

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Avaliação cinética de síntese química de Polianilina usando tempos variáveis.

Bolsista: Lohana Komorek Ferreira Faria

Orientador (a): Emerson Sarmiento Gonçalves

Período a que se refere o relatório: Janeiro de 2014 a Julho de 2014

### Resumo

Foi realizada a síntese química da Polianilina (PAni) utilizando um agente oxidante, o qual é adicionado a uma solução ácida contendo anilina. O polímero obtido está na forma de sal esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigranilina, sendo obtido um pó de coloração escura após a lavagem e secagem. Assim, foi iniciada a obtenção de dados com a finalidade de estudar a ação do agente oxidante da variação do tempo de reação na síntese da polianilina.

### 1. Introdução

A Polianilina (PAni) é um dos mais promissores polímeros condutores que tem sido extensivamente estudada devido a sua síntese ser simples e de baixo custo, sua boa estabilidade ambiental, sua ampla faixa de variações controláveis de propriedades óticas, eletroquímicas e elétricas (incluindo formas de oxidação [1], dopagem e desdopagem [2]) e suas aplicações em sensores, baterias, emissores de luz, células solares, entre outros. [3,4]

A polianilina pode ser sintetizada utilizando-se diferentes técnicas de polimerização da anilina, que incluem: polimerização química, eletroquímica, enzimática, fotoquímica, entre outras [5, 6]. O método utilizado na síntese foi o de polimerização química. Nesse processo é utilizado o agente oxidante, adicionado a uma solução ácida contendo anilina. O polímero obtido está na forma de sal esmeraldina, sendo obtido um pó verde após a lavagem e secagem. [7]

No mecanismo da polimerização química da anilina uma grande diversidade de produtos de oxidação da anilina com diferentes propriedades e estruturas supramoleculares é formada diretamente no decorrer da síntese em uma etapa. A montagem da cadeia polimérica se inicia por um oxidante adicionado a uma solução ácida de anilina. A síntese é realizada na presença de ácidos orgânicos, inorgânicos ou poliméricos que fazem a protonação da polianilina (dopagem) [8]. Por ser

um processo em cadeia, unidades do monômero são sucessivamente anexadas a cadeia polimérica, sustentada por um grupo funcional ativo [9]. Essa propagação em cadeia envolve ativações-desativações repetitivas as quais implicam em oxidação e redução [9].

A tabela abaixo apresenta os diferentes estados de oxidação da polianilina e suas respectivas cores, onde os valores de  $y$  são unidades repetitivas das espécies reduzidas (grupos amins) e oxidadas (grupos iminas). O valor de  $y$  pode variar entre 1 para o polímero completamente reduzido e 0 no caso do polímero completamente oxidado. [10]

**Tabela 1: Designação, grau de oxidação e cores das diferentes formas de polianilina.**

Designação:	Valores de $y$ :	Cor:
Leucoesmeraldina	1,00	Amarelo
Protoesmeraldina	0,75	Verde Claro
Esmeraldina	0,50	Verde
Nigranilina	0,25	Azul
Pernigranilina	0,00	Violeta

A forma esmeraldina é o único estado de oxidação da PANi com propriedades condutoras. Isto ocorre pois a base esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante. [11]

Villeret em seus estudos sugeriu que a protonação da PANi não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas envolvidas em regiões não protonadas isolantes. Estas ilhas possuem a característica de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras. [12]

Epstein propôs que o fator determinante no transporte de carga elétrica na PANi dopada é a resistência interpartículas. Assim, pode se interpretar que no processo de condução da PANi estão envolvidos três processos de condução com relação à mobilidade dos portadores de carga: o transporte intramolecular, intermolecular e o contato entre as partículas, mostrado na figura abaixo. Onde (A) indica transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte interpartículas. [13]

**Figura 1: Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor.**



Com a síntese química da polianilina tem-se a vantagem de produzir um polímero com elevado grau de pureza, já dopado, com alta massa molecular e em grandes quantidades na forma de um pó verde escuro. [14,15] A obtenção de um polímero com alta massa molecular é desejável, uma vez que a condutividade elétrica e a resistência mecânica melhoram significativamente com o aumento da massa molecular do polímero. [16]

## 2. Material e métodos

### 2.1 Materiais utilizados:

- Proveta graduada de vidro
- Becker graduado
- Bastão de vidro
- Pera
- Pipeta graduada
- Funil de vidro
- Balão volumétrico
- Reator
- Haste
- Funil de separação
- Kitassato
- Funil de Buchner
- Papel de filtro
- Papel indicador de pH
- Vidro de relógio
- Espátula
- Balança analítica

### 2.2.1 Reagentes:

- Anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) P.A., com 99,0% de pureza (CG);
- Persulfato de amônio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) P.A., com 99,9% de pureza;
- Hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) P.A., com 30% de dosagem de  $NH_3$ ;
- Cloreto de sódio ( $NaCl$ ) P.A., com 98% de pureza;
- Água destilada ( $H_2O$ );

- Álcool etílico absoluto ( $C_2H_6O$ ) P.A., com 99,5% de pureza;
- Ácido clorídrico fumegante (HCl) P.A., com 37% de teor mínimo de ácido.

### 2.3 Métodos:

As soluções aquosas de anilina (1,0 mol/L) e de persulfato de amônio (1,9 mol/L) são preparadas em uma solução aquosa contendo 1,0 mol/L de ácido clorídrico e 1,0 mol/L de cloreto de sódio. O preparo da solução deve ser feito no dia da síntese para que não haja perda de atividade do oxidante. As soluções devem ser preparadas com o auxílio de um agitador magnético.

- A polianilina é sintetizada quimicamente pela oxidação do monômero anilina (solução aquosa 1,0 mol/L) com persulfato de amônio (1,9 mol/L), em uma solução 1,0 mol/L de ácido clorídrico e de cloreto de sódio, mantendo a temperatura em  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A solução ácida de anilina deve ser mantida sob agitação constante. Com uma haste de vidro e hélices em teflon tipo naval, em um reator parcialmente imerso num banho de etileno-glicol de 1,0 L e sob temperatura em torno de  $-5^{\circ}\text{C}$ , enquanto que a solução de persulfato de amônio é adicionada lentamente por meio de um funil de adição. O tempo de adição da solução de oxidante é de 50 minutos. Após esse tempo, pode-se notar a formação de um precipitado escuro (esverdeado) na solução, indicando a formação da polianilina dopada com HCl. Após a completa adição do oxidante, deixa-se o sistema reagir sob agitação mecânica durante um período de tempo de 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos e 2 horas. Nesse experimento foi realizada a verificação de temperatura na solução, no reator, no laboratório e a temperatura ambiente. O polímero obtido após esta etapa é uma polianilina dopada com o ácido clorídrico presente no meio reacional.

-Após o período de reação o polímero deve ser retirado do reator e lavado diversas vezes com uma solução etanol/água destilada utilizando-se um sistema de filtragem por sucção em funil de Büchner para a retirada do excesso de reagentes e oligômeros.

- No processo de desdopagem transfere-se a polianilina para o reator de reação onde esta é misturada a uma solução básica de  $NH_4OH$  (1,0 mol/L) e mantida sob agitação por 24 horas para a total remoção do dopante HCl. Esta etapa é necessária para que o polímero possa ser dopado, posteriormente, com outro tipo de ácido.

-Após a desdopagem material é novamente lavado com água destilada e álcool etílico por várias vezes e filtrado sob sucção para obtenção de um material particulado (pó) com coloração negra de polianilina pura.

-A polianilina deve ser seca em estufa convencional a 100°C por 12 horas e o processo de secagem é completado em estufa a vácuo a 60°C por 1 hora. Após esta etapa, a amostra de polianilina pode ser estocada em ambiente seco até o momento de ser novamente dopada com o ácido selecionado.

**Figura 2: Sistema montado**



**Figura 3: PAni desdopada**



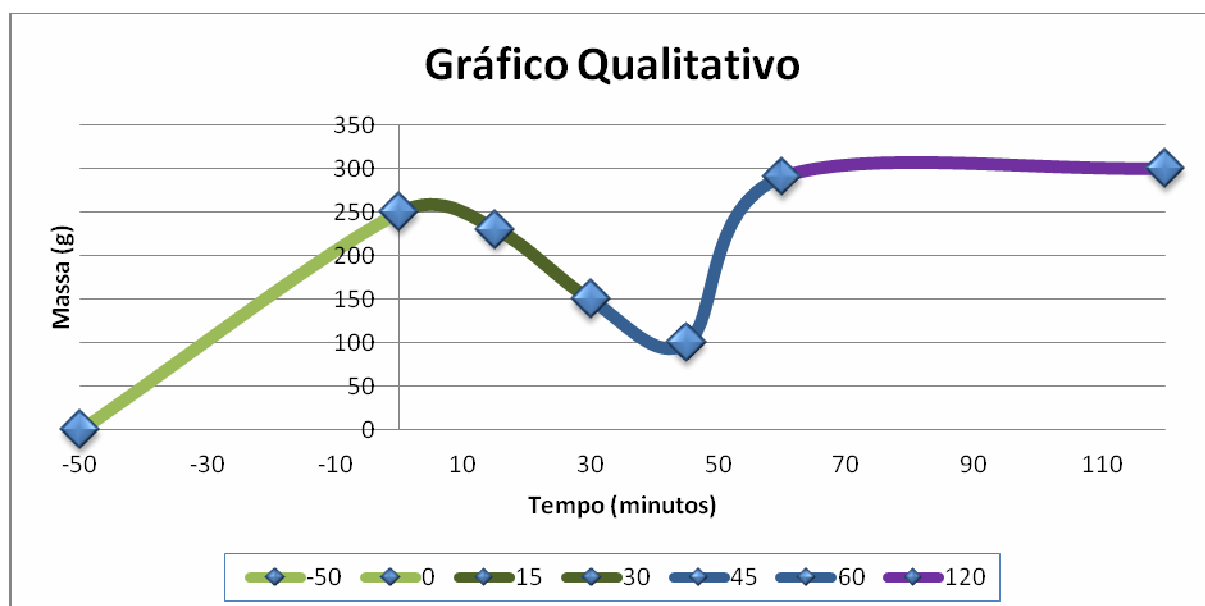
### 3. Resultados

Foram realizadas sínteses em um período de tempo de reação de 15, 30 e 45 minutos e 1 e 2 horas. Pôde-se notar uma variação da massa da PAni obtida com a alteração do tempo de reação. Nas 3 sínteses com tempo de reação de 15 minutos, 2 foram feitas com uma solução de 1 L, obtivemos as massas de 53,16 g e 48,56 g. Uma síntese foi realizada com uma solução de 2,5 L e obtivemos a massa de 231,30 g de um produto de coloração verde, característica da esmeraldina. Na síntese de 30 minutos obtivemos a massa de 138,34 g, na síntese de 45 minutos obtivemos a massa de 99,68 g também com a coloração verde característica da esmeraldina. Na síntese de 1 hora obtivemos a massa de 290,14 g com a coloração azul, característica da fase de transição entre a esmeraldina e a pernigranilina e na síntese de 2 horas obtivemos a massa de 302,93 g com a coloração característica da pernigranilina; em todas essas outras sínteses foi utilizada a solução de 2,5 L. Este comportamento pode ser indicativo de que, durante o período de 50 minutos da adição do persulfato a polimerização é realizada de modo a produzir a forma polimérica desejada em seu máximo rendimento; após esse tempo, no período de 15 a 45 minutos há a possibilidade de decomposição do polímero, onde possivelmente houve um ataque aos pontos frágeis da molécula. Com a quebra ocorreu a formação de partículas menores (monômeros e oligômeros) que passaram pelo filtro

durante a lavagem. Após o período de tempo de 45 minutos, houve um aumento gradual da massa do polímero, onde possivelmente obteve-se a formação de estruturas mais estáveis, sem a decomposição do polímero formado.

Isso indica que ocorre um processo de variação não linear de massa e variação de cor do material, dependendo do tempo de síntese, como pode ser visto na tabela e gráfico abaixo:

<b>Tempo (minutos)</b>	15	15	15	30	45	60	120
<b>Massa (g)</b>	53,16	48,56	231,30	138,34	99,68	290,14	302,93



**Gráfico 1: Processo de variação de massa e tempo de síntese**

De acordo com a literatura, foi proposto que a reação de polimerização da PANi avança através da geração de dímeros, seguido pelo processo de formação de oligômeros nas fases iniciais do crescimento do polímero [17,18,19]. Alguns autores concluíram que os oligômeros de anilina formados neste estágio apresentam-se preferencialmente na forma de oxidação pernigranilina [19] e que a cadeia continua a crescer através de um mecanismo autocatalítico [18].

Portanto, seguindo a variação de massa apresentada é possível detectar o ponto onde não há mais crescimento do polímero.

#### 4. Conclusões

Resultados indicam um processo de formação da esmeraldina no início da reação, logo após a adição de persulfato e em tempos de reação menores. Como as massas obtidas em tempos de reação menores apresentam valores mais baixos, é possível que esteja ocorrendo uma quebra das cadeias poliméricas formadas devido a um ataque ácido, o que poderia ser explicado pela formação das ilhas metálicas citadas na referência [12]. Uma vez encerrada a adição de persulfato os dados obtidos indicam a possibilidade de consumo da forma esmeraldina por ataque ácido até o início de uma nova polimerização para a forma pernigranilina. Essa forma não seria tão suscetível ao ataque ácido, justificando a obtenção de massas maiores de Pani em tempos de reação maiores.

Portanto, para trabalhos futuros sugere-se a realização da caracterização por UV-Vis das matérias formados durante a síntese, a caracterização dos materiais dopados, por espectroscopia Raman, determinação de massa molar por viscosimetria e medição eletromagnética que pode indicar o quanto o material produzido em tempos de reação menores (esmeraldina) é mais condutor que o produzido em tempos de reação maiores (pernigranilina).

#### 5. Referências

1. TAMBURRIA, E. et al., Engineering detonation nanodiamond e polyaniline composites by electrochemical routes: Structural features and functional characterizations., **Polymer.**, v.52, p.5001-5008, Oct 2011.
2. RAKIC, A. et al. Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media., **Materials Chemistry and Physics**, v.127, p.501-510, Jun 2011.
3. KHUN, H.H. et al. Electrically Conductive Textiles., **Handbook of conducting polymers.**, New York: Marcel Dekker, 1998. Ed.2, cap. 35, p. 1060-1066
4. GRIBKOVA, O.L. et al. Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly (amidosulfonic acids)., **Polymer**, v.52, p.2474-2484, May 2011
5. WALLACE, G.G. et al. Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems., Boca Reaton: CRC Press, ed.2, p. 248, 2003.
6. BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline., **Progress in Polymer Science**, v.34, p.783-810, Aug 2009.
7. SBAITE, P. et al. Polyaniline prepared in ethylene glycol or glycerol., **Polymer.**, v.52, p.1900-1907, Apr 2011.
8. SAPURINA, I.Y.; STEJSKAL, J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products. **Russian Chemical Reviews.**, v. 79, p.1123-1143,

Jan 2011.

9. SAPURINA, I.Y.; STEJSKAL, J. Oxidation of Aniline with Strong and Weak Oxidants. **Russian Journal of General Chemistry.**, v.82, No.2, p.256-275, 2012.
10. HUANG, W.S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer. **J. Chem. Soc.**, v.82, p.2835, 1986.
11. SU, W. P.; SCHIRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton Excitations in Polyacetylene. **Phys.Rev. B**, v.22, p.2099-2111, 1980.
12. NECHTSCHIEIN, M.; GENOUD, F.; NENARDO, C.; NIZOGUCHI, K.; TRAVES, J. P.; VILERET, B. On the Nature of the Conducting State of Polyaniline. **Synth. Met.**, v.29, p.211-218, 1989.
13. ANGELOPOULOS, M.; RAY, A.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: Processability from Aqueous Solutions and Effect of Water Vapor on Conductivity. **Synth. Met.**, v.21, p.21-30, 1987.
14. GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.; Polyaniline: A historical survey. **Synth. Met**, v.36, p.139-182, 1990.
15. MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. A.; RICHTER, A. F.; SOMASTRI, N. L. D.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis. *Conducting Polymers*, Reidel Pub, Dordrecht, Holland, 1987.
16. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. – Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly (o-methoxyaniline) **Synth. Met.**,v. 68, p.1-11, 1994.
17. JOHNSON, B. J.; PARK, S. M. –Electrochemistry of conductive polymers 20. Early stages of aniline polymerization studied by spectroelectrochemical and rotating ring disk electrode techniques. **J. Electrochem. Soc.**, v.143, p.1277-1288, 1996.
18. GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. **Prog. Polym. Sci.**, v.23, p.1443-1484, 1998.
19. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline- Pernigraniline, an Isolable Intermediate in the Conventional Chemical Synthesis of Emeraldine. **Synth. Met.**, v.41, p.711-714, 1991.