi(ADBS) com 2 copolímeros de etileno-acetato de vinila contendo 18 e 41 % deste último. Foram preparadas amostras de PANi(ADBS) por três procedimentos. As blendas foram obtidas através da mistura de soluções do copolímero e de PANi(ADBS) em clorofórmio. Após a mistura foram

preparados filmes por evaporação do solvente. Foi observado que a condutividade elétrica da PANi(ADBS) não foi o fator determinante da condutividade elétrica dos filmes. Por outro lado, o grau de dispersão da PANi(ADBS) na matriz isolante exerceu uma forte influência nas propriedades elétricas das blendas. O melhor comportamento elétrico foi obtido usando PANi(ADBS) preparada pelo método de redopagem e que apresentou excesso de ADBS, o qual atuou como surfactante e agente compatibilizante entre os componentes da blenda⁴³. Em outro trabalho, Barra e cols. obtiveram blendas de PANi(ADBS) com o copolímero poliestireno-*b*-poli(etileno-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS) e sua forma sulfonada (SSEBS). As blendas foram preparadas através da mistura de soluções dos copolímeros e da PANi(ADBS) em clorofórmio. Após a mistura foram obtidos filmes por evaporação do solvente. Mais uma vez os resultados revelaram que a condutividade elétrica da PANi(ADBS) não foi o fator decisivo sobre a condutividade elétrica da blenda. Entretanto, o grau de dispersão da PANi(ADBS) na matriz isolante influenciou fortemente as propriedades elétricas da blenda. Ou seja, a introdução de um grupo hidrofílico através da sulfonação da estrutura do SEBS possibilitou uma melhor compatibilidade com a PANi(ADBS), resultando em uma melhor dispersão e diminuindo o limiar de percolação³⁹.

Outro método pouco citado de incorporação da PANi à uma matriz isolante é descrito por De Risi e cols.. Os autores relataram a obtenção de um copolímero através da enxertia da polianilina em polibutadieno previamente epoxidado, por meio de reações de aminólise entre os grupos NH₂ terminais de moléculas de PANi não dopada (Base esmeraldina) e os anéis oxirano no PB. O copolímero assim obtido foi exposto à vapores de HCl, atingindo valores de condutividade elétrica da ordem de 10⁻⁵ S cm⁻¹ ⁴⁴.

Blendas de poliuretano e polianilina co-dopada com ADBS e HCl foram obtidas por Kwon e cols. através da mistura dos componentes por dispersão aquosa. Os filmes foram formados através da evaporação do solvente a 50 °C e apresentaram condutividade elétrica variando de 4,0 x 10⁻⁷ a 0,33 S cm⁻¹ para quantidades de PANi de 0,1 e 75 % em massa, respectivamente. Estas blendas apresentaram comportamento típico de material antiestático, reduzindo o tempo de meia vida das cargas estáticas de 110 para 0 s ⁴⁵. Hong e cols. citaram a incorporação de polianilina em tecidos de náilon com a finalidade de serem usados como sensores de vapores químicos. Os tecidos

foram imersos em solução de anilina em HCl a 40 °C durante 2,5 h, realizando a polimerização da anilina em seguida. Completada a polimerização, o tecido com PANi foi desdopado em solução básica e em seguida reprotonado através da imersão na solução do ácido desejado. Os autores avaliaram a sensibilidade das amostras à vapores químicos através da variação na resistência elétrica. Eles ainda salientaram que os grupos amidas no náilon podem servir como sítios para formação de pontes de hidrogênio com a PANi, melhorando a adesão quando comparado com outras fibras sintéticas⁴⁶.

Rao e cols. relataram a obtenção de blendas de policarbonato com polianilina através de dois métodos. Em um, denominado de método da emulsão invertida, foi utilizado peróxido de benzofila como oxidante, no outro foi utilizado persulfato de amônio. Nestes métodos uma solução de anilina e policarbonato em clorofórmio foi adicionada a uma solução aquosa de HCl, promovendo em seguida a polimerização da anilina. As blendas obtidas usando persulfato de amônio com oxidante apresentaram melhor condutividade elétrica, menor tamanho de partículas de PANi e melhores propriedades mecânicas. Segundo os autores, os resultados de infravermelho e Raman indicaram o surgimento de interações intermoleculares do tipo ponte de hidrogênio entre o grupo NH na polianilina e o grupo C=O do policarbonato⁴⁷. Jeon e cols. também obtiveram blendas de PANi(ADBS) com policarbonato em clorofórmio usando persulfato de amônio como oxidante⁴⁸. Jeevananda e cols. prepararam blendas de PANi com policarbonato por emulsão, na qual uma solução aquosa de lauril sulfato de sódio, usado como surfactante e dopante, constituiu a fase contínua e a solução de anilina e policarbonato em clorofórmio a fase dispersa⁴⁹. Em ambos os trabalhos os autores também afirmaram a existência de pontes de hidrogênio entre a PANi e o policarbonato. Portanto, é plausível pensar na existência de ligações intermoleculares do tipo ponte de hidrogênio entre a polianilina e polímeros que apresentem o oxigênio como heteroátomo na cadeia polimérica, como o poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno).

Kim e cols. usaram o termo “roupas inteligentes” para descrever uma classe de vestuários que possuem funções adicionais às já conhecidas. Estas funções ou propriedades são obtidas utilizando tecidos especiais ou dispositivos eletrônicos integrados à estes tecidos. Portanto, a obtenção dos tecidos requer que suas fibras

sejam modificadas, sendo que os polímeros condutores podem ser usados em tais modificações conferindo propriedades elétricas às fibras. Com este intuito, os autores procuraram produzir fios suficientemente condutores a ponto de transportar informações ou serem usados na obtenção de tecidos com propriedades de sensores e ainda manterem as propriedades mecânicas de um têxtil. Foram usados dois métodos na obtenção destes fios. Em um dos métodos foi utilizada uma mini-extrusora dupla-rosca co-rotacional, que pelas informações fornecidas deve funcionar como um misturador, ou seja, as espécies foram processadas durante 15 min a 50 rpm. Foram obtidas blendas de polianilina, polipirrol e grafite com polipropileno, a 200 °C, e polietileno de baixa densidade (LDPE) a 150 °C. Os fios foram obtidos por *melt spinning*, mas não há descrição do procedimento utilizado. No segundo método, fios de PET foram passados em uma solução de PANi(ADBS) em xileno, formando uma camada de PANi após evaporação do solvente. Os fios obtidos por este método apresentaram melhores propriedades elétricas do que aqueles obtidos por *melt spinning*⁵⁰.

Amado e cols. prepararam blendas de poliestireno de alto impacto (HIPS) com PANi dopada com ADBS, ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS) ou ácido canforosulfônico, em uma extrusora mono-rosca operando a 180 °C e 30 rpm, usando 20 % de PANi. As blendas foram utilizadas na obtenção de membranas de troca iônica, e apresentaram condutividade elétrica da ordem de 10^{-9} S cm⁻¹ pelo método de quatro pontas. As propriedades mecânicas não foram avaliadas⁵¹.

Yang e cols. obtiveram blendas em extrusora dupla-rosca, através da mistura de LDPE com base esmeraldina, um diéster de ácido fosfórico como dopante e lauril galato como compatibilizante. As misturas foram processadas a 130 ou 150 °C durante 10 min a 100 rpm⁵². Neste trabalho os autores também sugerem a existência de pontes de hidrogênio entre a polianilina e a parte polar do compatibilizante. Koul e cols. prepararam blendas do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) com polianilina dopada com uma mistura de ADBS/APTS, em extrusora, na faixa de temperatura de 180-190 °C, não sendo fornecidos mais detalhes sobre o equipamento e o processamento¹⁶. Castillo-Ortega cols. Prepararam blendas de poli(butil metacrilato) (PBMA) com PANi por dois processos. Em um deles os filmes de PBMA foram intumescidos em solução aquosa de anilina com subsequente polimerização na anilina

usando persulfato de amônio em HCl 1 molL⁻¹. No outro, o PBMA foi misturado com PANi(ADBS) em uma extrusora, com velocidade de 152 rpm e temperatura variando de 100 a 120 °C. O material foi obtido na forma de fitas de 1 mm de espessura, e apresentou condutividade elétrica variando de 10⁻⁶ a 10⁻⁴ S cm⁻¹ com o aumento do teor de PANi. Estas amostras foram avaliadas como sensores de amônia e água oxigenada⁵³.

Como já mencionado, nestes trabalhos a obtenção de blendas com polianilina por processamento térmico ocorre sempre à temperaturas de até 200 °C. Quando se trata de polímeros de engenharia as blendas são obtidas sempre em sistemas envolvendo o uso de solventes, talvez pelo fato de estes polímeros apresentarem temperaturas de processamento relativamente alta quando comparada com a estabilidade térmica da PANi. Observa-se também que os trabalhos envolvendo a obtenção de blendas por processamento contínuo, usando extrusoras, são escassos e envolvem o uso de equipamentos de pequeno porte, sendo fornecida pouca informação a respeito das condições de processamento.

1.5. Blendas com polímeros condutores no LPCR

Vários trabalhos com polímeros condutores e suas blendas já foram desenvolvidos no Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem (LPCR) do Instituto de Química da Unicamp nos últimos anos. Sendo que, o primeiro exemplo do uso de processos eletroquímicos na obtenção de blendas condutoras, usando polipirrol e poli(cloreto de vinila) (PVC) foi relatado por De Paoli e cols.^{54,55}. O filme de PVC foi depositado sobre o eletrodo de platina e depois intumescido na solução eletrolítica contendo o monômero pirrol. Com a aplicação do potencial de + 1,15 V ocorreu a eletropolimerização anódica do pirrol, provocando o crescimento do filme de polipirrol a partir da interface PVC/eletrodo. Os filmes obtidos por este método apresentaram condutividade elétrica na faixa de 5 a 50 S cm⁻¹, e as propriedades mecânicas medidas por testes de tensão x deformação foram semelhantes àquelas do PVC puro. A partir de então vários outros trabalhos utilizando técnicas de processamento de polímeros foram desenvolvidos. Dentre estes, será dado destaque àqueles que originaram este trabalho.

Usando polianilina dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS), Mitzakoff e De Paoli obtiveram blendas com poli(etileno tereftalato) (PET) e Noryl® em um misturador interno, nas temperaturas de 270 e 260 °C, respectivamente. As blendas obtidas com PET apresentaram condutividade elétrica da ordem de 10^{-5} Scm^{-1} , e as blendas com Noryl da ordem 10^{-7} Scm^{-1} , ambas com 5% de PANi(APTS)⁴¹.

Freitas e De Paoli processaram a base esmeraldina ADBS em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque, a 150 °C⁵⁶. A razão molar PANi/ADBS variou de 0,25 a 0,75, e foi constatado que o aumento na quantidade de ADBS melhora o efeito plastificante e a flexibilidade da PANi. Este trabalho demonstrou que é possível dopar a PANi durante o processamento, sendo este método chamado de processamento reativo, obtendo-se PANi(ADBS) com condutividade elétrica da ordem de 10^{-2} Scm^{-1} .

Faez e cols. prepararam blendas de EPDM (copolímero etileno-propileno-dieno) com PANi(APTS) em um misturador interno, nas temperaturas de 60, 80, 120 e 150 °C, e posterior reticulação usando peróxido de dicumila. Foi observado melhora na eficiência de reticulação e o aumento na condutividade elétrica (10^{-8} para 10^{-6} Scm^{-1}) para 30 phr (partes por cem, *parts per hundred parts of resin*) com o aumento da temperatura, sugerindo uma melhor dispersão da PANi(APTS)⁵⁷. Blendas de PANi(ADBS)/EPDM também foram obtidas em misturador interno a 150 °C por Faez e De Paoli. A PANi foi dopada com ADBS por processamento reativo durante a mistura. Foi possível obter filmes flexíveis e auto-suportados após novo processamento em moinho aberto de rolos, com condutividade elétrica variando de 10^{-1} a 10^{-3} Scm^{-1} ⁵⁸. Vallim e cols. prepararam blendas de borracha nitrílica, contendo 29 ou 45 % de acrilonitrila, com polianilina dopada com diferentes ácidos (clorídrico, dodecilbenzeno sulfônico, tetrapropilbenzeno sulfônico e *p*-tolueno sulfônico), em moinho aberto de rolos a 50 °C. As blendas obtidas com PANi(HCl) foram as que apresentaram menor condutividade, pelo fato do HCl ser mais volátil e, portanto, facilmente liberado durante o processamento. Também foi observado que ocorre diminuição nas propriedades mecânicas com o aumento do teor de PANi, tornando as blendas duras e quebradiças⁵⁹.

Blendas de poliestireno sulfonado (PSS) e PANi(ADBS) foram obtidas por Martins e cols. A base esmeraldina foi dopada com ADBS por processamento reativo em um misturador interno a 150 °C. Posteriormente foi reprocessada com PSS, com diferentes graus de protonação, na mesma temperatura. Foi observado que a condutividade elétrica das blendas aumentou quando se utilizou PANi com maior teor de ADBS, e que o PSS não atuou como dopante, embora carregasse grupamentos ácidos⁶⁰.

Dando prosseguimento ao que já foi desenvolvido e tendo em vista o crescente interesse tecnológico pelo uso de polímeros condutores, otimizar as condições de obtenção da PANi(ADBS) e avaliar a possibilidade de obter blendas de PANi com termoplásticos usando equipamentos de processamento contínuo são objetivos que devem ser perseguidos, com o intuito de viabilizar a produção destas blendas em grande escala.

CAPÍTULO 2

Capítulo 2

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de blendas eletricamente condutoras de PANi(ADBS) com poliestireno de alto impacto (HIPS) e Noryl que possam ser empregadas como artefatos dissipadores de carga estática, usando um misturador interno, em pequena escala, e uma extrusora dupla-rosca para a produção em grande escala.

Como objetivos específicos inclui-se:

- a) a realização de estudos de otimização da síntese da PANi(ADBS), em bancada, pelo método de dispersão aquosa, como forma de viabilizar sua produção em escala pré-piloto, considerando fatores como: *i*) concentração final dos reagentes; *ii*) razão molar (Q) (ADBS/anilina); *iii*) razão molar anilina/oxidante; *iv*) volume e natureza do solvente utilizado na purificação da PANi(ADBS);
- b) verificar a estabilidade térmica da PANi(ADBS) nas condições de processamento do HIPS e do Noryl.

CAPÍTULO 3

Capítulo 3

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANi(ADBS)

3.1. Introdução

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANi) se destaca por razões como: baixo custo do monômero, rota sintética simples, reações com alto rendimento e excelente estabilidade ambiental²⁸. Vários estudos sobre a PANi sugerem que o polímero existe como copolímeros formados por unidades da forma reduzida (amina) e oxidada (imina). A PANi existe em três estados de oxidação: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Os estados oxidados e reduzidos da PANi, e seus derivados, são representados na Figura 3.1, onde o índice y representa as unidades reduzidas, e o índice $(1-y)$ as unidades oxidadas. Os grupos substituintes mais comuns na polianilina são: etílico, metoxílico ou etoxílico. A forma completamente reduzida (todos os átomos de N são do grupo amina) da PANi é obtida quando $(1-y) = 0$, dando origem à forma conhecida como leucoesmeraldina. Se $(1-y) = 1$ tem-se a forma completamente oxidada (todos os átomos de N são do grupo imina) chamada pernigranilina. Obtém-se a base esmeraldina (BE) quando $(1-y) = 0,5$ e $R = H$, sendo esta a mais estável e, quando submetida a protonação, exibe maior condutividade elétrica (σ), ficando conhecida como sal esmeraldina^{61,62}.

A polianilina pode ser obtida por oxidação química ou eletroquímica^{61,63,64}. Entretanto, a síntese por oxidação química é o método mais utilizado quando se deseja obter grandes quantidades do polímero, uma vez que a quantidade de produto da síntese não é limitada pela área dos eletrodos⁶⁵. Com o crescente aumento do interesse pela PANi, inclusive o industrial, a síntese por oxidação química se tornou o método mais viável para a sua obtenção em escala piloto. O $(NH_4)_2S_2O_8$ é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi⁶⁶, pois apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos e os produtos da sua redução são de fácil tratamento e baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais e ácidos inorgânicos. A

Esta característica torna-os praticamente insolúveis e infusíveis na forma condutora, o que dificulta a sua aplicação²⁸. Entretanto, várias estratégias estão sendo empregadas para melhorar a processabilidade destes materiais, em particular a polianilina. Muitas variações na síntese química da PAni tem aparecido na literatura. A maioria dos parâmetros envolvidos e que afetam a reação e o tipo de produto obtido são: *i*) natureza do meio reacional; *ii*) concentração do agente oxidante; *iii*) tempo de reação; *iv*) temperatura do meio; *v*) natureza do ácido dopante; *vi*) substituinte do monômero^{63,64,67,68}. O rendimento, a condutividade elétrica e a processabilidade do produto final dependerão da maneira como esses parâmetros são alterados. Rodrigues e De Paoli, usando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ e KIO_3 , estudaram a variação de σ da PAni dopada com HCl como uma função da relação entre o monômero e cada agente oxidante, dada pelo parâmetro K (Eq. 1), o qual variou de 0,46 a 4,90. Com os resultados obtidos, relacionando concentração do agente oxidante, rendimento da reação e condutividade elétrica, foi possível selecionar as condições de síntese para obter o máximo rendimento e o maior valor de σ . Os autores observaram que com a diminuição de K , o rendimento aumentou e a condutividade elétrica diminuiu⁶⁷. Gazotti e De Paoli estudaram o efeito dos seguintes parâmetros sobre a síntese química da poli(*o*-metoxianilina) em solução de HCl: pH, temperatura, razão molar monômero/oxidante, catalisador e força iônica. Os resultados mostraram que os maiores valores de condutividade elétrica e rendimento foram obtidos usando maior concentração de HCl (0,1 a 1,0 molL⁻¹), menor temperatura (0 a -10 °C), FeSO_4 ou CoSO_4 como catalisadores e aumentando a força iônica do meio. Já o aumento na razão molar monômero/oxidante aumentou a condutividade elétrica e diminuiu o rendimento⁶⁸. Armes e Miller⁶⁹ estudaram a polimerização da anilina com ácido clorídrico, em solução aquosa de persulfato de amônio, como uma função da razão molar inicial (r) oxidante/monômero. Observou-se também diminuição no rendimento e na condutividade do material obtido quando $r > 1,5$. Umare e cols. obtiveram polianilina, poli(*o*-metoxianilina) e poli(*N*-fenilanilina) através da oxidação da anilina e derivados, com persulfato de amônio em solução de HCl e em misturas de HCl e acetonitrila. Os polímeros obtidos a 0 °C e com razão molar oxidante/monômero igual a 1,15 foram os que apresentaram maior condutividade elétrica⁷⁰. Em relatório técnico da IUPAC

(International Union of Pure and Applied Chemistry) Stjsskal e Gilbert recomendam usar a razão molar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /anilina de 1,25 como padrão para minimizar a presença de anilina residual e aumentar o rendimento da PANi(HCl)⁶⁶.

$$K = \frac{n_{an} \cdot 2,5}{n_{ox} \cdot n_e} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Onde: n_{an} = número de mol de anilina; n_{ox} = número de mol do agente oxidante; n_e = número de elétrons do oxidante envolvidos na reação, que para o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é 2 ; 2,5 é o número médio de elétrons do monômero envolvidos na reação⁷¹.

Atualmente, o principal parâmetro utilizado para melhorar a processabilidade da PANi é a utilização de ácidos orgânicos funcionalizados. Estes ácidos (genericamente denotados por $\text{H}^+(\text{M}-\text{R})$, onde $(\text{M}-\text{R})$ representa o contra-íon que contém o grupo funcional R que deve ser compatível com solventes orgânicos) foram primeiramente utilizados por Cao e cols. para aumentar a processabilidade da PANi, tornando-a mais solúvel em solventes de baixa polaridade, como tolueno, xileno, decalina e clorofórmio, e mais compatível com matrizes orgânicas de estrutura química similar, possibilitando a obtenção de blendas⁷². Dentre os ácidos orgânicos, o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) é um dos mais utilizados. Os métodos inicialmente empregados envolviam tanto a síntese *in situ* da PANi em emulsão de água e um solvente apolar ou fracamente polar, bem como a síntese da PANi dopada com um ácido inorgânico e subsequente desprotonação, formando a base esmeraldina (Figura 3.1), e redopagem com o ácido orgânico funcionalizado⁷³. Neste último caso a redopagem é, geralmente, realizada através dos seguintes procedimentos: *i*) mistura mecânica entre a base esmeraldina e o ADBS em almofariz, sendo observado que um excesso de ADBS aumenta a plasticidade de PANi^{74,75}; *ii*) através do refluxo da BE e do ADBS em tolueno⁷⁶; *iii*) obtenção de filmes da base esmeraldina a partir da solução em um solvente apropriado, como N-metilpirrolidona (NMP), e em seguida promover a reprotonação dos filmes através da sua imersão em soluções do ácido orgânico de interesse^{77,78}. Recentemente Freitas e De Paoli produziram a PANi em escala piloto e

obtiveram PAni(ADBS) através do processamento reativo da base esmeraldina com ADBS usando um misturador interno com 2 rotores contra-rotatórios a 150 °C ⁵⁶. A PAni(ADBS) obtida desta forma, teve sua flexibilidade melhorada com o aumento da quantidade de ADBS.

Vários trabalhos envolvendo a obtenção da PAni(ADBS) foram realizados nos últimos anos. A maioria deles envolve a obtenção da PAni(ADBS) pura ^{79,80,81,82}, suas blends ^{83,84,85} ou nanocompósitos ⁸⁶, a partir da polimerização oxidativa do complexo *anilinium*-DBS (DBSAn), formado pela reação entre a anilina e o ADBS em meio aquoso. A Figura 3.3 esquematiza a formação do sal. O sal DBSAn é formado a partir da mistura estequiométrica de ADBS e anilina, formando uma dispersão aquosa, que posteriormente será polimerizada pela adição do agente oxidante. Neste caso o ADBS atua simultaneamente como agente dopante e surfactante dando origem a uma dispersão muito estável de pequenas partículas de PAni(ADBS), o que dificulta o processo de purificação do material pelos métodos convencionais de filtração e centrifugação. A purificação da PAni(ADBS) geralmente é feita pela adição de um co-solvente, como metanol, etanol ou acetona, para desestabilizar a suspensão aquosa e possibilitar a separação do polímero por filtração. Sem o co-solvente, este tipo de purificação é extremamente lento. A quantidade de co-solvente adicionada corresponde, no mínimo, ao mesmo volume do sistema reacional ⁷⁹, sendo utilizado na lavagem volumes até 8 vezes maiores que o volume original ⁷³. Nestes casos a lavagem da amostra é realizada até que o filtrado saia incolor. Esse aumento de volume na purificação torna-se inconveniente quando se deseja a produção em grande escala, pois gera uma quantidade muito grande de resíduos. Uma alternativa para se minimizar a quantidade de co-solvente e, conseqüentemente, de resíduos seria realizar a síntese da PAni(ADBS) em sistemas contendo o próprio co-solvente. Esta é uma das estratégias apresentadas neste trabalho.



Figura 3.3. Equação da reação de formação do sal DBSAn em sistema aquoso

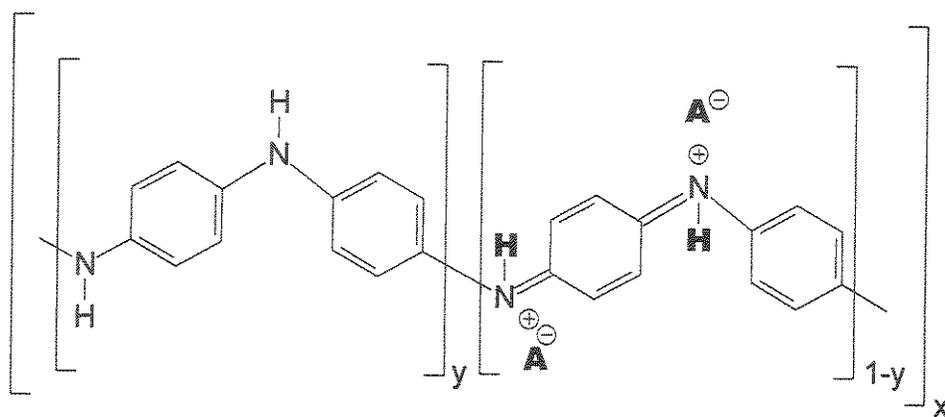
Neste capítulo são descritas as estratégias utilizadas para se melhorar o processo de obtenção da PAni(ADBS), em escala de bancada e em escala pré-piloto, visando minimizar o volume de co-solvente e do resíduo gerado, diminuir o tempo de filtração e maximizar o rendimento e a quantidade de produto, sem prejuízo das propriedades elétricas.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Processo de otimização da síntese da PAni(ADBS)

No processo de otimização da síntese da PAni(ADBS) foram considerados fatores como: *i*) concentração final dos reagentes; *ii*) razão molar (Q) (ADBS/anilina); *iii*) razão molar anilina/oxidante, determinada pelo parâmetro K (Eq. 1); *iv*) volume e natureza do solvente utilizado na purificação da PAni(ADBS). Os fatores concentração, razão molar anilina/oxidante e ADBS/anilina foram avaliados segundo um planejamento fatorial 2^3 . O rendimento e a condutividade elétrica foram avaliados como respostas. Também foi monitorado o tempo de filtração. Para se determinar os níveis dos principais parâmetros e o tipo de solvente, foram feitos testes preliminares usando água destilada, etanol comercial e solução aquosa de etanol comercial como meios reacionais. Após o planejamento fatorial, foi avaliada a influência do volume de solvente utilizado na purificação do material sobre as respostas. Com base nos resultados do planejamento fatorial 2^3 , foram feitas variações das sínteses em escala pré-piloto.

Uma vez que o rendimento real (R_r) da reação de polimerização da anilina é difícil de ser determinado, foram feitas as seguintes considerações para se calcular o rendimento nominal (R_n) da reação: *i*) toda anilina foi polimerizada; *ii*) o produto formado é constituído da unidade de repetição da PAni 50 % dopada, ou seja, com os 2 nitrogênios do grupo imina protonados pelo ADBS, como mostrado na Figura 3.4; *iii*) rendimento superior a 100 % é admitido, sendo interpretado como ADBS em excesso, presente na forma livre; *iv*) a presença de impurezas inorgânicas foi negligenciada. Com base nestas considerações foi utilizado como referência o número de mols inicial da anilina e a massa molar da unidade de repetição da PAni 50 % dopada, $1.015,4 \text{ g mol}^{-1}$.



ONDE:

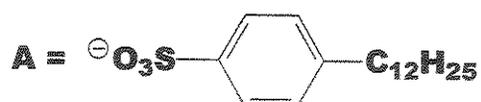


Figura 3.4. Representação da estrutura da Polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico.

3.2.1.1. Descrição geral do método de síntese

O método consistiu em preparar a solução de ADBS (Chemco) e em seguida adicionar anilina (Bann Química) para a obtenção do complexo *anilinium*-DBS, pouco solúvel em água, cuja formação é caracterizada pelo surgimento de uma dispersão branca^{79,82}. O sistema foi mantido sob agitação constante, utilizando um agitador mecânico. Em bancada, a dispersão do complexo *anilinium*-DBS foi resfriada em banho de gelo com sal grosso, 0-5 °C, e em escala pré-piloto com um banho termostatizado, 0-10 °C. Para minimizar o efeito do aquecimento durante a reação, a solução aquosa do agente oxidante, (NH₄)₂S₂O₈ (CRQ ou Synth), foi adicionada lentamente ao sistema, em um intervalo de tempo que variou de 30 a 35 min. A reação se processou por um período máximo de 6 h, em bancada, e de 4 h em escala pré-piloto. O material foi filtrado sob vácuo, usando uma bomba de diafragma Edwards/KNF-Nueberger PM13226-840, em funis de Büchner com diâmetro de 19,5 cm (bancada) e 24,5 cm (pré-piloto), e seco a 100 ± 5 °C em estufa a vácuo (Cole Parmer 5053-10) até massa constante. Após secas, as amostras foram moídas usando o moinho de facas

IKA-Werke A11 Basic, para pequenas quantidades, e o moinho de facas Rone (peneira de 1 mm) para grandes quantidades. Nas sínteses em bancada foi utilizado um balão de 3 bocas de 2 L e, em escala pré-piloto, um reator de vidro encamisado de 10 L.

3.2.1.2. Testes preliminares

3.2.1.2.1. Síntese em sistema aquoso

A síntese foi realizada em escala de bancada usando água destilada como meio reacional e como solução de lavagem. Foram utilizados 3,0 mL de anilina (0,033 mol), 16,1 g de ADBS (~0,05 mol diluído para 500 mL com água destilada) e 9,36 g de persulfato de amônio (0,041 mol em 40 mL de água destilada, $K = 1$). Na filtração utilizou-se água destilada até o filtrado sair incolor. Esta amostra foi chamada de PAni(ADBS)-1.

Uma fração da amostra PAni(ADBS)-1 foi desprotonada em solução aquosa 2 mol L^{-1} de NH_4OH para obtenção da base esmeraldina. A amostra ficou sob agitação na solução durante 24 h. Após lavagem e secagem, obteve-se um pó marrom que foi denominado de Base-1.

3.2.1.2.2. Síntese em sistema etanólico

A síntese foi realizada em escala de bancada usando etanol comercial como meio reacional. O persulfato de amônio foi dissolvido em água destilada. Estipulou-se que a quantidade de água não ultrapassasse 19 % da quantidade de etanol (825 mL de etanol + 157 mL de água), tendo como base a solubilidade do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em água a 0°C , que é de $58,2 \text{ g}/100 \text{ g}^{87}$. A lavagem foi realizada com solução etanólica de ADBS de concentração igual à da solução de reação, até que o filtrado marrom escuro saísse da cor da solução de ADBS. Os ensaios foram programados para obedecer a um planejamento fatorial 2^3 , tendo como respostas: o rendimento, estimado em relação a PAni 50 % dopada, e a condutividade elétrica. Entretanto, após a realização dos

ensaios 8, 2 e 1, nesta ordem, o planejamento foi interrompido para se verificar a presença de impurezas e pelo fato de o sobrenadante apresentar coloração vinho nos ensaios 8 e 2, diferente da cor marrom característica das soluções de ADBS. Estas amostras foram chamadas de PAni-Etanol. Os parâmetros utilizados são mostrados na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 são mostradas as quantidades de reagentes e os ensaios realizados.

Tabela 3.1. Níveis superiores e inferiores dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 .

Fatores	(-)	(+)
Parâmetro K	0,625 ($n_{ox} = 2n_{an}$)	2,5 ($n_{an} = 2n_{ox}$)
Razão molar ADBS/anilina (Q)	1 ($n_{ADBS} = n_{an}$)	1,5 ($n_{ADBS} = 1,5n_{an}$)
Concentração final de anilina (C)	0,1 mol L ⁻¹	0,2 mol L ⁻¹

n_{ox} = n° mols do oxidante; n_{an} = n° de mols da anilina

Tabela 3.2. Quantidades de reagentes e os ensaios realizados.

Ensaio	K	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Q	ADBS	C	anilina
1	+	11,4 g (0,05 mol)	-	32,6 g (0,1 mol)	-	0,1 mol (9,1 mL)
2	-	45,6 g (0,2 mol)	-	32,6 g (0,1 mol)	-	0,1 mol (9,1 mL)
8	-	91,3 g (0,4 mol)	+	97,8 g (0,3 mol)	+	0,2 mol (18,2 mL)

Para fins de análise química qualitativa, foram separadas quatro frações (5,0 g cada) da amostra da PAni-Etanol(8). Cada uma delas foi agitada em um erlenmyer de 250 mL com 40 mL das seguintes soluções:

- amostra 1 ⇒ água destilada
- amostra 2 ⇒ solução aquosa 0,03 mol L⁻¹ de ADBS
- amostra 3 ⇒ solução etanol/água (1:1 v/v)
- amostra 4 ⇒ solução etanol/água (3:1 v/v)

Após filtração simples, cada sobrenadante foi diluído com água destilada em balão volumétrico de 100 mL e estocado em frasco de vidro, para posterior análise química qualitativa. O sólido foi novamente transferido para o respectivo erlenmeyer com água destilada, e seco em estufa até peso constante, para determinar se houve variação na massa e na condutividade elétrica.

Realizou-se testes de análise química qualitativa no sobrenadante da amostra 1, com o intuito de detectar a presença de íons sulfato, amônio e dodecilbenzeno sulfonato (DBS). Foram utilizadas soluções de cloreto de bário, que precipita os íons sulfato e DBS, de cloreto de cálcio que precipita o íon DBS, e de hidróxido de sódio que indica a presença do íon amônio.

3.2.1.3. Síntese em sistema etanol/água (2:5 v/v)

A síntese da PANi(ADBS) em sistema etanol/água (2:5 v/v) em bancada, foi realizada segundo planejamento fatorial 2^3 . A relação volumétrica etanol/água foi determinada a partir do volume de etanol necessário para dissolver o sal *anilium*-DBS formado na reação do ADBS ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) com anilina ($0,064 \text{ molL}^{-1}$) em sistema aquoso, a temperatura ambiente, $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Testes preliminares, que serão discutidos posteriormente, indicaram que a solução etanol/água não pode ser usada como solvente para o agente oxidante. Portanto, o persulfato de amônio foi dissolvido com água destilada e diluído para 150 mL, sendo adicionados 60 mL de etanol puro ao sistema reacional para manter a proporção etanol/água. Ainda nos testes preliminares, ficou estabelecido que a concentração final da anilina deveria ser da ordem de $0,2 \text{ molL}^{-1}$, uma vez que a viscosidade aumentou com o aumento da concentração de *anilium*-DBS, dificultando a agitação em baixas temperatura ($\sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$). A Tabela 3.3 mostra os níveis dos fatores utilizados no que será chamado de *planejamento fatorial 2^3 preliminar*.

Tabela 3.3. Níveis dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 preliminar.

Fatores	(-)	(+)
Parâmetro K	0,625 ($n_{ox} = 2n_{an}$)	2,5 ($n_{an} = 2n_{ox}$)
Razão molar ADBS/anilina (Q)	1 ($n_{ADBS} = n_{an}$)	1,5 ($n_{ADBS} = 1,5n_{an}$)
Concentração final de anilina (C)	0,07 mol L ⁻¹	0,3 mol L ⁻¹

Na Tabela 3.4 são mostrados os níveis inferiores e superiores dos fatores utilizados no que será chamado de *planejamento fatorial 2^3 definitivo*. Os cálculos foram feitos para o volume final de 1,0 L. As quantidades dos reagentes e a ordem de realização dos ensaios são mostrados na Tabela 3.5.

A solução de síntese foi preparada da seguinte maneira:

- i) Dissolução do ADBS em etanol/água (2:5 v/v);
- ii) Adição do volume correspondente de monômero e etanol à solução etanol/água;
- iii) Considerou-se a concentração final após a adição de todas as espécies líquidas. O volume final foi obtido pela soma dos volumes individuais, desconsiderando os efeitos de variação de volume durante a mistura.

A lavagem foi realizada com 1,5 L de solução etanol/água, de acordo com o seguinte procedimento:

- iv) adição de 600 mL de solução de lavagem ao sistema reacional e agitação durante 10 min;
- v) transferência completa da dispersão de PAni(ADBS) para o funil de büchner;
- vi) lavagem com alíquotas de 400 e 500 mL.

Os ensaios 2, 4, 7 e 8 foram repetidos duas vezes, com a finalidade de avaliar a reprodutibilidade das sínteses. Foram avaliadas duas respostas: o rendimento, estimado em relação à PAni 50 % dopada, e a condutividade elétrica.

Tabela 3.4. Níveis inferiores e superiores dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo.

Fatores	(-)	(+)
Parâmetro K	1,00 ($n_{ox} = 1,25n_{an}$)	1,56 ($n_{an} = 1,25n_{ox}$)
Razão molar ADBS/anilina (Q)	1 ($n_{ADBS} = n_{an}$)	1,5 ($n_{ADBS} = 1,5n_{an}$)
Concentração final de anilina (C)	0,08 molL ⁻¹	0,2 molL ⁻¹

C(+) = 2,5xC(-) ; C(+) corresponde à uma concentração limite superior que garanta a agitação do sistema.

Tabela 3.5. Quantidade dos reagentes utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo.

Ordem/ Ensaio	K	Quantidade de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Q	Quantidade de ADBS	C	Quantidade de anilina	
2	1	+	0,064 mol ; 14,6 g	-	0,08 mol; 26,08 g	-	0,08 mol; 7,4544 g
8	2	-	0,100 mol ; 22,8 g	-	0,08 mol; 26,08 g	-	0,08 mol; 7,4544 g
7	3	+	0,064 mol ; 14,6 g	+	0,12 mol; 39,12 g	-	0,08 mol; 7,4544 g
4	4	-	0,100 mol ; 22,8 g	+	0,12 mol; 39,12 g	-	0,08 mol; 7,4544 g
6	5	+	0,160 mol ; 36,5 g	-	0,2 mol; 65,20 g	+	0,2 mol; 18,6360 g
3	6	-	0,250 mol ; 57,1 g	-	0,2 mol; 65,20 g	+	0,2 mol; 18,6360 g
5	7	+	0,160 mol ; 36,5 g	+	0,30 mol; 97,80 g	+	0,2 mol; 18,6360 g
1	8	-	0,250 mol ; 57,1 g	+	0,30 mol; 97,80 g	+	0,2 mol; 18,6360 g

3.2.1.4. Influência do volume da solução de lavagem

O ensaio 8 (Tabela 3.5) foi escolhido como referência para se avaliar a influência do volume de lavagem no rendimento e na condutividade elétrica. Este ensaio foi repetido 4 vezes, de acordo com os parâmetros utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo, tendo como única variável o volume de solução etanol/água (2:5 v/v) usado durante o processo de filtração. Foram utilizados volumes de 50, 400, 700 e 1000 mL. Monitorou-se o tempo de filtração.

3.2.2. Obtenção de PAni(ADBS) em escala pré-piloto

Na obtenção da PAni(ADBS) em escala pré-piloto foi utilizado um reator de vidro, encamisado, com capacidade de 10 L, cuja fotografia é mostrada na (Figura 3.5/A). Os cálculos foram feitos para um volume final de 9 L, tendo como referência o ensaio 8 (Tabela 3.5), ou seja, concentração final da anilina de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, razão molar ADBS/anilina de 1,5, razão molar oxidante/anilina de 1,25. Utilizou-se solução etanol/água (2:5 v/v) como meio reacional. O sistema foi mantido sob agitação constante, utilizando um agitador mecânico e uma hélice com seis pás (Figura 3.5/B) projetada pelo prof. Dr. José Roberto Nunhez da Faculdade de Engenharia Química – Unicamp. A dispersão do complexo *anilinium*-DBS foi resfriada com um banho termostatizado, 0-10 °C. Para minimizar o efeito do aquecimento, a solução aquosa do agente oxidante, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CRQ ou Synth), foi adicionada lentamente ao sistema. A reação se processou durante 4 h. O material foi filtrado sob vácuo em funil de Büchner ($\varnothing = 24,5 \text{ cm}$), e seco a $100 \pm 5 \text{ °C}$ em estufa a vácuo até massa constante. Foram realizadas 13 sínteses. Destas, uma consistiu na reprodução do ensaio 8, utilizando um volume de solução de lavagem 1,5 vezes o volume do sistema reacional, esta amostra foi chamada de PAni-A. Nas outras sínteses utilizou-se valores de razão molar ADBS/anilina de 1,5, cujas amostras foram chamadas de PAni-B (6 sínteses) e de 3,0, chamadas de PAni-C (6 sínteses), mas nestes ensaios a filtração ocorreu sem o uso de solução de lavagem, como forma de aumentar a quantidade de ADBS incorporada à PAni.

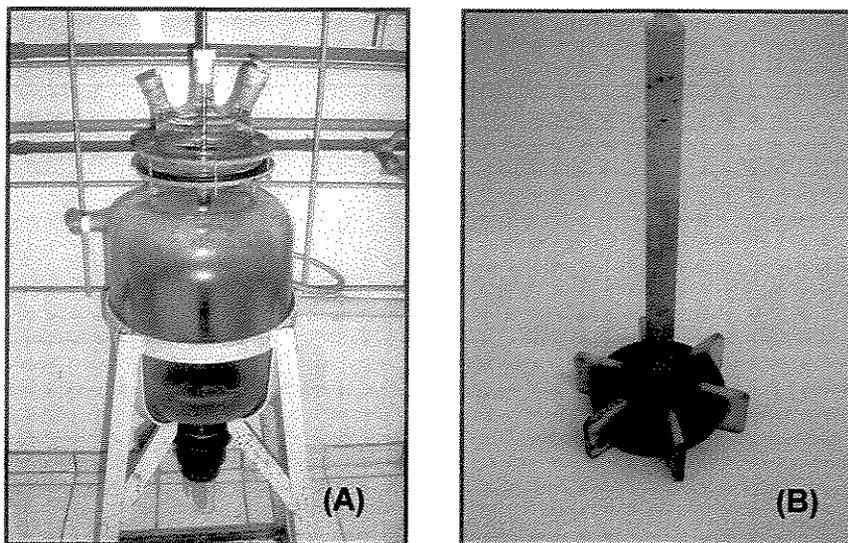


Figura 3.5. Fotografias: (A) reator utilizado na síntese em escala pré-piloto. (B) hélice de seis pás usada na agitação.

3.2.3. Caracterização das amostras de PANi(ADBS)

As amostras de PANi(ADBS) foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- **Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR):** as amostras de PANi(ADBS) foram dispersas em KBr, usando um almofariz de ágata. As pastilhas foram obtidas com o auxílio de um pastilhador e uma prensa hidráulica, aplicando pressão de 200 MPa. Não houve preocupação em quantificar a proporção de PANi(ADBS) nas pastilhas, pois devido à forte absorção da PANi na região de 4000 a 1600 cm^{-1} , houve a necessidade de se obter espectros preliminares, para se verificar a necessidade de se fazer diluições com KBr. Uma vez ajustado o teor de PANi, as pastilhas foram colocadas em um pesa-filtro e secas em estufa a vácuo (Cole Parmer 5053-10) durante 2 h a 100 ± 5 °C. Em seguida foram coletados os espectros definitivos. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem FTIR, modelo B100.

- **Medida de condutividade elétrica (σ) pelo método de quatro pontas (ASTM F 43-99):** Foram realizadas utilizando uma sonda de quatro pontas colineares Cascade-Microtech C4S-64 acoplada a um eletrômetro programável Keithley 617 e em um multímetro digital Minipa ET-2500^{88,89,90}. Quantidades de amostra variando de 100 a 150 mg foram prensadas em um pastilhador, aplicando pressão de 200 MPa. As medidas foram realizadas em duas replicatas, extraindo-se a média.
- **Análise elementar de C, H e N (CHN):** Foi realizada em um analisador elementar Perkim-Elmer 2400.
- **Difração de R-X:** os difratogramas foram obtidos de amostras na forma de pó no Difratorômetro Shimadzu XRD6000 (40 kV, 30 mA e fonte de $\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 5$ a $2\theta = 50$).
- **Termogravimetria:** o comportamento térmico das amostras de PANi(ADBS) foi avaliado através do monitoramento da variação de massa em função da temperatura no equipamento Thermogravimetric Analyser TGA 2950 TA Instruments, em atmosfera de argônio e velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também foram obtidos termogramas no modo isotérmico da amostra PANi-C nas temperaturas de 230, 240, 250 e $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de argônio, com rampa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.
- **Calorimetria Exploratória Diferencial:** As transições físicas das amostras PANi-B e PANi-C foram monitoradas no equipamento TA instruments Thermal Analyser modelo 2100 acoplado ao TA 2100 Data Analysis System, na faixa de temperatura de -100 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de argônio. O primeiro aquecimento foi conduzido a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (30 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), seguido de isoterma de 5 min. O resfriamento foi realizado até $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ com velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e isoterma de 5 min. O segundo aquecimento foi conduzido a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de -100 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os dados foram coletados deste aquecimento.
- **Medida de densidade de sólidos:** foram feitas em amostras de PANi(ADBS), lavadas com diferentes volumes de solvente, no equipamento Multivolume Picnometer 1305.

3.2.4. Tratamento dos resíduos gerados na síntese da PAni(ADBS)

O tratamento dos resíduos provenientes da síntese da PAni(ADBS) foi realizado através de dois procedimentos: *i*) Neutralização do resíduo com carbonato de sódio e posterior envio para incineração; *ii*) uso de carvão ativo, para adsorção de espécies orgânicas, e neutralização das espécies ácidas remanescentes com carbonato de sódio. Os testes de adsorção com carvão ativo foram realizados nos resíduos ácidos e em resíduos previamente neutralizados. Na otimização do processo de tratamento, utilizou-se um volume fixo de resíduo, 50 mL, variando-se a quantidade de carvão ativo e o tempo de agitação⁹¹. As quantidades de carvão ativo foram: 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 ; 8,0 e 10,0 g. Os tempos de agitação foram de 5, 9, 17 e 24 h. A eficiência de adsorção foi verificada qualitativamente, através do monitoramento das absorções típicas de espécies orgânicas na região do ultravioleta-visível, 200-800 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Vis HP 8453. A solução de etanol/água (2:5 v/v) foi usada como branco. Após tratamento, o resíduo líquido descontaminado foi descartado na rede de esgoto e o carvão ativo enviado para incineração.

3.3. Resultados e Discussões

3.3.1. Rendimento e condutividade elétrica

A Tabela 3.6 mostra os resultados de rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras PAni(ADBS)-1 (obtida em água) e PAni-Etanol, e o tempo de filtração e purificação dos 500 mL de suspensão da PAni(ADBS)-1. Os valores entre parênteses correspondem ao número do ensaio descrito na Tabela 3.2. O rendimento da amostra PAni(ADBS)-1, acima de 100 %, pode ser justificado admitindo que existe excesso de ADBS presente na amostra, como descrito na seção 3.2.1. Como a síntese foi realizada em água destilada, e a lavagem durante a filtração foi conduzida até o filtrado sair incolor, é pouco provável que a amostra contenha subprodutos inorgânicos da reação, como o sulfato de amônio, uma vez que esta espécie se dissolve bem em água. O valor de condutividade elétrica obtido para esta amostra é condizente com aqueles descritos na literatura⁸³. Embora o rendimento e a condutividade elétrica tenham valores que estimulem a síntese em sistema aquoso, o tempo necessário para

se realizar a purificação por filtração, sem o uso de um co-solvente como o etanol, foi muito alto. Foram necessárias 35 h para se fazer a purificação de 500 mL da dispersão final de PAni(ADBS). Assim, utilizar água pura como solvente de lavagem inviabiliza qualquer tentativa de produção em grande escala.

Tabela 3.6. Rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras de PAni obtidas em sistema aquoso e sistema etanólico.

Amostra	$R_n / \%$	$\sigma / S\text{cm}^{-1}$	t
PAni(ADBS)-1	107	7,3	35 h
PAni-Etanol (1)	47%	$2,0 \times 10^{-1}$	-
PAni-Etanol (2)	106%	$1,0 \times 10^{-2}$	-
PAni-Etanol (8)	166%	$7,0 \times 10^{-1}$	-

R_n = rendimento nominal; t = tempo de filtração

A inviabilidade de se utilizar água pura como solução de lavagem, motivou a busca por outras alternativas de síntese, dentre elas estudar a possibilidade de se obter PAni(ADBS) em etanol puro, ou seja, o outro extremo do sistema. Nas amostras de PAni-Etanol, observa-se que o rendimento foi maior quando se utilizou excesso de agente oxidante (ensaios 2 e 8). Por outro lado, nestes ensaios o filtrado apresentou coloração vinho, quando o esperado era uma coloração marrom, típica de soluções de ADBS. Esta mudança na coloração do filtrado é um indício de que ocorreu uma oxidação irreversível da PAni, devido ao excesso de agente oxidante, que quebra as cadeias poliméricas convertendo-as em oligômeros, que são extraídos durante a filtração⁶⁹. Assim, o rendimento deveria ser inferior a 100 %, pois uma determinada fração do polímero foi extraída na forma de oligômeros. O elevado rendimento, calculado admitindo que o agente dopante é o ADBS, é uma evidência de que existem impurezas, provavelmente os subprodutos inorgânicos da síntese.

Com o intuito de identificar as impurezas solúveis em água, foram feitas extrações com soluções aquosas na amostra PAni-Etanol(1), que foi lavada com água destilada. Com a adição de cloreto de bário houve a formação de um precipitado

branco, típico do BaSO₄. Entretanto, o teste ainda não era conclusivo, pois o bário também precipita o DBS. Para tirar qualquer dúvida, realizou-se o teste com solução de cloreto de cálcio, que precipita o DBS. Não foi observado nenhum precipitado, indicando que a água extrai preferencialmente o íon sulfato e não o DBS. Com a intenção de verificar a presença do íon NH₄⁺, adicionou-se solução de hidróxido de sódio em outra alíquota do sobrenadante. Observou-se a evolução de gás com cheiro característico da amônia.

A Tabela 3.7 mostra a variação de massa e a condutividade elétrica das frações da amostra PANi-Etanol(8) após as extrações, bem como a cor de cada sobrenadante. Não foram observadas variações estatisticamente significativas na condutividade elétrica, permanecendo todas com a mesma ordem de grandeza⁹². Por outro lado, verificou-se uma diminuição considerável na massa das amostras. Sugerindo a presença de impurezas solúveis em água. Os testes de análise química qualitativa dos extratos indicaram a presença de íons sulfato e amônio, que são produtos da redução do agente oxidante, ou seja, a água presente no sistema não foi suficiente para extrair as impurezas inorgânicas. Por outro lado, o aumento na coloração dos sobrenadantes a medida que o teor de etanol aumentou, indicou a presença de substâncias solúveis em etanol, mas insolúveis em água, provavelmente oligômeros da anilina. O ADBS também apresentou boa solubilidade em etanol, sendo passível de extração durante o processo de lavagem. Por isso a lavagem foi realizada com solução de ADBS em etanol, para garantir que o dopante não fosse retirado. O valor de condutividade elétrica, e a cor verde característica do sal esmeraldina, garante que a PANi está dopada, mas não garante que o ADBS seja o ácido dopante, pois como subproduto da síntese também é produzido ácido sulfúrico (Figura 3.2).

A grande quantidade de impurezas e o baixo rendimento inviabilizaram a síntese da PANi em etanol. Por isso a próxima estratégia foi utilizar solução aquosa de etanol, como forma de garantir a remoção das impurezas inorgânicas, minimizar a extração do ADBS e facilitar o processo de filtração.

Tabela 3.7. Valores de variação de massa e condutividade elétrica das frações da amostra PANi-Etanol(8), e a coloração dos respectivos sobrenadantes.

Amostras	Cor do filtrado	$\Delta m / \%$	$\sigma / S cm^{-1}$
1	incolor	-36	$4,0 \times 10^{-1}$
2	Levemente lilás	-22	$1,0 \times 10^{-1}$
3	Vermelho claro	-52	$3,0 \times 10^{-1}$
4	Vermelho claro	-41	$1,0 \times 10^{-1}$

Os valores dos níveis inferiores e superiores dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 foram definidos com base em testes preliminares, cujos parâmetros foram definidos na Tabela 3.3. Será feita uma breve discussão dos resultados obtidos do planejamento fatorial 2^3 preliminar, que conduziram à definição dos níveis utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo.

A Tabela 3.8 mostra os valores de rendimento e a cor dos filtrados obtidos nos quatro ensaios realizados no planejamento fatorial 2^3 preliminar. Observa-se que o rendimento obtido foi relativamente baixo quando comparado com o rendimento da PANi(ADBS)-1. Por outro lado, a cor dos filtrados variou em função da quantidade de agente oxidante e monômero. Os ensaios 6 e 8 correspondem àqueles em que as quantidades de anilina e persulfato de amônio possuem valor máximo no planejamento, sendo a concentração molar do agente oxidante igual ao dobro do monômero. Nestes casos, a cor do filtrado, sempre vinho, é um indicativo de que podem estar ocorrendo processos de oxidação irreversíveis, devido ao excesso de agente oxidante, conduzindo à despolimerização das cadeias de PANi. Portanto, a intensa coloração vinho do filtrado, é atribuída à presença de oligômeros da anilina⁶⁹. Isto também explica o baixo rendimento, uma vez que parte do material na forma de oligômeros é passível de extração durante a filtração.

Tabela 3.8. Rendimento e cor dos filtrados obtidos nos ensaios do planejamento fatorial 2^3 preliminar.

Ensaio	Ordem	K	Q	C	Rendimento / %	Cor do filtrado
1	2	+	-	-	47	Marrom claro
2	-	-	-	-	-	-
3	-	+	+	-	-	-
4	3	-	+	-	30	Marrom escuro
5	6	+	-	+	-	-
6	4	-	-	+	42	Vinho
7	5	+	+	+	-	-
8	1	-	+	+	60	Vinho

Uma das características deste planejamento foi manter constante a relação volumétrica entre os solventes. Com esta finalidade, o persulfato de amônio também foi dissolvido em solução etanol/água (2:5 v/v). Em todos os ensaios, com exceção do ensaio 5, a solução do agente oxidante foi preparada e imediatamente adicionada ao sistema reacional durante 30 minutos. No ensaio 5, observou-se o aquecimento da solução do agente oxidante, a qual tornou-se amarelada. Estas são evidências de que ocorreu reação química. Os testes posteriores, deixando as soluções do agente oxidante em repouso, mostraram que a temperatura aumenta gradativamente até atingir a ebulição a aproximadamente 80 °C, após 50 minutos. Estas mudanças ocorreram devido à oxidação do etanol pelo persulfato de amônio produzindo aldeído e/ou ácido carboxílico^{93,94}. Isto significa que, em todos os ensaios, inclusive aqueles onde não se observou mudança na coloração, houve consumo gradual do agente oxidante durante a adição. Isto implicou na alteração da relação monômero/oxidante (fator K) estabelecida no planejamento, e também na diminuição do rendimento, principalmente nos ensaios em que a quantidade de agente oxidante era igual à metade da quantidade da anilina. Outro fator a ser considerado é a competição entre etanol e anilina durante a oxidação. Mesmo nos sistemas onde o solvente era etanol puro, observou-se a formação de polianilina. Isto pode ser explicado em termos dos potenciais de ionização do etanol,

10,5 eV, e da anilina, 8,3 eV⁹⁵. O menor potencial de oxidação da anilina permite que ela seja preferencialmente oxidada, possibilitando a obtenção de polianilina em sistemas reacionais contendo etanol.

Outra observação que deve ser levada em consideração é o fato da suspensão do sal *anilinium*-DBS gelificar a baixas temperaturas à medida que a concentração da anilina aumenta, impossibilitando a agitação do sistema. Neste caso, mantendo-se a relação etanol/água constante, deve-se diminuir a concentração da anilina ou aumentar a temperatura de início de adição do agente oxidante. Pois se o sistema gelificar, não ocorrerá uma mistura eficiente do agente oxidante, e uma fração do complexo *anilinium*-DBS não será polimerizada.

No planejamento fatorial 2³ definitivo foram feitas as correções em relação ao planejamento preliminar. Para evitar a oxidação irreversível, a quantidade máxima de agente oxidante foi de 1,25 vezes a quantidade de anilina (K = 1). O persulfato de amônio foi dissolvido em quantidade fixa de água destilada, adicionando ao sistema etanol puro para manter a proporção etanol/água. A concentração máxima de anilina diminuiu para 0,2 molL⁻¹ e a temperatura inicial de adição do agente oxidante aumentou para 10 °C, para evitar a gelificação do sistema. Utilizou-se 1,5 L de etanol/água como solução de lavagem, ao invés da solução de ADBS, para aumentar a eficiência na remoção das impurezas e minimizar os resíduos de ADBS. Na Tabela 3.9 são apresentados os valores do rendimento, condutividade elétrica e tempo médio de filtração. Os valores de condutividade elétrica correspondem à média dos valores de duas replicatas, arredondado para uma casa decimal. O desvio padrão não foi considerado importante, pois as medidas para uma mesma amostra apresentaram a mesma ordem de grandeza, e dentro de um intervalo de confiança de 95%, usando a distribuição de Student, não foi possível dizer que as médias fossem realmente diferentes. Portanto os desvios padrão não são mostrados. Os números entre parênteses correspondem ao número do ensaio. Os ensaios 2, 4, 7 e 8 foram repetidos duas vezes para verificar a reprodutibilidade das sínteses, e foram escolhidos por conveniência.

Tabela 3.9. Valores de rendimento, condutividade elétrica e tempo de filtração obtidos no planejamento fatorial definitivo.

Amostra	K	Q	C	Rendimento / %				Condutividade / Scm^{-1}				t / h
				1 ^a	2 ^a	3 ^a	M	1 ^a	2 ^a	3 ^a	M	
PAni60 (1)	+	-	-	65	-	-	65	0,70	-	-	0,7	4,2
PAni72 (2)	-	-	-	88	101	88	92	0,73	0,74	0,37	0,6	2,7
PAni70 (3)	+	+	-	67	-	-	67	1,38	-	-	1,4	2,8
PAni64 (4)	-	+	-	106	110	96	104	1,06	0,79	1,34	1,1	3,5
PAni68 (5)	+	-	+	70	-	-	70	0,73	-	-	0,7	4,0
PAni62 (6)	-	-	+	89	-	-	89	0,42	-	-	0,4	1,0
PAni66 (7)	+	+	+	74	94	64	77	1,43	0,72	0,59	0,9	6,0
PAni58 (8)	-	+	+	95	94	96	95	0,67	0,61	0,72	0,7	3,5

M = Média dos valores; t = tempo médio

Estatisticamente não houve variação significativa na condutividade elétrica das amostras. Entretanto, em termos numéricos, os maiores valores de condutividade elétrica foram observados nas amostras dos ensaios 3 e 4, ou seja, aqueles com menor concentração de anilina. Sistemas menos concentrados favorecem o crescimento das moléculas poliméricas devido à formação de um menor número de núcleos de propagação de cadeia. Moléculas de PANi maiores correspondem a uma maior conjugação, o que favorece a condutividade elétrica. No ensaio 3 (PAni70), em particular, deve-se formar o menor número de núcleos de propagação, uma vez que a concentração do oxidante (iniciador) corresponde à metade da concentração do monômero. Esta foi a amostra que apresentou maior condutividade elétrica, $1,4 \text{ Scm}^{-1}$, embora o rendimento tenha sido prejudicado pela baixa concentração do iniciador. O maior rendimento foi observado no ensaio 4 (PAni64), 104 %, indicando excesso de ADBS na amostra. O segundo maior rendimento foi observado no ensaio 8 (PAni58), 95 %. Este ensaio também apresentou melhor reprodutibilidade em relação ao rendimento e condutividade elétrica. De maneira geral, os maiores rendimentos foram obtidos para o nível inferior de K (maior concentração do agente oxidante) e superior de Q (maior concentração de ADBS). Entretanto, neste planejamento, a quantidade de

material obtido é tão importante quanto o rendimento, uma vez que se pretende obter a maior quantidade possível de PANi(ADBS) sem variar o volume de síntese. Isto requer que a concentração de anilina seja a máxima possível. Portanto, entre escolher um ensaio com rendimento de 104 % e $C = 0,08 \text{ molL}^{-1}$, e um com 95 % de rendimento e $C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$, é preferível escolher o último, pois a quantidade de PANi formada será maior.

Em relação ao tempo de filtração, a utilização da solução etanol/água acelerou de forma considerável a filtração e purificação da PANi(ADBS) em funil de Büchner. Nos ensaios preliminares, utilizando água pura, o tempo de filtração foi de 35 h, enquanto o tempo médio no sistema etanol/água foi de 3,5 h, para 2,5 L de resíduo gerado. Classicamente, adiciona-se co-solventes no sistema reacional para desestabilizar a dispersão de PANi(ADBS) e auxiliar no processo de filtração. Tem sido utilizados acetona^{81,96}, e predominantemente metanol^{79,80,82-84,86,97}, que é adicionado em excesso. Geralmente usa-se um volume de metanol igual ao da síntese, adicionando-se mais durante a purificação^{79,98}. Assim o volume do co-solvente acaba sendo superior ao volume da síntese. Com o uso da solução etanol/água o volume do co-solvente é reduzido para 40 % do volume de água, enquanto que nos métodos convencionais o volume do co-solvente será no mínimo de 100 %. Usar o co-solvente na própria solução de síntese, além de melhorar o processo de purificação, diminuiu o volume final de resíduos. Além disso, trocar o metanol pelo etanol torna-se ambientalmente favorável, pois isto significa uma grande diminuição na toxicidade dos resíduos gerados⁹⁹.

Com base em todos os aspectos discutidos, o ensaio 8 (PANi58) é o que apresenta resultados coerentes com o objetivo do planejamento: bom rendimento, condutividade elétrica satisfatória, maior concentração de anilina e tempo de filtração relativamente baixo.

Na Tabela 3.10 estão os valores dos efeitos principal e de interação dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo. Os valores foram calculados de acordo com a referência 92. Como os desvios padrão dos rendimentos nos ensaios 2, 4 e 7 foram relativamente altos, a margem de confiança para os efeitos considerados estatisticamente significativos diminuiu. O efeito principal K é o mais importante com

99,9 % de confiança. O valor $-25,2$ significa que, em média, o rendimento aumenta 25,2 % quando o fator **K** diminui de 1,56 (menor concentração do oxidante) para 1,0 (maior concentração do oxidante). O efeito principal **Q** (concentração de ADBS), com valor 6,7, é estatisticamente significativo num intervalo de confiança de 80 %. Ou seja, o aumento da concentração de ADBS na faixa estudada tende a aumentar o rendimento. De acordo com o valor do efeito principal **C** (0,7) a concentração de anilina praticamente não influencia o rendimento. Entretanto, o efeito de interação **KC** (interação entre o fator **K** e a concentração de anilina), 7,2, é significativo num intervalo de confiança de 90 %. Esta importância deve ser creditada principalmente à alta contribuição de **K** para o rendimento. Embora a concentração de anilina não influencie no rendimento, ela é importante quando se levam em consideração a quantidade de produto e o volume de resíduos gerados. Quanto maior for a concentração de anilina, maior será a relação entre a quantidade de PAni(ADBS) obtida e o volume de resíduo gerado. Analisando os valores dos efeitos em relação a condutividade elétrica, concluiu-se que não há influência estatisticamente significativa dos fatores sobre esta resposta. Desta forma, a análise dos efeitos corrobora a escolha do ensaio 8 como padrão de referência na obtenção de PAni(ADBS) usando etanol/água (2:5 v/v) como solvente. Além disso, o volume de solução e o tempo de purificação são relativamente baixos, viabilizando a reprodução em escala pré-piloto.

Tabela 3.10. Efeitos principais e de interação dos fatores utilizados no planejamento fatorial 2^3 definitivo.

Rendimento		Condutividade elétrica	
Efeitos principais:		Efeitos principais:	
K	-25,2	K	0,2
Q	6,7	Q	0,4
C	0,7	C	-0,3
Efeitos de interação:		Efeitos de interação:	
KQ	-1,9	KQ	0,04
KC	7,2	KC	0,03
QC	-0,2	QC	-0,2
KQC	3,0	KQC	-0,1

3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de infravermelho do sal esmeraldina, PANi(ADBS)-1 e da Base esmeraldina, Base-1, são mostrados na Figura 3.6. As principais atribuições das vibrações da PANi estão descritas na Tabela 3.11. Os picos característicos da PANi nas formas isolante e condutora ocorrem na região de 1600 a 400 cm^{-1} ^{82,100,101,102,103,104}. A banda intensa na região de 4000 a 1600 cm^{-1} é atribuída à absorção dos condutores de carga livres, presentes na forma esmeraldina, e geralmente se sobrepõem às absorções em 3500-3000 cm^{-1} associadas aos estiramentos N—H de aminas ¹⁰⁵. A presença do ADBS como dopante é evidenciada, comparando-se os espectros da Base-1, isolante, com os espectros da forma condutora, PANi(ADBS)-1. Os picos na região de 2800 a 3000 cm^{-1} , observados no espectros da PANi(ADBS)-1 são atribuídos às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de C—H em cadeias alifáticas longas, devido à presença do ADBS. No espectro da Base-1 não é observado nenhum pico nesta região, pois o ADBS foi retirado no processo de desprotonação. Outra região que evidencia a presença de ADBS ocorre entre 1230 e 1000 cm^{-1} . As absorções em 1226, 1185, 1130, 1040,

1011 cm^{-1} , comumente observados em ácidos sulfônicos e seus sais, foram atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo SO_3 e estiramento S—fenil^{82,101,106,107,108,109,110}. O pico que surge em 1405 cm^{-1} foi atribuído à deformação do íon amônio, que pode estar presente na forma de sal do ADBS^{106,111,112}.

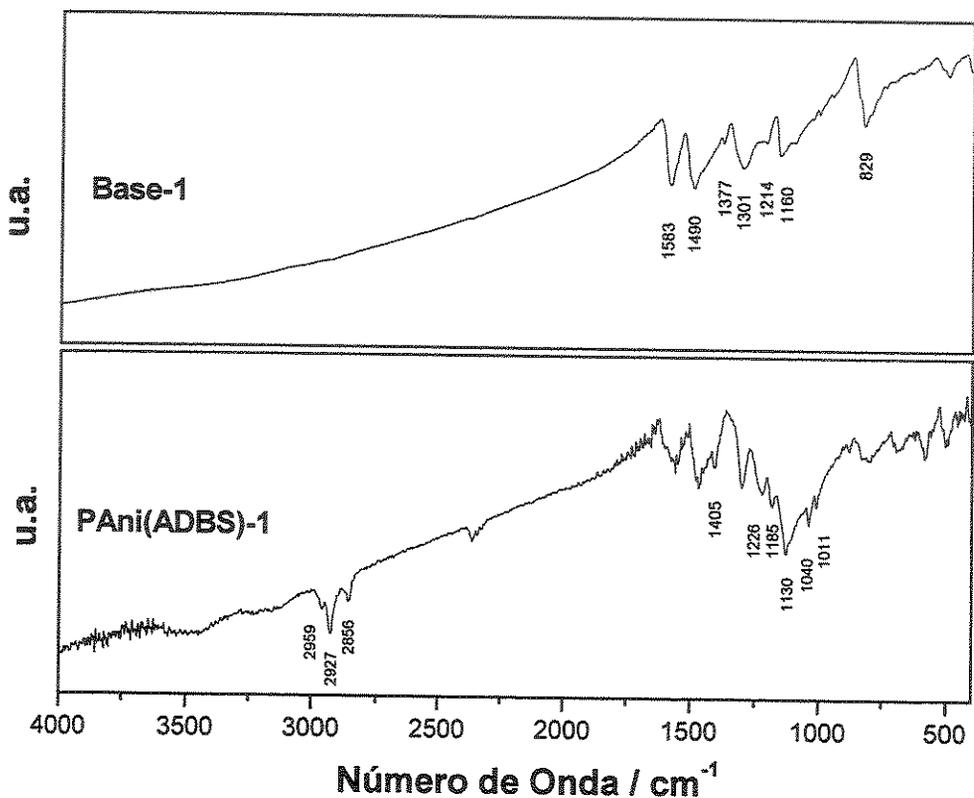


Figura 3.6. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras PANi(ADBS)-1 e Base-1, obtidos em pastilha de KBr.

Tabela 3.11. Bandas de absorção na região do infravermelho, que podem ser observadas na base esmeraldina e na PANi(ADBS).

ν / cm^{-1}	Amostras	Atribuições
3207, 3055	-	Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de N—H associadas a NH_2^+ , envolvidos em ligações de hidrogênio.
2961, 2927, 2854	PAni(ADBS)-1	Estiramento C—H (ADBS)
1583-1571	Base-1 PAni(ADBS)-1	Estiramento N=Q=N e C=C do anel
1490-1482	Base-01 PAni(ADBS)-1	Estiramento N—B—N e C=C do anel
1405	-	Deformação N—H do íon amônio
1301-1296	Base-1 PAni(ADBS)-1	Estiramento C—N (amina aromática) e deformação C-C
1236-1214	Base-1 PAni(ADBS)-1	Estiramento C—N ⁺ (associado à condutividade)
1226, 1185, 1130-1121, 1040, 1011	PAni(ADBS)-1	Estiramentos simétrico e assimétrico do grupo SO_3 e estiramento S—fenil (ADBS)
1160	Base-1	Deformação C—H no plano em aromático
829-833	Base-1 PAni(ADBS)-1	Deformação de C—H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -di-substituído (Q, B e ADBS)
695-650		Deformação do grupo SO_3 em alquilbenzeno sulfonato
580-450	Base-1 PAni(ADBS)-1	Deformação fora do plano do anel aromático

Q = Quinóide ; B = Benzenóide

Na Figura 3.7 pode-se comparar os espectros de infravermelho, das amostras de PANi-Etanol e PANi(ADBS)-1. Nota-se diferenças nas regiões onde ocorrem as absorções típicas do ADBS. A ausência das vibrações características de cadeias alifáticas na região de $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, no espectro da PANi-Etanol, indica que o ADBS foi extraído pelo etanol e, portanto, não está dopando a PANi. A dopagem deve ser

atribuída ao ácido sulfúrico gerado na reação. Espécies como HSO_4^- apresentam absorções semelhantes às dos ácidos sulfônicos e seus sais na região de $1190\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁶. Uma evidência disto são as absorções em 1180 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico de SO_3^- na espécie HO-SO_3^- , 1138 e 620 cm^{-1} associados a estiramentos assimétricos em SO_4^{2-} , que indicam a presença de sulfatos^{102,103,106,112}. Além destas absorções, o pico em 1401 cm^{-1} , atribuído à presença do íon amônio, sugere que a impureza principal deve estar na forma de sulfato de amônio^{106,111,112}.

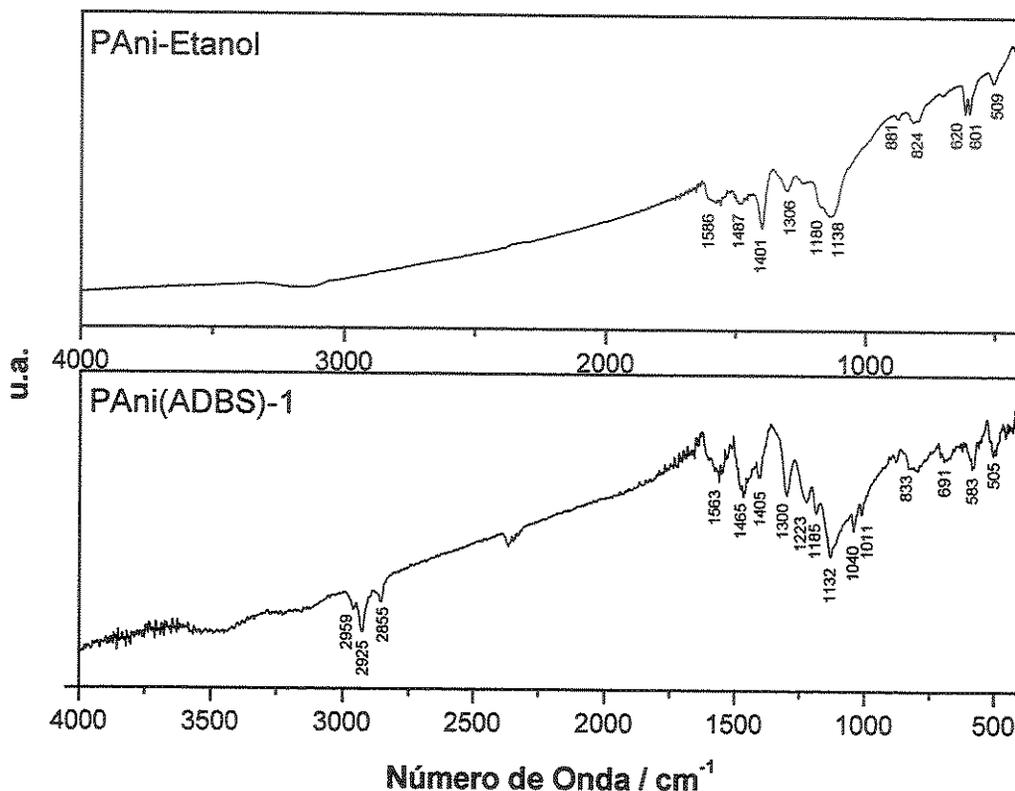


Figura 3.7. Espectro vibracional na região do infravermelho da PANi-Etanol, comparada com o espectro da PANi(ADBS)-1.

Na Figura 3.8 são mostrados os espectros na região do infravermelho das amostras obtidas no planejamento fatorial 2^3 definitivo. As atribuições dos picos estão listadas na Tabela 3.11. A presença do ADBS é evidenciada pelas absorções na região de 2900 cm^{-1} , devido às cadeias alifáticas, e na região de $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ devido às vibrações do grupo $-\text{SO}_3$. Dependendo do teor de ADBS, estas vibrações podem estar sobrepostas pelas vibrações da cadeia da PANi na região de $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, como

pode ser observado nos espectros das amostras PANi58 e PANi62, que possuem menor quantidade de ADBS. À medida que o teor de ADBS aumenta, os espectros vão ficando menos nítidos, devido à dificuldade em dispersar as amostras no KBr, uma vez que apresentam maior plasticidade, e assim ficam mais difíceis de triturar em almofariz. Na amostra PANi66, curva (e), que apresenta o maior teor de ADBS, as vibrações associadas ao grupo $-\text{SO}_3$ tornam-se mais nítidas e se sobrepõem às absorções típicas da PANi nesta região. A absorção em $1404\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, atribuída à presença do íon amônio, tem sua intensidade aumentada proporcionalmente ao aumento nas intensidades das absorções do grupo $-\text{SO}_3$. Este comportamento sugere que o íon amônio deve estar presente na forma de sal com o dodecilbenzeno sulfonato. A presença de NH_4^+ também foi confirmada por análise química qualitativa. A adição de hidróxido de sódio em excesso, provoca a liberação de amônia.

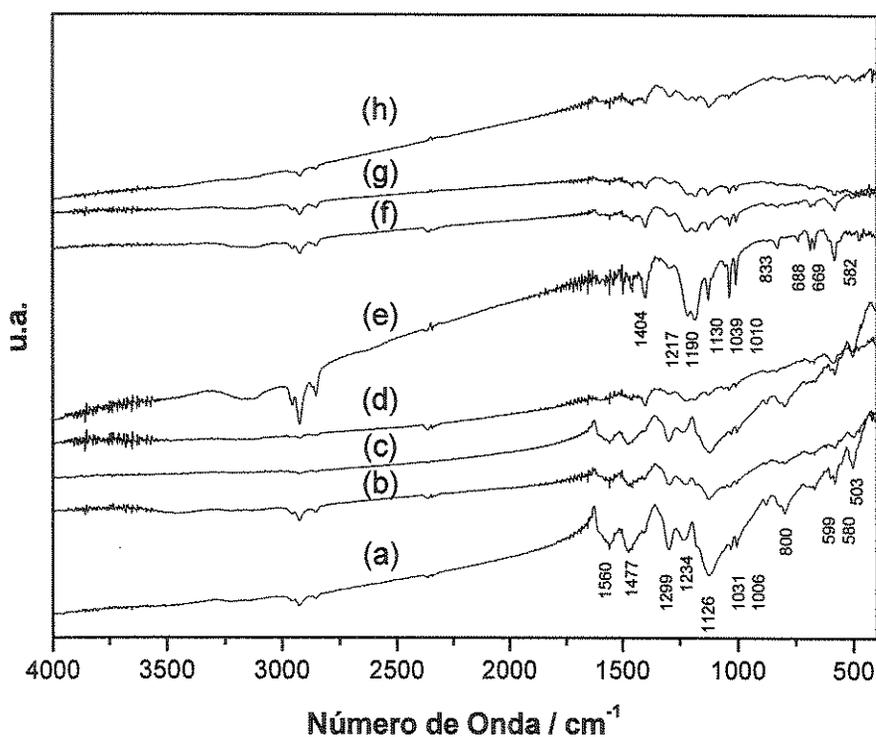


Figura 3.8. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras: (a) PANi58, (b) PANi60, (c) PANi62, (d) PANi64, (e) PANi66, (f) PANi68, (g) PANi70 e (h) PANi72. Amostras diluídas e prensadas em KBr.

3.3.3. Difração de raios-X

Os resultados de análise química qualitativa e de infravermelho sugerem que a amostra de PANi-Etanol contém íons sulfato e amônio. Os difratogramas de raios-X da amostra de PANi-Etanol foram feitos com o intuito de indicar as possíveis impurezas que podem estar presentes. O difratograma da amostra PANi-Etanol e de amostras de sulfato e persulfato de amônio são mostrados na Figura 3.9. O difratograma da PANi-Etanol apresenta picos típicos de estruturas com alto grau de cristalinidade. Como a PANi é um material conhecido por ter baixa cristalinidade, como todo polímero, o padrão de R-X observado deve ser atribuído à presença de cristais de sulfato e/ou persulfato de amônio, pois apresenta grande similaridade com estes. Estas similaridades estão indicadas por linhas pontilhadas na figura 7.

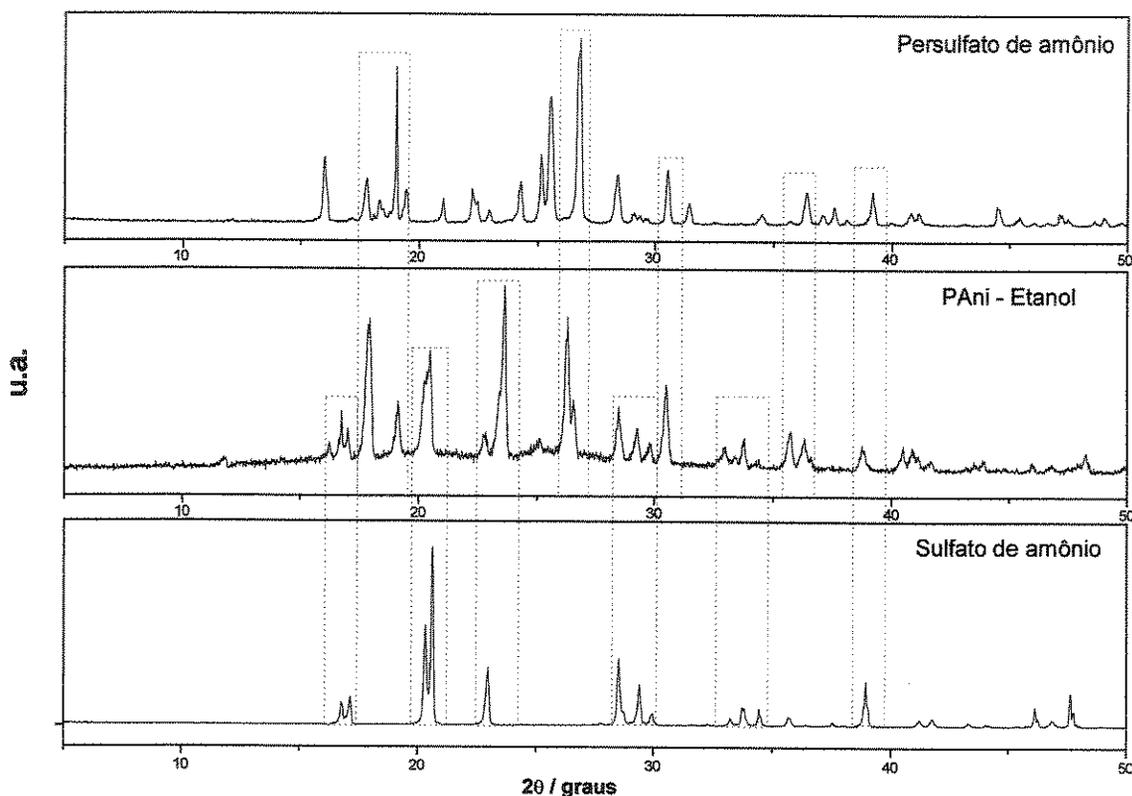


Figura 3.9. Comparação entre os Difratogramas de R-X da amostra de PANi-Etanol, e amostras de sulfato e persulfato de amônio.

Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas no planejamento fatorial 2^3 definitivo são mostrados na Figura 3.10. Todas as amostras apresentam, praticamente, o mesmo padrão de difração, exibindo uma banda larga centrada em $2\theta = 20^\circ$, associada às difrações das regiões amorfas das amostras, com um pico de reflexão em $2\theta = 25^\circ$ atribuído às regiões cristalinas, e um pequeno ombro em $2\theta = 27^\circ$, também típico de polímeros amorfos^{81,113,114,115}. O padrão de difração destas amostras é completamente diferente daquele observado para a amostra PANi-Etanol. Isto significa que, se existem impurezas inorgânicas, estas estão em quantidade tão pequena que não pode ser detectada pelo raio X. Portanto, o volume de 1,5 L de solução etanol/água foi suficiente para remover grande parte das impurezas inorgânicas.

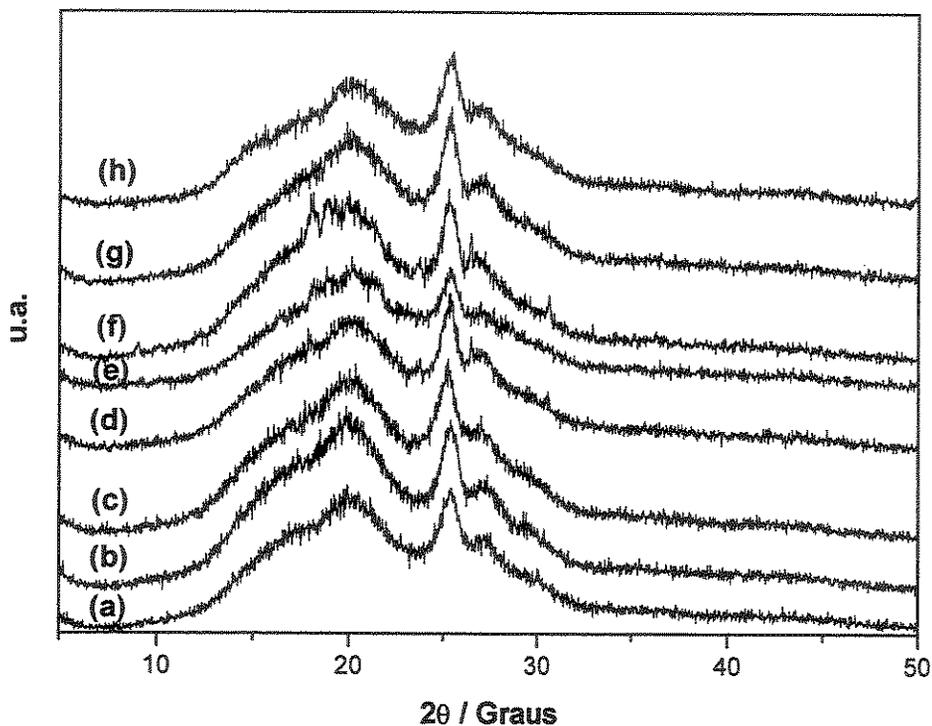


Figura 3.10. Difratogramas de raios-X das amostras (a) PANi58, (b) PANi60, (c) PANi62, (d) PANi64, (e) PANi66, (f) PANi68, (g) PANi70 e (h) PANi72.

3.3.4. Análise elementar (CHN)

Na Tabela 3.12 são comparados os valores da análise elementar de C, H e N com os valores de rendimento e condutividade elétrica das amostras do planejamento fatorial 2³ definitivo. Os valores em negrito na base da tabela correspondem à composição percentual calculada da PANi(ADBS) 50 % protonada (dos quatro nitrogênios, dois estão protonados) e 100 % protonada (os quatro nitrogênios estão protonados), denominadas de PANi(ADBS)_{0,5} e PANi(ADBS)₁, respectivamente. Neste caso cada unidade de PANi corresponde a 4 unidades monoméricas, ou seja, uma unidade de repetição (Figura 3.4). O carbono foi utilizado como parâmetro de comparação, pois a única fonte externa que pode influenciar sua composição percentual é o etanol. Como este apresenta baixo ponto de ebulição, admite-se que tenha sido completamente eliminado no processo de secagem. Por outro lado o H e N, podem ter seus valores influenciados pela presença de água e íon amônio proveniente do agente oxidante.

Teoricamente, mantendo-se a quantidade de moléculas de PANi constante, a porcentagem de carbono deve diminuir paulatinamente, até atingir um valor constante, à medida que a quantidade de ADBS aumenta, como mostram os valores calculados na Tabela 3.12. Observa-se que em todos os casos o teor de carbono é inferior a 71 %, o valor teórico para a PANi(ADBS)_{0,5} sem umidade. O menor teor de carbono foi observado para a PANi64, que também apresentou maior rendimento. Estes valores sugerem, a princípio, que existe ADBS em excesso nas amostras. Entretanto, outros fatores, como a incorporação natural de umidade, contribuem para a diminuição do percentual de carbono. Por outro lado, um aumento na quantidade de ADBS faria com que o percentual de nitrogênio também diminuísse, o que não é observado. Ao contrário, observa-se um aumento no teor de N, o que indica a presença de íon amônio incorporado às amostras, que pode estar na forma de dodecilbenzeno sulfonato e/ou sulfato de amônio. Assim, os resultados da análise elementar podem ser utilizados para se fazer comparações entre as composições das diferentes amostras e indicar seus possíveis constituintes, além de mostrar que, para as amostras em questão, não há uma correlação direta entre composição, rendimento e condutividade elétrica.

Tabela 3.12. Resultados de análise elementar de C, H, e N comparada com o rendimento e a condutividade elétrica das amostras do planejamento fatorial definitivo.

Amostra	%C	%H	%N	R/%	σ /S cm ⁻¹
PAni60	64,4	7,2	6,4	65	0,7
PAni72	61,1	7,3	6,2	92	0,6
PAni70	62,8	7,6	5,6	67	1,4
PAni64	56,6	7,2	5,6	104	1,1
PAni68	61,6	7,6	6,4	70	0,7
PAni62	62,6	9,0	6,9	89	0,4
PAni66	62,1	8,4	5,7	77	0,9
PAni58	62,3	6,6	6,7	95	0,7
PAni(ADBS) _{0,5}	71,0	7,7	5,5	100	-
PAni(ADBS) ₁	69,1	8,3	3,4	-	-

3.3.5. Termogravimetria

O comportamento térmico das amostras PAni(ADBS)-1 e da Base-1 é mostrado na Figura 3.11. O objetivo da comparação entre as curvas termogravimétricas da base esmeraldina e do sal esmeraldina foi identificar a faixa de temperatura em que ocorre a degradação ou volatilização do dopante, neste caso o ADBS. Em ambas as curvas, a primeira etapa de perda de massa, que ocorre até 150 °C, foi atribuída à volatilização de pequenas moléculas, como as do solvente. Observa-se que a decomposição das cadeias da PAni na Base esmeraldina inicia-se a 300 °C. Já no sal esmeraldina, PAni(ADBS)-1, a segunda etapa de perda de massa inicia-se em temperatura menor, 200 °C, que foi atribuída à degradação e/ou volatilização do dopante, uma vez que este comportamento não é observado na Base-1^{79,101}. A seguir será feita uma análise mais detalhada do comportamento térmico da PAni(ADBS).

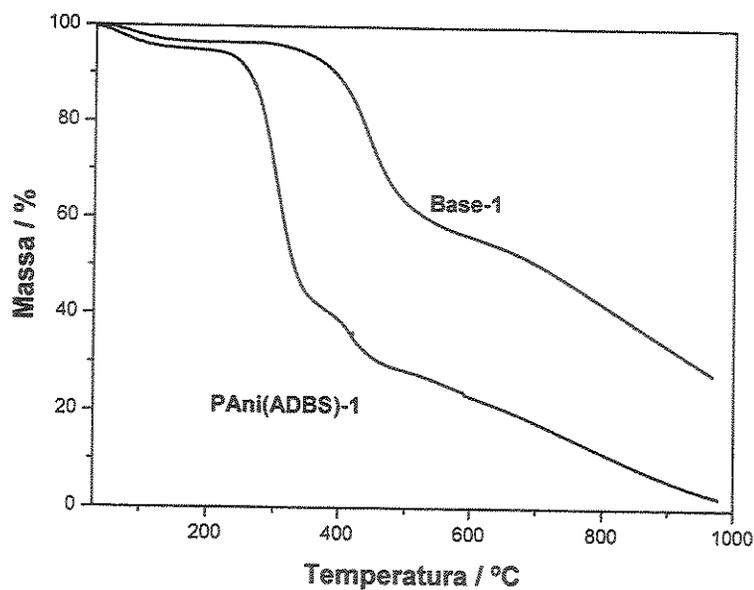


Figura 3.11. Curvas termogravimétrica das amostras PAni(ADBS)-1 e Base-01, $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em atmosfera de argônio.

Na Figura 3.12 são mostradas as curvas termogravimétricas (A), e suas respectivas derivadas (B), das amostras do planejamento fatorial 2^3 definitivo.. Para efeitos de comparação, foram definidos quatro estágios de perda de massa de acordo com os principais máximos das derivadas. Os estágios de decomposição estão de acordo com aqueles previamente relatados^{77,79,86,101,116}. No primeiro estágio, 25 – 185 °C, a perda de massa (3-5 %) foi atribuída à liberação de espécies voláteis, como água e moléculas de baixa massa molar. No intervalo de temperatura 185 - 510 °C encontram-se o segundo e terceiro estágios de decomposição. Nesta faixa de temperatura, a perda de massa foi atribuída principalmente à liberação do dopante. Tem sido sugerido que, à temperaturas mais baixas, 185-380 °C no segundo estágio, a perda de massa é devida à liberação do ADBS livre. No terceiro estágio, a temperaturas mais altas, neste caso entre 380 - 510 °C, ocorre a perda do ADBS ligado às cadeias da PAni^{86,116}. No quarto estágio, acima de 510 °C, a perda de massa é atribuída à decomposição térmica das cadeias da PAni.

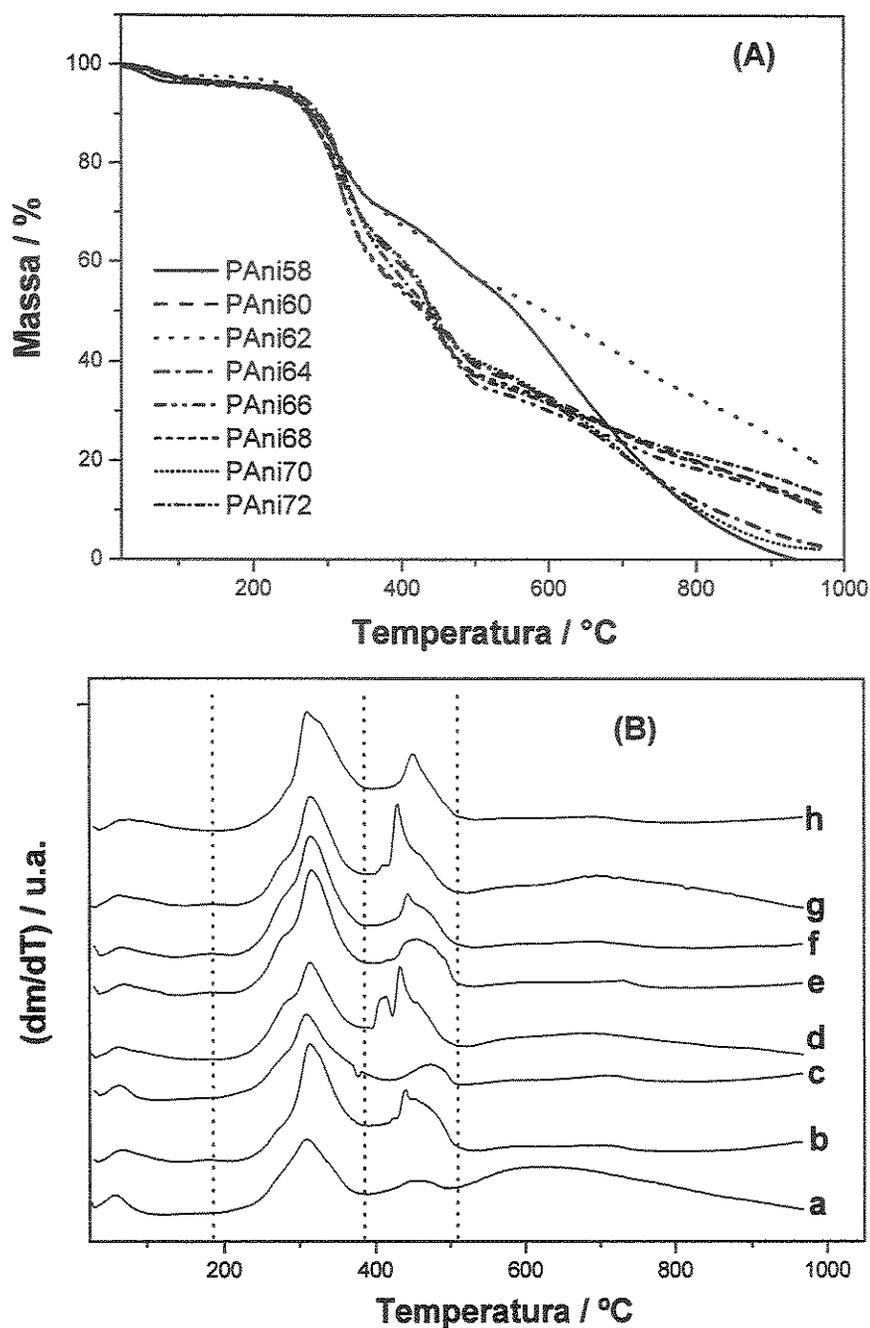


Figura 3.12. (A) Curvas termogravimétricas das amostras de PAni(ADBS), 10 °Cmin^{-1} em atmosfera de argônio; (B) Derivada das curvas termogravimétricas (a) PAni58, (b) PAni60, (c) PAni62, (d) PAni64, (e) PAni66, (f) PAni68, (g) PAni70 e (h) PAni72.

Através das considerações anteriores, pode-se fazer uma estimativa do grau de dopagem das amostras. Na Tabela 3.13 são mostrados os intervalos de temperatura definidos no gráfico dm/dT da Figura 3.12(B), o percentual de perda de massa e as possíveis espécies liberadas e/ou decompostas em cada estágio de decomposição, bem como um valor estimado do grau de protonação dos sítios imínicos das cadeias da PAni, para as oito amostras. O valor médio de umidade e moléculas de baixa massa molar flutuou em torno de 4 % para todas as amostras. Por outro lado, os teores de ADBS livre (e seus possíveis derivados, como o sal de amônio) e ADBS ligado foram diferentes em todas as amostras. Entretanto, ao se comparar as amostras PAni58 e PAni62, cujos teores de ADBS livre são próximos, 26 e 28 % respectivamente, observou-se que elas apresentaram características mecânicas semelhantes, sendo quebradiças e de fácil trituração. As demais amostras com teor de ADBS livre variando de 32 a 41 % eram flexíveis e de difícil trituração. Portanto, o ADBS livre foi o responsável direto pelas características mecânicas da polianilina. O aumento do teor de ADBS conferiu à PAni maior flexibilidade, ou seja, atua como plastificante.

Tabela 3.13. Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura definidos pelas linhas pontilhadas no gráfico dm/dT da Figura 3.12; prováveis espécies liberadas e/ou decompostas em cada estágio; estimativa do percentual de sítios imínicos protonados.

Amostra	Moléculas pequenas	ADBS e derivados livres	ADBS ligado	Cadeia da PAni	=N—	$\sigma/S\text{cm}^{-1}$
	25-185 °C	185-380 °C	380-510 °C	T > 510 °C	Protonados*	
PAni58	4%	26%	14%	56%	14%	0,7
PAni60	4%	34%	24%	38%	35%	0,7
PAni62	3%	28%	13%	56%	13%	0,4
PAni64	5%	32%	24%	39%	34%	1,1
PAni66	4%	41%	20%	35%	32%	0,9
PAni68	4%	39%	20%	37%	30%	0,7
PAni70	4%	33%	23%	40%	32%	1,4
PAni72	4%	36%	21%	39%	30%	0,6

* Valores estimados com base na quantidade de ADBS ligado

Uma vez que a condutividade elétrica da polianilina está associada à dopagem ácida, era de se esperar um aumento de condutividade com o aumento do teor de ADBS ligado. Observa-se, porém, que os valores de condutividade elétrica, como discutido para a os dados da Tabela 3.9, não apresentaram diferença estatisticamente significativa. Não é possível estabelecer uma correlação entre o percentual de sítios imínicos protonados e a condutividade elétrica das amostras. Entretanto, se as amostras forem divididas em quatro pares com graus de protonação semelhantes (PANi58-PANi62, PANi68-PANi72, PANi66-PANi70, PANi60-PANi64), com exceção do segundo par, nos demais a condutividade elétrica foi ligeiramente maior na amostra que apresenta menor quantidade de ADBS livre. Como o ADBS atua simultaneamente como dopante e plastificante, ele influenciará tanto no mecanismo de condutividade elétrica intramolecular quanto no mecanismo intermolecular. Como dopante, irá diminuir a energia de *gap* do polímero, o que é evidenciado pelo deslocamento das absorções no UV-Vis para maiores comprimentos de onda^{77,80,82,117}, facilitando a mobilidade dos portadores de carga na molécula. Por outro lado, como plastificante, irá permear as regiões intermoleculares favorecendo a mobilidade interna das moléculas poliméricas. Desta forma, as moléculas de ADBS tenderão a separar os segmentos moleculares da PANi, diminuindo as interações intermoleculares do tipo hidrogênio, que irá resultar numa diminuição da quantidade de regiões cristalinas, dificultando o transporte de carga intermolecular. A cristalinidade do polímero está relacionada com o componente de condutividade elétrica intermolecular, pois um aumento no empacotamento dos segmentos moleculares, ou seja na cristalinidade, tende a aumentar a condutividade elétrica dos polímeros condutores^{118,119}. Assim, se por um lado o ADBS como dopante aumenta a condutividade elétrica intramolecular da PANi, por outro, como plastificante, dificulta o transporte de carga intermolecular. Isto pode explicar o fato das amostras de PANi terem teores de ADBS tão diferentes, e condutividades elétricas semelhantes.

Ao se comparar os valores estimados do grau de protonação com o percentual total de ADBS presente nas amostras (Tabela 3.13), observou-se que todas possuem quantidades de ADBS suficientes para protonar de 40 % (PANi58) a 97 % (PANi66) dos sítios imínicos. Entretanto, observa-se que o maior grau de protonação é

de 35 %, indicando que, em todos os casos, uma parte do ADBS atua como dopante e outra como plastificante, independentemente da quantidade total de ADBS incorporado à amostra. Geralmente, uma protonação total ou parcial dos nitrogênios do grupamento imina da PANi é associada ao pH do meio, ou seja, à concentração do dopante, e considera-se que uma reação completa ocorre quando a proporção molar entre o ácido protônico e a base esmeraldina (Figura 3.1) é de 2:1^{118,119}.

MacDiarmid e Epstein ressaltaram a influência da conformação molecular sobre a condutividade elétrica através do conceito de dopagem secundária^{118,119}. Um dopante secundário é uma espécie, geralmente solvente, que apresenta grande afinidade pelo ânion dopante e que dessa forma pode alterar as conformações assumidas pelas moléculas poliméricas. No caso da PANi(ADBS), o clorofórmio é um solvente apropriado. MacDiarmid e Epstein observaram variações na condutividade elétrica, nos espectros de UV-Vis e nos difratogramas de raios-X de filmes de PANi(ADBS) depositados a partir de soluções de clorofórmio, com diferentes teores de ADBS¹¹⁸. Os autores consideraram que a PANi está totalmente dopada quando a razão molar ADBS/PAni é 2,0, sendo que valores maiores que esse correspondem ao excesso de dopante. Foi observado que, com excesso de ADBS, ocorria um aumento na intensidade da cauda de absorção dos condutores de carga no espectro de UV-Vis, 1000-2600 nm, e correspondente aumento na condutividade elétrica, até um valor da razão ADBS/PAni igual a 4, com máximo de cristalinidade também observado neste ponto. Para valores maiores, observou-se a diminuição na condutividade elétrica e na cristalinidade dos filmes, havendo diminuição na intensidade da cauda de absorção no UV-Vis, a partir da razão igual a 6,1. Os autores atribuíram essas variações às mudanças conformacionais sofridas pelas macromoléculas devido a dois tipos de forças opostas: *i*) o efeito de solvatação do excesso de ácido, que tenderá a expandir as moléculas poliméricas aumentando a cristalinidade e a condutividade elétrica; *ii*) o efeito de separação devido ao excesso de ácido dopante, que provocaria a contração das macromoléculas devido à estabilização das cargas positivas do polímero pelo ânion do ácido, com conseqüente diminuição da cristalinidade e condutividade elétrica.

Os resultados obtidos em nosso trabalho sugerem uma abordagem diferente sobre as variações na condutividade elétrica em função do teor de ADBS. Como já

ênfatisado, independentemente da quantidade de ADBS incorporado à PANi, uma fração estará atuando como dopante e a outra como plastificante. A dopagem envolve a dispersão aleatória do dopante na estrutura desordenada do emaranhado das cadeias poliméricas³⁰. Este tipo de consideração deve levar em conta: *i*) os efeitos estéreos como o tamanho, ou volume molecular, do ácido dopante e as conformações que são assumidas pelas macromoléculas na massa polimérica; *ii*) as diferenças de interação entre o solvente-dopante e PANi-dopante; *iii*) o fato de que o processo de dopagem consiste em interação ácido-base, e um estado de equilíbrio, em solução, associado a este tipo de interação não pode ser descartado. Entretanto, deve-se sempre ter em mente que a dopagem da PANi, neste caso, ocorre sempre em solução e que após a extração do solvente, o sistema se reorganiza, pois passa ao estado sólido, e o polímero não deve ser tratado como um eletrólito.

Para ácidos inorgânicos pouco volumosos, como o HCl, uma protonação total dos nitrogênios imínicos é altamente provável. Por outro lado, à medida que o tamanho do ânion aumenta, como no caso do ADBS, as conformações assumidas pelas cadeias poliméricas tendem a restringir os sítios imínicos susceptíveis à protonação. Ou seja, numa situação ideal, uma total protonação seria possível se as moléculas poliméricas assumissem uma conformação perfeitamente linear e estendida deixando os sítios imínicos livres de qualquer impedimento estéreo. Numa situação real, as moléculas poliméricas assumem uma conformação enovelada. Desta forma, vários sítios imínicos estariam confinados em regiões do emaranhado polimérico em que a conformação impede o acesso das grandes moléculas do dopante, impossibilitando a protonação. Assim, mesmo que haja dopante suficiente, apenas uma fração dos sítios imínicos serão protonados devido aos fatores estéreos e de equilíbrio.

Com base nestas considerações, é pouco provável que ocorra uma protonação total quando a razão ADBS/PANi for igual a 2. Entretanto, este problema pode ser contornado com o auxílio do solvente. No caso de um bom solvente, o efeito de interação com o ânion dopante tenderá a expandir a molécula polimérica e, além de favorecer um aumento na cristalinidade, aumentará o número de sítios imínicos sem impedimento estéreo. Estes poderão ser protonados com a adição de mais ADBS, aumentando o número de portadores de carga livres, sendo consistente com o aumento

na intensidade de absorção na região de 1000-2600 nm, observado por MacDiarmid e Epstein¹¹⁸. Com o aumento do grau de protonação, o ADBS excedente permanecerá disperso na solução, o que provocará uma retração das cadeias poliméricas, aumentando o espaçamento intermolecular e diminuindo a cristalinidade e condutividade elétrica, do filme formado. Com as mudanças conformacionais, ou seja, a retração, é possível que ocorra a liberação do dopante, para diminuir as barreiras de energia rotacional envolvidas no enovelamento das moléculas poliméricas, resultando na diminuição da intensidade de absorção no visível. Este excesso de ADBS, na ausência do solvente, atuará como plastificante na PANi. Por outro lado, se a interação solvente-dopante for fraca, como é o caso do sistema etanol/água quando comparado ao clorofórmio, as cadeias poliméricas não serão estendidas, diminuindo a possibilidade de protonação, sempre sobrando ADBS para atuar como plastificante.

Outra observação a ser feita, está associada ao alto percentual atribuído à decomposição das cadeias da PANi, principalmente para as amostras PANi58 e PANi62. Considerando uma dopagem de 50 %, aproximadamente 36 % da massa seria atribuída às cadeias de PANi e 64 % ao ADBS, desconsiderando a umidade natural. Entretanto, observa-se uma perda de massa de 56 % acima de 510 °C, nas amostras PANi58 e PANi62. Isto é um indício de que, acima desta temperatura, ainda existe dopante associado à estrutura da PANi. As curvas termogravimétricas na figura 9 mostram que estas amostras são termicamente mais estáveis que as demais, principalmente a PANi62.

3.3.6. Influência da quantidade de solução de lavagem

O ensaio 8 do planejamento fatorial definitivo foi repetido 4 vezes, tendo como única variável o volume de solução etanol/água (2:5 v/v) utilizado na lavagem. O objetivo desta avaliação foi verificar as variações no rendimento e na condutividade elétrica em função do volume de solvente utilizado no processo de purificação. Desta forma pode-se evitar o uso exagerado de solvente durante a lavagem, contribuindo para minimizar a quantidade de resíduos gerados. Os valores de condutividade elétrica, rendimento nominal e volume de lavagem são mostrados na Tabela 3.14. Observou-se,

como já era esperado, que o rendimento diminuiu com o aumento do volume de lavagem. Isto se deve ao fato de se extrair mais ADBS com o aumento da quantidade de solvente. A única amostra que fugiu à regra foi a PAni-III, que apresentou o menor dos rendimentos, 90 %, para um volume de lavagem de 0,7 L. Este ensaio não foi repetido para se exemplificar um dos problemas que ocorreu durante polimerização oxidativa do complexo *anilium*-DBS em baixas temperaturas. Verificou-se que a viscosidade da dispersão de *anilium*-DBS aumentava com a diminuição da temperatura e com o aumento na concentração de anilina e ADBS, podendo formar um sólido gelatinoso em concentrações maiores, impossibilitando o processo de agitação. Com a diminuição da temperatura, formava-se nas paredes do frasco reacional, onde a temperatura é menor, uma camada de *anilium*-DBS, nem sempre perceptível, que não se misturava com o agente oxidante durante a agitação e, portanto, não era polimerizado. A solubilidade do complexo *anilium*-DBS em etanol/água aumenta com a temperatura, e esta fração não polimerizada é extraída durante o processo de filtração. Este é o principal fator que afeta o rendimento da reação. Assim, se a temperatura final for de 0 °C, o agente oxidante deve ser adicionado a uma temperatura de pelo menos 10 °C, quando a dispersão ainda estiver com baixa viscosidade, possibilitando uma mistura eficiente.

Tabela 3.14. Valores de condutividade elétrica e rendimento nominal em função do volume de solução etanol/água utilizado na lavagem das amostras.

Amostra	Volume / L	Rendimento / %	σ / (S cm ⁻¹)
PAni-I	0,05	120	0,7
PAni-II	0,4	107	0,7
PAni-III	0,7	90	0,9
PAni-IV	1,0	99	0,8
PAni58	1,5	95	0,7

Em relação à condutividade elétrica, observou-se que, praticamente, não houve variação estatisticamente significativa em função da quantidade de solvente

usado na lavagem. Ou seja, estes resultados vieram corroborar o fato já observado de que o aumento na quantidade de ADBS incorporado à PAni não aumenta a condutividade elétrica, mas altera as características mecânicas, tornando o material mais flexível.

Os resultados mostraram que o volume utilizado na lavagem da PAni(ADBS) pode ser reduzido ao mesmo volume da síntese, neste caso 1,0 L, quando se deseja rendimentos próximos a 100 %, considerando uma dopagem de 50 %. Isto contribui de forma significativa na redução dos resíduos gerados, pois tradicionalmente a lavagem é realizada até que o filtrado saia incolor⁸¹, gerando um volume de resíduo até oito vezes o volume de síntese. Outra vantagem é a substituição do co-solvente metanol por uma quantidade menor de etanol, que é menos tóxico⁹⁹. Além disto, pode-se obter amostras com diferentes teores de ADBS, variando-se o volume da solução de lavagem.

A composição percentual de C, H e N é mostrada na Tabela 3.15. Observou-se um aumento gradual do teor de carbono com o aumento no volume da solução de lavagem. Isto está de acordo com a diminuição na quantidade de ADBS incorporado. Numa situação ideal, o teor de N deveria diminuir para valores inferiores a 5 % com o aumento na quantidade de ADBS. Entretanto, o menor valor observado é de 4,9 %, indicando que o íon amônio está presente como impureza, o que não descarta a presença de subprodutos como sulfato de amônio.

Tabela 3.15. Resultados da análise elementar C, H e N das amostras de PAni(ADBS) obtidas variando o volume de lavagem.

Amostra	%C	%H	%N
PAni-I	46,7	8,2	4,9
PAni-II	49,9	7,7	5,1
PAni-III	58,8	7,4	5,3
PAni-IV	59,0	7,8	5,4
PAni58	62,3	6,6	6,7

Na Tabela 3.16 são mostrados os valores de densidade das amostras de PAni(ADBS), obtidas variando-se o volume de lavagem. Com exceção da amostra PAni-I, observou-se uma pequena diminuição na densidade, com o aumento do volume de lavagem. As amostras PAni-IV e PAni58, lavadas com 1 e 1,5 L, respectivamente, apresentaram praticamente o mesmo valor de densidade. A discrepância observada na PAni-I deve ser atribuída à presença de impurezas inorgânicas, uma vez que esta amostra foi lavada com apenas 0,05 L, que certamente não é suficiente para extrair todos os subprodutos da reação. Na prática pode-se considerar que todos os valores convergem para $1,1 \text{ g cm}^{-3}$. Assim, o teor de ADBS não altera de forma significativa a densidade da PAni(ADBS), usando volumes de lavagem no intervalo de 0,5 a 1,5 L.

Tabela 3.16. Valores de densidade das amostras de PAni(ADBS) obtidas variando o volume de lavagem.

Amostra	Densidade / (g cm^{-3})
PAni-I	$1,059 \pm 0,002$
PAni-II	$1,122 \pm 0,002$
PAni-III	$1,103 \pm 0,001$
PAni-IV	$1,084 \pm 0,002$
PAni58	$1,086 \pm 0,002$

Os difratogramas de raios-X das amostras PAni-I, PAni-II, PAni-III e PAni-IV são mostrados na Figura 3.13. Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração, com reflexões em $2\theta = 20^\circ$, 25° e 27° . Ou seja, os mesmos obtidos para as amostras do planejamento fatorial 2^3 definitivo. Isto significa que o grau de cristalinidade da PAni(ADBS) não foi afetado pelo teor de ADBS, dentro da faixa de concentração estudada. Por outro lado, não foram observados picos típicos de impurezas cristalinas, como os que aparecem na Figura 3.9 e caracterizam a presença de sulfato e/ou persulfato de amônio. Sugerindo que, até mesmo na PAni-I, uma boa parte das

impurezas inorgânicas foram extraídas na lavagem, ou encontram-se dispersas pela matriz polimérica em quantidade que não compromete a aplicação da PANi.

Estes resultados sugerem que o processo de purificação da PANi(ADBS) pode ser utilizado como forma de controlar o teor de ADBS, podendo-se eliminar a etapa de lavagem, diminuindo a quantidade de resíduos gerados e sem comprometer as características do material.

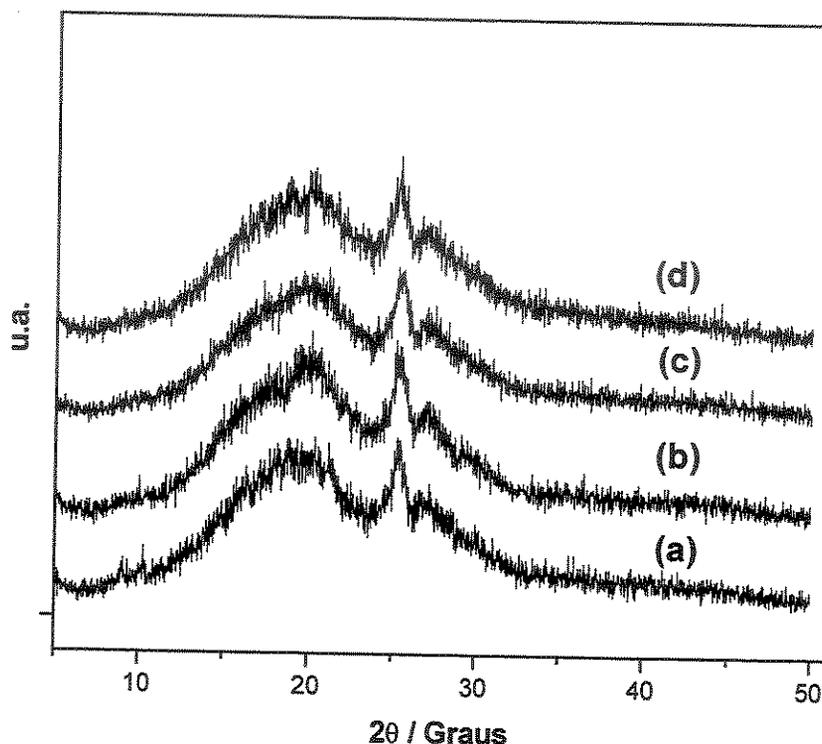


Figura 3.13. Difratogramas de raios-X das amostras (a) PANi-I, (b) PANi-II, (c) PANi-III, (d) PANi-IV.

3.3.7. PANi(ADBS) em escala pré-piloto

Na Tabela 3.17 são mostrados os valores de rendimento e condutividade elétrica das amostras de PANi(ADBS) obtidas em escala pré-piloto. O persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, usado como agente oxidante, foi dividido em duas categorias: *estoque* e *novo*. A categoria *estoque* representa o agente oxidante que estava armazenado em frascos lacrados no laboratório há mais de um ano. A categoria *novo*

representa o agente oxidante recém adquirido. O rendimento nominal superior a 100 % foi interpretado como excesso de ADBS, na forma livre, incorporado ao material polimérico. As amostras de PAni(ADBS) foram divididas em três categorias, de acordo com a razão ADBS/anilina (Q) e com o uso ou não de solução de lavagem. A amostra obtida com Q = 1,5 e lavada com 13,5 L de solução etanol/água, durante a filtração, foi denominada de PAni-A. As amostras obtidas com Q = 1,5 e filtradas sem o uso de solução de lavagem, foram denominadas de PAni-B. As amostras denominadas de PAni-C foram aquelas obtidas com Q = 3,0 e filtradas sem lavagem.

Tabela 3.17. Valores de rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras de PAni(ADBS) obtidas em escala pré-piloto. Também são mostradas as categorias do oxidante usado nas sínteses.

Amostra	Q	Lavagem / L	Oxidante	R _n / %	σ / S cm ⁻¹
PAni-A	1,5	13,5	Estoque	76	1,3 x 10 ⁻¹
PAni-B1	1,5	0	Estoque	108	1,7 x 10 ⁻¹
PAni-B2	1,5	0	Estoque	132	1,4 x 10 ⁻¹
PAni-B3	1,5	0	Estoque	129	2,7 x 10 ⁻¹
PAni-B4	1,5	0	Estoque	125	2,2 x 10 ⁻¹
PAni-B5	1,5	0	Estoque	122	2,2 x 10 ⁻¹
PAni-B6	1,5	0	Estoque	112	3,5 x 10 ⁻¹
PAni-C1	3,0	0	Estoque	166	8,7 x 10 ⁻¹
PAni-C2	3,0	0	Estoque	137	6,5 x 10 ⁻¹
PAni-C3	3,0	0	Novo	187	7,4 x 10 ⁻³
PAni-C4	3,0	0	Novo	194	1,7 x 10 ⁻²
PAni-C5	3,0	0	Novo	194	8,5 x 10 ⁻²
PAni-C6	3,0	0	Novo	193	2,0 x 10 ⁻²

Q = razão molar ADBS/anilina

A PAni-A foi obtida através da reprodução, em escala pré-piloto, do ensaio 8 do planejamento fatorial definitivo. O baixo rendimento, quando comparado com o ensaio 8, é explicado em termos da efetiva remoção do ADBS e oligômeros da anilina

durante o processo de lavagem. O tempo de filtração foi de 24 h, aproximadamente 7 vezes o tempo médio em escala de bancada. O aumento no tempo de filtração, além de depender do co-solvente, dependerá também da quantidade de material produzido e das dimensões do funil utilizado. À medida que o material vai sedimentando no papel de filtro, aumenta-se a espessura da camada formada, tornando-a mais compacta e, conseqüentemente menos permeável. Para manter o mesmo tempo de filtração de bancada, seria necessário que a relação entre a quantidade de PAni(ADBS) e a área superficial do funil permanecesse constante. Assim, para este caso específico, a área do funil de Büchner deveria ser aumentada por um fator 3, mas foi utilizado um com área 1,6 vezes maior. Portanto, nos casos em que não seja viável o uso de funis muito grandes, deve-se considerar o aumento no tempo de filtração à medida que a quantidade de PAni(ADBS) aumentar. Para a PAni-B o tempo médio de filtração foi de 4 h, e para a PAni-C de 24 h, indicando que mesmo sem utilizar volumes adicionais de solvente na purificação, o tempo de filtração irá aumentar quando a razão ADBS/anilina aumentar. Isto se deve ao fato de que com o aumento da quantidade de ADBS, a PAni resultante apresenta caráter mais pastoso, o que dificulta a difusão do solvente a medida que a massa de PAni(ADBS) vai se compactando no funil. A alternativa para acelerar o processo de filtração nestes casos, seria aumentar a área superficial do funil e a eficiência do vácuo.

Dentro de uma mesma categoria de PAni(ADBS), observou-se que o rendimento obtido nas sínteses apresentaram valores variados. Para a PAni-B houve variação de 108 a 132 %, e para a PAni-C de 137 a 194 %. Através destes resultados conclui-se que a concentração de ADBS na PAni depende da razão inicial ADBS/anilina e do método de purificação. Assim, o teor de ADBS presente na PAni pode ser mantido dentro de uma faixa de composição, controlando-se o volume de solução utilizada no processo de filtração. Entretanto, ao se comparar as categorias de agente oxidante utilizado, observa-se que as variações no rendimento são menores quando se utilizou o persulfato de amônio da categoria novo. Estes resultados mostraram que a reprodutibilidade das sínteses em escala pré-piloto, tendo como parâmetro de comparação o rendimento, depende do grau de conservação do persulfato de amônio, pois este tende a se decompor lentamente com o tempo, na presença de umidade e

calor¹²⁰. Isto faz com que o número de unidades do agente oxidante diminua, sendo insuficiente para promover a oxidação estequiométrica dos monômeros, o que pode gerar tanto macromoléculas de baixa massa molar quanto oligômeros solúveis e monômeros que podem ser extraídos durante a filtração, juntamente com o ADBS, diminuindo o rendimento.

Os valores de condutividade elétrica obtidos foram da ordem de 10^{-1} S cm⁻¹, exceto para as amostras de PANi obtidas utilizando persulfato de amônio da categoria novo, as quais apresentaram condutividades variando entre 10^{-2} e 10^{-3} S cm⁻¹. Esta diminuição na condutividade foi acompanhada do aumento no rendimento, pelo fato de haver oxidante suficiente para promover a oxidação estequiométrica do monômero, conduzindo a formação de um maior número de macromoléculas, o que favorece a incorporação de uma quantidade maior de ADBS nas regiões intermoleculares. Uma vez que o ADBS atua simultaneamente como dopante e plastificante, ele influenciará tanto o mecanismo de condutividade elétrica intramolecular quanto o mecanismo intermolecular, como já discutido. Como dopante, irá diminuir a energia de *gap* do polímero, o que é evidenciado pelo deslocamento das absorções no UV-Vis para maiores comprimentos de onda, facilitando a mobilidade dos portadores de carga na molécula^{77,82}. Por outro lado, como plastificante, irá permear as regiões intermoleculares favorecendo a mobilidade interna das moléculas poliméricas. Desta forma, as moléculas de ADBS tenderão a separar os segmentos moleculares da PANi, diminuindo as interações intermoleculares do tipo hidrogênio, que irá resultar numa diminuição da quantidade de regiões cristalinas. A falta de empacotamento das cadeias dificulta o transporte de carga intermolecular e, conseqüentemente, diminui a condutividade elétrica.

Na Figura 3.14 são mostradas as curvas termogravimétricas no modo isotérmico da PANi-C4 a 230, 240, 250 e 260 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de argônio. As curvas são coincidentes durante a rampa de aquecimento (entre 0 e ~ 25 min), ocorrendo perda de massa de 13 % após 20 min de aquecimento. Ao atingir a temperatura de isoterma, a velocidade de perda de massa aumentou com o aumento da temperatura. Embora não reflita uma situação real de processamento, este comportamento sugere que o processamento da PANi(ADBS) à

temperaturas acima de 200 °C, deve ocorrer em um intervalo de tempo curto para minimizar a termodegradação.

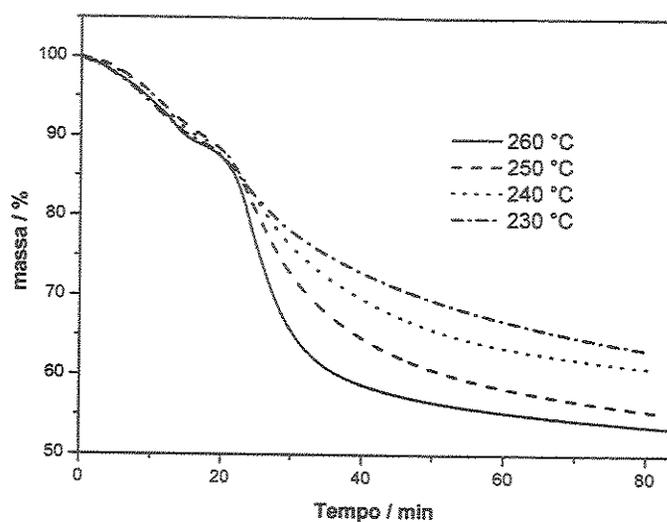


Figura 3.14. Curvas termogravimétricas no modo isotérmico da PANi-C, com rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , atmosfera inerte.

Na Figura 3.15 são mostradas as curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras PANi-B2 e PANi-C4, obtidas no intervalo de temperatura de -100 a $+150\text{ °C}$, 10 °C min^{-1} , em atmosfera de argônio. Não foi possível observar nenhum tipo de transição na curva da PANi-C4 neste intervalo de temperatura, nem no primeiro resfriamento nem o segundo aquecimento. Na curva da PANi-B2 foi observada uma transição de primeira ordem, referente a um pico endotérmico, atribuída a um processo de fusão que ocorreu a 58 °C . O processo inverso, de reorganização molecular, provavelmente devido à formação de cristalitos, foi evidenciado por um pico exotérmico na curva do primeiro resfriamento que ocorreu a -9 °C , e que não é mostrado na Figura 3.15. Admitindo que existem impurezas na PANi(ADBS), que não foram extraídas durante a filtração, esta transição poderia ser atribuída à fusão cristalina da PANi ou à fusão do sulfato/persulfato de amônio. Entretanto, estas últimas são espécies que se decompõem antes da fusão nas temperaturas de 235 e 120 °C , respectivamente¹²¹. Além disso, se a transição fosse atribuída à esses sais, deveria aparecer em ambas as curvas. Por isso, esta transição a 58 °C poderia ser atribuída a

fusão cristalina da PANi-B, em conformidade com os difratogramas de raios-X da Figura 3.13, onde são mostrados picos de cristalinidade em $2\theta = 25^\circ$, uma vez que a PANi-B2 é uma reprodução em escala pré-piloto da síntese da PANi-I (Tabela 3.14). A não observância de fusão cristalina na PANi-C4 pode ser atribuída ao alto teor de ADBS presente na amostra. O ADBS deve permear as regiões intermoleculares da PANi aumentando o espaçamento e dificultando a cristalização. A diminuição na cristalinidade da PANi com o aumento do teor de ADBS é coerente com a diminuição de condutividade elétrica (Tabela 3.17). Como já enfatizado, a componente de condutividade elétrica intermolecular diminui com a diminuição da cristalinidade.

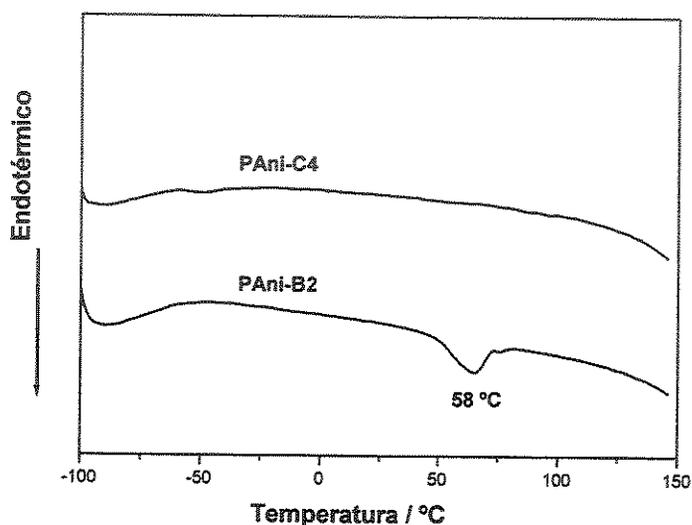


Figura 3.15. Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras PANi-B2 e PANi-C4, $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de argônio. As curvas foram deslocadas para melhor visualização.

3.3.8. Tratamento dos resíduos da síntese da PANi(ADBS)

No resíduo da síntese da PANi com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, além do excesso de dopante, neste caso o ADBS, existirão como subprodutos o ácido sulfúrico, o sulfato de amônio e espécies orgânicas derivadas da anilina. Estes derivados de aminas aromáticas são as espécies que podem acarretar os maiores problemas ambientais e de saúde pública. As aminas aromáticas representam uma das mais importantes classes de substâncias químicas no que diz respeito ao meio ambiente e atividades

industriais. Já está estabelecido por vários estudos que as aminas aromáticas, que são usadas como intermediários em indústrias químicas e farmacêuticas, mostraram atividade cancerígena em animais e, conseqüentemente, são suspeitas de serem possíveis carcinógenos para os seres humanos⁹¹. Dentre os possíveis subprodutos da síntese da PANi, a benzidina é o que deve ocorrer em maior proporção uma vez que a reação ocorre em meio ácido, e este ambiente favorece a sua formação como subproduto⁹¹.

Dentre a matéria orgânica presente, o ADBS é o que ocorre em maior quantidade, sendo o responsável pela cor marrom do resíduo. O ADBS pertence à classe dos alquilbenzeno sulfonatos lineares (LAS), surfactantes aniônicos usados na formulação de detergentes, que podem ser biodegradados por bactérias em ambientes aquáticos¹²². Embora sejam biodegradáveis, eles podem reter suas propriedades espumantes em concentrações de até 1 mgL^{-1} ¹²³. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)¹²⁴ através da resolução nº 20/1986, que trata da classificação das águas em território nacional e estabelece seus padrões de qualidade, determina que o corpo receptor deve estar ausente de qualquer tipo de material flutuante, inclusive espuma artificial, e que o limite tolerável de tensoativos (LAS) deve ser de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$, 250 mgL^{-1} de sulfato e $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ de amônia. Assim, o tratamento do resíduo da PANi(ADBS) deve ser direcionado no sentido de retirar os derivados da anilina e diminuir as concentrações de ADBS, sulfato e amônia.

O carvão ativo foi utilizado na adsorção da matéria orgânica presente no resíduo. Foram feitos vários testes variando-se a quantidade de carvão ativo e o tempo de agitação. O teor de matéria orgânica foi monitorado, qualitativamente, por espectroscopia de UV-Vis. Na Figura 3.16 são mostrados os espectros do material bruto, sem diluição, e de soluções diluídas de ADBS e anilina em etanol/água (2:5 v/v), para comparação. Os resíduos brutos apresentaram uma forte banda de absorção que se estendeu do visível, 700 nm, até o ultravioleta, 200 nm. Após a basificação dos resíduos, houve uma mudança de cor para marrom escuro. Os espectros da solução de anilina apresentaram seus picos característicos na região de 230 nm e 280 nm, provenientes da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, do anel aromático¹²⁵. A absorção típica do ADBS ocorreu em 223 nm, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, do benzeno¹²⁶. Os espectros dos

resíduos diluídos apresentaram um padrão típico do ADBS, não sendo possível determinar a presença de anilina ou derivados.

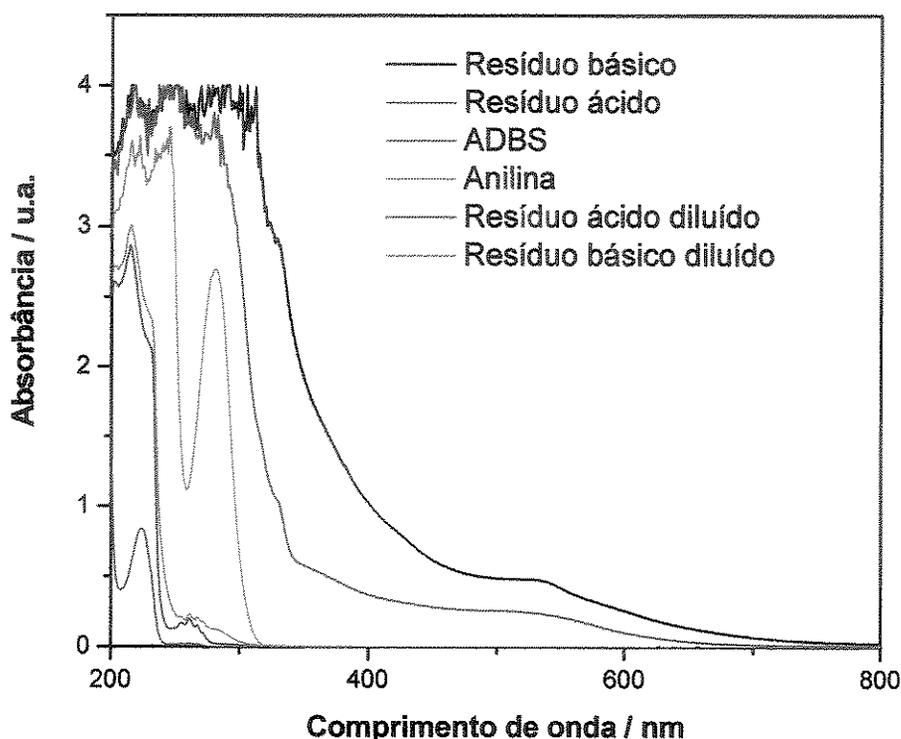


Figura 3.16. Espectros de UV-Vis dos resíduos, brutos e diluídos, da síntese da PANi(ADBS) e de soluções diluídas de ADBS e anilina em etanol/água (2:5 v/v).

Na Tabela 3.18 são mostrados os testes preliminares realizados com carvão ativo. Inicialmente foram feitos dois testes com 5 g de carvão ativo em amostras ácidas e básicas, com tempo de agitação de 9 h. Foram utilizados volumes de 50 mL em cada teste. Na amostra ácida observou-se uma eficiente remoção da coloração, enquanto no sistema básico houve apenas um leve clareamento. Segundo Martin e cols., o efeito do pH na adsorção com carvão ativo depende da acidez ou basicidade da espécie presente, sendo que a adsorção torna-se mais eficiente na região de pH em que a espécie não dissociada ocorre em maior proporção^{127,128}. Como o ADBS é um ácido fraco, a diminuição do pH tende a deslocar o equilíbrio no sentido de aumentar as espécies não ionizadas, favorecendo a adsorção pelo carvão ativado. Portanto, os demais testes foram conduzidos em sistema ácido. Foram feitos seis testes variando-se

a quantidade de carvão ativo, 4, 3, 2, 1, 0,5 e 0,25 g, mantendo o tempo de agitação constante, 5 h. Em todos os casos observou-se a descoloração dos resíduos. Entretanto, houve a formação de espuma em todas as amostras. Na Figura 3.17 estão os espectros de UV-Vis destas amostras separados em dois grupos. As amostras do grupo (A) foram diluídas 167 vezes (1 gota = 0,03 mL + 5 mL de etanol/água). No grupo (B) estão as duas amostras brutas utilizadas como referência. Observou-se, no grupo (B), que as absorções na região do visível (400-800 nm) praticamente não existiam, confirmando a transparência das amostras. Com a diluição, grupo (A), percebeu-se que as absorções foram devidas, principalmente, à presença de ADBS.

Tabela 3.18. Testes de adsorção com carvão ativo, realizado nos resíduos da síntese da PAni(ADBS).

Carvão ativo / g	Agitação / h	Aspecto visual inicial	Aspecto visual final
5 (neutralizada)	9	Marrom escuro	Marrom claro
5 (ácida)	9	Marrom-avermelhado	Incolor com espuma
4 (ácida)	5	Marrom-avermelhado	Incolor com espuma
3 (ácida)	5	Marrom-avermelhado	Incolor com espuma
2 (ácida)	5	Marrom-avermelhado	Incolor com espuma
1 (ácida)	5	Marrom-avermelhado	Incolor com espuma
0,5 (ácida)	5	Marrom-avermelhado	Incolor com espuma
0,25 (ácida)	5	Marrom-avermelhado	Incolor com espuma

Foram feitos 4 testes aumentando-se o tempo de agitação. Utilizou-se 4 amostras contendo 8, 5, 4 e 3 g de carvão ativo, para 50 mL de resíduo, com tempo de agitação de 17 h. Os espectros de UV-Vis são mostrados na Figura 3.18. Observou-se, nos espectros dos resíduos brutos, que as absorções ocorreram somente na região do ultravioleta, e que praticamente não existe diferença nas intensidades de absorção. Entretanto, com a diluição de 167 vezes, verificou-se que as intensidades das absorções, atribuídas ao ADBS, diminuem com o aumento da quantidade de carvão

ativo, chegando a quase zero para 8 g. Praticamente não houve formação de espuma nestas amostras.

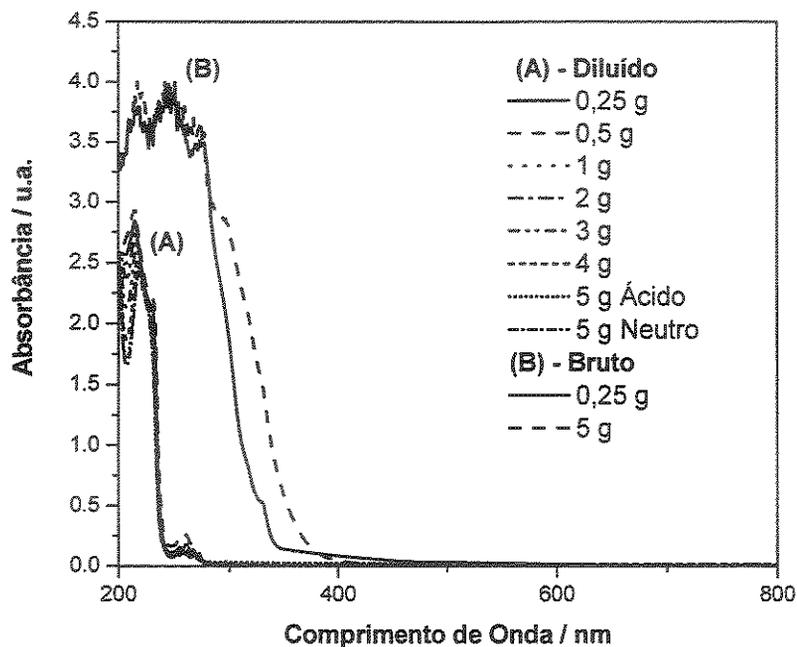


Figura 3.17. Espectros de UV-Vis dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), tratados com carvão ativo. (A) amostras que sofreram diluição de 167 vezes; (B) amostras brutas.

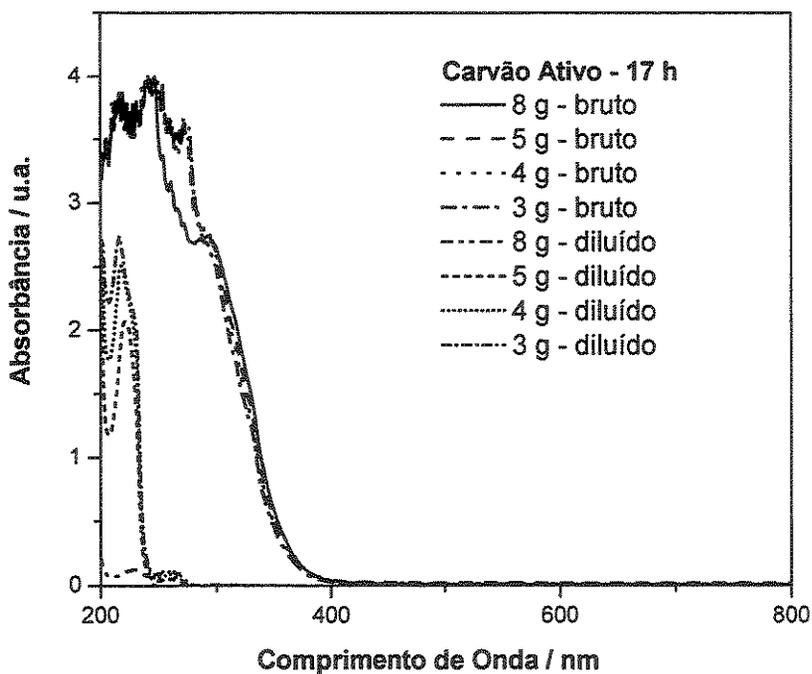


Figura 3.18. Espectros de UV-Vis dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), tratados com carvão ativo, com 17 h de agitação.

Na Figura 3.19 são mostrados os espectros de UV-Vis dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), utilizando 8 e 10 g de carvão ativo com 24 h de agitação, e 10 g de carvão com 17 h de agitação. Nos espectros dos resíduos brutos, observou-se o estreitamento da banda de absorção, com o surgimento de um pico em 300 nm, e menor intensidade de absorção para a amostra tratada com 10 g durante 24 h. Este novo padrão de absorção foi o indicativo de que, praticamente, todo o ADBS foi adsorvido, restando apenas subprodutos orgânicos pouco adsorvíveis pelo carvão ativo. Segundo Martin e cols., quanto maior for a massa molar do adsorbato, e menor a sua solubilidade num determinado solvente, mais facilmente este composto será adsorvido pelo carvão ativo^{129,130}. Além das espécies orgânicas já citadas, podem estar presentes no resíduo espécies provenientes da oxidação do etanol pelo persulfato de amônio, ou seja, os respectivos aldeídos e ácido carboxílico. Estas espécies, por serem de baixa massa molar e muito solúveis em etanol e água, serão pouco adsorvíveis pelo carvão ativo. Além disso, sua concentração deve ser extremamente baixa quando comparada com o ADBS, sendo possível sua detecção apenas na ausência deste. A absorção em 300 nm sugere a presença destas espécies. A baixa concentração é sugerida pelo fato de que, ao contrário do ADBS, com uma única diluição de 167 vezes, pode-se reduzir a absorção à zero, como mostra a Figura 3.19.

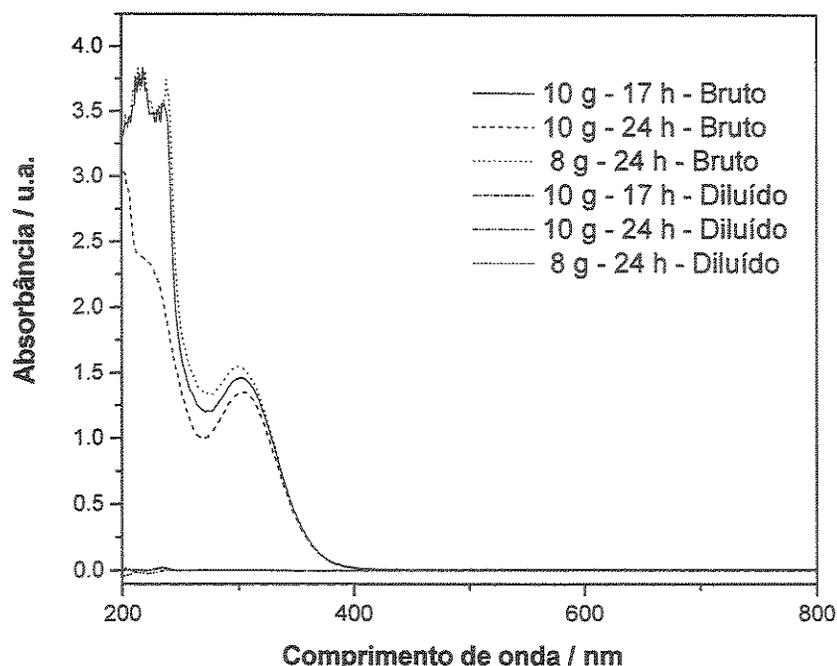


Figura 3.19. Espectros de UV-Vis dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), tratados com carvão ativo, nos tempos de 17 e 24 h de agitação.

Através dos resultados obtidos pôde-se estimar um valor de 8 g de carvão ativo para cada 50 mL de resíduos, com um tempo de agitação de 24 h. Embora o ADBS ainda seja detectado após este tratamento, já está em quantidade baixa o suficiente para que o processo natural de diluição torne seus efeitos insignificantes. Após o tratamento com carvão ativo, o resíduo líquido gerado foi neutralizado com carbonato de sódio e descartado na rede de esgoto. Durante a neutralização ocorreu a evolução de amônia, diminuindo sua concentração no resíduo. Tanto o amônio, quando o sulfato, encontram-se em concentrações superiores às estipuladas pelo CONAMA, entretanto, tratar espécies como o sulfato pode gerar resíduos ainda mais tóxicos.

Não foi realizado nenhum estudo de viabilidade econômica de implantação deste método de tratamento dos resíduos da síntese da PANi(ADBS), e não significa que outros métodos não possam ser desenvolvidos e empregados. Tradicionalmente, sempre que se deseja traçar uma estratégia de síntese em laboratório ou em escala piloto, seja nas universidades ou indústrias, a maior parte dos esforços são

concentrados em se obter uma rota sintética que vise minimizar os custos e maximizar o rendimento do produto desejado. Assim, os subprodutos das reações, ou resíduos, só recebem a devida atenção depois de constatados os danos ambientais. Portanto, quando se pretende desenvolver um novo experimento, que envolva substâncias químicas, é fundamental que no seu planejamento sejam avaliadas a toxicidade e a reatividade dos reagentes e de todos os possíveis subprodutos da síntese. Deve-se considerar também, se estes reagentes e subprodutos não atuam como precursores de substâncias potencialmente tóxicas quando expostos no meio ambiente. Desta maneira, é desejável inserir no planejamento os procedimentos de tratamento, descarte ou reutilização dos resíduos gerados.

3.4. Conclusões Parciais

No processo de obtenção da PANi(ADBS) através da polimerização oxidativa da dispersão aquosa de *anilium*-DBS, o ideal seria utilizar a água como solução de lavagem como forma de minimizar a toxicidade dos resíduos gerados. Entretanto, este foi um processo onde a filtração ocorreu de forma muito lenta. Os experimentos realizados mostraram que o etanol comercial foi um bom solvente para o complexo *anilium*-DBS. Assim, usar o etanol como co-solvente na substituição do metanol é atrativo devido ao seu menor custo e menor toxidez. Durante o processo de purificação, a quantidade de etanol influencia na quantidade de ADBS que é extraído e no volume de resíduos gerados. A utilização de etanol puro fez com que todo o ADBS fosse extraído, obtendo-se PANi dopada com o H₂SO₄, subproduto da reação. Além disto, o etanol foi co-oxidado pelo persulfato de amônio, diminuindo o rendimento. Portanto, a utilização de uma mistura etanol/água surgiu como uma alternativa para acelerar a filtração e, ao mesmo tempo, diminuir a quantidade de resíduos gerados.

O uso de etanol/água (2:5 v/v), como sistema reacional, mostrou-se satisfatório na obtenção da PANi(ADBS), desde que a concentração final do monômero não seja muito superior a 0,2 mol L⁻¹. Embora o complexo *anilium*-DBS se dissolva bem em etanol, sua solubilidade diminuiu rapidamente no sistema etanol/água (2:5 v/v) com

a diminuição da temperatura, conduzindo à gelificação da dispersão e impossibilitando a agitação do sistema. Assim, se a síntese for realizada à uma temperatura de 0 °C, é desejável que a adição da solução do agente oxidante seja iniciada à uma temperatura superior, por exemplo 10 °C, para garantir uma mistura eficiente e maximizar o rendimento da reação. É importante salientar que o persulfato de amônio não deve ser dissolvido na solução etanol/água, pois este irá oxidar o etanol e será consumido antes de iniciada a polimerização. O uso da solução etanol/água, quando comparada à água pura, diminuiu o tempo de filtração de dias para horas. Entretanto, o tempo de filtração também dependerá da quantidade de PANi(ADBS), da área superficial do funil de Büchner utilizado, da eficiência do vácuo que depende do tipo de bomba usada e da razão ADBS/anilina.

Através do planejamento fatorial 2^3 definitivo, foi escolhido que a relação oxidante/monômero deve ser de 1,25. Valores maiores que este correspondem a excesso de agente oxidante, que poderá ocasionar a oxidação irreversível da PANi, tendo como consequência a diminuição do rendimento e o aumento de subprodutos solúveis da anilina. Um valor inferior a 1,25 corresponderá a excesso de monômero, ou seja, a quantidade de agente oxidante não será suficiente para polimerizar toda a anilina, diminuindo o rendimento e aumentando a toxidez dos resíduos. Foi possível também estabelecer que o excesso de ADBS exerce influência no rendimento e nas propriedades mecânicas, mas não influencia na condutividade elétrica da PANi(ADBS), desde que a razão ADBS/anilina seja de 1,5. Por outro lado, a concentração da anilina isoladamente não influencia nem no rendimento nem na condutividade elétrica, mas deve ser levada em consideração quando se deseja maximizar a relação quantidade de produto/resíduo gerado. Os testes mostraram que o volume de solução de lavagem pode ser reduzido de 8 vezes o volume da síntese, para um volume igual ao da síntese, reduzindo de forma considerável a quantidade de resíduos.

O tratamento dos resíduos pode ser realizado de duas maneiras. Primeiro, neutralizando o resíduo com carbonato de sódio e enviando à incineração. Segundo, através da adsorção com carvão ativo, e posterior envio deste à incineração. A

viabilidade do processo depende de outros fatores, como o econômico, que não foi abordado neste trabalho.

CAPÍTULO 4

Capítulo 4

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE PANI(ADBS)/HIPS

4.1. Introdução

O poliestireno (PS) é um polímero linear de alta massa molar ($M_w = 2-3 \times 10^5$), é um termoplástico incolor, rígido e livre de odor, cuja unidade de repetição está apresentada na Figura 4.1. Características como fácil fabricação, boa estabilidade térmica, baixa densidade e baixo custo, o tornam apropriado para a obtenção de filmes e objetos por técnicas convencionais de processamento como extrusão e injeção. As principais áreas de aplicação do poliestireno são: embalagens, copos descartáveis, gabinetes de televisores e bandejas para acondicionamento de alimentos. Formas modificadas do poliestireno estão sendo empregadas na substituição de peças de aço e alumínio na indústria automobilística¹³¹.

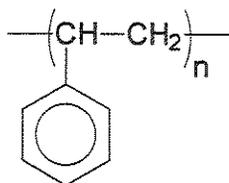


Figura 4.1. Representação da unidade de repetição do poliestireno.

O poliestireno é notável pela sua transparência e alta tensão na ruptura, mas é um material quebradiço nas condições normais de uso¹³². À temperatura ambiente é um polímero vítreo e apresenta baixa absorção de energia sob impacto devido à ausência de mobilidade local dos segmentos de cadeia, uma vez que sua Tg ocorre entre 90 e 100 °C¹³³. Uma das formas de melhorar as propriedades de impacto do poliestireno, ou seja, aumentar a sua tenacidade, é a introdução de uma fase elastomérica na matriz. A utilização de borracha insaturada no processo de

polimerização do estireno leva a obtenção de uma mistura polimérica, com domínios discretos da fase borrachosa dispersos em uma matriz contínua de PS, resultando em um produto com propriedades mecânicas sob impacto, superiores, o poliestireno de alto impacto (HIPS)¹³³.

A borracha utilizada na obtenção do HIPS é o polibutadieno (PB), em quantidade que pode variar de 3 -10 % em produtos comerciais¹³¹. Segundo Soto e Cols. a produção do HIPS por polimerização em massa é realizada há mais de 50 anos¹³⁴. A produção pode ocorrer tanto por batelada quanto por processo contínuo, e os seguintes estágios podem ser identificados: dissolução, pré-polimerização, terminação e desvolatilização^{134,135}. No estágio de dissolução o polibutadieno é dissolvido no estireno a uma temperatura relativamente baixa (50 - 70 °C), para minimizar a polimerização térmica. O estágio de pré-polimerização ocorre entre 90 e 120 °C, sob agitação apropriada e geralmente na presença de um iniciador químico. O sistema é homogêneo até aproximadamente 6 % de conversão do monômero e depois disto torna-se heterogêneo. Do início do período heterogêneo até o ponto de inversão de fase, a fase contínua é rica em PB e a fase dispersa é praticamente PS. O volume da fase dispersa aumenta e a inversão de fase ocorre entre 15 e 20 % de conversão. Após a inversão de fase o número de partículas de PB é fixo, e o sistema PS-estireno permanece como a fase contínua até o fim da reação. No estágio de terminação, a polimerização continua com o aumento da temperatura, e os radicais são produzidos basicamente por decomposição térmica do monômero. Nesta etapa a agitação deve ocorrer de forma moderada para evitar a destruição da morfologia desenvolvida. Finalmente, o sistema é aquecido a 230 °C e desvolatilizado sob vácuo para eliminar resíduos de monômero e solvente^{134,135}.

O HIPS é um exemplo de blenda em que a imiscibilidade dos constituintes é um fator desejável, pois a tenacificação dependerá da morfologia gerada. O poliestireno formado é imiscível com o polibutadieno. Nos estágios iniciais ocorre a enxertia de moléculas de Polibutadieno pelo estireno. Esta enxertia é de extrema importância na estabilização do sistema, pois os copolímeros enxertados se concentram nas interfaces afetando o tamanho das partículas, a morfologia e a resistência do material formado,

bem como compatibilizando as regiões interfaciais^{4,136}. Na Figura 4.2 é mostrada a representação do mecanismo de formação do copolímero enxertado PB-PS.

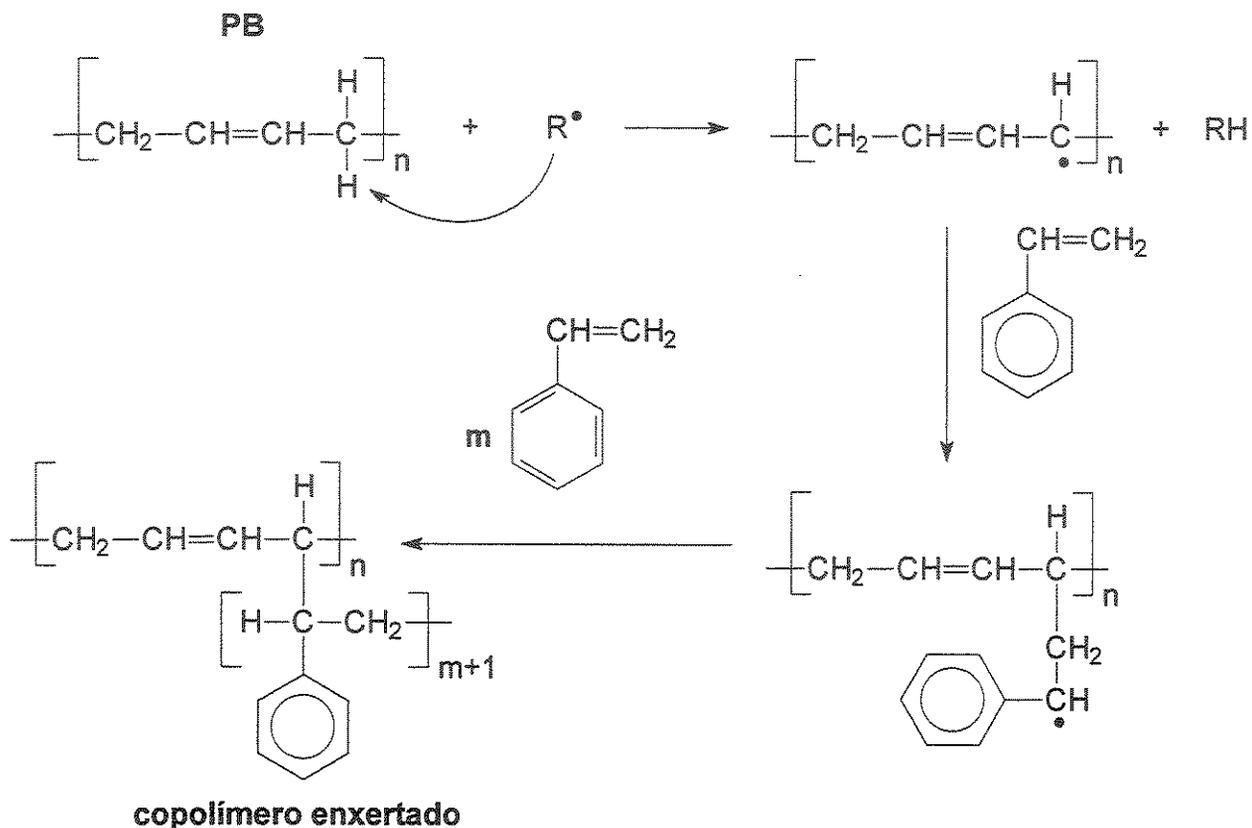


Figura 4.2. Representação do mecanismo de formação do copolímero enxertado PB-PS. Onde R[•] é qualquer radical formado no meio reacional. Adaptado das referências 133 e 136.

Neste capítulo são descritos os métodos utilizados na obtenção de blendas de HIPS/PAni(ADBS). O HIPS foi escolhido como matriz termoplástica pelo fato de apresentar boas propriedades mecânicas, tendo grande aplicação em artigos industriais como gabinetes de rádio, televisão, impressoras e microcomputadores, grades de ar condicionado, peças internas e externas de aparelhos eletrônicos e de telecomunicações, toca-fita de carros e outros¹³³. Além disto é um dos constituintes do termoplástico de engenharia Noryl[®], cujas blendas com PANi(ADBS) serão descritas no capítulo 5, e apresenta uma ampla faixa de temperatura de processamento, 120 a 260 °C¹³¹.

4.2. Parte Experimental

As blendas HIPS/PAni(ADBS) foram obtidas em um misturador interno e em extrusora dupla-rosca. As amostras com teor intermediário de ADBS, PAni-B1 a B6 (Tabela 3.17) foram moídas no moinho de facas Thomas, com peneira de 1 mm, e posteriormente misturadas e homogeneizadas. Esta mistura foi denominada de PAni-B. As amostras com maior teor de ADBS, PAni-C1 a C6, por apresentarem um caráter pastoso, não puderam ser moídas. Os grumos destas amostras foram então misturados e homogeneizados, sendo chamados de PAni-C. O HIPS foi gentilmente doado pela GE Plastics South America (Campinas-SP) e contém 10 % em massa de PB.

4.2.1. Preparação de blendas de HIPS/PAni(ADBS) em misturador interno

Obteve-se blendas de HIPS com PAni-B e PAni-C no misturador interno do reômetro de torque Haake 600. Foram preparadas blendas nas composições 90/10, 80/20 e 70/30 de HIPS/PAni-B (v/v) e 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 de HIPS/PAni-C (v/v). Os parâmetros de processamento foram: Temperatura (T_P) = 230 °C, Velocidade dos rotores (V_R) = 60 rpm e Tempo de processamento (t) = 3 min.

Com a finalidade de verificar a influência do ADBS sobre a temperatura de transição vítrea do HIPS obteve-se mistura de HIPS com 5 phr de ADBS, nas seguintes condições: T_P = 230 °C, V_R = 60 rpm e t = 6 min.

4.2.2. Preparação de blendas de HIPS/PAni(ADBS) em extrusora dupla-rosca

Foram preparadas blendas de HIPS com PAni-B na extrusora dupla-rosca modular co-rotativa totalmente interpenetrante APV-MPCV30. Considerando EC = elemento de condução e EM = elemento de mistura, foi utilizada a seguinte configuração de rosca (Figura 4.3): 3 EC (75 mm), 7 EM (52,5 mm, 90°), 1 EC (45 mm), 5 EM (37,5 mm, 90°), 1 elemento de compressão (15 mm), 3 EM (22,5 mm, 90°), 3 EC (83 mm, degasagem) e L/D = 11,4. Foi montado um sistema de degasagem (Figura 4.4), acoplado a uma bomba de vácuo Boc Edwards RV3. O perfil de temperatura do

barril foi 180, 185, 190 e 190 °C, com velocidade de rotação das roscas de 120 rpm e alimentação de 60 rpm. As blendas foram obtidas nas composições 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 e 70/30 de HIPS/PAni-B, além do HIPS puro. A PAni e o HIPS foram previamente misturados em um aglutinador durante 10 min.

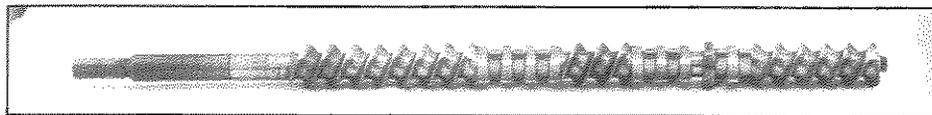


Figura 4.3. Configuração da roscas utilizada no processamento das blendas com PAni(ADBS).

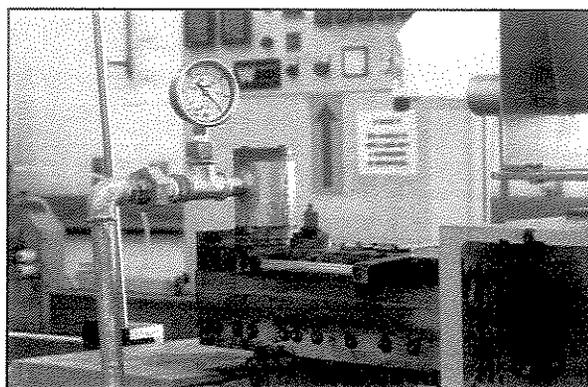


Figura 4.4. Sistema de degasagem utilizado na extrusora dupla-roscas APV-MPC/V30.

4.2.3. Injeção de corpos de prova

Após peletização, as amostras foram injetadas, na injetora Arburg 221K Allrounder 250-75, para obtenção de corpos de prova de tração e flexão. O perfil de temperatura na injeção foi 180, 185, 190, 190 e 195 °C. Os principais parâmetros de injeção foram: pressão de injeção = 1500 bar; volume de injeção de 12,8 a 13,2 cm³ (tração) e 9,3 cm³ (flexão); fluxo de injeção de 4,0 cm³/s; temperatura do molde 50 °C. A temperatura do molde foi controlada com uma unidade de controle de temperatura Speedy Therm Modelo TP35T acoplado a uma unidade de refrigeração de água Modelo CH50, ambos fabricados por Piovan Plastics Technologies.

4.2.4. Termoformagem

As blendas obtidas no misturador interno e os corpos de prova de tração e flexão foram moídos, consecutivamente, nos moinhos de faca Rone (peneira de 7 mm) e Thomas (peneira de 2 mm). Os corpos de prova para medida de resistência elétrica foram obtidos por termoformagem, em um molde bipartido com cavidade de 16 x 16 x 0,3 cm, com sistema de aquecimento controlado, e canais internos para circulação de líquido de resfriamento. Este molde, chamado de principal, foi acoplado em uma prensa hidráulica. Como molde secundário foi utilizado uma placa de alumínio com 2 mm de espessura e vazada com uma cavidade de 7 cm de diâmetro, colocada dentro do molde principal entre duas películas de teflon de 0,3 mm de espessura, para evitar a adesão do material plastificado. A quantidade de material adicionado à cavidade variou de 9 a 10 g. A temperatura de moldagem foi de 230 °C para as amostras obtidas em misturador interno e de 190 °C para as obtidas em extrusora. O molde foi parcialmente fechado, sem a aplicação de carga, durante 2 min para garantir o amolecimento do material, procedendo em seguida o fechamento completo com pressão de 2 MPa. Após 30 s iniciou-se o processo de resfriamento do molde, através da circulação de água refrigerada, até a temperatura atingir valor inferior à T_g do HIPS, ou seja, entre 70 e 80 °C, o que deu um tempo total de fechamento de 3 min.

Foram obtidos filmes por termoprensagem para a realização de microscopia óptica. As amostras foram colocadas entre películas de teflon e submetidas a pressão de 2 MPa no molde principal, aquecido a 190 °C. A espessura dos filmes variou de 130 a 170 μm.

4.2.5. Caracterização

As blendas HIPS/PAni(ADBS) foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- **Medidas de resistência volumétrica (R_v) e superficial (R_s):** estas medidas foram realizadas segundo a norma ASTM D 257-99¹³⁷. A partir dos valores medidos, calculou-se a resistividade elétrica volumétrica (ρ_v) e superficial (ρ_s). Foi utilizado um adaptador para medida de resistência modelo Keithley-6105 acoplado a um eletrômetro programável Keithley-617. Utilizou-se potencial de 100 V, com tempo de eletrificação de 60 s. A umidade relativa do ar foi de 50 – 53 %, a 24 ± 1 °C.
- **Microscopia eletrônica de varredura:** foram realizadas microscopias das superfícies das criofraturas de pedaços dos corpos de prova usados na medida de resistência elétrica. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6360 LV. As amostras foram metalizadas com liga de Au-Pd.
- **Microscopia óptica:** as microscopias dos filmes das amostras HIPS/PAni-B, obtidas por extrusão, foram realizadas por transmissão da luz usando o microscópio óptico Nikon Eclipse E800.
- **Termogravimetria:** a variação da massa das blendas HIPS/PAni-B em função da temperatura foi medida em um equipamento de análise térmica Thermogravimetric Analyser TGA 2950 TA Instruments, em atmosfera de argônio a 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C.
- **Calorimetria exploratória diferencial:** as transições físicas foram monitoradas em um equipamento TA Instruments Thermal Analyser modelo 2100 acoplado ao TA 2100 Data Analysis System na faixa de temperatura de –100 a 150 °C, em atmosfera de argônio. O primeiro aquecimento foi conduzido a 20 °C min⁻¹ (30 a 150 °C), seguido de isoterma de 5 min. O resfriamento foi realizado até –100 °C com velocidade de 10 °C min⁻¹ e isoterma de 5 min. O segundo aquecimento foi conduzido a 10 °C min⁻¹, de –100 a 150 °C. Os dados foram coletados deste aquecimento.

- **Ensaio mecânico:** os ensaios de tração e flexão foram realizados segundo as normas ASTM D 638-02 ¹³⁸ e ASTM D 790-03 ¹³⁹, respectivamente, na máquina universal de ensaios Emic DL2000. O ensaio de tração foi conduzido com célula de carga de 5000 N, velocidade de ensaio de 5 mm/min com uso de extensômetro. O ensaio de flexão foi realizado com velocidade do travessão de 1,3 mm/min, com programação para interrupção na ruptura ou quando a força atingisse um valor 20 % menor que o valor da força máxima. Os corpos de prova usados nos ensaios mecânicos foram moídos e utilizados na obtenção de novos corpos de prova para medida de R_v e R_s , através da termoprensagem, como descrito no item 4.2.4. O Ensaio de impacto Izod com entalhe foi realizado segundo a norma ASTM D 256 ¹⁴⁰ usando o equipamento Microtest, com pêndulo de 0,5 J. Utilizou-se o entalhador TMI Notching Cutter Model 22-05. Os ensaios foram realizados nas dependências da GE Advanced Materials – Plastics, Campinas-SP.
- **Monitoramento da fotodegradação:** a fotodegradação de amostras de HIPS e HIPS/PAni-B 80/20 foi induzida pela exposição à radiação emitida por lâmpada UV-C Philips TUV 15W, dentro de uma câmara com sistema de ventilação. A intensidade da radiação emitida pela lâmpada em função do comprimento de onda foi determinada usando o equipamento Optical Power Meter Model 1830 C Newport com fotocélula de silício Newport Model 818 UV, na região de 250 - 900 nm. A amostra permaneceu a 6,5 cm da lâmpada, e a temperatura média próximo à amostra foi de 60 °C. Como amostras foram utilizados pedaços dos corpos de prova usados na medida de resistência elétrica. Os ensaios foram feitos em replicatas. A evolução da banda de carbonila, na superfície da amostra, em função do tempo de irradiação foi monitorada por espectroscopia na região do infravermelho no equipamento Nicolet 520 FT-IR Spectrometer, usando um acessório para reflectância especular, com ângulo de 30 °. O índice de carbonila foi calculado dividindo-se o máximo de absorbância da banda de carbonila na região de 1780 - 1710 cm^{-1} pela absorbância da banda de referência em 755 cm^{-1} (deformação C—H fora do plano no anel aromático do PS)^{106,141}, por apresentar intensidade constante em todos os espectros.

4.3. Resultados e Discussões

4.3.1. Blendas preparadas em misturador interno

Os resultados obtidos com reometria de torque, para as blendas de HIPS/PAni-B, na forma de curvas da variação do torque e da temperatura em função do tempo de processamento, estão na Figura 4.5. A curva de torque mostrou um pico inicial devido ao carregamento da câmara de mistura e à compactação da amostra, que é seguido de uma diminuição na temperatura, devido à plastificação da matriz termoplástica. Com o aumento na quantidade de PAni-B, ocorreu um alargamento deste pico, ou seja, a taxa de diminuição do torque diminuiu. Isto indica que há um aumento na viscosidade inicial da mistura com o aumento do teor de PAni-B, ou seja, pelo fato da PAni ser um polímero infusível, acaba atuando como carga.

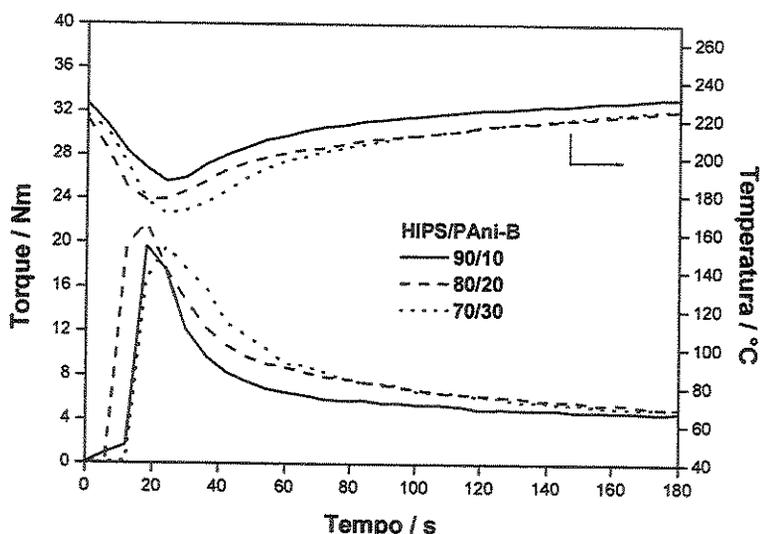


Figura 4.5. Curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas de HIPS/PAni-B.

Na Tabela 4.1 são mostrados os valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das blendas de HIPS/PAni-B e HIPS/PAni-C. Considerando-se que a resistividade do HIPS puro é maior que $10^{18} \Omega$, notou-se que a introdução de

PAni(ADBS) provocou uma redução considerável neste valor e que estes diminuíram com o teor de ADBS. Nas amostras cujos valores estão sublinhados foi observada a exsudação de substância verde oleosa após 96 h de repouso, sendo um indicativo de que PAni com excesso de ADBS migrou para a superfície. Portanto, na obtenção de blendas de HIPS/PAni(ADBS) devem ser utilizadas amostras de PAni-B para minimizar os efeitos de exsudação. Nas amostras com 40 % de PAni-C, o valor de corrente ultrapassou o limite máximo tolerado pelo equipamento, para o menor valor de potencial possível, 0,05 V, não sendo possível realizar as medidas.

Tabela 4.1. Valores de resistividade elétrica volumétrica (ρ_v) e superficial (ρ_s) das blendas de HIPS/PAni. I = corrente elétrica.

PAni / %	HIPS/PAni-B		HIPS/PAni-C	
	$\rho_v / \Omega\text{cm}$	ρ_s / Ω	$\rho_v / \Omega\text{cm}$	ρ_s / Ω
10	$1,3 \times 10^{10}$	$8,9 \times 10^9$	$7,0 \times 10^{11}$	$4,8 \times 10^{10}$
20	$4,4 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$	<u>$1,2 \times 10^9$</u>	<u>$2,7 \times 10^8$</u>
30	<u>$4,5 \times 10^8$</u>	<u>$2,2 \times 10^9$</u>	<u>$3,3 \times 10^7$</u>	<u>$9,2 \times 10^6$</u>
40	-	-	<u>$I > 2 \text{ mA}$</u>	<u>$I > 2 \text{ mA}$</u>

4.3.2. Blendas preparadas em extrusora dupla-rosca

A extrusão é a técnica contínua de processamento mais importante e mais largamente utilizada na fabricação de artigos baseados em polímeros, e de certa forma todos os termoplásticos passam por algum tipo de processo de extrusão antes de serem convertidos no artigo final^{142,143}. As funções básicas de uma extrusora são transportar, plastificar, misturar e dar forma ao polímero¹⁴⁴. A mistura é uma das mais importantes funções de uma extrusora, pois até mesmo quando um único componente está sendo extrudado, este estará sujeito a diferentes condições de viscosidade e transferência de calor e, portanto, terá diferentes valores de temperatura, sendo necessário sua homogeneização¹⁴³.

As extrusoras dupla-rosca tem ganhando grande importância na indústria de processamento de polímeros. As principais áreas de aplicação são o processamento de polímeros termicamente sensíveis, como o PVC, e especialmente operações de processamento de polímeros como mistura, desvolatilização e reações químicas. Estas máquinas oferecem vantagens como facilidade de alimentação de materiais escorregadios ou na forma de pó, tempo de residência curto e grande área de transferência de calor¹⁴⁵.

Durante o processo de extrusão, o material é exposto às condições de altas temperaturas e taxas de cisalhamento, ocorrendo a ação combinada de degradação térmica, mecânica e química. Em extrusoras dupla-rosca é possível projetar configurações de rosca com graus variados de agressividade ao polímero. Roscas com configuração moderada devem incluir apenas elementos de condução, mas este tipo de configuração não gera o nível de cisalhamento necessário para produzir uma boa mistura. A adição de elementos de malaxagem aumenta o grau de cisalhamento e ajuda a dispersão de uma segunda fase na matriz termoplástica. Entretanto, este aumento na agressividade da rosca conduz a uma maior degradação do polímero^{146,147}.

As blendas de PANi com outros polímeros tem sido obtidas basicamente por mistura em solução, o que é um inconveniente para a produção em grande escala e de uso tecnológico limitado⁵². Uma vez que a produção em grande escala requer o uso de equipamentos como extrusoras, viabilizar a obtenção de blendas de PANi por processamento contínuo é altamente desejável. A preparação de blendas por processamento termo-mecânico tem sido limitada ao uso de termoplásticos com baixa temperatura de processamento, para evitar a degradação térmica associada a degradação mecânica, uma vez que a PANi tende a se decompor e perder a condutividade em temperaturas acima de 200 °C¹¹⁶.

Foi possível obter blendas de HIPS/PAni-B em maior escala, por processamento contínuo, utilizando uma extrusora dupla-rosca co-rotacional interpenetrante, no intervalo de temperatura de 180-190 °C, usando matriz para espaguete. A configuração de rosca foi projetada com elementos cisalhantes a 90°, para garantir uma boa mistura. Houve a necessidade de se montar um sistema de degasagem, até então não utilizado na extrusora dupla-rosca, para eliminar a umidade

natural da PAni e os possíveis gases gerados pela degradação térmica do ADBS. No processamento da PAni(ADBS) com HIPS, 180-190 °C, ocorreu pouca liberação de voláteis, mas com o aumento da temperatura a quantidade tende a aumentar. O tipo de configuração da rosca foi limitado pela quantidade e tipo de elementos existentes. Além do processamento por extrusão, também foi possível injetar corpos de prova para tração e flexão segundo as normas ASTM. Como a PAni tende a absorver umidade naturalmente, houve a necessidade de pré-secagem das blendas HIPS/PAni-B durante 3 h a 90 ± 5 °C.

4.3.2.1. Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial

Na Figura 4.6 são mostradas as curvas termogravimétricas das blendas de HIPS/PAni-B, dos componentes puros e a curva calculada para a composição 70/30. A curva calculada foi obtida a partir da média ponderada das curvas dos componentes puros, assumindo que não ocorre nenhuma interação química entre os componentes da blenda durante o processo de degradação térmica¹⁴⁸. Estas interações podem acelerar ou retardar o processo de termodegradação. Se não ocorrer interação química entre os componentes da blenda, a curva calculada se sobrepõe à curva experimental⁶⁰. Com base nas curvas da derivada primeira dos termogramas, observou-se que a degradação térmica do HIPS ocorreu em uma única etapa no intervalo de 350-500 °C. As duas principais etapas de perda de massa da PAni(ADBS) ocorreram em 180-380 °C, atribuída à liberação ou degradação do ADBS livre, e em 380-510 °C atribuída à degradação do ADBS ligado à cadeia da PAni^{116,86}. As blendas apresentaram comportamento térmico intermediário em relação ao HIPS e à PAni(ADBS). À medida que a quantidade de PAni(ADBS) aumenta, a temperatura de início de degradação se desloca para valores menores. A curva calculada, que corresponde à composição 70/30, foi ligeiramente diferente da curva da blenda 70/30. Esta pequena diferença é aceitável e não pode ser atribuída a algum tipo de interação química que ocorre entre os componentes da blenda. Estes resultados indicam que o HIPS e a PAni(ADBS) apresentam processos de degradação térmica independentes, não ocorrendo interações químicas entre estes componentes.

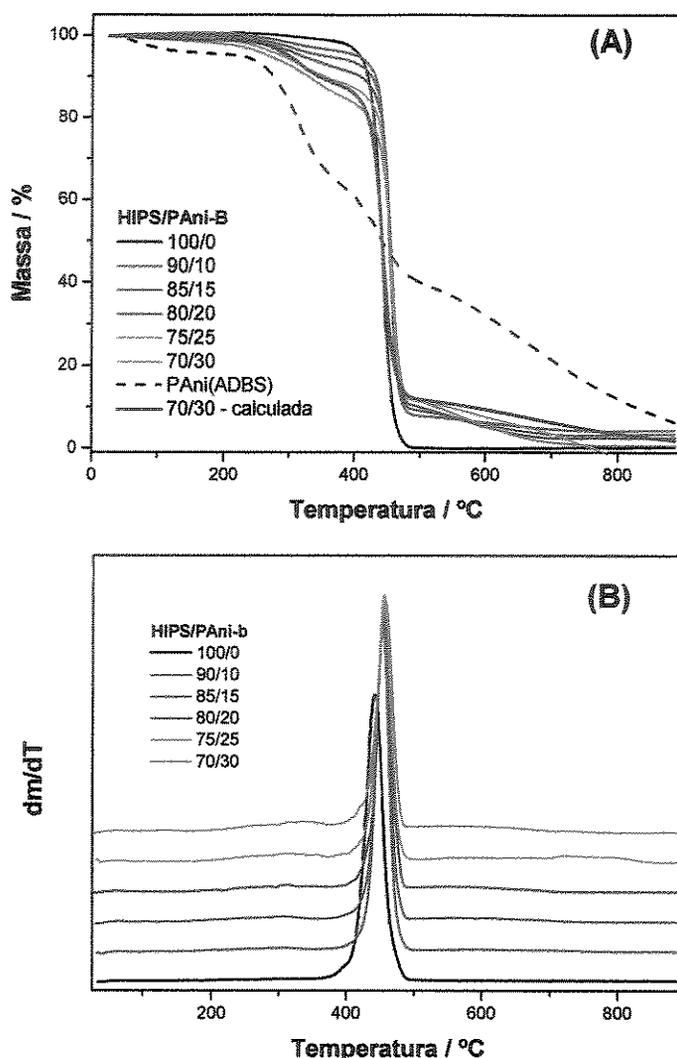


Figura 4.6. (A) Curvas termogravimétricas das blendas de HIPS/PAni-B, 10 °C/min em atmosfera de argônio. (B) As respectivas derivadas dm/dT . As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.

O DSC é útil na determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , de polímeros em blendas. A transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que a mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da T_g desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares e o material torna-se mais rígido¹⁴⁹. Assim, quanto maior for a mobilidade dos segmentos das cadeias, menor será o valor da T_g , pois será

necessário retirar uma quantidade maior de energia do sistema para cessar o movimento destes segmentos. Blendas de dois componentes miscíveis apresentam um único valor de Tg, intermediário às Tg dos constituintes individuais, enquanto que blendas imiscíveis irão apresentar valores de Tg correspondendo a cada uma das distintas fases, desde que estas formem domínios cujas transições possam ser detectadas pelo DSC^{150,151}.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial do HIPS, das blendas HIPS/PAni-B e da mistura HIPS/ADBS são mostradas na Figura 4.7. O HIPS apresentou valor de temperatura de transição vítrea de 99 °C. Praticamente não houve variação na Tg das blendas HIPS/PAni-B em relação ao HIPS puro. Por outro lado, a adição de 5 phr de ADBS ao HIPS deslocou o valor da Tg para 84 °C, indicando que o ADBS exerceu ação plastificante, facilitando a mobilidade dos segmentos de cadeia do HIPS. A PANi é conhecida por ser um material infusível, o que deve-se principalmente à rigidez das moléculas de PANi devido às interações de transferência de elétrons que são relativamente fortes quando comparadas com as interações intermoleculares do tipo van der Waals e pontes de hidrogênio dos polímeros convencionais²⁸. Nos resultados para as PANi-B e C, mostrados na Figura 3.15, não se observa nenhuma transição vítrea para estas amostras. Zilberman e cols. também não observaram transição vítrea para a PANi(ADBS) na faixa de temperatura de 0 - 500 °C¹¹⁶. Assim, se o sistema HIPS/PAni(ADBS) for imiscível, não é de se esperar nenhum valor de Tg associado aos domínios de PANi(ADBS), mas um aumento no valor da Tg em relação ao HIPS puro deveria ser observado se houvesse algum tipo de miscibilidade entre a PANi(ADBS) e o HIPS.

Como os valores de Tg correspondem aquele observado para a fase HIPS, duas possibilidades devem ser consideradas. Primeiro, o sistema HIPS/PAni-B é completamente imiscível e o ADBS livre permanece associado à fase PANi. Segundo, o sistema HIPS/PAni-B é parcialmente miscível e o efeito de enrijecimento provocado pelas cadeias da PANi são compensados pelo efeito plastificante do ADBS.

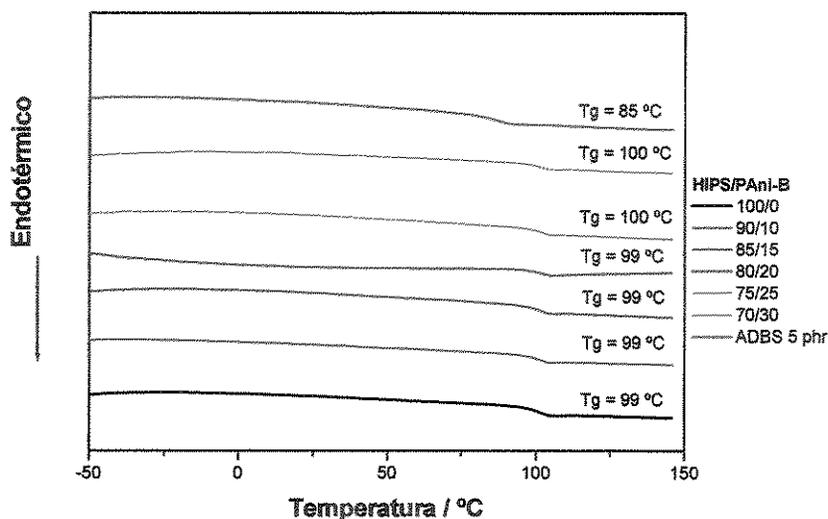


Figura 4.7. Curvas de DSC das blendas de HIPS/PAni-B em diferentes composições e HIPS/ADBS. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.

4.3.2.2. Microscopias

Na Figura 4. 8 são mostradas as micrografias ópticas, por transmissão, de filmes das blendas HIPS/PAni-B obtidos por termoprensagem. Observa-se que a PANi, caracterizada pelas regiões escuras, encontra-se dispersa na matriz de HIPS em domínios de diversos tamanhos, indicando que as duas fases são imiscíveis. As regiões mais claras são devidas à presença de grânulos menores, que servem de conexão entre os diferentes domínios, garantindo a formação dos caminhos, ou canais, condutores. À medida que a quantidade de PANi aumenta, os domínios formam agregados maiores, interconectados, que serão responsáveis pela diminuição na resistividade elétrica das blendas.

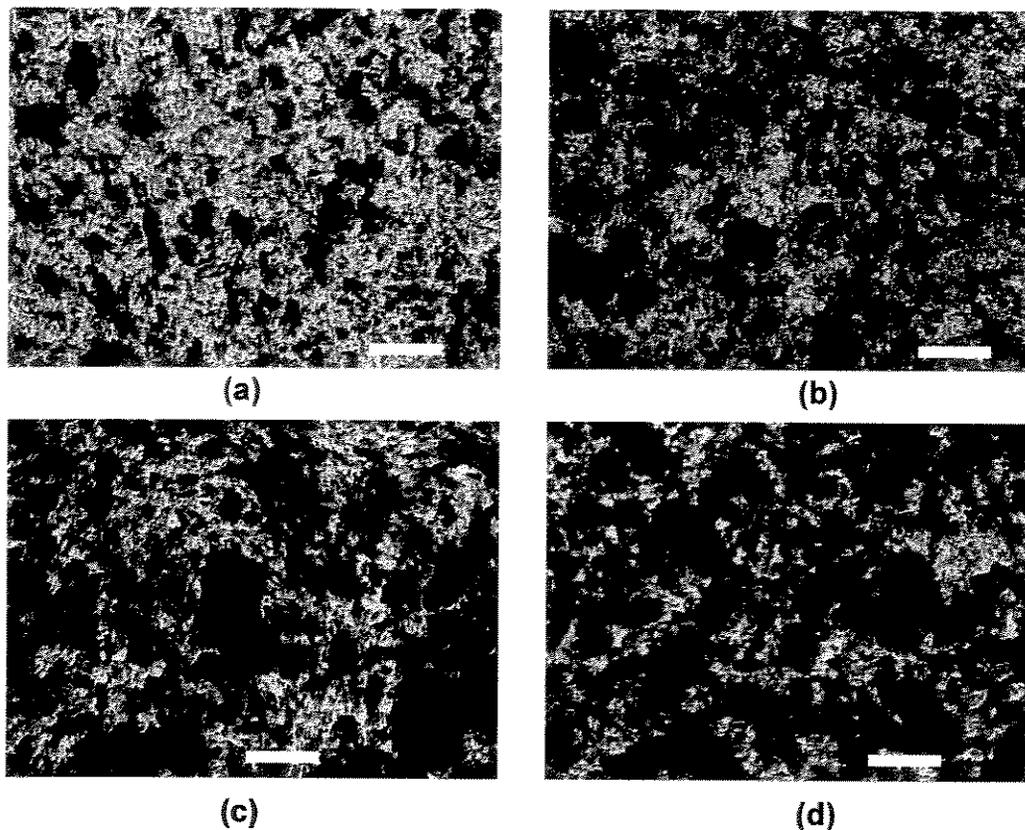


Figura 4. 8 Micrografias ópticas das blendas de HIPS/PAni-B: (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 75/25 e (d) 70/30. As barras correspondem a 200 μm (Aumento de 10x nas micrografias originais).

As micrografias MEV da superfície das criofraturas das blendas de HIPS/PAni-B são mostradas na Figura 4.9. Na micrografia (a) é mostrada a superfície do HIPS puro, a qual apresenta pouca rugosidade. Nas micrografias (b), (c) e (d) referente às blendas 90/10, 80/20 e 75/25, respectivamente, observa-se a presença de aglomerados na superfície da matriz termoplástica, formados por partículas de PANi(ADBS). Há uma nítida separação interfacial entre os aglomerados maiores e a matriz de HIPS, observados nas micrografias (b), (c) e (d), o que indica baixa adesão entre as fases. Por outro lado, observa-se pequenas incrustações de PANi na matriz, sugerindo que as partículas menores, provavelmente devido ao efeito surfactante do ADBS, estão melhor aderidas à matriz termoplástica.

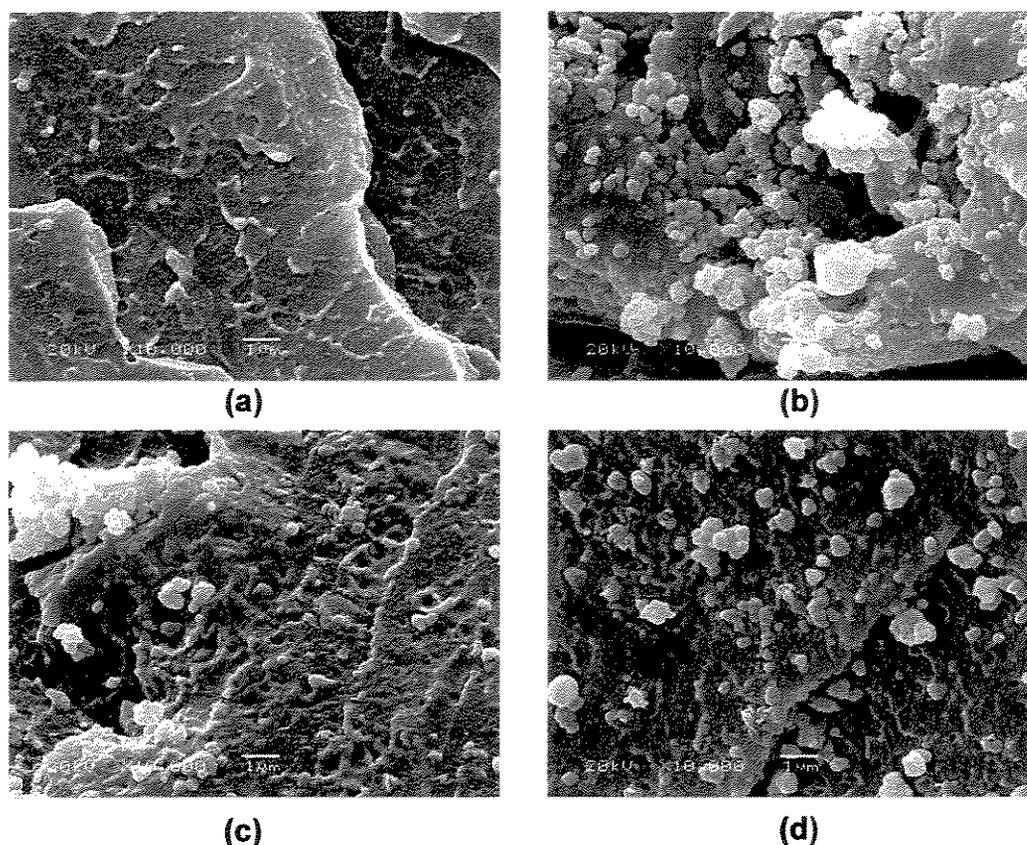


Figura 4.9. Micrografias eletrônicas da superfície das fraturas das blendas de HIPS/PAni-B: (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 80/20 e (d) 75/25 (Aumento de 10.000x nas micrografias originais).

4.3.2.3. Ensaio mecânicos

Foram obtidos corpos de prova por injeção, que foram utilizados em ensaios de tração e flexão. A Figura 4.10 mostra curvas representativas de tensão x deformação, sob tração, e a variação no módulo de elasticidade em função do teor de PAni-B. A variação das tensões no escoamento e na ruptura são mostradas na Figura 4.11. Na Tabela 4.2 são mostradas as variações percentuais das médias destas grandezas em relação ao HIPS puro. Os ensaios foram realizados com velocidade de deslocamento do travessão de 5 mm/min.

Observa-se que, tanto a deformação na ruptura, como o módulo e as tensões no escoamento e ruptura diminuem com o aumento da concentração de PAni-B na blenda. Embora o alongamento na ruptura diminua, as blendas ainda apresentam

comportamento dúctil. Grandezas como o módulo de elasticidade, que fornece uma indicação da rigidez do material^{152,153}, e as tensões são propriedades que dependem da adesão interfacial entre os constituintes da blenda. A diminuição nos valores destas grandezas em função do aumento no teor de PAni(ADBS) indica que a região interfacial HIPS-PAni(ADBS) é fragilizada pela baixa adesão entre as fases^{154,155}. Assim, o fissuramento ocorrerá preferencialmente nas regiões interfaciais, levando à ruptura da amostra. Como o número de interfaces é proporcional à quantidade de PAni, quanto maior for o seu teor maior será o número de regiões fragilizadas. Conseqüentemente, menores serão os valores de módulo e tensão. Outro fator que pode afetar os valores de módulo e tensão no escoamento é o efeito plastificante do ADBS. Como plastificante, o ADBS irá permear as regiões intermoleculares das cadeias de poliestireno, facilitando a mobilidade e, conseqüentemente, o deslizamento das cadeias quando sujeitas a uma tensão externa, diminuindo o módulo e a tensão no escoamento.

Tabela 4.2. Variação percentual das médias do módulo e das tensões, sob tração, para as blendas HIPS/PAni-B em relação ao HIPS puro.

HIPS/PAni	Módulo	Tensão na ruptura	Tensão no escoamento
90/10	-10	-4	-6
85/15	-16	-13	-15
80/20	-21	-18	-21
75/25	-35	-24	-30
70/30	-37	-29	-35

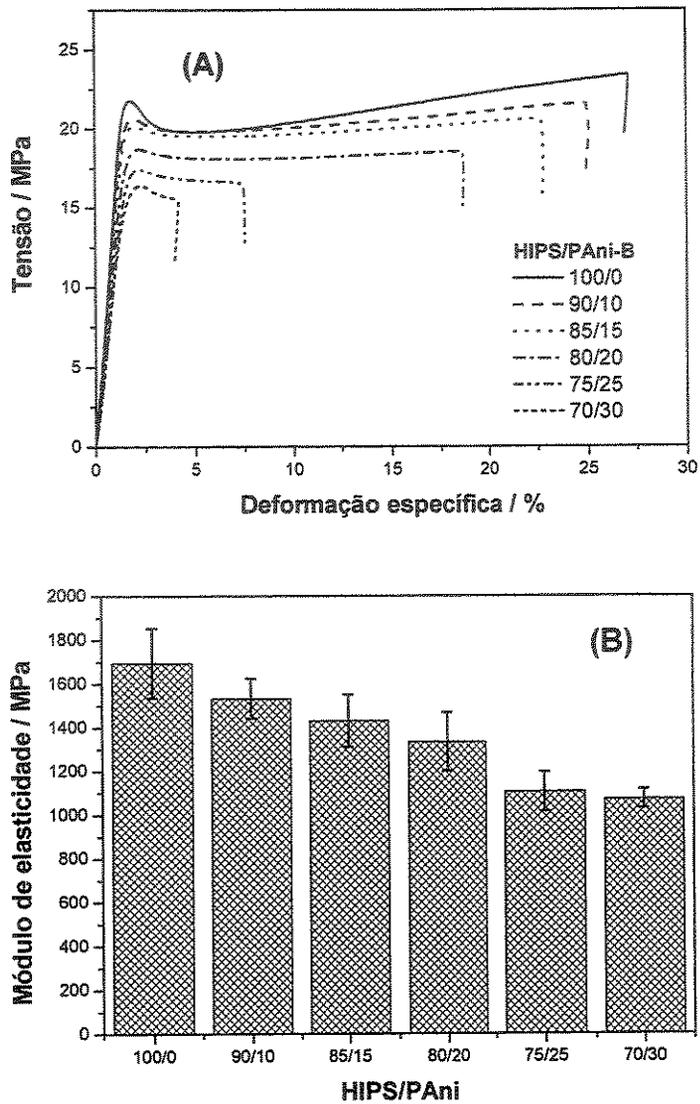


Figura 4.10. (A) Gráfico das curvas de tensão x deformação, sob tração e (B) variação no módulo de elasticidade em função do teor de PANi-B.

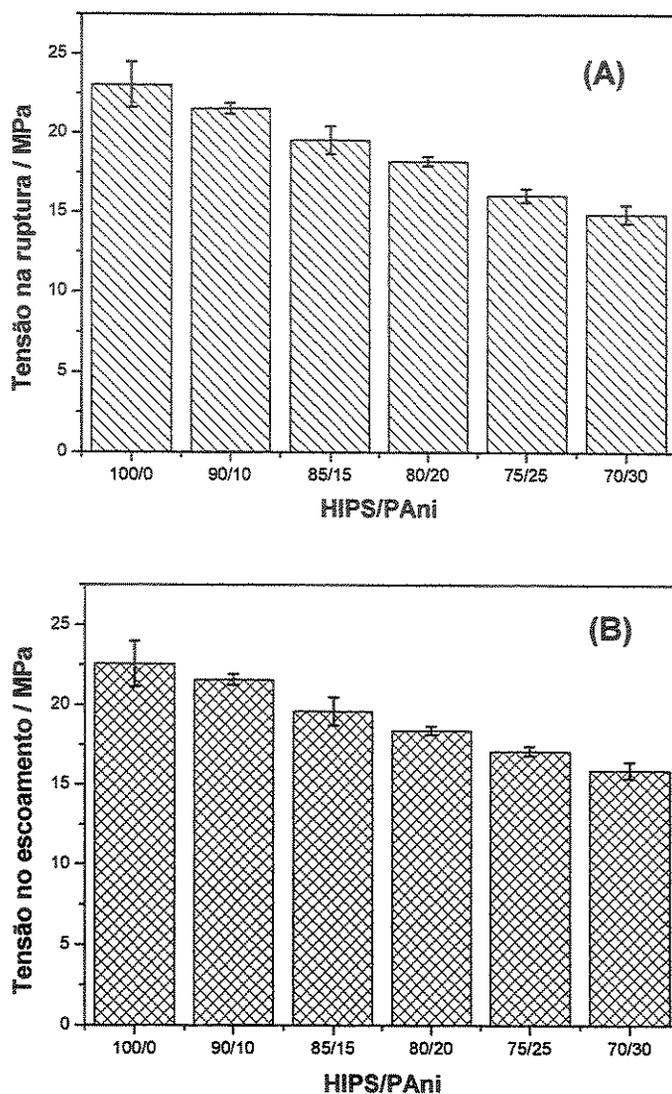


Figura 4.11. (A) Variação da tensão no escoamento e (B) da tensão na ruptura, em função do teor de PANi-B.

Na Figura 4.12 são mostradas as curvas de tensão x deformação, sob flexão, para os corpos de prova preparados por injeção, das blendas de HIPS/PAni-B. Os ensaios foram realizados com velocidade do travessão de 1,3 mm/min e espaçamento de 50 mm, sendo a interrupção programada para ocorrer quando a força atingisse um valor 20 % menor que o valor da força máxima, caso não houvesse ruptura. Não foi

observada ruptura em nenhum dos corpos de prova. Os valores do módulo de elasticidade e tensão máxima das blendas HIPS/PAni-B são mostrados na Figura 4.13. As variações percentuais das médias em relação ao HIPS puro são mostradas na Tabela 4.3. Embora os valores de módulo e tensão máxima tenham diminuído com o aumento no teor de PANi, estas variações nas propriedades mecânicas, tanto de tração quanto de flexão, ocorrem dentro de uma faixa que não compromete o uso das blendas em aplicações que não requeira valores elevados nas propriedades mecânicas em questão.

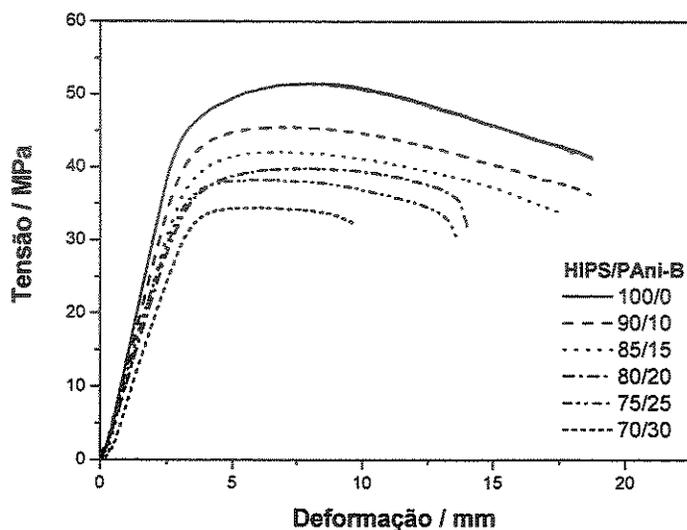


Figura 4.12. Curvas de tensão x deformação, sob flexão, para as blendas HIPS/PAni-B.

Tabela 4.3. Variação percentual das médias do módulo e tensão máxima, sob flexão, para as blendas HIPS/PAni-B em relação ao HIPS puro.

HIPS/PAni	Módulo	Tensão Máxima
90/10	-13	-12
85/15	-18	-18
80/20	-26	-23
75/25	-25	-27
70/30	-31	-33

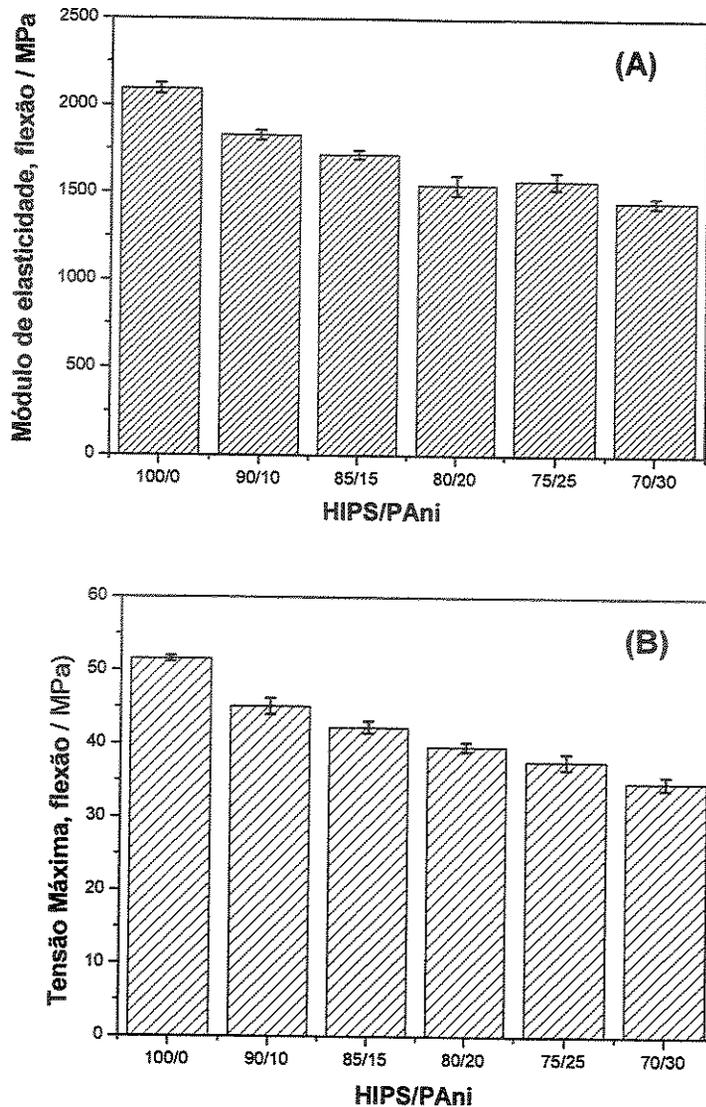


Figura 4.13. (A) Variações no módulo de elasticidade e (B) na tensão máxima, sob flexão, das blendas de HIPS/PAni em função do teor de PAni-B.

Os resultados de resistência ao impacto em função do teor de PANi(ADBS), nas blendas HIPS/PAni-B, são mostrados na Figura 4.14. De forma geral, a resistência ao impacto das blendas é menor. Entretanto, a variação foi mais acentuada nas amostras 90/10 e 85/15, sendo de 15 e 24 %, respectivamente. Nas amostras 80/20, 75/25 e 70/30 a variação foi de 7, 8 e 11 %, nesta ordem. Estes são resultados médios que refletem a diminuição da resistência ao impacto devido à introdução de um material

mais frágil. Estes são resultados de um conjunto particular de corpos de prova, e não significa que outros conjuntos tenham o mesmo comportamento. O esperado é que com o aumento do teor de PAni(ADBS), haja a diminuição paulatina da resistência ao impacto.

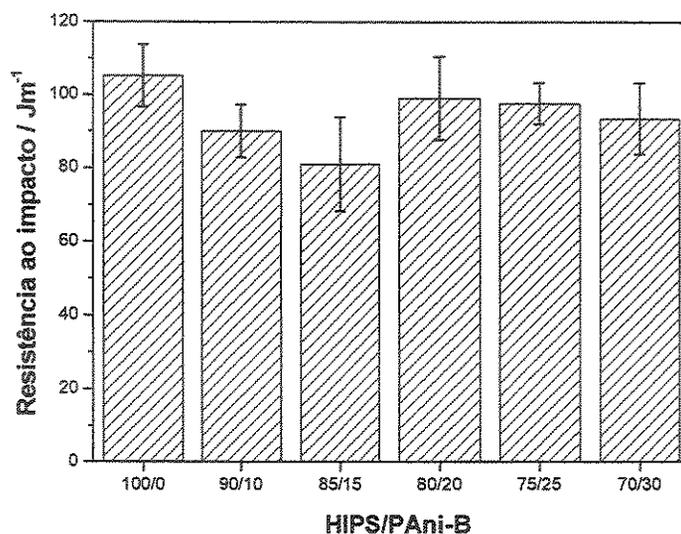


Figura 4.14. Resultado do ensaio de impacto Izod com entalhe em função do teor de PAni(ADBS), para as blendas HIPS/PAni-B.

4.3.2.4. Resistividade elétrica

Os valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das blendas HIPS/PAni-B são mostrados na Tabela 4.4. Estes valores correspondem à média de duas replicatas, considerando-se uma casa decimal. A ordem de grandeza foi considerada mais importante que os desvios, como discutido na página 55. A resistividade elétrica do HIPS é maior do que o limite de detecção do nosso equipamento. A partir da composição 90/10, observou-se que a resistividade elétrica volumétrica diminuiu, praticamente, 1 ordem de grandeza a cada acréscimo de 5 % de PAni-B. Os valores de resistividade superficial diminuíram com o aumento do teor de PAni, variando de $1,5 \times 10^{10}$ a $1,7 \times 10^5 \Omega$, dentro do intervalo de resistividade superficial atribuído aos dissipadores de carga estática. Observou-se também que a resistividade elétrica volumétrica foi, em média, 2 ordens de grandeza maior que a

resistividade superficial. Esta diferença pode ser atribuída à exsudação de PANi(ADBS) ou ADBS livre, o que aumentaria a condutividade superficial por mecanismo eletrônico e iônico. É bom salientar que as medidas de resistência foram realizadas após 3 processamentos (extrusão, injeção e termoformagem), uma vez que a PANi é descrita por ter baixa estabilidade térmica nas temperaturas de processamento dos termoplásticos convencionais. Este comportamento torna as blendas de HIPS/PAni-B promissoras quanto à obtenção de artefatos dissipadores de carga estática.

Tabela 4.4. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das blendas HIPS/PAni-B, obtidas em extrusora dupla rosca.

HIPS/PAni-B	$\rho_v / \Omega \text{ cm}$	ρ_s / Ω
100/0	$> 10^{18}$	$> 10^{18}$
90/10	$4,2 \times 10^{12}$	$1,5 \times 10^{10}$
85/15	$3,6 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^9$
80/20	$1,6 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^7$
75/25	$7,2 \times 10^8$	$6,0 \times 10^5$
70/30	$9,2 \times 10^7$	$1,7 \times 10^5$

4.3.3. Monitoramento da fotodegradação

Materiais orgânicos são susceptíveis ao ataque pelo oxigênio atmosférico. No caso de polímeros orgânicos, o oxigênio molecular inicia o processo de degradação que provocará falhas no material. A oxidação de polímeros é sempre acelerada por fatores ambientais, físicos e biológicos, como luz solar, ozônio, calor, radiação, tensão mecânica, traços de íons de metais de transição, aditivos fotosensíveis, água, poluentes e micro-organismos^{12,156}. A degradação oxidativa de polímeros orgânicos comerciais ocorre em todos os estágios de seu ciclo de vida, incluindo produção, processamento, moldagem, armazenamento e uso. Esses processos oxidativos conduzem à deterioração irreversível das propriedades úteis dos artefatos feitos de polímeros. Entretanto, a extensão da degradação não é a mesma em todos os

polímeros, ela depende da estrutura química e sua susceptibilidade à influências externas durante o ciclo de vida útil¹⁵⁶.

Com base nesta abordagem percebe-se a importância de se estudar o efeito de agentes internos e externos sobre os processos de degradação de polímeros. Assim, a influência da PAni(ADBS) sobre a fotodegradação induzida das blendas de HIPS/PAni-B foi avaliada através do monitoramento da evolução da banda de carbonila em função do tempo de exposição. Não foi objetivo desta etapa determinar os tipos de compostos carbonílicos gerados nem os mecanismos envolvidos na oxidação, mas verificar se a PAni(ADBS) acelera, retarda ou não influencia a fotodegradação do HIPS. Desta forma, o índice de carbonila foi calculado dividindo-se o máximo de absorção da banda em $1900 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ pelo máximo da banda de referência em 755 cm^{-1} (deformação C—H fora do plano no anel aromático do PS)^{106,141}. Na contagem do tempo de exposição foi considerado somente o tempo de irradiação, sendo desconsiderados os intervalos de aquisição de dados no FTIR.

Foram irradiadas amostras de HIPS puro e HIPS/PAni-B (80/20) em replicata. Amostras controle foram guardadas no escuro, não sendo observada a evolução da banda de carbonila durante o tempo total do experimento. A intensidade da radiação emitida pela lâmpada em função do comprimento de onda é mostrada na Figura 4.15. Uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros, durante o uso, é a radiação ultravioleta (200 – 400 nm) que corresponde a cerca de 5 % da radiação solar, sendo que o comprimento de onda mínimo que atinge a superfície terrestre é de 290 nm^{12,157}. Observa-se que a lâmpada utilizada emite radiação abaixo de 290 nm, cuja detecção mínima limitada pelo equipamento foi de 250 nm.

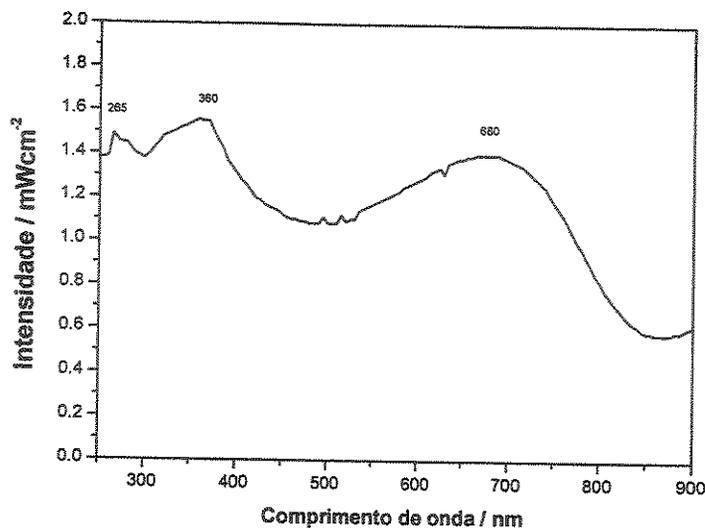


Figura 4.15. Intensidade da radiação emitida pela lâmpada UV-C Philips TUV 15W, em função do comprimento de onda.

Os espectros de infravermelho da superfície das amostras, obtidos usando um acessório de reflectância especular de 30°, são mostrados na Figura 4.16. Os espectros foram transformados no modo de absorbância através da correção de dispersão usando o algoritmo de transformação de Kramers-Kronig (próprio do software OMNIC do equipamento Nicolet 520), mas sem aplicar correção de linha de base. Observou-se a evolução da banda de carbonila na região de 1900 – 1600 cm⁻¹ e de uma banda em 1300 – 1200 cm⁻¹ (estiramento C—O), devido ao surgimento dos produtos da fotodegradação.

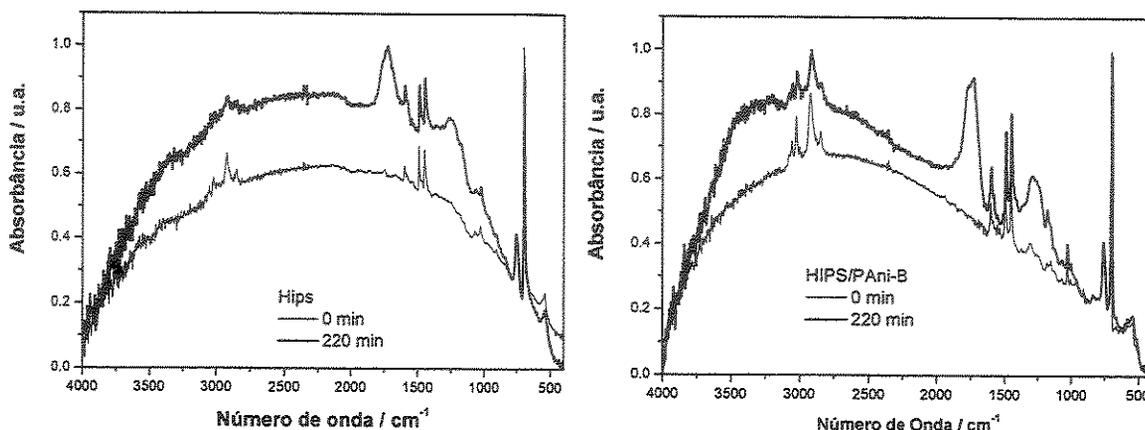


Figura 4.16. Espectros de infravermelho da superfície das amostras de HIPS e HIPS/PAni-B, obtidos por reflectância especular, antes e após 220 min de irradiação.

As reações de fotodegradação do HIPS podem ocorrer tanto na fase PS quanto na PB. Maillot e Gardette¹⁵⁸ estudaram a fotooxidação do poliestireno em comprimentos de onda curtos ($\lambda = 253,7$ nm) e longos ($\lambda \geq 300$ nm). Eles ressaltaram que a fotooxidação do poliestireno é provocada por radiação de comprimentos de onda curtos, que são aquelas absorvidas pelos grupos cromóforos do PS. Entretanto, é aceito que a fotodegradação é iniciada a partir da absorção de luz de λ maior por grupos cromóforos ou por complexos de transferência de carga presentes como impurezas¹⁵⁹. Os mesmos autores propõem um mecanismo geral para a fotooxidação do poliestireno, cuja forma resumida é mostrada na Figura 4.17.

Segundo De Paoli a reatividade do polibutadieno é devida principalmente à sua insaturação, e que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ destes compostos insaturados ocorrem em energia bem abaixo de 300 nm¹⁶⁰. Entretanto, o polibutadieno, como outros polímeros sintéticos, oxida quando exposto à radiação solar ou luz artificial na região de 300 – 400 nm. A natureza dos processos de iniciação da fotodegradação geralmente é atribuída à presença de grupos cromóforos presentes no polímero como impurezas. De Paoli realizou experimentos de fotooxidação com filmes de PB puro e contendo benzofenona. Foi observado que a benzofenona exerce efeito sensibilizador no PB, sendo que o período de indução foi reduzido de 1 h para poucos minutos.

A fotooxidação do polibutadieno, em comprimentos de onda maiores que 300 nm, também foi estudada por Piton e Rivaton¹⁶¹. As reações discutidas por estes autores estão resumidas na Figura 4.18. Estudos envolvendo a degradação fotooxidativa do HIPS e SBS (copolímero estireno-butadieno-estireno) mostraram que a fase polibutadieno é preferencialmente fotooxidada, em relação a fase de poliestireno, e que os produtos foto instáveis da sua oxidação servem como fonte de radicais que poderão iniciar a oxidação do poliestireno pela abstração de um hidrogênio^{162,163}.

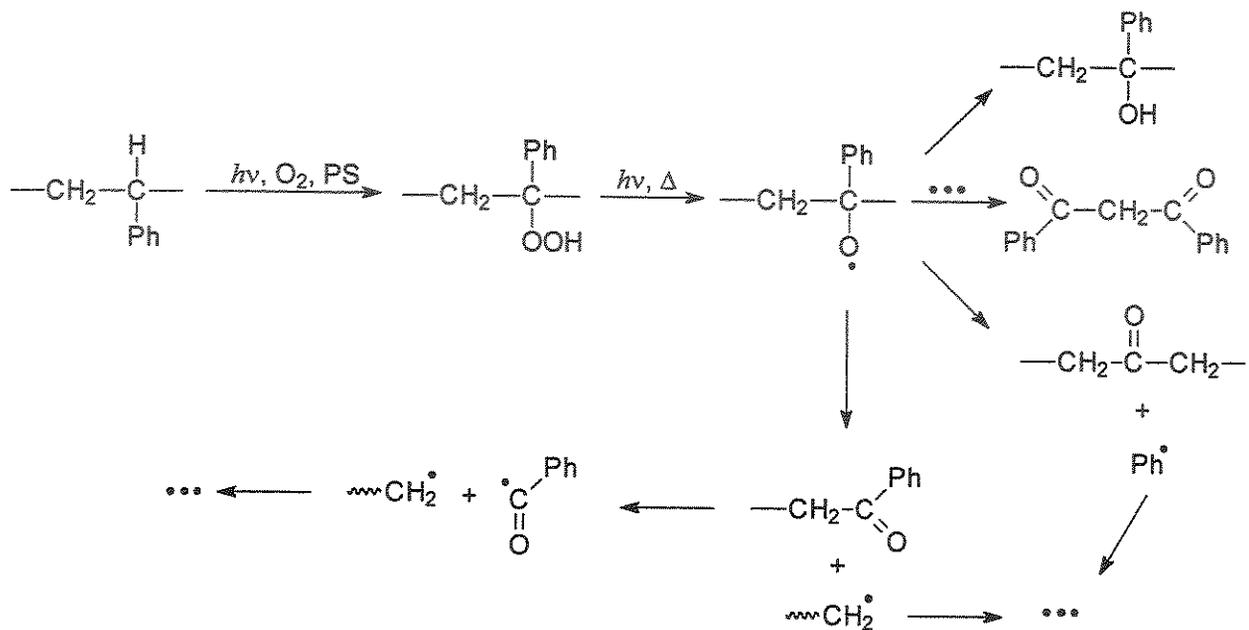


Figura 4.17. Esquema mostrando as reações envolvidas no processo de fotooxidação do poliestireno. Adaptado da referência 158.

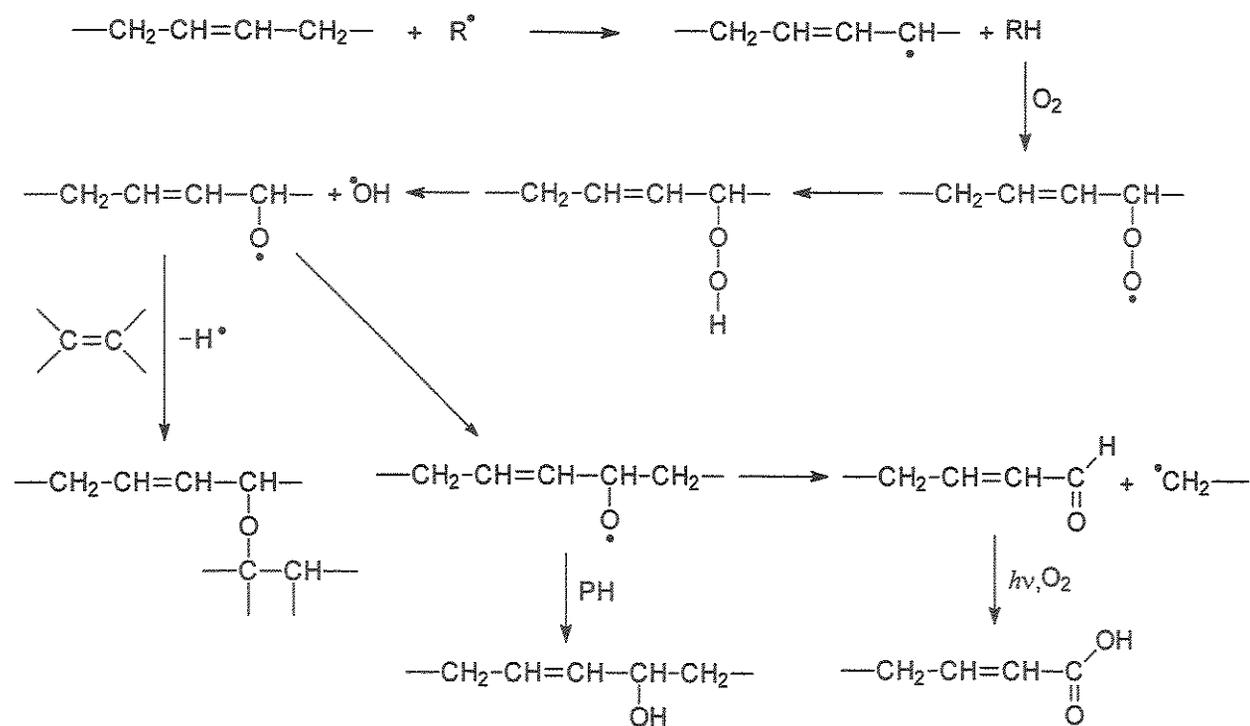


Figura 4.18. Esquema mostrando as possíveis reações de fotooxidação do polibutadieno. Adaptado da referência 161.

A evolução do índice de carbonila em função do tempo de irradiação é mostrada na Figura 4.19. Observou-se que o período de indução ocorreu entre 20 e 40 min de irradiação em ambas as amostras, nas condições do experimento. Entretanto, uma vez atingido o tempo de indução, a taxa de formação de produtos carbonílicos foi maior na blenda HIPS/PAni-B do que no HIPS puro. Duas situações podem contribuir para o aumento na taxa de formação da carbonila na blenda HIPS/PAni-B. A primeira seria a PANi(ADBS) apresentar maior susceptibilidade à fotooxidação do que o HIPS. A segunda seria a PANi(ADBS) atuar como um pró-degradante do HIPS.

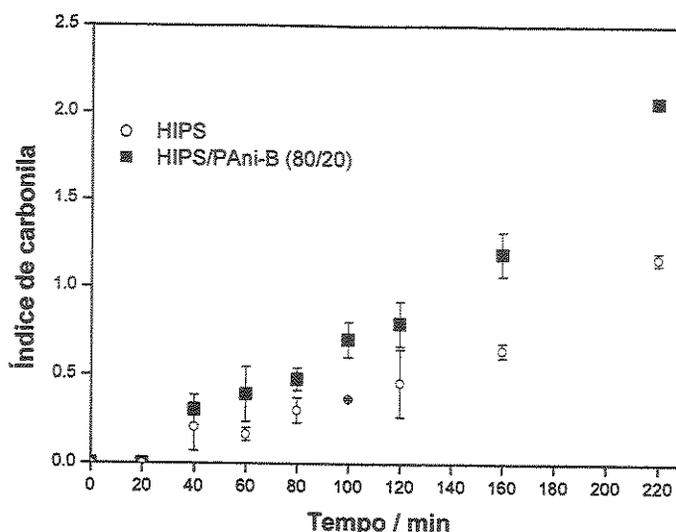


Figura 4.19. Índice de carbonila em função do tempo de irradiação das amostras HIPS/PAni-B.

A polianilina, na forma esmeraldina, é conhecida por sua alta estabilidade ambiental, podendo ser armazenada em laboratório sem apresentar qualquer tipo de mudança química¹⁶⁴. Trchová e cols. estudaram a degradação térmica de filmes de PANi dopada com HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄ aquecidos a 150 °C durante 650 min. Observaram a diminuição na condutividade devido à perda de dopante e mudanças estruturais provocadas pela halogenação dos anéis aromáticos. Entretanto, nenhuma mudança adicional na estrutura da PANi, como a formação de grupos carbonílicos, foi observada¹⁶⁵. Kang e cols. relataram que o espectro óptico da base esmeraldina dissolvida em NPM (N-metil pirrolidona) não apresentou mudanças após vários dias. Entretanto, mudanças nas intensidades e nas posições das bandas foram observadas após a solução ser irradiada durante 1 h com radiação UV-Vis. Análise do sólido obtido da solução irradiada mostraram a formação de espécies contendo oxigênio, como C=O e C—O⁶³.

Não foi encontrado nenhum trabalho que abordasse de forma detalhada o comportamento da PANi(ADBS) quando exposta à radiação UV-Vis. Entretanto, este é um aspecto que merece atenção futura e a possibilidade de fotooxidação da PANi(ADBS) não pode ser descartada. Por outro lado, Heeger relata que polímeros

condutores podem sofrer processos redox localizados, que dão origem a um par elétron-buraco (cátion-ânion), provocado pela foto-absorção, que é chamado de fotodopagem. Além disto, podem ocorrer também processos de transferência de elétrons fotoinduzida, uma vez que os polímeros condutores são doadores de elétrons sob fotoexcitação²⁸. Isto significa que durante o processo de fotoabsorção são gerados estados excitados que podem provocar a transferência de carga ou a volta para o estado fundamental através da liberação de energia na forma de calor ou emissão de luz. No caso do sistema HIPS/PAni-B, esta transferência de energia pode gerar estados excitados no HIPS aumentando a taxa de formação de produtos da fotooxidação. Na Figura 4.20 é mostrado o espectro de absorção UV-Vis da PAni(ADBS) em clorofórmio, onde se observam três picos de absorção: 350 nm que corresponde a transição $\pi-\pi^*$ do anel benzenóide, e dois picos de absorção em 430 e 760 nm, que são atribuídos às bandas de transições polarônicas^{79,80}. As absorções da PAni(ADBS) na região do UV-Vis pode gerar os estados excitados a partir dos quais ocorrerá a transferência de energia para o HIPS.

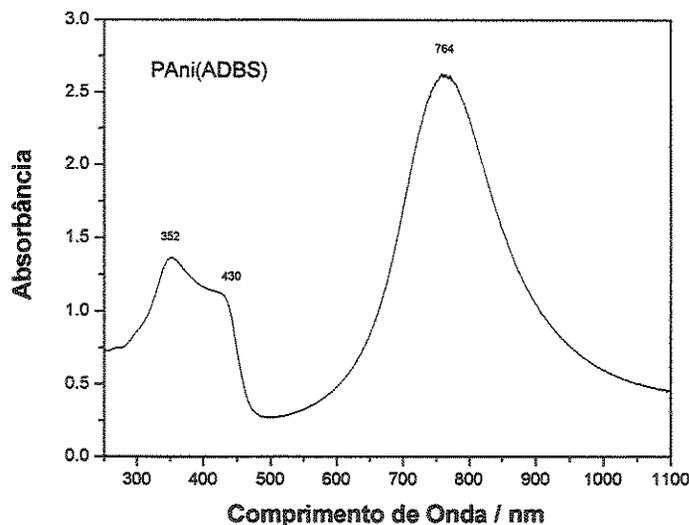


Figura 4.20. Espectro de absorção UV-Vis da PAni(ADBS) em clorofórmio.

4.4. Conclusões parciais

Embora a PANi(ADBS) apresente perda de condutividade elétrica em temperaturas elevadas, foi possível obter blendas de HIPS/PANi(ADBS) em grande escala por processo contínuo, usando uma extrusora dupla-rosca. Além disto, foi possível obter corpos de prova por injeção, indicando que as blendas HIPS/PANi(ADBS) podem ser utilizadas na fabricação de artefatos por este método de moldagem. Os resultados mostraram que o tipo de PANi utilizado deve conter um teor intermediário de ADBS, neste caso a PANi-B, de forma a evitar a exsudação de ADBS-PANi.

As blendas de HIPS/PANi(ADBS) apresentaram resultados promissores, tanto em relação à resistividade elétrica, na faixa dos dissipadores de carga estática, quanto em relação às propriedades mecânicas, cuja diminuição não compromete sua utilização.

A taxa de fotooxidação da blenda HIPS/PANi(ADBS) foi maior do que no HIPS puro. Isto significa que a presença da PANi(ADBS) acelerou este processo. Estudos mais detalhados devem ser realizados no sentido de esclarecer como a PANi atua no processo de fotooxidação da blenda e como este processo afeta a resistividade elétrica superficial da mesma.

CAPÍTULO 5

Capítulo 5

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENIDAS DE NORYL/PANI(ADBS)

5.1. Introdução

Em 1956 A. S. Hay, pesquisador do General Electric Research Laboratory em Schenectady, New York, descobriu que o 2,6-dimetilfenol poderia ser oxidativamente polimerizado pelo oxigênio, a temperatura ambiente, na presença de um complexo de cobre com amina funcionando como catalisador, originando um polímero linear de alta massa molar^{166,167}. A formação do poli(2,6-dimetil 1,4-óxido de fenileno), ou simplesmente poli(*p*-óxido de fenileno) (denominado resina PPO[®] pela General Electric (GE)), representou um novo método de obtenção de polímeros que foi chamado de polimerização por acoplamento oxidativo¹⁶⁶. A Figura 5.1 esquematiza a formação do poli(*p*-óxido de fenileno).

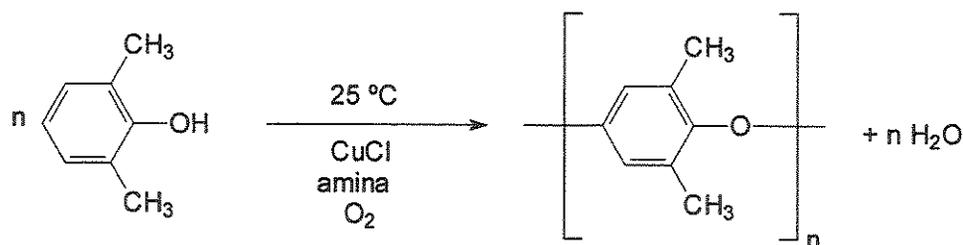


Figura 5.1. Acoplamento oxidativo do 2,6-dimetilfenol, originando o poli(*p*-óxido de fenileno).

Em 1964 o PPO foi introduzido comercialmente no mercado. Entretanto, a sua elevada temperatura de processamento, ($T_g \sim 210$ °C), pode provocar reações de degradação oxidativa. O problema foi solucionado, em 1966, com a preparação de blendas de PPO com poliestireno, chamadas pela GE de resinas NORYL^{®167}. O PPO e o PS são miscíveis em todas as proporções e alterando as quantidades de PPO e PS, um grande número de materiais com diferentes propriedades puderam ser produzidos.

Entretanto, como o PS é um material muito quebradiço, a resistência ao impacto das blendas Noryl diminuía com o aumento na quantidade de poliestireno¹⁶⁶. A solução foi utilizar o HIPS que contém uma fase imiscível de borracha, o que aumenta a resistência ao impacto^{136,166}. Quase todo o PPO produzido é utilizado na fabricação de blendas com outros polímeros.

Embora o Noryl apresente uma alta temperatura de processamento, quando comparada com a estabilidade térmica da PAni, Mitzakoff e De Paoli obtiveram blendas de PET/PAni-TSA (ácido tolueno sulfônico), a 270 °C, e de Noryl/PAni-TSA, a 260 °C, em misturador interno, com condutividade da ordem de 10^{-5} e 10^{-7} Scm^{-1} , respectivamente⁴¹. Estes resultados encorajam a obtenção de blendas de plásticos de engenharia, como o Noryl, com PAni(ADBS) pois, segundo estudos realizados por Neoh e cols., a PAni-TSA inicia sua decomposição a temperaturas inferiores àquelas da PAni(ADBS)⁷⁷. Por outro lado, a estrutura química do PPO é semelhante àquela da polianilina, apresentando um heteroátomo como centro doador de elétrons. Kalkar e cols. exploraram a possibilidade de se produzir PPO condutor, na região de semicondução, através de interações de transferência de carga usando diferentes dopantes orgânicos em solução. Os dopantes usados foram espécies aceitadoras de elétrons como o 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano (TCNQ), tetracianoetileno (TCNE), 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF) e iodo (I_2), Figura 5.2. Concluíram que o PPO forma um complexo condutor, apresentando duas regiões de condução distintas, ôhmica e não-ôhmica, em regiões de baixo e alto potencial, respectivamente. Os autores sugerem que, quando espécies com forte afinidade eletrônica são usadas, o aumento na condutividade do PPO pode ser atribuído à formação de ânions através da transferência de elétrons do PPO para a espécie aceitadora^{168,169}.

A possibilidade de se aumentar a condutividade elétrica do PPO através da dopagem com espécies aceitadoras de elétrons é outra característica que estimulou a obtenção de blendas de Noryl com PAni(ADBS). As resinas Noryl constituem uma grande família de produtos com uma larga faixa de propriedades, que podem ser processadas por várias técnicas e tem sido utilizadas em muitas aplicações industriais. São usadas na fabricação de gabinetes de computadores e televisores, em teclados e na indústria automobilística. São aplicações que requerem alto módulo e alta

resistência ao impacto¹⁷⁰. Como a polianilina tende a prejudicar as propriedades mecânicas de suas blendas com termoplásticos, é desejável que a matriz termoplástica tenha propriedades mecânicas altas o suficiente para que a adição de PAni não prejudique a performance mecânica do produto final. Neste aspecto, as características mecânicas do Noryl o tornam adequado para a obtenção de blendas com polianilina, mas sua temperatura de processamento está acima da temperatura de início de degradação da PAni(ADBS). Neste capítulo são descritas as estratégias utilizadas na obtenção de blendas de Noryl e seus constituintes (PPO e HIPS) com PAni(ADBS) em temperaturas acima de 200 °C.

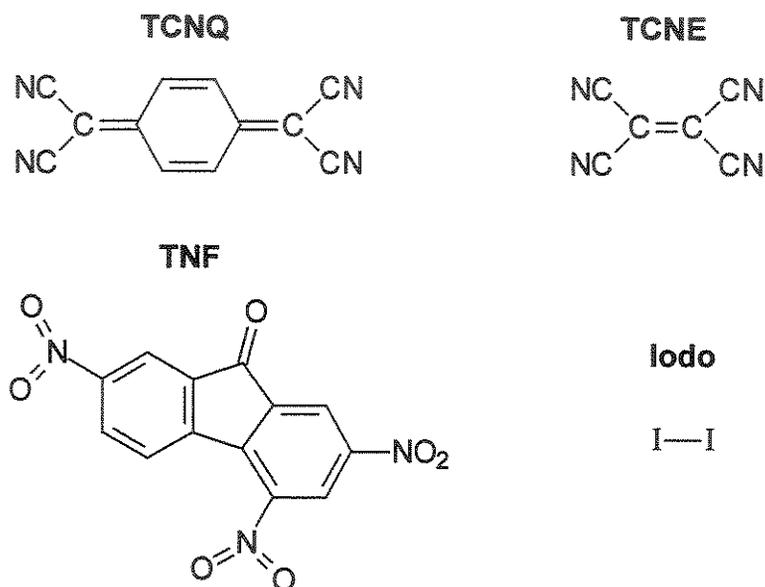


Figura 5.2. Representação das estruturas aceitadoras de elétrons usadas por Kalkar e cols. na dopagem do PPO¹⁶⁹.

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Preparação de blendas de Noryl/PAni(ADBS) em misturador interno

Blendas de Noryl/PAni(ADBS) foram preparadas em um misturador interno de 2 rotores contra-rotatórios acoplado ao reômetro de torque Haake 600, utilizando amostras de PAni com três teores de ADBS, denominadas de PAni-A, PAni-B e PAni-C. O teor de ADBS aumenta na seguinte ordem: PAni-A < PAni-B < PAni-C. Foi utilizado o Noryl® SE1-873 cuja composição é de 40% em massa de HIPS, doado pela GE Plastics South America (Campinas-SP). Foram obtidas blendas com 10, 20, 30, 40 e 50 % (v/v) de PAni-A, 10, 20, 30, 40 % de PAni-B e PAni-C. Os parâmetros de processamento foram: $T_P = 260 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_R = 60 \text{ rpm}$ e $t = 3 \text{ min}$. A principal resposta avaliada foi a condutividade elétrica.

5.2.2. Influência da temperatura de processamento

A influência da temperatura de processamento sobre a resistividade elétrica foi avaliada obtendo-se blendas de Noryl com PAni-B e PAni-C, 90/10 e 80/20, nas temperaturas de 230, 240, 250 e 260 $^\circ\text{C}$, $V_R = 60 \text{ rpm}$, $t = 3 \text{ min}$.

5.2.3. Influência da adição da PAni após fusão do Noryl

A influência da adição da PAni após fusão da matriz termoplástica sobre a resistividade elétrica foi avaliada através da obtenção de blendas de Noryl com 10, 20 e 30 % de PAni-B. Os parâmetros de processamento foram: $T_P = 260 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_R = 60 \text{ rpm}$ e $t = 5 \text{ min}$. Neste caso, adicionou-se a PAni-B 2 min após a adição do Noryl ao misturador interno.

5.2.4. Preparação de blendas de PPO/PAni(ADBS), PPO/HIPS e misturas de PPO/ADBS em misturador interno

Embora o PPO seja um material de difícil processamento, foram obtidas blendas de PPO/PAni-C, PPO/HIPS e misturas de PPO/ADBS em misturador interno

com a finalidade de verificar as propriedades de mistura do PPO com estes componentes.

As blendas de PPO/PAni-C foram obtidas nas composições 90/10, 80/20 e 70/30, de acordo com os seguintes procedimentos:

- 1) $T_P = 260\text{ °C}$, $V_R = 60\text{ rpm}$ e $t = 3\text{ min}$. Adição simultânea dos componentes. Nestas foram feitas medidas de R_v e R_s , sendo os corpos de prova obtidos como descrito no item 4.2.4., na temperatura de 260 °C .
- 2) $T_P = 260\text{ °C}$, $V_R = 60\text{ rpm}$ e $t = 5\text{ min}$. A PAni-C foi adicionada 2 min após a adição do PPO;

As blendas de PPO/HIPS foram obtidas nas composições 50/50 e 40/60, com $T_P = 260\text{ °C}$, $V_R = 60\text{ rpm}$ e $t = 6\text{ min}$.

Foram preparadas misturas de PPO/ADBS contendo 10 e 20 phr de ADBS, com $T_P = 260\text{ °C}$, $V_R = 60\text{ rpm}$ e $t = 6\text{ min}$.

5.2.5. Preparação de blendas de PPO/HIPS/PAni(ADBS) em misturador interno

Com a finalidade de verificar se a relação PPO/HIPS influencia a resistividade elétrica, obteve-se blendas de PPO/HIPS/PAni-B. Utilizou-se relações PPO/HIPS de 50/50, 40/60 e 30/70. Para cada uma destas relações foram obtidas blendas com 10, 20 e 30% (v/v) de PAni-B. Os parâmetros de processamento foram; $T_P = 260\text{ °C}$, $V_R = 60\text{ rpm}$, $t = 3\text{ min}$. Os corpos de prova para medida de R_v e R_s foram obtidos como descrito no item 4.2.4., na temperatura de 260 °C .

5.2.6. Preparação de misturas Noryl/ADBS em misturador interno

Preparou-se misturas de Noryl/ADBS contendo 5, 10 e 20 phr de ADBS, com a finalidade de verificar a influência deste na T_g do Noryl. As condições de processamento foram $T_P = 260\text{ °C}$, $V_R = 60\text{ rpm}$ e $t = 6\text{ min}$.

5.2.7. Blendas de Noryl/PAni(ADBS) em extrusora dupla-rosca

Foi avaliada a possibilidade de obtenção de blendas de Noryl/PAni-C em extrusora dupla-rosca, uma vez que as condições de processamento do Noryl são muito agressivas para a PAni(ADBS). Foi utilizada a extrusora dupla-rosca APV-MPC/V30 com a configuração de rosca e sistema de degasagem mostrados no capítulo 4. O perfil de temperatura do barril foi 240, 250, 260, 260 °C, velocidade de rotação das roscas de 120 rpm, e alimentação simultânea dos componentes no início do barril.

5.2.8. Caracterização

As blendas Noryl/PAni(ADBS) foram caracterizadas pelas seguintes técnicas, sendo que algumas já foram descritas no capítulo anterior, seção 4.2.5, e não serão repetidas aqui:

- **Medidas de resistência volumétrica (R_v) e superficial (R_s):** os corpos de prova foram obtidos por termoformagem como descrito na seção 4.2.4. A temperatura de termoformagem foi igual à temperatura de processamento no misturador interno, variando de 230 a 260 °C. O resfriamento foi conduzido até a temperatura atingir valor inferior à T_g do Noryl, entre 120 e 130 °C.
- **Microscopia eletrônica de varredura**
- **Microscopia óptica:** foram realizadas microscopias das superfícies de filmes das amostras Noryl/PAni(ADBS), obtidos por termoformagem a 260 °C, usando um microscópio óptico Nikon Eclipse E800.
- **Termogravimetria**
- **Calorimetria exploratória diferencial:** as transições físicas foram monitoradas na faixa de temperatura de -100 a 250 °C, 10 °C min⁻¹ em atmosfera de argônio.
- **Ensaio mecânico**
- **Monitoramento da fotodegradação:** a fotodegradação de amostras de Noryl e Noryl/PAni-C foi realizada conforme descrito na seção 4.2.5. Como amostras foram utilizados pedaços dos corpos de prova usados na medida de resistência elétrica. Os ensaios foram feitos em replicatas. O índice de carbonila foi

calculado dividindo-se o máximo de absorvância da banda de carbonila na região de 1900-1620 cm^{-1} pela absorvância da banda de referência em 755 cm^{-1} , relativa ao PS.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Reometria de torque e resistividade elétrica

5.3.1.1. Blendas de Noryl/PAni(ADBS)

As curvas de variação de torque e de temperatura da mistura em função do tempo de processamento das blendas de Noryl/PAni-A e Noryl/PAni-C, ambas a 260 °C, são mostradas na Figura 5.3. Durante o processamento das blendas foi observada a evolução de grande quantidade de voláteis na forma de fumaça.

Nas blendas com PAni-A, o aumento inicial do torque foi acompanhado da diminuição na temperatura. Entretanto, o mínimo de temperatura foi atingido antes de se atingir o valor máximo de torque. Isto sugere que o aumento inicial do torque foi provocado tanto pelo carregamento da câmara de mistura quanto pelo processo de plastificação do Noryl. Com o aumento na quantidade de PAni-A ocorreu o alargamento do pico de torque, indicando que sua taxa de diminuição foi reduzida. Além disso, os valores do toque final, após 3 min, aumentaram de 9,8 (90/10) para 13,2 Nm (50/50). Estas variações no torque mostram que a viscosidade da mistura aumenta com o teor de PAni-A. Por outro lado, os valores do torque inicial diminuíram com o teor de PAni-A, variando de 66 (90/10) para 50 Nm (50/50). Esta variação pode ser explicada pelo fato de a quantidade de termoplástico está diminuindo e, portanto, oferecendo menos resistência inicial. Observou-se aumento na temperatura final de 8, 15, 16, 16 e 17 °C para as composições 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50, respectivamente. Esta variação na temperatura, que indicou um processo exotérmico, sugere que durante a mistura está ocorrendo interações química entre a PAni e os componentes do Noryl. Como não foi observado aumento na temperatura da mistura durante a preparação das blendas de HIPS/PAni(ADBS) (Figura 4.5), é possível que as interações ocorram entre o PPO e a PAni(ADBS).

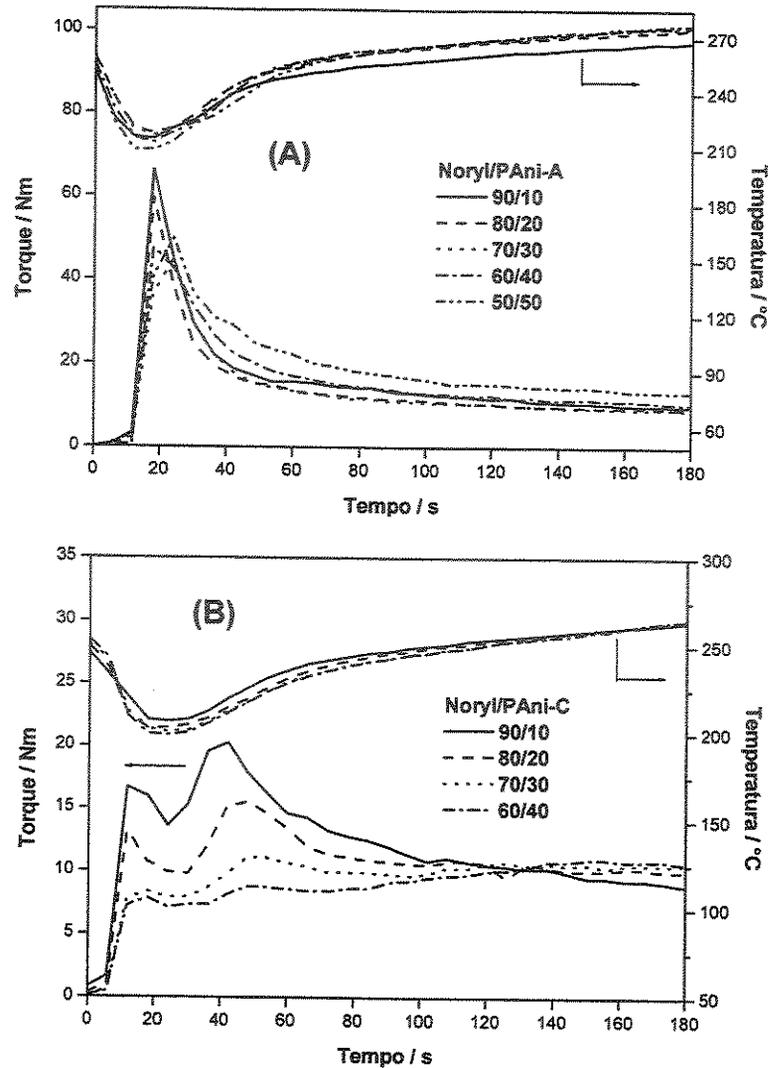


Figura 5.3. Gráficos do torque e temperatura em função do tempo de processamento. (A) blendas de Noryl com PAni-A; (B) Blendas de Noryl/PAni-C

Nas blendas contendo PAni-C, observou-se dois picos nas curvas de torque. O primeiro, acompanhado de diminuição na temperatura, está associado ao carregamento da câmara de mistura e compactação da amostra. Este pico é seguido de um vale, que representa o torque necessário para comprimir e misturar o material, e ocorre na mesma região em que a temperatura atinge seu menor valor e se mantém em um patamar por alguns segundos. Este vale está associado ao início do processo de

plastificação do Noryl. O segundo pico representa o torque necessário para plastificar a matriz termoplástica⁹. A partir deste ponto o torque diminuiu devido à diminuição na viscosidade do sistema. Observou-se que os valores iniciais de torque (primeiro pico) cujos máximos variaram de 16,7 (90/10) para 7,8 Nm (60/40), foram bem menores do que os valores observados nas blendas com PAni-A. Isto indicou que o ADBS, presente em maior quantidade, atua como uma espécie de lubrificante externo, diminuindo o atrito entre os rotores e os pellets do termoplástico. Esta ação lubrificante também facilitou a remoção do material plastificado dos rotores. O torque final, após 3 min, também aumentou com o teor de PAni-C, variando de 8,8 (90/10) para 10,6 Nm (60/40), indicando aumento na viscosidade da mistura com o teor de PAni-C. Ao contrário do observado nas blendas com PAni-A, houve aumento de 5 °C na temperatura final da mistura, em todas as composições. A diferença entre a PAni-A e a PAni-C, é que esta tem maior concentração de ADBS. Então, o ADBS deve ser o diferencial entre os dois tipos de blendas, e deve atuar no sentido de diminuir as interações diretas entre o PPO e a PAni, talvez se concentrando nas interfaces entre os dois componentes.

Os valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial são mostrados na Figura 5.4. O valor de ρ_v obtido para o Noryl puro foi de $3,6 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$. Os resultados mostraram que ρ_v diminuiu com a quantidade de PAni. Entretanto, a diminuição foi mais acentuada nas blendas contendo PAni-B e PAni-C, ou seja, as amostras de PAni com maior teor de ADBS. Considerando as blendas com 40% de PAni, houve diminuição em ρ_v de 2, 6 e 8 ordens de grandeza nas amostras contendo PAni-A, PAni-B e PAni-C, respectivamente. A diferença entre as três amostras é que a concentração de ADBS aumenta na seguinte ordem: PAni-A < PAni-B < PAni-C. Isto significa que em massas iguais das três amostras, a quantidade de macromoléculas de Polianilina será: PAni-A > PAni-B > PAni-C. Ou seja, a concentração de macromoléculas condutoras, é maior na espécie que tiver menor teor de ADBS. Portanto, para uma mesma composição, a resistividade elétrica deveria ser menor na blenda que contém a amostra de PAni com maior quantidade de macromoléculas condutoras, a PAni-A. Entretanto, observou-se o oposto. Isto sugere que o ADBS em excesso, ou seja, o ADBS não ligado à cadeia da PAni, atua como um tipo de

“estabilizante térmico”, sendo preferencialmente degradado em relação ao ADBS ligado, reduzindo a degradação térmica das cadeias da PAni durante o processamento a temperaturas tão altas como 260 °C. Como na PAni-A a concentração de ADBS livre é baixa, ocorrerá a degradação do ADBS dopante, responsável pelo aumento na condutividade elétrica na PAni. Assim, praticamente não se observou variação na resistividade elétrica das blendas com PAni-A, pois a estrutura condutora foi destruída durante o processamento. A resistividade elétrica superficial também diminuiu com o aumento do teor de PAni e de ADBS, mas ao contrário do que foi observado nas amostras de HIPS/PAni-C, não foi observado nenhum processo de exsudação com o aumento do teor de ADBS na PAni. Isto indica que as interações intermoleculares entre o complexo PAni-ADBS e o Noryl são maiores do que no sistema PAni-ADBS/HIPS. Como o diferencial entre o Noryl e o HIPS é o PPO, este deve interagir fortemente com a PAni(ADBS).

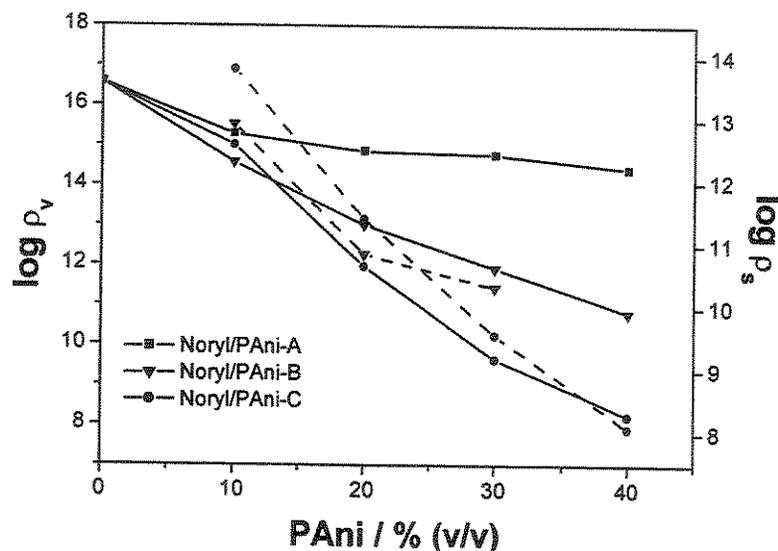


Figura 5.4. Logaritmo da resistividade elétrica volumétrica (linha cheia) e superficial (linha pontilhada) versus conteúdo de PAni (A, B e C) nas blendas de Noryl/PAni.

5.3.1.2. Influência da temperatura de processamento

Na Tabela 5.1 são mostrados os valores de resistividade elétrica volumétrica das blendas de Noryl/PAni-B e Noryl/PAni-C obtidas nas temperaturas de processamento de 230, 240, 250 e 260 °C. Os valores de resistividade elétrica

superficial são mostrados na Tabela 5.2. Tanto para a resistividade elétrica volumétrica quanto para a resistividade superficial, as variações foram pequenas e ocorreram de forma aleatória com o aumento na temperatura de processamento. Este comportamento está de acordo com a estabilidade térmica da PAni-C observada nas isotermas da Figura 3.14, para pequenos tempos de aquecimento. Assim, as variações nas resistividades não puderam ser diretamente atribuídas ao aumento na temperatura de processamento das blendas.

Tabela 5.1. Resistividade elétrica volumétrica (Ωcm) das blendas de Noryl/PAni em diferentes temperaturas de processamento. Exemplo: 10B significa blenda com 10% de PAni-B.

Amostra	230 °C	240 °C	250 °C	260 °C
10B	$6,2 \times 10^{13}$	$2,4 \times 10^{13}$	$1,1 \times 10^{15}$	$3,7 \times 10^{14}$
20B	$2,2 \times 10^{13}$	$1,4 \times 10^{13}$	$4,0 \times 10^{12}$	$1,0 \times 10^{13}$
10C	$1,0 \times 10^{13}$	$2,9 \times 10^{13}$	$1, \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{15}$
20C	$3,1 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{12}$	$2,7 \times 10^{12}$	$9,1 \times 10^{11}$

Tabela 5.2. Resistividade superficial (Ω) das blendas de Noryl/PAni em diferentes temperaturas de processamento.

Amostra	230 °C	240 °C	250 °C	260 °C
10B	$3,1 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{14}$	$8,3 \times 10^{12}$
20B	$2,1 \times 10^{12}$	$2,0 \times 10^{13}$	$2,9 \times 10^{11}$	$7,0 \times 10^{10}$
10C	$2,0 \times 10^{12}$	$9,6 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^{13}$	$6,3 \times 10^{13}$
20C	$2,0 \times 10^{10}$	$9,5 \times 10^{12}$	$6,4 \times 10^{11}$	$2,6 \times 10^{11}$

5.3.1.3. Efeito da adição da PAni(ADBS) após fusão do Noryl

Os resultados de resistividade elétrica volumétrica e superficial das blendas de Noryl/PAni-B, obtidas pela adição da PAni após 2 min de processamento do Noryl são mostrados na Tabela 5.3. Com exceção do valor de ρ_v da amostra 70/30, que aumentou 1 ordem de grandeza, os valores estão dentro da mesma faixa obtida nas amostras anteriores (Figura 5.4) para os mesmos valores de composição. Isto indica que para blendas obtidas em misturador interno, a forma de adição da PAni não altera os valores de resistividade elétrica das blendas, desde que o tempo de processamento seja curto.

Tabela 5.3. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das blendas de Noryl/PAni-B obtidas pela adição da PAni após fusão do Noryl.

Noryl/PAni-B	$\rho_v / \Omega \text{cm}$	ρ_s / Ω
90/10	$5,8 \times 10^{14}$	$2,8 \times 10^{12}$
80/20	$8,2 \times 10^{13}$	$7,7 \times 10^{11}$
70/30	$2,9 \times 10^{12}$	$2,4 \times 10^{10}$

5.3.1.4. Blendas de PPO/PAni(ADBS), PPO/HIPS e misturas de PPO/ADBS

A Figura 5.5 mostra a variação das curvas de torque e temperatura da mistura em função do tempo de processamento para as blendas PPO/PAni-C preparadas em misturador interno, a 260 °C, através da adição simultânea dos componentes, nas composições 90/10, 80/20 e 70/30. Observou-se que o torque não estabilizou dentro do intervalo de processamento de 3 min, indicando que a plastificação do PPO foi dificultada pela presença da PAni(ADBS). Entretanto, observou-se um aumento considerável na temperatura final: 45, 19 e 15 °C para as composições 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente. Este aumento na temperatura indicou a ocorrência de interações químicas entre o PPO e a PAni(ADBS). Esta

variação na temperatura diminuiu com a diminuição do teor de PPO. É também possível que a degradação mecânica do PPO se dê por reações exotérmicas. Os valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial são mostrados na Tabela 5.4. A resistividade elétrica diminuiu proporcionalmente com o aumento do teor de PAni-C, indicando que, provavelmente, as características elétricas desta foi preservada durante o processamento.

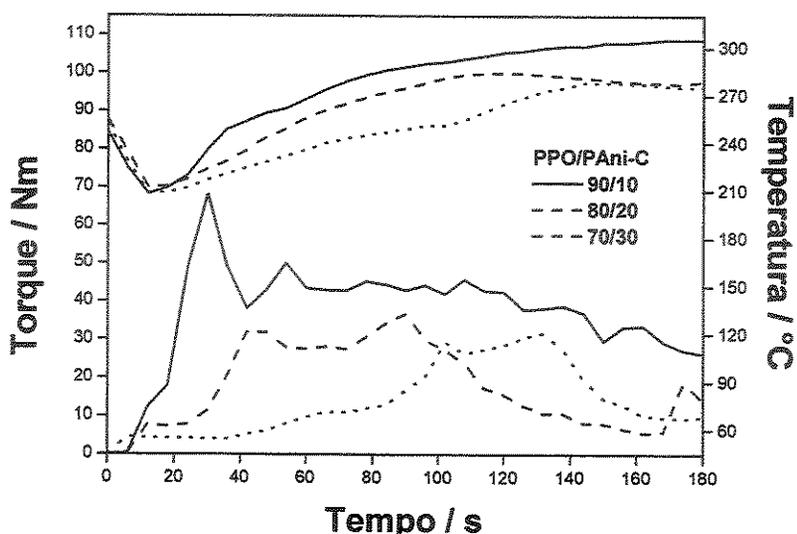


Figura 5.5. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas PPO/PAni-C.

Tabela 5.4. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das amostras de PPO/PAni-C preparadas pela adição simultânea dos componentes.

PPO/PAni-C	$\rho_v / \Omega \text{ cm}$	ρ_s / Ω
100/0	$2,5 \times 10^{16}$	$2,0 \times 10^{16}$
90/10	$9,9 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^{11}$
80/20	$1,5 \times 10^{11}$	$2,4 \times 10^{10}$
70/30	$1,5 \times 10^9$	$1,2 \times 10^8$

As curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas de PPO/PAni-C obtidas em misturador interno, nas composições 90/10,

80/20 e 70/30, a 260 °C são mostradas na Figura 5.6. Neste caso, a PAni(ADBS) foi adicionada 2 min após a adição do PPO. Observou-se nas curvas de torque que o processo de plastificação do PPO já havia iniciado aos 2 min de processamento, quando a PAni(ADBS) foi adicionada. Neste ponto, o aumento na temperatura foi de 22, 19 e 11 °C, indicando que o processo de plastificação do PPO ocorreu com liberação de calor devido ao surgimento de novas interações intermoleculares entre as suas cadeias. Com a adição da PAni-C ocorreu uma diminuição brusca do torque, devido à abertura da câmara de mistura e pela ação lubrificante do ADBS. O aumento gradativo do torque indica o início do processo de mistura entre o PPO plastificado e a PAni(ADBS), que foi acompanhado de aumento na temperatura, confirmando o surgimento de interações intermoleculares entre o PPO e a PAni(ADBS). Após 5 min de processamento, a variação na temperatura foi de 42, 26 e 11 °C, para as composições 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente. Os valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial para estas blendas são mostrados na Tabela 5.5. A resistividade elétrica também diminuiu com o aumento do teor de PAni-C, indicando que a forma de adição da PAni(ADBS) não altera esta grandeza.

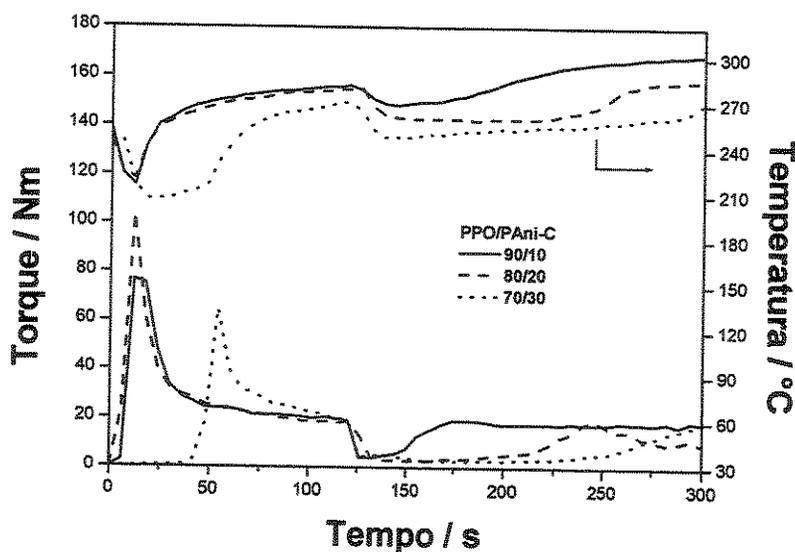


Figura 5.6. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas PPO/PAni-C. A PAni-C foi adicionada 2 min após a adição do PPO.

Tabela 5.5. Valores de resistividade elétrica volumétrica e superficial das amostras de PPO/PAni-C. A PAni-C foi adicionada 2 min após da adição do PPO.

PPO/PAni-C	$\rho_v / \Omega \text{ cm}$	ρ_s / Ω
100/0	$2,5 \times 10^{16}$	$2,0 \times 10^{16}$
90/10	$9,1 \times 10^{13}$	$4,2 \times 10^{11}$
80/20	$3,8 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^{10}$
70/30	$4,6 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$

As curvas de variação de torque e temperatura em função do tempo de processamento das misturas de PPO/ADBS, são mostradas na Figura 5.7 e para as blendas PPO/HIPS na Figura 5.8, ambas a 260 °C. Observou-se que tanto os valores iniciais do torque, quanto os finais diminuíram com a adição do ADBS, sugerindo que este atuou como lubrificante interno e/ou plastificante do PPO. Entretanto, o aumento na temperatura foi menos acentuado do que nos casos anteriores: 15, 10 e 7 °C, nas amostras contendo 0, 10 e 20 phr de ADBS. Este comportamento descarta a possibilidade do aumento de temperatura durante o processamento das blendas PPO/PAni(ADBS) ser devido às interações entre o PPO e o ADBS, e também mostra que o processo de plastificação do PPO puro é exotérmico. Nas blendas PPO/HIPS observou-se o aumento inicial do torque devido ao carregamento e compactação da amostra. Os pequenos vales correspondem ao torque onde se dá o início do processo de plastificação e mistura. Neste caso, o aumento na temperatura foi de 6 e 3 °C para as composições 50/50 e 40/60, respectivamente. Isto indica que as interações intermoleculares surgidas da mistura entre o PPO e o HIPS ocorreram com pouca liberação de calor.

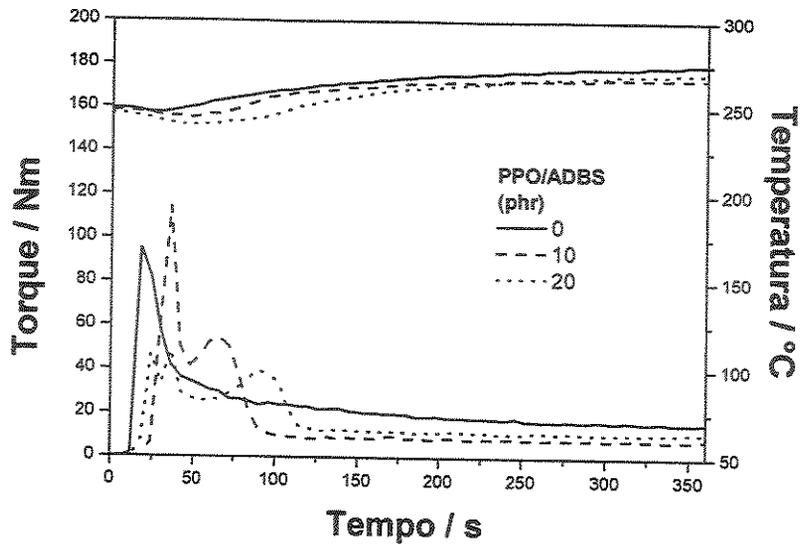


Figura 5.7. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das misturas PPO/ADBS.

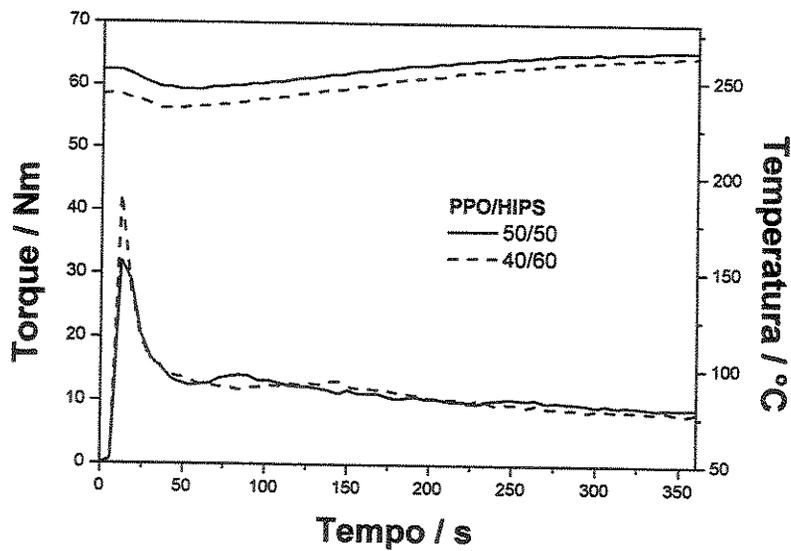


Figura 5.8. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas PPO/HIPS.

5.3.1.5. Blendas de PPO/HIPS/PAni(ADBS)

A Figura 5.9 mostra as curvas de variação de torque e de temperatura da mistura em função do tempo de processamento das blendas de PPO/HIPS preparadas em misturador interno, a 260 °C, nas composições 50/50, 40/60, 30/70 e 20/80, contendo 30 % de PAni-B. Observou-se um pico inicial devido ao carregamento da câmara de mistura e à compactação da amostra. Este pico atingiu o seu máximo pouco antes da temperatura atingir o valor mínimo, e é seguido de um vale que indica o início do processo de plastificação. O segundo pico representa o torque necessário para plastificar a mistura. Tanto o torque de início de plastificação quanto o de término, aumentaram com o teor de PPO. Este segundo aumento no torque indica uma mudança no comportamento reológico do sistema devido às mudanças que ocorrem em nível molecular provocadas pelo processo de plastificação e mistura do PPO/HIPS/PAni-C, onde novas forças intermoleculares surgem devido às interações entre as moléculas de PPO-PPO e PPO-PAni. O surgimento destas interações é evidenciado pela variação da temperatura, durante o processo de fusão, 13, 11, 9 e 0 °C para as composições 50/50, 40/60, 30/70 e 20/80, respectivamente. Não houve estabilização do torque no tempo de processamento, 3 min. Entretanto, o torque final foi menor para a blenda 50/50, aquela com menor teor de HIPS, quando o esperado é que aumentasse. A diminuição contínua no torque geralmente é associada com processos de degradação⁹. Entretanto, se ocorresse algum processo de degradação, seria devido à presença de PAni(ADBS), e a diminuição no torque deveria ser acentuada e contínua em todas as amostras. Mas com 3 min de processamento observou-se que a taxa de diminuição do torque decresce na ordem 50/50, 40/60 e 30/70 enquanto a curva da amostra 20/80 é ascendente. Ou seja, o declínio é mais acentuado nas amostras que apresentam maior aumento na temperatura da mistura. Portanto, a diminuição no torque pode ser um efeito da temperatura e não de processos de degradação.

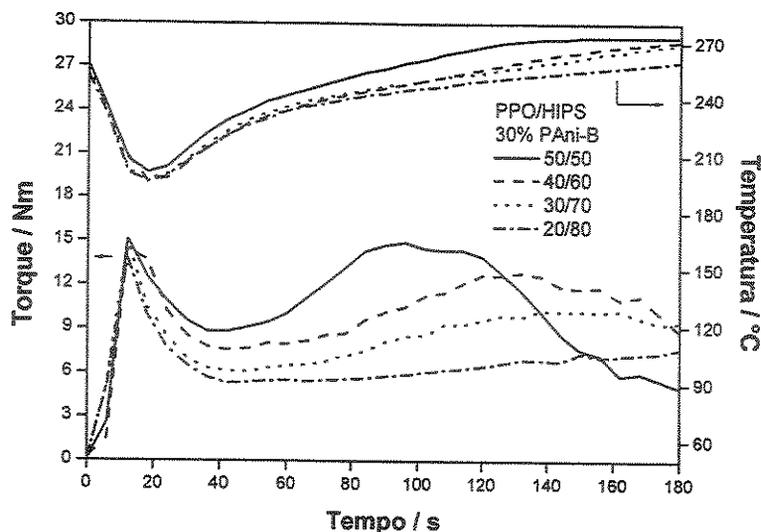


Figura 5.9. Curvas de variação do torque e temperatura em função do tempo de processamento das blendas HIPS/PPO/PAni-B.

A liberação de calor observada nos sistemas onde havia PPO e PAni(ADBS) é um forte indício de que está ocorrendo interações químicas entre estas duas espécies. A liberação de calor também foi observada quando foram misturadas, no estado sólido, em um aglutinador. O fato da liberação de calor diminuir com a diminuição da quantidade de PPO, no caso das blendas PPO/PAni(ADBS), sugere que a miscibilidade entre estas espécies seja parcial e se restrinja às frações de menor massa molar, uma vez que ambos possuem estruturas rígidas o que dificulta a mobilidade dos segmentos moleculares em cadeias de alta massa molar, devido ao aumento na energia de interação criada em macromoléculas maiores¹⁵⁰. As interações entre o PPO e a PAni(ADBS) devem ser objeto de maiores investigações futuras, mas uma das possíveis causas da ocorrência deste processo exotérmico seria a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos éteres do PPO e amina/imina da PAni.

Os valores de ρ_v e ρ_s das blendas PPO/HIPS/PAni-B são mostrados na Tabela 5.6. Considerando amostras com o mesmo teor de PAni-B, observa-se variações de 1 ordem de grandeza entre algumas amostras, sem nenhuma relação com a proporção PPO/HIPS. Portanto, a composição da matriz termoplástica PPO/HIPS, considerando a faixa estudada, não afeta a condutividade elétrica das blendas com

PAni-B obtidas em misturador interno, mas influencia o comportamento reológico como observado na Figura 5.9.

Tabela 5.6. Valores de ρ_v e ρ_s das blendas de PPO/HIPS/PAni-B.

PPO/HIPS	PAni-B	(% v/v)	$\rho_v / \Omega \text{ cm}$	ρ_s / Ω
50/50	10		$1,6 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{12}$
50/50	20		$2,8 \times 10^{13}$	$1,2 \times 10^{11}$
50/50	30		$5,3 \times 10^9$	$1,5 \times 10^9$
40/60	10		$1,1 \times 10^{13}$	$2,4 \times 10^{11}$
40/60	20		$3,3 \times 10^{14}$	$9,0 \times 10^{10}$
40/60	30		$3,1 \times 10^{10}$	$5,4 \times 10^9$
30/70	10		$3,4 \times 10^{14}$	$7,7 \times 10^{11}$
30/70	20		$2,4 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{10}$
30/70	30		$6,9 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{10}$

5.3.2. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas das blendas de Noryl/PAni(ADBS), dos componentes puros e a curva calculada para a composição 1:1 são mostradas na Figura 5.10. Com base nas curvas da derivada primeira dos termogramas, observou-se que a principal etapa de degradação térmica do Noryl ocorreu no intervalo de 350 - 550 °C. As duas principais etapas de perda de massa da PAni(ADBS) ocorreram em 180 - 380 °C, atribuída à liberação ou degradação do ADBS livre, e em 380 - 510 °C atribuída à degradação do ADBS ligado à cadeia da PAni⁸⁶. As blendas apresentaram comportamento térmico intermediário em relação ao Noryl e à PAni(ADBS). À medida que a quantidade de PAni(ADBS) aumentou, a temperatura de início de degradação se deslocou para valores menores. A curva calculada, que corresponde à composição 50/50, praticamente coincidiu com a curva da blenda 60/40. Este deslocamento pode ser atribuído a dois fatores. Primeiro, a PAni(ADBS) é parcialmente miscível com o PPO. O aumento relativamente baixo na temperatura da mistura do sistema Noryl/PAni(ADBS) (Figura 5.3) quando comparado com o sistema PPO/PAni(ADBS)

(Figura 5.6), sugere que a miscibilidade entre PAni(ADBS) e PPO deve diminuir no Noryl uma vez que o PPO faz parte do sistema binário e completamente miscível PPO/PS. Segundo, parte do ADBS presente na PAni se degrada durante o processamento. Assim, a presença de uma pequena fração miscível e a perda de massa durante a preparação da blenda, desloca a curva experimental da curva calculada. Portanto, os resultados indicaram que a maior parte dos constituintes Noryl e PAni(ADBS) apresentam processos de degradação térmica independentes, e que as interações químicas devem ocorrer em pequena escala.

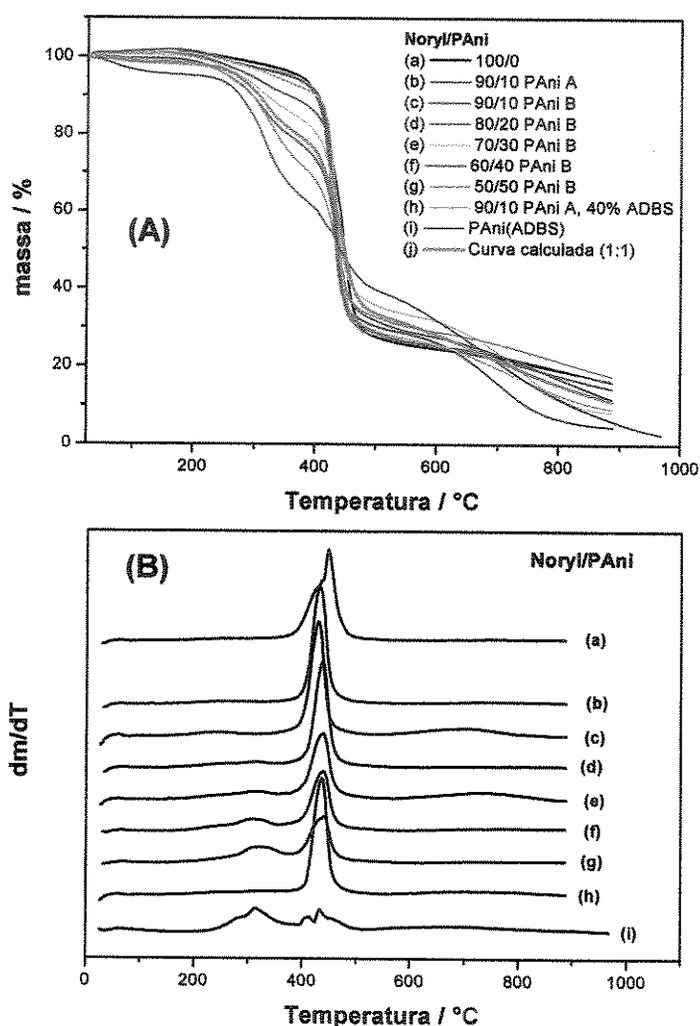


Figura 5.10. (A) Curvas termogravimétricas das blendas de Noryl/PAni e (B) respectivas derivadas dm/dT . As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.

5.3.3. Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de calorimetria exploratória diferencial do Noryl puro e das misturas contendo 5, 10 e 20 phr de ADBS são mostradas na Figura 5.11. Houve diminuição na temperatura de transição vítrea de 11, 18 e 22 °C com a adição de 5, 10 e 20 phr de ADBS. Este comportamento indicou que o ADBS exerce ação plastificante sobre o Noryl.

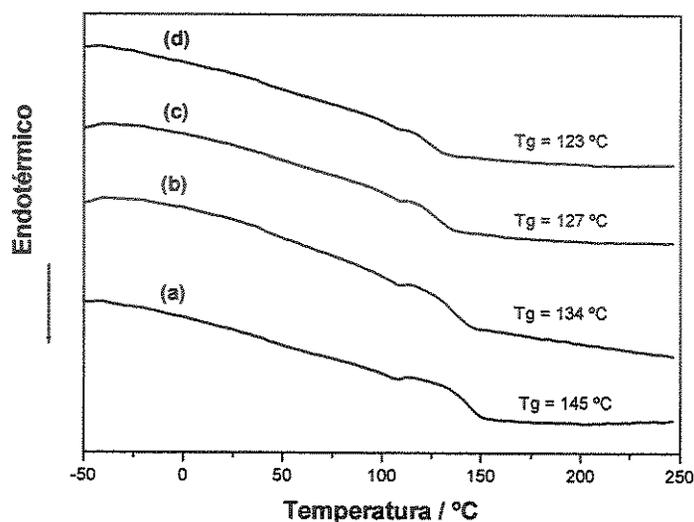


Figura 5.11. Curvas de calorimetria diferencial exploratória das misturas Noryl/ADBS, contendo (a) 0, (b) 5, (c) 10 e (d) 20 phr de ADBS. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.

A Figura 5.12 mostra as curvas de calorimetria exploratória diferencial do Noryl puro, das blendas de Noryl/PAni(ADBS), e das blendas contendo 10% de PAni-A mais 40 e 80 % de ADBS em relação à massa de PAni-A. A amostra de Noryl apresentou temperatura de transição vítrea, T_g , em 139 °C. As variações da T_g para as blendas contendo 10 % de PAni(ADBS) não são significativas do ponto de vista experimental. Nas amostras contendo 20, 30, 40 e 50 % de PAni-B ocorreu aumentos de 6, 7, 8 e 11 °C, respectivamente. Como já comentado anteriormente, não deve ser esperado transição vítrea para a fase PAni(ADBS) neste intervalo de temperatura. Portanto, às variações na T_g devem ser atribuídas à fase termoplástica. Esta pequena

variação para valores maiores, indica que as fases Noryl/PAni(ADBS) são parcialmente miscíveis, embora em pequena extensão. Assim, o efeito plastificante do ADBS foi superado pelo efeito enrijecedor da polianilina, pois a presença dos anéis aromáticos e de grupamentos aminas polares tendem a restringir o movimento dos segmentos de cadeia¹⁵³. Estes resultados são concordantes com os de reometria de torque (liberação de calor) e termogravimetria (deslocamento da curva calculada).

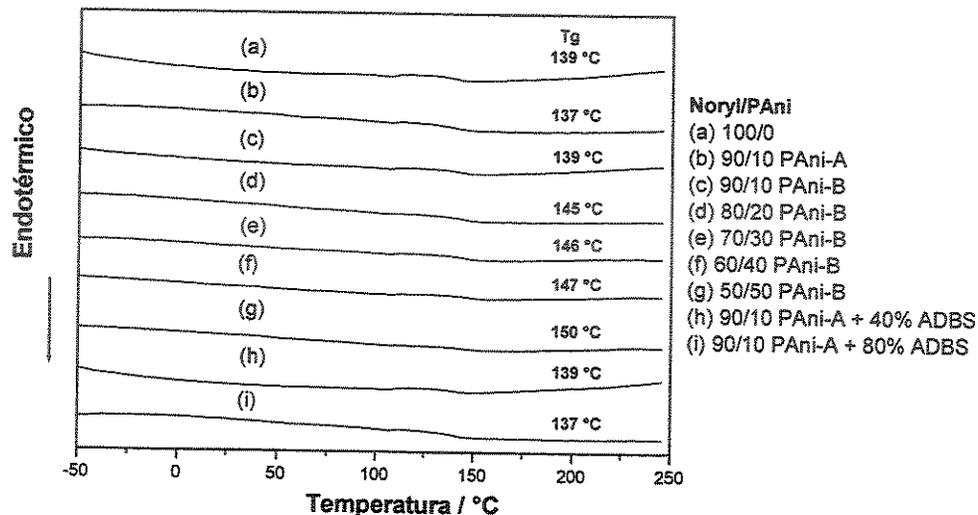


Figura 5.12. Curvas de DSC das blendas de Noryl/PAni em diferentes composições. As curvas foram deslocadas na vertical para melhor visualização.

5.3.4. Microscopias

Na Figura 5.13 são mostradas as microscopias ópticas da superfície de filmes obtidos por termoformagem, das blendas de Noryl/PAni-A, contendo 10 % de PAni-A, mais 40 e 80 % de ADBS, em relação à massa de PAni-A. Observou-se uma dispersão não uniforme da PAni(ADBS) na matriz termoplástica, ocorrendo agregados de vários tamanhos. Entretanto, o tamanho dos aglomerados diminuiu com o aumento no teor de ADBS, indicando que este melhora a dispersão da fase PAni na matriz Noryl. Esta melhor dispersão é acompanhada da diminuição na resistividade elétrica volumétrica em 1 ordem de grandeza, indicando maior interconexão entre os canais condutores formados pela PAni(ADBS). Embora seja possível visualizar a presença de aglomerados de PAni(ADBS) dispersos no Noryl, indicando que na escala observada as

fases são imiscíveis, não é possível dizer o mesmo sobre a miscibilidade das fases em dimensões menores. Por isso, também foram obtidas microscopias eletrônicas de varredura.

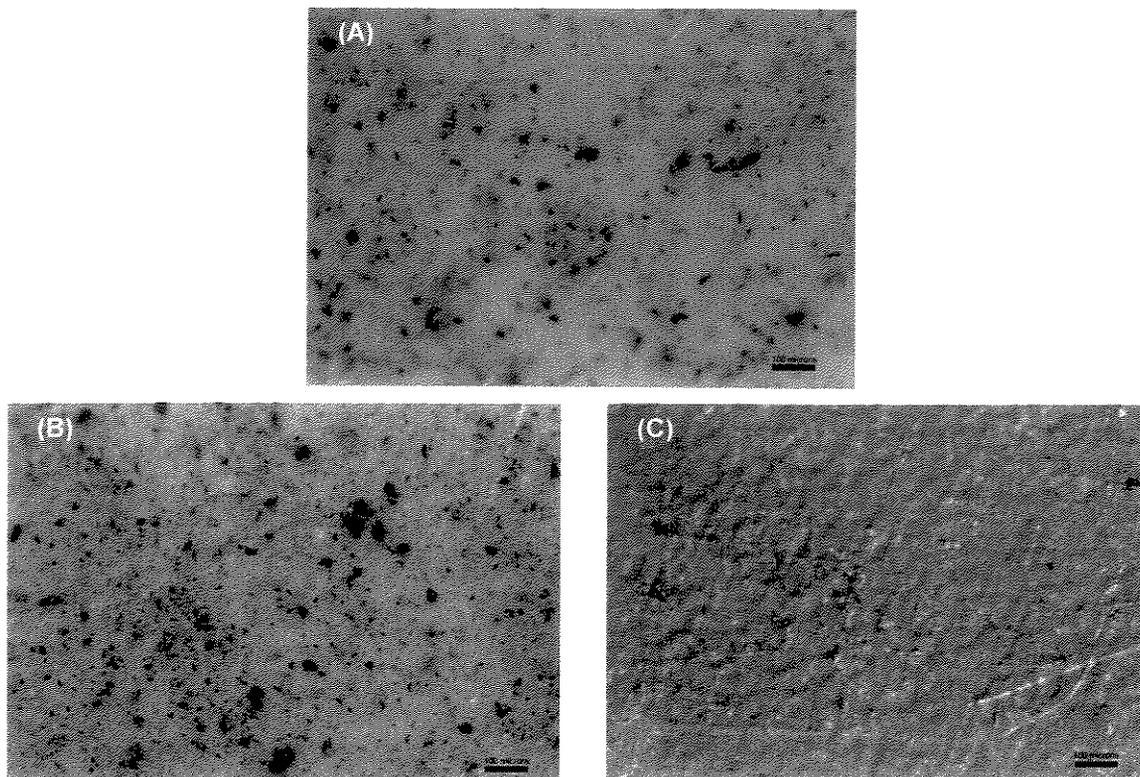


Figura 5.13. Microscopias ópticas das blendas de Noryl com (A) 10 % de PANi-A, (B) 10 % PANi-A + 40 % ADBS e (C) 10 % PANi-A + 80 % ADBS (as barras das escalas corresponde a 100 µm).

Na Figura 5.14 são mostradas as micrografias das superfícies das criofraturas dos corpos de prova das blendas Noryl/PAni(ADBS), obtidos por termoformagem. Na maioria das micrografias eletrônicas não foi possível distinguir claramente as fases PANi(ADBS) e Noryl. Portanto, são apresentadas aquelas em que a distinção entre as fases ficou mais evidente. Nas micrografias (A) e (B) são mostradas as superfícies das criofraturas do Noryl e do Noryl/PAni-B (70/30), respectivamente, correspondendo a um aumento de 2.000x na micrografia original. Nesta escala, observou-se a presença de rugosidades na superfície do Noryl, enquanto que na superfície da blenda Noryl/PAni-B

é mostrada uma região onde houve a formação de poros, ou cavidades, de vários tamanhos, provavelmente originados da formação de material volátil durante o processo de termoformagem. Tanto na superfície, quanto nas paredes das cavidades existem agregados de partículas de PAni embebidos na matriz termoplástica, indicando melhor adesão do que no caso HIPS/PAni(ADBS) (Figura 4.9). As superfícies das fraturas das blendas Noryl/PAni-B (70/30) e Noryl/PAni-A (90/10) + 40 % de ADBS (em relação à massa de PAni-A), são mostradas nas micrografias (C) e (D), respectivamente, correspondendo a um aumento de 10.000x nas micrografias originais. Nesta escala, micrografia (C), é mais facilmente observado que as partículas de PAni(ADBS) estão aderidas ao Noryl, pois a interface de separação partícula-matriz não é tão nítida. A única exceção, em que os aglomerados de partículas de PAni(ADBS) são distinguíveis da matriz termoplástica, é mostrada na micrografia (D).

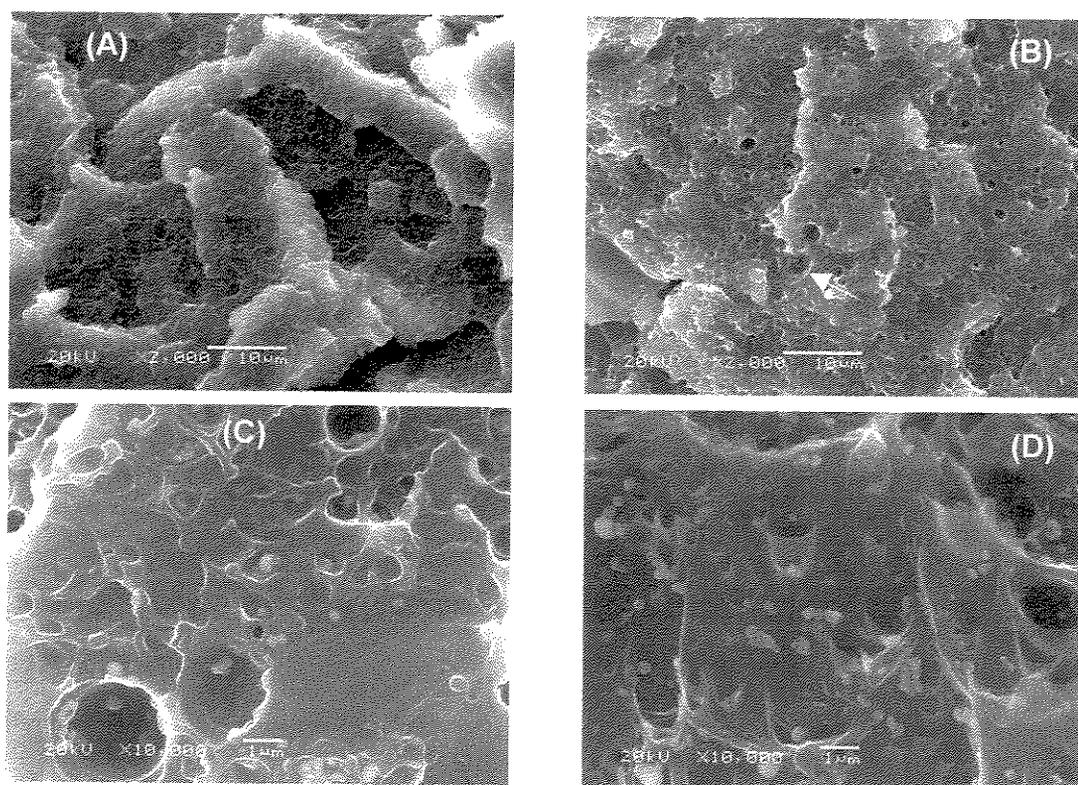


Figura 5.14. Micrografias eletrônicas das superfícies das fraturas das blendas de Noryl/PAni: (A) Noryl, (B) 30 % de PAni-B (aumento de 2.000x na micrografia original); (C) 30 % de PAni-B, (D) 10 % de PAni-A + 40 % ADBS. (Aumento de 10.000x nas micrografias originais).

Os resultados das micrografias mostraram que o ADBS melhorou a dispersão da PANi no Noryl, atuando como surfactante, e que as partículas menores de PANi(ADBS) interagem melhor com a matriz Noryl, dando suporte às observações anteriores de que, embora baixa, existe uma certa miscibilidade entre PANi(ADBS) e Noryl.

5.3.6. Monitoramento da fotodegradação

Os espectros de infravermelho da superfície das amostras de Noryl e Noryl/PAni-C (80/20), sem correção da linha de base, são mostrados na Figura 5.15. A evolução da banda de carbonila foi observada na região de $1900-1620\text{ cm}^{-1}$, bem como o alargamento dos picos na região de $1300 - 1200\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C—O).

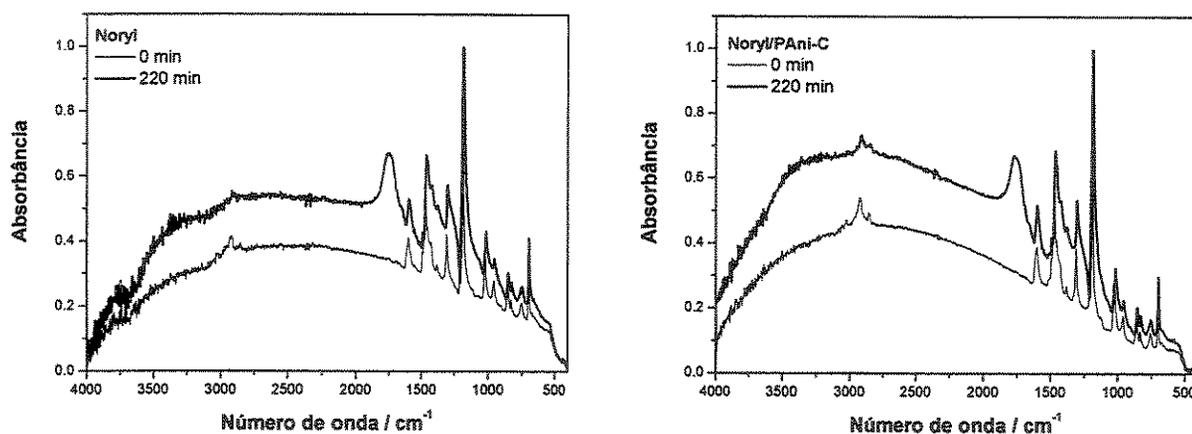


Figura 5.15. Espectros de infravermelho da superfície das amostras de Noryl e Noryl/PAni-C, obtidos por reflectância especular, antes e após 220 min de irradiação.

Como já comentando, o Noryl é uma blenda de PPO/HIPS, sendo que a amostra utilizada contém 40 % em massa de HIPS. Portanto, existem três espécies passíveis de fotooxidação: o polibutadieno, o poliestireno e o poli(*p*-óxido de fenileno).

Os aspectos da fodegradação do PB e do PS já foram discutidos na seção 4.3.3, e agora será feito uma breve abordagem sobre a fotooxidação do PPO.

Segundo Rivaton os mecanismos de fotooxidação do PPO ainda não foram definitivamente estabelecidos¹⁷¹. Diferentes etapas de iniciação já foram propostas e as reações envolvidas na fotooxidação parecem controversas. Alguns acham que a fotooxidação está limitada à parte alifática do PPO, sendo propostas três etapas de iniciação: a fotooxidação iniciada por espécies provenientes da homólise de impurezas quinóides ou hidroperóxidos, ou a partir da cisão direta da ligação éter do polímero. Estas espécies abstraem um hidrogênio do grupo metila, que na presença de oxigênio, forma hidroperóxidos instáveis. Para outros, a fotooxidação não está limitada à parte alifática, mas envolve a oxidação dos anéis aromáticos. Foi proposto um mecanismo que envolveria a fotosensibilização auto-induzida originando uma reação de transferência de elétrons. Neste caso, o estado excitado da macromolécula de PPO pode sofrer uma transferência de elétrons fotoinduzida com outra unidade aromática formando um par cátion-radical/ânion-radical. O ânion-radical poderia rapidamente transferir um elétron para uma molécula de oxigênio, formando o ânion-radical superóxido, O_2^- . Neste caso, o superóxido e o cátion-radical podem formar produtos de oxidação primários, instáveis, que poderão formar outros produtos de oxidação, dando origem a espécies carbonílicas estáveis^{171,172}.

Scoptoni e cols. sugerem uma reavaliação do mecanismo de degradação oxidativa do PPO¹⁷². Combinando dados de infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica e voltametria cíclica, eles estudaram os processos fotooxidativos irradiando o PPO, em condições aceleradas, em comprimentos de onda curtos ($\lambda > 300$ nm) e longos ($\lambda > 400$ nm). O esquema mostrando os possíveis mecanismos de fotooxidação proposto por estes autores é mostrado na Figura 5.16. Também estão presentes processos de transferência de elétrons fotoinduzidos, e a existência de grupos quinóides que podem exercer ação fotocatalítica na geração do ânion superóxido e do radical poli(dimetilfenoxi) sob irradiação em comprimentos de onda longos ($\lambda > 400$ nm).

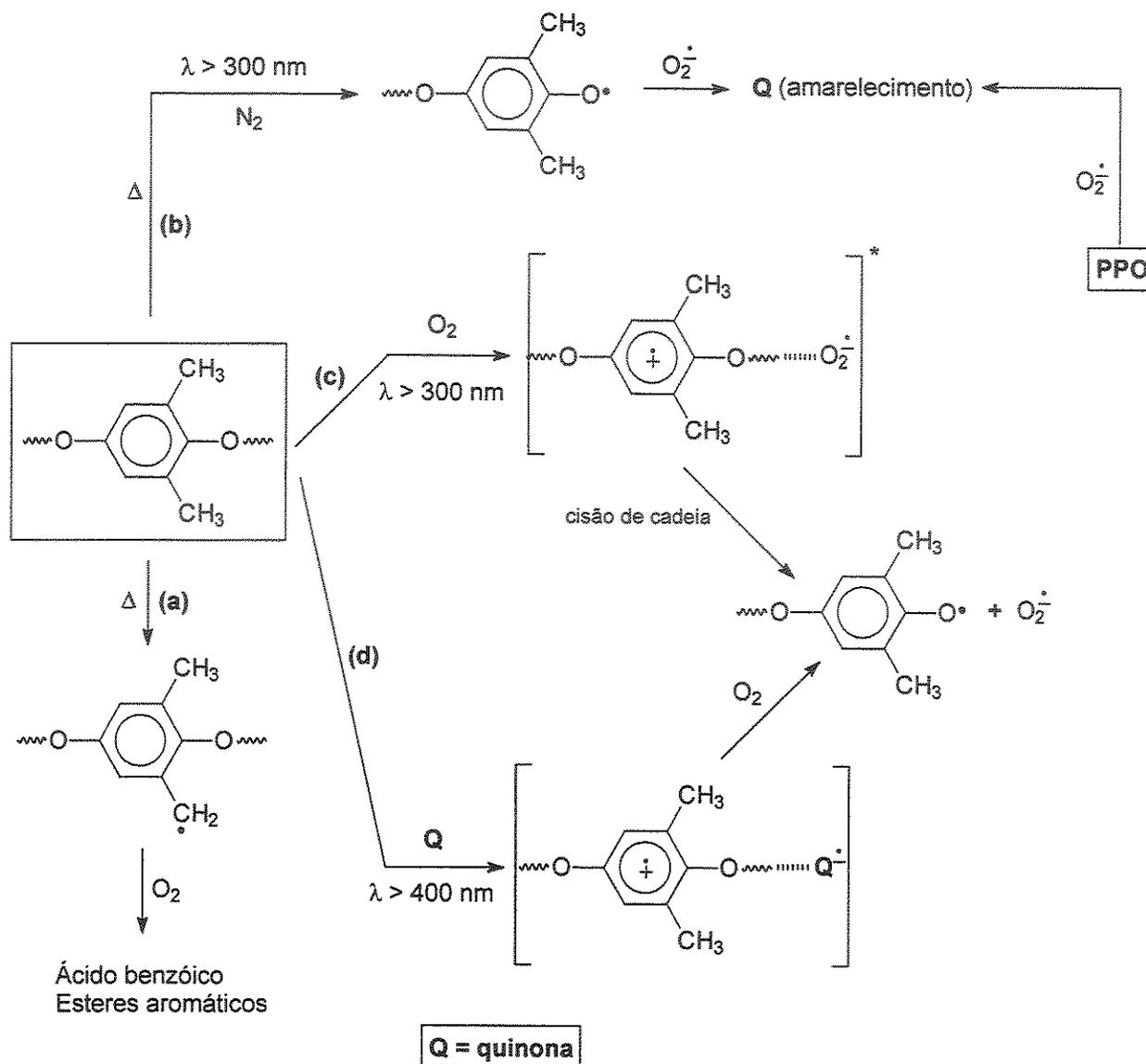


Figura 5.16. Esquema mostrando os possíveis mecanismos envolvidos no processo de fotooxidação do PPO. Adaptado da referência 172.

A evolução do índice de carbonila em função do tempo de irradiação para a blenda Noryl/PAni-C é mostrada na Figura 5.17. Observou-se que o período de indução ocorreu entre 0 e 20 min de irradiação em ambas as amostras, nas condições do experimento. Entretanto, dentro do desvio, não é observado nenhuma diferença na taxa de formação de produtos carbonílicos entre o Noryl puro e a blenda Noryl/PAni-C.

Portanto, ao contrário do que foi observado para o HIPS, a PAni(ADBS) não exerceu nenhuma influência no processo de fotooxidação do Noryl. Como o diferencial entre o Noryl e o HIPS é o PPO, o processo de fotooxidação deve ser iniciado a partir das moléculas deste último. Como já discutido anteriormente, a estrutura do PPO é semelhante à estrutura da PAni, onde anéis aromáticos estão ligados por heteroátomos. Portanto, os processos de absorção de energia eletromagnética, gerando estados excitados, devem ser semelhantes, mas ocorrendo em regiões diferentes do espectro eletromagnético na região do visível. Ou seja, a cor amarelada do PPO indica que ele absorve radiação de maior energia (violeta), do que a PAni que possui cor verde e absorve radiação menos energética (vermelho). Neste aspecto, se ambos atuarem como fotosensibilizador, a quantidade de energia absorvida pelo PPO num processo de transferência de carga ou de outra forma de energia, será maior do que aquela absorvida pela PAni. Assim, a presença desta não influencia o processo de fotooxidação do Noryl.

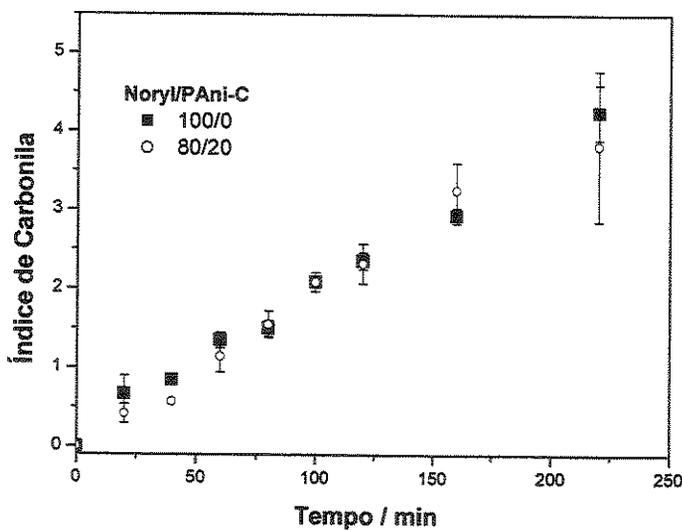


Figura 5.17. Índice de carbonila em função do tempo de irradiação das amostras Noryl/PAni-C.

5.3.7. Preparação de blendas Noryl/PAni(ADBS) em extrusora dupla-rosca.

A viabilidade comercial de blendas poliméricas requer o uso de máquinas de processamento contínuo, como extrusoras. Um dos objetivos deste trabalho foi verificar a estabilidade térmica da PAni(ADBS) nas condições de processamento do Noryl em equipamentos de grande porte. As blendas de Noryl/PAni-C foram preparadas na extrusora dupla-rosca APV-MPC/V3, com a configuração de rosca e sistema de degasagem apresentados no capítulo 4 e as seguintes condições: perfil de temperatura do barril 240, 250, 260, 260 °C; velocidade de rotação das roscas de 120 rpm e alimentação simultânea dos componentes no início do barril. A seguir são descritas as principais observações:

- Tempo de residência alto (4 a 6 min), imposto pela limitação de configuração da rosca e pela velocidade de rotação;
- O alto tempo de residência associado com a alta temperatura fez com que a PAni(ADBS) fosse degradada, gerando uma quantidade de voláteis que não pôde ser completamente extraída pelo sistema de degasagem;
- A grande quantidade de voláteis é consequência da degradação do ADBS presente em maior quantidade na PAni-C. Como resultado, o material extrudado em matriz de espagete saiu com muitas bolhas.
- Apesar da porosidade do material foi possível obter blendas de Noryl/PAni-C 90/10 e 80/20. A preparação de blendas com quantidade maior de PAni-C foi inviabilizada, pois quanto maior a quantidade de PAni(ADBS) maior a quantidade de voláteis gerados;
- A presença de voláteis é indesejável porque: *i)* o material não é esteticamente apresentável, pois fica inchado e cheio de poros; *ii)* durante o resfriamento na banheira os espaguetes absorvem grande quantidade de água, pois são

- porosos; *iii*) os produtos voláteis ao serem dissolvidos na água geram espécies ácidas que podem desgastar os equipamentos de processamento. O que requer grande tempo de secagem dos pellets antes da moldagem por injeção;
- Embora as condições de processamento fossem muito agressivas para a PAni(ADBS), foi possível obter corpos de prova para ensaios de tração e flexão através de moldagem por injeção, com perfil de temperatura de 255, 260, 270, 280 e 290 °C.

As curvas de tensão x deformação, sob tração, e as variações no módulo e nas tensões no escoamento e na ruptura, em função do teor de PAni-C, são mostradas na Figura 5.18. Observou-se que o alongamento na ruptura diminuiu com o teor de PAni-C. Com 10 % de PAni-C a blenda ainda apresentava comportamento dúctil, mas tornou-se frágil com 20 %. As variações no módulo e na tensão foram mais pronunciados nas blendas 80/20. As curvas de tensão x deformação, e as variações no módulo e na tensão máxima, sob flexão, são mostrados na Figura 5.19. Houve variações pequenas no módulo e na tensão, mas o material passou de dúctil para frágil com 20 % de PAni-C. Esta mudança no comportamento mecânico das blendas Noryl/PAni-C, de dúctil para frágil, sugere que ocorreram processos de degradação da matriz termoplástica, provavelmente provocados pelas espécies voláteis geradas, durante as etapas de processamento.

A perda das propriedades mecânicas das blendas contendo 20 % de PAni-C e a alta resistividade elétrica superficial observada, $10^{14} \Omega$, mostraram que as blendas Noryl/PAni-C obtidas nas condições de processamento descritas anteriormente não apresentaram características propícias à aplicação como material dissipador de carga estática.

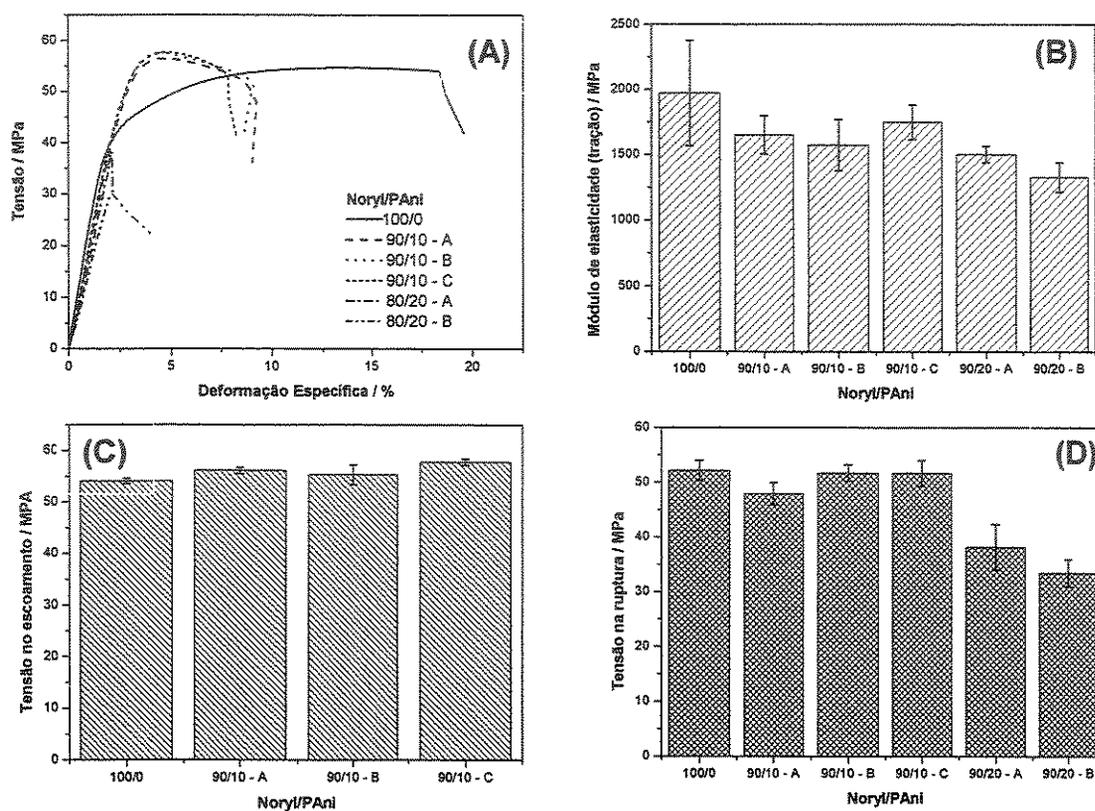


Figura 5.18. (A) Gráficos das curvas de tensão x deformação sob tração, variações no (B) módulo de elasticidade, (C) tensão no escoamento e (D) tensão na ruptura, em função do teor de PAni-C para as blendas Noryl/PAni-C.

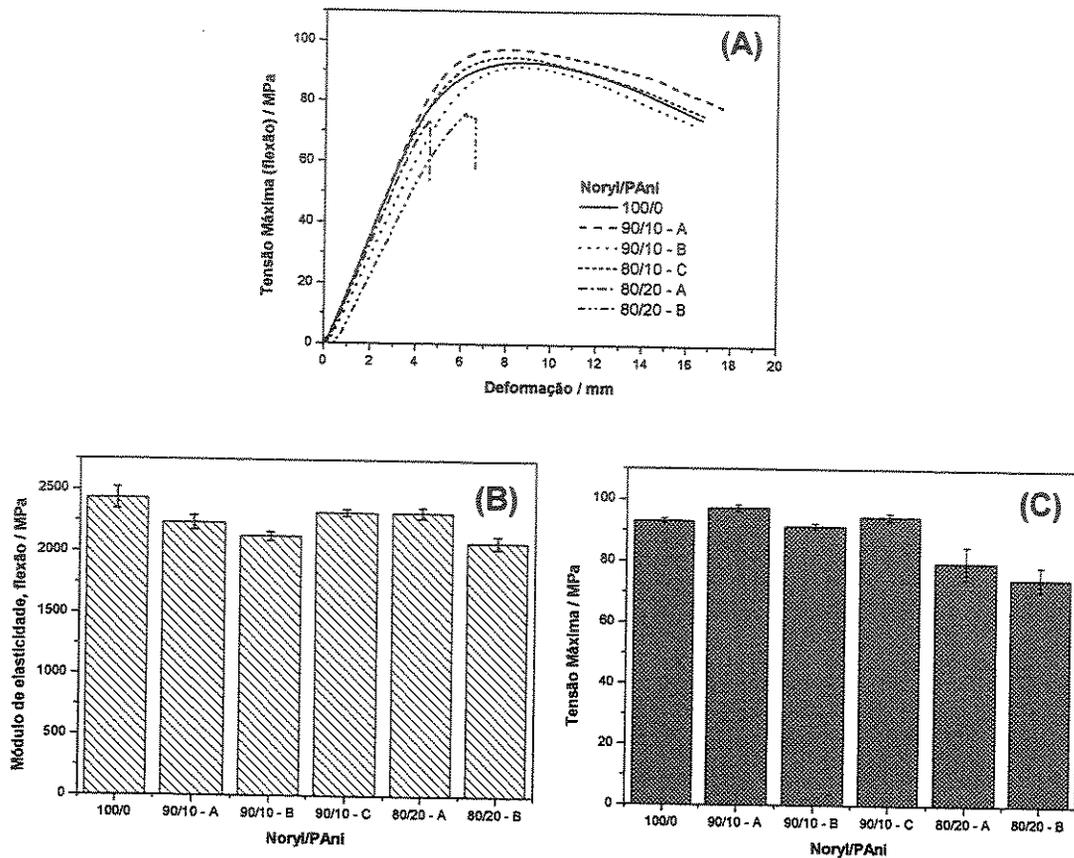


Figura 5.19. (A) Curvas de tensão x deformação sob flexão, (B) módulo de elasticidade e (C) tensão máxima, em função do teor de PAni-C, para as blendas Noryl/PAni-C.

Com estes resultados, não significa que a obtenção de blendas de Noryl/PAni(ADBS) usando extrusora dupla-rosca seja definitivamente inviabilizada. Outras variáveis de processo precisam ser investigadas para se chegar a uma conclusão definitiva. Por exemplo, usar uma extrusora que atinja velocidades de rotação maiores e uma configuração de rosca adequada podem diminuir o tempo de residência e a degradação da PAni(ADBS). Outra forma de minimizar a degradação seria alimentar a PAni(ADBS) em uma posição do barril onde o Noryl já estivesse plastificado, diminuindo o tempo de residência e a degradação por cisalhamento.

Entretanto, estas são variações que requerem o uso de equipamentos que ainda não fazem parte da infraestrutura disponível.

5.4. Conclusões parciais

Foi possível obter blendas de Noryl/PAni(ADBS), em misturador interno a 260 °C, com resistividade elétrica até 8 ordens de grandeza menor do que o Noryl puro, para 40 % de PAni-C. As blendas de Noryl/PAni-B e Noryl/PAni-C (90/10 e 80/20) obtidas a 230, 240, 250 e 260 °C, não apresentaram variação na resistividade elétrica que pudesse ser diretamente atribuída ao aumento da temperatura de processamento. Por outro lado, foi observado que a resistividade elétrica das blendas tende a diminuir com o aumento do teor de ADBS incorporado na PAni. Isto sugere que o excesso de ADBS, presente na forma livre, atua como uma espécie de “estabilizante térmico” sendo preferencialmente volatilizado e/ou degradado, reduzindo a degradação térmica da PAni que contém o ADBS ligado, responsável pela condutividade elétrica da mesma.

Os resultados de reometria de torque e análise térmica sugerem que a PAni(ADBS) e o PPO foram parcialmente miscíveis, e que esta miscibilidade pode estar associada a formação de ligações secundárias entre os grupamentos éter do PPO e amina/amida da polianilina. Por outro lado, os resultados de fotodegradação acelerada mostraram que a PAni(ADBS) não exerce nenhuma influencia no processo de fotooxidação do Noryl.

O excesso de ADBS melhorou a dispersão da PAni(ADBS) na matriz termoplástica Noryl, além de ser preferencialmente degradado durante o processamento, o que ajudou a preservar a forma condutora da PAni. Entretanto, a degradação desta fração do ADBS, que está presente na forma livre, gerou uma grande quantidade de material volátil que prejudicou a obtenção de blendas Noryl/PAni(ADBS) por processamento contínuo usando extrusora dupla-rosca, pois provocou a degradação da matriz termoplástica.

CAPÍTULO 6

6. Conclusões

A síntese química da polianilina é a forma mais viável para a sua produção em grande escala. Entretanto, a obtenção da PAni dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico, por via química, dá origem a uma dispersão muito estável de PAni(ADBS) em sistema aquoso, devido à ação surfactante do ADBS. Isto fazia com que o processo de separação e purificação por métodos convencionais de filtração e centrifugação, se tornasse extremamente lento, sendo necessário o uso de co-solventes como metanol e acetona para desestabilizar a dispersão. A síntese direta da PAni(ADBS) em sistema etanol/água mostrou-se satisfatória no que diz respeito ao tempo de purificação e ao volume de resíduos gerados. Foi possível estabelecer a proporção adequada de etanol/água em função da concentração de anilina, além de se avaliar outros parâmetros experimentais como: razão ADBS/anilina e anilina/oxidante, solvente do agente oxidante, tempo de armazenamento do agente oxidante, tempo de reação, temperatura de início de adição do agente oxidante e volume da solução de lavagem. Em relação a este último, verificou-se que características da PAni(ADBS), como condutividade elétrica e densidade, não eram alteradas com a variação do volume de solução de lavagem, desde que a razão inicial ADBS/anilina permanecesse a mesma. Isto possibilitou a eliminação da etapa de purificação durante a filtração, reduzindo o tempo total de obtenção da PAni(ADBS), minimizando a quantidade de resíduos gerados e, conseqüentemente, os custos de produção e o impacto ambiental. Através do controle do volume da solução de lavagem e da razão inicial ADBS/anilina foi possível estabelecer um método simples e eficiente de variar o teor de ADBS incorporado pela PAni. Outro aspecto que deveria ser abordado na produção em grande escala da PAni(ADBS), e que não foi avaliado neste trabalho, é o tipo de sistema de filtração utilizado, ou seja, como as dimensões do filtro e a eficiência do vácuo podem influenciar no teor de ADBS livre incorporado pela PAni.

A obtenção de blendas de HIPS/PAni(ADBS) utilizando equipamentos de processamento contínuo, de grande porte, como a extrusora dupla-rosca, e a manutenção das propriedades elétricas da PAni(ADBS) nas condições de

processamento, mostraram que é possível a produção industrial de termoplásticos contendo PANi(ADBS), desde que a temperatura de processamento não provoque a degradação do ADBS livre. Além disso, o fato de ser possível obter corpos de prova para ensaios de tração e flexão em máquinas injetoras, indicou que artefatos com propriedades de dissipação de carga estática, feitos de HIPS/PAni(ADBS), podem ser obtidos pelo mesmo método de moldagem. Por outro lado, o processamento da PANi(ADBS) nas condições de processamento do Noryl, provocou a liberação de grande quantidade de material volátil devido à degradação do ADBS livre. Embora tenha sido possível obter blendas Noryl/PAni(ADBS) em misturador interno, cuja resistividade elétrica diminuiu com o aumento do teor de ADBS, sua obtenção em extrusora dupla-rosca foi prejudicada devido à grande quantidade de material volátil gerado. Assim, se por um lado o excesso de ADBS evitou a degradação das cadeias de PANi, por outro, inviabilizou a obtenção de blendas com termoplásticos em temperaturas elevadas. Entretanto, esta possibilidade não está completamente descartada, pois uma alternativa para se minimizar a formação de voláteis seria, ao invés da alimentação simultânea no início do barril, alimentar a PANi(ADBS) em uma região em que o termoplástico já estivesse plastificado, com uma configuração de rosca adequada, diminuindo assim o tempo de residência e, conseqüentemente, o nível de degradação.

Foi constatado, através da fotodegradação acelerada, que a PANi(ADBS) atuou como pró-degradante para o HIPS, mas não influenciou a fotooxidação do Noryl. Como a blenda HIPS/PAni(ADBS) apresenta potencial aplicação na obtenção de artefatos com propriedades de dissipação da carga estática, há a necessidade de se fazer um estudo mais detalhado no sentido de se determinar os mecanismos de fotooxidação, e qual sua influência sobre a resistividade elétrica superficial das blendas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências Bibliográficas

1. Ultracki, L. A.; *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, New York, 1989.
2. Ultracki, L. A.; History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From a Perspective of the Patent Literature), *Polym. Eng. Sci.*, **35** (1995), 2-17.
3. Lai, Y-C.; Graft-copolymers of nylon-6 and polyphenylene oxide-syntheses and their role in compatibilizing nylon-6 polyphenylene oxide blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54** (1994), 1289-1296.
4. Keskkula, H.; Paul, D. R.; Barlow, J. W.; *Polymer Blends* in Encyclopedia of Chemical Technology, Kroschwitz, J. I. Ed., vol. 19, 4th ed., 1996, p. 837.
5. Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *J. Mater. Sci.*, **35** (2000), 523-545.
6. Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R.; Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, **23** (1998), 707-757.
7. Bussink, J.; Van De Granpel, H. T.; *Polymer Blends* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Elvers, B; Hawkins, S.; Shulz, G. Ed., VCH, Vol. **A21**, 1992, 273-304.
8. García, R.; Melad, O; Gómez, C. M.; Figueruelo, J. E.; Campos, A.; Viscometric study on the compatibility of polymer-polymer mixtures in solution, *Eur. Polym. J.*, **35** (1999), 47-55.
9. Bretas, R. E. S.; D'Avila, M. A.; *Reologia de polímero fundidos*, São Carlos: EdUFSCAR, 2000.
10. Paulo H. P. Macaúbas, P. H. P.; Demarquette, N. R.; Dealy, J. M.; Nonlinear viscoelasticity of PP/PS/SEBS blends, *Rheol Acta*, **44** (2005), 295-312.
11. Brendel, U.; Münstedt, H.; Permanently antielectrostatic plastics, *Kunststoffe plast europe*, **86** (1996), 73-78.
12. Rabello, M.; Aditivação de Polímeros, São Paulo: Artiber-ABPol, 2000.
13. Gur-Arieh, Z.; Reuben, B. J.; *Antistatic Agents* in Encyclopedia of Chemical Technology, Grayon, M. Ed., vol. 3, 1978, p. 149-181.
14. Fink, H. W.; *Antistatics Agents* in Plastics Additives Handbook, R. Gächter e H. Müller Ed., Hanser Publishers, 1987, 565-584.
15. Jonas, F.; Lerch, K.; Electrically conductive plastics, *Kunststoffe plast europe*, **87** (1997), 1401-1402.

16. Koul, S.; Chandra, R.; Dhawan, S. K.; Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz, *Polymer*, **41** (2000), 9305-9310.
17. Wycisk, R.; Późniak, R.; Pasternak, A.; Conductive polymer materials with low filler content, *J. Electrostatics*, **56** (2002), 55-66.
18. Omastová, M.; Chodák, I.; Pionteck, J.; Electrical and mechanical properties of conducting polymer composites, *Synth. Metals*, **102** (1999), 1251-1252.
19. Narkis, M.; Lidor, G.; Vaxman, A.; Zuri, L.; New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings *J. Electrostatics*, **47** (1999), 201-214.
20. Maryniak, W. A.; Uehara, T.; Noras, M. A.; Surface resistivity and surface resistance measurements using a concentric ring probe technique, www.trekinc.com/cust_supp/Tech_Notes.asp, acessada em 07/12/2004 às 13:00 h.
21. www.lnp.com/LNP/Products/AvailableBrochures/PDF/Stat-Konrev.pdf: Stat-Kon®, a guide to LNP's of thermoplastic composites for electrostatic dissipation, acessada em 21/10/2004 às 14:00 h.
22. Carmona, F.; Conducting filled polymers, *Physica A*, **157** (1989), 461-469.
23. Soares, B. G.; Ferreira, A. J. B.; Camargo Jr., S.; Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo, *Polímeros: Ciênc. e Tecnol.*, **1998**, 61-66.
24. Gamboa, K. M. N.; Ferreira, A. J. B.; Camargo Jr., S. S.; Soares, B. G.; Electrical conductivity of polystyrene/styrene-butadiene block copolymer blends containing carbon black, *Polym. Bull.*, **38** (1997), 95-100.
25. Soares, B. G.; Gamboa, K. M. N.; Ferreira, A. J. B.; Ueti, E.; Camargo Jr., S. S.; Effect of the mold temperature on the electrical properties of carbon-black-loaded polystyrene/SB block copolymer Blens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69** (1998), 825-833.
26. Maia, D. J.; De Paoli, M-A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, *Quim. Nova*, **23** (2000), 204-215.
27. Faez, R; Rezende, M. C.; Martin, I. M.; De Paoli, M-A.; Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas, *Polímeros; Ciênc. Tecnol.*, **10** (2000), 130-137.
28. Heeger, A. J.; Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 8475-8491.
29. De Paoli, M.-A.; Conductive Polymer Blends and Composites. *In* Nalwa, H. S. ed., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. **2**, 1997, 773-798.
30. Kumar, D.; Sharma, R. C.; Advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.*, **34** (1998), 1053-1060.
31. Bredas, J. L.; Street, G. B.; Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985), 309-315.

32. Appel, G.; Böhme, O.; Mikalo, R.; Schmeißer, D.; The polaron and bipolaron contributions to the electronic structure of polypyrrole films, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999), 411-415.
33. De Oliveira, Z. T.; Dos Santos, M. C.; Relative stability of polarons and bipolarons in emeraldine oligomers: a quantum chemical study, *Solid State Commun.*, **114** (2000), 49-53.
34. Li, G.; Josowicz, M.; Janata, J.; Structural, electronic, and morphological changes in poly(phenylsulfide phenyleneamine) upon electrochemical doping, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 2191-2196.
35. Ho, K.-S.; Effect of phenolic based polymeric secondary dopants on polyaniline, *Synth. Met.*, **126** (2002), 151-158.
36. De Paoli, M.-A.; Gazotti, W. A.; Conductive polymer blends: preparation, properties and applications, *Macromol. Symp.*, **189** (2002), 83-103.
37. Titelman, G. I.; Zilberman, M.; Siegmann, A.; Haba, Y.; Narkis, M.; Thermal dynamic processing of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66** (1997) 2129-2208.
38. Leyva, M. E.; Barra, G. M. O.; Gorelova, M. M.; Soares, B. G.; Sens, M.; Conducting SBS block copolymer-polyaniline blends prepared by mechanical mixing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80** (2001) 626-633.
39. Barra, M. O. G.; Jacques, L. B.; Oréfice, R. L.; Carneiro, J. R. G.; Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers, *Eur. Polym. J.*, **40** (2004), 2004-2023.
40. Amado, F. D. R.; Gondran, E.; Ferreira, J. Z.; Rodrigues, M. A. S.; Ferreira, C. A.; Synthesis and characterization of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, **234** (2004) 139-145.
41. Mitzakoff, S.; De Paoli, M.-A.; Blends of polyaniline and engineering plastics, *Eur. Polym. J.*, **35** (1999), 1791-1798.
42. Mirmohseni, A.; Valiegbal, K.; Wallace G. G.; Preparation and characterization of a polyaniline/poly(butyl acrylate-vinyl acetate) composite as a novel conducting polymer composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90** (2003), 2525-2531.
43. Barra, G. M. O.; Leyva, M. E.; Soares, B. G.; Sens, M.; Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers, *Synth. Met.*, **130** (2002), 239-245.
44. De Risi, F. R.; D'Ilario, L.; Martinelli, A.; Synthesis and Characterization of epoxidized polybutadiene/polyaniline graft conducting copolymer, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **42** (2004), 3082-3090.
45. Kwon, J.-Y.; Koo, Y.-S.; Kim, H.-D.; Preparation and properties of waterborne polyurethane/polyaniline codoped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93** (2004), 700-710.

46. Hong, K. H.; Oh, K. W.; Kang, T. J.; Polyaniline-Nylon 6 composite fabric for ammonia gas sensor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92** (2004), 37-42.
47. Rao, P. S.; Subrahmanya, S.; Sathyanarayana, D. N.; Polyaniline-polycarbonate blends synthesized by two emulsions pathways, *Synth. Met.*, **143** (2004), 323-330.
48. Jeon, B. H.; Kim S.; Choi, H. M.; Chung, I. J.; Synthesis and characterization of polyaniline-polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization, *Synth. Met.*, **104** (1999), 95-100.
49. Jeevananda, T.; Siddaramaiah; Annadurai, V.; Somashekar, R.; Studies on SLS doped polyaniline and its blend with PC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82** (2001), 383-388.
50. Kim, B.; Koncar, V.; Devaux, E.; Dufour, C.; Viallier, P.; Electrical and morphological properties of PP and PET conductive fibers, *Synth. Met.*, **146** (2004), 167-174.
51. Amado, F. D. R.; Gondran, E.; Ferreira, J. Z.; Rodrigues, M. A. R.; Ferreira, C. A.; Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, **234** (2004), 139-145.
52. Yang, J. P.; Rannou, P.; Plannès, J.; Pron, A.; Nechtschein, M.; Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion, *Synth. Met.*, **93** (1998) 169-173.
53. Castillo-Ortega, M. M.; Del Castillo-Castro, T.; Encinas, J. C.; Perez-Tello, M.; De Paoli, M.-A.; Olayo, R.; Electrically conducting polyaniline-PBMA composite films obtained by extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89** (2003), 179-183.
54. De Paoli, M.-A.; Waltman, R. J.; Diaz, A. F.; Bargon, J.; Conductive composites from poly(vinyl chloride) and polypyrrole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1015-1016.
55. De Paoli, M.-A.; Waltman, R. J.; Diaz, A. F.; Bargon, J.; An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci.*, **23** (1985), 1687-1698.
56. Freitas, P. S.; De Paoli, M.-A.; Reactive processing of polyaniline in a banbury mixer, *Synth. Met.*, **102** (1999), 1012-1013.
57. Faez, R.; Gazotti, W. A.; De Paoli, M.-A.; Na elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing, *Polymer*, **40** (1999), 5497-5503.
58. Faez, R.; De Paoli, M.-A.; Elastic polyaniline with EPDM and dodecylbenzenesulfonic acid as plasticizers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82** (2001), 1768-1775.
59. Vallim, M. R.; Felisberti, M. I.; De Paoli, M.-A.; Blends of polyaniline with nitrilic rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75** (2000), 677-684.
60. Martins, C. R.; Freitas, P. S.; De Paoli, M.-A.; Physical and conductive properties of the blend of polyaniline/dodecylbenzenesulphonic acid with PSS, *Polym. Bull.*, **49** (2003), 379-386.
61. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L.; Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, **23** (1998), 1443-1484.

62. Albuquerque, J.E.; Mattoso, L.H.C.; Balogh, D.T.; Faria, R.M.; Master, J.G.; MacDiarmid, A.G.; A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines, *Synth. Met.*, **113** (2000), 19-22.
63. Kang, E.T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L.; Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.*, **23** (1998), 277-324.
64. Anand, J.; Palaniappan, S.; Sathyanarayana, D.; Conducting polyaniline blends and composites, *Prog. Polym. Sci.*, **23** (1998), 993-1018.
65. Malinauskas, A.; Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer*, **42** (2001), 3957-3972.
66. Stejskal, J.; Gilbert, R. G.; Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, **74** (2002), 857-867.
67. Rodrigues, M. A.; De Paoli, M.; Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline), *Synth. Met.*, **41-43** (1991), 2957-2962.
68. Gazotti, W. A. Jr; De Paoli, M.; High yield preparation of a soluble polyaniline derivative, *Synth. Met.*, **80** (1996), 263-269.
69. Armes, S. P.; Miller, J. F.; Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate, *Synth. Met.*, **22** (1988), 385-393.
70. Umare, S. S.; Huque, M. M.; Gupta, M. C.; Viswanath, S. G.; Studies on substituted derivatives of polyaniline: effect of polymerization conditions on electrical conductivity, *Macromolecular Reports (Suppl. 7&8)*, **A33** (1996), 381-389.
71. Pron, A.; Genoud, F.; Menardo, C.; Nechtschein, M.; The effect of the conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synth. Met.*, **24** (1988), 193-201.
72. Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J.; Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting poly blends of polyaniline in bulk polymers, *Synth. Met.*, **48** (1992), 91-97.
73. Österholm, J.; Cao, Y.; Klavetter, F.; Smith; Emulsion polymerization of aniline, *Polymer*, **35** (1994), 2902-2906.
74. Ahlskog, M.; Isotalo, H.; Ikkala, O.; Laakso, J.; Stubb, H.; Österholm, J.-E.; Heat-induced transition to the conducting state in polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid complex, *Synth. Met.*, **69** (1995), 213-214.
75. Ikkala, O. T.; Lindholm, T. M.; Ruohonen, H.; Selantaus, M.; Vakipartac, K.; Phase behavior of polyaniline/dodecylbenzene sulphonic acid mixture, *Synth. Met.*, **69** (1995), 135-136.
76. Davies, S. J.; Ryan, T. G.; Wilde, C. J.; Beyer, G.; Processing of polyaniline in a bumbury mixer, *Synth. Met.*, **69** (1995), 209-210.
77. Neoh, K. G.; Pun, M. Y.; Kang, E. T.; Tan, K. L.; Polyaniline treated with organic acids – doping characteristics and stability, *Synth. Met.*, **73** (1995), 209-215.

78. Roichman, Y.; Titelman, G. I.; Silverstein, M. S.; Siegmann, A.; Narkis, M.; Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene, *Synth. Met.*, **98** (1999), 201-209.
79. Haba, Y.; Segal, E.; Narkis, M.; Titelman, G. I.; Siegmann, A.; Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion, *Synth. Met.*, **106** (1999), 59-66.
80. Yin, W.; Ruckenstein, E.; Soluble polyaniline co-doped with dodecylbenzene sulfonic acid and hydrochloric acid, *Synth. Met.*, **108** (2000), 39-46.
81. Xie, H.-Q.; Ma, Y.-M.; Feng, D.-S.; Preparation of organosoluble conductive polyaniline via precipitation polymerization and study of its conductivity, *Eur. Polym. J.*, **36** (2000), 2201-2206.
82. Han, M. G.; Cho, S. K.; Oh, S. G.; Im, S. S.; Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution, *Synth. Met.*, **126** (2002), 53-60.
83. Barra, G. M. O.; Leyva, M. H.; Gorelova, M. M.; Soares, B. G.; Sens, M.; X-Ray photoelectron Spectroscopy and electrical conductivity of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid as a function of the synthetic method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80** (2001), 556-565.
84. Su, S.-J.; Kuramoto, N.; Síntesis of processable polyaniline complexed with anionic surfactante and its conducting blends in aqueous and organic system, *Synth. Met.*, **108** (2000), 121-126.
85. Haba, Y.; Segal, E.; Narkis, M.; Titelman, G. I.; Siegmann, A.; Polyaniline-DBSA/Polymer blends prepared via aqueous dispersions, *Synth. Met.*, **110** (2000), 189-193.
86. Jia, W.; Segal, E.; Kornemandel, D.; Lamhot, Y.; Narkis, M.; Siegmann, A.; Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization, *Synth. Met.*, **128** (2002), 115-120.
87. Lange, N. A.; Handbook of Chemistry, Mc-Graw Hill, 10^a Ed., New York, 1966, p. 235.
88. Norma ASTM F 43-99, Standard Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials, Annual Book of ASTM Standards.
89. Araújo, O. A.; Botter Jr., W.; Carvalho, J. F.; Verde, E. L.; Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas, *Quim. Nova*, **26** (2003), 754-756.
90. Giroto, E. M.; Santos, I. A.; Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente, *Quim. Nova*, **25** (2002), 639-647.
91. Sousa, R. A.; Araújo, O. A.; Freitas, P. S.; De Paoli, M.-A.; Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto, *Quim. Nova*, **26** (2003), 938-942.

92. Neto, B. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Ed. Unicamp, Campinas, **2002**.
93. Edwards, J. O.; Gallopo, A. R.; McIsaac, J. E.; Rate Law for the Oxidation of Methanol and Ethanol by Peroxydisulfate Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966), 3891-3893.
94. Gallopo, A. R.; Edwards, J. O.; Kinetics and mechanisms of the spontaneous and metal-modified oxidations of ethanol by peroxydisulfate ion, *J. Org. Chem.*, **36** (1971), 4089-4096.
95. Ross, S. D.; Finkelstein, M.; Rudd, E. F.; *Anodic Oxidation*, Academic Press, New York, **1975**, p. 190 e 267.
96. Choi, B. Y.; Chung, I. J.; Chun, J. H.; Ko, J. M.; Electrochemical characteristics of dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline in aqueous solutions, *Synth. Met.*, **99** (1999), 253-256.
97. Kuramoto, N.; Tomita, A.; Aqueous polyaniline suspensions: Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene sulfonic acid aniline salt, *Polymer*, **38** (1997), 3055-3058.
98. Kababya, S.; Appel, M.; Haba, Y.; Titelman, G. I.; Schimidt, A.; Polyaniline-Dodecylbenzene Sulfonic Acid Polymerized from Aqueous Medium: A Solid State NMR Characterization, *Macromolecules*, **32** (1999), 5357-5364.
99. Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera, *Quim. Nova*, **21** (1998), 744-754.
100. Ping, Z.; Nauer, G. E.; Neugebauer, H.; Theiner, J.; In situ Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectroscopic investigation on the base-acid transitions of different forms of polyaniline. Base-acid transition in the leucoemeraldine form, *J. Electroanal. Chem.*, **420** (1997), 301-306.
101. Lu, X.; Ng, H. Y.; Xu, J.; He, C.; Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex thermal degradation and its mechanism, *Synth. Met.*, **128** (2002), 167-178.
102. Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; Katagiri, G.; Kamisako, K; IR absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline, *J. Electroanal. Chem.*, **161** (1984), 399-405.
103. Rao, P. S.; Anand, J.; Palaniappan, S.; Sathyanarayana, D. N.; Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline-HCl salt and its base, *Eur. Polym. J.*, **36** (2000), 915-921.
104. Cannon, C. G.; Sutherland, B. B. M.; The infra-red absorption spectra of some aromatic compounds, *Spectrochim. Acta*, **4** (1951), 373-395.
105. Wang, Y.; Rubner, M. F.; An investigation of the conductivity stability of acid-doped polyanilines, *Synth. Met.*, **47** (1992), 255-266.

106. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E.; *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, Academic Press, New York, **1964**.
107. Detoni, S.; Hadzi, D.; Infra-red spectra of some organic sulphur-oxygen compounds, *Coll. Spec. Int. VI*, **11** (1956), 601-608.
108. Annual Book of ASTM Standards, *Qualitative Classification of surfactants by Infrared Absorption*, D2357-74 (1995), **2003**.
109. Hons, G.; Alkylarylsulfonates: History, Manufacture, Analysis, and Environmental Properties, in *Anionic Surfactants*, Organic Chemistry, vol. **56**, Helmut. W. Stache ed., Marcel Dekker, New York, 1996, cap. 2.
110. Hummel, D.; *Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods*, vol. 1 (texto) e (2) espectros, Interscience Publishers, New York, **1962**.
111. Tang, J.; Jing, X.; Wang, B.; Wang, F.; Infrared spectra of soluble polyaniline, *Synth. Met.*, **24** (1988), 231-238.
112. Miller, F. A.; Wilkins, C. H.; Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. Their use in qualitative analysis, *Anal. Chem.*, **24** (1952), 1253-1294.
113. Kababya, S.; Appel, M.; Haba, Y.; Titelman, G. I.; Schimidt, A.; Polyaniline-Dodecylbenzene Sulfonic Acid Polymerized from Aqueous Medium: A Solid State NMR Characterization, *Macromolecules*, **32** (1999), 5357-5364.
114. Pouget, J. P.; Józefowics, M. E.; Epstein, A. J.; Tang, X.; MacDiarmid, A. G.; X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules*, **24** (1991), 779-789.
115. Lux, F.; Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings, *Polymer*, **35** (1994), 2915-2936.
116. Zilberman, M.; Titelman, G. I.; Siegmann, A.; Haba, Y.; Narkis, M.; Alperstein, D.; Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66** (1997), 243-253.
117. Dominis, A. J.; Spinks, G. M.; Kane-Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G.; A de-doping/re-doping study of organic soluble polyaniline, *Synth. Met.*, **129** (2002), 165-172.
118. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synth. Met.*, **65** (1994), 103-116.
119. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; Secondary doping in polyaniline, *Synth. Met.*, **69** (1995), 85-92.
120. The Merck Index, 12th edition, Merck & Co, Inc., Susan Budavari Ed., New Jersey, **1996**.
121. Handbook of Chemistry and Physics, 52^a edição, Robert C. Weart ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1971-1972, B-68.

122. Roig, M.G.; Pedraz, M.A.; Sanchez, J.M.; Sorption isotherms and kinetics in the primary biodegradation of anionic surfactants by immobilized bacteria - I. *Pseudomonas C12B*, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **4** (1998), 253-270.
123. Swisher, R. D.; *Surfactant Science Series, Surfactant Biodegradation*, vol. **18**, Marcel Dekker, New York, 1987.
124. www.mma.gov.br/port/conama/index.html, acessada em 11/11/2002 às 14:00 h.
125. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, **1994**.
126. Uchiyama, M.; Determination of alkyl benzenesulfonate in water by UV method, *Water Res.*, **11** (1977), 205-207.
127. Martin, R. J.; Al-Bahrani, K. S.; Adsorption studies using gas-liquid chromatography-III. Experimental factors influencing adsorption, *Water Res.*, **12** (1978), 879-888.
128. Martin, R. J.; Iwugo, K. O.; The effects of pH and suspended solids in the removal of organics from waters and wastewaters by the activated carbon adsorption process, *Water Res.*, **16** (1982), 73-82.
129. Martin, R. J.; Al-Bahrani, K. S.; Adsorption studies using gas-liquid chromatography-I. Effect of Molecular Structure, *Water Res.*, **10** (1976), 731-736.
130. Martin, R. J.; Ng, W. J.; Chemical regeneration of exhausted activated carbon-I, *Water Res.*, **18** (1984), 59-73.
131. Priddy, D.; *Styrene Plastics* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Kroschwitz, J. I. Ed., Vol. **22**, 1989, 1015-1073.
132. Soderquist, M. E.; Dion, R. P.; *Styrene Polymers, high impact polystyrene* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Kroschwitz, J. I. Ed., Vol. **16**, 1989, 88-97.
133. Grassi, V. N.; Forte, M. M. C.; Dal Pizzol, M. F.; Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto, *Polímeros: ciên. e Tecnol.*, **11** (2001), 158-168.
134. Soto, G.; Nava, E.; Rosas, M.; Fuenmayor, M.; González, I. M.; Meira, G., R.; Oliva, H. M.; Bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene: effect of initiator type and prepolymerization conditions on particle morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92** (2004), 1397-1412.
135. Estenoz, D. A.; Valdez, E.; Oliva, H.; Meira, G. R.; Bulk polymerization of styrene in presence of polybutadiene: calculation of molecular macrostructure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59** (1996) 861-885.
136. Meister, B. J.; Malanga, M. T.; *Styrene Polymers, polymerization* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Kroschwitz, J. I. Ed., Vol. **16**, 1989, 21-62.
137. Norma ASTM D 257-99, Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials, Annual Book of ASTM Standards, **2003**.

138. Norma ASTM D 638-02, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, Annual Book of ASTM Standards, **2003**.
139. Norma ASTM D 790-03, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Annual Book of ASTM Standards, **2003**.
140. Norma ASTM D 256-02, Standard Test Methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics, Annual Book of ASTM Standards, **2003**.
141. Boscoletto, A. B.; Checchin, M.; Milan, L.; Pannocchia, P.; Tavan, M.; Camino, G.; Luda, M. P.; Combustion and fire retardance of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)-High-impact polystyrene blends. II. Chemical aspects, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67** (1998) 2231-2240.
142. Navarro, R. F.; *Fundamentos de reologia de polímeros*, Educus, Caxias do Sul, **1997**.
143. Dealy, J. M.; Wissbrun K. F.; Melt rheology and its role in plastics processing Theory and applications, Van Nostrand Reinhold, New York, **1990**.
144. Coaquira, C. A. C.; Grau de cisão de cadeia na degradação termomecânica de polímeros sob múltiplas extrusões, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, **2004**.
145. Rauwendaal, C.; Polymer Extrusion, Hanser Publishers, New York, **1994**.
146. Babetto, A. C.; Canevarolo, S. V.; Efeito do tipo de elemento de rosca na degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões, *Polímeros: ciên. e Tecnol.*, **10** (2000), 90-99.
147. Canevarolo, S. V.; Chain scission distribution function for polypropylene degradation during múltiple extrusions, *Polym. Degrad. Stab.*, **709** (2000) 71-76.
148. Waldman, W. R.; De Paoli, M.-A.; Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend, *Polym. Degrad. Stab.*, **60** (1998), 301-308.
149. Mano, E. B.; Polímeros como materiais de engenharia, Edgard Blücher, São Paulo, **1991**.
150. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; Caracterização de polímeros, determinação de peso molecular e análise térmica, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
151. Scheirs, J.; Compositional and failure analysis of polymers, John Wiley & Sons, Chichester, **2000**.
152. Garcia, A.; Spim, J. A.; Dos Santos, C. A.; Ensaio dos Materiais, Ed. LTC, Rio de Janeiro, **2000**.
153. Canevarolo Jr., S. B.; Ciência dos Polímeros, Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, Ed. Artliber – ABPol, São Paulo, **2002**.
154. Faez, R.; De Paoli, M.-A.; A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I. Doping method effect, *Eur. Polym. J.*, **37** (2001), , 1139-1143.

155. Faez, R.; Schuster, R. H.; De Paoli, M.-A.; A conductive elastomer based on EPDM and polyaniline II. Effect of the crosslinking method, *Eur. Polym. J.*, **38** (2002), 2459-2463.
156. Al-Malaika, S.; Oxidative degradation and stabilization of polymers, *Int. Mater. Rev.*, **48** (2003), 165-185.
157. Gugumus, F.; *Light Stabilizers for thermoplastics* in *Plastics Additives Handbook*, R. Gächter e H. Müller Ed., Hanser Publishers, 1987, 97-192.
158. Mailhot, B.; Gardette, J.-L.; Polystyrene photooxidation. 2. A pseudo wavelength effect, *Macromolecules*, **25** (1992), 4127-4133.
159. Mailhot, B.; Gardette, J.-L.; Polystyrene photooxidation. 1. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelengths, *Macromolecules*, **25** (1992), 4119-4126.
160. De Paoli, M.-A.; The chemical effects of photo-oxidation on butadiene rubber, *Eur. Polym. J.*, **19** (1983), 761-768.
161. Píton, M.; Rivaton, A.; Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ($\lambda > 300$ nm), *Polym. Degrad. Stab.*, **53** (1996) 343-359.
162. Israeli, Y.; Lacoste, J.; Lemaire, J.; Singh, R. P.; Sivaram, S.; Photo-thermoinitiated of high-impact polystyrene. I. Characterization by FT-IR spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **32** (1998), 485-493.
163. Prasad, A. V.; Singh, R. P.; Photooxidative degradation of styrenic polymers: ^{13}C -NMR and morphological changes upon irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70** (1998) 637-645.
164. Pron, A.; Rannou, P.; Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.*, **27** (2002), 135-190.
165. Trchová, M.; Sedenková, I.; Tobolková, E.; Stejskal, J.; FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, *Polym. Degrad. Stab.*, **86** (2004), 179-185.
166. Hay, A. S.; Polymerization by oxidative coupling: Discovery and commercialization of PPO[®] and Noryl[®] resins, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **36** (1998), 505-517.
167. Hay, A. S.; Poly(phenylene oxide)s and poly(arylene ether)s derived from 2,6-diarylphenols, *Prog. In Polym. Sci.*, **24** (1999), 45-80.
168. Kalkar, A. K.; Kundagol, S.; Chand, S.; Chandra, S.; Electrical-conductivity of solution-grown poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) films, *Thin Solid Films*, **196** (1991), 361-367.
169. Kalkar, A. K.; Kundagol, S.; Chand, S.; Chandra, S.; Effect of chemical and doping on the electrical-conductivity of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **51** (1994), 1213-1220.

170. Aycock, D.; Abolins, V.; White, D. M.; *Poly(phenylene ether)* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Kroschwitz, J. I. Ed., Vol. 13, 1989, 1-30.
171. Rivaton, A.; Photochemical and thermal oxidation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Polym. Degrad. Stab.*, 49 (1995), 11-20.
172. Scoconi, M.; Pradella, F.; Kaczmarek, H.; Amadelli, R.; Carassiti, V.; A reappraisal of the photo-oxidation mechanism at short and long wavelengths for poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *Polymer*, 37 (1996), 903-913.