

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 2015 a Julho de 2015.

Resumo

Foi realizada a dopagem das Polianilinas (PAni) com tempos variáveis de reação mencionadas no último relatório, utilizando uma solução de ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA), obtendo um pó de coloração verde após a lavagem e secagem. Em seguida, houve a separação granulométrica do material e pastilhas foram feitas por prensagem com 100% de PAni dopada e desdopada. 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, correlacionando os tamanhos de grãos e compressões dos mesmos podendo alterar o comportamento de absorção da radiação eletromagnética do material.

1. Introdução

Polímeros condutores são versáteis materiais em função de sua capacidade ampla de serem oxidados ou reduzidos. Além disso, frequentemente sua estrutura molecular permite entrada e saída bastante repetível de carga elétrica, seja como absorvedores de radiação eletromagnética (MARE); seja como baterias e supercapacitores, além de outros materiais. Conseguem interagir com a onda eletromagnética e com cargas elétricas, proporcionando a excitação da estrutura molecular via vibração de moléculas e inversão de spin [1], gerando centros absorvedores de radiação, armazenadores e cicladores de carga elétrica.

Os polímeros condutores possuem uma estrutura conjugada que permite a geração e propagação de portadores de carga. Eles se distinguem por suas 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 a esta condutividade devem ser criados sítios livres para os elétrons 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 de cargas elétricas [2]. O processamento dos polímeros condutores na forma de filmes puros é necessário para a fabricação de dispositivos como baterias e sensores, além da possibilidade de aplicação em outros setores, como os passivadores de superfície, onde a PANi se destaca, em que no seu estado oxidado e em contato com o metal, em um meio onde este metal possa ser passivado, poderá induzir a formação ou preservação de camadas de óxidos protetores [3,4].

Suas propriedades físico-químicas e eletromagnéticas são influenciadas por outros parâmetros como: tamanho da cadeia, o nível de dopagem, o tipo de dopante, o método de síntese do polímero condutor bem como o método de preparação das misturas com polímeros isolantes [5]. Assim, é necessário ter um controle bastante rígido dos parâmetros experimentais. Por esta razão a polianilina tem recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, síntese relativamente fácil de polimerização e dopagem, baixo custo e suas propriedades únicas [6].

Foi usada a polimerização química, mediante uso de agente oxidante forte, 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. Essa propagação em cadeia envolve ativações-desativações repetitivas as quais implicam em oxidação e redução [9].

A estrutura da polianilina possui unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y), onde y pode variar entre zero e um.

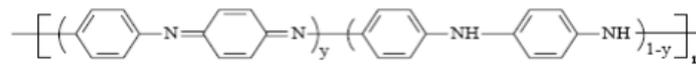


Figura 1: Estrutura da PANi nos diferentes estados de oxidação.

O valor de y determina o estado de oxidação da polianilina: $y = 0$ leucoesmeraldina (isolante); $y = 0.5$ esmeraldina (condutor); $y = 1$ pernigranilina (isolante). Estes estados de oxidação são afetados pelo pH do meio. As cinco formas comuns podem transformar-se umas nas outras facilmente por reações de oxidação-redução ou ácido-base. As alterações no polímero são acompanhadas por mudanças de cor, sendo a leucoesmeraldina amarela, a base de esmeraldina azul, o sal de esmeraldina verde, a base de pernigranilina violeta e o sal de pernigranilina azul. [10,11]

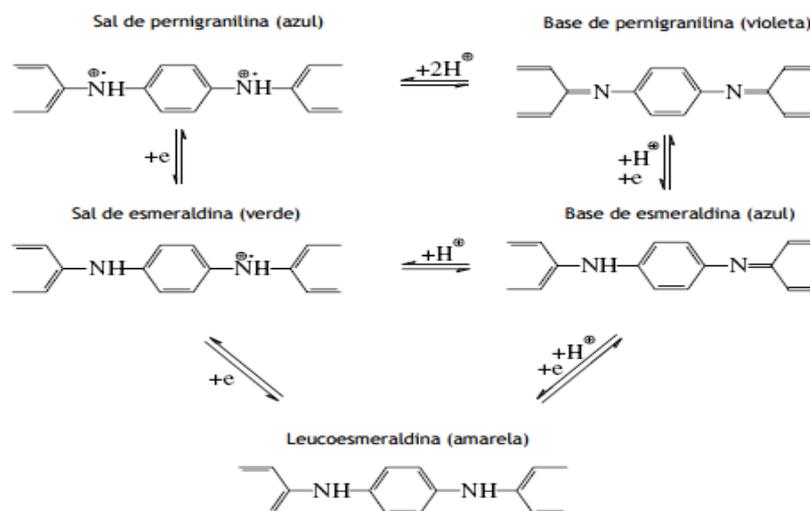


Figura 2: Diferentes formas de PANi em equilíbrios de oxidação-redução e ácido-base.

Quando se coloca a base esmeraldina em meio ácido, os azotos imina podem ser protonados totalmente ou parcialmente, ocorrendo uma modificação local da estrutura química, atingindo a condutividade da ordem de $1\text{-}5 \text{ Scm}^{-1}$ para pastilha prensada para um polímero com nível de dopagem máxima de 50% [12]. O sal de esmeraldina é eletricamente condutor, pois os polarons podem se mover através das ligações π , sendo deslocalizados. Os pólos são cargas transportadoras de condutividade elétrica, pelo que a sua concentração e mobilidade determinam a condutividade elétrica. Em princípio, se toda a cadeia estiver na forma de sal

de esmeraldina, o estado de oxidação de todos os anéis e átomos de azoto deverá ser o mesmo [13,14]. No entanto, estudos sugerem que protonação na PANi não é homogênea, pois há a formação de ilhas condutoras (as regiões onde a cadeia de PANi foi protonada) numa matriz isolante (regiões da cadeia de PANi não protonadas) [13,15].

Um dos modelos utilizados para explicar a condutividade em estruturas poliméricas é a formação de polarons. Após a oxidação, as ligações duplas ao longo da cadeia são quebradas, deixando um radical e uma unidade de carga positiva na cadeia do polímero, esta carga positiva é chamada *polaron*.

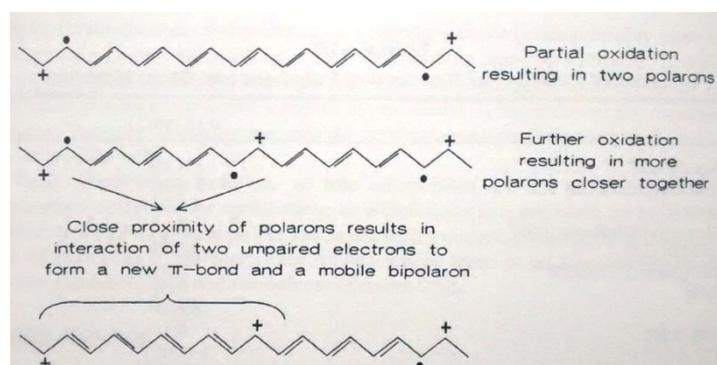


Figura 3: Formação de polarons.

Fonte: (Bockris J.O.; Modern Electrochemistry, v.1, p. 556).

O polaron é a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia, e a banda de condução vazia, porém a distorção ocasionada tem como resultado o aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap*. Se um segundo elétron for removido de um polímero previamente oxidado, existem duas hipóteses possíveis: pode ocorrer a formação de um segundo polaron, caso a carga seja retirada de um seguimento diferente do polímero; ou pode ocorrer a formação de um dication, denominado na física do estado sólido como bipolaron que é mais estável. Apesar da boa condutividade elétrica obtida através da dopagem primária, um problema que surge quando se utiliza um dopante como o HCl, é a facilidade com que ocorre o processo de desdopagem, seja por envelhecimento ou contato com a água, provocando a perda de condutividade elétrica [16]. A fim de resolver

este problema, outros processos de dopagem foram propostos. Outro tipo de dopagem, a dopagem secundária é um método no qual o dopante secundário é normalmente uma substância “inerte”, que aumenta ainda mais a condutividade elétrica quando aplicado a um polímero dopado anteriormente. A dopagem secundária faz com que a cadeia polimérica passe de uma estrutura enovelada para uma estrutura mais estendida, portanto mais planar e assim promove um aumento da condutividade elétrica e da cristalinidade do polímero [17,18]. O tipo de dopante utilizado (inorgânico ou orgânico) influencia decisivamente nas estruturas e propriedades das polianilinas (solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc.) [19]. As dopagens da PANi com o ácido protônico funcionalizado DBSA (dodecilbenzenosulfônico) são realizadas pelo método de solução e sua estrutura química pode ser representada pela figura 3.

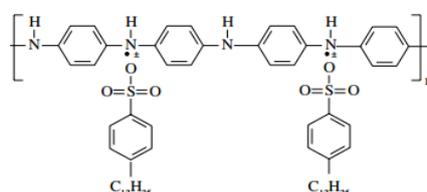


Figura 3: PANi-DBSA.

2. Material e métodos

2.1 Materiais:

- Proveta graduada de vidro;
- Becker graduado;
- Bastão de vidro;
- Pera;
- Pipeta graduada;
- Funil de Buchner;
- Papel de filtro;
- Papel indicador de pH;
- Vidro de relógio;
- Espátula;
- Balança analítica;
- Agitador magnético;
- Agitador de peneiras;
- Peneiras (18, 40, 60, 100, 200 e 325 *mesh*);
- Prensa hidráulica uniaxial.

2.1.2 Reagentes:

- Ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) – $C_{18}H_{30}O_3S$, com 90% de pureza (isômeros);
- Água destilada (H_2O);
- Polianilina (PANi);
- Álcool etílico absoluto (C_2H_6O) P.A., com 99,5% de pureza.

2.2 Métodos:

Foram realizadas as dopagens das polianilinas sintetizadas em tempos de reações diferentes. As dopagens das PANis com o ácido protônico funcionalizado DBSA são realizadas pelo método de solução. Os cálculos da massa e da concentração dos reagentes para a dopagem por solução consideram a proporção de 0,25 unidade molar de PANi para duas do DBSA, ou seja, $\text{PANi}(\text{DBSA})_2$. Foram utilizadas 5g de PANi para 9g de DBSA. Sendo a massa molar do DBSA = 326,49 g/mol e da PANi = 362,46 g/mol, obtivemos por cálculos estequiométricos uma concentração de 0,25 mol/L para a obtenção de uma solução com boa dissolução e assim, realizar a dopagem do polímero. A PANi dopada com esse ácido é denominada neste texto de PANi(DBSA). Neste procedimento, a PANi é adicionada a uma solução aquosa de DBSA e deixada sob agitação constante durante 24 h à temperatura ambiente. Após a dopagem o material é lavado com água destilada e álcool etílico por várias vezes e filtrado sob sucção para obtenção de um material particulado (pó) de coloração esverdeada e seco em estufa a vácuo em uma temperatura de 60°C.



Figura 4: PANi desdopada.



Figura 5: PANi dopada com DBSA.

Após a secagem as polianilinas desdopadas e dopadas com tempos de reações variáveis de 10, 20, 35, 50, 65, 80, 95, 110 e 170 minutos foram peneiradas para a separação do tamanho de partículas com o auxílio de um agitador de peneiras. Para esta separação utilizou-se peneiras de 18, 40, 60, 100, 200 e 325 *mesh*. Posteriormente, a PANi foi prensada a frio e uma prensa hidráulica uniaxial equipada com um molde circular de 10 mm. As amostras utilizadas foram todas conformadas sob uma pressão de aproximadamente 3 toneladas. A massa de PANi posta no estampo foi de aproximadamente 1g para todas as amostras. Após conformadas, as amostras tiveram diâmetro de 10 mm e espessura de aproximadamente 1mm.



Figura 6: Pastilha PANi desdopada.

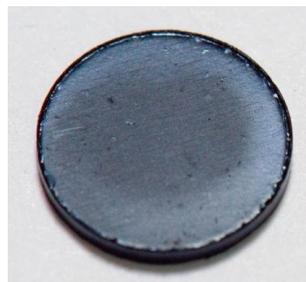


Figura 7: Pastilha PANi DBSA.

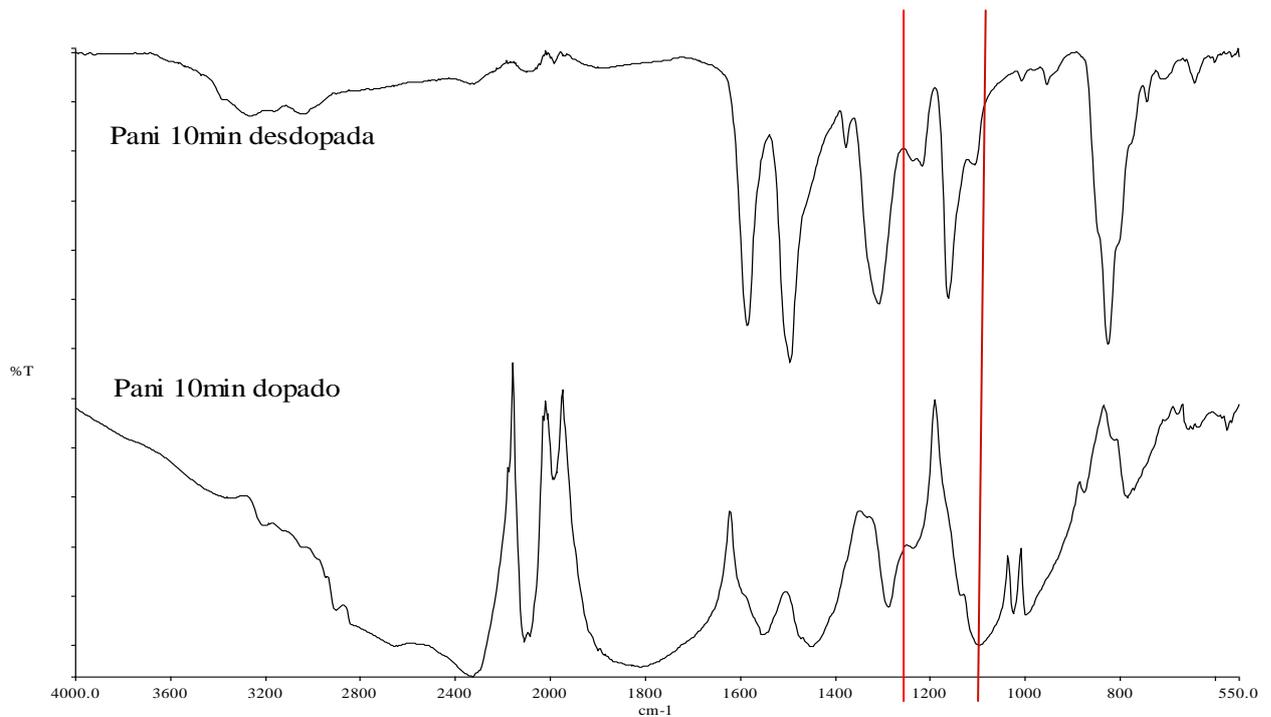
3. Resultados

Os espectros de FT-IR de DBSA, PANI-BE e PANI-DBSA têm sido extensivamente estudados e as indicações das principais bandas de amostras estão atribuídos na tabela 1 abaixo. Para PANI-BE as bandas correspondentes a 1504 e 1590 cm^{-1} que são atribuídos aos anéis quinoides e benzênicos sofreram deslocamento para frequências menores e as bandas correspondentes da PANI-DBSA são encontradas em 1489 e 1559 cm^{-1} . A partir da tabela 1 pôde-se observar que a característica de absorção das bandas de PANI-DBSA deslocou-se para uma frequência mais baixa em relação à PANI-BE. Isto porque que o SO_3H é um radical forte capaz de atrair elétrons levando assim, a redução da densidade da nuvem de elétrons. Por outro lado, no espectro de PANI-DBSA, bandas a 1033, 2922, e 1007 cm^{-1} podem ser encontradas, uma pequena quantidade de alongamentos correspondentes a $\text{S}=\text{O}$, $\text{CH}-\text{CH}_2$ e $>\text{CH}$. Onde essas bandas correspondentes também poderiam ser encontradas no espectro de DBSA. Portanto, esses dados correspondem à dopagem da PANi e confirmaram a formação de PANI-DBSA. [20]

Atribuição	DBSA	PANI-BE	PANI-DBSA
N=Q=N	1128	1167	1126
C-N	-	1306	1297
C=C (Anel benzênico)	1496	1504	1489
C=C (Anel quinoide)	-	1590	1559
C-H	832	832	801
O-H	3396	3428	3444
$\nu_{\text{S-O}}$	1035	-	1033
C-H(-CH ₂)	2926	-	2922
>CH (Anel benzênico de DBSA)	1006	-	1007

Tabela 1: Atribuições de espectros FT-IR para o DBSA, PANI-BE e PANI-DBSA.

Nas análises qualitativas de FT-IR das PANis dopadas e desdopadas pôde-se observar bandas que indicam condutividade (dopadas) localizadas na faixa de 1237 – 1248 cm^{-1} e na faixa de 1124 a 1160 cm^{-1} . Na figura 8 nota-se a formação de uma banda forte em 1124 e uma mais fraca em 1237 cm^{-1} , indicando a transformação da PANi da forma base para a forma protonada.



**Figura 8: Análise qualitativa de FT-IR das PANis dopada e desdopada
(10 min de reação).**

Para que as pastilhas fossem feitas utilizamos a classificação granulométrica, onde é realizada a determinação das dimensões das partículas do material e de suas respectivas porcentagens de ocorrência, assim é possível ter um controle de tamanho de partículas. Para a preparação dessas pastilhas foram utilizados os grãos de 60 *mesh* de PANi. Obtendo um material resistente, apresentando uma mudança de coloração de acordo com o grau de oxidação existente nas PANis. A cor do polímero marrom amarelado indica a presença da fase reduzida da polianilina denominada leucoesmeraldina e a verde escuro, é característica da polianilina na forma esmeraldina. Assim, também é possível observar visualmente que a dopagem do polímero foi realizada.

Segundo Myoungho Pyo, um dos fatores que afetam a condutividade da PANi é a compressão do polímero. Onde a condutividade imediatamente aumenta após a aplicação da pressão. Uma vez que a condutividade da PANi antes da compressão está em uma estreita faixa de 0,10 - 0,12 mS cm⁻¹, indicando a existência de uma densidade semelhante de canais condutores através da espessura da pastilha, a diferença implica que novos canais condutores são produzidos mais facilmente na PANi (DBSA) durante a compressão. Porém, após a remoção

da carga, a condutividade regressa rapidamente ao valor inicial. Além disso, os diferentes tamanhos de partículas também podem ser um fator que aumente a condutividade do material, onde as partículas menores apresentaram condutividade maior, também pôde-se observar que as partículas menores são obtidas nas dopagens com maior concentração de ácido, provando que a dopagem é outro fator responsável pela mudança na condutividade da PANi, além disso as partículas precisam ser distribuídas uniformemente na matriz para que se consiga uma alta condutividade [21].

4. Conclusões

A PANi passa de isolante a condutora pela adição de agentes de transferência de carga, os chamados dopantes, o seu uso acarreta em mudanças nas propriedades do polímero. Algumas dessas mudanças são os parâmetros estruturais, em que o tamanho do dopante (contra-íon) e o comprimento da cadeia alifática dos monômeros substituídos, interferem nas propriedades dielétricas. Quando o tamanho do contra-íon aumenta há uma diminuição nos valores de emissividade. Isto é atribuído ao aumento da distância intramolecular o que dificulta o “salto eletrônico” (hopping) entre as cadeias. A concentração do agente dopante afeta a granulometria que é um dos parâmetros responsáveis pela condutividade elétrica do polímero, pois é preciso ter um controle do tamanho, dispersão e aglomeração de partículas para que a PANi possa ter uma alta condutividade. Além disso, há a possibilidade da condutividade do material aumentar significativamente quando sofre compressão. Desta maneira, pode-se perceber que as propriedades dielétricas dos polímeros condutores são amplamente dependentes do tipo de síntese; do dopante que pode causar diferenças na estrutura molecular modificando, consequentemente, as propriedades eletromagnéticas do polímero. Porém, para confirmação será necessário a realização de espectroscopia Raman do material.

Para trabalhos futuros será feito um estudo cinético da reação de dopagem da polianilina, via técnicas de MEV, XPS, Raman, UV-Vis, FTIR, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Voltametria Cíclica, DRX, MOTT - SHOTTKY PLOT, usado em corpos de prova para ser medido em analisador vetorial e em eletrodos porosos de materiais carbonosos de alta área superficial. Tendo como objetivo controle de aplicação, mediante propriedades morfológicas, estruturais, eletroquímicas e eletromagnéticas. Além disso, propõe-se utilizar o material para, uma vez sintetizado e dopado, obter mantas absorvedoras de radiação eletromagnética e eletrodos

compósitos com materiais carbonosos, cujas superfícies serão substrato de eletrodeposição do polímero para ciclagem com sais de lítio, tendo em vista aplicação futura em baterias e supercapacitores. Espera-se, com isso, a obtenção de dados que contribuam na otimização de seu processamento em função das aplicações citadas.

Referências

1. FOLGUERAS, L., et al. Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina.; 2005.
2. BEYER, G.; **Polymer News**, v. 18, n.325, 1993.
3. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.
4. MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. PAni-CMC: preparation, characterization and application to corrosion protection. **Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A**, v. 448, p. 261-267, 2006.
5. OLMEDO, L.; HOUQUERBIE, P. E.; JOUSSE, F. Microwave Properties of Conductive Polymers. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of organic conductive molecules and polymers: conductive polymers spectroscopy and physical properties**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. v.3. chapter 8, p. 367-428.
6. ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers - evaluation of industrial applications. **Synth. Met.**, v. 57, n.1, p. 3623-363, Apr. 1993.
7. KONYUSHENKO, E. N. et al. Polyaniline prepared in ethylene glycol or glycerol. **Polymer**, v.52, n.9, 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. **Russ. J. Gen. Chem.**, v. 79, n.12, p.1123-1143, Jan. 2010.
9. SAPURINA, I.Y.; STEJSKAL, J. Oxidation of aniline with strong and weak oxidants. **Russ. J. Gen. Chem.**, v. 82, n.2, p. 256-275, Feb. 2012.
10. MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Rev. Mod. Phys.**, v. 73, n.3, p.701-712, July, 2001.
11. MIN, G. Conducting polymers and their applications in the film industry - Polyaniline polyimide blended films. **Synth. Met.**, v. 102, n.1-3, p. 1163-1166, Jun. 1999.



12. KOHLMAN, R. S. et al. Limits for metallic conductivity in conducting polymers. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 20, p. 3915-3918, May 1997.
13. ANGELOPOULOS, M. et al. Polyaniline: solutions, films and oxidation state. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 160, n.1, p. 151-163, 1988.
14. TRAVERS, J.-P. et al. Polyaniline: a material still under discussion. **Synth. Met.**, v. 35, n.1-2, p. 159-168, Feb.-Mar. 1990.
15. GAZOTTI, W. A. ; FAEZ, R.; De PAOLI, M. A. Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative. **Eur. Polym. J.**, v. 35, n. 1, p.35-40, 1999.
16. BOCKRIS, J.O.; REDDY, A.K.N. **Modern electrochemistry: ionics**. 2.ed. New York: Plenum Press, 1998.
17. HU, H. et al. Electrically conducting polyaniline-poly(acrylic acid) blends. **Polym.Int.**, v. 45, n.3. p. 262-270, Mar. 1998.
18. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synth. Met.**, v. 69, n. 1-3, pt. 1, p.85-92, Mar.1995.
19. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synth. Met.** v.65, n.2-3, p.103-116, Aug.1994.
20. HAN, D. at al. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. **Colloid surface**. V.259, p.179-187, May 2005.
21. PYO, M.; HWANG, J. Conductivity changes of dodecylbezensulfonic acid-doped polyaniline during pressure loading/unloading. **Synth. Met.** V.159, p.700-704, Jan. 2009.



