

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa:	Estudo de dopagem de Polianilina sintetizada em reator químico.
Bolsista:	Lohana Komorek Ferreira Faria.
Orientador(a):	Emerson Sarmento Gonçalves.
Período a que se refere o relatório:	Agosto de 2015 a Julho de 2016.

### Resumo

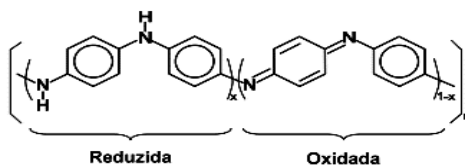
Com a finalidade de estudar a influência de variação do tempo de dopagem nas propriedades físico-químicas da Polianilina, foram preparados corpos de prova de polianilina dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico em diferentes tempos de dopagem com tempos fixos de síntese, e polianilina preparadas em diferentes tempos de síntese e com tempo de dopagem fixos. Esses corpos de prova foram preparados em matriz de parafina para realização de medidas em analisador de rede vetorial (VNA) pela técnica de guia de ondas retangular WR90, na faixa de micro-ondas de 8,2 a 12,4 GHz; e pastilhas prensadas para espectroscopia de impedância dielétrica (DIS). Além disso, diluições do polímero em dimetilformamida foram usadas para obter dados através das técnicas de Espectrofotometria no Ultravioleta visível. Adicionalmente análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar aspectos de estabilidade térmica e quantificar indiretamente a quantidade de portadores ácidos de carga no decorrer do processo de dopagem.

### 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 potencial elétrico, seja como absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), seja como baterias e supercapacitores, além de outros materiais [1].

Os polímeros condutores se distinguem por suas ligações duplas correspondentes a deslocalizações dos elétrons que podem transitar livremente no polímero [2]. Dentre estes polímeros se destaca a Polianilina (PAni), que possui uma dopagem diferenciada, do tipo não-redox, obtida através da protonação da cadeia. Este processo coloca a PAni num lugar de destaque entre os polímeros condutores, aliados à síntese relativamente fácil, estabilidade química e térmica [3]. A estrutura da PAni possui  $x$  unidades reduzidas e  $(1-x)$  oxidadas, onde  $x$  pode variar entre zero e um. O valor de  $x$  determina o estado de oxidação da polianilina:  $x = 0$  corresponde a pernigranilina (isolante);  $x = 0,5$ , a esmeraldina (condutor);  $x = 1$ , a leucoesmeraldina (isolante) (Figura 1). 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*. 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 bipolaron que é mais estável. O sal de emeraldina é eletricamente condutor, pois os polarons podem se mover através das ligações  $\pi$ , sendo deslocalizados [4,5].



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

Portanto, a polianilina deve ser dopada para apresentar maior condutividade, entretanto os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero [6].

As propriedades da polianilina e de seus derivados, como condutividade elétrica, armazenamento de energia, propriedades mecânicas, ópticas e de transporte de cargas, são dependentes da morfologia do polímero [7,8], a qual é determinada pelas condições particulares de cada síntese e do polímero formado. Neste contexto, as propriedades dielétricas, por exemplo, a condutividade elétrica ( $\sigma$ ), a permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) e de atenuação da radiação incidente, estão claramente relacionadas com o tipo de processo de síntese e de dopagem utilizados [9].

Amostras dopadas preparadas no período anterior de bolsa PIBIC, onde se variou o tempo de síntese (Relatório Final de 2015- isso não havia sido possível por causa de problemas no funcionamento dos equipamentos do LCEM, naquela ocasião), foram utilizadas para realizar o ensaio em analisador de rede vetorial e uma daquelas amostras desdopadas foi utilizada para preparar as amostras de polianilina dopada com 0,25 mol/L de DBSA (ácido dodecilbenzenosulfônico) com diferentes tempos de dopagem (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21, 24, 48, 72 e 120 horas), mencionadas no relatório parcial (2016). Estas também foram usadas para obter pastilhas sob alta compressão e avaliadas quanto à impedância em baixa frequência, por espectroscopia de impedância dielétrica, quanto ao consumo de estruturas desdopadas por espectroscopia no ultravioleta-visível e quanto à quantidade de unidades repetitivas de polímeros entre polarons, por decomposição ocorrida em balança termogravimétrica.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Materiais e Reagentes

- Becker graduado;
- Bastão de vidro;
- Pera;
- Pipeta graduada;
- Funil de Buchner;
- Papel de filtro;
- Vidro de relógio;
- Espátula;
- Prensa hidráulica uniaxial
- Agitador magnético
- Balança analítica;
- Termômetro
- Dimetilformamida;
- Polianilina;
- Parafina.

## 2.2 Preparação de amostras para leitura no UV-Visível

Para as análises realizadas no espectrofotômetro Uv-Visível Lambda 35 da Perkin Elmer foram usadas 0,20 mg de cada amostra de PANi DBSA em 50 mL do solvente dimetilformamida (DMF) e deixada sob agitação constante por um período de 4 horas. Em seguida, a solução foi filtrada sob sucção a vácuo para a retirada de partículas que pudessem comprometer a leitura do material no equipamento. Para esta leitura foram utilizadas diluições de 1:1, 1:2 e 1:5.

## 2.3 Preparação de pastilhas prensadas de polianilina para espectroscopia de impedância dielétrica

Para a preparação das pastilhas foram utilizadas as polianilinas com diferentes tempos de dopagem e a polianilina desdopada (Relatório Final de 2015). A PANi foi prensada a frio em 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 0,25g para todas as amostras. Após conformadas, as amostras tiveram diâmetro de 10 mm e espessura de aproximadamente 1mm.



**Figura 2: Pastilha PANi desdopada**      **Figura 3: Pastilha PANi dopada**

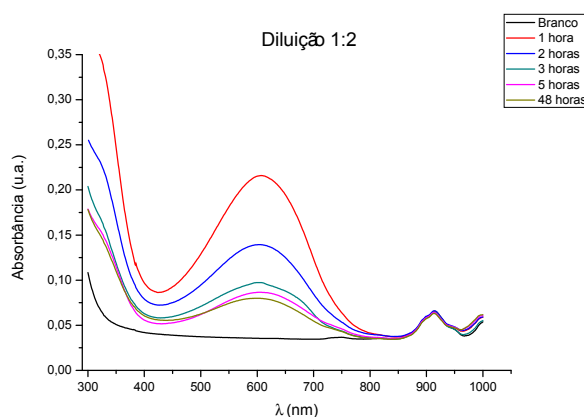
## 2.3. Preparação de corpos de prova em matriz de parafina

Foram preparados corpos de prova com dimensões de e 2,5 mm de espessura para leitura no um analisador de rede vetorial HP 8510C, com guia de onda retangular modelo WR90. As medidas foram realizadas na faixa de frequências da banda X (8,2 A 12,4 GHz). Os corpos de prova foram obtidos utilizando a parafina como matriz de suporte para as partículas de pó de polianilina sintetizadas anteriormente, variando o tempo de síntese no reator (15, 30, 45, 60 e 120 minutos), com dopagem fixa de 1,0 mol/L de DBSA e partículas de polianilina obtidas com tempo de reação fixo (60 minutos), variando o tempo de dopagem (citadas no tópico 2.1 e 2.2), como é objetivo deste projeto. A parafina passou por um processo de fusão na temperatura em torno de 65°C, depois houve a dispersão e homogeneização da polianilina. Para a polianilina obtida variando o tempo de síntese foi utilizado 30% de polímero com granulometria de 60 mesh e para as polianilinas variando tempo de dopagem foi utilizado 15% de aditivo, por causa da máxima dispersão possível em parafina (comumente procurada em função da máxima interação onda-matéria).

## 3. Resultados

De acordo com a literatura, o espectro UV-Vis da PANi na forma de base esmeraldina é apresentado como dois picos de absorção na região de 320 nm (banda I) e 610 nm (banda II). A

banda I é muitas vezes atribuída à ligações  $\pi$ - $\pi$  de transição na estrutura benzenóide. A absorção na banda II apresenta a excitação na formação de anéis quinoides [10]. A figura 4 mostra os espectros da PANi-DBSA, obtida por dopagem em solução de 0,25 mol/L de DBSA, na proporção de 5 g de PANi para 9 g de DBSA, variando tempo de dopagem (1, 2, 3, 5 e 48 horas) com síntese fixa, diluída em DMF com concentração de 1:2.



**Figura 4: Espectro de UV-Visível de PANi-DBSA com diferentes tempos de reação.**

Pode-se notar a formação de um pico em torno de 600 nm que decai de acordo com o aumento do tempo de dopagem. Essa queda pode ser o indicio de uma medida indireta de dopagem onde o material está sofrendo ataque do ácido dodecilbenzenossulfônico. A queda de intensidade pode ser observada na tabela 1, que sugere indicar aumento no grau de dopagem de 3 vezes.

PANi DBSA	1 hora	2 horas	3 horas	5 horas	48 horas
Absorbância (u.a)	0,215889	0,139348	0,097249	0,086544	0,079827

**Tabela 1: Intensidade dos picos de absorbância do UV-Visível de PANi-DBSA.**

Se esses dados podem ser aplicados como acompanhamento cinético da dopagem da forma quinóide da base esmeraldina, através de um ajuste de decaimento exponencial é possível obter uma *cinética de primeira ordem* (simples ataque de nitrogênio quinóide pelo próton do DBSA, formando um possível polaron), com constante cinética  $k$  igual a  $0,900 \text{ s}^{-1}$ , ou  $3238 \text{ h}^{-1}$ , com coeficiente de correlação 0,998, deixando um resíduo da base esmeraldina, lido pelo espectrofotômetro, na quantidade de 0,080 unidades arbitrárias de absorção, o que indica que o DBSA neste caso ainda é reagente limitante, ou alguma forma de impedimento à dopagem é existente após 5h.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no analisador termogravimétrico Perkin Elmer 7HT, no intervalo de  $25^{\text{a}}$   $1000^{\circ}\text{C}$ , na taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em ambiente inerte de nitrogênio ultrapuro. De acordo com a Literatura [11], há três principais etapas de perdas de massa da PANi (DBSA): a primeira perda de massa se encontra em torno de  $100^{\circ}\text{C}$ , indicando evaporação de umidade presente na amostra; a segunda perda de massa se encontra em torno dos  $250^{\circ}\text{C}$ ,

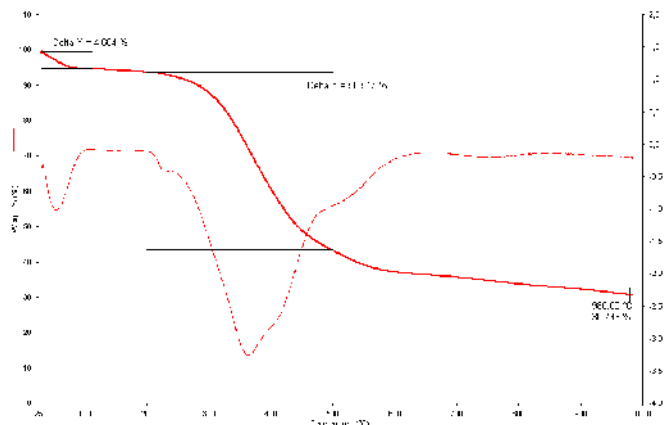
representando a degradação e evaporação do DBSA puro; e na terceira perda de massa, à temperatura mais elevada, cerca de 420 a 450°C a degradação da PANi. De acordo com a figura 5, notou-se haver 4,684% de perda de umidade ( $\Delta Y1$ ) e 50,517% de perda de DBSA ( $\Delta Y2$ ), portanto, a porcentagem em peso de PANi deve ser em torno de 44,799%. Então, para estimar quantas unidades repetitivas de anilina são dopadas com uma molécula de DBSA, utilizamos a seguinte equação:

Onde  $\Delta Y1$  corresponde à perda de umidade,  $\Delta Y2$  à perda de DBSA, M1 a massa molar da anilina e M2 a massa molar do DBSA [11].

Assim, é encontrado o valor de  $X = 3,142393$ , isso implica que há cerca de 3 unidades repetitivas de anilina dopadas com uma molécula de DBSA. Generalizando para todos os tempos de dopagem, os resultados dos cálculos podem ser observados na tabela 2.

PAni (DBSA)	1 h	2h	3h	5h	6h	7h	21h	24h	120h
X	19	4	3	3	3	3	2	2	2

**Tabela 2: Valores de unidades repetitivas de anilina dopadas com uma molécula de DBSA.**



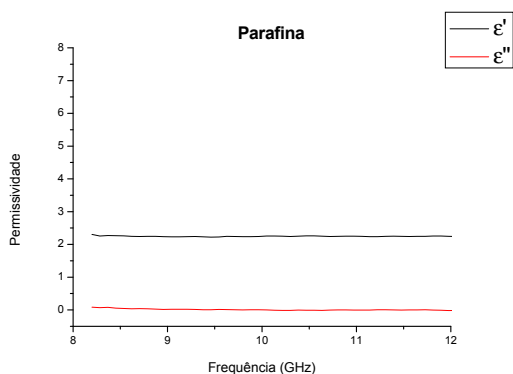
**Figura 5: Análise termogravimétrica (TGA) da PANi DBSA (0,25 mol/L) 5 horas.**

Esses resultados confirmam o fato de que a dopagem aconteceu de fato, e os portadores de carga, os prótons provindos do DBSA, formaram polarons com a molécula de PANi, sob um decaimento exponencial semelhante ao da existência de estruturas quinoides da base esmeraldina, obtidos por espectrofotometria UV-Vis. Entretanto, esses dados não são suficientes para determinar a forma pela qual os polarons se mantêm na estrutura, uma vez que valores semelhantes foram obtidos para aquele material, dopado com 1 mol/L de DBSA, mas que conseguiu responder de maneira mais eficaz à interação onda-matéria, conforme os dados que se seguem, se comparados ao modo de obtenção da PANi descrito no último relatório de 2015 (em tempo variável de síntese e com 1 mol/L de solução de DBSA).

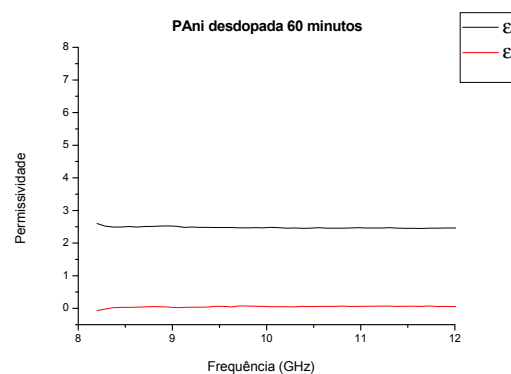
As figuras 6 e 7, apresentam o comportamento observado nas medidas do parâmetro permissividade elétrica complexa da parafina e da PANi com tempo de síntese de 60 minutos desdopada. Nas figuras 9 e 10 da PANi(DBSA) variando tempo de síntese com dopagem fixa (1,0 mol/L), conforme material obtido no ano anterior de bolsa, e variando tempo de dopagem com concentração de 0,25 mol/L. As Tabelas 3 e 4 mostram os valores para a frequência de 10,3 GHz, este valor foi escolhido por se encontrar no ponto médio da faixa de frequências da banda X (8,2 a 12,4 GHz). De fato, o comportamento elétrico de materiais pressupõe efeitos de armazenamento ou dissipação de campo elétrico, em sua interação com a matéria. Um material eletricamente ativo consiste naquele em que se pode observar efeitos de dissipação ou armazenamento de energia mais do que a matéria ordinária eletricamente inerte ou o vácuo. Por exemplo um material absorvedor de radiação eletromagnética deve dissipar imediatamente tudo aquilo que armazena, ou seja, toda a energia que o mesmo recebe deve ser liberada instantaneamente, ao longo da estrutura do material. Pode, entretanto, essa propriedade não ser a desejada para um supercapacitor. Nesse caso, espera-se que tenha capacidade de armazenamento alta, comumente associada a baixa dissipação. Essas características são analisadas por meio da permissividade elétrica do material, o qual é obtido por meio da equação (1), que é constituída pelos parâmetros real e imaginário  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , os quais representam a capacidade do material em armazenar e dissipar energia, respectivamente. Logo, quanto mais próximos esses valores, mais próximo é seu comportamento de um circuito RC com impedâncias casadas, ou seja, libera tudo o que recebe de energia, porém com defasagem no domínio do tempo. Essa defasagem é medida pelo ângulo de perda (Equação 2). Além disso, deve-se acrescentar que o parâmetro que for maior nos resultados obtidos, indicará o caráter do material, ou seja, se ele é capacitivo ou resistivo.

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon''j \quad (1)$$

$$\arctan\left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right) = \text{ângulo de perda} \quad (2)$$



**Figura 6:** Curvas de permissividade complexas ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) da Parafina.

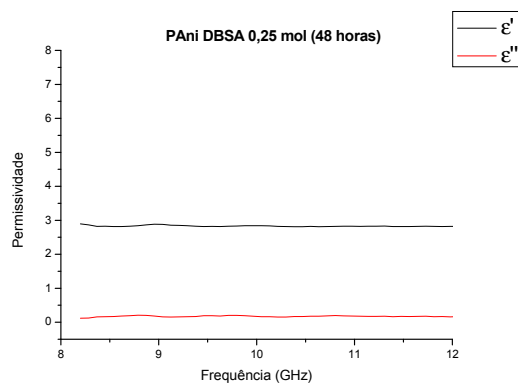


**Figura 7:** Curvas de permissividade complexas ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) PANi desdopada 60 minutos.

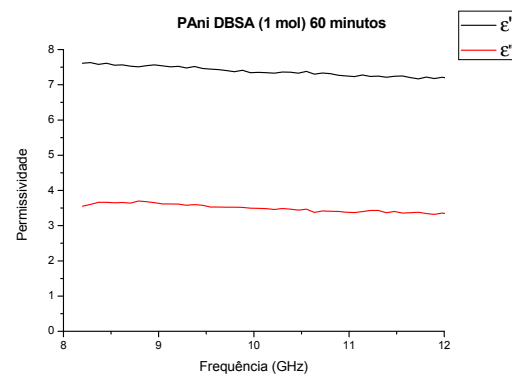
Na figura 6 pôde-se notar os valores de 2,25 para o  $\epsilon'$  e 0,013 para o  $\epsilon''$  da parafina, condizendo com o valor apresentado como padrão por von Hippel [12]. Na figura 7, foi observado um aumento não significativo com a PANi desdopada nas permissividades real e imaginária com valores de 2,46 para  $\epsilon'$  e 0,046 para o  $\epsilon''$ . De fato, não é de se esperar significativa atividade elétrica para a PANi desdopada.

Na Figura 9, para a PANi dopada com concentração de 0,25/L mol de DBSA pode-se observar mais um ligeiro aumentos nos valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  com valores de 2,82 e 0,15 e na Figura 10 para a PANi dopada com concentração de 1,0 mol/L pôde-se notar um aumento significativo nos valores de permissividades real e imaginária com valores de 7,36 para o  $\epsilon'$  e 3,49 para o  $\epsilon''$ .

Comparando-se os resultados obtidos, verifica-se que os valores de permissividade real (2,69 a 2,82 em 10,3 GHz) e imaginária (0,12 a 0,16 em 10,3 GHz), para as diferentes amostras analisadas, não têm aumento significativo com o aumento de tempo de dopagem na concentração de 0,25 mol/L. Ora, se o reagente é limitante, e a interação do campo com a matéria é pouco sensível, isso provavelmente se deve à forma de distribuição de polarons, as quais não estão esclarecidas para este processo. Porém, para os resultados obtidos para na concentração de 1 mol/L, usando síntese com tempo variável, onde foi possível obter valores de permissividade real (4,50 a 7,36, em 10,3 GHz) e imaginária (1,55 a 3,49, em 10,3 GHz), apresentou-se um aumento significativo, indicando possível diferenciação na forma da dopagem e formação dos polarons.



**Figura 8: Curvas de permissividade complexas ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) da PANi DBSA (0,25 mol/L) 60 minutos dopada por 48 horas.**



**Figura 9: Curvas de permissividade complexas ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) da PANi DBSA (1,0 mol/L) 60 minutos dopada por 48 horas.**

PAni (DBSA 1 mol L <sup>-1</sup> )	15 min	30 min	45 min	60 min	120 min
$\epsilon'$ (10,3 GHz)	5,15	4,50	5,15	7,36	6,68
$\epsilon''$ (10,3 GHz)	1,55	1,10	1,55	3,49	3,23
Ângulo de perda (°)	16,8	13,7	16,8	25,3	25,8

**Tabela 3: Valores dos componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginário ( $\epsilon''$ ) da permissividade elétrica PANi DBSA 1 mol/L.**

Os menores valores de permissividade (30 minutos – Tabela 3) foram obtidos para a amostra de PANi que apresentou maior queda no índice de cristalinidade antes da dopagem com DBSA, conforme análise por difração de Raios-X (essa informação se encontra em artigo que foi submetido para publicação, conforme item 6). As amostras com 15, 45, 60 e 120 min apresentaram valores de 0,27, 0,36, 0,30 e 0,51, respectivamente, enquanto a amostra obtida com 30 min apresentou um índice de cristalinidade de 0,25.

Essa amostra foi também a que apresentou massa molar mais alta. Enquanto as massas molares das reações com 15, 45, 60 e 120 min foram de 28000, 22500, 22000 e 23600, respectivamente, a massa molar do tempo de 30 min foi de 59000. A primeira associação que se faz é a de que o comprimento da cadeia aumenta o efeito resistivo da mesma. De fato, pode atuar como um resistor com maior comprimento. Sendo menor a cristalinidade, pode-se ainda associar ao fato de haver maior incidência de ramificações espalhadas em varias direções (provavelmente por cross-linking), o que dificulta ainda mais o efeito condutivo. Portanto, parece haver indicio que menor cristalinidade e maior massa molar reduzem a permissividade elétrica.

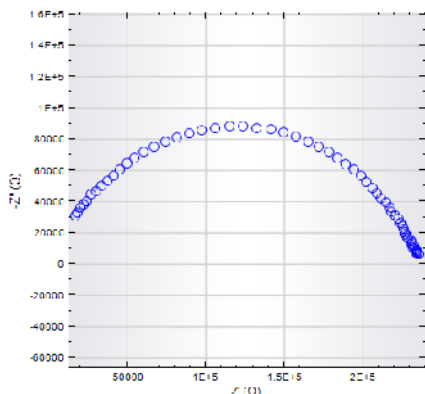
PAni (DBSA 0,25mol L <sup>-1</sup> )	2 horas	3 horas	5 horas	48 horas
' (10,3 GHz)	2,74	2,69	2,79	2,82
'' (10,3 GHz)	0,13	0,12	0,16	0,15
Ângulo de perda (°)	2,71	2,55	3,28	3,04

**Tabela 4: Valores dos componentes real ( ' ) e imaginário ( '' ) da permissividade elétrica PANi DBSA 0,25 mol/L.**

É ainda importante notar a contribuição do ângulo de perda (Tabela 3). No caso das amostras tratadas com 1 mol/L de DBSA, demonstra-se uma importante evolução do ângulo de perda com o tempo de síntese, revelando uma tendência de formação de material cada vez mais dissipativo, até alcançar comportamento semicondutor. Pela própria definição, valores próximos a 0° indicam materiais de caráter capacitivo, e a 90°, dissipativo. Essa evolução é progressiva e confirma dados de DIS recém-submetidos para publicação (e que, por isso, optou-se não serem citados aqui), que indicam maior condutividade da amostra obtida com 120 minutos de síntese, próxima de valores citados dor Pyo [13].

Segundo Pyo [13], 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<sup>-1</sup>, 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. [13]





**Figura 10: Análise de impedância dielétrica PANi DBSA (0,25 mol/L) 2 horas.**

Tempo (h)	(s/cm)	(F/cm)
1	$2,56 \times 10^{-7}$	$4,99 \times 10^{-10}$
2	$1,69 \times 10^{-9}$	$9,61 \times 10^{-10}$
3	$4,35 \times 10^{-10}$	$9,37 \times 10^{-10}$
4	$4,05 \times 10^{-6}$	$4,59 \times 10^{-10}$
5	$2,72 \times 10^{-7}$	$3,12 \times 10^{-10}$
6	$9,3 \times 10^{-10}$	$2,26 \times 10^{-10}$
7	$1,25 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-9}$
14	$1,73 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{-9}$
21	$6,9 \times 10^{-10}$	$3,20 \times 10^{-10}$
24	$2,01 \times 10^{-9}$	$2,68 \times 10^{-10}$
48	$5,15 \times 10^{-9}$	$3,00 \times 10^{-10}$
72	$3 \times 10^{-9}$	$8,99 \times 10^{-10}$
120	$2,82 \times 10^{-7}$	$1,62 \times 10^{-6}$

**Tabela 5: Valores de condutividade e permissividade para PANi DBSA (0,25 mol/L)**

O caráter dos materiais obtidos com a concentração de 0,25 mol/L de DBSA (Tabela 4) são claramente capacitivos, porém, como apresentam valores de permissividade muito próximos da parafina, ou seja, são péssimos capacitores, o que é demonstrado facilmente por espectroscopia de impedância dielétrica, numa outra faixa de frequência. As análises de impedância dielétrica (DIS) foram realizadas no potenciostato-galvanostato MetröhM AUTOLAB PGSTAT 302, com módulo FRA, utilizando as pastilhas prensadas de PANi pura que foram medidas na faixa de frequência entre 0,1 e 10000 (Hz), como pode ser visto na figura 10. Foram então encontrados os valores de resistência (R) e capacitância (C) para que pudessem ser calculados os valores de condutividade ( ) e permissividade ( ) que podem ser vistos na tabela 4, por meio das seguintes equações:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot D} \quad \epsilon = \frac{C \cdot D}{L}$$

Onde: L é a espessura da pastilha, R a resistência, D o diâmetro da pastilha e C a capacitância. Assim, pôde-se notar que para as análises realizadas em baixa frequência a PANi DBSA (0,25 mol/L) com 4 horas de dopagem é menos resistivo e a PANi DBSA (0,25 mol/L) com 120 horas de dopagem é mais capacitiva. Todos os valores, porém, foram extremamente baixos, o que confirma as afirmações realizadas a partir dos dados de VNA para essas amostras. Além disso, é significativa a insensibilidade dos valores de condutividade e permissividade obtidos por DIS, como também o são os de permissividade complexa e ângulo de perda obtidos por VNA.

#### 4. Conclusões

Resultados de espectrofotometria UV-Visível indicaram uma possível metodologia indireta de medida de dopagem se feitos outros ensaios comparativos. Preliminarmente, foi possível, através dela, obter dados cinéticos a respeito da dopagem da PANi, resultando numa cinética de primeira

ordem e com constante cinética de  $3238 \text{ h}^{-1}$ . O comportamento de decaimento exponencial é semelhante àquele notado com relação à fixação de prótons na molécula do polímero obtido indiretamente também pela termogravimetria. A verificação da dopagem pelas duas técnicas, porém, foi pouco sensível às técnicas elétricas de caracterização. Por espectroscopia de impedância dielétrica (DIS) obtivemos um material menos resistivo em 4 horas de dopagem e mais capacitivo em 120 horas de dopagem, com importantes variações na ordem de grandeza, sem porém alcançar valores que permitam classifica-los como condutores ou capacitores. Trata-se de isolantes dielétricos típicos, ao menos no que tange à obtenção com a síntese em tempo fixo e dopagem variável. Há sérios indícios de que a síntese, com a massa molar do polímero a ela relacionada (síntese com HCl e desdopagem com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e a variação na cristalinidade do polímero no processo de desdopagem, além, é claro, da concentração do ácido protonador, influenciam na intensidade da interação do material com o campo eletromagnético. Os resultados de guia de ondas indicam um material com tendência capacitiva, armazenadora de energia, em alta frequência, com maior sensibilidade a campo elétrico em maiores concentrações do ácido dopante (DBSA), com tendência a aumento de caráter dissipativo à medida que o tempo da primeira síntese aumenta.

## 5. Divulgação dos Resultados

Envio de dois artigos para publicação, no Brazilian Journal of Chemical Engineering (BJCE) e no Journal of Aerospace Technology and Management (JATM), e submissão de resumo para o XV SBPMat.

## 6. 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] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas, síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388, 1996.
- [4] ANGELOPOULOS, M. et al. Polyaniline: *solutions, films and oxidation state*. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 160, n.1, p. 151-163, 1988.
- [5] TRAVERS, J.-P. et al. Polyaniline: a material still under discussion. **Synth. Met.**, v. 35, n.1-2, p. 159-168, Feb.-Mar. 1990.
- [6] FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova**, n. 11, p. 13, 2000.
- [7] MACDIARMID, A. G.; MANHOHAR, S. K.; MATTOSO, L. H. C. **High molecular weight polyanilines and synthetic methods therefore**. US Patent. 5519111, May. 1996.
- [8] ANGELOPOULOS, M. et al. Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity. **Synthetic Metals**, v. 84, n.1-3, p. 35-39, Jan, 1997.
- [9] FAEZ, R. et al. Influence of processing time and composition in the microwave absorption of EPDM/PANI blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 7, p. 1568-1575, Feb. 2002.
- [10] M.X. Wan, Influence of polymerization method and temperature on the absorption spectra and morphology of polyaniline, **Synthetic Metals** 31 (1) (1989) 51.
- [11] CHEN. C.; Thermal Studies of Polyaniline Doped with Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Directly Prepared via Aqueous Dispersions. **Journal of Polymer Research**, v. 9, p.195-200, April, 2002.
- [12] VON HIPPEL, A. R.; **Dielectric Materials and Application**. p.358, 1954.
- [13] PYO, M.; HWANG, J. Conductivity changes of dodecylbenzenesulfonic acid-doped polyaniline during pressure loading/unloading. **Synth. Met.** V.159, p.700-704, Jan. 2009.

