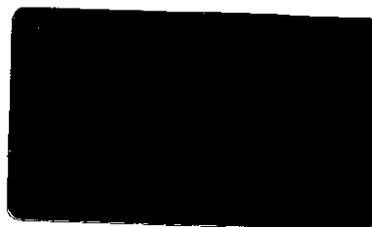


Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química



Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento

Tese de Doutorado

Patrícia Scandiucci de Freitas

Orientador: Marco-Aurelio de Paoli

Campinas - SP

Julho - 2000



BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli (Orientador)



Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (Escola de Engenharia - UFRGS)



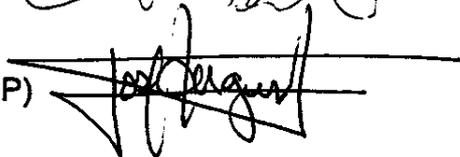
Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (FEQ-UNICAMP)



Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP)



Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **PATRÍCIA SCANDIUCCI DE FREITAS**, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de julho de 2000.



Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli
(Presidente da Banca)

Dedico este trabalho a

Minha Mãe, não se passa um só dia em que eu não pense em você. Tento fazer de sua força, caráter e determinação exemplos para minha vida.

Meu Pai, cada sucesso obtido vem de seu incentivo e extrema dedicação. Nunca terei vida, palavras e gestos suficientes para demonstrar minha gratidão.

Dani, mais que uma amiga, eu tenho orgulho de chamar você de minha irmãzinha. A sua existência completa as nossas.

Ao Renato, que além de co-autor deste trabalho, me ajuda a manter a sanidade mental e me torna Feliz.

Agradeço

Ao Marco, com quem aprendi sobre polímeros, mas sobre polímeros não foi o que mais aprendi, pela orientação, paciência, exemplo e liberdade ao trabalhar.

Às minhas tiazinhas, Elza, Lúcia, Terezinha e Toninha, aos tios Margalho, Raimundo e Rubens, meus primos e principalmente à nova geração de priminhos. Aos meus avós Quitéria e Aparecida, José e Angelo.

Ao pessoal do laboratório: Dri, Mauro, Márcia, Dênisson, Derms, Dirnei, Fabiana, Fabiane, Marcio, Ana Flávia, Carla, Silmara, Daltamir, Katlen, Mayke, Andréia, Cláudia, Ana Cláudia, Milena, Liliana, Renatinho, Emerson, Pedro, D. Dalva e Laura, que aumentam o calor humano em nosso ambiente de trabalho.

Ao Rafa, pela dedicação, ajuda e confiança.

À Silvia pela companhia durante os serões e pela amizade.

Ao Toy, que acompanhou meu trabalho desde os primeiros passos e ao Kpi, por ser muito legal.

Ao Walmir e à Milene, parceiros com quem sempre pudemos contar.

Ao Jão, que aprendi a admirar em pouco tempo de convivência.

Aos técnicos do I. Q. que me auxiliaram nesta tese.

Ao Marcos, Cláudio e Fontana pela ajuda em especial na construção do reator.

Ao Paulinho, Marcos, Airton, Roberto, Beth, Caetano e Helder pelo auxílio na planta piloto.

À Cris, Rose e Sérgio, companheiros de polianilina.

Às Prof^{as}. Susana C. de Torresi e Márcia L. Temperini e ao J. E. P. Silva (USP) pelos espectros Raman.

Ao José Tomaselli e à Prof^a. Anne Corina Gotteberg, por lutarem por um mundo melhor.

Aos Profs. Marcos Eberlin e Alberto Martins Jorge pela ajuda em momentos difíceis.

Ao Ivan, cuja amizade foi bem descrita por Milton Nascimento.

Ao Luiz Otávio Saraiva Ferreira, mais do que obrigada!

A todos e só aos amigos do LED.

À Bann Química e seus funcionários, pela anilina; Solvay, pelo ácido clorídrico e Hoechst, pelo ácido dodecilbenzeno sulfônico.

À Fapesp e ao CNPq, pelas bolsas concedidas.

A todos que sentirem alguma afinidade com o conteúdo deste trabalho.

O tesão (grande tese) do ociólogo doido

Por Millôr Fernandes

Lição Primeira

De uma coisa ninguém pode me acusar - de ter perdido meu tempo lendo FhC (superlativo de PhD). Achava meu tempo melhor aproveitado lendo o Almanaque da Saúde da Mulher. Mas quando o homem se tornou vosso Presidente, achei que devia ler o Mein Kampf (Minha Luta, em tradução literal. Não me venham com malícias) dele, quando lutava bravamente, no Chile, em sua Mercedes ("A mais linda Mercedes azul que vi na minha vida." Weffort, na tevê, quando ainda não sabia que ia ser Ministro), e nós ficávamos aqui, numa boa, papeando descontraidamente com a amável rapaziada do Dops-Doi-Cod.

Quando, afinal, arranjei o tal Opus Magno - Dependência e Desenvolvimento na América Latina - tive que dar a mão à palmatória. O livro é muito melhor do que eu esperava. De deixar o imortal Sir Ney morrer de inveja. Sem qualquer partipri, e sem poder supervalorizar a obra, transcrevo um trecho, apanhado no mais absoluto acaso, para que os leitores babem por si:

"É evidente que a explicação técnica das estruturas de dominação, no caso dos países latino-americanos, implica estabelecer conexões que se dão entre os determinantes internos e externos, mas essas vinculações, em qualquer hipótese, não devem ser entendidas em termos de uma relação 'causal-analítica', nem muito menos em termos de uma determinação mecânica e imediata do interno pelo externo. Precisamente o conceito de dependência, que mais adiante será examinado, pretende outorgar significado a uma série de fatos e situações que aparecem conjuntamente em um momento dado e busca-se estabelecer, por seu intermédio, as relações que tornam inteligíveis as situações empíricas em função do modo de conexão entre os componentes estruturais internos e externos. Mas o externo, nessa perspectiva, expressa-se também como um modo particular de relação entre grupos e classes sociais de âmbito das nações subdesenvolvidas. É precisamente por isso que tem validade centrar a análise de dependência em sua manifestação interna, posto que o conceito de dependência utiliza-se como um tipo específico de 'causal-significante' - implicações determinadas por um modo de relação historicamente dado - e não como conceito meramente 'mecânico-causal', que enfatiza a determinação externa, anterior, que posteriormente produziria 'conseqüências internas'."

Concurso - E-mail para este jornal:

Qualquer leitor que conseguir sintetizar, num máximo de três linhas (210 toques), o que o ociólogo preferido por 9 entre 10 estrelas da ociologia quis dizer com isso, ganha um exemplar de outro clássico, o do ex-Presidente Sir Ney, Brejal dos Guajas.

Lição Segunda

Como sei que ficaram flabbergasted (não sabem o que quer dizer? Dumbfounded, pô!) com a Lição Primeira sobre o Brejal dos Guajas, perdão Dependência e Desenvolvimento da América Latina, reproduzo aqui outro trecho - também escolhido absolutamente ao acaso - do opus magno de gênio da "profilática hermenêutica consubstancial da infra-estrutura casuística", perdão, pegou-me o estilo. Se não acreditam que foi escolhido ao acaso, leiam o livro todo. Vão ver o que é bom! Mas vamos lá:

Estrutura e Processo: Determinações Recíprocas Para a análise global do desenvolvimento não é suficiente, entretanto, agregar ao conhecimento das condicionantes estruturais a compreensão dos "fatores sociais", entendidos estes como novas variáveis de tipo estrutural. Para adquirir significação, tal análise requer um duplo esforço de redefinição de perspectivas: por um lado, considerar em sua totalidade as "condições históricas particulares" - econômicas e sociais - subjacentes aos processos de desenvolvimento no plano nacional e no plano externo; por outro, compreender, nas situações estruturais dadas, os objetivos e interesses que dão sentido, orientam ou animam o conflito entre os grupos e classes e os movimentos sociais que "põem em marcha" nas sociedade em

desenvolvimento. Requer-se, portanto, e isso é fundamental, uma perspectiva que, ao realçar as mencionadas condições concretas - que são de caráter estrutural - e ao destacar os móveis dos movimentos sociais - objetivos, valores, ideologias - analise aquelas e estes em suas relações e determinações recíprocas. (...) Isso supõe que a análise ultrapasse a abordagem que se pode chamar de enfoque estrutural, reintegrando-a em uma interpretação feita em termos de "processo histórico" (1). Tal interpretação não significa aceitar o ponto de vista ingênuo que assinala a importância da seqüência temporal para a explicação científica-origem e desenvolvimento de cada situação social - mas que o devir histórico só se explica por categorias que atribuam significação aos fatos e que, em conseqüência, sejam historicamente referidas.

(1) "Ver, especialmente, W.W. Rostow, *The Stages of Economic Growth, A Non-Communist Manifest*, Cambridge, Cambridge University Press, 1962. Wilbert Moore, *Economy and Society*, Nova York, Doubleday Co., 1955; Kerr, Dunlop e outros, *Industrialism and Industrial Man*, Londres, Heinemann, 1962."

Comentário deste leitor intimidado:

A todo momento, conhecendo nossa pouca capacitação para entender o enfoque e desenvolvimento do seu, de qualquer forma, inalcançável saber, FhC faz uma nota como essa, de pé (ou pata) de página. Só uma objeçãozinha, professor. Comprei o seu livro para que o senhor me explicasse sociologia. Se não entendo o que diz, em português tão claro, como me remete a esses livros todos - em inglês! Que o senhor nem diz onde estão, como encontrar. E paguei uma nota preta pelo seu tratado, professor, não tenho mais dinheiro. E digo com vergonha, professor, não sei inglês. Olha, não vá se ofender, mas me dá até a impressão, sem qualquer malícia, que o senhor faz (pelos contrários?) como meu velho amigo, um vigário que servia na Paróquia de Vigário-Geral. Sábio, ele achava inútil tentar explicar melhor os altos desígnios de Deus pra plebe ignara do pequeno burgo e ensinava usando parábolas, anedotas até grosseiras. E me dizia: "Millôr, meu filho, em Roma eu como os romanos. Sendo vigário em Vigário-Geral, tenho que ensinar com vigarice."

Lição Terceira

Há vezes, e não são poucas, em que FhC atinge níveis insuperáveis. Vejam, para terminar a explanação de hoje, este pequeno trecho, ainda escolhido ao acaso. Eu sei, eu sei - os defensores de FhC, a máfia de beca, dirá que o acaso está contra ele. Mas leiam:

"É oportuno assinalar aqui que a influência dos livros como o de Talcot Parsons, *The Social System*, Glencoe, The Free Press, 1951, ou o de Roberto K. Merton, *Social Theory and Social Structure*, Glencoe, The Free Press, 1949, desempenharam um papel decisivo na formulação desse tipo de análise do desenvolvimento. Por outro lado, Daniel Lerner, em *The Passing of Traditional Society: Modernizing the Middle East*, Glencoe, The Free Press, 1958, formulou em termos mais gerais, isto é, não especificamente orientados para o problema do desenvolvimento, o enfoque do tradicionalismo e do modernismo como análise dos processos de mudança social. Em outros autores enfatizaram-se mais os aspectos psicossociais da passagem do tradicionalismo para o modernismo, como em Everett Hagen, *On the Theory of Social Change*, Homewood, Dorsey Press, 1962, e David McClelland, *The Achieving Society*, Princeton, Van Nostrand, 1961."

Amigos, não é genial? Vou até repetir para vocês gozarem (no bom sentido) melhor: "formulou (em termos mais gerais, isto é, não especificamente orientados para o problema do desenvolvimento) o enfoque (do tradicionalismo e do modernismo) como análise (dos processos de mudança social)."

Formulou o enfoque como análise. É demais! É demais! E sei que o vosso sábio governante poderia ir ainda mais longe. Poderia analisar a fórmula como enfoque ou focar a análise como fórmula. É evidente que só não o fez em respeito à simplicidade de estilo.

O Estado de São Paulo
Domingo, 5 de setembro de 1999

Resumo

O interesse na polianilina (PAni) provém do fato que, polímeros obtidos com derivados aromáticos contendo nitrogênio ligado ao anel podem ser facilmente sintetizados e cada derivado pode existir em vários estados de oxidação distintos, os quais, em princípio, podem ser "dopados" por uma grande variedade de dopantes por processo não redox, bem como por oxidação química parcial ou eletroquímica. Estas propriedades combinadas com um custo relativamente baixo de várias anilinas, a condutividade elétrica da PAni, a baixa densidade, a possibilidade de processamento e a satisfatória estabilidade ambiental apontam um grande potencial em aplicações tecnológicas. Neste trabalho utilizaram-se métodos estatísticos de planejamento experimental para otimização da síntese da PAni, visando obter os máximos rendimento e condutividade, minimizando-se a utilização de reagentes e a geração de resíduos, concomitantemente avaliando-se a influência de cada reagente no meio. Estabeleceu-se um método para a produção de polianilina em escala piloto obtendo-se quantidade suficiente para o desenvolvimento de vários projetos que abrangem polímeros condutores. Caracterizaram-se os materiais obtidos por diversas metodologias de síntese com ênfase ao rendimento e à condutividade elétrica. Estudou-se o processamento da PAni usando ácidos orgânicos como dopante e plastificante em um misturador interno de batelada através do registro da curva de torque em função do tempo e da temperatura. Usou-se o moinho aberto de rolos para obtenção de filmes, sendo esta forma de processamento aplicável à produção em larga escala. Os materiais foram caracterizados por condutividade elétrica, análise elementar, difração de raios-X, análise térmica (TGA e DSC), FTIR e Raman.

Abstract

The interest in polyaniline (PAni) comes from the fact that polymers obtained from aromatic derivatives containing nitrogen linked to the ring can be easily synthesized and each derivative may exist in several distinct oxidation states, also they can be "doped" by different dopants by non redox, as well as by partial chemical or electrochemical oxidation. These properties combined with a relatively low cost of several anilines, electrical conductivity of PAni, low density, possibility of processing and satisfactory environment stability indicate a large potential for technological applications. In this work we used statistical methods of experimental planning for optimization of the synthesis of PAni, intending to reach higher yields and conductivities, the use of a minimal amount of reactants and the generation of the lower amount as possible of residues, evaluating the influence of each reactant in the media. We established a methodology for the production of polyaniline in a pilot plant scale obtaining enough material for the development of several projects that include conductive polymers. The materials obtained by several methodologies of synthesis were characterized with emphasis to the yield and electrical conductivity. We studied the processing of PAni using organic acids as dopant and plasticizer in an internal mixer through the register of the torque curve as a function of time and temperature. An open roll mill was used to obtain films. This processing form is applicable to large scale production. The materials were characterized by electrical conductivity, elementary analysis, X-ray diffraction, thermal analysis (TGA and DSC) and FTIR.

Formação acadêmica

Bacharelado em Química, Instituto de Química, UNICAMP - dezembro de 1994.

Trabalhos Apresentados em Congressos e Simpósios Nacionais

- C. R. Martins, P. S. Freitas, M.-A. De Paoli e G. Ruggeri, "Processamento reativo do complexo PANi(ADBS) com o ácido poliestireno sulfonado"; São Pedro, Brasil, 14^o. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat., Livro de Resumos - TC408-004, p. 189-189 (2000).
- P. S. Freitas, M.-A. De Paoli, "Variação da condutividade da polianilina durante o processamento reativo"; Poços de Caldas, Brasil, 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos - QM-062, v.1 (2000).
- R. Faez, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Efeito do método de dopagem da PANi nas propriedades da blenda EPDM/PANi-DBSA"; Águas de Lindóia, BRASIL, V Congresso Brasileiro de Polímeros, Anais p. 1294-1295, (1999).
- P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Comportamento térmico da polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico por processamento reativo"; Águas de Lindóia, Brasil, V Congresso Brasileiro de Polímeros, Anais p. 978-979 (1999).
- R. A. Sousa, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Tratamento dos resíduos gerados pela síntese química de polianilina em escala pré-piloto"; Poços de Caldas, Brasil, 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos - AB-081, v. 3 (1999).
- S. C. R. Catharino, P. S. Freitas, C. M. N. P. Fonseca e M.-A. De Paoli, "Capacitores eletroquímicos compostos de polianilina sintetizada quimicamente e eletrólito sólido polimérico"; Maragogi, Brasil, XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Anais p. 620 (1999).
- Rafael A de Sousa, Patrícia Scandiucci de Freitas e Marco-A. De Paoli, "Tratamento dos resíduos gerados pela síntese da polianilina"; Campinas, Brasil, 1^o Workshop Científico dos Pós-Graduandos da UNICAMP (1998).
- P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Processamento reativo em reômetro de torque da polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico"; Poços de Caldas, Brasil, 21^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos - QM-060, v. 1 (1998).
- S. C. R. Catharino, P. S. Freitas, C. M. N. P. Fonseca e M.-A. De Paoli, "Capacitores eletroquímicos compostos de polianilina e eletrólito sólido"; Poços de Caldas, Brasil, 21^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos - EQ-007, v. 3 (1998).
- P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Processamento de polianilina em moinho de rolos"; Salvador, Brasil, 4^o Congresso da Associação Brasileira de Polímeros, CD-ROM (1997). ✓
- R. Faez, P. S. Freitas, W. R. Waldman e M.-A. De Paoli, "Estudo térmico de elastômero condutor a base de polianilina"; Salvador, Brasil, 4^o Congresso da Associação Brasileira de Polímeros, CD-ROM (1997). ✓
- S. Mitzakoff, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Processamento de blendas condutoras de polianilina e plásticos de engenharia"; Salvador, Brasil, 4^o Congresso da Associação Brasileira de Polímeros, CD-ROM (1997). Apresentação oral.
- R. Faez; P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Processabilidade de compostos de borracha de EPDM com polianilina"; Poços de Caldas, Brasil, 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos - QM-09, v. 1 (1997). ✓
- P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Efeito das concentrações do monômero e do oxidante na síntese da polianilina"; Poços de Caldas, Brasil, 19^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos - QM-020 (1996).

Trabalhos Apresentados em Congressos e Simpósios Internacionais

- P. S. Freitas e M.-A. De Paoli, "Safety aspects on polyaniline synthesis"; Gastein, Austria, ICSM 2000 - International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Book of Abstracts SunA114, p. 6-6, (2000).
- S. C. R. Catharino, P. S. Freitas, C. M. N. P. Fonseca e M. A. De Paoli, "Electrochemical capacitors using chemically synthesized polyaniline."; Pavia, Italia, 50th International Society of Electrochemistry Meeting, Abstract book - ISE, v.s/í, p. 805-805, (1999).
- P. S. Freitas and M.-A. De Paoli, "Preparação de filmes de polianilina na forma condutora utilizando ácido dodecilbenzeno sulfônico como plastificante"; Vinã de Mar, Chile, IV Simposio Latinoamericano de Polímeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros, IV Simposio Chileno de Química y Fisicoquímica de Polímeros, Libro de Resúmenes, p.118 (1998). Apresentação oral.
- R. Faez, P. S. Freitas, C. A. R. e M.-A. De Paoli, "Modificação das propriedades mecânicas e termodinâmicas da polianilina com EPDM"; Vinã de Mar, Chile, IV Simposio Latinoamericano de Polímeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros, IV Simposio Chileno de Química y Fisicoquímica de Polímeros, Libro de Resúmenes, p.332 (1998).
- M. A. S. Spinacé, W. R. Waldman, M. R. Vallim, D. Carinhana Jr., A. Ferrarezzo, M. T. T. A. Freire, P. S. Freitas, R. Faez e M.-A. De Paoli, "Reciclagem secundária: extrusão de blenda heterogênea de plásticos pós-consumo"; Vinã de Mar, Chile, IV Simposio Latinoamericano de Polímeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros, IV Simposio Chileno de Química y Fisicoquímica de Polímeros, Libro de Resúmenes, p.407 (1998).
- D. Carinhana Jr., P. S. Freitas, E. M. Giroto e M.-A. De Paoli, "Processed polyaniline for photoelectrochemical cells"; Canela, Brazil, VIII International Macromolecular Colloquium, Abstracts p. 185 (1998).
- P. S. de Freitas e Marco-A. De Paoli, "Reactive processing of polyaniline in a torque rheometer"; Montpellier, France, ICSM 1998 - International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Book of Abstracts p.212 (1998).
- W. A. Gazotti, P. S. Freitas, W. R. Waldman e M.-A. De Paoli, "Using poly(o-methoxyaniline) as thermal stabilizer for polymers"; Montpellier, France, ICSM 1998 - International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Book of Abstracts p.212 (1998).
- P. S. Freitas, R. Faez e M.-A. De Paoli, "Processing of polyaniline doped by dodecylbenzene sulphonic acid"; Mar del Plata, Argentina, 5th Latin American and 3th Ibero American de Polymer Symposium, Proceedings p.241 (1996). Apresentação oral.

Publicações

- R. Faez, C.R. Martins, P.S. de Freitas, O.K. Kozima, G. Ruggeri e Marco-A. De Paoli, "Polímeros condutores", *Química Nova na Escola*, **11** (2000) 13.
- W. A. Gazotti, P. Scandiucci de Freitas, W. R. Waldman e M.-A. De Paoli, "Using poly(o-methoxyaniline) as thermal stabilizer for polymers"; *Synth. Met.*, **102** (1999) 1207.
- P. Scandiucci de Freitas, M.-A. De Paoli "Reactive processing of polyaniline in a banbury mixer"; *Synth. Met.*, **102** (1999) 1012.

Patente

- P.S. de Freitas e Marco-A. De Paoli, "Processamento reativo da polianilina por mistura mecânica", n.º. de registro 3.408-8 07.21.2000. ✓

Abreviaturas e Símbolos

ADBS	ácido dodecilbenzeno sulfônico
AEs	ácido esteárico
ASb	ácido sebácico
ATn	ácido tânico
ATS	ácido tolueno sulfônico
C	constante definida pela geometria da amostra na medida de condutividade
DMF	dimetil formamida
DMSO	dimetil sulfóxido
DSC	calorimetria diferencial de varredura
F	constante definida pela geometria da amostra na medida de condutividade
FRX	fluorescência de raios-X
H	entalpia
I	corrente
k	constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
K	relação entre o número de moles de monômero e o de oxidante
n	número de moles
N	número de elétrons
NMP	N-metil pirrolidona
PAni	polianilina
PAni(ADBS)	polianilina processada com ácido dodecilbenzeno sulfônico

PAni(AEs)	polianilina processada com ácido esteárico
PAni(ASb)	polianilina processada com ácido sebáico
PAni(ATn)	polianilina processada com ácido tânico
PAni(ATS)	polianilina processada com ácido tolueno sulfônico
PAni(HCl)	polianilina dopada com ácido clorídrico
PIC	polímero intrinsecamente condutor
S	entropia
T	temperatura
T_g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
T_m	temperatura de fusão
TMA	análise termomecânica
V	potencial
ZnEs	estearato de zinco
δ	deformação de ligação molecular
v	estiramento de ligação molecular
σ	condutividade
ω	espessura da amostra
Ω	número de arranjos possíveis para uma molécula dentro do sistema

Índice

1 Considerações iniciais

Introdução	1
Objetivos	12

2 Síntese

Introdução	13
Introdução	15
Parte experimental	20
Planejamento fatorial 2^{+1} para otimização dos reagentes e do modo de síntese	20
Planejamento experimental em estrela	22
Efeito da concentração do monômero e do oxidante	24
Caracterização	25
Síntese em escala piloto	26
Resultados e discussão	28
Planejamento fatorial 2^{+1} para otimização dos reagentes e do modo de síntese	28
Planejamento experimental em estrela	45
Efeito da concentração do monômero e do oxidante	54
Síntese em escala piloto	60
Conclusões	62

3 Processamento	65
Introdução	67
Parte experimental	69
Dopagem em solução e processamento	70
Processamento reativo em misturador interno	71
Processamento reativo da PANi com diferentes concentrações de ADBS	72
Reprodutibilidade no processamento da PANi dopada com ADBS	73
Processamento da PANi com sais de Na ⁺ ou NH ₄ ⁺ do ADBS	74
Processamento da PANi com outros ácidos orgânicos	75
Processamento da PANi contendo plastificante	75
Planejamento fatorial em estrela	76
Caracterização	77
Resultados e discussão	80
Dopagem em solução e processamento	80
Processamento reativo em misturador interno	86
Processamento reativo da PANi com diferentes concentrações de ADBS	93
Reprodutibilidade no processamento da PANi dopada com ADBS	109
Processamento da PANi com sais de Na ⁺ ou NH ₄ ⁺ do ADBS	119
Processamento da PANi contendo plastificante	121
Processamento da PANi com outros ácidos orgânicos	123
Planejamento experimental em estrela	126
Conclusões	133
4 Considerações finais	137
5 Referências	141
Referências	143

Considerações iniciais

1

Mafalda - Quino



Introdução

Até a década de 1970 a principal aplicação para polímeros na indústria eletroeletrônica era como material isolante. Com o desenvolvimento da tecnologia está sendo possível obter materiais poliméricos que apresentam uma combinação única de propriedades eletrônicas e ópticas de semicondutores e metais, além das características mecânicas, vantagens do processamento e densidade dos polímeros^{1,2}.

Polímeros convencionais contendo cargas condutoras como negro de fumo, partículas e fibras inorgânicas ou metálicas são produzidos no mundo inteiro por todas as grandes indústrias de plásticos no sentido de aliar a condutividade elétrica inerente a estas cargas às propriedades mecânicas, baixos custos e densidade da matriz polimérica. Estes materiais tornam-se condutores de eletricidade de forma extrínseca, ou seja, o polímero é um isolante preenchido com um produto que modifica sua característica original. As principais aplicações para os polímeros contendo cargas condutoras são como coberturas e embalagens para proteção contra interferência estática e radiação eletromagnética. A condutividade necessária para dissipação de carga eletrostática é de 10^{-5} a 10^{-9} S cm⁻¹ e acima de 1 S cm⁻¹ para blindagem contra interferência eletromagnética³.

A maioria dos polímeros convencionais tem condutividade inferior a 10^{-13} S cm⁻¹ (Figura 1), ao se adicionar uma carga condutora ocorre uma distribuição de agregados altamente estruturados que a partir de uma determinada concentração começam a formar uma rede contínua de condução elétrica. Nesta estreita faixa de concentrações a condutividade cresce em várias ordens de grandeza até atingir um patamar conhecido como índice de percolação; para o negro de fumo esta concentração é de 15 a 30% em massa⁴.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) possuem uma estrutura conjugada que permite a geração e propagação de portadores de carga. Os PICs distinguem-se pelas ligações duplas correspondentes a deslocalizações dos elétrons que podem transitar livremente no polímero. Como o sistema é unidimensional este fato não é suficiente para explicar a condutividade elétrica. Para se chegar à

condutividade devem ser criados sítios livres para os elétrons, o que é conseguido pela dopagem. Os elétrons do sistema conjugado podem ser removidos por agentes químicos ou eletroquimicamente com alterações na estrutura molecular e inserção de contra-íons para compensação das cargas elétricas⁵.

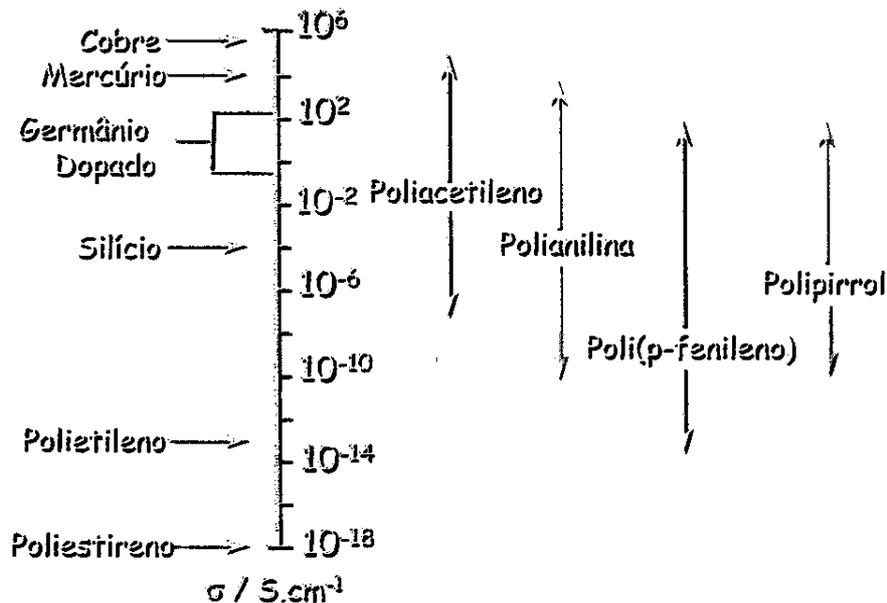
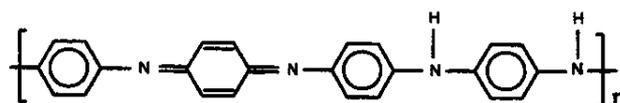


Figura 1. Faixa de condutividade para alguns materiais e comparação com os polímeros condutores.

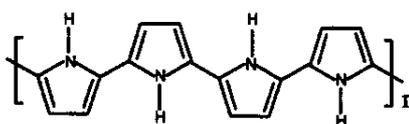
O processamento dos PICs na forma de filmes puros é necessário para a fabricação de dispositivos como baterias e capacitores, mas suas propriedades mecânicas dificultam a produção de artigos de diferentes formas e dimensões. Além de se degradarem antes da temperatura de fusão, são insolúveis na forma condutora quando dopados com ácidos inorgânicos⁵. Embora as propriedades mecânicas dos PICs sejam inferiores às dos polímeros não conjugados, são melhores que as de cargas inorgânicas ou de negro de fumo.

Como estabilidade ambiental define-se a manutenção das propriedades durante um ciclo de uso que pode ser longo (dispositivos, coberturas antiestáticas, etc.) ou curto (por exemplo embalagens descartáveis). A perda das propriedades mecânicas e queda na condutividade neste período não são desejáveis. A maioria dos PICs são apenas objetos de pesquisas por serem instáveis sob condições ambientes ou alguns dopantes serem extremamente tóxicos, assim, poucos

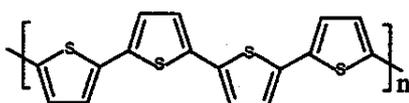
realmente apresentam aplicações práticas, sendo algumas das exceções o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), o poli(*p*-fenileno) (PPP), o politiofeno (PT), o polipirrol (PPy), a polianilina (PAni) (Figura 2) e os derivados* destes compostos que tem se destacado devido à estabilidade⁶. Um grande inconveniente apresentado por estes materiais é a dificuldade de processamento por métodos convencionais da indústria de plásticos. Porém, a possibilidade de se controlar seus estados condutores e isolantes e as características relativas aos estados oxidados e reduzidos, os tornam atraentes não apenas cientificamente, mas também tecnologicamente. Desta forma, surgem aplicações diferentes das citadas para os polímeros contendo cargas inorgânicas condutoras, sendo alguns produtos já disponíveis comercialmente, como: capacitores, baterias, proteção contra corrosão, displays eletroluminescentes, LEDs (Light Emitting Device) e LEPs (Light Emitting Polymer).



Polianilina



Polipirrol



Politiofeno

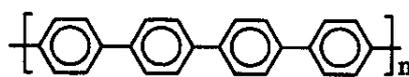
Poli(*p*-fenileno)Poli(*p*-fenileno vinileno)

Figura 2. Estruturas dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

* Ao se citar os polímeros e seus derivados, obtidos a partir dos monômeros com grupos substituintes no anel, freqüentemente utilizam-se os termos no plural, como polianilinas, polipirróis, polifenilenos, etc.

Em geral as aplicações dos polímeros condutores são quase que apenas objetos de pesquisas, implicando em alto grau de sofisticação e baixo rendimento do material desejado. Em casos específicos, os custos inevitavelmente se refletem no encarecimento da síntese (as exceções mais notáveis são as polianilinas). Não se pode evitar a adoção relativamente rápida destes materiais em várias aplicações onde a combinação única de propriedades compensa o custo efetivo total da solução executada⁷.

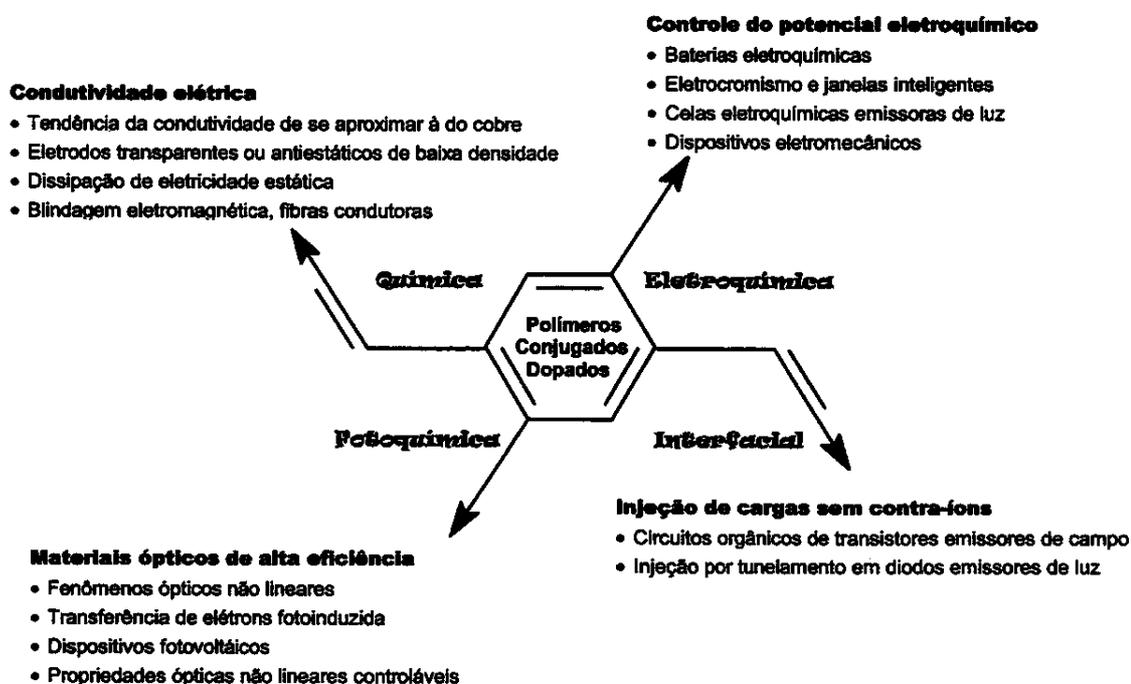


Figura 3. Esquema de métodos de dopagem de polímeros conjugados com aplicações e fenômenos físicos a elas relacionados².

Os PICs apresentam dois métodos principais de polimerização, o eletroquímico e o acoplamento químico. Industrialmente a síntese química é mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material. No entanto, algumas aplicações ainda necessitam do polímero produzido eletroquimicamente por resultar em compostos mais puros e homogêneos e até

simplificar algumas etapas de processamento, por exemplo, na confecção de estruturas de pequenas dimensões em dispositivos eletrônicos e ópticos.

Algumas rotas de síntese de PICs são muito simples e podem ser facilmente adaptadas para escala piloto ou industrial (poli(*p*-fenileno vinileno), polipirróis e polianilinas), outras requerem ambientes isentos de umidade (polifenilenos e politiofenos). Ambas são válidas para os monômeros substituídos ou não (com exceções). Entre estes polímeros, a PANi é a mais indicada para preparação em larga escala devido ao baixo custo dos reagentes e à simplicidade da síntese, que pode ser realizada em atmosfera ambiente.

No momento, muito precisa ser feito para o desenvolvimento de sistemas poliméricos que não apenas tenham um alto nível de condutividade elétrica, mas também sejam estáveis e economicamente viáveis. Estima-se que, a menos que o consumo comercial significativo seja desenvolvido, estes materiais serão mais provavelmente revertidos de volta à simples curiosidade acadêmica⁸.

Polianilina

A polianilina tem tido destaque como polímero condutor por apresentar diversas propriedades de semicondutores combinadas com um custo relativamente baixo. A possibilidade de processamento e a satisfatória estabilidade ambiental apontam um grande potencial em aplicações tecnológicas^{9,42}.

A PANi foi primeiramente preparada em 1834, porém, só na década de 1980 suas propriedades foram reconhecidas, despertando interesse devido à facilidade de síntese e alto rendimento¹⁰. A polianilina pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, dos quais a esmeraldina, 50 % oxidada, é a forma mais estável apresentando uma molécula de dopante para cada duas unidades monoméricas, como mostra a Tabela 1¹¹. Este estado contém unidades repetitivas de amina-fenileno e imina-quinona. Além da elevada condutividade elétrica, que chega à ordem de 10^2 S cm^{-1} , outra propriedade interessante da polianilina é exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico¹²⁻¹⁴.

Tabela 1. Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina¹⁵.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos referem-se à absorção máxima (UV/VIS) em nm.

Síntese da polianilina

A PANi condutora de elétrons é produto do acoplamento 1,4- de moléculas monoméricas de anilina. Tanto química como eletroquimicamente, esta reação de acoplamento é dominante em meio ácido (pH 0-1). Se o pH do meio for aumentado começam a predominar as estruturas isolantes¹⁶.

Os polímeros condutores podem ser gerados eletroquimicamente por oxidação anódica sobre eletrodos metálicos ou de semicondutores. De modo geral, a síntese ocorre em uma cela contendo a solução eletrolítica e o monômero, o meio pode ser aquoso ou orgânico. As dimensões do filme formado são limitadas pela superfície do eletrodo e pela densidade de carga, possibilitando ainda a caracterização do material *in situ*. Os principais métodos de síntese eletroquímica são: o potenciostático, sob potencial fixo; galvanostático, mantendo-se a densidade de corrente fixa e abaixo de 10 mA cm⁻²; e o potenciodinâmico, com varredura de

potencial de $-0,2$ a $1,2$ V (utilizando-se eletrodo de calomelano saturado como referência em solução aquosa ácida)^{17,18}. Na síntese química o acoplamento ocorre sob a ação de um agente oxidante e o polímero precipita na forma de um pó dopado com o ácido presente na solução.

Propriedades da polianilina

a) Eletroquímicas

A voltametria cíclica permite estudar os diferentes estados de oxidação e o comportamento da PAni sintetizada química ou eletroquimicamente e depositada sobre um eletrodo de trabalho inerte. A solução eletrolítica ácida pode ser orgânica ou aquosa e deve estar isenta do monômero. O polímero é submetido a uma varredura de potencial sob velocidade constante e a resposta é a variação na corrente. A resposta eletroquímica da PAni envolve o transporte de elétrons deslocalizados e movimentação dos ânions através do sistema conjugado. Para manter a eletroneutralidade do polímero, a carga também se desloca com os íons eletroativos durante a eletrólise. A transferência de elétrons para a solução ocorre na interface entre o sólido e o líquido mediante reação no polímero. Os polímeros intrinsecamente condutores se distinguem por possuir um estado semi-oxidado de maior condutividade que, quando reduzido pode exibir uma alta corrente capacitiva^{39,42}.

b) Ópticas

As reações redox da PAni envolvem a mudança na coloração de acordo com o estado de oxidação e a protonação, abrangendo o amarelo, o verde, o azul e podendo chegar ao violeta (ver Tabela 1). O espectro de absorção na região do UV/VIS obtido *in situ* durante a voltametria cíclica é composto por bandas relativas às transições permitidas entre os níveis eletrônicos do polímero. Nos cromóforos correspondem às formas conjugadas aromáticas e quinônicas¹⁹.

c) Fotovoltaicas

Assim como os semicondutores inorgânicos, a polianilina apresenta efeitos fotoeletrônicos característicos de semicondutores tipo p em junções sólidas. Quando

a PANi é excitada por diferentes fontes de luz, gera uma fotocorrente muito complexa que depende da natureza do fluxo luminoso e do estado de oxidação do polímero²⁰.

d) Térmicas

A PANi BE é estável até 400 °C, sofrendo apenas a perda da umidade residual até 100 °C. Porém quando dopada com ácidos inorgânicos como o HCl a análise termogravimétrica revela a volatilização do dopante entre 50 e 250 °C^{21,22}. Uma forma de se aumentar a temperatura de degradação da PANi condutora é a utilização de ácidos funcionalizados de alta massa molar e alto ponto de ebulição.

As temperaturas de transição, como a transição vítrea (Tg) e a fusão (Tm) são de fundamental importância no processamento térmico de um polímero. Wei e cols. reportaram a Tg da PANi pela primeira vez em 1992 para filmes de PANi BE obtidos por dissolução em NMP (1-metil-2-pirrolidona). Neste caso a temperatura de transição vítrea observada por DMA (análise dinâmico-mecânica) variou de 140 a 220 °C sendo dependente da quantidade de solvente residual na amostra²³, indicando um efeito de plastificação. Para a PANi dopada a observação da Tg é mais difícil devido à rigidez das cadeias moleculares.

e) Catalíticas

Os semicondutores inorgânicos geralmente exibem habilidades catalíticas, características também estudadas em seus análogos orgânicos. Devido às propriedades adsorventes acompanhadas pela mudança nas propriedades elétricas, alguns polímeros conjugados possuem um comportamento típico do processo de quimiosorção por transferência de carga.

A polianilina apresenta uma superfície ativa maior que sua superfície geométrica e possui atividade catalítica seletiva. Estas propriedades foram estudadas por Gallard e cols.²⁴. Os autores demonstraram que a PANi exibe um comportamento catalítico importante na decomposição do óxido nitroso e na isomerização do butadieno⁴².

As propriedades eletrocatalíticas da PANi permitem que a inserção de um heteropoliânion como contra-íon resulte em um sistema interessante no qual a atividade eletroquímica combina dois tipos de processos redox: um associado com a estrutura do polímero e outro relativo aos vários estados redox possíveis do dopante.

O heteropoliânion pode ser incorporado à PANi via dopagem química ou eletroquímica e envolve a abstração do próton do ácido, alterando sua atividade e seletividade em sistemas catalíticos^{25,26}.

f) Solubilidade

Um dos métodos mais utilizados para o processamento da PANi é a partir de uma solução. Geralmente isto é feito com a PANi BE (isolante) em soluções que podem chegar a até 20 % (m/m) de PANi com posterior dopagem²⁷. No entanto Cao e cols.²⁸ demonstraram a possibilidade em se dissolver a PANi na forma condutora dopada com ácidos funcionalizados surfactantes, chegando a soluções contendo até 10 % (m/m) de PANi, este procedimento permitiu a formação de filmes orientados com condutividades de até 300 S cm⁻¹. Os solventes mais utilizados na dissolução da PANi são a NMP, algumas aminas e H₂SO₄ concentrado.

Processamento

Devido à alta conjugação, os PICs tem uma estrutura muito rígida o que torna difícil a solubilização, fusão e deformação termoplástica do material, principalmente quando dopado.

Segundo Mattoso²⁹, a polianilina pode ser processada por uma variedade de técnicas, destacando-se:

- | | |
|--|--|
| a) Filmes por solução ("casting"). | f) Blendas poliméricas com |
| b) Filme-gel. | polímeros convencionais. |
| c) Filmes depositados por via eletroquímica. | g) Técnica de <i>Langmuir-Blodgett</i> . |
| d) Fiação por solução | h) Técnica de automontagem. |
| e) Polimerização química <i>in situ</i> . | |

Com exceção do método de blendas poliméricas obtidas por mistura mecânica, estes processamentos são feitos em solução, muitas vezes utilizando solventes tóxicos, o que é um inconveniente para se trabalhar em escala industrial objetivando a comercialização. Além da necessidade de se adaptar toda uma planta para se trabalhar apenas com a polianilina, haveria o encarecimento do produto ao se utilizar várias etapas para a obtenção do produto final na forma condutora.

Perspectivas tecnológicas

A projeção de uso comercial de polímeros condutores é baseada na combinação de leveza, processabilidade e condutividade eletrônica, podendo-se citar como aplicações mais imediatas: baterias, eletrodos quimicamente modificados, membranas para separação de gases, sensores, dispositivos eletrocromicos, cobertura anti-estática, proteção contra radiação eletromagnética, podendo-se chegar até a protetores contra corrosão e atuadores eletromecânicos (músculo artificial)^{30,31,41}.

Algumas empresas produzem polímeros condutores puros ou na forma de blends. Um dos fabricantes de PANi é a Allied Signal. Exemplos de polianilina pura comercializada são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Polianilina disponível no mercado produzida pela Allied Signal³².

Produto	Dopante
polianilina Allied/Zipperling, comercializada sob a marca Versicon	não especificado
PAni/BS	benzeno sulfonato
PAni/DBS	dodecilbenzeno sulfonato
PAni standard	cloroeto
PAni/CSA	cânfor sulfonato
PAni base esmeraldina	nenhum

A Neste foi uma das primeiras empresas a se dedicar à pesquisa da polianilina com propósitos comerciais, em 1982. A Uniax foi formada em 1989-1990 por Alan Heeger e Paul Smith para a produção de polialina, sendo a Neste uma entre seus principais investidores; em 1994 a Neste adquiriu toda a tecnologia de produção de polianilina desenvolvida pela Uniax e esta passou a se dedicar a o ramo de displays e diodos poliméricos emissores de luz³³. Fundada em 1993, a Eeonyx

Corporation produz compostos condutores de polianilina e negro de fumo³⁴. Empresas de grande porte como a Monsanto Company e a Allied Signal detêm patentes que envolvem a polianilina³⁵. Entre as firmas que comercializam a polianilina estão a Ormecon Chemie (da Alemanha, subsidiária da Zipperling), a Panipol Ltd (da Finlândia, empresa formada pela Neste Oy em 1998) e a Du Pont³⁶, dos Estados Unidos, que em meados do ano 2000 comprou a Uniax.

A Aldrich dispõe de polianilina BE, PANi dopada com ácidos orgânicos sulfônicos e polianilina sulfonada (derivado da polianilina) a US\$ 44,00/10 g, US\$ 85,00/25 g e US\$ 110,00/100 ml (solução 5 % em massa)³⁷. Se for considerado como fonte de preço o mesmo catálogo Aldrich, o custo dos reagentes para se produzir 100 g de PANi BE em escala piloto seria US\$ 15,60, sem considerar os demais custos de produção (todos os preços considerados foram os menores; reagentes com teor de pureza acima de 98 %). O custo das matérias primas nacionais oscilam durante o ano, mas são menores que os cotados.

Objetivos

Desenvolvimento de um método de síntese de polianilina em escala piloto para a produção de polianilina em quantidade suficiente para o desenvolvimento de vários projetos que abrangem polímeros condutores, visando ainda a utilização de uma quantidade mínima de reagentes e a geração da menor quantidade possível de resíduos. Caracterizar os polímeros obtidos por diversas metodologias de síntese com ênfase ao rendimento e à condutividade elétrica.

Desenvolver métodos de processamento da polianilina usando um ácido orgânico como dopante e plastificante e sem a adição de uma matriz polimérica. O processamento da polianilina deve ser aplicável à indústria de polímeros convencionais. Caracterização do material obtido por diversos métodos de processamento e viabilizar suas aplicações.

Síntese

2

Benedito Cujo - Fernando Gonsales



Introdução

A polianilina é provavelmente o mais antigo polímero orgânico conjugado sintetizado, conhecido como anilina negra (*aniline black*), um pó preto e amorfo. As polianilinas comerciais possuem condutividades da ordem de 5 S cm^{-1} ².

A síntese química da PANi necessita que o monômero esteja em um meio ácido e sob a ação de um agente oxidante. Alguns dos oxidantes estudados para a PANi foram $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^{38,39}, KMnO_4 , FeCl_3 ⁴⁰, H_2O_2 ⁴¹⁻⁴³ e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^{10,39}. Este último vem sendo muito utilizado por dar bons resultados em termos de rendimento e condutividade.

Existem dois meios de obtenção da PANi com o dopante adequado para cada aplicação. O primeiro consiste na reação do monômero em solução contendo o contra-íon selecionado. O segundo consiste na neutralização em meio básico, geralmente solução aquosa de NH_3 ou NaOH , para obtenção da base esmeraldina (BE), que pode ser novamente dopada em solução contendo o íon adequado sob agitação contínua.

As características da PANi sintetizada quimicamente podem ser influenciadas por diferentes fatores, alguns deles serão estudados neste trabalho, como a relação entre as concentrações do monômero e do oxidante, a concentração de H^+ , a força iônica da solução e o uso de catalisador. Entre os parâmetros que interferem na condutividade e rendimento está a temperatura durante a reação, cuja redução tende a favorecer a obtenção do polímero com maior condutividade. Este efeito pode ser explicado por fatores termodinâmicos. Durante a polimerização em solução o número de arranjos possíveis para a molécula dentro de um sistema, $\bar{\omega}_{\text{polímero}}$, é sempre menor que para as unidades monoméricas formadoras desse polímero ($\bar{\omega}_{\text{monômero}}$) e está relacionada à diferença de entropia do sistema, ΔS , Equação 1 ⁴⁴. Deste modo a diferença de entropia será sempre menor que zero. Quanto mais negativa for a variação na energia livre de um sistema, Equação 2, mais favorecida será a reação. Como $\Delta S < 0$, o termo $-T \Delta S$ contribuirá para tornar

ΔG menos negativo (ΔG deve ser negativo para que a reação ocorra). Com a redução de T este termo é minimizado.

$$\Delta S = k \ln(\omega_{\text{polímero}} / \omega_{\text{monômero}})$$

Equação 1

Onde: k = constante de Boltzman

$\omega_{\text{polímero}}$ = número de arranjos possíveis para a molécula de polímero dentro do sistema

$\omega_{\text{monômero}}$ = número de arranjos possíveis para a molécula de monômero dentro do sistema

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Equação 2

Onde: ΔH = variação de entalpia do sistema

T = temperatura

A relação entre as concentrações de monômero oxidante pode variar de excesso de monômero, quantidades equimolares até, excesso de agente oxidante. Rodrigues e De Paoli³⁹ estudaram a oxidação da anilina com $K_2Cr_2O_7$ e $(NH_4)_2S_2O_8$ e verificaram que, quanto menor a quantidade relativa de oxidante maior a condutividade do polímero e menor o rendimento da reação. O aumento da força iônica do meio reacional promove a obtenção de materiais com alta massa molar⁴⁵. A polimerização química oxidativa envolve a remoção de elétrons do sistema π do monômero pela ação do agente oxidante. As propriedades do polímero e o rendimento da reação estão relacionados com a razão molar entre o monômero e o agente oxidante, expressa pelo parâmetro K (Equação 3)^{46,64}.

$$K = \frac{n_m \cdot N_m}{n_{ox} \cdot N_{ox}}$$

Equação 3

onde: n_m = número de moles de monômero usado na síntese,
 N_m = número de elétrons do monômero envolvidos na reação,
 n_{ox} = número de moles de oxidante usado na síntese,
 N_{ox} = número de elétrons do oxidante envolvidos na reação.

Embora os valores possam variar de acordo com o trabalho citado, assume-se que o número de elétrons envolvidos na oxidação da anilina é 2,5^{13,46}, enquanto o número de elétrons de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ envolvidos na reação é 2,0¹¹.

O primeiro passo na oxidação da anilina é a formação do cátion radical, o que independe do pH do meio e é o passo determinante na reação de polimerização (Figura 4). O cátion radical é estabilizado por ressonância (Figura 5).

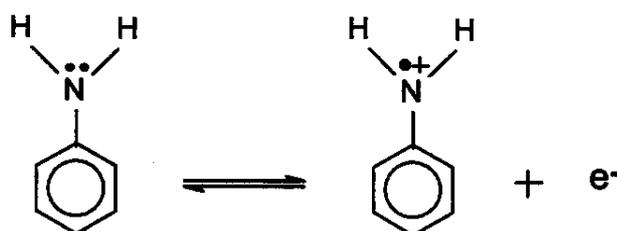


Figura 4. Formação do cátion radical na anilina, primeira etapa na polimerização.

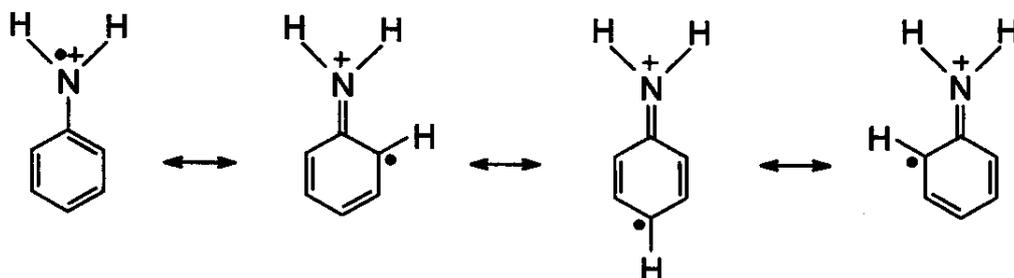


Figura 5. Formas de ressonância do cátion radical da anilina.

O passo seguinte no acoplamento é muito dependente do pH e do meio de reação. Em meio ácido o acoplamento das cadeias na posição *para* é preferencial (Figura 6). O acoplamento *orto* (Figura 7) pode levar a subprodutos em baixa concentração.

Não é possível definir o mecanismo exato da síntese da PANi porque os intermediários não foram isolados e a sua estrutura não foi determinada com exatidão. Existem propostas de que a unidade mínima seria um octâmero^{16,47}. A Figura 8 apresenta um dos mecanismos propostos para a reação da polianilina⁴².

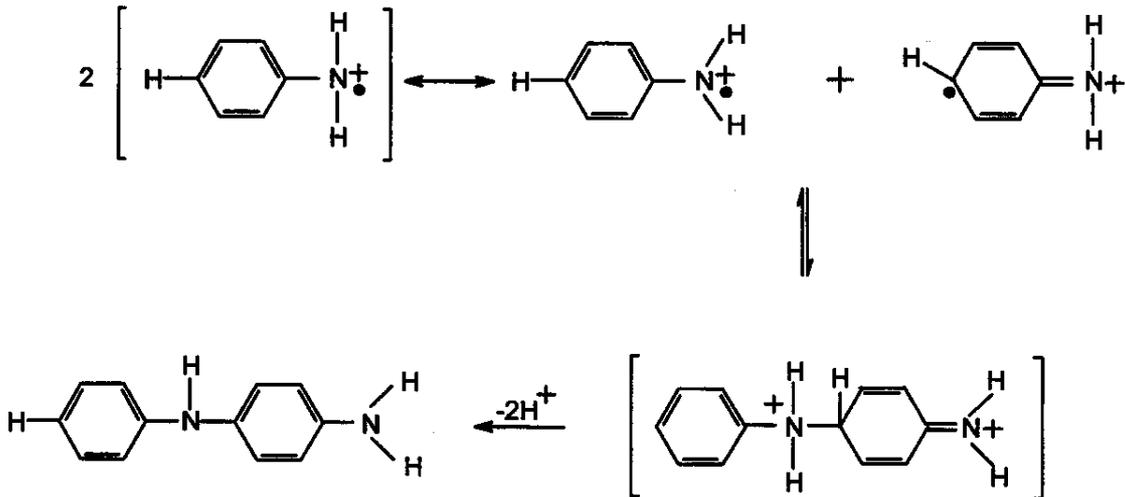


Figura 6. Segunda etapa da síntese da polianilina: formação de oligômeros, acoplamento *para*.

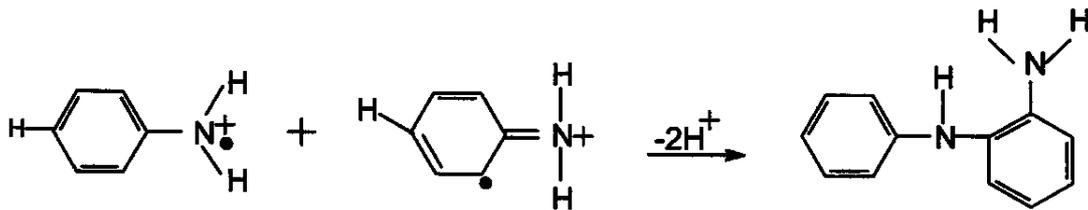


Figura 7. Acoplamento *orto* na polimerização da anilina.

A adição de sais ao meio reacional tem sido estudada por diversos autores para se melhorar as características da polianilina. A PANi pode ser sintetizada com FeCl_3 como agente oxidante resultando em uma maior massa molar em relação ao $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ⁴⁸. Moon e cols. utilizaram o FeSO_4 obtendo maior rendimento na reação (de 66 para 73 %), sem alteração na condutividade⁴⁹. O mecanismo de atuação do Fe^{2+} não é bem conhecido, mas supõe-se que atue na formação de cátions radicais no início da reação.

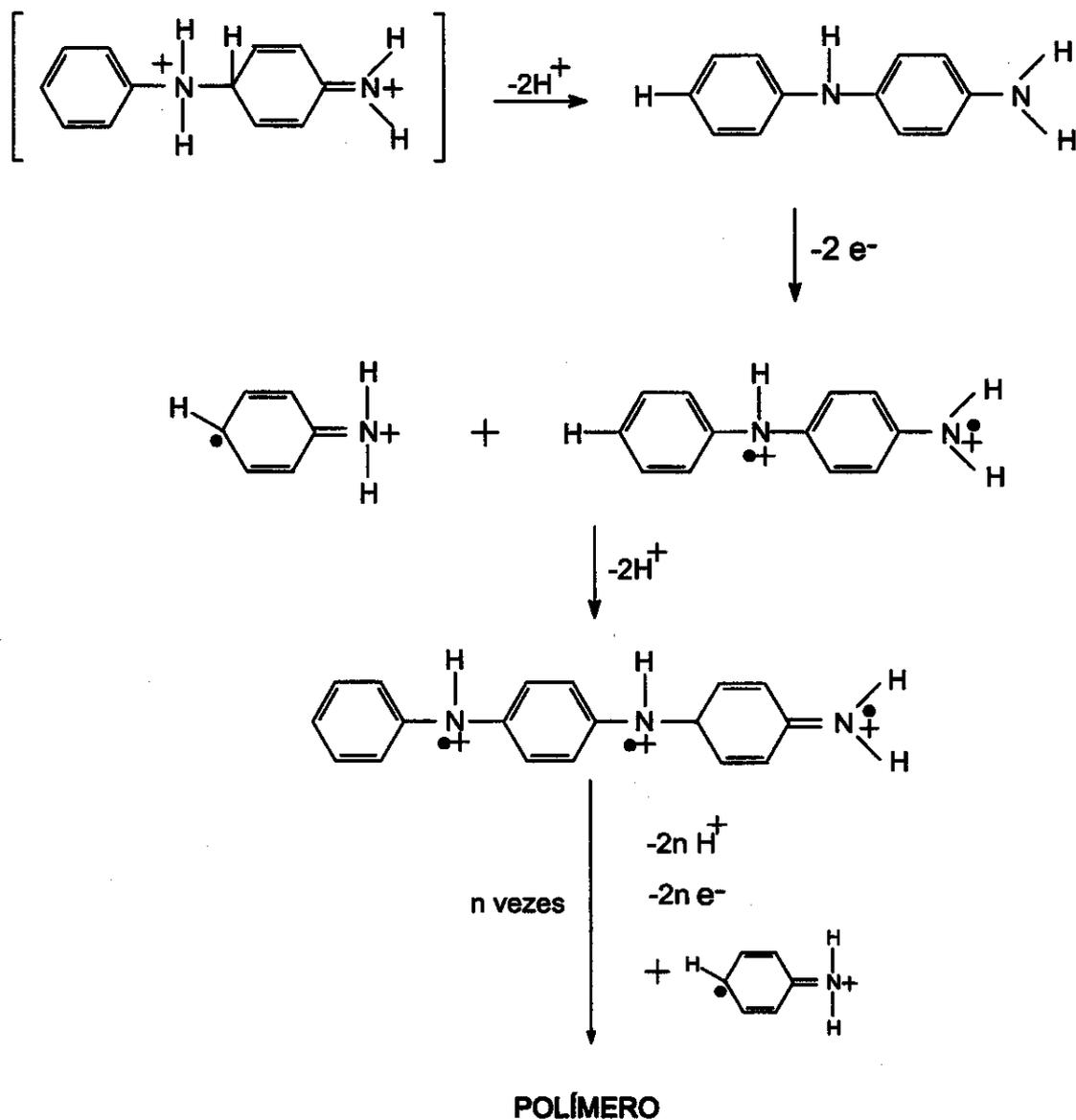


Figura 8. Mecanismo proposto para a polimerização da anilina adaptado da referência 42.

Um recurso utilizado para aumentar simultaneamente o rendimento e a condutividade da poli(*o*-metoxianilina) foi a adição de LiCl ao meio reacional¹⁴. De acordo com Matoso, a polimerização da anilina na presença de grandes quantidades de LiCl, que aumenta a força iônica do meio, resulta em um polímero com alta massa molar, conseqüentemente, menos solúvel, o que proporciona também um

maior rendimento. A condutividade da PANi deve ser proporcional à massa molar devido a um aumento na seqüência de duplas conjugadas em uma mesma cadeia⁵⁰. Gazotti e col.¹⁴ observaram que a adição de LiCl e Fe²⁺ tem um efeito sinérgico, aumentando simultaneamente o rendimento e a condutividade, e, devido à maior estabilidade ambiental, substituíram o Fe²⁺ por Co²⁺, que, assim como o Ni²⁺, é utilizado em sistemas catalíticos. Por apresentar um custo mais baixo, a força iônica do meio foi aumentada com NaCl. Os resultados obtidos por Gazotti para a poli(o-metoxianilina) serviram de base para a realização das sínteses da polianilina neste trabalho, visando altos rendimentos e condutividades.

Parte experimental

Foram realizados 3 conjuntos de experimentos para otimização da síntese:

- 1) planejamento fatorial 2⁴⁻¹ para otimização dos reagentes e do modo de síntese, onde os efeitos da concentração de NaCl, a adição de CoSO₄, o tipo de adição de oxidante (integral ou por gotejamento) e o fator K são estudados⁵¹.
- 2) planejamento fatorial em estrela, estudo simultâneo da concentração de HCl e do fator K em 5 níveis⁵¹.
- 3) efeito da concentração do monômero e do oxidante, no qual as quantidades relativas destes reagentes são mantidas e o volume é reduzido.

Além destes experimentos foram realizadas sínteses em escala piloto.

Planejamento experimental 2⁴⁻¹ para otimização dos reagentes e do modo de síntese

Foram realizadas 8 sínteses de acordo com um planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para otimização da síntese, este método foi utilizado para se obter a resposta do efeito de cada parâmetro com o menor número de ensaios⁵¹. Os efeitos estudados foram o fator K, a concentração de NaCl, a adição de catalisador (CoSO₄) e o tipo de adição de oxidante ((NH₄)₂S₂O₈), como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Ensaio 2⁴⁻¹ para otimização dos reagentes e do modo de síntese da polianilina.

Ensaio	K	Conc. NaCl / mol l ⁻¹	Adição de CoSO ₄	Tipo de adição de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
1	0,3	1	não	integral
4	4,8	3	não	integral
6	4,8	1	sim	integral
7	0,3	3	sim	integral
10	4,8	1	não	gotejamento
11	0,3	3	não	gotejamento
13	0,3	1	sim	gotejamento
16	4,8	3	sim	gotejamento

Foram utilizados 8,4 ml de anilina, previamente destilada, diluída em 150 ml de solução de HCl 1 mol l⁻¹/ NaCl 3 mol l⁻¹. Esta solução foi colocada no balão de 2 l e, quando necessário, adicionado 0,05 g de CoSO₄. O oxidante ((NH₄)₂S₂O₈) foi dissolvido em 300 ml de HCl 1 mol l⁻¹/ NaCl 3 mol l⁻¹. Na adição integral toda a solução era adicionada ao balão contendo a anilina, a partir deste momento era considerado o início da síntese para contagem de tempo por 2 h. Na adição do oxidante por gotejamento a solução era colocada em um balão de adição e todo conteúdo adicionado de forma a totalizar 1 h, mantendo-se a reação por um total de 2 h. O balão contendo o meio reacional foi resfriado com gelo e sal grosso, esperava-se a temperatura da solução inicial estabilizar em -10 °C para dar início à síntese. Na adição integral a solução de oxidante também era resfriada a -10 °C. A temperatura foi medida com 2 termômetros: um inserido no meio reacional e outro no banho de gelo. Durante as 2 h de síntese o meio reacional era mantido sob agitação.

Após 2 h de síntese o conteúdo do balão era filtrado e lavado com solução de HCl 1 mol l⁻¹ até que o filtrado saísse límpido e transparente, sendo descartado. O sólido, PAni dopada com HCl, PAni(HCl), foi seco em dessecador sob vácuo dinâmico até massa constante (variação inferior a 5 %). As PAni(HCl) resultantes

dos ensaios do planejamento fatorial foram caracterizadas por: rendimento, análise elementar de C, H, N e Cl, difração de raios-X, TGA, FTIR e condutividade elétrica. Cerca de 1 g de cada amostra de PANi(HCl) foi neutralizado em solução de NH_3 1 mol l^{-1} por 24 h, filtrado, lavado exaustivamente com água destilada e caracterizado por análise elementar de C, H e N e FRX.

Planejamento experimental em estrela

Em geral são analisados separadamente os efeitos do fator K e da concentração de ácido na síntese da PANi. O planejamento experimental em estrela permitiu a avaliação simultânea dos 2 fatores, bem como a interação entre eles. Os valores da concentração e fator K estão demonstrados no gráfico da Figura 9 e , com repetição (duplicata) do ponto central (HCl 1 mol l^{-1} / K= 2,6).

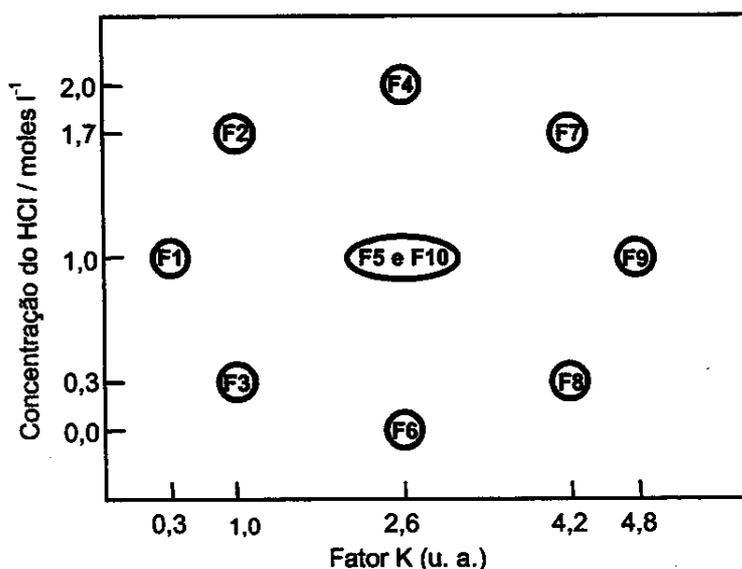


Figura 9. Planejamento experimental em estrela dos efeitos: concentração de HCl e fator K na síntese da PANi.

Tabela 4. Condições de síntese para o planejamento experimental em estrela dos efeitos concentração de HCl e fator K.

Ensaio	Conc. do HCl moles l ⁻¹	Fator K u. a.
F1	1,0	0,3
F2	1,7	1,0
F3	0,3	1,0
F4	2,0	2,6
F5	1,0	2,6
F6	0,0	2,6
F7	1,7	4,2
F8	0,3	4,2
F9	1,0	4,8
F10	1,0	2,6

Para cada uma destas sínteses foram utilizados 8,4 ml de anilina, recém destilada, diluída em 25 ml e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (adicionado por gotejamento durante 1 h. O cálculo da massa de oxidante foi feito de acordo com o fator K), dissolvido em 225 ml, ambos em solução de NaCl 1 mol l⁻¹ e HCl, cuja concentração variou de acordo com a Figura 9, além de 0,05 g de CoSO_4 , para um volume final de ~250 ml. A síntese foi mantida sob agitação por um total de 2 h, contadas a partir do início do gotejamento, resfriada em banho de gelo a -10 °C (inicial). O polímero formado era filtrado, lavado em solução de HCl 1 mol l⁻¹ até que o filtrado estivesse límpido, ou com um máximo de 3 l de solução (quando não era possível extrair todo o resíduo colorido). A PANi(HCl) obtida foi seca em dessecador sob vácuo até massa constante (variação inferior a 5 %). O polímero foi caracterizado por rendimento, análise elementar de C, N e H e condutividade elétrica.

Os resíduos (primeira parte do filtrado, sem diluição) das sínteses foram guardados e observados por 5 dias, após o que foram neutralizados com Na_2CO_3 , registrando-se suas características.

Efeito da concentração do monômero e do oxidante

Foram preparadas 3 amostras de PANi em solução de HCl 1 mol l^{-1} / NaCl 3 mol l^{-1} variando-se a concentração inicial da anilina (recém destilada). O agente oxidante dissolvido em solução de HCl 1 mol l^{-1} / NaCl 3 mol l^{-1} , foi adicionado por gotejamento durante 1 h, mantendo-se a reação por mais 1 h, sempre sob agitação. Adicionou-se 1 ml solução saturada de CoSO_4 P.A. como catalisador. Foram utilizados 0,1 moles de monômero com as seguintes concentrações iniciais: PANi(HCl)1000, $0,17 \text{ mol l}^{-1}$; PANi(HCl)500, $0,34 \text{ mol l}^{-1}$; e PANi(HCl)250, $0,67 \text{ mol l}^{-1}$, sendo as concentrações iniciais de 0,15 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ P.A. respectivamente 0,375; 0,75 e $1,5 \text{ mol l}^{-1}$. Durante a reação o meio foi mantido entre -5 e -10 °C. O fator K para estas sínteses foi 0,8.

A mistura obtida foi filtrada e lavada com HCl 1 mol l^{-1} até que o filtrado escoasse transparente. A fase líquida foi descartada e o sólido é o polímero, normalmente escuro, variando de verde (cor de esmeralda, de onde vem o nome esmeraldina) a azul. Secaram-se as polianilinas dopadas com HCl, PANi(HCl), em dessecador sob vácuo dinâmico até que a variação de massa fosse inferior a 5 %.

Para facilitar a designação, as amostras foram denominadas PANi(HCl)1000, PANi(HCl)500 PANi(HCl)250, de acordo com o volume final de solução reacional, mantendo-se as quantidades (e variando as concentrações) de monômero e oxidante. As amostras foram caracterizadas por: rendimento, análise elementar de C, H e N, TGA, FTIR e condutividade elétrica.

Caracterização

Análise elementar

CHN

A análise elementar de C, H e N foi realizada no Analisador Elementar-2400 CHN - Perkin Elmer para todas as amostras de PAni(HCl) e de PAni BE. Os resultados eram expressos como uma média da 2 ou 3 análises de cada amostra juntamente com os respectivos desvios padrão absolutos⁵².

Cloro

As fluorescências de raios-X, FRX, foram feitas nas seguintes condições de irradiação: voltagem e corrente do tubo, respectivamente, 15 kV e 0,08 mA; sob vácuo; filtro de celulose e tempo de 100 s, em um aparelho Tracor X Ray - Spectrace Instruments 5000. Os resultados foram expressos com os respectivos desvios fornecidos pelo aparelho.

Difração de raios-X

Obtiveram-se difratogramas de amostras da PAni(HCl) e PAni(ADBS) antes e após o processamento. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X Shimadzu XD-3a, com uma fonte $\text{CuK}\alpha$, potencial de 35 kV e corrente de 25 mA. Utilizou-se varredura de 2θ de 5 a 50 ° a 2° min^{-1} .

TGA

A estabilidade térmica das polianilinas foi avaliada através de curvas de TGA em um analisador térmico Du Pont 951 acoplado ao registrador Thermal Analyst 2100 – TA Instruments, em uma faixa de 25 a 900 °C, utilizando-se argônio como gás de arraste. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C min^{-1} .

Espectroscopia na região do infravermelho

Obtiveram-se os espectros por FTIR no equipamento Bomem MB Series de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho foram feitos em pastilha de KBr, com as amostras e o KBr previamente secos.

Condutividade

As condutividades dos materiais na forma de pastilha foram avaliadas com uma unidade de fonte de medida Keithley 236 (carbeto de tungstênio, espaçamento entre as pontas: 0,159 cm) acoplada a um sistema de 4 pontas Cascade Microtech C4S-64. Mediram-se as condutividades dos polímeros na forma de pastilhas antes e depois do processamento. As pastilhas das amostras foram prensadas a 450 MPa em um pastilhador para KBr. O cálculo da condutividade foi feito de acordo com a Equação 4:

$$\sigma = \left(\omega \cdot \frac{V}{I} \cdot C \cdot F \right)^{-1}$$

Equação 4

onde:

 σ = condutividade ω = espessura da amostra (cm)

V = potencial

I = corrente

C e F = constantes definidas pela geometria das amostras, para estas amostras eram 1 e 4, respectivamente^{53,54}.

Para todas as amostras eram feitas, em média, medidas em 6 potenciais e o cálculo final foi apresentado com os desvios padrão absolutos para a média dos resultados⁵². Estes desvios estão relacionados ao erro do equipamento, pressão das pontas durante a medida ou irregularidades na pastilha, entre outros.

Síntese em escala piloto

Com base nos resultados obtidos no ensaio 2⁴⁻¹ e do experimento do efeito da concentração do monômero e do oxidante estabeleceu-se o método para a síntese da PANi na planta piloto. Inicialmente utilizou-se um reator de vidro de 2,4 l. Projetou-se um reator de 12 l, que está sendo utilizado atualmente.

Para melhor aproveitamento do reator realizou-se um procedimento similar ao usado no estudo do efeito da concentração do monômero e oxidante. O volume e a concentração da solução de HCl 1 mol l⁻¹ / NaCl 3 mol l⁻¹ foram proporcionalmente

mantidos, bem como a quantidade de CoSO_4 (10 g) e os volumes dos demais reagentes foram duplicados (anilina e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, concentrações iniciais: 1,4 e 3 mol l^{-1} , respectivamente).

A Figura 10 ilustra o sistema utilizado para a síntese da polianilina no laboratório piloto. Uma solução de refrigeração contendo 40 % de glicerina e 60 % de água é resfriada por um banho termostático, o meio reacional chega a atingir $-10\text{ }^\circ\text{C}$ no início da reação. O agente oxidante, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, dissolvido em solução de HCl 1 mol l^{-1} / NaCl 3 mol l^{-1} é adicionado por gotejamento através de um funil de adição por um período de uma hora. A solução é mantida sob agitação durante 2 h e filtrada em seguida.

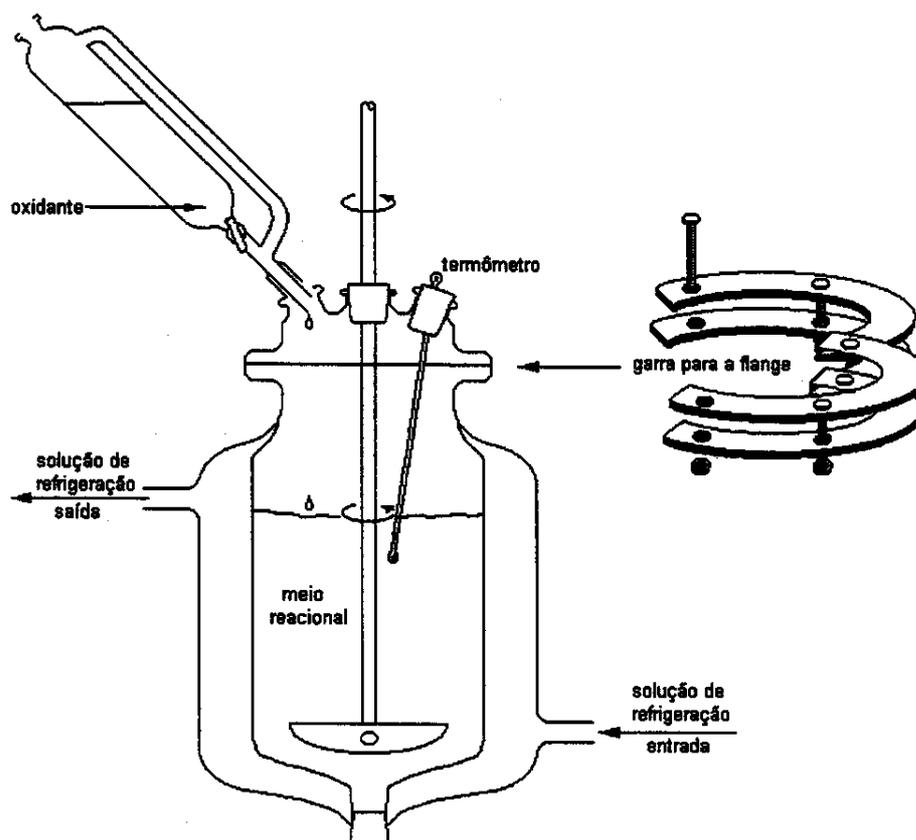


Figura 10. Esquema do reator de vidro utilizado na síntese da polianilina em escala piloto.

Como o interesse básico dos projetos realizados era em torno das polianilinas dopadas com ácidos orgânicos, logo após a reação a polianilina era lavada inicialmente com H₂O destilada e quando o filtrado tornava-se límpido, com etanol para facilitar a secagem. Em seguida a PANi(HCl) era neutralizada em uma solução aquosa 1 mol l⁻¹ de NH₃ em excesso (calculado pelo volume de base). O material era mantido sob agitação por 24 h e em seguida filtrado e seco em estufa a 90 °C até massa constante. O polímero desdopado correspondia à base esmeraldina, BE, que deve ter condutividade abaixo de 10⁻¹⁰ S cm⁻¹ (a condutividade estava abaixo do limite de detecção do equipamento).

Resultados e discussão

Planejamento fatorial 2⁴⁻¹ para otimização dos reagentes e do modo de síntese

Nesta etapa o objetivo foi estudar os efeitos dos reagentes utilizados na síntese da polianilina, os parâmetros iniciais foram pesquisados por Gazotti e De Paoli para a poli(o-metoxianilina)¹⁴.

Através do planejamento das condições de reação foi possível realizar algumas comparações entre os efeitos dos fatores: parâmetro K, força iônica do meio reacional (concentração de NaCl), adição de CoSO₄ e o tipo de adição de oxidante. As respostas estudadas são a temperatura, o rendimento, a condutividade e a estrutura⁵¹. Não foi possível determinar a massa molar e conseqüentemente o tamanho da cadeia.

A reação de acoplamento do monômero é geralmente iniciada pelo uso de persulfato de amônio, (NH₄)₂S₂O₈, conhecido como um agente oxidante muito forte (potencial de oxidação E_{ox} = 2 V), embora outros agentes oxidantes também tenham bons desempenhos^{16,42}. Neste trabalho escolheu-se o (NH₄)₂S₂O₈ por ser, juntamente com o K₂Cr₂O₇, o oxidante que resulta em maiores valores de condutividade e rendimento. A restrição ao uso dos íons Cr₂O₇²⁻ é a alta toxicidade⁵⁵.

A temperatura inicial do meio reacional das sínteses descritas neste trabalho foi -10 °C. Temperaturas mais altas têm sido utilizadas por diversos autores⁵⁶,

porém, observa-se que para valores similares de condutividade o tempo de reação aumenta muito com a elevação da temperatura. Em temperaturas mais baixas obtém-se polímeros com massas molares maiores e conseqüentemente mais condutores^{16,42}. Aumentou-se a força iônica da solução para evitar que a viscosidade do meio reacional aumentasse muito em função da baixa temperatura e a reação fosse suprimida. Para aumentar a força iônica do meio foi utilizado NaCl¹⁴, o que proporciona a formação de materiais de alta massa molar, implicando no aumento da seqüência de duplas conjugadas e conseqüente elevação da condutividade do polímero. A adição de um sal inerte ao meio reacional blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica facilitando a aproximação e adição do monômero (também carregado positivamente) à cadeia em crescimento^{29,57}.

Para a síntese da poli(o-metoxianilina)¹⁴, a adição de íons cobalto melhora a condutividade elétrica do polímero e o rendimento da reação, provavelmente devido à participação destes na formação do cátion radical. O emprego simultâneo de NaCl e Co²⁺ melhora ainda mais o rendimento e a condutividade do material devido ao efeito sinérgico nas suas propriedades.

De acordo com Yu⁵⁸, a oxidação da anilina por um oxidante químico pode ocorrer de forma estável a temperatura ambiente. A velocidade de reação depende da temperatura na faixa de 0 a 80 °C. A variação na entalpia de reação é alta ($\Delta H = -372 \text{ kJ mol}^{-1}$) e não varia com uma temperatura inicial entre 0 e 77 °C ou com a concentração do monômero, mas varia com a concentração do oxidante. A energia de ativação de 44,3 kJ mol⁻¹ não depende das condições da reação. A reação pode ser dividida em dois estágios:

- (i) Um estágio lento e atérmico que depende das condições do pH, da temperatura e da concentração dos reagentes.
- (ii) Um estágio rápido e exotérmico que varia ligeiramente com a temperatura aplicada, dependente desta.

A cinética de polimerização pode ser afetada pelo oxidante, pela razão K, pela presença de surfactantes, além da temperatura inicial da síntese, apresentando um período de indução menor para temperaturas maiores⁵⁹.

Embora os gráficos da Figura 11 não tenham definições muito boas (o que poderia ser conseguido acoplando-se termopares a um registrador para monitorar a temperatura durante a síntese e utilizando-se um sistema com melhor isolamento térmico), é possível determinar o perfil da variação da temperatura em função do tempo durante a síntese.

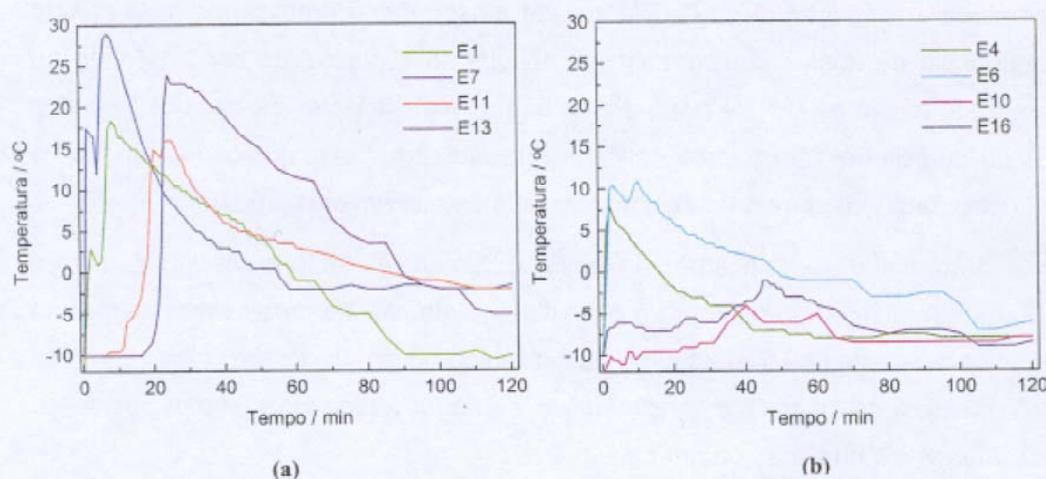


Figura 11. Variação da temperatura durante a síntese da polianilina de acordo com o planejamento experimental para (a) $K = 0,3$ (E1, E7, E11, E13) e (b) $K = 4,8$ (E4, E6, E10, E16).

Com exceção da amostra E4, na qual adicionou-se mais gelo ao banho após 29 min de síntese, em todas as amostras a adição de gelo só foi necessária após 40 min de reação. Apesar da instabilidade da medida, pode-se verificar o perfil de temperatura durante a ocorrência das reações. Um fato que pode aparecer como erro nos gráficos, mas muito nítido durante as medidas, foi a queda brusca da temperatura no início da síntese seguida de um rápido aumento atingindo um máximo, principalmente quando foi utilizado excesso de oxidante ($K = 0,3$). O caso mais extremo é o da amostra E7, cuja temperatura varia nos 10 primeiros minutos de reação como mostra a Tabela 5, atingindo uma diferença de 39 °C entre a temperatura inicial (mínima) e a máxima. Esta etapa intermediária coincide com o início da coloração do meio reacional (que pode variar de azul a vermelho). Em seguida a temperatura volta a aumentar em consequência da reação em cadeia,

quando há a formação e precipitação do polímero⁶⁰. Se a reação fosse iniciada com moléculas de trímero de anilina a polimerização poderia acontecer via um mecanismo autocatalítico, ou seja, oligômeros oxidados também podem catalisar a oxidação da anilina na formação do cátion radical ou acoplar moléculas de anilina, os oligômeros reduzidos maiores são então oxidados pelo excesso de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ⁶¹.

Tabela 5. Temperatura do meio reacional durante a síntese da amostra E7 para os primeiros 10 min de reação.

Tempo / min	Temperatura / °C	Tempo / min	Temperatura / °C
0	-10	6	28,5
1	17,5	7	29,0
2	17,0	8	28,5
3	16,5	9	27,0
4	12,0	10	26,0
5	25,0		

Em geral cita-se a temperatura do banho em que a síntese foi realizada^{14,48,62}, porém observou-se que a temperatura máxima do sistema depende das condições de reação. O tempo necessário para se atingir a temperatura máxima é inferior a 1 min para adição integral, e nas adições por gotejamento leva cerca de 20 min para a síntese com excesso de oxidante e cerca de 40 min quando $K= 4,8$ (pouco oxidante)⁶³. Na adição por gotejamento a concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ no meio reacional é mantida baixa por ser inserido ao longo de 1 h e ser consumido a medida em que vai sendo adicionado, desta forma o calor é mais facilmente dissipado. Nos experimentos realizados com excesso de oxidante ($K= 0,3$) as maiores temperaturas aparecem nas reações contendo CoSO_4 , enquanto para $K= 4,8$ predomina a adição integral de oxidante como fator que provoca um efeito mais exotérmico.

Após cerca de 3 min de síntese as soluções já se tornavam coloridas, o que indica a formação de cadeias conjugadas. Para os ensaios com $K=4,8$ o meio reacional era límpido e ficava azul claro, após 8 - 9 min a coloração se intensificava impossibilitando a visualização do sólido. Utilizando-se $K=0,3$ a coloração inicial era violeta e a formação do precipitado escuro iniciava após cerca de 10 min de reação.

A Tabela 6 mostra o resultado da análise elementar de C, H e N para todas as amostras e de Cl para as amostras E4, E6, E10 e E16 (onde $K=4,8$). Não foi possível quantificar Cl em todas as polianilinas (devido ao limite de detecção máximo em relação à amostra padrão na FRX). A partir destes resultados calcularam-se as fórmulas mínimas para cada amostra de PAni(HCl) e que podem ser comparadas com o calculado para a estrutura proposta da PAni(HCl), (equivalente a 25 % da estrutura - Tabela 1 – ou seja, um anel monomérico e 0,5 molécula de HCl). Este resultado não coincide com o calculado, apresentando, diferenças nas proporções de C e N em relação à PAni(HCl) esmeraldina. Genies e cols.⁶⁴ propuseram que pode ocorrer degradação da polianilina ao se utilizar uma grande quantidade de oxidante, o que explicaria a dificuldade em se obter bons resultados na análise elementar principalmente para as condições em que $K=0,3$. Para complementar estes dados foram realizadas análises de cloro por fluorescência de raios-X (FRX) nas amostras neutralizadas em solução de NH_3 , como será visto adiante. Assim foi possível avaliar se o Cl presente no polímero provém do excesso de HCl ou está ligado covalentemente à molécula.

É interessante notar que, nas amostras sintetizadas com excesso de oxidante (E1, E7, E11 e E13) as porcentagens de C, N e H são proporcionalmente menores que nas de $K=4,8$ (E4, E6, E10 e E16), o que poderia significar que a fração de dopante (HCl) é maior; neste caso, seria de se esperar uma elevação nos valores de condutividade, o que não ocorre, como será visto. A fração de Cl⁻ é alta mesmo para a PAni sintetizada com menos oxidante. É provável que esteja associado aos elétrons livres dos N aromáticos na PAni.

Tabela 6. Resultado da análise elementar para as amostras de PANi(HCl) obtidas nas sínteses segundo o planejamento fatorial 2^{4-1} . Os desvios para análise de C, N e H são o desvios padrão absolutos calculados a partir de 3 medidas e para a FRX são dados pelo aparelho. Fórmula mínima parcial calculada a partir da análise elementar para 25 % da estrutura de PANi(HCl) 50 % dopada (1 anel monomérico e 0,5 molécula de HCl). A fração desconhecida de Cl corresponde a x.

Amostra	C (1) / %	N (1) / %	H (1) / %	Cl (2) / %	total	Fórmula mínima parcial
E1	47,82 ± 0,05	8,39 ± 0,03	1,52 ± 0,03	-	57,73	C ₇ N ₁ H ₃ Cl _x
E4	56,12 ± 0,08	10,83 ± 0,02	3,31 ± 0,09	28,30 ± 0,08	98,56	C ₆ N ₁ H ₄ Cl ₁
E6	56,3 ± 0,2	10,905 ± 0,005	3,5 ± 0,3	26,55 ± 0,08	97,3	C ₆ N ₁ H ₅ Cl ₁
E7	46,37 ± 0,05	7,86 ± 0,06	1,5 ± 0,2	-	55,7	C ₇ N ₁ H ₃ Cl _x
E10	56,4 ± 0,2	10,93 ± 0,02	3,5 ± 0,1	28,09 ± 0,08	98,9	C ₆ N ₁ H ₅ Cl ₁
E11	45,4 ± 0,2	7,74 ± 0,08	1,4 ± 0,1	-	54,5	C ₇ N ₁ H ₃ Cl _x
E13	47,80 ± 0,02	8,54 ± 0,01	1,5 ± 0,1	-	57,8	C ₇ N ₁ H ₃ Cl _x
E16	56,08 ± 0,03	11,03 ± 0,01	3,5 ± 0,2	28,51 ± 0,08	99,1	C ₆ N ₁ H ₄ Cl ₁
calculado	66,2	12,9	4,6	16,3	83,7	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,5}

(1) Determinado por análise elementar de C, H, e N (Perkin Elmer 2400).

(2) Determinado por fluorescência de raios-X.

Para o cálculo inicial do rendimento considerou-se a massa de polímero obtida como composta apenas por PANi(HCl) 50 % dopada (2 moléculas de HCl para 4 anéis monoméricos) na forma esmeraldina, porém em alguns ensaios os valores superam 100 %. Decidiu-se calcular o rendimento em relação ao C e N, sendo a anilina a única fonte de carbono na síntese (Tabela 7).

Dos fatores estudados, observou-se que o principal era o parâmetro K, sendo que os demais tiveram pouca ou nenhuma influência nas respostas de condutividade e rendimento da reação, com exceção da concentração de NaCl para K= 0,3. Neste caso o rendimento aumenta com a elevação da concentração do sal. Para K= 4,8 não há alteração significativa no rendimento.

Tabela 7. Rendimento da PANi(HCl) no planejamento 2^{4-1} .

Amostra	Massa / g	Rendimento em relação a massa / %	Rendimento em relação a C / %	Rendimento em relação a N / %
E1	7,75	77,5	56,2	50,0
E4	2,13	21,3	18,2	17,0
E6	2,12	21,2	18,0	17,7
E7	10,79	107,9	75,8	65,4
E10	2,12	21,2	18,2	17,7
E11	10,46	104,6	72	62,3
E13	8,03	80,3	58,2	53,1
E16	2,09	20,9	17,7	17,7
Calculado	10,0	100	100	100

Como estes experimentos foram feitos de acordo com o fatorial fracionário 2^{4-1} , calcularam-se os fatores e construiu-se a superfície de resposta para o rendimento em função da concentração de NaCl e de K, que, ao contrário do tipo de adição de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (por gotejamento ou integral) e da adição de CoSO_4 , são variáveis contínuas e por isto as superfícies não puderam ser calculadas em função destes fatores. Para o rendimento foram utilizadas as massas de material, mas quaisquer dos métodos de cálculo de rendimento poderiam ser utilizado por serem proporcionais.

Atribuíram-se os sinais de cada fator para a montagem da matriz e o cálculo dos efeitos dos fatores, as letras em parênteses foram atribuídas pelo programa que calculou os efeitos e a superfície de resposta e estão presentes no gráfico foram mantidas para melhor entendimento da notação.

Tabela 8. Fatores utilizados no planejamento experimental em estrela e a atribuição de sinais para o cálculo da superfície de resposta.

Fator	-	+
K (A)	0,3	4,8
[NaCl] (B) / mol l ⁻¹	1	3
Tipo de adição de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (D)	gotejamento	integral
Adição de CoSO ₄ (C)	sim	não

Pelo resultado da Tabela 9 tem-se que o principal fator no rendimento é o K e com menor influência a concentração de NaCl. Como o fatorial é fracionário, a resposta das interações é dada como a soma de 2 fatores, mas foi admitido que as interações envolvendo o fator "tipo de adição de (NH₄)₂S₂O₈" não são importantes porque seu efeito principal é desprezível (da ordem de 10⁻², valor baixo em relação aos demais), tem-se que a interação AB (K e [NaCl]) é ~-1,4, tendo alguma influência no rendimento. Os demais fatores não foram considerados devido aos baixos valores.

Tabela 9. Resultados do planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para estudar o rendimento da síntese da PAni(HCl).

Variáveis e interações	Valores
K (A)	-7,142
AB=CD	-1,373
AC=BD	-0,162
Tipo de adição de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (D)	-2,250 x 10 ⁻²
AD=BC	2,500 x 10 ⁻³
CoSO ₄ (C)	0,142
NaCl (B)	1,363

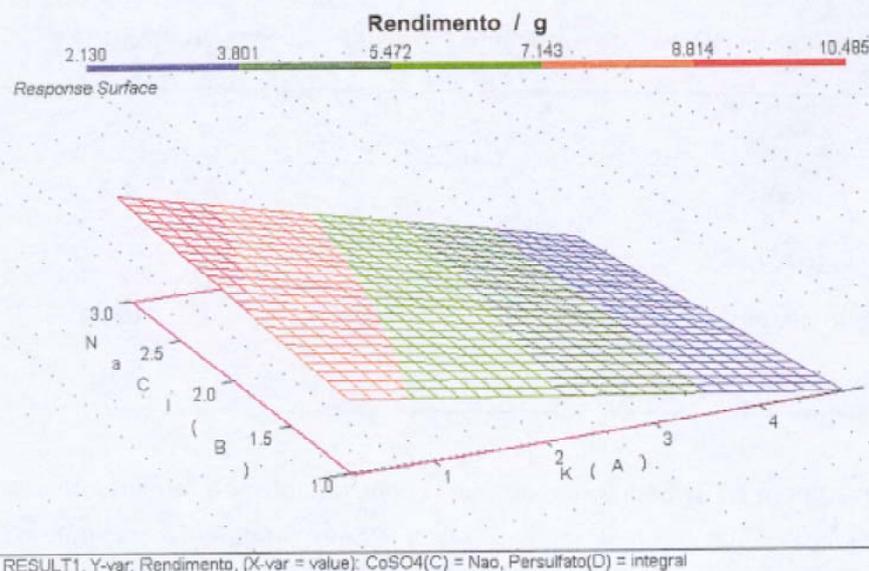


Figura 12. Superfície de resposta do planejamento 2^{4-1} para o rendimento.

A Figura 12 ilustra o comportamento do rendimento da reação segundo o planejamento 2^{4-1} em relação aos fatores K e [NaCl]. A região em vermelho está relacionada às condições de maiores rendimentos, enquanto a faixa azul é a que resultou em menores massas. Pode-se notar o comportamento previsível: maiores rendimentos com a redução de K³⁹. Os ensaios realizados com K= 0,3 (excesso de oxidante) apresentaram rendimentos superiores aos efetuados com K= 4,8. Fica clara a influência da adição de uma quantidade maior de NaCl, que também favoreceu o rendimento, mas apenas quando K= 0,3, o que demonstra que as duas condições apresentam um efeito sinérgico, como demonstrou o cálculo das interações.

Inicialmente o alto rendimento poderia ser atribuído à presença de água no polímero, que é difícil de ser retirada mesmo sob vácuo dinâmico⁶⁵. Assim como a anilina, a PANi forma ligações de H com facilidade, retendo a umidade do ambiente. A análise elementar mostra que a quantidade de Cl nas amostras está além do calculado, indicando, também pela menor quantidade de H na fórmula mínima em relação ao calculado, a possível substituição de elementos na estrutura da

PAni(HCl), resultando em um derivado clorado de polianilina. Investigou-se a possibilidade de haver Cl ligado covalentemente à cadeia de polianilina. Parte de cada amostra de PAni(HCl) foi neutralizada e exaustivamente lavada com água destilada. O resultado da análise elementar destas amostras de PAni BE secas é mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Resultado da análise elementar para as amostras da PAni BE neutralizadas e lavadas, preparadas segundo o planejamento fatorial 2^{4-1} . Os desvios para C, N e H são desvios padrão absolutos (calculados para 2 ou 3 análises da mesma amostra) e para o Cl é dado pelo aparelho. Os cálculos e a fórmula mínima parcial são para 25 % da estrutura da PAni BE (1 anel monomérico).

Amostra	C (1) / %	N (1) / %	H (1) / %	Cl (2) / %	total / %	Fórmula mínima parcial
E1	51,46 ± 0,05	10,01 ± 0,01	3,43 ± 0,01	14,49 ± 0,04	79,39	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,6}
E4	69,03 ± 0,05	13,23 ± 0,07	5,06 ± 0,07	2,15 ± 0,02	89,47	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,06}
E6	72,14 ± 0,09	13,84 ± 0,07	4,88 ± 0,04	2,01 ± 0,01	92,87	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,06}
E7	52,28 ± 0,08	10,48 ± 0,03	3,25 ± 0,01	15,11 ± 0,04	81,12	C ₆ N ₁ H ₄ Cl _{0,6}
E10	70,43 ± 0,3	13,47 ± 0,04	5,12 ± 0,02	1,97 ± 0,01	91,0	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,06}
E11	53,35 ± 0,06	10,37 ± 0,05	3,69 ± 0,04	13,82 ± 0,04	81,23	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,5}
E13	53,0 ± 0,6	10,5 ± 0,1	3,62 ± 0,05	13,34 ± 0,4	80,5	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,5}
E16	69,83 ± 0,05	13,37 ± 0,01	5,16 ± 0,1	2,13 ± 0,02	90,5	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,06}
calculado	79,54	15,46	5,01	-	100	C ₆ N ₁ H _{4,5}

(1) Determinado por análise elementar de C, H, e N (Perkin Elmer 2400).

(2) Determinado por fluorescência de raios-X.

De fato, ainda existe Cl presente nas amostras, mesmo se tratando da PAni BE (neutralizada). Poderia se supor que a extração do HCl não foi eficiente, mas todas as amostras passaram pelo mesmo processo e a diferença entre as amostras preparadas com excesso de oxidante é grande em relação às demais. O cálculo da fórmula mínima é uma aproximação, mas as frações de Cl nas amostras preparadas com menor concentração de oxidante foi mantida para que fosse feita uma comparação.

O potencial de redução do par redox $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ (2 V) é superior ao do Cl_2/Cl^- (1,6 V) favorecendo a evolução de Cl_2 no meio reacional. Durante a formação do Cl_2 ocorre a geração de radicais livres que podem ser transferidos para a anilina favorecendo a formação do cátion radical. A maior concentração de NaCl gera maior quantidade de radicais que podem ser transferidos para o monômero ou oligômero e por isto o rendimento da PANi(HCl) em um meio contendo maior concentração de NaCl é maior. O elevado valor da massa não é apenas resultante de maior quantidade de Cl na molécula, considerando que o rendimento em relação a C e a N também são maiores.

Em média, a proporção de elementos nos polímeros está próxima ao calculado, havendo o Cl a mais na molécula. Sendo considerada a presença do Cl substituindo um átomo de H, este último está em pequeno excesso, o que seria normal considerando-se a água na molécula. Há uma variação na proporção de C e N (o H pode variar mais devido à água), entre a PANi(HCl) e a PANi BE, supondo-se que possa ter acontecido uma extração de algum subproduto contendo C solúvel em meio básico.

Os resultados acima são apenas aproximados pois são utilizadas 2 técnicas analíticas diferentes. Outros elementos presentes nas amostras são: Al, Ca, Fe e Cu, impurezas com menos de 0,3 % nas amostras, além do O, calculado por diferença da análise elementar de C, H e N (Perkin Elmer 2400) e da análise por FRX (que além dos elementos pesados também fornece o total de C, N, H e O por diferença na amostra). Se usarmos este dado para calcular o total de O tem-se em torno de 20 % quando $K= 0,3$ (excesso de oxidante) e cerca de 7 % para $k= 4,8$, resultando em uma proporção molar de O nas amostras em torno de 2,5 e 0,25, respectivamente. Como a PANi é higroscópica, supõe-se que o oxigênio seja proveniente da água presente no polímero. Estes resultados não seriam suficientes para explicar a fórmula idealizada da PANi, supondo-se que todo o oxigênio seja proveniente de água de hidratação, estariam faltando átomos de H. Como será visto adiante nas análises TGA, a água realmente deve estar presente nas amostra, concluindo-se que a baixa concentração de H pode ser atribuída à reticulação da cadeia durante a síntese.

Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 13 mostra o espectro FTIR para as amostras sintetizadas de acordo com o fatorial fracionário 2^{4-1} . As regiões onde ocorrem as absorções são coincidentes para todas as amostras, no entanto, as intensidades relativas variam.

Absorções devidas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações N-H ligadas a grupos quinônicos ocorrem na região de $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ com baixa intensidade. As intensidades relativas nesta região para as amostras sintetizadas com excesso de oxidante ($K= 0,3$, amostras E1, E7, E11 e E13) são menores que para as demais, significando que a contribuição das vibrações do grupo N-H, e conseqüentemente sua concentração, é menor. Este é mais um resultado que indica a possibilidade de haver ligações cruzadas entre o N e outros anéis aromáticos, ou a perda de N devido às condições de síntese. Como já foi observada a falta de moléculas de H na estrutura do polímero pela análise elementar, a primeira opção é a provável.

As absorções registradas por pequenos picos em 2362 cm^{-1} se devem ao CO_2 atmosférico, não estando relacionadas às amostras. A partir de 1700 cm^{-1} até o infravermelho próximo ocorre a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, característica de semicondutores. As polianilinas devem apresentar absorções entre 1600 e 1400 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C-N dos anéis benzênicos ou quinônicos. Para algumas amostras os picos não estão muito claros (E4, E6, E10 e E13), mas não há aspectos de síntese comum a todas. Além destas, pode-se ainda encontrar absorções devidas ao estiramento C-H no plano entre 1010 e 990 cm^{-1} ⁶⁶.

Segundo Morales e cols., que identificaram cloro molecular na cadeia de polianilina sintetizada eletroquimicamente em solução de HCl, bandas relacionadas às vibrações aromáticas de halogênios *orto* e *meta* substituídos podem ser observadas em 1074 e 1044 cm^{-1} ⁶⁷. Como esta absorção é fraca, nos espectros da Figura 13 estariam encobertas pela banda de maior intensidade cujo máximo ocorre entre 1095 e 1140 cm^{-1} , atribuída à deslocalização de cargas no polímero

dopado^{68,69}. Desta forma, a intensidade das bandas relativas ao estiramento N-H ($3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) são o único diferencial entre as amostras.

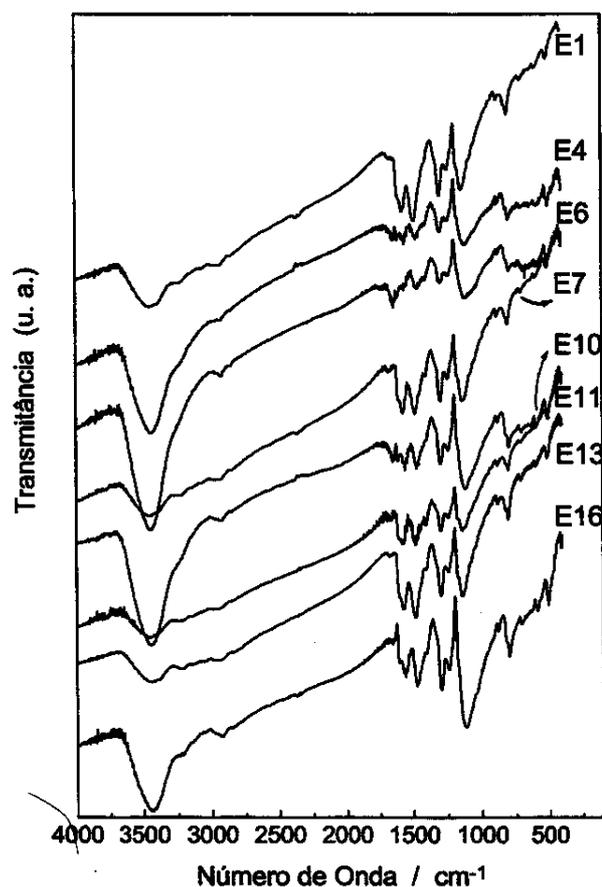


Figura 13. Espectros FTIR em pastilhas de KBr das amostras de PANi(HCl) sintetizadas de acordo com o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} .

Análise térmica

Os processos de perda de massa típicos da PANi(HCl) são também observados nos materiais sintetizados com base nos ensaios do planejamento fatorial²¹. É possível dividir os resultados das curvas TGA da Figura 14 em 2 grupos: $K= 0,3$ e $K= 4,8$. Quando $K= 0,3$ a perda de massa se inicia a temperatura ambiente e continua de forma constante durante todo o aquecimento. Uma hipótese é que o excesso de oxidante favoreça a degradação térmica do material, o excesso de oxidante provoca a sobreoxidação da cadeia polimérica, tornando-a mais suscetível

à degradação térmica. O excesso de Cl pode também estar favorecendo a degradação térmica.

De acordo com Boyle e cols.²¹, que realizaram análise de polianilina por espectroscopia de massa sob aquecimento e por termogravimetria, na faixa de 50 °C até um máximo de 100 °C a variação de massa está relacionada à desorção superficial de moléculas de água fortemente ligadas ao polímero, não removidas sob vácuo à temperatura ambiente. Uma segunda perda de massa por volta de 150 °C está relacionada à perda de HCl juntamente com uma fração de água que pode corresponder à esfera de hidratação dos íons Cl⁻. De 150 °C até cerca de 250 °C prevalece a perda de HCl. Na faixa de temperatura estudada por Boyle, que alcançou 300 °C, apenas HCl e água são liberados da PAni(HCl), sugerindo não haver degradação da cadeia polimérica.

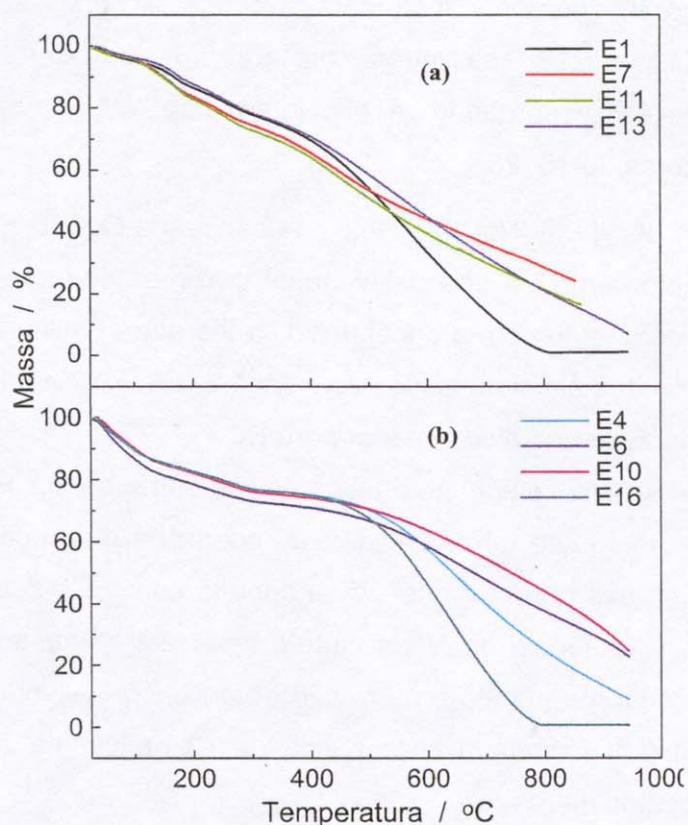


Figura 14. Curvas TGA da PAni(HCl) produzidas a partir dos ensaios do planejamento fatorial 2^{4-1} , (a) E1, E7, E11, E13 com $K=0,3$ e (b) E4, E6, E10, E16 com $K=4,8$ (argônio, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

A degradação da PANi começa acima de 400 °C e acontece com diferentes velocidades (cinéticas), como se pode observar pela inclinação das curvas. As amostras de cada grupo onde as degradações são mais rápidas (E1 e E16) não tem nenhum parâmetro de síntese em comum ao qual possa ser atribuída a menor estabilidade. Supõe-se que a menor cinética de degradação se deva ao tamanho da cadeia, que, sendo menor, se decomporia mais rapidamente.

Difração de raios-X

A Figura 15 apresenta resultados da difração de raios-X. As curvas tem perfis distintos de acordo com o fator K usado, sendo que alguns dos máximos de intensidade coincidem com os já encontrados na literatura^{39,70,71}. Como já foi visto, as condições de síntese afetaram a estrutura do polímero. Em todos os casos as amostras se mostraram predominantemente amorfas. A polianilina obtida nos ensaios E1, E7, E11 e E13, realizados com K= 0,3, tem o mesmo perfil no difratograma de raios-X, apresentando um pico intenso por volta de 32,5° e máximos de intensidade em cerca de 10, 23 e 25°.

O ensaio E4 (K= 4,8 e [NaCl]= 1mol l⁻¹, ausência de CoSO₄ e adição integral do oxidante) apresentou em uma boa definição de máximos de intensidade. O perfil desta amostra está de acordo com o encontrado na literatura para a PANi(HCl)⁷² e é mais parecido com os demais sintetizados com K= 4,8 (E6, E10 e E16). A diferença seria apenas a intensidade dos picos, menor para E6.

O fator K foi o único efeito predominante na estrutura da PANi(HCl). Pela análise elementar observou-se uma considerável queda na proporção de N, abaixo das que seriam esperadas para a esmeraldina dopada com HCl, sobretudo para os ensaios de K= 0,3. A ausência de N na cadeia deve estar causando defeitos na estrutura e um conseqüente aumento na fração amorfa. É possível que a alteração no difratograma esteja relacionada à presença de Cl na cadeia polimérica ou à presença de subprodutos da reação.

Pela forma mais suave do difratograma, as amostras E1, E7, E11 e E13, sintetizadas com excesso de oxidante, tem uma estrutura ainda menos organizada

que as sintetizadas com excesso de monômero (E4, E6, E10, e E16), a não ser pela presença marcante do pico em $32,5^\circ$ cuja atribuição não foi encontrada na literatura, mas pode estar relacionada ao excesso de Cl ou à formação de ligações cruzadas no N.

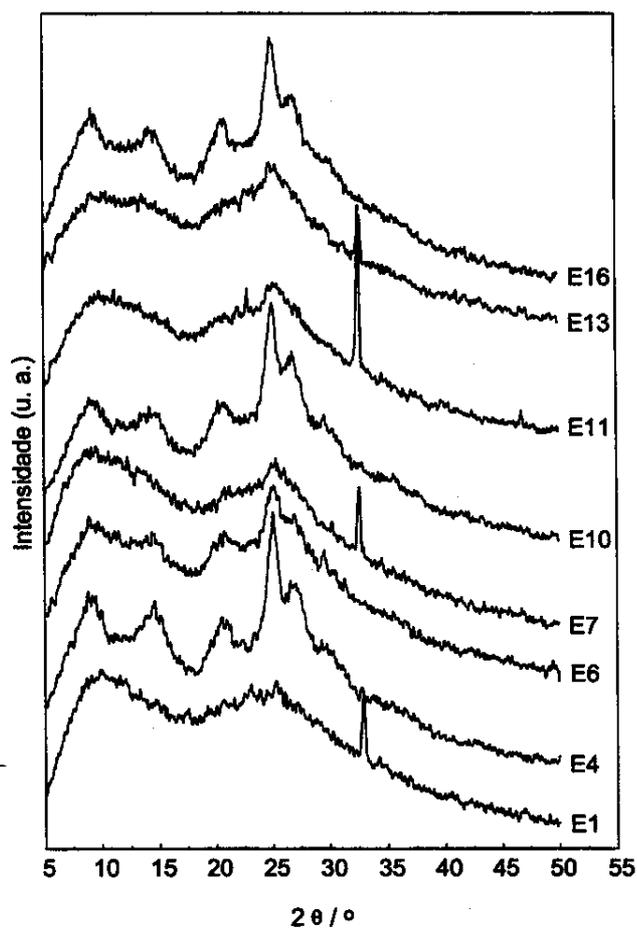


Figura 15. Difratomogramas de raios-X das PANi(HCl) obtidas a partir das sínteses dos ensaios 2^{+1} .

Condutividade

Assim como as demais características, a condutividade da PANi(HCl) também foi influenciada pelo fator K: as amostras sintetizadas com excesso de oxidante, $K=0,3$ (E1, E7, E11 e E13) apresentaram condutividades mais baixas, em torno de $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, enquanto que utilizando-se excesso de monômero, $K=4,8$ (E4, E6, E10 e E16), a condutividade foi 10 S cm^{-1} , Tabela 11.

Tabela 11. Condutividades das amostras de PANi(HCl) e respectivos desvios padrão absolutos (de um mínimo de 3 medidas na mesma amostra) para amostras obtidas segundo o planejamento fatorial 2^{4+1} .

Amostra	Condutividade / S cm ⁻¹
E1	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
E4	10 ± 1
E6	$9,8 \pm 0,3$
E7	$(2,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
E10	11 ± 2
E11	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
E13	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
E16	$11,0 \pm 1$

Da mesma forma que para o rendimento, foram calculados os fatores (Tabela 12) e construiu-se a superfície de resposta para a condutividade em função da concentração de NaCl e de K (Figura 16). A atribuição de sinais foi mantida (Tabela 8).

Tabela 12. Resultados do planejamento fatorial fracionário 2^{4+1} para estudar o condutividade da síntese da PANi.

Variáveis e interações	Valores
K (A)	10,431
AB=CD	$4,55 \times 10^{-2}$
AC=BD	$-4,95 \times 10^{-2}$
Tipo de adição de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (D)	0,552
AD=BC	0,548
CoSO ₄ (C)	$5,05 \times 10^{-2}$
NaCl (B)	$5,45 \times 10^{-2}$

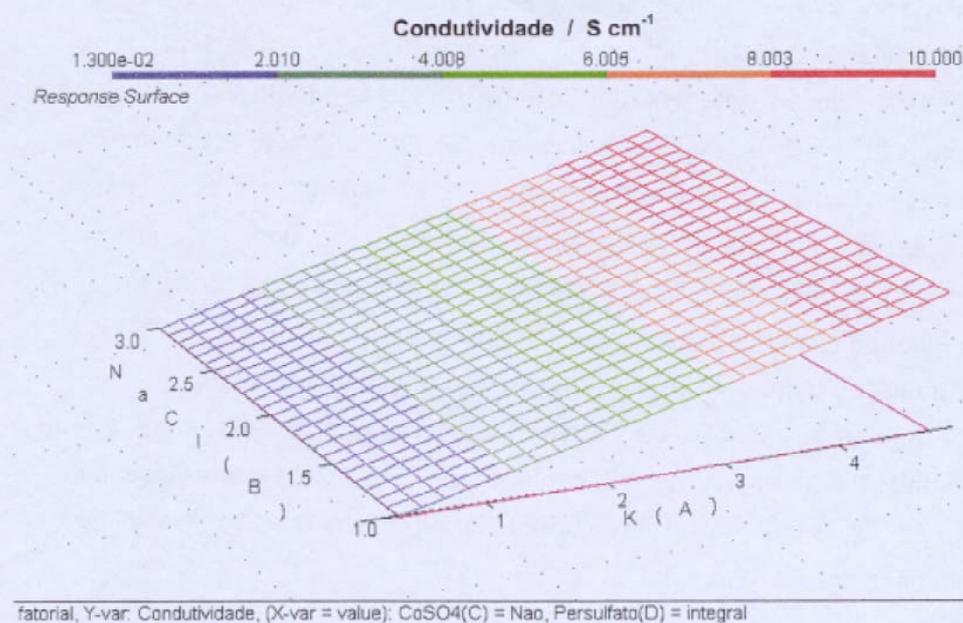


Figura 16. Superfície de resposta do planejamento 2^{4-1} para a condutividade.

A faixa em vermelho na superfície de resposta corresponde às condições em que se obtêm maiores condutividades, ou seja, maiores valores de K (e menores concentrações de oxidante). A condutividade do polímero tende a ser mais baixa com excesso de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na polimerização. Este resultado é compatível com a possível formação de ligações cruzadas (reticulação)⁴², e com os resultados da análise elementar (falta de H) e FTIR (redução na intensidade dos estiramentos N-H). Ainda assim os valores obtidos são satisfatórios, principalmente quando comparados aos encontrados na literatura para a PANi substituída por halogênio (entre $5,5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ⁷³ e 6×10^{-9} e $5 \times 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$ ⁷⁴).

Planejamento experimental em estrela

Com base nos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^{4-1} , realizaram-se ensaios onde os fatores estudados foram a concentração de ácido e o fator K , que é o fator predominante na síntese. O volume da síntese foi reduzido em relação

ao do planejamento anterior, mantendo-se os os números de moles de anilina e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o fator K (mantiveram-se as concentrações de NaCl , 3 ml l^{-1} , HCl , 1 mol l^{-1} e 1 ml de solução saturada de CoSO_4), ou seja, pôde-se comparar os resultados para K 0,3 e 4,8 em maiores concentrações de monômero e oxidante. Na síntese do planejamento 2^{4-1} o volume final de solução foi 450 ml , para este conjunto de sínteses o volume final foi 250 ml . Assim, além de se estudar as condições reacionais em termos dos reagente, pôde-se avaliar a influência das concentrações destes. Este é um procedimento importante para planejar a síntese em escala piloto e se otimizar a relação entre o volume de reação e a quantidade de material gerada. Na Figura 17 tem-se a variação da temperatura durante a síntese. Para F1 a concentração de HCl é 1 mol l^{-1} e $K=0,3$, condição em que a temperatura alcança o maior valor ($\sim 65^\circ\text{C}$), enquanto no experimento anterior em condições similares, porém menor concentração, chegou a 19°C .

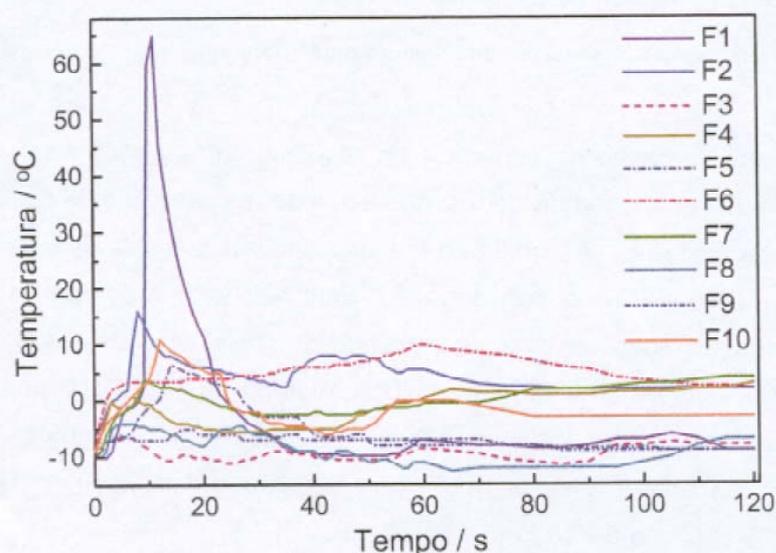


Figura 17. Variação da temperatura durante a síntese da polianilina de acordo com o planejamento experimental em estrela.

Nos experimentos anteriores verificou-se que o tipo de adição de oxidante e o CoSO_4 não são fatores importantes na síntese, mas foram mantidos nesta etapa. O CoSO_4 foi mantido por sua possível influência na massa molar do polímero, que não

foi possível ser avaliada neste trabalho. A adição por gotejamento foi escolhida porque, em um primeiro experimento a temperatura da reação foi muito elevada e o material se degradou (carbonizou), ou seja, elevando-se a concentração dos reagentes o tipo de adição é um fator importante. Para facilitar a dissolução dos reagentes também foi necessário trabalhar com a menor concentração de NaCl (1 mol l^{-1}), neste caso, pretendia-se que o próprio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ auxiliasse no aumento da força iônica, já que durante a reação ele se reduz a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Figura 18), sendo a concentração da anilina bem mais alta no reator.

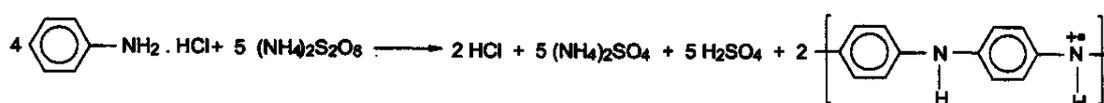


Figura 18. Reação de polimerização da anilina com persulfato de amônio ⁷⁵.

As amostras obtidas em cada síntese foram submetidas à análise elementar de C, H e N, e calcularam-se as fórmulas mínimas (

Tabela 13) e os rendimentos (em função da massa e das concentrações de C e de N - Tabela 14).

As fórmulas mínimas deste conjunto de amostras são mais próximas do calculado, mostrando que apenas a alta concentração de oxidante leva a uma desproporção na relação entre C e N e a uma falta de H na cadeia (Tabela 13). Provavelmente esta amostra tem um Cl ligado ao anel aromático e/ou ligações cruzadas. Novamente a proporção entre o H e os demais elementos é alta, provavelmente devido à água. A concentração de HCl até 2 moles l^{-1} não afetou a relação entre os elementos das amostras, altas concentrações de ácido poderiam levar à formação de subprodutos ^{16,42}. A amostra F6 deve ser analisada separadamente neste sentido por ter sido obtida na ausência de HCl. Usou-se o próprio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como fonte de prótons (Figura 18), embora, o rendimento tenha sido calculado para a PANi(HCl), considerando-se que a concentração de íons Cl^- provenientes do NaCl seja maior que a do H_2SO_4 liberado.

Tabela 13. Resultados das análises elementares e respectivos desvios padrão absolutos (calculados para 2 ou 3 análises da mesma amostra) para as amostras de PANi (HCl) sintetizadas segundo o planejamento em estrela. A fórmula mínima parcial corresponde a 25 % da estrutura proposta para a PANi(HCl) esmeraldina 50 % dopada (1 anel monomérico e 0,5 molécula de HCl). A fração desconhecida de Cl corresponde a x.

Amostra	C (1) / %	N (1) / %	H (1) / %	Total / %	Fórmula mínima parcial
F1	48,8 ± 0,3	8,01 ± 0,09	3,2 ± 0,2	60,01	C ₇ N ₁ H _{5,5} Cl _x
F2	55,5 ± 1,23	10,86 ± 0,09	5,65 ± 0,15	72,01	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
F3	53,58 ± 0,07	10,4 ± 0,1	5,25 ± 0,04	69,23	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
F4	53,66 ± 0,03	10,60 ± 0,01	5,45 ± 0,1	69,71	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
F5	53,88 ± 0,06	10,62 ± 0,02	5,60 ± 0,07	70,1	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
F6	59,07 ± 0,42	11,42 ± 0,08	5,17 ± 0,04	75,66	C ₆ N ₁ H ₆ Cl _x
F7	53,87 ± 0,09	10,76 ± 0,01	5,34 ± 0,01	69,97	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
F8	52,89 ± 3,93	10,28 ± 0,67	5,00 ± 0,37	68,17	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
F9	53,98 ± 0,05	10,68 ± 0,01	5,51 ± 0,08	70,17	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
F10	53,75 ± 0,01	10,77 ± 0,06	5,45 ± 0,3	69,97	C ₆ N ₁ H ₇ Cl _x
calculado	66,2	12,9	4,6	83,7	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,5}

O rendimento para a amostra F9, sintetizada com K= 4,8 foi similar à obtida para o experimento anterior, com menor concentração, porém para a amostra F1 (K= 0,3) foi menor que para a do experimento 2⁴⁻¹ preparada de forma similar, o que significa que a concentração dos reagentes (monômero e oxidante) é uma característica importante na síntese (Tabela 14). Deve ser considerada também a formação de ácido na reação e conseqüentemente alta concentração de H⁺ que poderia formar benzidina (Figura 19), um subproduto altamente cancerígeno.

Outro subproduto que poderia ser gerado por oxidação da anilina é a benzoquinona (Figura 20)^{16,42,76}. Se a concentração de anilina e (NH₄)₂S₂O₈ fosse ainda maior e a reação mais exotérmica, o produto seria um material carbonizado. A

temperatura desta reação foi bem maior que a média e houve evolução de gases, supondo-se que esta condição tenha sido um pouco menos agressiva (não chegou a carbonizar), mas ainda gerando subprodutos indesejáveis. A lavagem desta amostra foi dificultada pela presença de um material marrom de difícil extração.

Tabela 14. Rendimento da PAni(HCl) no planejamento experimental em estrela.

Amostra	Massa / g	Rendimento em relação a massa / %	Rendimento em relação a C / %	Rendimento em relação a N / %
F1	7,94	79,4	58,6	49,2
F2	9,96	99,6	83,8	83,1
F3	6,76	67,6	54,8,0	53,8
F4	3,95	39,5	32,2,8	32,3
F5	3,90	39,0	31,8	31,5
F6	2,38	23,8	21,4	20,8
F7	2,48	24,8	20,3	20,8
F8	1,99	19,9	15,9	15,38
F9	2,15	21,5	17,6	17,7
F10	3,94	39,4	32,1	32,3
Calculado	10,0	100	100	100

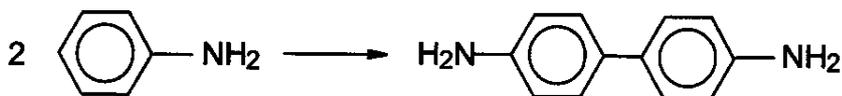


Figura 19. Possível acoplamento aromático para a oxidação da anilina em meio fortemente ácido com formação da benzidina.



Figura 20. Estrutura da benzoquinona, possível subproduto de reação da PAni.

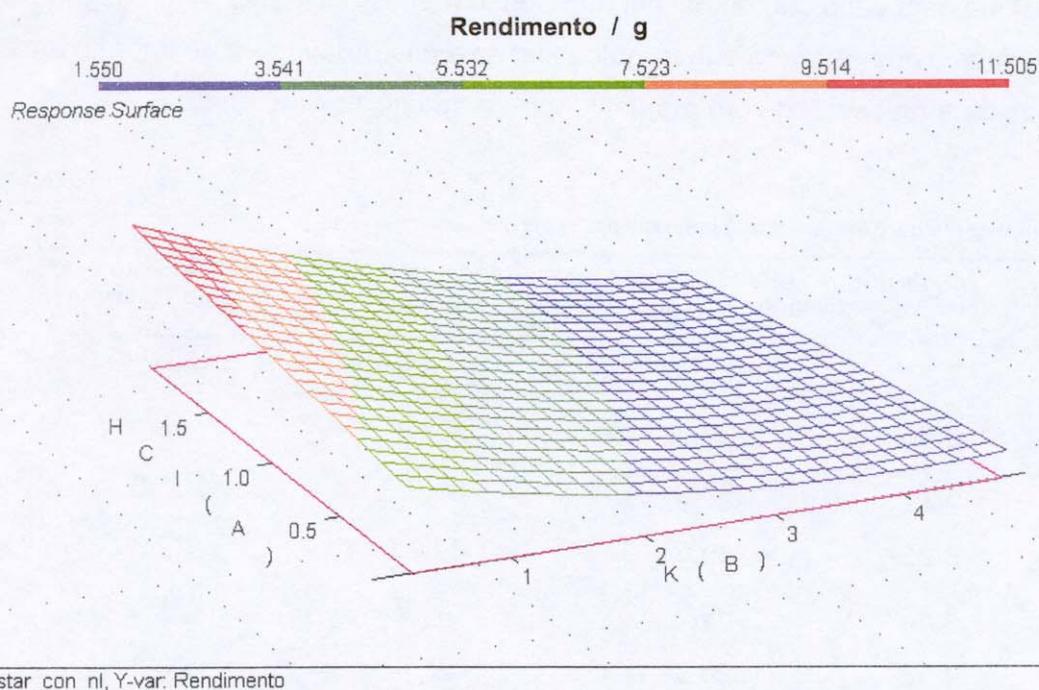


Figura 21. Superfície de resposta para o rendimento das sínteses realizadas de acordo com o planejamento em estrela.

A superfície de resposta para o rendimento neste conjunto de amostras é concordante com o anterior, mostrando a alta dependência que o rendimento tem do fator K (ou da alta concentração de oxidante). A elevação na concentração de HCl também é proporcional ao rendimento, embora a maior massa tenha sido obtida para a segunda maior concentração de oxidante e ácido (Tabela 14).

Condutividade

A concentração de oxidante (fator K) e a de ácido tem um efeito sinérgico na condutividade da PANi(HCl), como pode ser observado na Tabela 15 e na Figura 22. Neste experimento foi possível analisar os 2 fatores simultaneamente para se obter o melhor resultado, que, segundo a superfície resultante seria para a $[HCl]=1,24 \text{ mol l}^{-1}$ e $K=2,93$, para uma condutividade estimada em $0,63 \text{ S cm}^{-1}$. As condutividades para este ensaio foram menores que para o planejamento anterior,

mostrando que o aumento nas concentrações de monômero e oxidante não foi ideal, apesar de ter sido mantida a relação entre as concentrações de monômero e de oxidante (mesmo fator K).

Tabela 15. Condutividade e respectivos desvios padrão absoluto da PANi(HCl) resultante do planejamento experimental em estrela.

Amostra	Condutividade / S cm ⁻¹
F1	$(4,7 \pm 0,5) \times 10^{-6}$
F2	$(4 \pm 1) \times 10^{-1}$
F3	$(4,5 \pm 0,3) \times 10^{-2}$
F4	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
F5	$(4,6 \pm 0,3) \times 10^{-1}$
F6	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
F7	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
F8	$(2,1 \pm 0,7) \times 10^{-1}$
F9	$(6,1 \pm 0,9) \times 10^{-1}$
F10	$(7 \pm 1) \times 10^{-1}$

A condutividade variou bastante em relação às amostras obtidas anteriormente com K= 0,3 e 4,8. A redução no volume e conseqüente elevação na concentração dos reagentes aumenta a probabilidade de choques entre as moléculas, agravada pelo aumento na temperatura em função da dificuldade em se dissipar rapidamente o calor gerado, de modo que o acoplamento ocorre desordenadamente, levando a ligações cruzadas e conseqüente queda na condutividade.

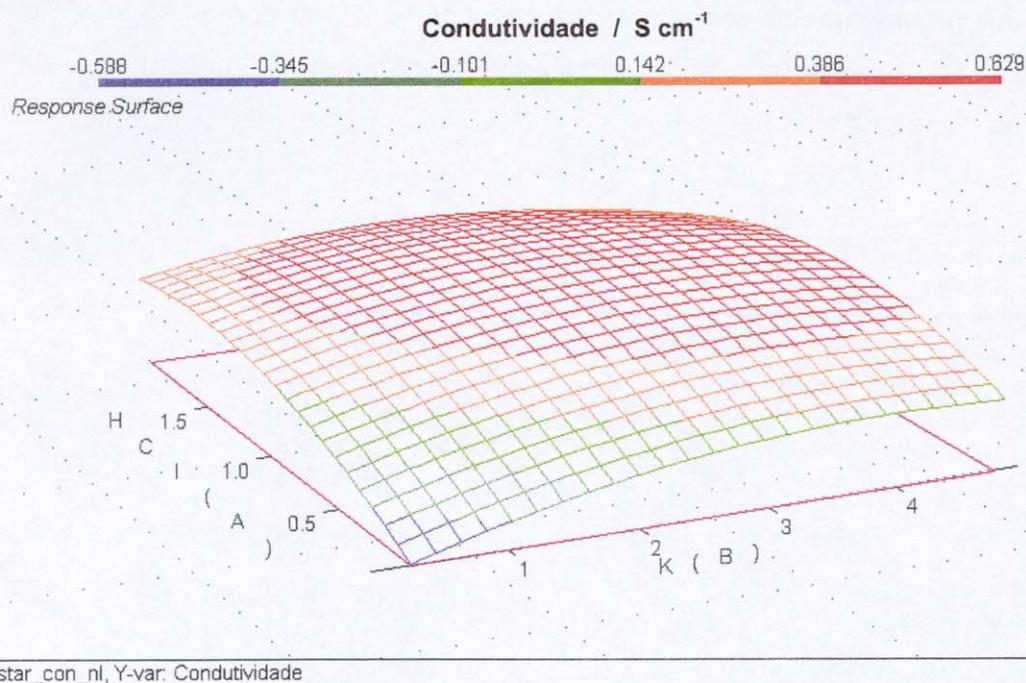


Figura 22. Superfície de resposta para a condutividade das sínteses realizadas de acordo com o planejamento em estrela.

Resíduos da síntese

O sistema reacional foi mantido por 2 h e em seguida filtrado. O líquido recolhido foi mantido em repouso por cerca de 5 dias, observando-se se haveria deposição de material. De todas as sínteses a única em que houve deposição posterior de PANi foi a F6, realizada sem HCl. Com exceção da F1 e da F6, nas demais depositou-se, em diferentes quantidades, um sólido marrom (que não foi analisado). Devido ao impacto ambiental, existe certa dificuldade em descartar os sobrenadantes, que podem ser muito coloridos por causa dos subprodutos da síntese (o único reagente colorido é o CoSO_4 , utilizado em pequena quantidade, não deixa coloração intensa) e pelo menos um deles, a benzidina, é cancerígeno. Na Figura 23 são apresentados o sobrenadantes resultantes das sínteses. Algumas soluções são bastantes escuras e durante a filtração é necessário grande volume de solução de lavagem (mais de 3 l de $\text{HCl } 1 \text{ mol l}^{-1}$), enquanto outras já saíam transparentes no início da lavagem. A solução da síntese F1 é semelhante às dos ensaios anteriores com $K= 0,3$. A intensa coloração amarela, junto com o odor característico, são evidências da presença de Cl_2 .

A amostra F1 foi sintetizada com $K= 0,3$ e $[HCl]= 1\text{mol l}^{-1}$, enquanto as F2 e F3 com $K= 1$ e $[HCl]$ 1,7 e 0,3 mol l^{-1} , respectivamente. Estas são as condições de mais altas concentrações de oxidante e tendem a consumir toda a anilina. As demais, com menores concentrações de oxidante, deixam resíduos de anilina que não reagem nem após 5 dias. A anilina não polimerizada é indesejável e potencialmente prejudicial (pode gerar resíduos tóxicos em condições ambientes). Se esta síntese fosse feita em escala piloto a quantidade de anilina seria proporcionalmente maior, aumentando o problema de descarte. Deve-se lembrar que os resíduos contendo anilina tiveram rendimentos inferiores a 40 % (em relação à massa), por outro lado, também tiveram as maiores condutividades. Este resultado é contornável com a amostra F2, cuja condutividade ($4 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) é da mesma ordem de grandeza das amostras sintetizadas com menores quantidades de oxidante, além de apresentar o maior rendimento (99,6 % em relação a massa). A síntese em escala piloto deve ser em torno destas condições.

Efeito da concentração do monômero e do oxidante

PAni(HCl) 1000, 500 e 250

Avaliou-se em escala de laboratório a influência da concentração de monômero e oxidante no rendimento e na condutividade. O número de moles de monômero e de oxidante (e fator K), as concentrações de HCl e NaCl (1 e 3 mol l^{-1} , respectivamente) e o CoSO_4 foram mantidos. Nestes ensaios a concentração inicial da anilina no reator foi menor que para o planejamento em estrela (maior volume), para facilitar a dissipação de calor, e a de oxidante no funil de adição foi aumentada, já que seria gotejado (Tabela 17).

A concentração inicial de 1 mol l^{-1} (o pH do meio deve estar entre 0 e 1 para evitar a formação de subprodutos) foi mantida porque a síntese da polianilina em meio ácido aquoso induz à protonação e conseqüente formação de cargas positivas na cadeia⁷⁷. O volume de HCl 1 mol l^{-1} deve ser suficiente para compensar a carga formada no polímero (2 moles de Cl^- por 4 unidades repetitivas do monômero). A

polianilina assim obtida está dopada com HCl e poderia atingir condutividade da ordem de 10^{-2} a 10^2 S cm^{-1} ^{9,14,16, 42}.

Tabela 17. Concentração de anilina e de oxidante em relação ao volume final da solução de síntese.

Amostra	Concentração de anilina / mol l ⁻¹	Concentração de (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ / mol l ⁻¹	Volume final/ ml
PAni(HCl) 1000	0,17	0,375	1000
PAni(HCl) 500	0,34	0,75	500
PAni(HCl) 250	0,67	1,50	250

A Tabela 18 apresenta o resultado da análise de C, H e N das PAni(HCl) obtidas e a porcentagem calculada, supondo-se o polímero 50 % dopado com HCl. A porcentagem de C, H e N ficou aquém do calculado.

Tabela 18. Resultado da análise elementar e respectivos desvios padrão absolutos (calculados para 3 análises da mesma amostra) para as amostras de PAni (HCl) sintetizadas com diferentes concentrações de monômero e oxidante e K= 0,8. A fórmula mínima parcial corresponde a 25 % da estrutura proposta para a PAni(HCl) esmeraldina 50 % dopada (1 anel monomérico e 0,5 molécula de HCl). A fração desconhecida de Cl corresponde a x.

Amostra	C / %	N / %	H / %	total	Fórmula mínima
PAni(HCl) 1000	55,9 ± 0,1	10,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1	71,4 ± 0,1	C ₆ N ₁ H ₆ Cl _x
PAni(HCl) 500	57,1 ± 0,1	10,9 ± 0,1	4,8 ± 0,1	72,8 ± 0,1	C ₆ N ₁ H ₆ Cl _x
PAni(HCl) 250	56,3 ± 0,4	10,8 ± 0,1	4,9 ± 0,3	72,0 ± 0,7	C ₆ N ₁ H ₆ Cl _x
calculado	66,2	12,9	4,6	83,7	C ₆ N ₁ H ₅ Cl _{0,5}

Entre as três amostras não há grande variação na porcentagem dos elementos analisados. Se for tomada como base a porcentagem de carbono em cada amostra e a quantidade calculada de nitrogênio em relação a este carbono, considerando-se a PAni(HCl) esmeraldina, a diferença não ultrapassa 0,2 %. Para o hidrogênio a quantidade existente na amostra chega a ser 1 % superior em relação ao esperado, novamente devido à presença de água. Deve ainda ser considerado o

fato de que a contribuição em massa do HCl é 2 vezes superior à da água devido às suas massas molares.

As fórmulas mínimas estimadas para estas amostras apresentam um excesso de H em relação ao esperado para PANi(HCl), que pode ser proveniente da água. A massa de material para 100 % de rendimento foi calculada supondo que a massa final do polímero seco corresponda à PANi(HCl) na forma esmeraldina 50 % dopada, Tabela 19. Um ligeiro aumento no rendimento ocorre devido à menor perda de material durante a filtração, já que o volume de solução diminui para a mesma massa de sólido. O rendimento acima de 100 % não é real, sendo calculados também em relação ao C e ao N e ainda assim sendo satisfatoriamente altos.

Tabela 19. Rendimento da PANi(HCl) em relação ao volume final do meio reacional.

Amostra	Massa / g	Rendimento em relação a massa / %	Rendimento em relação a C / %	Rendimento em relação a N / %
PAni(HCl) 1000	11,39	103,9	87,7	87,2
PAni(HCl) 500	11,67	106,5	91,7	90,1
PAni(HCl) 250	12,04	109,9	93,4	92,2
calculado	10,96	100	100	100

Análise térmica

A Figura 24 ilustra as curvas TGA da PANi(HCl) para as amostras 1000, 500 e 250. observa-se que até 280 °C o material perde cerca de 25 % de massa. Estes resultados são muito similares entre si e aos citados na literatura²¹, mostrando que as concentrações de monômero e oxidante (mantendo-se K) não afetam a estabilidade térmica do produto.

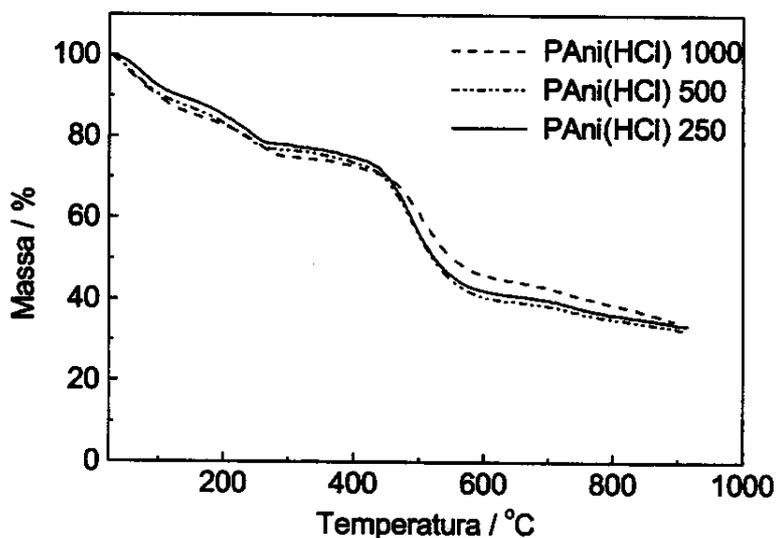


Figura 24. Curvas de TGA para as PANi(HCl) 1000, PANi(HCl) 500 e PANi(HCl) 250 (argônio, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Ao se comparar as curvas TGA da PANi(HCl) sintetizada com $K=0,8$ e as anteriores, ($K=0,3$ e $4,8$, Figura 14) nota-se que na primeira existe uma melhor definição das temperaturas de transição de massa, podendo-se distinguir 3 processos; as perdas de H_2O , HCl e degradação da cadeia polimérica. Após $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a degradação da PANi sintetizada com $K=0,8$ é bem menos acentuada e o resíduo a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ é cerca de 30%. Uma explicação para a diferença na estabilidade térmica em altas temperaturas seria a massa molar do polímero. Quando sintetizada com $K=4,8$ (menor concentração de oxidante) a concentração de radicais livres é pequena e não permite a expansão das cadeias. Aumentando-se muito a concentração de oxidante ($K=0,3$) a possibilidade de formação de subprodutos e oxidação (e degradação) da PANi aumenta, podendo haver quebra de cadeias; a rápida formação de radicais livres também impediria a formação de cadeias mais extensas. Com $K=0,8$ a formação de radicais livres deve ser suficiente para o crescimento da cadeia e dificulta a formação de subprodutos.

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros da PANi(HCl) sintetizada com diferentes concentrações de monômero e $K=0,8$ são apresentados na Figura 25 e as atribuições das bandas na Tabela 20. Estes espectros são similares aos da Figura 13 para as amostras sintetizadas com $K=4,8$ (menor concentração de oxidante), o que é um bom resultado porque naquela condição o polímero deve ter uma estrutura mais bem definida, resultando em maiores condutividades. A vantagem ao se utilizar $K=0,8$ é o alto rendimento. A intensidade da banda entre 3500 e 3000 cm^{-1} (estiramento N-H) é similar a de $K=4,8$ e não depende da concentração dos reagentes (monômero e oxidante).

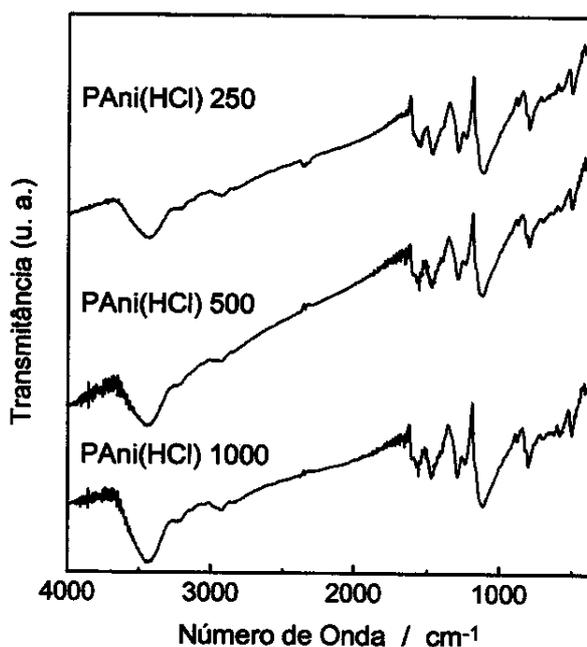


Figura 25. Espectros FTIR em pastilhas de KBr das PANi(HCl) sintetizadas com diferentes volumes de solução reacional e $K=0,8$.

Tabela 20. Absorções observadas nos espectros da polianilina e suas possíveis atribuições, onde ν corresponde aos estiramentos e δ às deformações.

Máximos / cm^{-1}	Atribuições
PAni(HCl)	
3500 - 3000	ν e assimétricos N-H
2362	ν axiais e assimétricas do CO_2
1600, 1400	ν axiais C-C do anel e/ou ν C-N de anéis benzênicos ou quinônicos.
880, 790	δ angular C-H fora do plano do anel 1,4 dissustituído

Condutividade

A condutividade das amostras de PAni(HCl) sintetizadas com diferentes concentrações de monômero e oxidante, mantendo-se a relação entre eles ($K= 0,8$) varia proporcionalmente com o aumento das concentrações dos reagentes, como pode ser visto na Tabela 21.

A condutividade das polianilinas está diretamente relacionada ao pH do meio⁷⁸. Através da titulação do filtrado (comparação com resultados obtidos para a síntese na planta piloto) verificou-se que a medida em que a reação se processa, a concentração de H^+ no meio aumenta. Este fato ocorre devido ao mecanismo da síntese em meio ácido, como ilustra a Figura 8. Durante o acoplamento do monômero há liberação de H^+ , justificando uma redução no pH. Quanto menor o volume de solução, para uma mesma quantidade de reagentes, maior será a concentração de H^+ , e conseqüentemente, maior o grau de dopagem do polímero, favorecendo o aumento na condutividade.

Tabela 21. Condutividade e respectivos desvios padrão absolutos (calculados para 6 medidas na mesma amostra) da PANi(HCl) sintetizadas em diferentes concentrações de monômero e oxidante.

Amostra	Condutividade / S cm ⁻¹
PAni(HCl) 250	25,0 ± 5
PAni(HCl) 500	13,7 ± 2
PAni(HCl) 1000	7,0 ± 2

Comparando-se estes resultados com os do planejamento experimental em estrela, percebe-se que o volume de reação pode ser reduzido (aumento da concentração de monômero e oxidante) desde que a concentração inicial de anilina não seja muito baixa e assim se obter maiores condutividades.

Síntese em escala piloto

Com base nos resultados do planejamento experimental e do efeito da concentração do monômero e oxidante, para a síntese em escala piloto utilizou-se $K = 0,8$, inicialmente, a concentração de anilina e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ de $0,67$ e $1,5 \text{ mol l}^{-1}$, respectivamente, mantendo-se a concentração de NaCl em 3 mol l^{-1} , a de HCl em 1 mol l^{-1} , e a adição do oxidante por gotejamento (que permite um melhor controle da temperatura). Devido à possível participação do CoSO_4 no aumento da massa molar do polímero¹⁴, este foi mantido, embora ainda não tenha sido possível avaliar esta resposta. Desta forma foi possível obter 60 g de PANi BE em um reator de 2,4 l. Como a demanda por material era alta, a concentração de anilina e oxidante foram novamente duplicadas ($1,4$ e 3 mol l^{-1} , respectivamente - de forma similar ao experimento do efeito das concentrações do monômero e do oxidante).

Utilizaram-se dois tipos de reatores: um com capacidade para 2,4 l e outro de 12 l, nos quais podem ser produzidas bateladas de até 120 e 600 g de polímero (PANi BE, quando dopada a massa é maior), respectivamente, em uma só síntese.

Ao término da reação o material era filtrado, exaustivamente lavado e neutralizado em solução de NH_3 , obtendo-se a base esmeraldina, BE. A complexa transferência de cargas dos dopantes de polímeros é facilmente reversível, o que permite o uso de suas propriedades como isolantes ou como condutores elétricos.

O rendimento da síntese da PANi BE esteve entre 90 e 98 %, calculado após a secagem (assim não há interferência do dopante).

Uma das formas de descarte da solução, reutilizada por diversas vezes após correção do pH, foi o tratamento do resíduo com excesso de agente oxidante, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, aproveitando-se o próprio meio ácido, para evitar que oligômeros sejam lançados ao esgoto. A solução de coloração vermelho-azulada torna-se levemente amarelada e transparente, com um sólido escuro (que deve ser polianilina sobreoxidada formada a partir de oligômeros); o pH do meio era, então, elevado até 7 com Na_2CO_3 ou NaOH comerciais para posterior filtragem e eliminação convencional. Outros métodos para descarte foram estudados pelo aluno de iniciação científica Rafael A. de Sousa^{79,80}.

A síntese no reator de 2,4 l foi realizada 8 vezes e no de 12 l por 11 vezes. A PANi preparada no reator de 12 l levava de 3 a 4 semanas para estar pronta para uso (no de 2,4 l, 2 semanas), a etapa mais demorada era a secagem. A preparação e neutralização poderiam ser feitas em 5 ou 6 dias. O reator, o banho de refrigeração e as soluções eram preparados na véspera. As soluções eram preparadas com concentrações 4 vezes maiores que a final e diluídas em massas conhecidas de água destilada. O polímero final era caracterizado pelo próprio usuário (a maior parte do material foi utilizada em outros projetos). No próximo capítulo, de processamento, foram utilizadas polianilinas preparadas desta forma e podem ser encontradas as caracterizações relativas a cada etapa do trabalho. Há também um experimento que mostra a reprodutibilidade da PANi obtidas em diferentes sínteses e fica claro que cada batelada tem características próprias. É provável que as principais diferenças sejam o tamanho da cadeia e a reticulação, como será visto. A condutividade também varia e dependendo da forma de processamento pode chegar a 10 S cm^{-1} . Estas características devem ter sido influenciadas principalmente pela temperatura,

cujo controle é mais difícil em escala piloto. Em dias muito quentes a troca de calor de banho de refrigeração era maior, assim como em dias úmidos, quando havia condensação nas paredes do reator e no banho. Apesar da preparação antecipada, eventualmente os equipamentos apresentaram defeitos durante a reação: a bomba de refrigeração ou o agitador pararam de funcionar ou ocorriam vazamentos na camisa de refrigeração, o que também poderia afetar a temperatura da reação. Estas influências, facilmente controláveis em laboratório, ficam claras durante o processamento.

Conclusões

O estudo da síntese da polianilina no ensaio 2^{4-1} permitiu a avaliação dos efeitos do fator K, da concentração de NaCl (1 ou 3 mol l⁻¹), adição de catalisador (CoSO₄) e o tipo de adição do oxidante (integral ou gotejamento). As respostas estudadas foram o rendimento e a condutividade. O único parâmetro que afetou a condutividade foi o fator K. No caso do rendimento o fator K é o mais importante. A concentração de NaCl afeta o rendimento quando K= 0,3 , aumentando de forma diretamente proporcional à concentração de NaCl. Como esperado, os comportamentos do rendimento e da condutividade em relação a K são diferentes³⁹: o rendimento varia de forma inversamente proporcional a K, enquanto para a condutividade a variação é direta.

O planejamento experimental em estrela ajudou a verificar como se comporta a síntese em relação ao rendimento e à condutividade quando se variam simultaneamente K e [HCl]. Mantiveram-se a adição por gotejamento por diminuir a evolução de calor e o CoSO₄ pela possibilidade em se obter maiores cadeias (embora este efeito não tenha sido avaliado) por atuar na blindagem de cargas durante a reação. O volume de síntese foi reduzido em relação às anteriores (as concentrações iniciais de anilina e oxidante foram aumentadas) e reações com K= 0,3 e 4,8 foram reproduzidas com considerável redução na condutividade, enquanto o rendimento só caiu para K=0,3, sinal que estas concentrações levam à geração de uma maior quantidade de subprodutos e provavelmente a uma PAni mais reticulada.

A concentração de monômero e oxidante na síntese foi novamente estudada, desta vez com o fator $K=0,8$, aumentando-se a concentração de oxidante adicionado e reduzindo-se a de anilina no reator em relação ao planejamento em estrela, mantendo-as proporcionais às do planejamento fatorial 2^{4-1} , cujas condutividades foram maiores (para $K=4,8$). Os resultados de maior interesse foram o rendimento e a condutividade. O primeiro praticamente não foi afetado pela concentração dos reagentes, no entanto há um pequeno aumento no rendimento ao se trabalhar com soluções mais concentradas devido a redução nas perdas de material durante o manuseio ao final da síntese (filtragem, polianilina aderida às paredes do balão de reação, etc.). A condutividade cresce de forma proporcional ao aumento da concentração do monômero e oxidante devido ao aumento da concentração final de H^+ , que é liberado durante a polimerização. O aumento na concentração do monômero e do oxidante não reduziu a condutividade, que é afetada pela formação de ligações cruzadas (reticulação), desde que a concentração inicial de anilina no reator não fosse muito alta porque a solução que contém o monômero ajuda a dissipar o calor da reação. Com estes resultados pode-se propor que as superfícies de respostas geradas nos experimentos anteriores possam ser utilizadas para outras condições de sínteses considerando-as em diferentes níveis sobrepostos, como se a concentração dos reagentes fosse outro nível de resposta e as superfícies se interpusessem, assim é possível interpretar e supor as características do polímero em diversas condições antes da realização do experimento.

A partir dos resultados obtidos as condições de síntese aplicadas em escala piloto foram: fator $K=0,8$ e concentração de $NaCl$ 3 mol l^{-1} . A adição ($CoSO_4$) e adição de oxidante por gotejamento, fatores que não afetaram a condutividade e o rendimento também foram mantidas. Várias bateladas de PANi foram sintetizadas desta forma e caracterizadas pelo usuário. Uma parte deste material foi utilizada para os processamentos descritos no próximo capítulo e suas características e reprodutibilidade puderam ser avaliadas.

Processamento 3

Mafalda - Quino



Introdução

A condutividade de um polímero condutor no *bulk* depende da condutividade intramolecular, intermolecular e interdomínios⁸¹. Ao se trabalhar com blendas de polímeros condutores e polímeros convencionais a condutividade é sempre menor que para o PIC puro porque a condutividade intermolecular e interdomínios fica prejudicada pela presença da matriz isolante entre as moléculas do polímero condutor. Para determinadas aplicações o ideal seria o processamento do PIC da mesma forma aplicada aos polímeros convencionais, ou seja, por extrusão, injeção ou moldagem a quente.

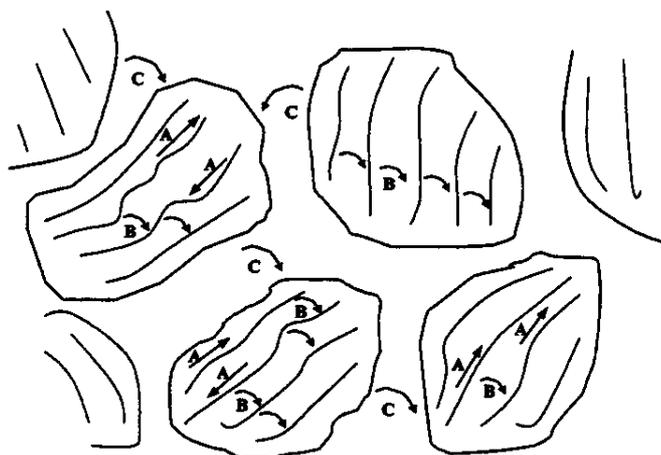


Figura 26. Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor, onde *A* indica o transporte intramolecular, *B* o transporte intercadeias e *C* o transporte interpartículas⁸².

A presença de contra-íons surfactantes torna possível o processamento da PANi^{83,84,85}. Um "ácido protônico funcionalizado" ($H^+(M^-R)$), no qual o contra-íon é uma espécie aniônica (M^-R), contém o grupo funcional *R* que deve ser compatível com líquidos orgânicos apolares ou pouco polares (Figura 28). Alguns exemplos são o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), os diésteres aromáticos de ácido fosfórico e o ácido canforsulfônico (CSA). A PANi preparada quimicamente e protonada com o ácido funcionalizado ADBS forma o complexo PANi(ADBS)_x (*x* = nº de moles de ADBS) que em temperatura elevada (> 120°C), passa por uma transição de fase de um material pastoso para um semi-sólido⁹³.

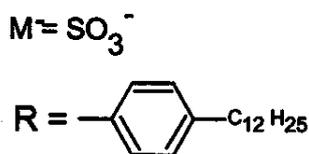


Figura 27. Dodecilbenzeno sulfonato.

A longa cadeia alquil do grupo funcional dodecilbenzeno facilita a solubilização da PANi dopada com o ADDBS em solventes comuns, como tolueno, xileno, decalina, clorofórmio, etc. e, conseqüentemente, torna a PANi solúvel (processável em solução) na forma protonada condutora (Figura 28). Os contra-íons surfactantes servem também para compatibilizar a PANi condutora em misturas com polímeros convencionais de estrutura similar (como as poliolefinas), não necessitando de tratamentos após o processamento⁸⁶. Para o processamento térmico é necessário que o composto seja estável. O uso de ácidos funcionalizados de cadeia longa como dopante tem apresentado resultados satisfatórios, sendo que a estabilidade depende do polímero e do dopante escolhido⁸⁷⁻⁸⁹.

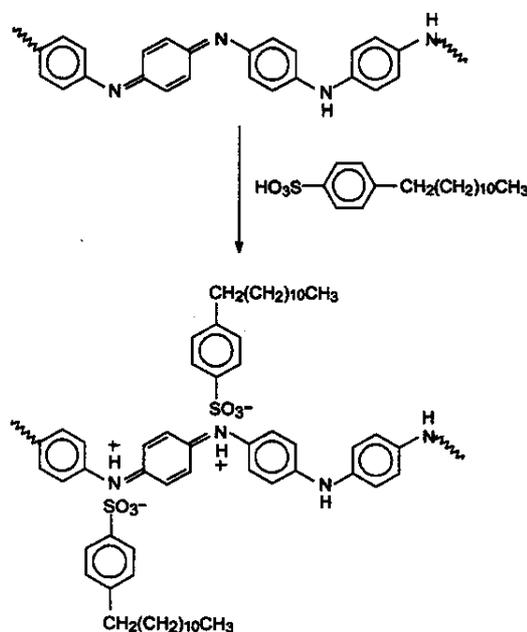


Figura 28. Dopagem da PANi BE com ADDBS⁸⁶.

Estudou-se o processamento da polianilina na forma condutora por métodos que podem ser utilizados pela indústria de polímeros. A reprodutibilidade, condições de processamento e possíveis aditivos também estão sendo abrangidos por este trabalho.

Parte experimental

Diversos experimentos foram realizados para se processar a PANi e estão divididos em:

1) Dopagem em solução e processamento

A PANi BE foi dopada em solução de ADBS e é denominada PANi(ADBS). O processamento foi realizado em moinho aberto de rolos.

2) Processamento reativo em misturador interno

Verificou-se a possibilidade de processamento da PANi com ADBS em misturador interno e estabeleceram-se a temperatura e velocidade dos rotores.

3) Processamento da PANi com diferentes concentrações de ADBS

Estudo das características da PANi processada com diferentes quantidades de dopante/plastificante.

4) Reprodutibilidade no processamento da PANi com ADBS

Como os experimentos anteriores foram realizados com polianilinas obtidas em diferentes sínteses, estudaram-se as características de outros "lotes" de PANi.

5) Processamento da PANi com sais de Na^+ ou NH_4^+ do ADBS

Avaliou-se a possibilidade de se usar sais de ADBS como plastificante.

6) Processamento da PANi com outros ácidos orgânicos.

Verificou-se o comportamento da PANi em relação a outros ácidos orgânicos quando processada em moinho interno.

7) Processamento da PANi contendo plastificante

Adicionaram-se diferentes quantidades de estearato de zinco ao se processar PANi com ADBS.

8) Planejamento fatorial em estrela

O processamento da PANi em moinho interno foi estudado em diferentes condições de temperatura e velocidade dos rotores e a variação da condutividade ao longo do processamento foi verificada.

Todas as polianilinas utilizadas nestes experimentos foram sintetizadas em escala piloto, sendo as dos itens 1 e 2 em reator de 2,4 l e as demais no de 12 l. Cada uma das polianilinas utilizadas nos itens 1, 2 e 3 foram obtidas em diferentes sínteses. Para os demais experimentos foram separadas PANi de 4 sínteses, utilizadas conforme suas características e disponibilidade. Todas estas polianilinas foram sintetizadas em escala piloto, como descrito no capítulo de sínteses. As condições de processamento são descritas abaixo e em seguida as condições gerais de caracterização.

Dopagem em solução e processamento

A dopagem de polianilina na forma de BE foi realizada sob agitação por 24 h em solução aquosa de ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) 95 % (Hoechst, comercial) $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ em volume suficiente para dopar todo polímero com eficácia (a relação entre PANi e ADBS não foi analisada). O material foi filtrado mas não lavado, ficando com excesso de ADBS. Manteve-se o material por 8 h sob filtração a vácuo (funil de Buchner) para a extração de boa parte do líquido. Uma parte do material foi seca sob vácuo dinâmico para análises térmicas, sendo a PANi(ADBS) úmida também caracterizada do mesmo modo.

A PANi(ADBS) úmida foi utilizada na obtenção de filme em moinho aberto de 2 rolos (19 e 23 rpm) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Algumas horas após o processamento uma parte do ácido começou a migrar para a superfície, este ácido foi removido com água destilada e etanol sem que o material perdesse suas propriedades (especialmente a condutividade). Extraiu-se com hexano o excesso de ADBS de uma amostra do filme. A PANi(ADBS) não processada foi caracterizada por TGA, DSC e difração de raios-X. A PANi(ADBS) laminada também foi caracterizada por medidas de condutividade elétrica. A PANi tratada com hexano foi caracterizada por medidas de condutividade e difração de raios-X.

Processamento reativo em misturador interno

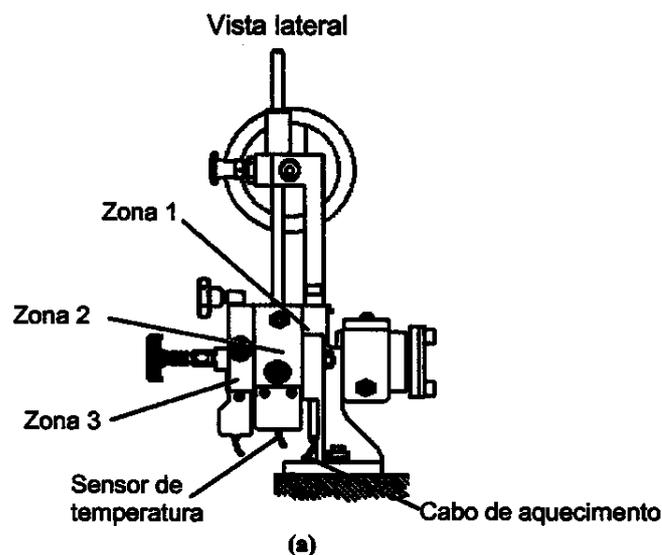
Um ensaio 2² foi realizado para avaliar o comportamento da PAni dopada com 50 % de ADBS 95 % (Hoechst, comercial)⁵¹ por processamento reativo. As condições do planejamento estão na Tabela 22.

Tabela 22. Condições do processamento reativo da PAni com ADBS (PAni(ADBS)_{0,5}) no ensaio 2² com um ponto intermediário (T= 100 °C) para avaliação das condições de velocidade dos rotores e temperatura imposta pelo equipamento.

Velocidade dos rotores / rpm	Temperatura do equipamento / °C
25	80
50	80
25	100
25	120
50	120

O acessório misturador interno de 2 rotores (Haake Rheomix 600), utilizado no processamento da PAni(ADBS) é composto de uma câmara de mistura com 3 zonas de aquecimento à qual se conectam 2 rotores paralelos contra-rotatórios que aplicam um esforço de cisalhamento ao material (Figura 29). A variação no torque foi registrada pelo Haake Rheocord 90 acoplado ao misturador.

As amostras obtidas nesta etapa foram caracterizadas pelas curvas de torque, DSC, condutividade elétrica, microscopia óptica e difração de raios-X.



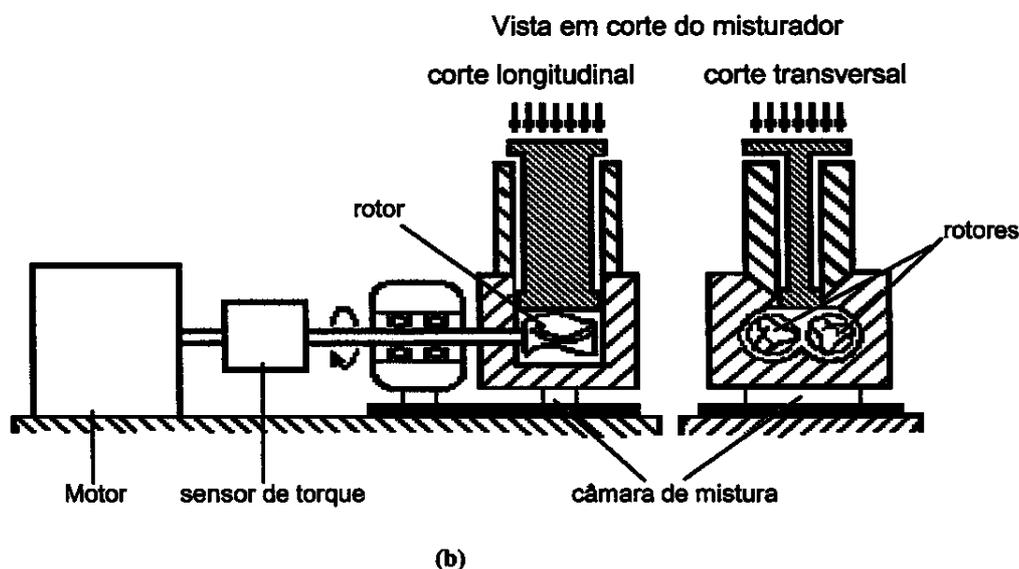


Figura 29. Esquema do misturador interno Haake Rheomix 600.

Processamento reativo da PANi com diferentes concentrações de ADBS

A PANi foi misturada com ADBS 95 % (Hoechst, comercial) em almofariz com pistilo conforme as proporções indicadas na Tabela 23, sendo considerado que a unidade mínima da PANi contém quatro anéis monoméricos, para a qual corresponde uma fração do ácido. Estas amostras foram processadas a 25 rpm no misturador Haake Rheomix 600 acoplado ao Haake Rheocord 90 para a medida da variação do torque durante o processamento da amostra. As temperaturas iniciais do processamento reativo foram 130 ou 150 °C (temperatura imposta pelo equipamento, durante o processamento há liberação de calor e conseqüente elevação na temperatura).

Dependendo da característica do material obtido no processamento reativo (mais moldável), foi feita a laminação em um moinho aberto de 2 rolos com velocidades de 19 e 23 rpm a 95 °C.

As amostras foram caracterizadas pelas curvas de torque, TGA e DSC dos materiais antes e após o processamento, medidas de condutividade elétrica, espectroscopias Raman e FTIR.

Tabela 23. Proporção de PANi:ADBS (em relação à unidade mínima da PANi de 4 anéis aromáticos), temperaturas de processamento reativo e amostras que foram laminadas.

Amostra	Proporção molar PANi:ADBS	Processamento reativo (temperatura imposta pelo misturador Haake) / °C	Laminação em moinho de rolos
PAni(ADBS) _{0,25}	1:1	150	não
PAni(ADBS) _{0,38}	1:1,5	150	não
PAni(ADBS) _{0,45}	1:1,8	130	não
PAni(ADBS) _{0,45}	1:1,8	150	não
PAni(ADBS) _{0,50}	1:2	130	sim
PAni(ADBS) _{0,50}	1:2	150	não
PAni(ADBS) _{0,55}	1:2,2	130	sim
PAni(ADBS) _{0,55}	1:2,2	150	sim
PAni(ADBS) _{0,63}	1:2,5	150	sim
PAni(ADBS) _{0,75}	1:3	150	sim

Reprodutibilidade no processamento da PANi dopada com ADBS

Estes experimentos foram realizados com diferentes amostras de polianilina sintetizadas pelo mesmo método (descrito na síntese em escala piloto). Tem o intuito de avaliar a reprodutibilidade do processamento da PANi. Utilizaram-se 2 amostras de ADBS, uma fornecida pela Hoechst e outra vendida pela Chemco, ambas comerciais. A primeira tinha um teor de 95 % e a segunda sem especificações. Todas as amostras foram processadas no misturador interno Haake Rheomix 600 a 150 °C e 25 rpm por 1200 s (20 min). As amostras de PANi foram diferenciadas pela numeração de 1 a 4 e as de ADBS por A (Hoechst) e B (Chemco), Tabela 24. As amostras foram misturadas com ADBS de modo que para a unidade mínima do polímero (contendo 4 anéis do monômero) tenha-se 2 moléculas do dopante, ou seja, dopagem de 50 %, o que, neste caso, equivale ao complexo PANi(ADBS)_{0,5}. O mesmo método vale para os demais experimentos. As amostras foram

caracterizadas por TGA (PAni BE), DSC (PAni(ADBS)_{0,5}), curvas de torque e condutividade.

Tabela 24. Reprodutibilidade no processamento da PAni obtida 4 sínteses diferentes e de 2 marcas de ADBS: ADBS A, Hoechst e ADBS B, Chemco. Condição de processamento: 150 °C e 25 rpm.

Material	PAni	ADBS
PAni(ADBS) _{0,5} (duplicata)	1	A
PAni(ADBS) _{0,5} (triplicata)	2	A
PAni(ADBS) _{0,5} (duplicata)	2	B
PAni(ADBS) _{0,5} (duplicata)	3	A
PAni(ADBS) _{0,5} (duplicata)	3	B
PAni(ADBS) _{0,5} (duplicata)	4	A

Processamento da PAni com sais de Na⁺ ou NH₄⁺ do ADBS

Nesta etapa estudou-se o comportamento da PAni processada com sais de ADBS (NaDBS – dodecilbenzeno sulfonato de sódio, P.A., Aldrich e NH₄DBS – dodecilbenzeno sulfonato de amônio, obtido por mistura de ADBS - Hoechst - com excesso de solução de NH₃ e seco sob vácuo), na presença ou não deste. As condições de processamento foram 25 rpm e 150 °C por 20 min. As amostras foram caracterizadas pelas curvas de torque e condutividade.

Tabela 25. Processamento do NaDBS e da PAni 3 contendo sais de NH₄⁺ ou Na⁺ do ADBS contendo ou não o ácido.

Material	PAni	Ácido/sal
NaDBS	-	NaDBS
PAni(ADBS) _{0,25}	PAni 3	ADBS A
PAni(NaDBS) _{0,25}	PAni 3	NaDBS
PAni(NaDBS) _{0,5}	PAni 3	NaDBS
PAni(NaDBS) _{0,25} (ADBS) _{0,25}	PAni 3	ADBS A / NaDBS
PAni(NH ₄ DBS) _{0,5}	PAni 3	NH ₄ DBS
PAni(ADBS) _{0,25} (NH ₄ DBS) _{0,25}	PAni 3	ADBS A / NH ₄ DBS

Processamento da PANi com outros ácidos orgânicos

Processamentos realizados com a PANi 3, 150 °C e 25 rpm por 600 s (20 min). Estes ácidos foram selecionados de acordo com a massa molar, sendo que o ácido sebácico ($\text{HO}_2(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ – Eastman Organic Chemicals, concentração não especificada) contém 2 carboxilas disponíveis para dopagem e o ácido tânico^{90,91} (Merck, puro) um polifenol com vários sítios ácidos. O ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ – Vetec, 95 %) é comumente aplicado como plastificante na indústria de polímeros. O ácido tolueno sulfônico (monohidratado, Riedel-de-Haën, 90 % - 10 % de H_2O) possui características similares às do ADBS, com uma cadeia alifática menor. As amostras foram caracterizadas pelas curvas de torque e condutividade.

Tabela 26. Processamento da PANi 3 em 2 proporções de ácidos orgânicos.

Material	Ácido	Massa molar do ácido / g.mol ⁻¹
PAni(AEs) _{0,5}	AEs (ácido esteárico)	234,5
PAni(ASb) ₁	ASb (ácido sebácico)	202
PAni(ATn) ₁	ATn (ácido tânico)	1701,2
PAni(ATS) _{0,5}	ATS (ácido tolueno sulfônico)	190,2*
PAni(ATS) ₁	ATS (ácido tolueno sulfônico)	190,2*

* ATS monohidratado.

Processamento da PANi contendo plastificante

PAni 3 foi processada com ácido a 150 °C e 25 rpm, por 1200 s (20 min). O plastificante utilizado foi o estearato de zinco (ZnEs marca e pureza não especificados), muito utilizado na indústria de polímeros. As amostras foram caracterizadas pelas curvas de torque e condutividade.

Tabela 27. Processamento da PAni 3 com ADBS A ou ATS e diversas concentrações de ZnEs.

Material	Ácido
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,25}	ADBS A
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,125}	ADBS A
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,06}	ADBS A
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,03}	ADBS A
PAni(ATS) _{0,5} (ZnEs) _{0,06}	ATS

Planejamento fatorial em estrela

Fatores estudados: temperatura, velocidades dos rotores e tempo de processamento (através da retirada de material em intervalos de 300 s – 5 min).

Processamento realizado com a PAni 2 e ADBS B, para uma proporção final de PAni(ADBS)_{0,5}. As condições de processamento estão descritas na Tabela 28. As amostras foram caracterizadas pelas curvas de torque e condutividade.

Tabela 28. Condições de processamento das amostras do planejamento fatorial estrela. Fatores estudados: velocidade dos rotores e temperatura de processamento.

Amostra	Velocidade dos rotores / rpm	Temperatura / °C
25/150	25 rpm	150 °C
50/150	50 rpm	150 °C
25/178	25 rpm	178 °C
43/170	43 rpm	170 °C
25/122	25 rpm	122 °C
7/130	7 rpm	130 °C
43/130	43 rpm	130 °C
7/170	7 rpm	170 °C
25/150	25 rpm	150 °C
0/150	0 rpm	150 °C

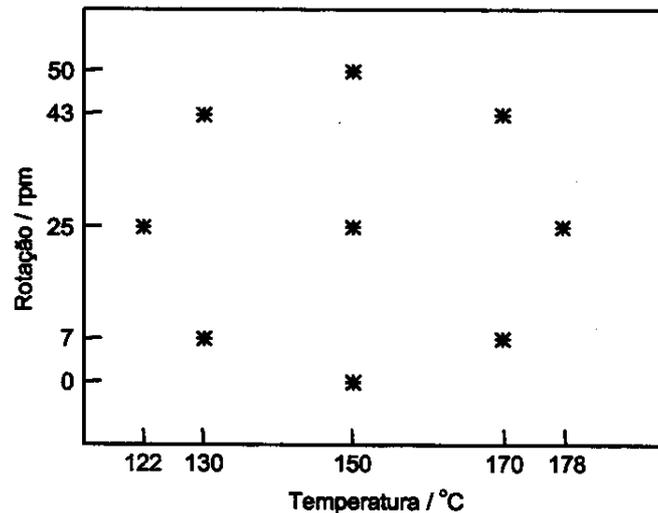


Figura 30. Planejamento estrela para o processamento da PANi(ADBS)_{0,5}. Fatores estudados: velocidade dos rotores e temperatura de processamento, além do tempo de processamento através da retirada do material em intervalos de 300 s (5 min).

Caracterização

Difração de raios-X

Obtiveram-se difratogramas de algumas amostras da PANi(ADBS) antes e após o processamento. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X Shimadzu XD-3a, com uma fonte CuK α , potencial de 35 kV e corrente de 25 mA. Utilizou-se varredura de 2θ de 5 a 50° a 2° min⁻¹.

Análise térmica

TGA

O equipamento utilizado foi um analisador térmico Du Pont 951 acoplado ao registrador Thermal Analyst 2100 – TA Instruments, em uma faixa de 25 a 1000 °C, utilizando argônio como gás de arraste, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

DSC

As análises DSC foram realizadas em um equipamento Differential Scanning Calorimeter Du Pont - modelo 910 com uma célula de aquecimento T.A. Instruments DSC Cell, calibrado com Índio como substância padrão, sob fluxo de argônio ou N₂, a uma velocidade de aquecimento 10 °C min⁻¹. Algumas amostras sofreram um aquecimento, resfriamento e um segundo aquecimento para que fossem avaliadas as transições irreversíveis, como mostra a Tabela 29.

Tabela 29. Condições de realização da análise DSC das amostras de polianilina.

Amostra	Faixa de aquecimento / °C	gás de arraste
Amostra de PANi BE e de ADBS	25 a 200	Ar
Amostras de PANi dopadas em solução com ADBS (PANi(ADBS)), úmida e seca	25 a 200	Ar
Amostra de PANi dopada com ADBS em solução úmida. Primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento.	-100 a 200, 200 a 100 e -100 a 200	Ar
Amostras obtidas por processamento reativo (misturador Haake) (planejamento 2 ²) com ponto intermediário ($v= 25$ ou 50 rpm e $T= 80, 100$ ou 120 °C)	-100 a 200 °C	N ₂
Amostras misturadas em almofariz contendo diferentes concentrações de ADBS (antes do processamento)	-100 a 200	Ar
Amostras contendo diferentes concentrações de ADBS (após o processamento reativo, misturador Haake)	-100 a 200	Ar
Amostras contendo diferentes concentrações de ADBS (após o processamento reativo – misturador Haake - seguido de laminação)	-100 a 200	Ar
Amostras de diferentes sínteses para avaliação da reprodutibilidade, antes e depois do processamento	-100 a 150	Ar

As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram determinadas através do cálculo da primeira derivada do fluxo de calor em função da temperatura. Esta transição não foi observada em todas as amostras.

Espectroscopia na região do infravermelho

Obtiveram-se os espectros por FTIR no equipamento utilizado foi Bomem MB Series de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho foram feitos em pastilha de KBr, com as amostras e o KBr previamente secos.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope (System 3000) acoplado a um microscópio Olympus e a um detector CCD (Wright, 600 x 400 pixels) resfriado por Peltier. Foram utilizadas as linhas de excitação na região do visível em 632,8 nm com laser de He-Ne (Spectra Physics 127) com potência abaixo de 5 mW para evitar a degradação da amostra.

Condutividade

A condutividade foi medida em uma unidade de medida Keithley 236 acoplada a um sistema de 4 pontas Cascade Microtech C4S-64 (carbeto de tungstênio. Espaçamento entre as pontas: 0,159 cm). As amostras que fluíram quando prensadas foram moldadas no pastilhador sem aplicação de pressão e os filmes obtidos no moinho de rolos foram cortados com o mesmo diâmetro das pastilhas. As amostras mais rígidas ou em pó foram prensadas a 450 MPa na forma de pastilhas para a medida

Microscopia óptica

Amostras processadas a 80, 100 e 120 $^{\circ}\text{C}$ / 25 e 50 rpm

A microscopia óptica foi feita na superfície e em fraturas do material congelado em N_2 líquido. Os equipamentos utilizados foram: um microscópio Micronal e uma câmera MP-6 Olympus usando uma ampliação de 40x.

Reprodutibilidade do processamento, PANi(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_{0,06} e PANi(ATn)

As amostras produzidas para avaliação da reprodutibilidade do processamento foram fotografadas antes e após a transformação térmica para que fossem comparadas, da mesma forma que as amostras PANi(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_{0,06} e PANi(ATS). Utilizou-se uma câmara digital Epson PC 7502.

Resultados e discussão

Para o processamento térmico é necessário que o composto seja estável e o ADBS tem apresentado resultados satisfatórios por ser um ácido funcionalizado de cadeia longa, sendo que a estabilidade depende do polímero e do dopante escolhido^{87,88}. Verificou-se também que o ADBS pode tornar a polianilina processável na forma pura⁹².

A moldagem de polímeros intrinsecamente condutores puros resulta em produtos cuja morfologia é drasticamente alterada e a fusão não foi claramente observada. Da mesma forma que para os polímeros termoplásticos, o processamento é baseado na aplicação de pressão (cisalhamento) a altas temperaturas, porém o comportamento da PANi não é semelhante ao dos termoplásticos. De acordo com Wessling e cols.⁹³, as condições devem ser muito mais drásticas e o processamento por fluxo é muito mais complicado, ocorrendo durante a deformação e propondo para os polímeros condutores um comportamento "termodúctil". Baseando-se nestes fatos pode-se dizer que os polímeros condutores podem ser moldados, sua produção é limitada pela disponibilidade de matéria prima adequada⁹³.

Dopagem em solução e processamento

A dopagem da polianilina em solução^{94,95} permitiu seu processamento em um moinho de rolos a uma temperatura de 80 °C. Para assegurar que o ácido estivesse em excesso, o tratamento do material foi um pouco diferente do normalmente descrito na literatura, a concentração do ácido na solução foi 1,5 mol l⁻¹ sem a posterior lavagem do sólido durante a filtração. Geralmente esta etapa é feita

em solução contendo 1 mol l^{-1} do ácido e lavagem do sólido com solução ácida na mesma concentração e com água destilada para se retirar o excesso de ácido (especialmente para ácidos de alta massa molar), obtendo-se um pó escuro, esverdeado. A PAni(ADBS) resultante foi uma massa escura e úmida, o que auxiliou no processamento pois não seria possível laminar o pó. A concentração final de ácido na PAni não foi determinada, este material é designado PAni(ADBS).

A PAni(ADBS) (50 g) foi laminada por cerca de 1 h até que o material estivesse em condições de recobrir um dos rolos do moinho. Obteve-se um filme azul-esverdeado muito escuro, flexível, porém de baixa resistência mecânica, rompendo-se facilmente com as mãos (frágil). Após algumas horas de processamento uma parte do ácido começou a migrar para a superfície (foi extraído com água destilada e etanol), este ácido pode ser lavado. Supunha-se que o polímero processado não fosse estável, mas suas propriedades mantiveram-se inalteradas após 6 meses. Este material apresentou condutividade de $(10 \pm 5) \text{ S cm}^{-1}$ (desvio padrão absoluto de 6 medidas na mesma amostra), um resultado bastante satisfatório, levando-se em conta que para a PAni BE os valores são abaixo de $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ (geralmente para a PAni(ADBS) dopada em solução 1 mol l^{-1} seca e prensada, a condutividade atinge de 0,5 a 1 S cm^{-1}).

Análise térmica

A Figura 31 mostra a curva TGA para o ADBS. Sendo este um material higroscópico, até cerca de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ é um material estável, havendo apenas perda de água, porém, próximo a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ inicia a degradação do ácido deixando uma pequena quantidade de resíduo⁹⁶. Até aproximadamente $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a curva TGA para a PAni BE praticamente não apresenta variação, não há evidência de degradação da cadeia até esta temperatura. Entre 490 e $715 \text{ }^\circ\text{C}$ há uma acentuada perda de massa, nesta faixa de temperatura ocorre a decomposição do polímero. Para temperaturas até aproximadamente $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a variação de massa atinge cerca de 50 % do material. Acredita-se que primeiramente são eliminados os oligômeros e em seguida ocorre a decomposição estrutural do polímero.

Foram realizadas as análises TGA de 2 amostras de PANi(ADBS), uma úmida, contendo certa quantidade de água que restou após a filtração da PANi dopada pelo ácido orgânico, e que foi posteriormente processada em moinho de rolos; e outra seca, tratando-se do mesmo material, porém seco em dessecador sob vácuo dinâmico até massa constante. Não há grandes variações entre as duas curvas, a não ser o fato de que a PANi(ADBS) úmida perde inicialmente (aproximadamente até 90 °C) 12 % de massa referente a água; na PANi(ADBS) seca esta perda é de 2 %. Ambas exibem dois patamares bem definidos: até 250 °C, quando começam a degradar, e outro após 400 °C, tendo perdido pelo menos 80 % de massa. O polímero dopado por ADBS é menos estável que a BE, iniciando a degradação a cerca de 250 °C, e chegando a 900 °C com um resíduo de 10 a 15 %.

Para a PANi(HCl) tem-se 2 a 3 patamares de perda de H₂O e HCl, restando o polímero cuja perda de massa por degradação inicia acima de 400 °C. A PANi(ADBS) apresenta temperatura de perda de massa pouco maiores que as do ADBS, mostrando variações na interação da polianilina com os diferentes dopantes.

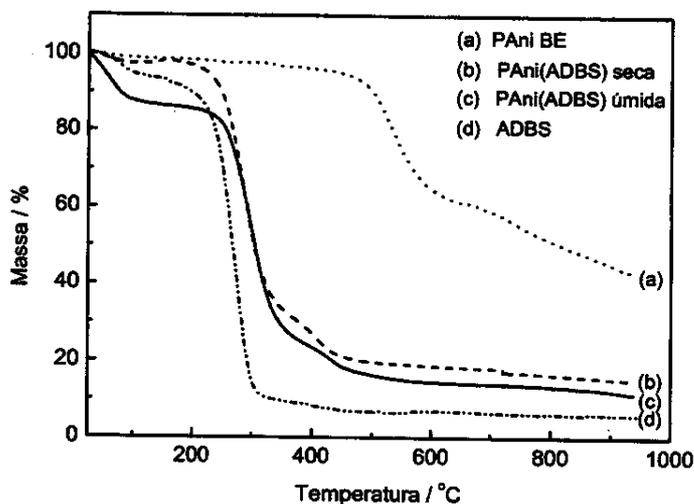


Figura 31. Curvas de TGA para ADBS, PANi BE e PANi(ADBS) seca e úmida (argônio, 10 °C min⁻¹).

As curvas DSC para as polianilinas são apresentadas na Figura 32. Foram analisadas amostras de PANi BE, PANi(ADBS) seca e úmida, e ADBS. A PANi(ADBS) úmida apresenta um pico endotérmico intenso na faixa de temperatura

entre aproximadamente 80 °C e 220 °C. Na PANi(ADBS) seca esta transição é pouco intensa.

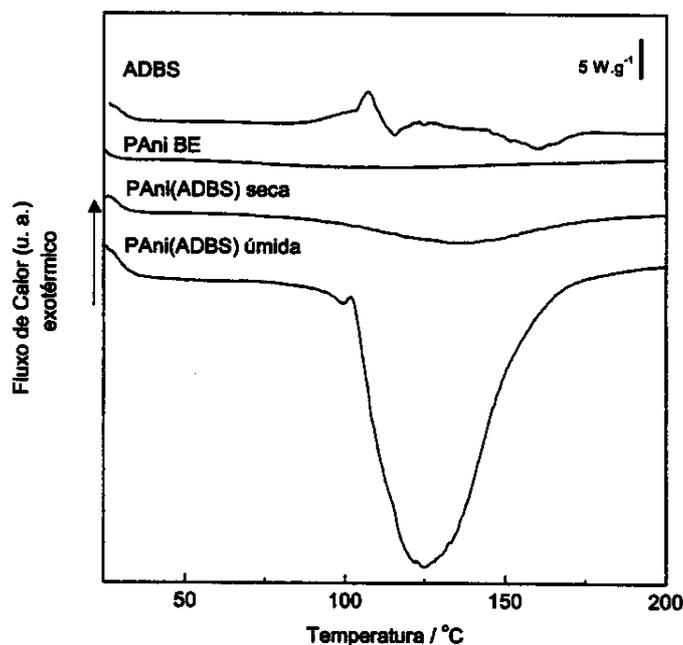


Figura 32. Curvas de DSC para ADBS, PANi BE e PANi(ADBS) seca e úmida (argônio, 10 °C min⁻¹).

Comparando as PANi(ADBS) úmida e seca em estufa, percebe-se um deslocamento muito pequeno em relação aos picos, porém a intensidade do pico para a PANi(ADBS) úmida é muito maior. A PANi BE apresenta uma curva larga e pouco intensa, não distinguível em relação às das demais amostras^{3,97}. Estas transições estão relacionadas ao excesso de H₂O, nas curvas TGA não se observam perdas de massa entre 100 e 200 °C (a vaporização da água ocorre antes de 100 °C), mas ao se fazer a análise DSC com a panelinha de amostra fechada (sem orifício para saída de gases) a transição pode sofrer um deslocamento.

O ADBS apresenta 3 picos no DSC entre 80 e 180 °C, 1 exotérmico e 2 endotérmicos. A amostra de ADBS (95 %) analisada estava no estado líquido, embora viscoso, na temperatura inicial da análise (~ 25 °C), portanto não se espera que ocorram picos de cristalização ou fusão. O ADBS perde umidade abaixo de 100 °C (TGA). Também neste caso a transição pode estar deslocada.

A Figura 33 mostra as curvas DSC do primeiro e do segundo aquecimento da PANi(ADBS) dopada em solução e seca. No primeiro aquecimento observa-se a transição endotérmica a partir de 150 °C. Em seguida, no segundo aquecimento, ocorre uma transição em aproximadamente -30 °C (calculado em relação à primeira derivada) semelhante a uma T_g (transição vítrea) e a transição endotérmica desaparece, é irreversível.

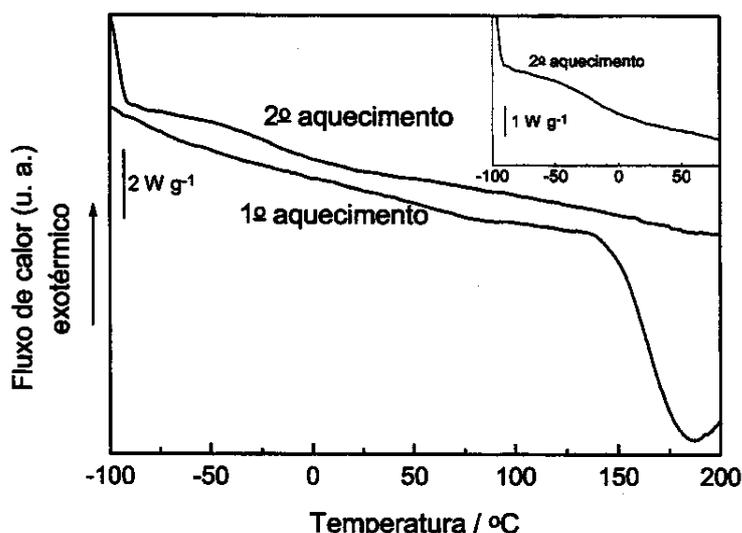


Figura 33. Curvas DSC da PANi(ADBS) úmida dopada em solução, primeiro e segundo aquecimentos (argônio, 10 °C.min⁻¹). Em destaque, a faixa entre -100 e 75 °C mostrando a T_g.

Difração de raios-X

A análise estrutural por raios-X mostra que grau de organização do material aumenta com o processamento e é mantido mesmo após a extração parcial do dopante em hexano, Figura 34. Sob a ação do cisalhamento houve a formação de fibras em camadas sobrepostas no material, observadas visualmente. Apesar da orientação paralela das fibras, a condutividade do polímero permaneceu constante em qualquer direção, e a lavagem do filme com água destilada e álcool também não alterou o valor ($\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$) o que pode estar relacionado a um efeito de dopagem secundária estudado por McDiarmid e col.⁹⁸. Estes autores observaram que esta mantém as propriedades elétricas do polímero mesmo após a remoção do excesso

de dopante (utilizou-se hexano por ser volátil) e é baseada na mudança conformacional molecular, tornando as cadeias mais expandidas.

Antes da laminação a PANi(ADBS) é amorfa, apresentando no difratograma bandas largas com máximos de intensidades em 9 e 19°. Com a laminação há uma intensificação e deslocamento das bandas, além do surgimento de outros picos mais intensos e estreitos. A PANi(ADBS) laminada apresenta máximos de intensidade em 8, 11, 16, 22, 31, 34, 36 e 47°. Quando a amostra foi tratada com hexano alguns picos desapareceram e os picos remanescentes ficaram mais bem definidos. Os sinais que desapareceram deviam estar relacionados com a dopagem secundária. Permaneceram os picos em 16, 22, 31, 34, 36 e 47°, relacionados à estrutura da PANi(ADBS) sem o excesso de ADBS. O pico em 22° indica a presença de estruturas em camadas, as cadeias poliméricas na presença do ADBS estariam separadas pelos grupos alquila laterais⁸⁸.

Ao se extrair o excesso de ADBS do filme se evidenciam camadas superpostas de filmes do material e a tendência a um arranjo na forma de fibras, o que estaria de acordo com o modelo de reorganização da PANi mostrado na Figura 35.

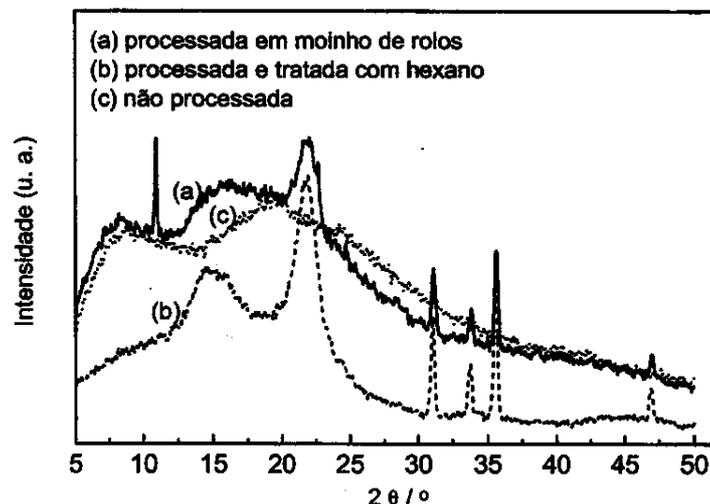


Figura 34. Difratogramas de raios-X de das PANi(ADBS) dopada em solução: não processada, processada em moinho de rolos e processada em moinho de rolos e tratada com hexano para remoção do excesso de ADBS.

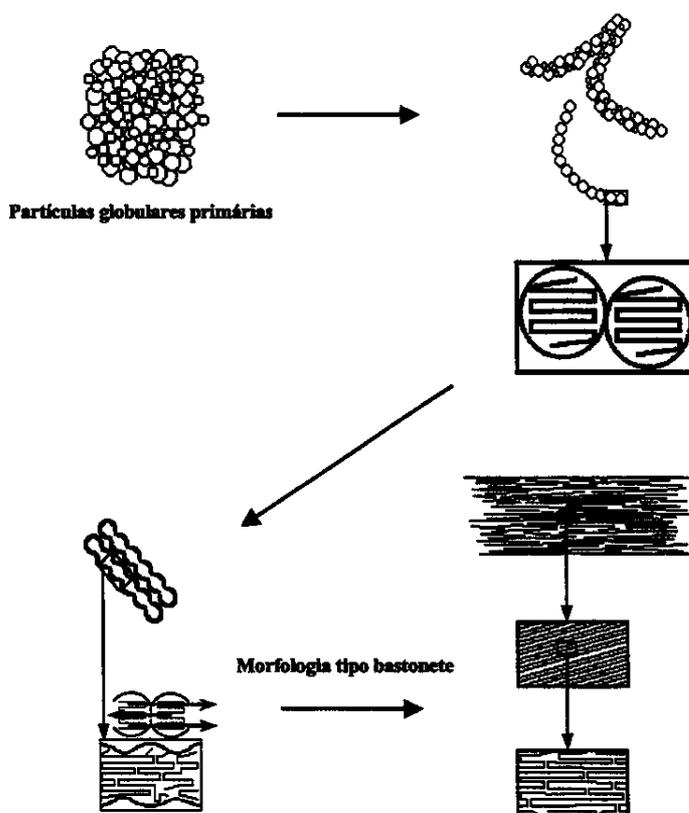


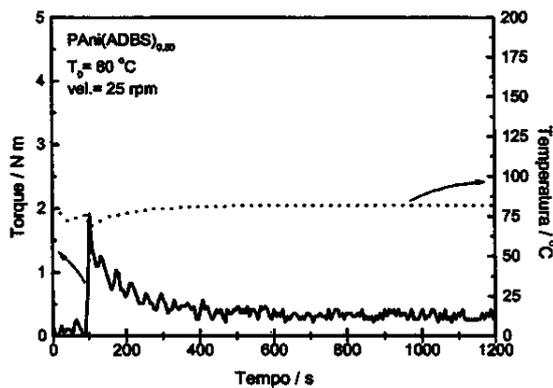
Figura 35. Modelo proposto por Wessling e cols. para a reorganização da PANi⁹³.

Processamento reativo em misturador interno

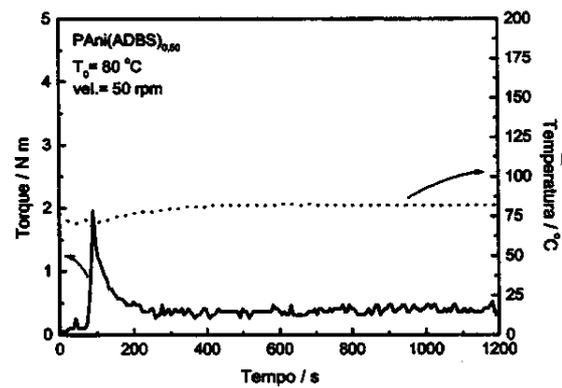
As curvas de torque (Figura 36) são bastante semelhantes para a temperatura de 80 °C, apresentando um pico de carregamento e em seguida mantendo o torque em torno de 0,5 N m. Escolheram-se inicialmente temperaturas de 80 e 120 °C porque, segundo Levon, a curva DSC do material antes do processamento apresentava uma transição exotérmica que pode ser atribuída à complexação da PANi com o ADBS em aproximadamente 100 °C⁸⁸. Neste caso a temperatura não se eleva muito em relação à aplicada pelo equipamento. Aumentando-se a temperatura para 100 °C a PANi tomou-se mais rígida, porém o torque não se estabilizou. Nestas condições um processo exotérmico ocorre parcialmente dentro da câmara, como pode ser observado pela elevação da temperatura original imposta pelo equipamento (100 °C) em cerca de 10 °C,

acompanhada de uma constante elevação no torque. Este aumento de temperatura não ocorreu para as amostras processadas a 80 °C. Quando a temperatura imposta pelo equipamento é elevada para 120 °C o material se torna rígido, com um torque próximo a 60 N m. É possível notar a ocorrência de um processo exotérmico, sendo que a temperatura chega próxima a 170 °C.

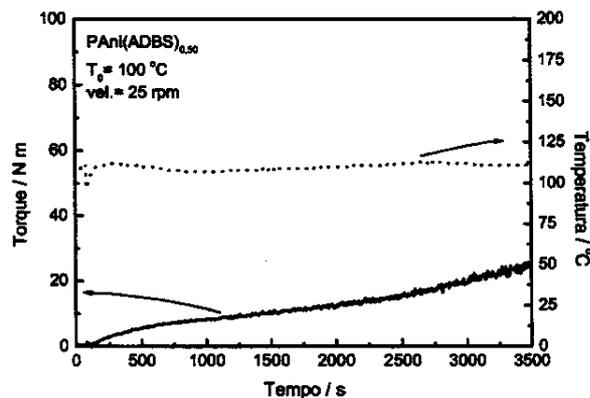
Com o aumento da velocidade dos rotores a taxa de cisalhamento eleva-se, isto pode favorecer o rompimento de ligações e o aparecimento de radicais livres que levam à formação de ligações cruzadas, este tipo de ligação reduz a condutividade da polianilina. A velocidade menor, 25 rpm, permite um tempo de relaxação das cadeias suficiente para dificultar a reticulação do polímero, ao mesmo tempo o torque aumenta devido ao enrijecimento do material.



(a) 25 rpm / 80 °C



(b) 50 rpm / 80 °C



(c) 25 rpm / 100 °C

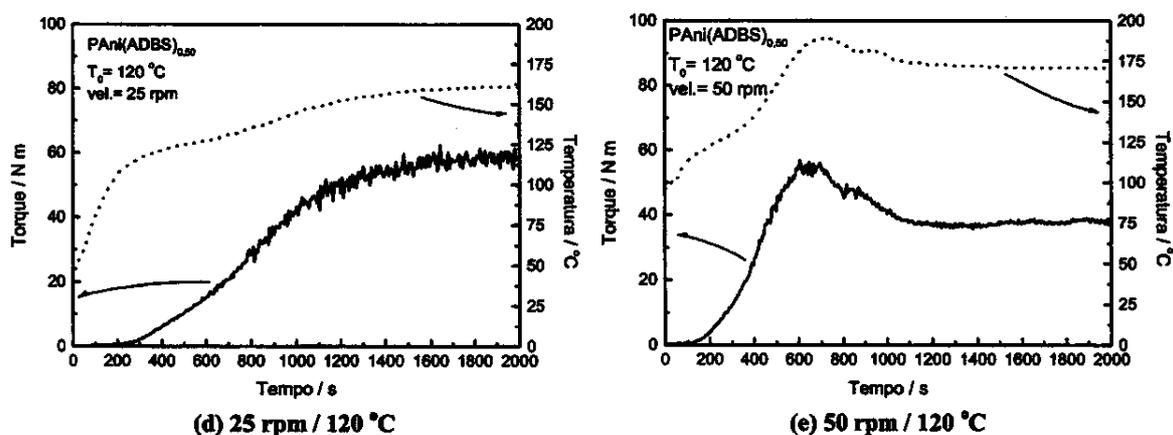


Figura 36. Curvas de variação do torque no processamento da PANi(ADBS) - amostras 1, 2, 3, 4 e 5

Análise térmica

A Figura 37 apresenta as curvas DSC para amostras obtidas por processamento reativo do ensaio 2² para otimização das condições de temperatura e velocidade dos rotores.

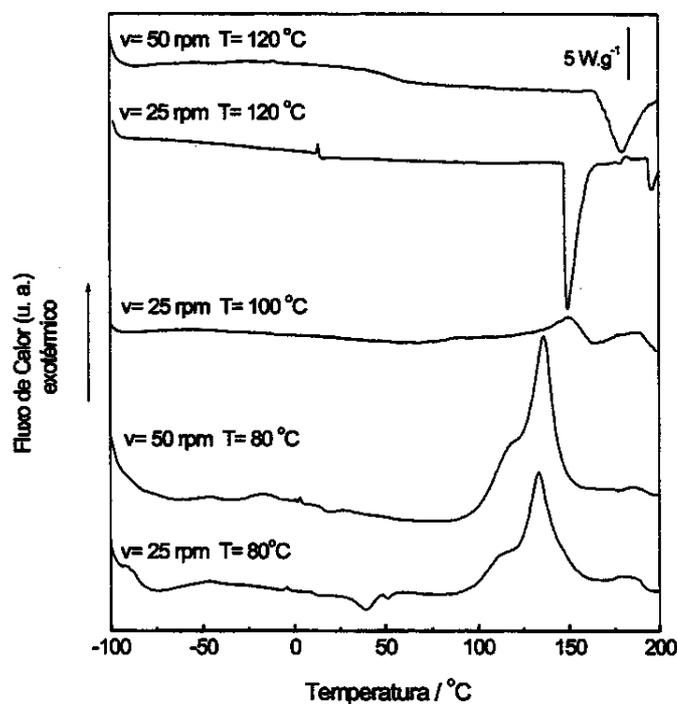


Figura 37. Curvas DSC para as PANi(ADBS) obtidas por processamento reativo (N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

As amostras processadas a 80 °C (Figura 36 (a) e (b)) apresentam curvas DSC semelhantes (Figura 37), com um processo exotérmico a 130 °C que pode ser atribuído à formação de um complexo entre a PANi e o ADBS⁸⁸. Este processo ocorre em uma temperatura um pouco mais elevada e com menor intensidade para a amostra processada a 100 °C (Figura 36 (c)). As transições exotérmicas não aparecem nas curvas DSC das amostras processadas acima de 120 °C pois este processo já ocorreu dentro da câmara de mistura, sendo que neste caso a velocidade dos rotores também influencia o aumento da temperatura para 160 e 170 °C, Figura 36 (d) e (e), respectivamente. Uma alteração na linha base é bastante nítida em aproximadamente 50 °C para a PANi processada em 120 °C e $v=50$ rpm e pode ser atribuída a uma transição vítrea. Para a amostra processada a 25 rpm (120 °C) a T_g aparece em 14 °C (o pico junto à transição é ruído do aparelho durante a análise). A T_g variou em função da velocidade dos rotores, significando que pode estar relacionada com o processo de reticulação e conseqüente aumento na massa molar. Este resultado é coerente com os valores de condutividade elétrica (Figura 38) encontrado para as amostras, já que a linearidade da cadeia é um fator determinante no deslocamento eletrônico⁴². Para as amostras processadas a 120 °C aparecem ainda picos endotérmicos a 150 e 175 °C (25 e 50 rpm, respectivamente) cujas atribuições não são claras (como será visto adiante, o material é amorfo, não havendo fusão).

Condutividade

A condutividade das amostras foi medida em pastilhas prensadas a partir do material pulverizado em almofariz para as amostras processadas acima de 100 °C (sendo que a amostra processada a 100 °C formava um agregado e as obtidas a 120 °C resultavam em um pó). Para as amostras processadas a 80 °C o pastilhador serviu mais como uma forma, não foi possível prensar normalmente o material porque este fluía como uma pasta pelas laterais do pastilhador. A variação na condutividade das amostras é apresentada na Figura 38.

A condutividade não foi afetada pela velocidade dos rotores, no processamento a 80 °C. Elevando-se a temperatura de processamento para 100 °C

foi obtida a condutividade mais alta, $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Para temperaturas acima de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a velocidade dos rotores torna-se um fator importante na condutividade.

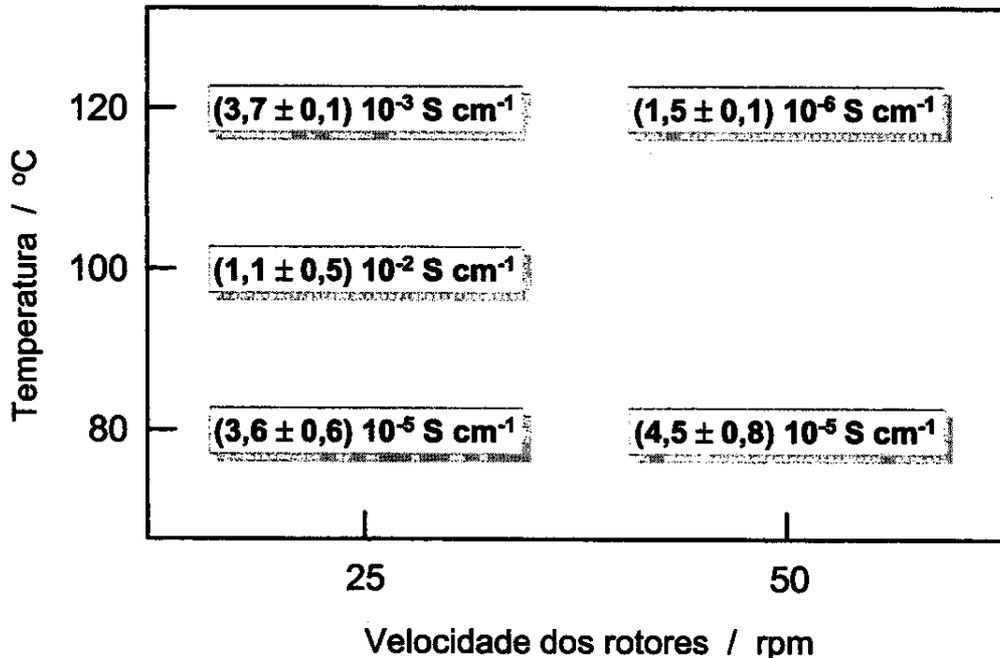
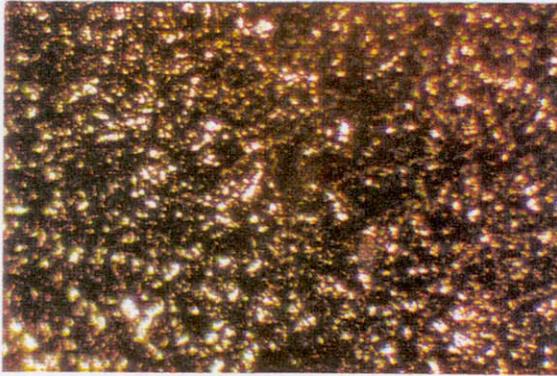


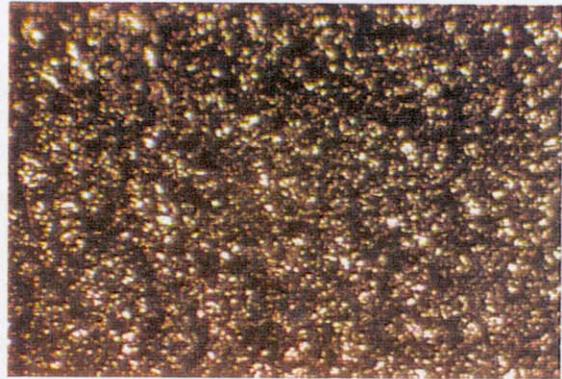
Figura 38. Condutividade da PANi(ADBS) obtida por processamento reativo.

Microscopia óptica

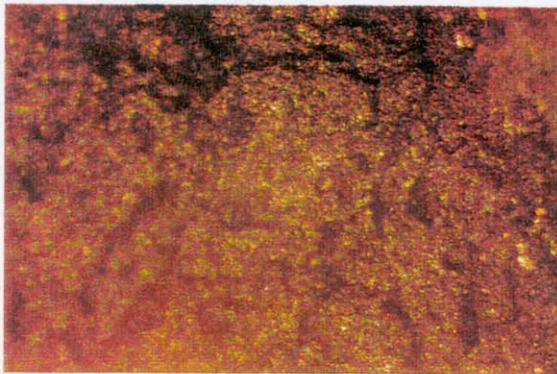
A polianilina dopada com ADDBS por processamento reativo em misturador mecânico a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta morfologia globular, Figura 39. É possível observar que o material ainda não está homogêneo, apresentado as fases referentes à PANi e ao ADDBS. Quando processada a temperaturas mais elevadas a PANi(ADDBS) assume uma aparência similar a de um termoplástico ou termofixo convencional. Com o processamento a estrutura globular desaparece dando origem a uma morfologia mais compacta. As PANi processadas a 100 e $120 \text{ }^\circ\text{C}$ adquiriram a aparência de um plástico, no entanto, pouco resistente à fratura (frágil). A amostra processada a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta fratura irregular, com poros tanto no interior como na superfície devido ao ar retido durante o processamento.



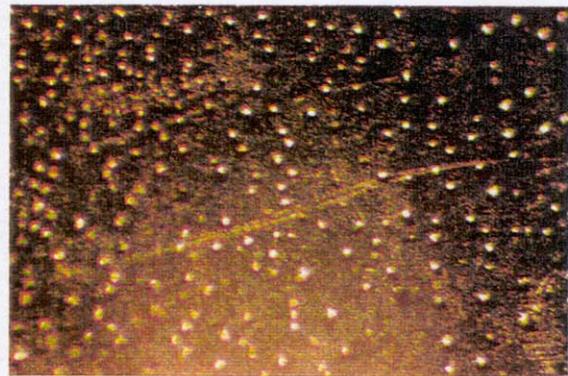
(a) $v=25$ rpm $T=80$ °C - *bulk*



(b) $v=50$ rpm $T=80$ °C - *bulk*



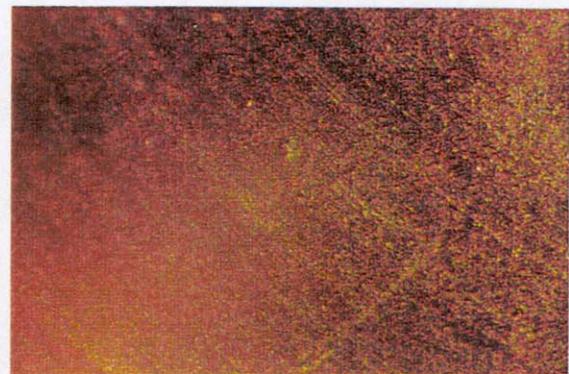
(c) $v=25$ rpm $T=100$ °C - *fratura*



(d) $v=25$ rpm $T=100$ °C - *superfície*



(e) $v=50$ rpm $T=120$ °C - *fratura*



(f) $v=50$ rpm $T=120$ °C - *superfície*



(g) $v=25$ rpm $T=120$ °C - *superfície*

Figura 39. Microscopia óptica da PANi(ADBS) obtida por processamento reativo (ampliação de 40x).

Elevando-se a temperatura de processamento acima de 120 °C as aparências dos polímeros são semelhantes. As temperaturas mais elevadas facilitam a saída do ar eliminando a porosidade e tornando o material mais homogêneo. A fratura também se tornou mais regular e a superfície bastante lisa, mostrando a adaptação da PAni a ranhuras e irregularidades dos rotores.

Difratometria de raios-X

As análises por difratometria de raios-X para as amostras processadas no misturador interno apresentaram um aumento no ordenamento em relação à PAni(ADBS) não processada, com exceção da processada a 100 °C e 25 rpm, Figura 40. Segundo Fosong e cols.⁷¹, a PAni BE apresenta uma fração amorfa maior que a polianilina dopada. Como este material foi dopado por mistura com o ácido 95 %, o polímero não teve mobilidade e tempo suficiente para se rearranjar. Para a amostra processada a 100 °C, embora tivesse ocorrido a elevação no torque, o processo de formação do complexo PAni(ADBS) ainda não estava completo. Este material apresentou certa flexibilidade, enquanto que as amostras processadas a 120 °C (25 e 50 rpm) se mostraram mais rígidas, sendo provável que além do processo de cura tenha ocorrido alguma orientação do polímero devido ao movimento constante imposto pelos rotores. Nas amostras processadas a 120 °C a intensidade dos picos no difratograma é inversamente proporcional à velocidade dos rotores em função de uma possível degradação ou reticulação, fatores que também podem ter contribuído para a queda na condutividade.

Os máximos de intensidade ocorrem em aproximadamente 9,5; 19,5 e 25 °, próximo a alguns dos principais valores da PAni(HCl) (Figura 15) e da PAni(ADBS) dopada em solução (Figura 34), porém mesmo após o processamento continuam predominantemente amorfas, não apresentando os picos que surgem quando a PAni(ADBS) é laminada.

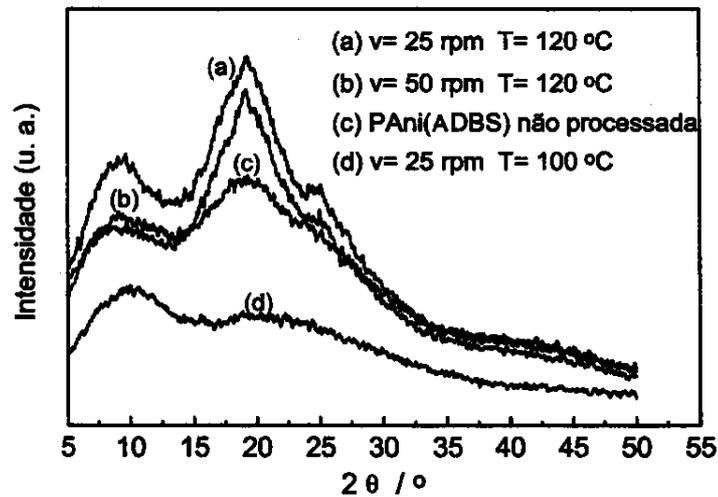
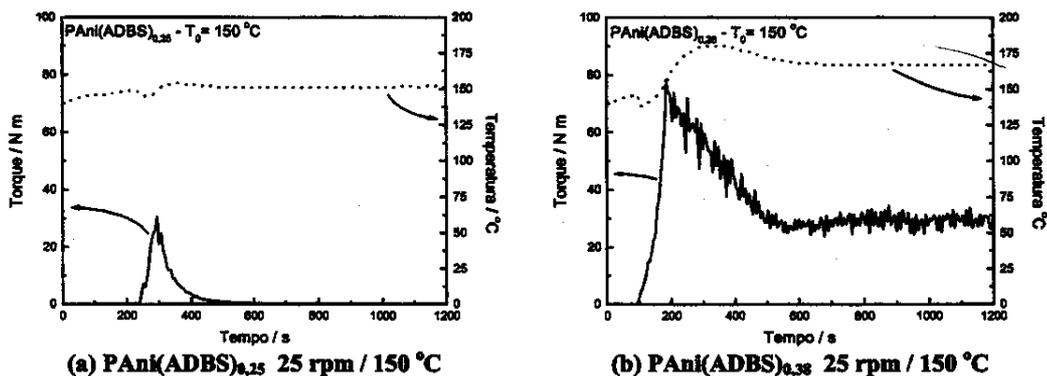


Figura 40. Difratogramas de raios-X de filmes de PANi(ADBS) obtidas por processamento reativo.

Processamento reativo da PANi com diferentes concentrações de ADDBS

O efeito plastificante do ADDBS foi avaliado pelo processamento reativo da PANi contendo diversas concentrações de ácido. Acompanhando-se a variação no torque durante a mistura, verificou-se sua dependência não só com a concentração de ADDBS como também com o tempo e temperatura (além da velocidade dos rotores, avaliada anteriormente).



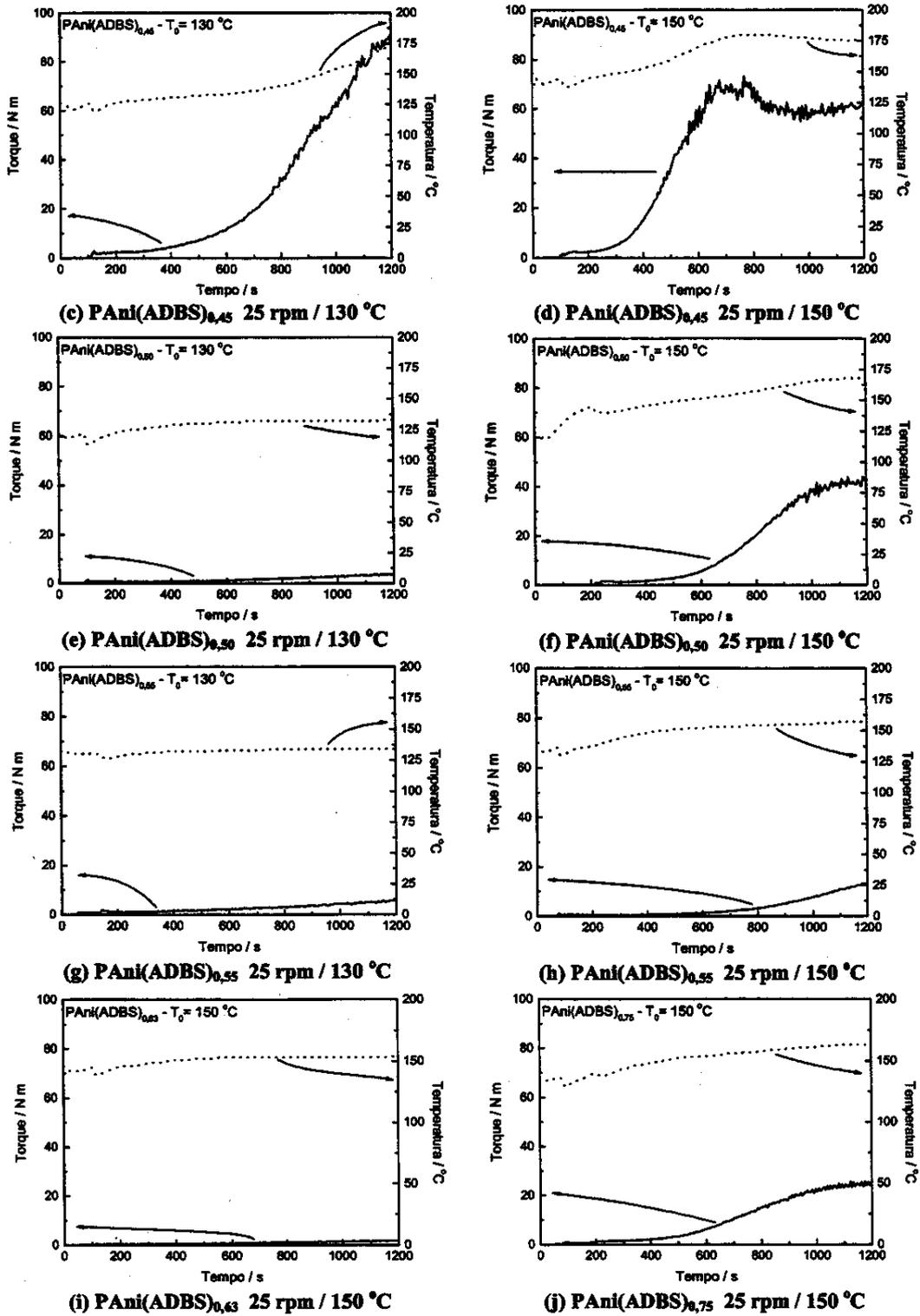


Figura 41. Curvas de variação do torque no processamento da PANi(ADBS) para amostras contendo diversas concentrações de ADBS.

Procurou-se utilizar as mesmas condições de velocidade dos rotores e temperatura reduzindo-se o tempo, porém o comportamento da amostra $\text{PAni(ADBS)}_{0,5}$ não foi similar ao da processada anteriormente (Figura 36 (d)), sendo necessárias temperaturas de processamento maiores (130 °C e 150 °C). Embora a forma de síntese tenha sido a mesma, a PAni utilizada nos processamentos anteriores foi preparada em síntese diferente, uma em reator encamisado de 2,4 l e a outra no reator de 12 l (pode haver uma certa variação na estrutura ou mais provavelmente na massa molar, principalmente porque aumentando-se o volume do reator a dissipação de calor do meio reacional fica prejudicada e a temperatura é um dos fatores que pode afetar o tamanho da cadeia da PAni).

Os valores de torque tendem a aumentar elevando-se a temperatura, mas não foi possível processar todas as amostras nas duas temperaturas, quando a proporção de PAni era maior a amostra ficava pulverizada ou sinterizava. A partir da $\text{PAni(ADBS)}_{0,45}$ o material começou a plastificar e permitiu o processamento a 130 °C e 150 °C. Nas amostras $\text{PAni(ADBS)}_{0,63}$ e $\text{PAni(ADBS)}_{0,75}$ o processamento foi realizado apenas a 150 °C porque a 130 °C havia a formação de uma mistura similar a uma pasta. A 150 °C o torque diminuiu até a relação $\text{PAni(ADBS)}_{0,63}$ e sobe quando a concentração de ADBS é aumentada na amostra $\text{PAni(ADBS)}_{0,75}$. A $\text{PAni(ADBS)}_{0,25}$ ficou na forma de pó, a $\text{PAni(ADBS)}_{0,38}$ sofreu sinterização, formando um agregado, as demais plastificaram adquirindo aparência semelhante às da Figura 39 quando processadas a 120 °C, variando apenas quanto ao comportamento frágil apresentado por todas e intensificado com o aumento da temperatura e/ou proporção de PAni. Esta última avaliação foi apenas visual e tátil, não foi possível fazer ensaios mecânicos. O comportamento frágil (quebradiço) da PAni(ADBS) também foi observado durante a laminação. Apenas as amostras contendo acima de 50 % de ADBS ($\text{PAni(ADBS)}_{0,5}$ a $\text{PAni(ADBS)}_{0,75}$) formaram filmes, nas demais o material quebrava formando lascas ou pó.

Análise térmica

Antes do processamento as PAni(ADBS) não apresentaram grandes diferenças nas temperaturas de perda de massa em relação à concentração de

ácido, porém há grande variação na porcentagem de massa perdida, Figura 42. Desde o início do aquecimento até próximo a 100 °C ocorre perdas de massa de até 5 % que tendem a ser proporcionais à concentração de ADBS (muito higroscópico). A exceção a este comportamento seria a amostra PAni(ADBS)_{0,45}, mas a diferença está dentro do erro da análise (3 %). Observa-se que massa residual após o início da degradação da cadeia polimérica (por volta de 200 °C) até 800 °C é maior para as amostras PAni(ADBS)_{0,25} a PAni(ADBS)_{0,45}, que contem menor concentração de ADBS, e muito próximas a partir da PAni(ADBS)_{0,50} (com exceção da PAni(ADBS)_{0,63}, pode haver uma soma de desvios da análise e da amostragem, já que a amostra não estava completamente homogênea), Tabela 30. A declinação na curva de perda de massa da PAni BE é 470 °C (a primeira derivada em 535 °C), Figura 31, coincidente com o início do segundo patamar das curvas da Figura 42. Para o ADBS puro o declínio no início da degradação é 160 °C, com uma queda acentuada e a 330 °C restam 10 % de massa, mas o resíduo final praticamente estabilizou.

A interação entre a PAni e o ADBS ocorre de tal forma que não há perda de massa em 160 °C, e sim a partir de 220 °C, cujo final, ~470 °C, é coincidente com a temperatura de degradação da PAni BE (e não do ADBS, como seria de se esperar) e o resíduo é muito próximo à massa de PAni BE até 35 %, valor mínimo de resíduo encontrado a 470 °C (Tabela 30), mas não é possível associar esta característica a uma degradação do ADBS, restando apenas a PAni pois não explicaria a maior massa de resíduo quando se aumenta a proporção de ADBS. Em 800 °C há uma inversão, a PAni com menos ADBS deixa menos resíduo (a esta temperatura o resíduo de PAni BE é 51 %, Figura 31). Enquanto as amostras contendo mais PAni continuam a perder massa, de forma similar à PAni BE, as amostras com maiores concentrações da ADBS apresentam uma perda de massa menos acentuada, são quase estáveis, como o ADBS puro, porém com mais de 20 % (entre 22 e 25 %) de resíduo. Com estes resultados poderia se supor que a PAni(ADBS) forma um complexo que aumenta a estabilidade do ADBS (aumenta a temperatura do início de sua degradação) e da PAni (o resíduo após 470 °C é mais estável). Este fenômeno

pode ainda estar relacionado ao aquecimento da amostra durante a análise, promovendo uma cura (similar ao que acontece no processamento).

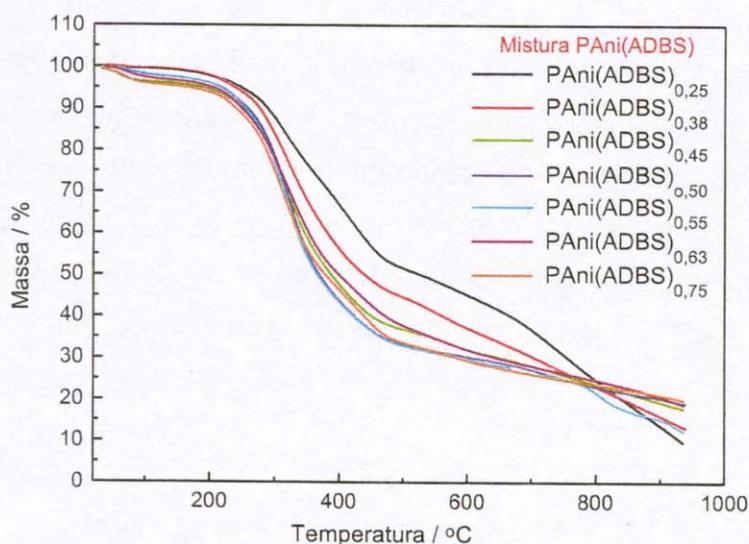


Figura 42. Curvas TGA para a PANi misturada com diversas concentrações de ADBS (argônio, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Tabela 30. Massas de PANi e ADBS em cada amostra e suas comparações com a PANi, o ADBS e o resíduo a $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ (início da perda de massa da PANi BE).

Amostra	PAni / %	ADBS / %	Resíduo em $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ / %
PAni (1)	100	0	93,8
PAni(ADBS) _{0,25}	52,6	47,4	53,9
PAni(ADBS) _{0,38}	42,5	57,5	46,9
PAni(ADBS) _{0,45}	38,1	61,9	38,6
PAni(ADBS) _{0,50}	35,7	64,3	35
PAni(ADBS) _{0,55}	33,7	66,3	35
PAni(ADBS) _{0,63}	30,7	69,3	40,4
PAni(ADBS) _{0,75}	27,0	73,0	35,8
ADBS (1)	0	100	6,8

(1) Dados coletados das curvas da Figura 31

Após o processamento reativo no misturador seguido da laminação em moinho de rolos (não foi possível laminar as amostras com menores concentrações

de ADBS) as temperaturas de perda de massa não variam muito, Figura 43. A partir de 50 até 170 °C há perda de voláteis, cerca de 5 % (umidade, lembrando que o material é higroscópico). Entre 380 e 450 °C ocorre uma intensa liberação de gases, mais violenta para a amostra PANi(ADBS)_{0,50}, levando ao deslocando do material de dentro do porta amostra (realizou-se novo ensaio e este comportamento se repetiu). As curvas TGA mostram que deve ocorrer uma transformação na estrutura polimérica após o processamento, existindo maior interação entre a PANi e o ADBS (cura) que, apesar de não alterar muito a temperatura de início de degradação do material, produz maior quantidade de resíduo (entre 30 e 40 %) proporcional à concentração de PANi. A inclinação da curva após 600 °C também é pouco acentuada.

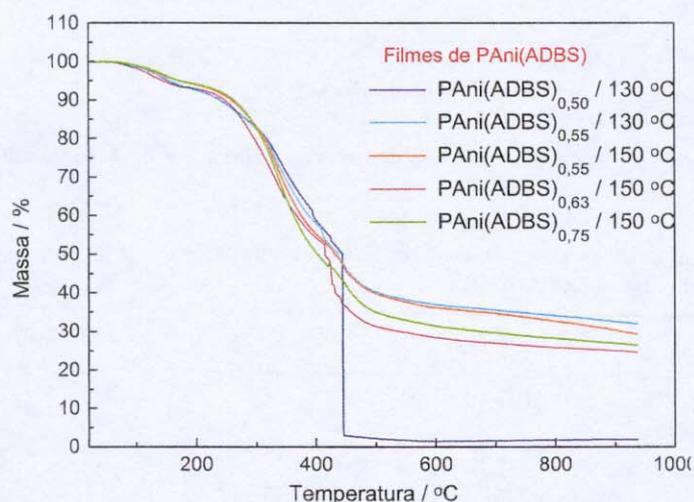


Figura 43. Curvas TGA para as PANi(ADBS) contendo diversas concentrações de ADBS, obtidas por processamento reativo e laminadas em moinho de rolos.

O comportamento térmico das amostras também foi avaliado por DSC. Analisaram-se as amostras misturadas com diversas concentrações de ADBS antes do processamento (Figura 44, Figura 45, Figura 46), após o processamento reativo no misturador Haake (Figura 47) e após a laminação (Figura 48). Para as amostras processadas é enfatizada apenas a faixa de temperatura onde se observa a T_g , sendo este um resultado raro na literatura, principalmente para amostras condutoras (dopadas).

A mistura PANi(ADBS) apresenta um pico exotérmico por volta de 125 °C que pode ser atribuído à formação do complexo PANi(ADBS) durante a protonação (Figura 44). De acordo com a concentração de ADBS, o material sofre uma transição de um sólido para um material pastoso (esta transição foi melhor observada pela alteração no torque durante o processamento)³. A intensidade do pico variou, aumentando da PANi(ADBS)_{0,25} para a PANi(ADBS)_{0,38}, caindo em seguida, com o aumento da concentração de ADBS. O comportamento térmico da PANi(ADBS) é irreversível como mostra a Figura 45, com as curvas do segundo aquecimento. Acima da 160 °C existe uma transição endotérmica cuja intensidade varia mas não é proporcional à concentração dos componentes da amostra. Não foi possível fazer uma atribuição a este fenômeno, porém não podem ser fusão (material amorfo).

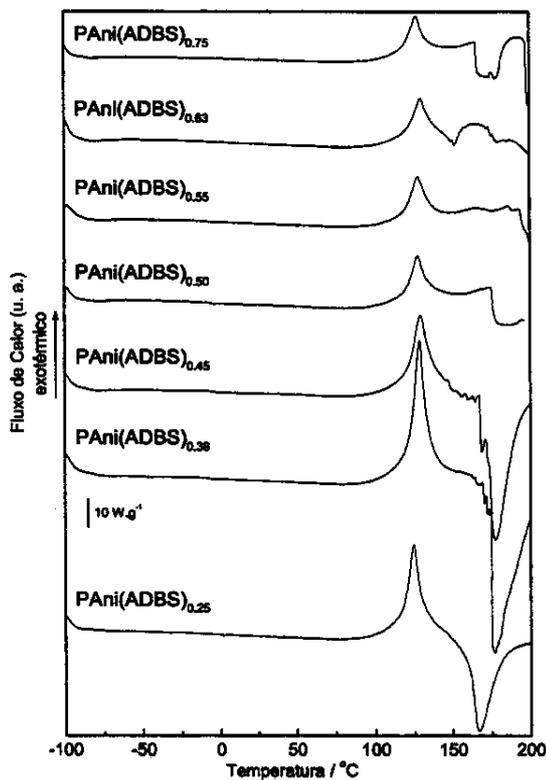


Figura 44. Curvas DSC de -100 a 200 °C para a PANi(ADBS) contendo diversas concentrações de ADBS (argônio, 10 °C min⁻¹).

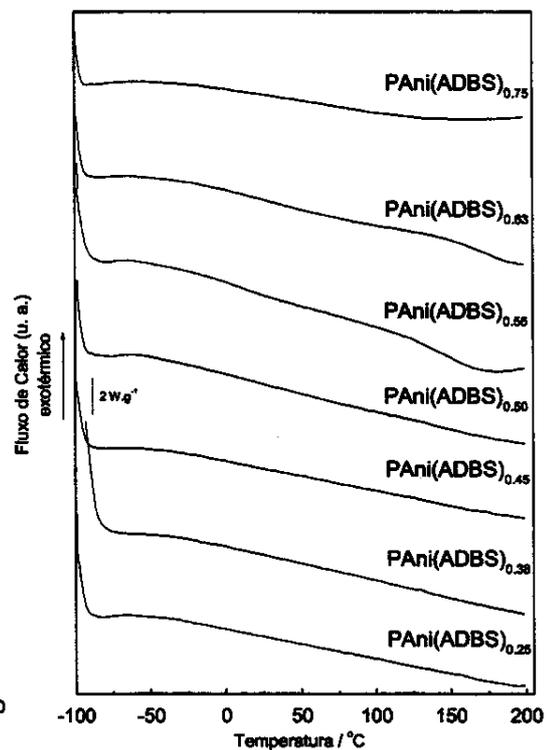


Figura 45. Curvas DSC de -100 a 200 °C (segundo aquecimento) para a PANi(ADBS) contendo diversas concentrações de ADBS (argônio, 10 °C min⁻¹).

Um plastificante é um material que quando misturado a um polímero diminui a sua T_g . A eficiência de um plastificante pode ser determinada pela medida da T_g em função de sua concentração⁹⁹. Verificou-se que nas amostras de PAni(ADBS) os valores da T_g sofrem variação entre -16 e -1 °C e aparentemente não dependem da concentração de ADBS, Tabela 31, Figura 46 (que destaca a faixa entre -50 e 50 °C das curvas da Figura 44), Figura 47 e Figura 48. A determinação da T_g foi feita pelo método da primeira derivada. O segundo aquecimento foi realizado, porém as curvas T_g são largas e a definição piora.

Tabela 31. Temperaturas de transição vítrea obtidas pelo método da primeira derivada para as amostras antes e depois do processamento reativo e da laminação.

Amostra	T_g (mistura PAni(ADBS)) / °C	Temperatura (misturador Haake) / °C	T_g (processamento reativo) / °C	T_g (laminação) / °C
PAni(ADBS) _{0,25}	-1	150	-5	(2)
PAni(ADBS) _{0,38}	-10	150	-8	(2)
PAni(ADBS) _{0,45}	-6	130	-7	(2)
PAni(ADBS) _{0,45}	-6	150	-13	(2)
PAni(ADBS) _{0,50}	-6	130	-7	-15
PAni(ADBS) _{0,50}	-6	150	Entre 0 e 10 °C	(2)
PAni(ADBS) _{0,55}	-9	130	-7	-12
PAni(ADBS) _{0,55}	-9	150	-10	-9
PAni(ADBS) _{0,63}	(1)	150	-9	-12
PAni(ADBS) _{0,75}	(1)	150	-12	-16

(1) A análise por DSC não permitiu determinar o valor da T_g , caso exista.

(2) As amostras obtidas por processamento reativo nestas condições não puderam ser laminadas por serem quebradiças.

Ao contrário do esperado, não há uma redução na T_g com o aumento da concentração de ADBS. A T_g tende a reduzir com o processamento, mas isto não acontece em todas as amostras (PAni(ADBS)_{0,38} e PAni(ADBS)_{0,55}), embora nestes casos a diferença de temperatura esteja dentro do erro da medida. Mesmo as amostras não processadas apresentaram uma T_g , o que significa que, mesmo antes do processamento já ocorre alguma plastificação. De fato, durante a mistura há liberação de calor, e observa-se alteração na estrutura do material. Antes da mistura, para pequenas concentrações de ADBS e para amostras dopadas em solução com ácidos orgânicos ou inorgânicos pelos métodos convencionais (com lavagem para remoção do excesso de ácido), é possível prensar a amostra obtendo-se um agregado sólido (uma pastilha para medida de condutividade, por exemplo). As amostras preparadas por mistura com ADBS não podem ser prensadas, formam aglomerados que não se agregam entre si e após a prensagem se separam. O processamento altera este comportamento, permitindo que a amostra seja pulverizada em almofariz e prensada.

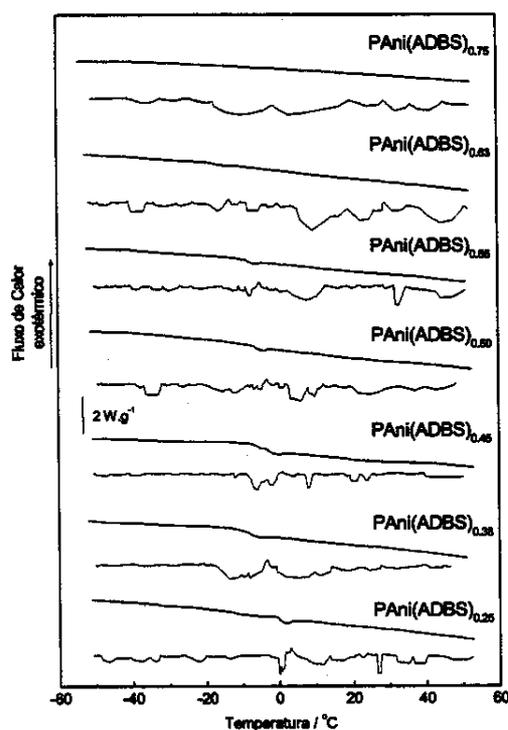


Figura 46. Destaque da faixa de temperatura entre -50 e 50 °C das curvas DSC apresentadas na Figura 44 para a PAni(ADBS) contendo diversas concentrações de ADBS antes do processamento (primeiro aquecimento, argônio, 10 °C min^{-1}). As linhas tracejadas são as primeira derivadas para cálculo da T_g .

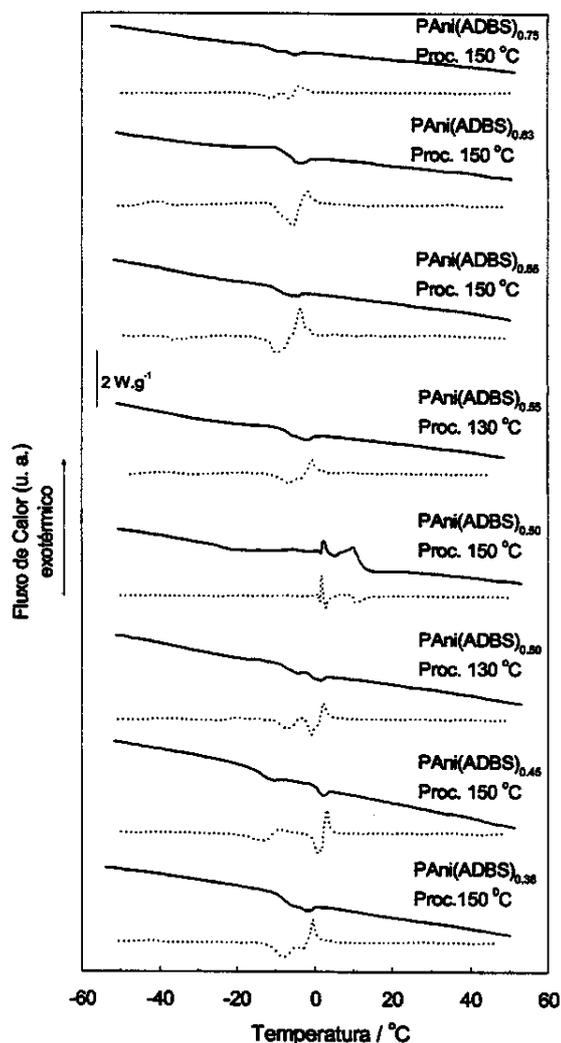


Figura 47. Curvas DSC para as PANi processada (misturador Haake) com ADBS em diversas concentrações (linha contínua - argônio, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), acompanhadas das respectivas primeira laminadas em moinho aberto de rolos (linha tracejada).

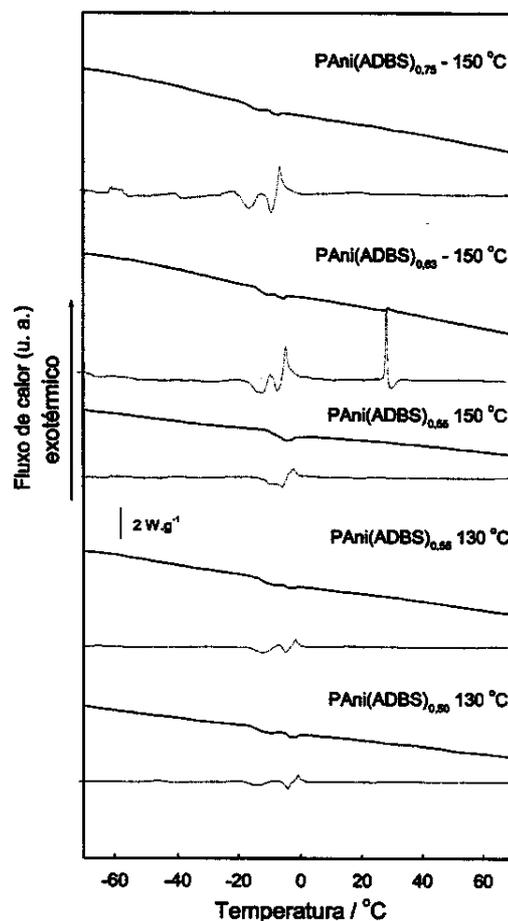


Figura 48. Curvas DSC para as PANi(ADBS) contendo diversas concentrações de ADBS, obtidas por processamento reativo (misturador Haake) e acompanhadas das respectivas primeira derivada (linha tracejada).

Condutividade

Devido à consistência do material é difícil fazer medidas de condutividade pelo método de 4 pontas para as amostras não processadas, mas estima-se a condutividade da ordem de 10^{-5} S cm^{-1} , muito acima da PANi BE ($\sigma < 10^{-10}\text{ S cm}^{-1}$),

portanto devendo estar dopada. Após o processamento as condutividades de todas as amostras ficam em torno de 2 S cm^{-1} (Tabela 32). Como foi visto que a condutividade depende da velocidade dos rotores (Figura 38), logo, da taxa de cisalhamento, atribui-se os valores de condutividade obtidos nesta etapa do trabalho ao menor tempo de processamento (1200 s - 20 min, contra 2000 s - 33,3 min), em condições de temperaturas que resultaram em amostras de PANi(ADBS) processada com aparências similares às processadas por mais tempo.

Tabela 32. Condutividade e respectivos desvios padrão (de 3 a 6 medidas de condutividade na mesma amostra) das amostras de PANi(ADBS) com diferentes concentrações de ADBS após o processamento reativo a 130 ou 150 °C e após o processamento reativo seguido de laminação.

Amostra	Temperatura de Processamento (misturador Haake) / °C	Condutividade / S cm^{-1}	
		(processamento reativo)	(processamento reativo e laminação)
PAni(ADBS) _{0,25}	150	2 ± 1	(1)
PAni(ADBS) _{0,38}	150	2 ± 1	(1)
PAni(ADBS) _{0,45}	130	2 ± 1	(1)
PAni(ADBS) _{0,45}	150	2 ± 1	(1)
PAni(ADBS) _{0,50}	130	2 ± 1	6 ± 1
PAni(ADBS) _{0,50}	150	2 ± 1	(1)
PAni(ADBS) _{0,55}	130	2 ± 1	6 ± 4
PAni(ADBS) _{0,55}	150	2 ± 1	6 ± 4
PAni(ADBS) _{0,63}	150	2 ± 1	7 ± 3
PAni(ADBS) _{0,75}	150	2 ± 1	4 ± 3

(1) As amostras obtidas por processamento reativo nestas condições não puderam ser laminadas por serem quebradiças.

A condutividade das amostras obtidas por processamento reativo não variou com a concentração de dopante, como era de se esperar. Uma explicação para este comportamento seria o impedimento estérico do ADBS. Por ser um ácido de alta massa molar e grande volume impediria a entrada de mais dopante nos sítios ativos. Os nitrogênios imínicos são protonados pelo ADBS e os sítios amínicos provavelmente se ligam ao ADBS através de ligações de hidrogênio. O excesso de ADBS estaria redor das partículas, não ligado à PANi¹⁰⁰.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman auxiliou na caracterização da PANi e no entendimento das suas transformações durante o processamento. No espectro da mistura da PANi com o ADBS, Figura 49, as amostras estão na forma de pó não homogêneo, composto de partículas de PANi BE isolantes, Figura 53 (a) e (c), o que é caracterizado pela baixa intensidade relativa da banda em 1333 cm^{-1} e pelo pico intenso em 1473 cm^{-1} , típico da PANi BE. Existem também as partículas dopadas Figura 50 (b), onde a banda a 1333 cm^{-1} está mais intensa. Esta característica do material é esperada, já que esta mistura prévia é feita apenas para garantir a proporção correta do ADBS, que é muito viscoso e denso ($> 1\text{ g cm}^{-3}$) e parte poderia ser perdida durante a transferência do recipiente para o equipamento, acarretando numa diferença significativa de massa.

Ao se processar a PANi com ADBS ocorre a intensificação do pico relacionado ao estiramento do cátion radical C-N na estrutura semiquinônica da PANi, em 1333 cm^{-1} , Figura 50. Segundo Silva, a intensificação do pico em 574 cm^{-1} é atribuída à formação de ligações cruzadas, caracterizadas pela redução nas estruturas quinônicas e geração de estruturas semiquinônicas localizadas¹⁰¹.

Durante o cisalhamento térmico de polímeros pode haver a formação de radicais livres. Estes radicais são potenciais formadores de ligações cruzadas (reticulação). A Figura 51 propõe um mecanismo para a reticulação da PANi¹⁰².

A reticulação da PANi(ADBS) é consistente com o aumento no torque durante o processamento. Ao se aumentar a concentração de ADBS o torque

diminui porque este age como um lubrificante, permitindo um maior deslizamento entre as partículas. Quando é a PANi que está em excesso seu comportamento é semelhante ao de uma carga (por exemplo, negro de fumo), tornando o material mais viscoso (com maior torque). O aumento na condutividade pode ser explicado pela homogeneização e dopagem efetiva durante o processamento. Como já foi mencionado, a condutividade de um polímero condutor no *bulk* depende da condutividade intra-molecular, inter-molecular e inter-domínios⁸¹. Ao ser misturada com ADBS a PANi BE é parcialmente dopada na superfície das partículas, ficando o centro isolado do ácido, havendo alguma condutividade apenas nestes pontos a condutividade fica prejudicada na molécula e entre as partículas. Com o processamento as partículas são divididas e o contato com o ácido aumenta, permitindo a dopagem e aumentando a condutividade intramolecular. Como o material se torna mais homogêneo e é todo composto por moléculas potencialmente condutoras, a condutividade intermolecular também aumenta. Embora a formação de ligações cruzadas possa desfavorecer a condutividade intra-molecular, há uma compensação com a proximidade intermolecular.

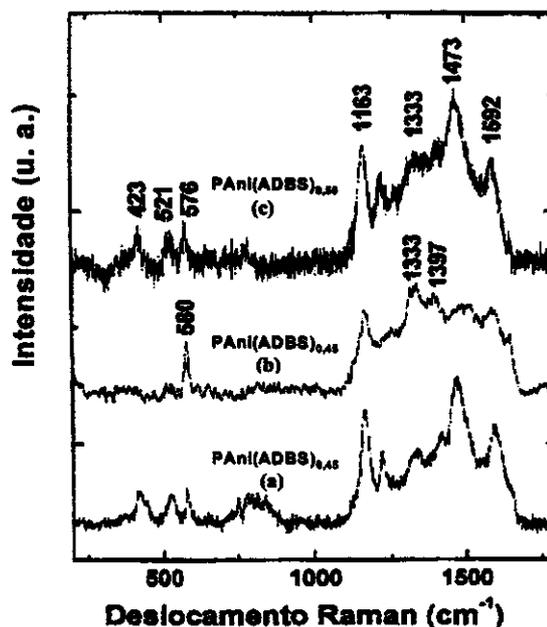


Figura 49. Espectros Raman da mistura PANi BE e ADBS utilizando a radiação excitante 632,8 nm (todos corrigidos na linha base).

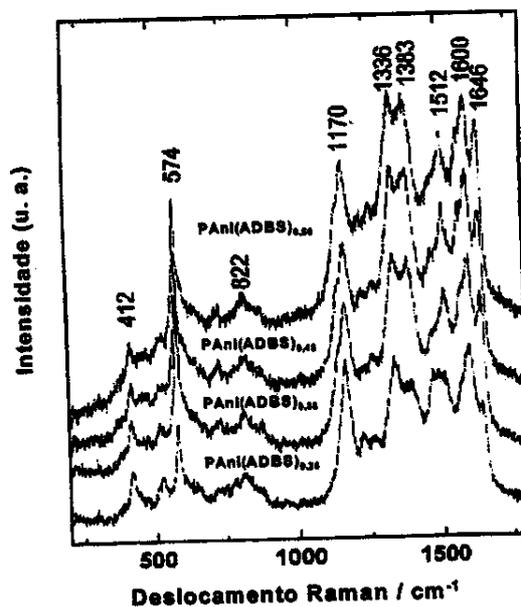


Figura 50. Espectros Raman, utilizando a radiação excitante 632,8 nm, da polianilina processada com diferentes proporções de ADBS.

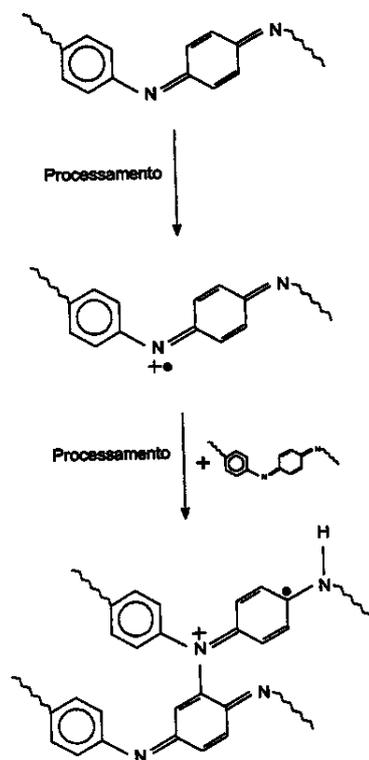


Figura 51. Mecanismo proposto para a reticulação da PANi, adaptado da referência 102.

Espectroscopia na região do infravermelho

A dopagem reativa também foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho, Figura 52. A banda de estiramento NH entre 3200 e 3350 cm^{-1} está mascarada, provavelmente devido à umidade (embora a amostra e o KBr tenham sido previamente secos, a PAni absorve água do ambiente rapidamente), ou ao KBr, cujos íons podem agir como dopantes^{88,103}.

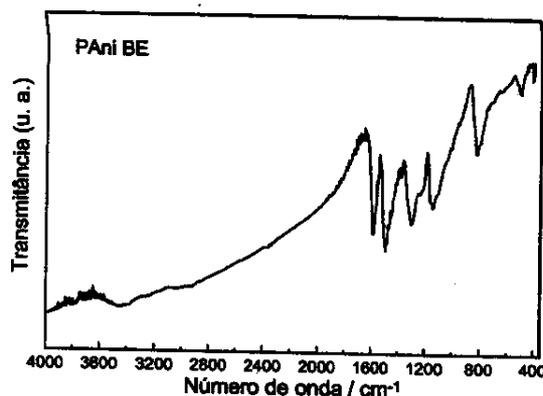


Figura 52. Espectro FTIR em pastilha de KBr de uma amostra de PAni BE sintetizada em escala piloto.

A presença do pico de absorção em 830 cm^{-1} na PAni BE e nas amostras de PAni(ADBS), é característica da deformação CH fora do plano do anel benzênico 1,4-dissubstituído^{86,88}. As absorções devidas ao estiramento C-H no plano aparecem entre 1010 e 990 cm^{-1} apenas nas amostras contendo ADBS^{88,103}. O pico de absorção em 1130 cm^{-1} caracteriza a absorção eletrônica da vibração N=Q=N (onde Q corresponde ao anel quinônico). A presença dos picos de absorção em 2860 e 2960 cm^{-1} nas PAni(ADBS) referem-se às vibrações do estiramento simétrico e assimétrico do CH alifático do ADBS (Figura 53 e Figura 54)⁶⁶.

A banda de estiramento CN do carbono de amina aromática aparece por volta de 1300 cm^{-1} . O estiramento do anel aromático nas formas quinônica e benzênica aparecem respectivamente em 1585 e 1493 cm^{-1} na PAni BE. As intensidades de alguns picos da PAni diminuem muito ao se adicionar o ADBS (nas amostras antes e após o processamento) estando também deslocados. No entanto tomam-se um pouco mais distintos na amostra PAni(ADBS)_{0,50} processada a 150 °C (Figura 53)⁶⁶, a não ser para 2960 cm^{-1} (estiramento C-H alifático), a razão para isto

não está clara e a banda entre 3200 – 3250 também é reduzida em relação às demais (podem ser ligações cruzadas no N). A redução na intensidade dos picos pode estar associada à presença do ADBS, encobrindo o espectro da PANi, ou indicar um grau de oxidação menor que o da PANi BE. Na Figura 54 é possível observar um pequeno aumento na intensidade dos picos referentes ao ADBS quando sua concentração é aumentada, ou seja, na amostra de PANi(ADBS)_{0,63}. Além das absorções citadas anteriormente para a PANi(HCl), os polímeros dopados com ADBS apresentaram as bandas referentes às deformações da ligação S=O entre 1350 – 1342, 1050 – 1000 cm^{-1} ^{88,103}.

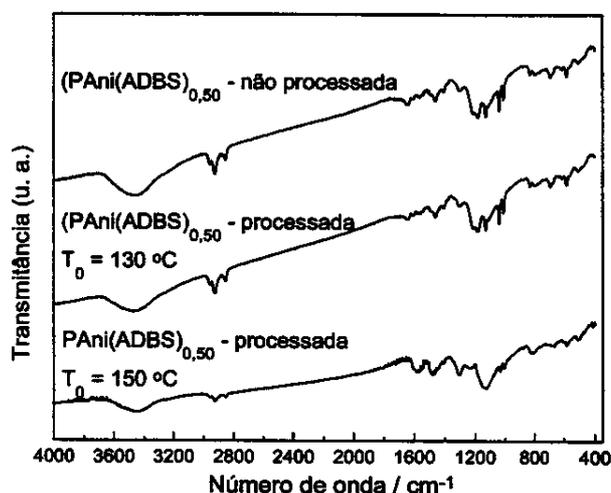


Figura 53. Espectros FTIR em pastilhas de KBr das amostras de PANi(ADBS)_{0,50} sem processamento e processada a 130 e 150 °C.

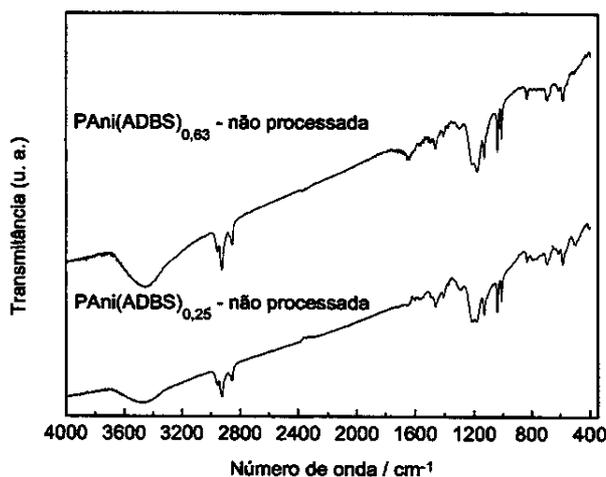


Figura 54. Espectros FTIR em pastilhas de KBr das PANi(ADBS)_{0,25} e PANi(ADBS)_{0,63} não processadas.

A Tabela 33 exibe um resumo das atribuições das transições observadas no espectro FTIR.

Tabela 33. Absorções observadas nos espectros da polianilina e suas possíveis atribuições, onde ν corresponde aos estiramentos e δ às deformações.

PAni BE	PAni(ADBS)	Absorções / cm^{-1}
3350 – 3200 (encoberto)	3350 – 3200 (encoberto)	ν axiais e assimétricos N-H
	3000 - 2800	ν C-H aromático e alifático
2362	2362	ν axiais e assimétricas do CO_2
1630, 1516, 1420	1618, 1524	ν axiais C-C do anel e/ou ν C-N de anéis benzênicos ou quinônicos.
	1350	ν de ácidos sulfônicos.
	1165, 1150	ν axiais assimétricas e simétricas do S=O
	1050 -1000	absorção Dos grupos SO_3^-
	1110, 990	δ C-H no plano.
864	864	δ angular C-H fora do plano do anel 1,4 dissubstituído

Reprodutibilidade do processamento da PAni dopada com ADBS

Devido às diferentes características de torque e condutividade apresentadas pela PAni processada com ADBS, foram realizadas várias sínteses de forma semelhante para que fosse feito o teste de reprodutibilidade. Para preparar todos os lotes de PAni BE foram necessários quase 2 meses, sendo que parte deste material também foi utilizada em outros projetos. As concentrações de reagentes em todas as sínteses foram as mesmas, porém, como já foi dito, alguns contratempos ocorreram durante cada experimento, acrescentando algumas variáveis que nem sempre podem ser controladas.

Em geral a síntese é feita a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, em média, mas dependendo das condições, a troca de calor com o ambiente pode acabar interferindo na síntese, além da própria reação ser exotérmica, fazendo com que a temperatura varie. Segundo Lux, temperaturas mais baixas auxiliam na formação de cadeias maiores e mais lineares^{16,42}, o que pode interferir na característica do polímero e no seu processamento. Outros imprevistos em sínteses diferentes foram: defeitos no agitador e na bomba do banho de refrigeração (também dificultando a manutenção da temperatura no reator). Todos estes problemas devem ter contribuído para que as curvas de torque das amostras fossem diferentes. No entanto, nas curvas TGA não há grandes alterações, a temperatura de degradação da PANi BE é característica, semelhante à obtida nos experimentos anteriores (com alguma variação no início da perda de massa e diferentes inclinações durante a degradação), Figura 55. A diferença no resíduo final pode estar ligada ao desvio da técnica, nota-se que 2 amostras iguais (PANi2) tiveram diferentes inclinações na curva após $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

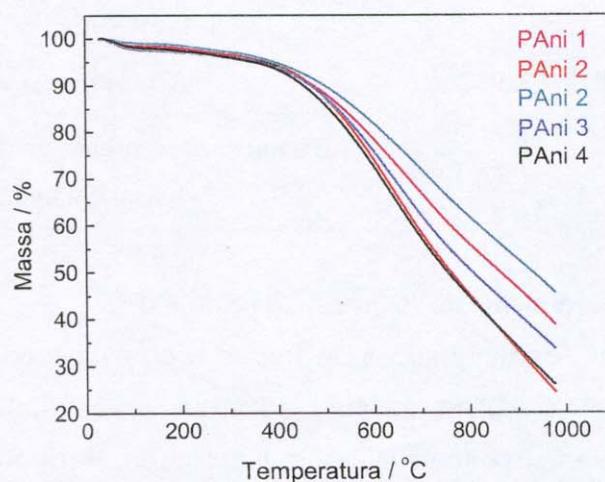


Figura 55. Curvas TGA das amostras de PANi BE obtidas em diferentes sínteses (aquecimento de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$).

As temperaturas de degradação são concordantes com as apresentadas na literatura, com uma primeira perda de massa referente à água absorvida pelo material, embora seja previamente seco em estufa até massa constante¹⁰⁴. Após

400 °C o perfil de perda de massa destas amostras é diferente do apresentado na Figura 31, com menor quantidade de resíduo (estas amostras podem ter menores massas molares).

Embora a temperatura de degradação do ADBS de 2 fabricantes sejam coincidentes (aproximadamente 200 °C), em torno de 100 °C o ADBS A (Hoechst) apresenta uma perda de 7 % de matéria volátil, um pouco superior ao do ADBS B (Chemco), aproximadamente 5 % Figura 56. Esta perda de massa pode estar relacionada à água absorvida pelo ácido que é muito higroscópico, e é suficiente para deixar o ácido na forma de um líquido muito viscoso.

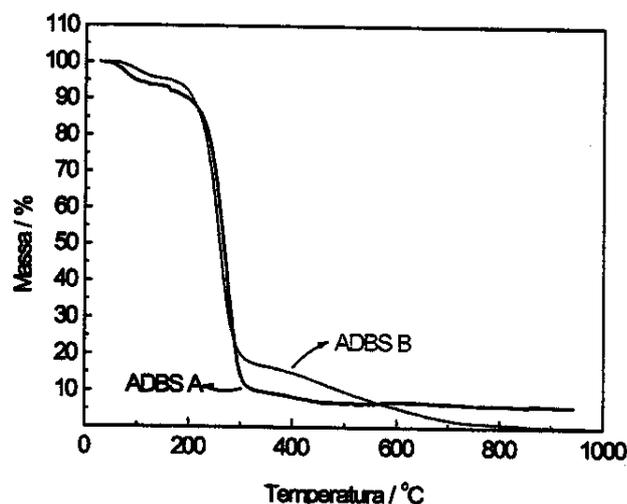


Figura 56. Curvas TGA dos ácidos dodecibenzeno sulfônico, comercializados sob as marcas: ADBS A, Hoechst e ADBS B, Chemco.

As polianilinas de 4 sínteses diferentes e as 2 marcas de ADBS foram processadas em duplicata ou triplicata no misturador interno e a reprodutibilidade do processamento foi avaliada. As curvas de torque de cada experimento estão na Figura 57.

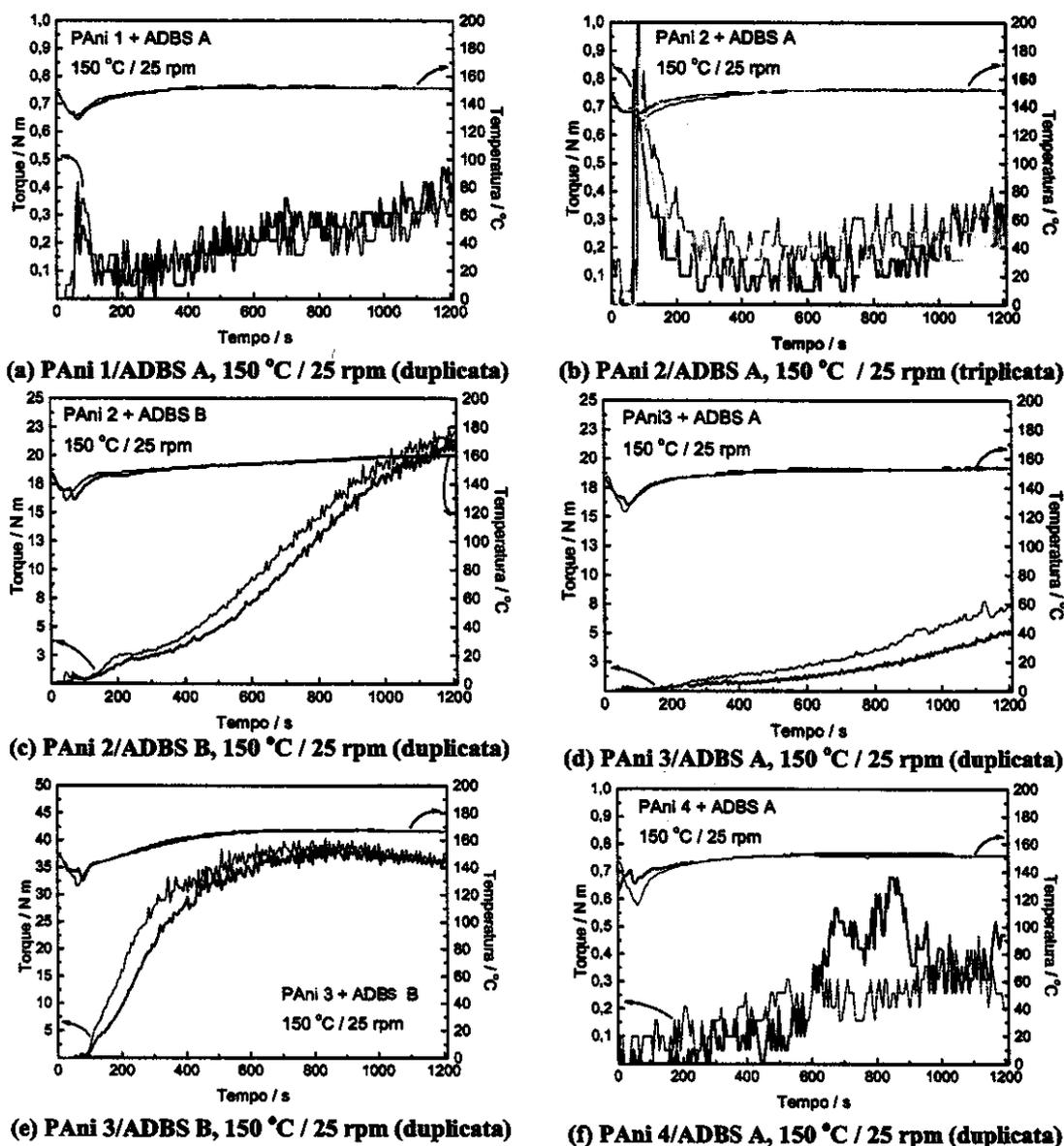


Figura 57. Curvas de torque e variação da temperatura durante o processamento de amostras de polianilina obtidas em diferentes sínteses realizadas do mesmo modo.

Com este experimento mostra-se que, embora as sínteses das PANi tenham sido realizadas da mesma forma, não se pode esperar a reprodutibilidade no processamento (Figura 58, Figura 59, Figura 60). É um resultado importante também para processamento de blendas por mistura mecânica, pois as condições de processamento da PANi de uma síntese podem não ser idênticas às de outra. Também explica a diferença entre os resultados de processamentos anteriores, para

o estudo inicial das condições de processamento (velocidade dos rotores e temperatura) e com diferentes concentrações de ácido. O ADBS também interfere no torque. É preciso chamar a atenção para as escalas, que estão diferentes para melhor visualização das curvas de torque. Como a massa molar de um polímero é diretamente proporcional à sua viscosidade e está relacionada ao torque, pode-se atribuir as diferenças no torque às massas molares das amostras, mesmo que as sínteses tenham sido realizadas da mesma forma.

Em escala piloto o controle das condições das sínteses é mais difícil que em laboratório e está mais sujeito às condições ambientais. Em dias quentes ou chuvosos a troca de calor com o ambiente era mais intensa e a temperatura do meio reacional podia aumentar mais que o desejável. No reator de 12 l a medida de temperatura *in situ* era dificultada, mas em uma das sínteses chegou próximo a 30 °C (geralmente media-se a temperatura do banho de refrigeração). Esta pode ter sido a condição mais importante na massa molar da PANi. As características do polímero também podem ter sido influenciadas pela agitação (em uma das reações o agitador precisou ser substituído), vazamentos, problemas durante a adição do oxidante, etc. Por outro lado, o processamento da PANi com ADBS relatado na literatura⁹² mostra um material com características globulares, semelhante ao obtido com menor torque, um indicativo de que controlando a reação pode-se obter a PANi com boas características para processamento.

Tratando-se de um processo de reticulação, é coerente também que a taxa de cisalhamento (através do tempo e/ou velocidade dos rotores) no processamento deva ser aumentada para se observar uma elevação no torque porque a quantidade de radicais livres deve ser maior para haver um aumento significativo no tamanho das cadeias.

A reprodutibilidade das replicatas é aceitável, está de acordo com o obtido no mesmo equipamento para outros polímeros. Percebe-se porém que, a discrepância entre as medidas aumenta para torques menores. A PANi 4 apresenta um aumento no torque após 600 s (10 min) de processamento, caindo em 900 s (15 min), ainda assim pode-se considerar este comportamento dentro do erro experimental.

O perfil da temperatura para estes processamentos é diferente do relatado por Titelman e cols.⁹², onde a temperatura sobe até um máximo e cai até o valor imposto pelo equipamento. Nestes experimentos a temperatura cai um pouco durante o carregamento em função da troca de calor com o material que estava a temperatura ambiente e sobe a 150 °C (imposta pelo equipamento) ou mais devido ao processo exotérmico.



(a) PANi 2 e ADBS B misturados (PANi(ADBS)_{0,5})



(b) PANi 2 e ADBS B processados (PANi(ADBS)_{0,5})



(c) PANi 3 e ADBS B processados (PAni(ADBS)_{0,5})

Figura 58. Comparação entre as amostras antes e após o processamento, com PANi de diferentes sínteses e o ADBS B (Chemco) – tamanho real.



(a) antes do processamento



(b) Após o processamento

Figura 59. Comparação entre as amostras de PANi 2 e ADBS A (Hoechst) antes e após o processamento (150 °C / 25 rpm, PAni(ADBS)_{0,5}) – tamanho real.

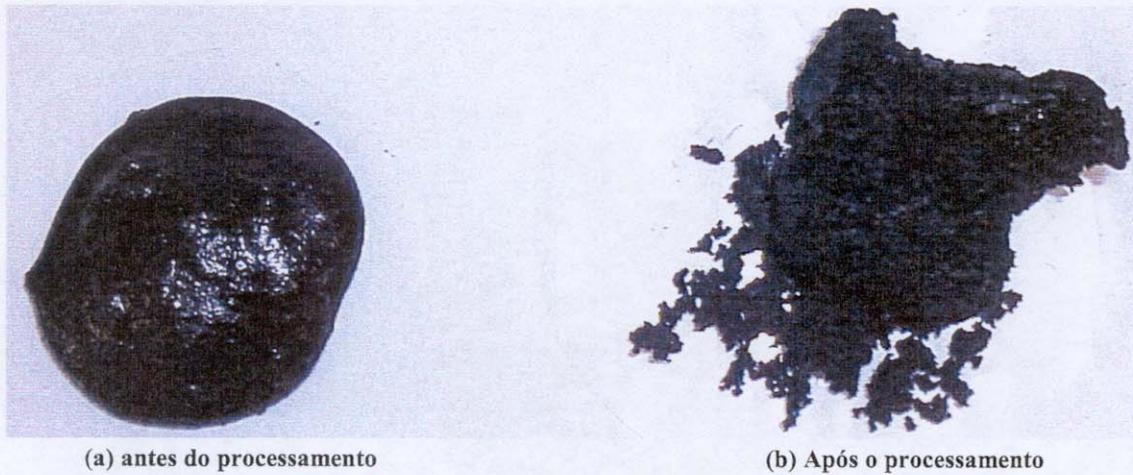


Figura 60. Comparação entre as amostras de PANi 4 e ADBS A (Hoechst) antes e após o processamento (150 °C / 25 rpm, PANi(ADBS)_{0,5}) – tamanho real.

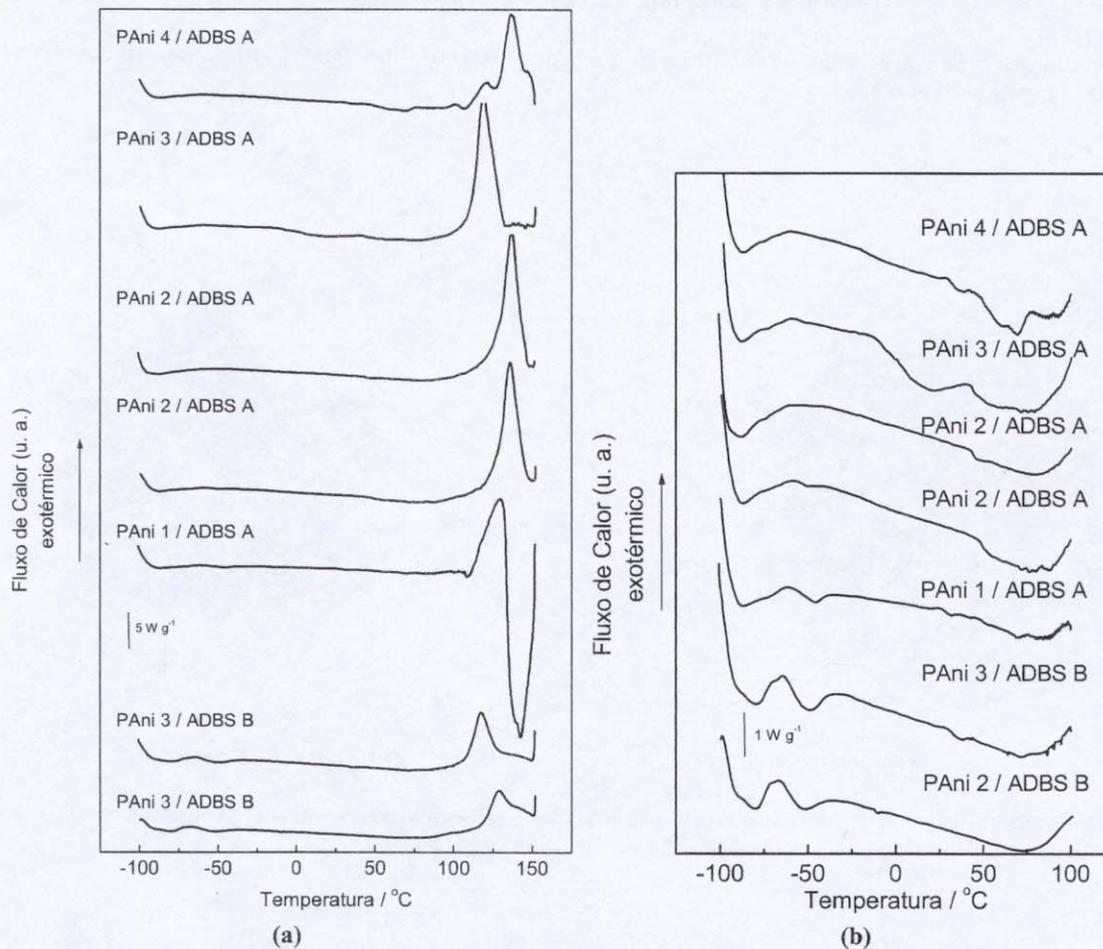


Figura 61. Curvas DSC das amostras de PANi misturada com ADBS na proporção de 50 % (em relação à cadeia 50 % dopada), antes do processamento para diferentes sínteses. (a) Gráficos do aquecimento de -100 a 150 °C e (b) Destaque da faixa entre -100 e 100 °C.

As curvas DSC das PAni misturadas com ADBS mostram diferenças entre as transições dos produtos de diferentes sínteses. Todas as misturas apresentam transições exotérmicas acima de 100 °C que podem estar relacionadas à formação do complexo PAni(ADBS)_{0,5}, cujos picos podem estar deslocados de acordo com a amostra, Figura 61 (a). Para a PAni 1 é possível ainda visualizar uma transição endotérmica após o pico exotérmico, nas demais amostras esta transição pode não ocorrer ou estar acima de 150 °C. A Figura 61 (b) mostra um destaque das curvas entre -100 e 100 °C. Embora a análise por DSC não seja uma técnica tão sensível à transição vítrea (Tg), algumas amostras apresentam transições que podem ser atribuídas à Tg e ocorrem em diferentes temperaturas para amostras de diferentes sínteses (a análise por TMA seria a mais apropriada para transição vítrea, porém não foi possível fazer a medida). Os ácidos de diferentes origens também provocam alterações nas curvas.

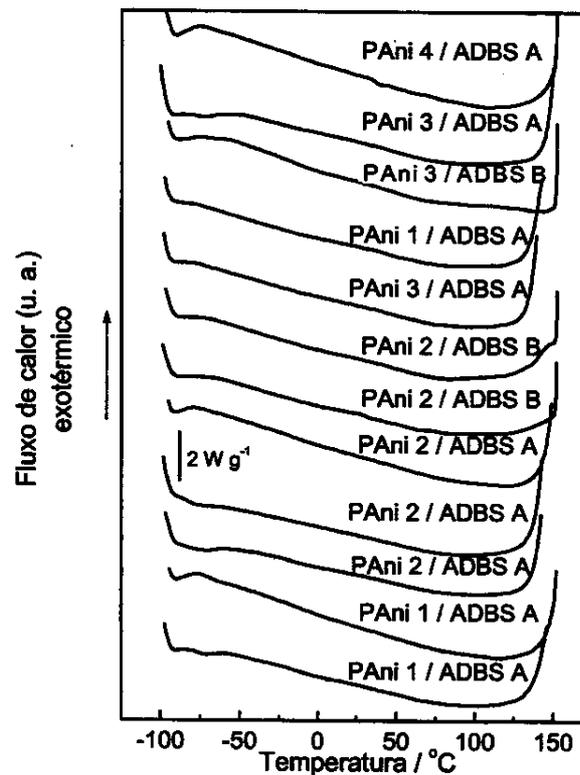


Figura 62. Curvas DSC das amostras de PAni mistura com ADBS na proporção de 50 % (em relação à cadeia 50 % dopada), após o processamento para diferentes sínteses (aquecimento de -100 a 150 °C).

Após o processamento a PANi(ADBS)_{0,5} não apresenta transições distintas, Figura 62. Mesmo as possíveis T_{gs} não estão claras. A maioria das transições térmicas deste material é irreversível com a temperatura, sendo um indício claro da diferença de estrutura antes e após o processamento.

Condutividade

Tabela 34. Condutividades e respectivos desvios padrão absoluto (obtidos a partir de 6 medidas de condutividade na mesma amostra) das PANi obtidas em diferentes sínteses e processadas com ADBS (duplicatas e triplicata).

Amostra	Condutividade / S cm ⁻¹
PANi 1 + ADBS A	$(1,6 \pm 0,5) 10^{-4}$
	$(1,7 \pm 0,6) 10^{-4}$
PANi 2 + ADBS A	$(3,01 \pm 0,09) 10^{-4}$
	$(4 \pm 1) 10^{-4}$
	$(5,2 \pm 0,9) 10^{-4}$
PANi 2 + ADBS B	$(7 \pm 3) 10^{-3}$
	$(8 \pm 4) 10^{-3}$
PANi 3 + ADBS A	$(1,9 \pm 0,3) 10^{-3}$
	$(2,3 \pm 0,3) 10^{-3}$
PANi 3 + ADBS B	$(6 \pm 2) 10^{-3}$
	$(3,5 \pm 0,8) 10^{-3}$
PANi 4 + ADBS A	$(7,9 \pm 0,3) 10^{-4}$
	$(1,0 \pm 0,6) 10^{-3}$

A reticulação pode afetar o tamanho das cadeias poliméricas e a condutividade. É desejável a obtenção de cadeias lineares para que a condutividade seja alta. A temperatura de reação afeta também a linearidade das cadeias e em função das características no torque supõe-se que, além de terem massas molares menores que as polianilinas processadas anteriormente, estas amostras devam ser

menos lineares (substituição *orto*). O ácido teve uma pequena contribuição na condutividade o que também pode ter sido provocado pela linearidade de sua cadeia pois quanto maior seu volume mais difícil o alcance dos nitrogênios na molécula de PANi (impedimento estérico) e menos dopada será a PANi.

Processamento da PANi com sais de Na^+ ou NH_4^+ do ADBS

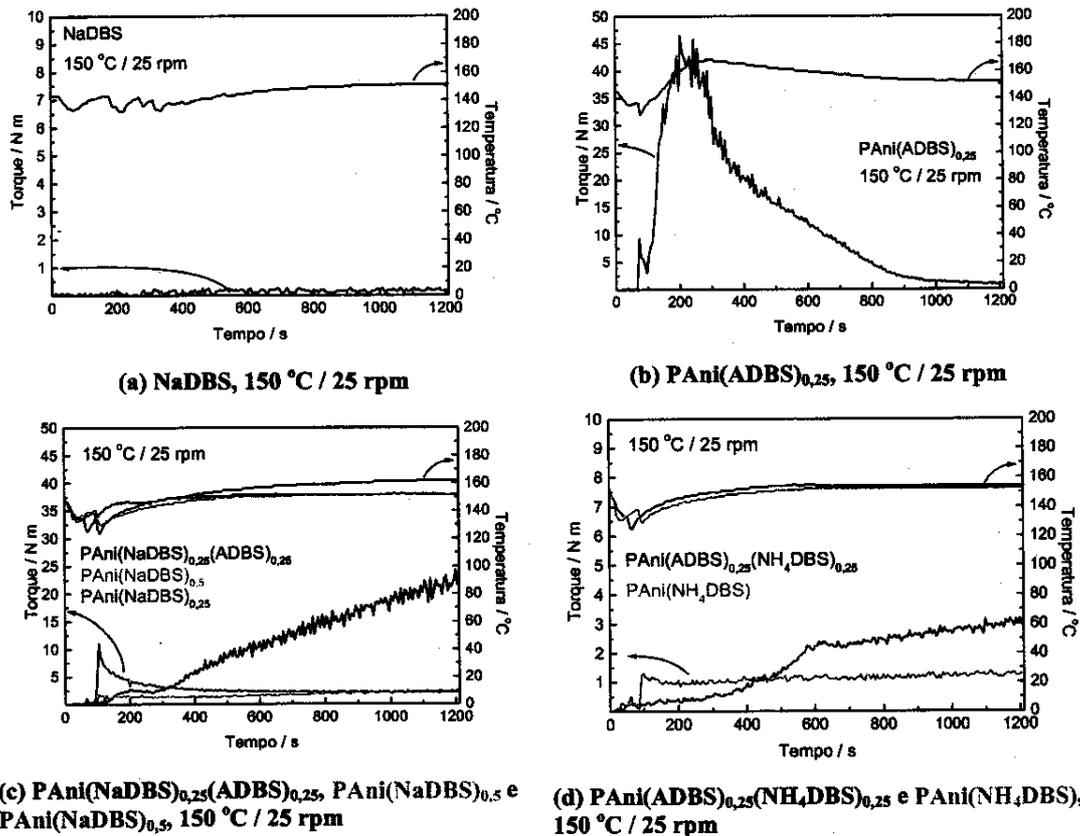


Figura 63. Processamento de diferentes amostras a 150 °C e 25 rpm para comparação. (a) NaDBS puro. (b) PANi(ADBS)_{0,5}, (c) PANi(NaDBS)_{0,25}, PANi(NaDBS)_{0,5} e PANi(NaDBS)_{0,25}(ADBS)_{0,25}.

O processamento da PANi com sais de ADBS na presença ou não de frações do ácido foi realizado no sentido de avaliar a possibilidade de se usar o ADBS como dopante e o sal como plastificante. A idéia surgiu da possibilidade de se usar Na_2CO_3 para diminuir a quantidade de ácido livre, mas neste caso haveria a formação de CO_2 dentro da câmara de mistura, aumentando a pressão. Além do NaDBS, o NH_4DBS foi

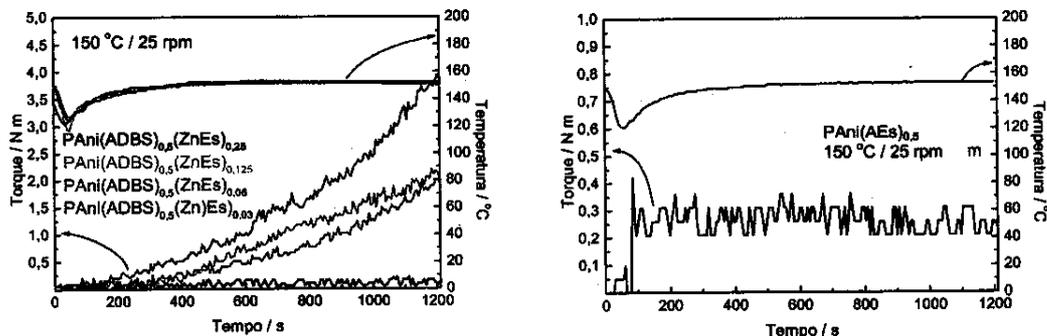
testado por se tratar de um sal com maior caráter ácido de Lewis. O NaDBS apresentou um torque baixo Figura 63 (a). Há amolecimento do material com a temperatura, resultando após o resfriamento em um sólido amarelo e rígido. Originalmente o NaDBS era amarelo bem claro (quase branco) na forma de flocos. No processamento da $\text{PAni(ADBS)}_{0,25}$, Figura 63, o torque aumenta mais que para a $\text{PAni(ADBS)}_{0,5}$ porque o excesso de ácido faz com que as partículas deslizem melhor. Nesta concentração ocorre a dopagem da PAni, mas não a plastificação, resultando no material pulverizado, não no sólido plastificado como a $\text{PAni(ADBS)}_{0,5}^{105}$. Para manter a proporção que seria a de ácido final ($\text{PAni(ADBS)}_{0,5}$), misturou-se PAni BE só com 50 % de sal ou com frações de 25 % sal e 25 % de ADBS, sendo estas porcentagens relativas à dopagem da polianilina (unidade mínima de 4 anéis monoméricos). A mistura PAni com NaDBS resulta em curvas de torque de baixos valores, sendo que para a $\text{PAni(NaDBS)}_{0,25}$ há um pico maior no início do processo. Ao se adicionar ADBS à mistura de PAni e NaDBS tem-se uma curva distinta das demais, resultando em um material mais rígido. Ao se trabalhar com o NH_4DBS o torque não aumenta muito, Figura 63. Sem o ADBS o torque se mantém constante desde o carregamento da amostra. Tanto para o NH_4DBS como para o NaDBS o torque tende a aumentar com a presença do ácido. O NaDBS age mais como um "agregante" ao formar um sólido ao amolecer na presença da PAni. A elevação na condutividade em relação à PAni BE é uma evidência de interação química (não foi possível medir a condutividade do NaDBS puro no sistema de 4 pontas, mas comparando-se a medida com um multímetro o sal era isolante enquanto processado com a PAni permitia passagem de corrente). Inicialmente o NH_4DBS é pastoso, facilitando o deslizamento das partículas e produzindo um sólido não muito rígido na presença de ADBS.

Tabela 35. Condutividades e respectivos desvios padrões absolutos (foram feitas 6 medidas de condutividade em cada amostra) da PANi 3 processadas com ADBS e seus sais.

Amostra	Condutividade / S cm ⁻¹
PAni(ADBS) _{0,25}	$(6 \pm 1) 10^{-3}$
PAni(ADBS) _{0,5}	$(2,1 \pm 0,6) 10^{-3}$
PAni(NaDBS) _{0,25}	$(6 \pm 2) 10^{-7}$
PAni(NaDBS) _{0,5}	$(1,1 \pm 0,3) 10^{-6}$
PAni(NaDBS) _{0,25} (ADBS) _{0,25}	$(8 \pm 1) 10^{-4}$
PAni(NH ₄ DBS) _{0,5} ⁽¹⁾	$(2,40 \pm 0,01) 10^{-5}$
PAni(ADBS) _{0,25} (NH ₄ DBS) _{0,25}	$(8,4 \pm 0,7) 10^{-4}$

(1) Comportamento não ôhmico para qualquer valor de potencial medido (max. 100 V).

Processamento da PANi contendo plastificante



(a) PANi(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_{0,25}, PANi(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_{0,125}, PANi(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_{0,06} e PANi(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_{0,03}, 150 °C / 25 rpm

(b) PANi(AEs)_{0,5}, 150 °C / 25 rpm

Figura 64. (a) Processamento da PANi com ADBS na presença de diferentes quantidades de ZnEs, formando complexos PANi(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_x, onde x corresponde à fração de ZnEs na cadeia. (b) Processamento da PANi com AEs na proporção PANi(AEs)_{0,5}.

O estearato de zinco (ZnEs) é geralmente utilizado na indústria de polímeros como plastificante. Neste processamento o objetivo era, além de plastificar, ligar este aditivo às cadeias de ADBS, tanto às que estariam em excesso, agindo como plastificante, como às que já estariam ligadas à PANi, aumentando o tamanho das

cadeias poliméricas, como também fazendo com que o material resultante seja mais hidrófobo, diminuindo a absorção de água.

O torque da $\text{PAni}(\text{ADBS})_{0,5}$ diminui de forma inversamente proporcional à concentração de ZnEs , porém aumenta com o tempo de processamento. Aparentemente o processamento com o ácido esteárico (AEs) não é efetivo, a polianilina não parece estar dopada (avaliação visual, embora o material seja muito escuro, não exibe o tom esverdeado). A dificuldade em se dopar a PAni com o AEs pode estar relacionada com a polaridade, sendo a PAni polar e o AEs apolar. Mesmo que ocorra a dopagem com AEs a condutividade deve ser baixa devido ao baixo caráter ácido.

A incorporação de pequenas quantidades de ZnEs no processamento da PAni com ADBS parece resultar em uma boa combinação. A cadeia alifática do ácido compatibiliza o estearato à polianilina e é uma carga barata que pode ser incorporada em até 15 % à mistura sem prejudicar a condutividade. Ainda que não seja significativa, a incorporação de pequenas quantidade (~8 %) de ZnEs à $\text{PAni}(\text{ADBS})$ tende a aumentar a condutividade, Figura 65.

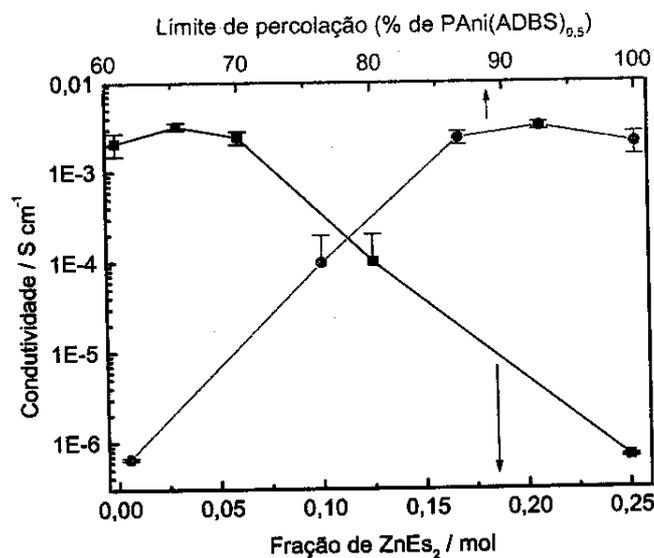


Figura 65. Curva de condutividade da $\text{PAni}(\text{ADBS})_{0,5}$ processada com diferentes frações molares de ZnEs e uma comparação com o limite de percolação.

Tabela 36. Condutividades e respectivos desvios padrão absolutos (calculados para 6 medidas de condutividade na mesma amostra) da PANi processada com ADBS e diferentes concentrações de ZnEs.

Amostra	Condutividade / S cm ⁻¹
PAni(AEs) _{0,5}	(1)
PAni(ADBS) _{0,5}	(2,1 ± 0,6) 10 ⁻³
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,03}	(3,2 ± 0,3) 10 ⁻³
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,06}	(2,4 ± 0,4) 10 ⁻³
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,125}	(6 ± 1) 10 ⁻⁴
PAni(ADBS) _{0,5} (ZnEs) _{0,25}	(6,7 ± 0,2) 10 ⁻⁷

(1) O material não forma pastilha ao ser prensado.

(2) Comportamento não ôhmico para qualquer potencial medido (max. 100 V).



Figura 66. PAni(ADBS)_{0,5}(ZnEs)_{0,06} - tamanho real.

Processamento da PANi com outros ácidos orgânicos

Diversos ácidos orgânicos de alta massa molar foram misturados à PANi para avaliação do comportamento durante o processamento. Destes, apenas o ATS, que já foi relatado na literatura, parece ter um resultado satisfatório em termos de dopagem. A PANi processada com ASb (ácido sebácico) carboniza. O ácido não

resiste à temperatura e após a retirada do material há liberação contínua de fumaça, esta amostra foi descartada. Durante o processamento a PANi misturada com ATn (ácido tânico) enrijece devido à fusão do ácido (inicialmente sólido, funde-se de modo semelhante a açúcar), formando um agregado com a PANi. Este ácido foi escolhido por ter uma massa molar muito alta ($1701,2 \text{ g mol}^{-1}$) e ser muito polar e solúvel em água por ser um polifenol com diversos grupos $-\text{OH}$ ligados a anéis aromáticos, este ácido já foi utilizado como ligante para suporte polimérico¹⁰⁶.

Todas as amostras cujas curvas de torque são mostradas na Figura 67 foram processadas com a PANi 3, com exceção da $\text{PANi}(\text{ATS})_{0,5}$, Figura 67 (a). Ao compará-la com o processamento da PANi 3 nas mesmas condições não há grande diferença, ao contrário do ADBS, apenas no início do processamento o pico no torque da mistura de PANi 2 é mais intenso. A mistura com 2 concentrações de ATS foi realizada para verificar se aumentando a quantidade de ácido, este plastificaria a PANi, curvas de torque na Figura 67 (b). Isto não ocorreu nem com a adição de ZnEs (que deveria agir como plastificante, além de se ligar, em parte, a cadeias de ATS, aumentando-as). Em todos os casos obtém-se pó, sendo que o ATS se funde e forma também alguns agregados com a PANi, Figura 68 (a) e (b).

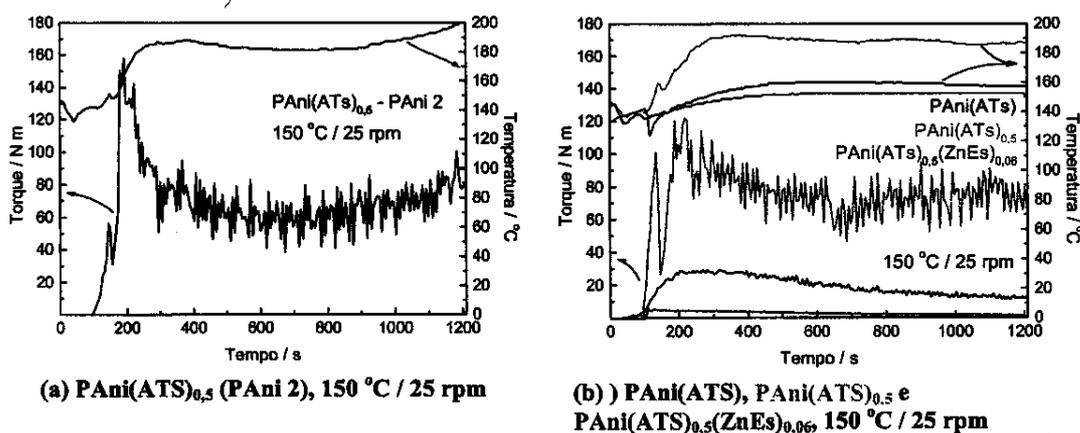


Figura 67. Curvas de torque da PANi 2 (a) ou da PANi 3 (b) processada com ATS.

Tabela 37. Condutividades e respectivos desvios padrão absolutos (foram realizadas 6 medidas de condutividade para cada amostra) para as amostras de PANi processadas com diversos tipos de ácidos orgânicos (respectivamente: ASb, ácido sebáico; Atn, ácido tânico e ATS, ácido tolueno sulfônico e o plastificante ZnEs, estearato de zinco). Com exceção de uma amostra processada com ATS, todos os processamentos foram realizados com a PANi 4.

Amostra	Condutividade / S cm ⁻¹
PAni(ASb)	(1)
PAni(ATn)	$(3 \pm 2) 10^{-9}$
PAni(ATS) _{0,5} – PAni 2 + ATS	$(3,5 \pm 0,9) 10^{-3}$
PAni(ATS) _{0,5}	$(1,1 \pm 0,2) 10^{-3}$
PAni(ATS) ⁽²⁾	$(1,1 \pm 0,4) 10^{-1}$
PAni(ATS) _{0,5} (ZnEs) _{0,06} ⁽²⁾	$(8 \pm 4) 10^{-4}$

(1) O material sofre combustão após o processamento.

(2) Comportamento não ôhmico para qualquer potencial medido (max. 100 V).

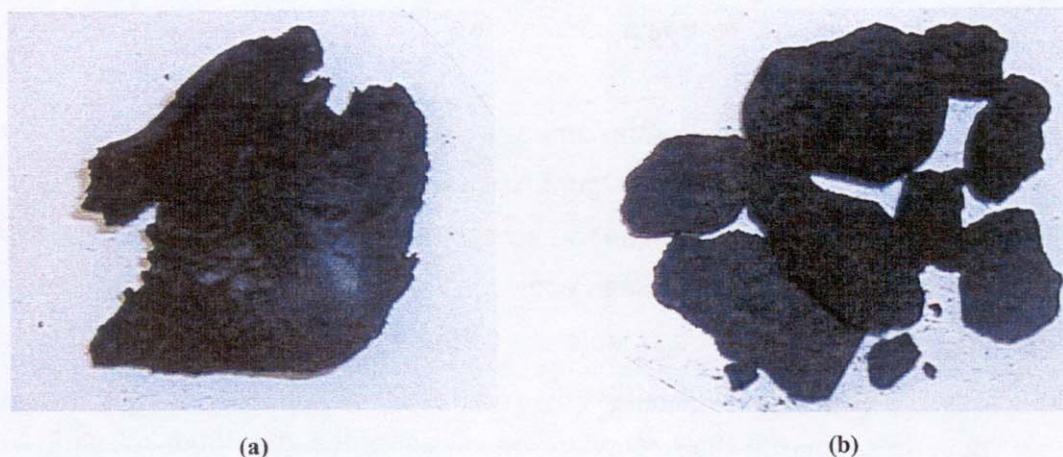


Figura 68. (a) PAni(ATS): PAni 2 processada com ATS. (b) PAni(ATS)_{0,5}(ZnEs)_{0,06}: PAni 3 processada com ATS e ZnEs - tamanho real.

De todos os dopantes testados apenas o ATS resultou em uma condutividade alta. Para uma fração molar de 0,5 de ATS a condutividade é da mesma ordem de grandeza da PANi dopada com ADDBS, mas aumentando a concentração de ATS a condutividade cresce, diferentemente do ADDBS. Este comportamento pode ser explicado por seu menor volume, o que torna mais fácil a aproximação ao N entre os 2 anéis aromáticos. Esta também pode ser a interpretação para a baixa

condutividade da PANi processada com o ATn, que é uma molécula muito grande, composta de vários anéis aromáticos. A adição de ZnEs não surtiu o efeito esperado de plastificação, provavelmente a fração alifática do ATS não é suficiente para promover a interação entre o estearato e a PANi, sendo que o próprio ATS não é um bom plastificante.

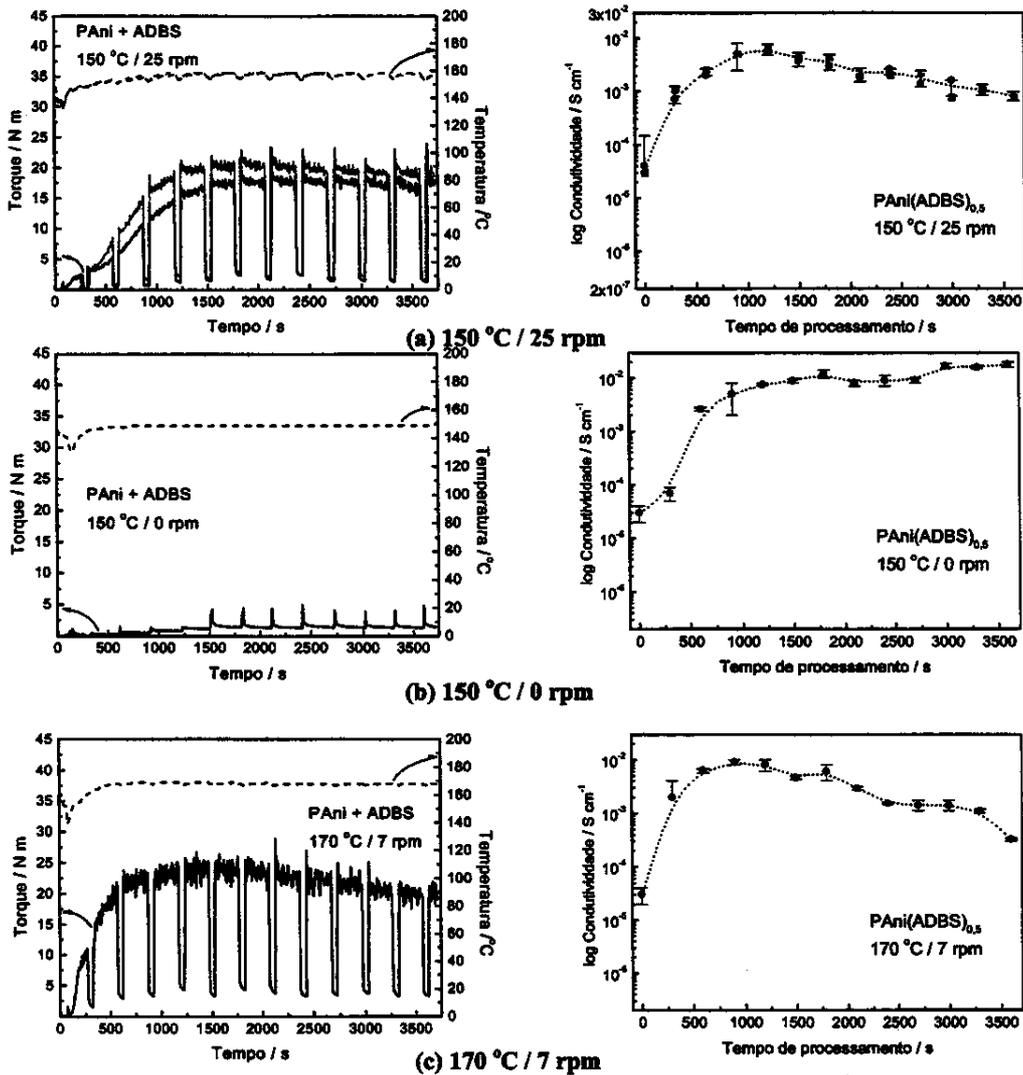
Planejamento experimental em estrela

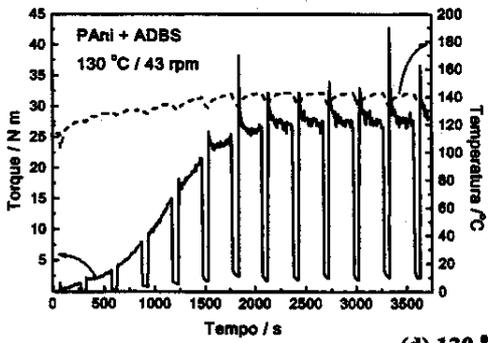
O planejamento experimental em estrela do processamento da PANi com ADBS (PANi 2 e ADBS B) foi realizado no sentido de analisar como se comporta a condutividade da PANi durante o processamento e com isto estimar quais seriam as condições de processamento em função do resultado desejado, sendo feita a devida adaptação para cada tipo de equipamento (extrusora, injetora, moinho, etc.). O estudo foi feito para amostras de uma síntese e pode ser adaptado para outras amostras, as superfícies de resposta devem ter a mesma forma em um nível diferente.

Durante o processamento cada amostra tem um comportamento distinto conforme as condições impostas, em alguns casos pode haver um máximo inicial, como uma "curva" de carregamento, que, ou se estabilizam ou continuam crescendo (Figura 69, coluna da esquerda). Nem nas condições mais drásticas ocorre queda no torque, portanto, não há indício de quebra de cadeias, ao contrário, os polímeros processados em maiores velocidades de rotores e temperaturas aparentemente são os mais rígidos. Não foi possível recolher amostras antes de 300 s (5 min) de processamento devido à evolução de gases, provavelmente vapor da água presente na mistura (o ADBS e a PANi são higroscópicos). Para monitorar os gases liberados um papel de pH umedecido em água destilada foi colocado na entrada da câmara de mistura e apenas sob 170 °C e 43 rpm é detectada uma pequena liberação de ácido já no final do processo. A retirada de amostras não afetou a curva, como pode ser observado na Figura 70.

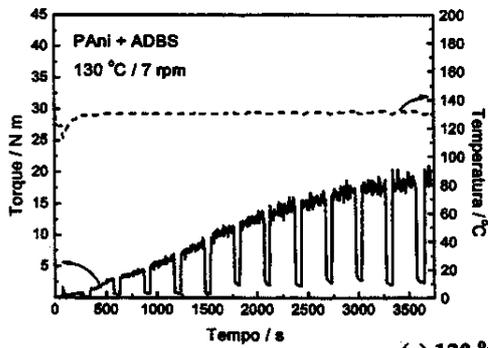
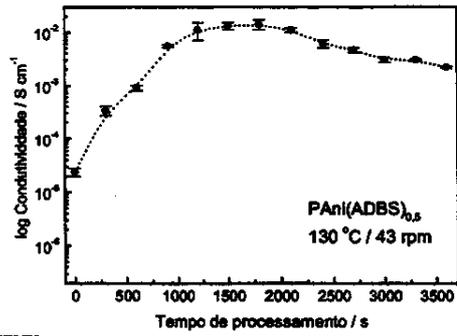
A condutividade de todas as amostras cresce com o processamento, como já foi mencionado, o material sofre uma dopagem mais efetiva e é homogeneizado,

Figura 69, coluna da direita. A temperatura e a velocidade dos rotores interagem na condutividade, no entanto, quando o cisalhamento aumenta a condutividade cai. O calor auxilia na dopagem, como pode ser visto na Figura 69 (b), a condutividade aumenta com o tempo. Nesta amostra os rotores ficavam parados durante os intervalos e girados lentamente após 300 s (5 min) para que a amostragem fosse feita em pontos diferentes.

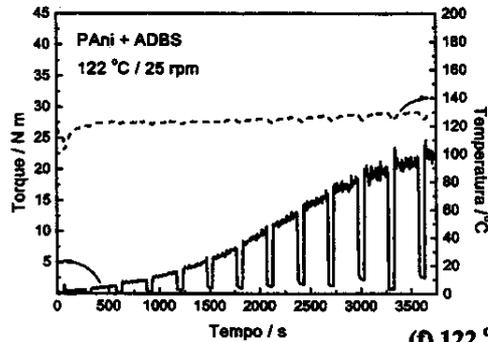
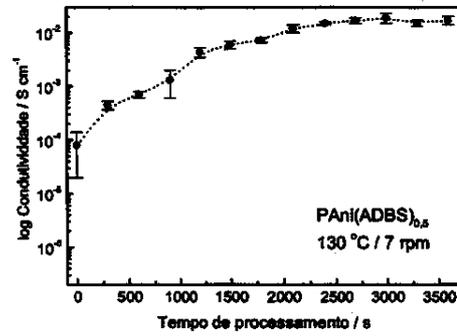




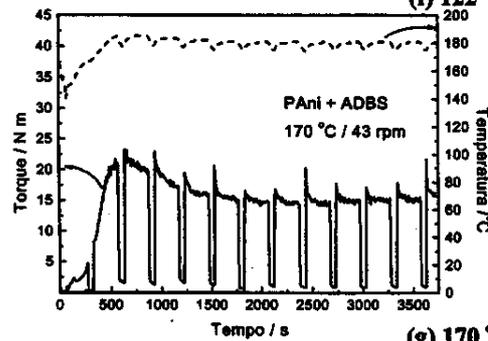
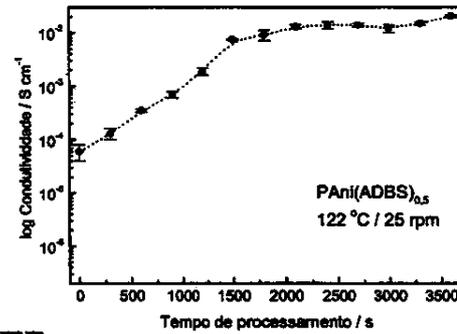
(d) 130 °C / 43 rpm



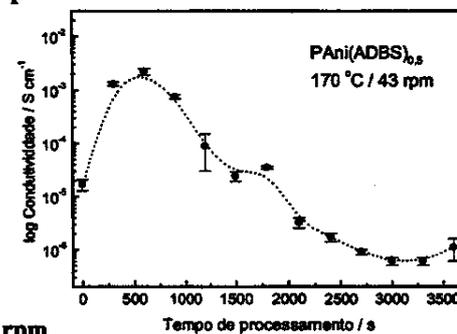
(e) 130 °C / 7 rpm



(f) 122 °C / 25 rpm



(g) 170 °C / 43 rpm



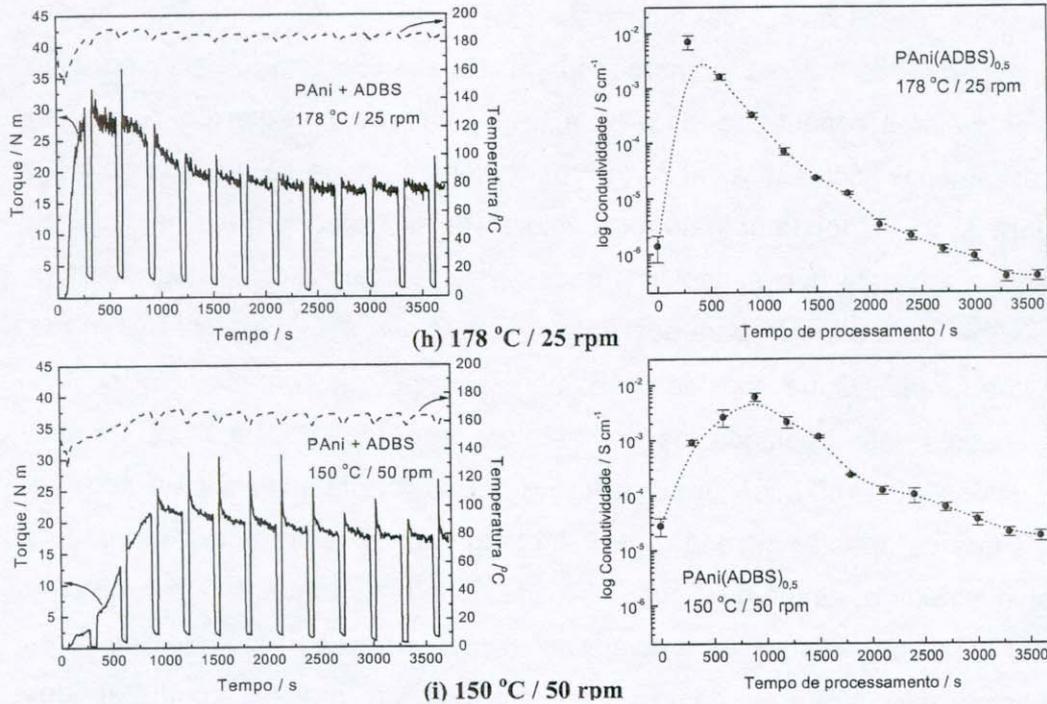


Figura 69. Curvas de torque (esquerda) das amostras processadas de acordo com o planejamento fatorial em estrela, onde os fatores estudados são a velocidade dos rotores e a temperatura de processamento (as variações bruscas nas curvas de torque referem-se às interrupções para retirada do material) e curvas de condutividade da mistura PANi ADBS que deve resultar no complexo PANi(ADBS)_{0,5} em função do tempo de processamento (direita) – amostras recolhidas em intervalos de 300 s (5min).

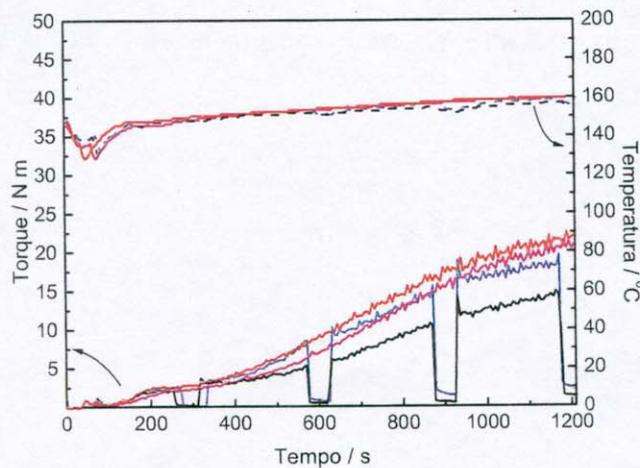


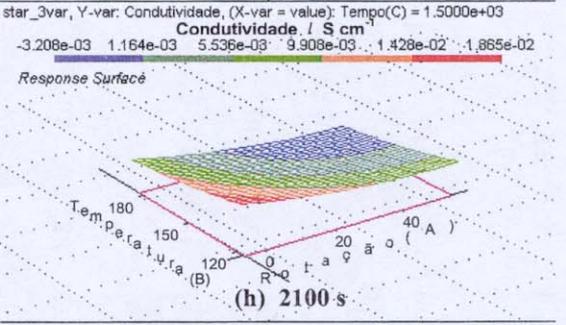
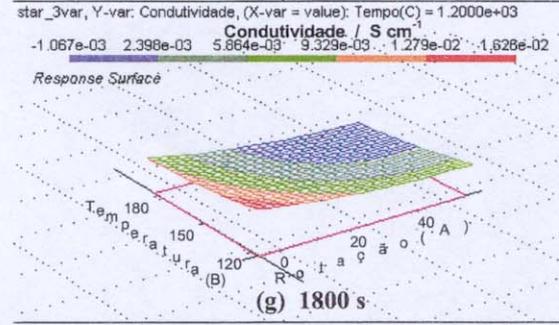
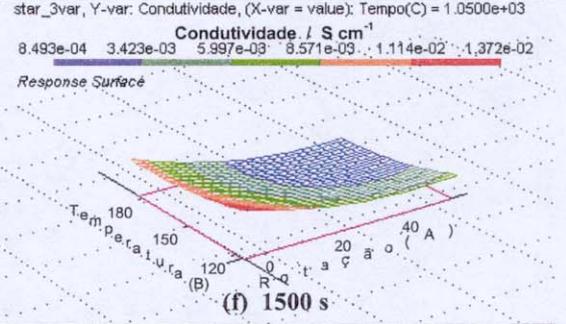
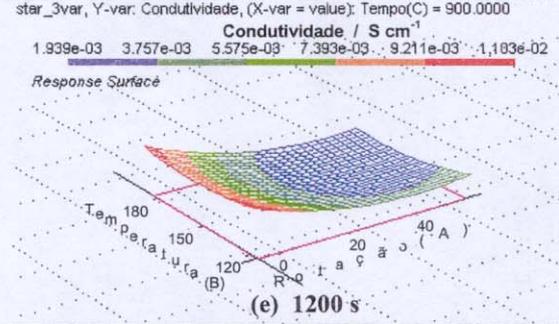
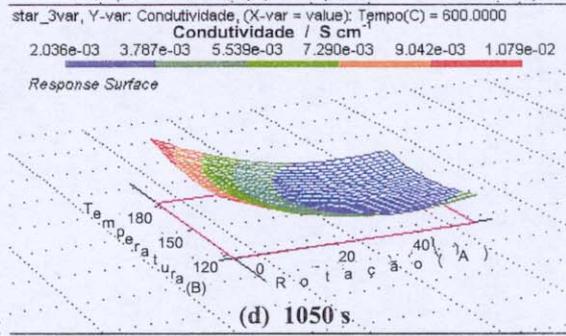
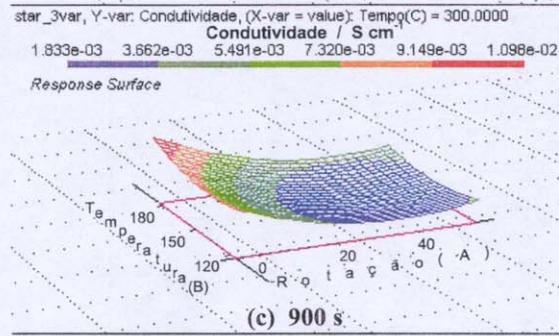
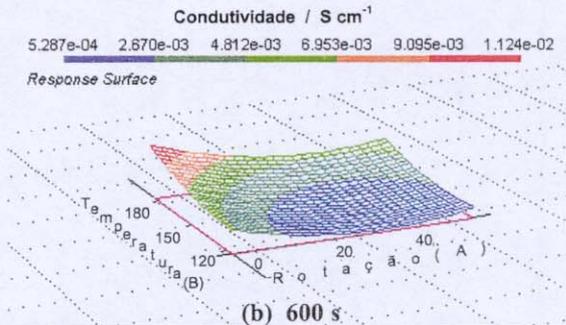
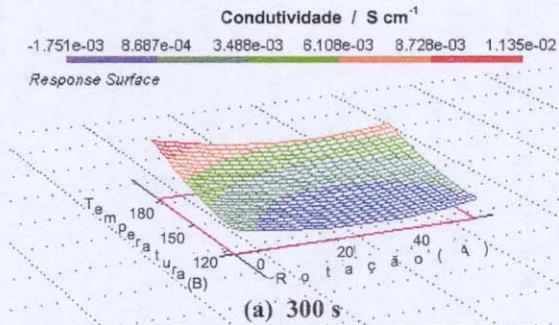
Figura 70. Reprodutibilidade no processamento da PANi 2 com ADBS B (PANi(ADBS)_{0,5}), a 150 °C e 25 rpm. Comparação das amostras com e sem retirada do material.

O comportamento da condutividade com o tempo de processamento é melhor acompanhado pelas superfícies de resposta em função da velocidade dos rotores e da

temperatura para cada tempo de amostragem, Figura 71. As superfícies foram modeladas a partir dos valores sombreados na Tabela 38. A área em vermelho representa as maiores condutividades e as azuis os valores mais baixos. À medida que o processamento acontece a região de maior condutividade se desloca da faixa de maior para a de menor temperatura. A velocidade de rotação deve ser sempre mantida baixa; caso seja necessário um processamento mais rápido a temperatura também deve ser mais elevada para que a dopagem seja efetiva, Figura 71 (a), faixa em vermelho e laranja. Outra consideração interessante é que o maior valor de σ é obtido em valores intermediários de temperatura e rotação: 122 °C e 25 rpm, 2,0 S cm⁻¹, para 3600 s (60 min). O aumento no torque foi atribuído a uma possível reticulação o que se espera, deveria reduzir a condutividade. Com este experimento não é possível atribuir o aumento na condutividade apenas ao aumento em cada uma de suas contribuições (inter e intramolecular e inter partículas) porque todas as amostras passam pelo processamento e uma das que tem maiores condutividades após 3600 s é a de 0 rpm / 150 °C, ou seja, a menos homogeneizada. Em compensação, as amostras que passam por uma situação mais energética (ex.: 178 °C / 25 rpm e 170 °C / 43 rpm) tem menor condutividade e realmente devem ter sofrido um processo desordenado de reticulação, tanto que nesta última até uma pequena liberação de gases ácidos ocorreu e ainda assim o torque não caiu (Figura 69(g)).

Tabela 38. Condutividade e respectivos desvios padrões absolutos (mínimo de 3 medidas de condutividade em cada amostra) das amostras coletadas durante o processamento relativo a intervalos de 300 s (5 min) processadas conforme o planejamento em estrela por até 3600 s (60 min). Os valores sombreados foram utilizados para modelar a superfície de resposta e o valor enquadrado é a condutividade mais alta.

Processamento Condição	Condutividade / S cm ⁻¹									
	25 rpm / 150 °C	25 rpm / 150 °C	50 rpm / 150 °C	25 rpm / 178 °C	43 rpm / 170 °C	25 rpm / 122 °C	7 rpm / 130 °C	43 rpm / 130 °C	7 rpm / 170 °C	0 rpm / 150 °C
0	(4 ± 6)10 ⁻⁴	(3,1 ± 0,5)10 ⁻⁵	(3 ± 1)10 ⁻⁵	(1,4 ± 0,7)10 ⁻⁶	(1,7 ± 0,4)10 ⁻⁵	(6 ± 3)10 ⁻⁵	(8 ± 6)10 ⁻⁵	(2,4 ± 0,4)10 ⁻⁵	(3 ± 1)10 ⁻⁵	(3 ± 1)10 ⁻⁵
300	(7,3 ± 0,2)10 ⁻⁴	(1,1 ± 0,3)10 ⁻³	(9 ± 1)10 ⁻⁴	(7 ± 2)10 ⁻³	(1,3 ± 0,1)10 ⁻³	(1,3 ± 0,3)10 ⁻⁴	(4,5 ± 0,8)10 ⁻⁴	(3,4 ± 0,7)10 ⁻⁴	(2 ± 1)10 ⁻³	(7 ± 2)10 ⁻⁵
600	(2,0 ± 0,3)10 ⁻³	(2,6 ± 0,3)10 ⁻³	(2,6 ± 0,9)10 ⁻³	(1,6 ± 0,2)10 ⁻³	(2,2 ± 0,3)10 ⁻³	(3,5 ± 0,2)10 ⁻⁴	(7 ± 1)10 ⁻⁴	(9 ± 1)10 ⁻⁴	(6,3 ± 0,6)10 ⁻³	(2,6 ± 0,2)10 ⁻³
900	(5,2 ± 0,8)10 ⁻³	(5 ± 2)10 ⁻³	(6 ± 1)10 ⁻³	(3,2 ± 0,3)10 ⁻⁴	(7,5 ± 0,7)10 ⁻⁴	(7 ± 1)10 ⁻⁴	(1,3 ± 0,7)10 ⁻³	(5,5 ± 0,3)10 ⁻³	(9 ± 1)10 ⁻³	(5 ± 3)10 ⁻³
1200	(5,8 ± 0,5)10 ⁻³	(6,6 ± 0,9)10 ⁻³	(2,1 ± 0,5)10 ⁻³	(7 ± 1)10 ⁻⁵	(9 ± 6)10 ⁻⁵	(1,9 ± 0,3)10 ⁻³	(4,3 ± 0,9)10 ⁻³	(1,1 ± 0,4)10 ⁻²	(8 ± 2)10 ⁻³	(7,5 ± 0,4)10 ⁻³
1500	(3,8 ± 0,8)10 ⁻³	(4,4 ± 0,4)10 ⁻³	(1,13 ± 0,06)10 ⁻³	(2,3 ± 0,1)10 ⁻⁵	(2,4 ± 0,5)10 ⁻⁵	(7,5 ± 0,2)10 ⁻³	(6 ± 1)10 ⁻³	(1,3 ± 0,2)10 ⁻²	(4,6 ± 0,3)10 ⁻³	(8,8 ± 0,7)10 ⁻³
1800	(3,0 ± 0,8)10 ⁻³	(4,4 ± 0,4)10 ⁻³	(2,27 ± 0,08)10 ⁻⁴	(1,21 ± 0,07)10 ⁻⁵	(3,5 ± 0,2)10 ⁻⁵	(9 ± 2)10 ⁻³	(7,2 ± 0,7)10 ⁻³	(1,4 ± 0,3)10 ⁻²	(6 ± 2)10 ⁻³	(1,2 ± 0,2)10 ⁻²
2100	(2,2 ± 0,3)10 ⁻³	(2,0 ± 0,3)10 ⁻³	(1,2 ± 0,2)10 ⁻⁴	(3,3 ± 0,7)10 ⁻⁶	(3,2 ± 0,7)10 ⁻⁶	(1,3 ± 0,1)10 ⁻²	(1,2 ± 0,2)10 ⁻²	(1,1 ± 0,1)10 ⁻²	(2,9 ± 0,2)10 ⁻³	(2,0 ± 0,3)10 ⁻³
2400	(2,6 ± 0,2)10 ⁻³	(2,1 ± 0,1)10 ⁻³	(1,0 ± 0,3)10 ⁻⁴	(2,1 ± 0,4)10 ⁻⁶	(1,7 ± 0,3)10 ⁻⁶	(1,4 ± 0,2)10 ⁻²	(1,5 ± 0,1)10 ⁻²	(6 ± 1)10 ⁻³	(1,53 ± 0,06)10 ⁻³	(8 ± 1)10 ⁻³
2700	(1,4 ± 0,2)10 ⁻³	(2,2 ± 0,4)10 ⁻³	(6 ± 1)10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,2)10 ⁻⁶	(9 ± 2)10 ⁻⁷	(1,4 ± 0,1)10 ⁻²	(1,7 ± 0,2)10 ⁻²	(4,6 ± 0,5)10 ⁻³	(1,4 ± 0,3)10 ⁻³	(9 ± 2)10 ⁻³
3000	(1,6 ± 0,3)10 ⁻⁴	(8 ± 1)10 ⁻⁴	(3,6 ± 0,9)10 ⁻⁵	(9 ± 2)10 ⁻⁷	(6 ± 1)10 ⁻⁷	(1,2 ± 0,2)10 ⁻²	(1,9 ± 0,4)10 ⁻²	(3,0 ± 0,3)10 ⁻³	(1,4 ± 0,3)10 ⁻⁴	(9 ± 1)10 ⁻³
3300	(9,8 ± 0,6)10 ⁻⁴	(1,2 ± 0,2)10 ⁻³	(2,1 ± 0,4)10 ⁻⁵	(3,8 ± 0,8)10 ⁻⁷	(6 ± 1)10 ⁻⁷	(1,5 ± 0,1)10 ⁻²	(1,5 ± 0,2)10 ⁻²	(3,0 ± 0,1)10 ⁻³	(1,10 ± 0,09)10 ⁻³	(1,7 ± 0,2)10 ⁻²
3600	(8,3 ± 0,5)10 ⁻⁴	(8 ± 1)10 ⁻⁴	(1,8 ± 0,4)10 ⁻⁵	(3,9 ± 0,8)10 ⁻⁷	(1,1 ± 0,5)10 ⁻⁶	(2,04 ± 0,09)10 ⁻²	(1,7 ± 0,3)10 ⁻²	(2,19 ± 0,09)10 ⁻³	(3,2 ± 0,2)10 ⁻⁴	(1,8 ± 0,2)10 ⁻²



star_3var, Y-var: Condutividade, (X-var = value): Tempo(C) = 1.8000e+03

star_3var, Y-var: Condutividade, (X-var = value): Tempo(C) = 2.1000e+03

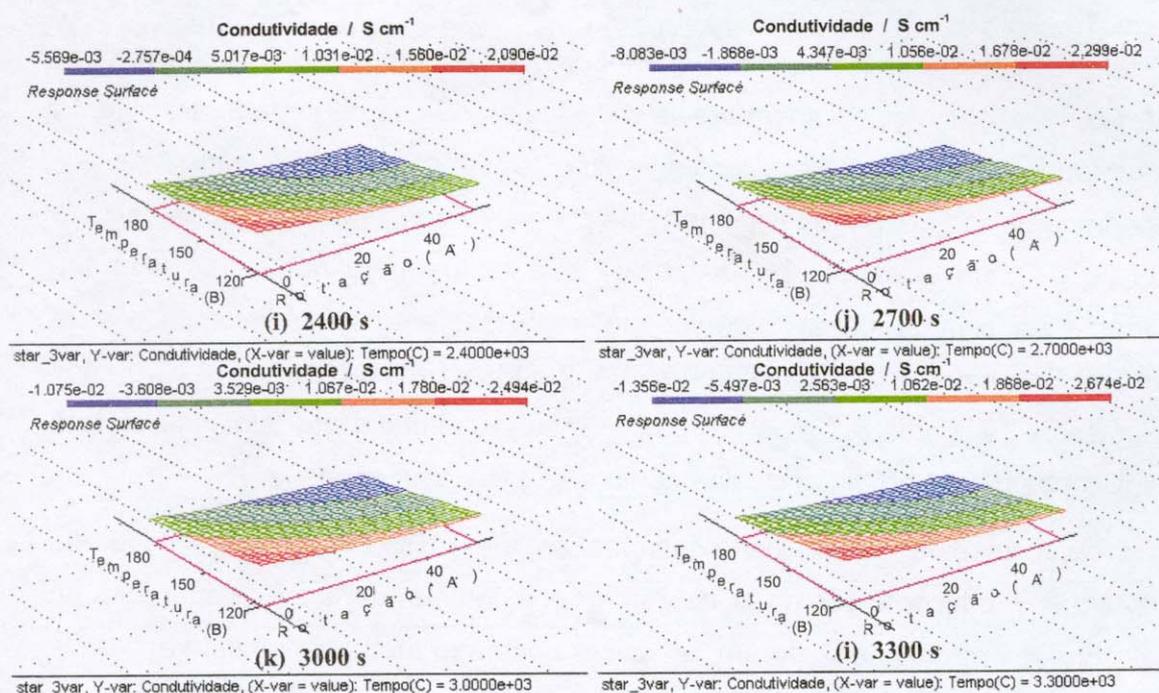


Figura 71. Superfícies de resposta para a condutividade da PANi processada com ADBS. Cada gráfico corresponde a um tempo de processamento em função da velocidade dos rotores e da temperatura.

Conclusões

O processamento térmico por laminação em moinho de rolos da polianilina dopada com ADBS foi possível para o material dopado em solução. Para se chegar a este resultado foi necessário manter o ADBS em excesso, sem a lavagem da PANi(ADBS) durante a filtração. Apesar da alta condutividade alcançada para o filme ($\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$) este método não é viável para a produção de filmes de PANi condutora em grande escala porque o tempo necessário para o processamento é longo ($\sim 1 \text{ h}$). Além disto a dopagem da PANi em solução representa um grande gasto de ácido pois este precisa estar em excesso e o filtrado não pode ser reaproveitado para o mesmo fim porque a solução é muito viscosa e de difícil quantificação (para a determinação da concentração de ácido e posterior ajuste). Assim decidiu-se testar a dopagem diretamente com o ADBS 95 % (comercial).

Estudou-se a dopagem da PANi com ADBS através da mistura direta com o ácido, o que possibilitou ainda sua transformação no misturador mecânico. Foi desenvolvida a técnica para o processamento reativo, no qual se impõe ao material

um cisalhamento. Através de um planejamento fatorial 2^2 escolheram-se as melhores condições de temperatura e velocidade dos rotores para se obter a condutividade mais alta, chegando-se a $v = 25$ rpm e $T = 120$ °C. Esta velocidade já é considerada baixa para o processamento de polímeros convencionais (pode baixar a produção de uma extrusora, por exemplo), e a temperatura não é um fator tão importante na condutividade. O tempo de processamento foi o necessário para estabilizar o torque (com exceção da PANi(ADBS) processada a 100 °C), nos experimentos seguintes o tempo foi reduzido, sendo também um fator que afeta a condutividade devido ao maior cisalhamento sofrido pela amostra.

Avaliou-se a efeito da concentração de ADBS na plastificação da PANi(ADBS). A concentração do ácido não afeta a condutividade e a temperatura de transição vítrea do polímero, porém, amostras contendo menores concentrações de ADBS eram mais quebradiças (frágeis) como se o excesso de polianilina agisse como uma carga de reforço (de maneira semelhante ao negro de fumo nos polímeros convencionais). Para uma concentração muito baixa de ADBS a polianilina processada fica na forma de um pó similar à PANi dopada em solução sem excesso de ácido. Elevando-se um pouco a quantidade de ADBS o material sinteriza e a partir de uma determinada concentração adquire uma forma definida, neste caso determinada pelo interior da câmara de mistura e pelos rotores, de coloração azulada, muito escuro e com a aparência de um termoplástico e brilho superficial. A temperatura de processamento também altera a estrutura do material podendo torná-lo mais frágil. A concentração de ADBS foi alterada tornando possível a laminação de algumas amostras obtidas por processamento reativo. Menores temperaturas e maiores concentrações de ADBS tornam a PANi(ADBS) mais flexível. A condutividade do material aumenta com a adição de ADBS, sobe ainda mais com o processamento reativo e não se altera muito com a laminação.

Embora a polianilina dopada por processamento não tenha propriedades mecânicas muito boas (comportamento frágil), ela pode ser usada em dispositivos. Algumas aplicações em que a PANi(ADBS) obtida neste trabalho já foi empregada são: capacitores, baterias¹⁰⁷, dispositivos fotoelétricos¹⁰⁸ e na preparação de blendas^{109,110}.

Os resultados obtidos até agora são bastante interessantes, mas ainda há muito trabalho a ser realizado para se obter o material com as propriedades ideais para as diferentes aplicações.

As polianilinas obtidas pelo mesmo método de síntese mas em diferentes ocasiões apresentam temperaturas de degradação idênticas, porém há deslocamento das transições térmicas nas curvas DSC para possíveis Tgs e cura. As curvas de torque diferem para cada PANi, provavelmente devido a diferentes massas molares. O ADBS também afeta a característica do produto final e pode ser utilizado para ajustar o processamento (aumentar ou diminuir a rigidez do material). Sais de ADBS também podem atuar no processamento. Visualmente o NaDBS não resulta em um bom plastificante, porém o NH_4DBS parece agir como dopante e plastificante (a avaliação da condutividade com um multímetro mostra que a PANi processada com NaDBS não apresenta passagem de corrente, diferente do que ocorre para o NH_4DBS). A maioria dos ácidos estudada não parecem ser bons dopantes e plastificantes, aparentemente, além do ADBS, apenas o TSA dopa e o único que plastifica é o ADBS. A adição de ZnEs muda a característica de plastificação da PANi(ADBS) e pode apresentar resultados satisfatórios.

Através do planejamento fatorial estrela do processamento foram montadas as superfícies de resposta para a condutividade do material. A retirada de amostras permitiu também avaliar o efeito tempo de processamento em relação à condutividade para os fatores temperatura e velocidade de processamento. Durante o processamento a condutividade atinge um valor máximo que é maior do que para a mistura PANi/ADBS, o que mostra que o processamento, além de possibilitar a confecção de artefatos de material polimérico condutor, pode melhorar a condutividade da polianilina. Estes resultados podem ser úteis em processamento em larga escala pois mostram o comportamento da PANi(ADBS) quando processada em diversas condições.

Considerações finais

4

Mafalda - Quino



O uso do planejamento fatorial neste trabalho permitiu prever as características dos produtos mesmo sem que determinados experimentos tenham sido realizados. As superfícies de respostas podem ser deslocadas para diferentes níveis ajudando a encontrar as melhores condições de experimento.

Embora a polianilina seja o polímero condutor mais estudado e apresente um grande potencial de aplicações, sua disponibilidade comercial ainda é bastante restrita, sendo necessário implementar a produção em larga escala. Diversos fatores na síntese afetam as características da polianilina. Em laboratório é possível reproduzir as características devido ao maior controle das condições. A síntese em escala piloto é mais próxima às condições de uma indústria e de seus problemas, deve-se prever a influência de fatores ambientais e de operação, além das condições de melhor custo/benefício, como custos dos reagentes, maiores rendimentos, a obtenção de grandes quantidades de material no menor volume possível sem deteriorar sua qualidade e sem produzir resíduos que possam agredir o meio ambiente.

A possibilidade de se processar um polímero condutor dopado puro, sem a adição de uma matriz isolante foi um resultado bastante interessante. Procedimentos semelhantes na literatura resultaram em materiais sem forma definida composto por partículas globulares. Neste caso chegou-se a um polímero homogêneo, de forma definida e condutividade relativamente alta. Os experimentos de reprodutibilidade mostraram que as características dos materiais processados podem estar relacionadas a condições operacionais, e não a um determinado método de síntese, sendo obtidos também materiais compostos de partículas globulares. Até os ácidos de origens diferentes podem afetar as características finais do produto.

Outros tipos de ácidos orgânicos estudados não são eficientes na plastificação e apenas o ATS produziu uma condutividade compatível com a do ADBS. A adição de ZnEs auxilia na plastificação e em pequenas quantidades (<10 %) não reduz a condutividade, além de ser uma carga de baixo custo.

O comportamento da condutividade em relação às condições de processamento foi estabelecido e pode ser adaptado para diversos métodos termomecânicos utilizados na indústria de polímeros.

Referências

5

O Mago de Id - Brant Parker e Johnny Hart



Referências

1. A. J. Heeger; "Science and Applications of Conducting Polymers", Adan Hilger, New York, 1990, p.1.
2. P. Bernier, S. Lefrant e G. Bidan, "Advances in Synthetic Metals – Twenty Years of Progress in Science and Technology"; Elsevier, Lausanne, 1999.
3. O. T. Ikkala, J. Laakso, K. Väkiparta, E. Virtanen, H. Ruohonen, H. Järvinen, T. Taka, P. Passiniemi e J.-E. Österholm; *Synth. Met.*, **69** (1995) 97.
4. G. Beyer; *Kunststoffe*, **6** (1993) 282.
5. G. Beyer; *Polymer News*, **18** (1993) 325.
6. W.-P. Chang e W.-T. Whang; *Polymer*, **37** (1993) 4229.
7. D. T. Clark; "Science and Applications of Conductig Polymers", Adan Hilger, New York, 1990, p. 161.
8. J. R. Ellis, "Handbook of Conducting Polymers", Ed. Marcel Dekker, New York (1986).
9. W. R. Salanek, D. T. Clark e E. J. Samuelson; "Science and Applications of Conducting Polymers – Papers from the 6th European Physical Society Industrial Workshop Held in Lofthus, Norway, 28-31 May 1990", Adan Hilger, New York, 1990.
10. I. W. Kim, J. Y. Lee e H. Lee; *Synth. Met.*, **78** (1996) 177.
11. J. F. Penneau, M. Lapkowski e E. M. Geniès; *New J. Chem.*, **13** (1989) 449.
12. W. A. Gazotti Jr., M. J. D. Jannini, S. I. Cordoba de Torresi e M.-A. De Paoli; *J. Electroanal. Chem.*, **440** (1997) 193.
13. A. A. Syed e M. K. Dinesan; *Synth. Met.*, **36** (1990) 209.
14. W. A. Gazotti Jr e M.-A. De Paoli; *Synth. Met.*, **80** (1996) 263.
15. B. C. Sherman, W. B. Euler e R. R. Forcé, *J. Chem. Ed.*, **71** (1994) A94.
16. F. Lux; *Polymer*, **35** (1994) 2915. ✓
17. A. Kitani, M. Kaya, J. Yano, K. Yoshikawa e K. Sasaki; *Synth. Met.* **18** (1987) 341.
18. T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura; *J. Eletroanal. Chem.* **177** (1984) 281.
19. W. A. Gazotti Jr, N. Camaioni, G. Calsabore-Miceli e M.-A. De Paoli; *Synth. Met.*, **90** (1997) 31.

20. D. J. Maia, S. das Neves, O. L. Alves e M.-A. De Paoli; *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 1945.
21. A. Boyle, J. M. Penneau, E. Geniès e C. Rieckel; *J. Polym. Sci.*, **30** (1992) 265.
22. P. Scandiucci de Freitas e M.-A. De Paoli, Livro de Resumos da "19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química" Poços de Caldas (1995), QM - 020.
23. Y. Wei, G.-W. Jang, K. F. Hsueh, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein; *Polymer*, **33** (1992) 315.
24. J. Gallard, M. Nechtschein, M. Soutif e R. Traynard; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 2209.
25. K. Pielichowski e M. Hasik; *Synth. Met.*, **89** (1997) 199.
26. M. Hasik, J. Pozniczek, Z. Piwowarska, K. Kruczala, R. Dziembaj, A. Bielanski e A. Pron; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90** (1994) 2099.
27. M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S. P. Erner, A. Ray, E. M. Scherr e A. G. MacDiarmid; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988) 151.
28. Y. Cao, J. Qiu e P. Smith; *Synth. Met.*, **69** (1995) 187.
29. L. H. Mattoso; *Quím. Nova*, **19** (1996) 388.
30. W.-K. Lu, R. L. Eisenbaumer e B. Wessling; *Synth. Met.*, **71** (1995) 2163.
31. K. Kaneto, M. Kanebo, Y. Min e A. G. MacDiarmid; *Synth. Met.*, **71** (1995) 2211.
32. Catálogo de Produtos: "Trade Catalogue -A C & T"; Allied Signal, (1994).
33. Página na internet -
[http:// www.panipol.com](http://www.panipol.com)
34. Página na internet -
<http://www.eeonyx.com/>
35. Página na internet -
<http://www-develop.ormecon.nads.de/News/monsanto/Welcome-en.html>
36. Página na internet -
<http://www-develop.ormecon.nads.de/News/duPont.en.html>
37. Catálogo de Produtos: "Aldrich - Catalog Handbook of Fine Chemicals, 1998 - 1999".
38. P. N. Adams, L. Abell, A. Middleton e A. P. Monkman; *Synth. Met.*, **84** (1997) 61.

39. M. A. Rodrigues e M.-A. De Paoli; *Synth. Met.* **41-43** (1991) 2957.
40. P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman e A. M. Kenwright; *Polymer*, **37** (1996) 3411.
41. Z. Sun, Y. Geng, J. Li, X. Jing e F. Wang; *Synth. Met.*, **84** (1997) 101.
42. E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis; *Synth. Met.*, **36** (1990) 139. ✓
43. A. Kitani, H. Munemura, K. Takaki e S. Ito; *Synth. Met.*, **84** (1997) 101.
44. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", 13ª ed., Cornell University Press, Londres, 1986.
45. L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, L. O. S. Bulhões e A. G. MacDiarmid; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **32** (1994) 2147.
46. A. Pron, F. Genaud, C. Menardo e M. Nechtstein; *Synth. Met.*, **24** (1988) 123.
47. S. Davied, Y. F. Nicolau, F. Melis e A. Revillon; *Synth. Met.*, **69** (1995) 125. ✓
48. Y.-H. Chiou e C. G. Wu; *J. Chin. Chem. Soc.*, **44** (1997) 511.
49. D.-K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, K. Kubota e T. Yamamoto; *Macromolecules*, **26** (1993) 6992.
50. L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, L. O. S. Bulhões e A. G. MacDiarmid; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **32** (1994) 2147.
51. B. Barros Neto, I. S. Scarminio e R. E. Bruns; "Planejamento e Otimização de Experimentos", Editora da UNICAMP, Campinas (1995).
52. N. Baccan, J. C. Andrade, O. E. S. Godinho e J. S. Barone; "Química Analítica Quantitativa Elementar", Editora Edgard Blücher / Editora da UNICAMP, Campinas (1979) p. 3 – 29.
53. Manual de operação: "Keitley 236 Source Measurement Unit Operator's Manual".
54. F. M. Smiths; *Bell System Techn. J.*, **37** (1958) 711.
55. P. Sanz, S. Nogue, P. Munne, R. Torra e F. Marques; *Human and Exp. Tox.*, **3** (1991) 228.
56. J. Stejskal, P. Kratochvil e M. Spirkova; *Polymer*, **36** (1995) 4135.
57. S. Mu e J. Kan; *Synth. Met.* **92** (1998) 149.
58. L. T. Yu, M. S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Berlorgey e R. Buvet, *J. Polym. Sci.*, **10** (1987) 2931.

59. M. T. Gill, S. E. Chapman, C. L. DeArmitt, F. L. Baines, C. M. Dadswell, J. G. Stamper, G. A. Lawless, N. C. Billingham e S. P. Armes; *Synth. Met.*, **93** (1998) 227.
60. P. M. Beatle, Y. F. Nicolau, E. Banca, P. Rannou e D. Djurado; *Synth. Met.*, **95** (1998) 29.
61. N. Gospodinova, L. Terlemezmezyan, P. Mokreva e K. Kossev; *Polymer*, **34** (1993) 2434.
62. P. N. Adams e A. P. Monkman; *Synth. Met.*, **87** (1997) 165.
63. G. Boara e M. Sparpaglione; *Synth. Met.*, **72** (1995) 135.
64. E. M. Genies; A. A. Syed e C. Tsintavis; *Mol. Cryst. Liq.*, **121** (1985) 181
65. E. S. Matveeva, R. D. Calleja e V. P. Parkhutik; *Synth. Met.*, **72** (1995) 105.
66. G.-W. Hwang, K.-Y. Wu, M.-Y. Hua, H.-T. Lee e S.-A. Chen; *Synth. Met.*, **92** (1998) 46.
67. G. M. Morales, M. C. Miras e C. Barbero; *Synth. Met.*, **101** (1999) 687.
68. S. K. Dhawan, D. C. Triverdi; *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 563.
69. S. Palaniappan, B. M. Narayama; *J. Polym. Sci.*, **32** (1994) 2431.
70. J. P. Pouget, M. E. Joséfowicz, A. J. Epstein, X. Tang e A. G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **24** (1991) 779.
71. W. Fosong, T. Jinsong, W. Lixiang, Z. Hongfang e M. Zhishen; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988) 175.
72. H.-S. Moon e J.-K. Park; *Synth. Met.*, **92** (1998) 223.
73. X.-H. Wang, L.-X. Wang, X.-B. Jing e F.-S. Wang; *Synth. Met.*, **69** (1995) 149.
74. F. R. Diaz, C. ° Sánchez, M. A. del Valle, L. H. Tagle, J. C. Bernede e Y. Tregouet; *Synth. Met.*, **92** (1998) 99.
75. J. Stejskal, P. Kratochvíl e A. D. Jenkins; *Polymer*, **37** (1996) 367.
76. D. Henschler; "Maximum Concentrations at the Workplace and Biological Tolerance Values for Working Materials 1988"; Ed. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Weinheim (Alemanha), 1988.
77. D. C. Triverdi, "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", vol. 2, H. S. Nalwa, John Wiley, New York, 1997, p.505-572.
78. W.-K. Lu, R. L. Eisenbaumer e B. Wessling; *Synth. Met.*, **71** (1995) 2163.

79. R. A. Sousa, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli; "1^o Congresso dos Pós Graduandos da Unicamp", Campinas (1998); apresentação de painel.
80. R. A. Sousa, P. S. Freitas e M.-A. De Paoli; "22^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", Poços de Caldas (1999); apresentação de painel.
81. A. G. MacDiarmid; *Synth. Met.*, **84** (1997) 27.
82. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, J. I. Kroschwitz; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 2^a ed. John Wiley and Sons, New York (1985).
83. A. J. Heeger; *Synth. Met.*, **55-57** (1993) 34471.
84. A. Pron, W. Luzny e J. Laska; *Synth. Met.*, **80** (1996) 191.
85. J. Laska, P. Izak e A. Pron; *J. Appl. Polym. Sci.*, **61** (1996) 1339.
86. N. Somanathan e G. Wegner; *Polymer*, **37** (1996) 1891.
87. L. W. Shacklette, C. C. Han e M. H. Luly; *Synth. Met.*, **55-57** (1993) 3532.
88. K. Levon, K.-H. Ho, W.-Y. Zheng, J. Laakso, T. Kämä e J.-E. Österholm; *Polymer*, **36** (1996) 2733.
89. P. Scandiucci de Freitas, R. Faez e M.-A. De Paoli; Proceedings of the "5th. Latin American and 3rd. Ibero American Polymer Symposium", Mar del Plata (1996), Resumos p. 241-242.
90. E. Haslam, R. D. Haworth, K. Jones, H. J. Rogers; *J. Chem. Soc.* (1961) 1829.
91. E. Haslam, R. D. Haworth, S. D. Mills, H. J. Rogers, R. Armitage T. Searle; *J. Chem. Soc.* (1961) 1836.
92. G. I. Titelman, M Zilberman, A. Siegmann, Y. Haba e M. Narkis; *J. Appl. Polym. Sci.*, **66** (1997) 2199.
93. B. Wessling, H. Volk, W. R. Mathew e V. G. Kulkarni; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160** (1988) 205.
94. G. Beyer e B. Steckenbiegler; *Synth. Met.*, **60** (1993) 169.
95. T. Vikki e O. T. Ikkala; *Synth. Met.*, **69** (1995) 235.
96. X.-H. Wang, Y.-H. Geng, L.-X. Wang, X.-B. Jing e F.-S. Wang; *Synth. Met.*, **69** (1995) 263.
97. O. T. Ikkala, T. M. Lindholm, H. Ruohonen, M. Seläntaus e K. Väkiparta; *Synth. Met.*, **69** (1995) 135.
98. A. G. MacDiarmid, e A. J. Epstein; *Synth. Met.*, **65** (1994) 103.

99. E. A. Turi; "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, Orlando, 1981, p. 878 – 892.
100. T. Vikki, J. Ruokolainen, O. T. Ikkala, P. Passiniemi, H. Isotalo, M. Torkkeli e R. Serimaa; *Macromolecules*, **30** (1997) 4064.
101. J. E. P. Silva, "Caracterização espectroscópica da polianilina dopada primariamente e secundariamente", Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 1999.
102. P. Rannou, M. Nechtschein, J. P. Travers, D. Berner, A. Wolter e D. Djurado, *Synth. Met.* **101** (1999) 734.
103. K. G. Neoh, M. Y. Pun, E. T. Kang e K. L. Tan; *Synth. Met.*, **73** (1995) 209.
104. X.-H Wang, Y.-H. Geng, L.-X. Wang, X.-B. Jing e F.-S. Wang; *Synth. Met.* **69** (1995) 235.
105. P. Scandiucci de Freitas e M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **102** (1999) 1012.
106. S. Grassino, M. Strumia e H. Bertorello; *Polymer*, **35** (1994) 4251.
107. S. C. R. Catharino, "Dispositivo de armazenamento de energia utilizando polianilina e eletrólito polimérico", Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 1999.
108. D. Carinhana Jr., P. S. Freitas, E. M. Giroto e M.-A. De Paoli "Processed Polyaniline for Photoelectrochemical Cells"; VIII International Macromolecular Colloquium, Canela (1998). Resumo nº 185.
109. R. Faez, "Blendas de EPDM e polianilina preparados por mistura mecânica: obtenção de um elastômero condutor", Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1999.
110. S. Mitzakoff, "Blendas de polianilina e plásticos de engenharia", Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, 1997.