

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

KAROLLINA VENANCIO CANDIDO

PRODUÇÃO DE BLENDS CONDUTORAS POLIMÉRICAS DE PANI/PVB

TOLEDO, PR
2019

KAROLLINA VENANCIO CANDIDO

PRODUÇÃO DE BLENDS CONDUTORAS POLIMÉRICAS DE PANI/PVB

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos (COPEQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientadora: Profa. Dra. Kelen M. F. Rossi de Aguiar

TOLEDO, PR
2019

KAROLLINA VENANCIO CANDIDO

PRODUÇÃO DE BLENDS CONDUTORAS POLIMÉRICAS DE PANI/PVB

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, câmpus Toledo, como parte das exigências para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Aprovado em ____, de _____ de 20__.

Banca examinadora

Prof^a Dr^a Kelen M. F. Rossi de Aguiar
UTFPR, câmpus Toledo
Orientadora

Prof^o Gilberto Da Cunha Gonçalves
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliador

Prof^o Douglas Jose Coutinho
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliador

OBS: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos.

Agradecimentos

Dedico este trabalho a todos que acreditam em mim e no meu potencial, em especial: A Deus; Ao meu filho Bernardo, ao meu marido Diogo Candido e toda minha família, por sempre me apoiar.

Prof^a Dr^a Kelen M. F. Rossi de Aguiar, não tenho palavras para agradecer por toda ajuda e paciência.

A todos professores que me ajudaram durante a graduação. Agradeço aos técnicos de laboratório e alunos de outro curso por todo suporte e ajuda.

“Para realizar grandes conquistas devemos não apenas agir, mas também sonhar, não apenas planejar, mas também acreditar”. Anatole France

Resumo

A mistura de polímeros, ou blendas poliméricas, está diretamente ligada a produção de materiais novos com propriedades muitas vezes superiores as encontradas na forma pura. A polianilina é um polímero que apresenta vantagens em relação aos demais por ser de fácil obtenção, custo relativamente baixo, estabilidade em condições ambientes. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de blendas poliméricas PANI/PVB e caracterização através de técnicas convencionais como infravermelho, espectroscopia no ultravioleta visível e caracterização elétrica. A metodologia empregada teve como base a literatura seguindo a ordem de produção do sal, dopagem, desdopagem e produção da blenda. Obteve-se como resultado blendas com características condutoras, apresentando maiores condução de corrente elétrica naquelas com altas concentrações (5 e 10%), porém com baixa estabilidade mecânica. Dessa forma, conclui-se que as blendas PANI/PVB são ótimas candidatas a diversas aplicações e estudos relacionados a elas são de grande contribuição ao desenvolvimento científico.

Palavras-chave: Polímeros condutores. Blendas de PANI/PVB. Filme auto-suportado. Esmeraldina.

Abstract

The mixture of polymers, or polymer blends, is directly linked in into the production of new materials with properties many times superior to those found in pure form. Polyaniline is a polymer that has advantages over the others because it is easy to obtain, relatively low cost, stability under ambient conditions. Thus, the present work aimed at the synthesis of PANI / PVB polymer blends and characterization through conventional techniques such as infrared, visible ultraviolet spectroscopy and electrical characterization. The methodology used was based on the literature following the order of salt production, doping, no doping and blending production. The result was blends with conductive characteristics, presenting higher conduction of electric current in those with high concentrations (5 and 10%), but with low mechanical stability. Thus, it is concluded that the PANI / PVB blends are excellent candidates for various applications and studies related to them are of great contribution to scientific development.

Keywords: Conductive polymers. NIBP / PVB blends. Self-supporting movie. Emeraldine.

Lista de ilustrações

Figura 1 - Representação estrutural dos polímeros	17
Figura 2 - Estrutura química do polivinil butiral.....	17
Figura 3 - Classificação dos polímeros: (a) polímero linear; (b) polímero ramificado	18
Figura 4 - Exemplos de polímeros condutos e sua faixa de condutividade	21
Figura 5 - Exemplo de ligações conjugadas.....	22
Figura 6 - Representação esquemática bandas típicas para (a) material condutor (b) semicondutor e (c) isolante.	23
Figura 7 - Processo de dopagem da PANI utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio em reação com ácido genérico (HÁ).....	24
Figura 8 - Diferentes estados de oxidação da polianilina	26
Figura 9 – Produção do sal esmeraldina.....	29
Figura 10 - Disposição das blendas no molde de plásticos antes de ir para secagem na estufa.....	30
Figura 11 - (a) Polimerização oxidativa; (b) desdopagem da esmeraldina sal condutor	32
Figura 12 - Aparelho 2614B SourceMeter, KEITHLEY.....	33
Figura 13 - Método de medição de 4 pontas. Sendo as distâncias S iguais. Medição da corrente nos eletrodos externos e nos internos a tensão	33
Figura 14 - Representação do teste de condutividade elétrica.....	34
Figura 15 - Teste de lixiviação.....	34
Figura 16 - Pó dopado PANI	35
Figura 17 - Imagens dos filmes dopados de concentrações 0,1%, 0,5%, 1,0%, 2%, 5% e 10%.....	36
Figura 18 - Gráficos da corrente x tensão das blendas; (a) PANI dopada de 1% e 2% (b) PANI dopada de 5% e 10.....	37
Figura 19 - Relação das concentrações dos filmes dopados pela resistência de folha	39

Figura 20 - Gráfico de corrente (Ampere) por tensão (Volts), do filme não dopado de 5%	40
Figura 21 - Teste condutividade elétrica com luz de LED; (a) blenda não dopada (b) blenda dopada 10%	41
Figura 22 - FTIR da PANI pura na faixa de 4000-650 cm^{-1} (A), (B) espectro ampliado na região de 1950-750 cm^{-1}	42
Figura 23 - FTIR do PVB puro.....	43
Figura 24 - Espectros FTIR dos filmes dopados de concentrações 0,1%,0,5% e 5% em absorbância normalizada	44
Figura 25 - FTIR espectro PANI dopada 2% e PANI desdopada 2%.....	45
Figura 26 - Espectro UV-Vis da blenda dopada 0,5%	46
Figura 27 - Espectro UV-Vis das blendas dopadas PANI/PVB do teste de lixiviação durante período de 5 dias	47

Lista de tabelas

Tabela 1 - Relação das concentrações da PANI dopada em PBV 5% com a massa (g).....	30
Tabela 2 - Relação das concentrações da PANI desdopada em PBV 5% com a massa (g)	31
Tabela 3 - Relação das concentrações dos filmes dopados, em relação ao valor obtida na regressão linear das retas e cálculo da resistência de folha, de acordo com a Equação 1.	38

Lista de abreviaturas e siglas

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
IV	Infravermelho
PANI	Polianilina
PANI D	Polianilina Dopada
PANI ND	Polianilina Não Dopada
PVB	Polivinil Butiral
Rs	Resistência de Folha
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	15
3. JUSTIFICATIVA	16
4. REVISÃO DE LITERATURA	17
4.1 QUÍMICA DOS POLÍMEROS	17
4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS	18
4.3 POLÍMEROS CONDUTORES	19
4.3.1 Descoberta dos Polímeros Condutores	20
4.3.2 Propriedades Químicas dos Polímeros Condutores	21
4.3.3 Modelo de Bandas	22
4.4 POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS	23
4.4.1 Polianilina (PANI)	24
4.4.2 Síntese da Polianilina	24
4.4.3 Dopagem PANI	25
4.5 APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS CONDUTORES	26
4.6 BLENDS POLIMÉRICAS	27
5. MATERIAS E MÉTODOS	28
5.1 MATERIAIS	28
5.1.1 Reagentes	28
5.1.2 Equipamentos	28
5.2 MÉTODOS	28
5.2.1 Preparo PVB	28

5.2.2 Síntese química	28
5.2.3 Filmes Dopados	29
5.2.4 Filmes Desdopados	31
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS	32
5.3.1 Infravermelho	32
5.3.2 Medidas elétricas	32
5.3.3 Teste Condutividade Elétrica	34
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1 MEDIDAS ELÉTRICAS	36
6.2 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS	41
6.2.1 Infravermelho	41
7. CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

Segundo Callister (2014) “ As moléculas dos polímeros são gigantescas em comparação com as moléculas de hidrocarbonetos [...] chamadas frequentemente de macromoléculas”. A grande estrutura dos polímeros é composta por unidades chamadas de meros, se repetindo ao longa da cadeia. De origem grega, a palavra *mero* se refere a partes. Quando nos referimos a uma única unidade repetitiva, este é chamado de monômero e quando nos referimos a vários monômeros, este é chamado de polímero (CALLISTER, 2014).

Os polímeros sempre estiveram presentes no cotidiano moderno e na natureza, tal como na madeira. Enquanto os polímeros naturais retêm sua importância intrínseca, hoje em dia os polímeros sintéticos são os mais usados.

Tais macromoléculas tem muitas funções no sentido de melhorar a qualidade de vida das pessoas, resultando em diversas aplicações tecnológicas como em eletrodos, músculos artificiais, baterias recarregáveis, LED's, capacitores, células solares, entre outras aplicabilidades. Os polímeros condutores são uma interessante classe de novos materiais eletrônicos, os quais tem atraído um crescente interesse desde a sua descoberta, em 1977.

Os polímeros condutores se distinguem em dois grupos: os extrínsecos e os intrínsecos. O primeiro, a condução da corrente dos polímeros se dá através da adição de elementos que permitirão a passagem da condução elétrica, como por exemplo negro de fumo. O segundo grupo de polímeros, os intrínsecos, a condução de eletricidade entre suas moléculas não necessita da incorporação de elementos extras.

A poli (anilina) (PANI) é um polímero semicondutor orgânico intrínseco muito conhecido, estável e tecnologicamente importante, tendo a sua condutividade eletrônica alterada reversivelmente por redução/oxidação química, além de ter uma processabilidade fácil (MACDIARMID, 2001). A polianilina pode existir como “sal” ou “base” em três estados de oxidação isolados: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Tal processo é chamado de dopagem da polianilina e geralmente ocorre na forma de protonação (KANG, 1998).

A esmeraldina na forma básica é tratada como a forma mais útil da polianilina devido a sua alta estabilidade em temperatura ambiente e ao fato dessa forma protonada ser eletricamente condutora. A utilização da forma protonada pode

ser encontrada em aplicações como eletrodos, na qual ocorre o fenômeno de transferência de carga; protetores anti-estáticos consistindo na eliminação da carga estática; células solares transformando a energia luminosa em energia elétrica, além de ser uma fonte alternativa de energia renovável.

As blendas poliméricas, ou mistura de polímeros, possibilita a produção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores àquelas dos componentes puros. Além disso, viabiliza o uso de polímeros de menor custo ou até mesmo provenientes de reciclagem, como é o caso do poli(vinil) butiral (PVB) utilizado neste trabalho.

Dessa forma, este trabalho tem como foco a síntese da PANI na forma esmeraldina, para produzir blendas poliméricas com matriz PANI/PVB. Estudos de condutividade e caracterização estrutural serão realizados a fim de direcionar a aplicação de tais blendas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é produzir blendas condutoras de PANI/PVB por *casting*.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Sintetizar a polianilina dopada e desdopada;
- Produzir blendas poliméricas PANI/PVB em diferentes concentrações de PANI;
- Caracterizar os materiais produzidos através de técnicas de infravermelho (FTIR) e ultravioleta visível (UV-VIS);
- Determinar as características elétricas dos materiais.

3. JUSTIFICATIVA

Este trabalho tem como motivação a síntese de um polímero condutor, a polianilina devido a sua característica condutora de eletricidade e por ser uma classe de material polimérico bem estudado, fato justificado mediante suas características diferenciáveis como estabilidade térmica em temperatura ambiente, baixo custo, fácil acesso e combinação das propriedades ópticas e elétricas de metais. A polianilina ainda permite a obtenção de blendas com outras matrizes poliméricas não condutoras, inferindo características de condutividade antes não existentes. A facilidade de preparação de blendas com polianilina é também um dos motivos de proposição deste trabalho. Tais filmes podem ser preparados utilizando métodos simples, como o *casting*. As blendas tiveram suas características químicas e físicas estudadas por técnicas convencionais, o que viabiliza a realização do trabalho. As propriedades das blendas produzidas devem direcionar a sua aplicação em futuros trabalhos, além de fazer contribuições acerca da ciência básica essencial ao desenvolvimento científico da acadêmica.

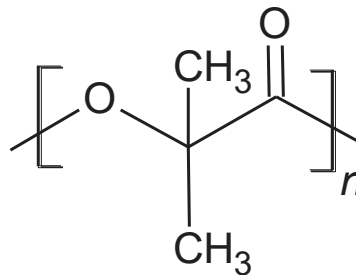
4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1 QUÍMICA DOS POLÍMEROS

Os polímeros são formados com a ativação de um sítio (ou elétron desemparelhado) na molécula. Sendo essa ativação ocasionada muitas vezes devido a um catalisador. O elétron desemparelhado é transferido para o monômero terminal sucessivamente, dessa forma, ocasiona a ligação de infinitas unidades repetitivas ou meros (CALLISTER, 2014).

As unidades que se repetem na estrutura dos polímeros são colocadas entre parênteses e o grau de polimerização subscrito (n), indicando quantas vezes o monômero se repete (Figura 1). Os polímeros se repetem ao longo da cadeia de forma que se todos forem iguais, são chamados de homopolímero ou se forem formadas por cadeias diferentes de copolímeros (CALLISTER, 2014).

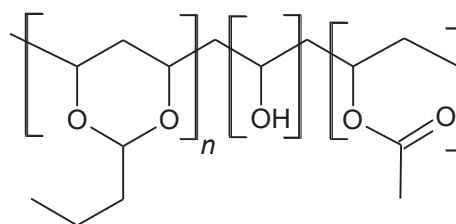
Figura 1 - Representação estrutural dos polímeros



Fonte: Autoria própria.

Um exemplo de um copolímero é o polivinil butiral ou PVB, um copolímero randômico amorfo de vinil butiral, álcool vinílico e acetato de vinila, usado principalmente em vidros laminados automotivos, vidros arquitetônicos e na indústria aeroespacial (VALERA, 2008). Sua estrutura química está representada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura química do polivinil butiral



Fonte: Autoria própria.

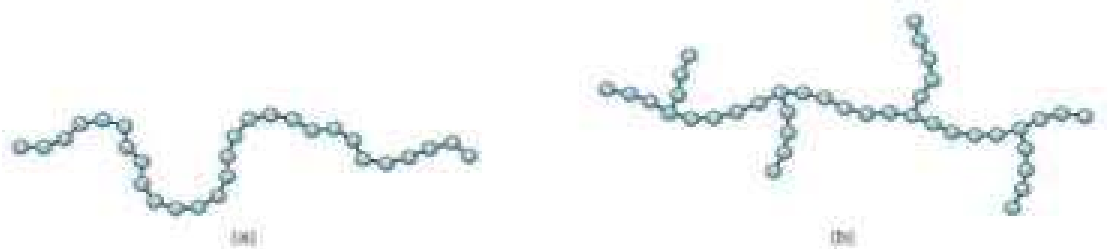
A estrutura química do PVB é muito importante porque influencia fortemente as propriedades do polímero. A unidade vinil butiral é hidrofóbica e promove boa processabilidade, dureza, elasticidade e compatibilidade com muitos polímeros e plastificantes. As unidades álcool vinílico e acetato de vinila são responsáveis pela alta adesão à materiais inorgânicos, tais como vidro (SÔNEGO et al., 2015).

Os polímeros *commodity*, ou convencionais, são para usos gerais, como o polietileno, polipropileno e poliestireno. Abrangem grande uso comercial, principalmente devido sua característica de resistência à corrosão, produzindo material leve e rigidez pequena, porém apresentam baixa resistência mecânica. Tais polímeros são de grande variabilidade, usados em copos descartáveis, banheiras, utensílios domésticos, entre outras aplicações. No uso industrial, os polímeros são projetados para terem alta resistência e melhor desempenho quando submetido a altas temperaturas (ASKELAND, 2008).

4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

A classificação dos polímeros pode ocorrer de diversas formas, como em relação a sua estrutura, família química ou por moléculas sintetizadas. Uma alternativa é diferenciar os polímeros de cadeia linear das cadeiras ramificadas (Figura 3). Sendo os lineares não remetente a linhas retas, mas a estruturas tipo “espaguetes”, e os ramificados possuem cadeias principais e dessas se originam as secundárias que são as ramificações. (ASKELAND, 2008).

Figura 3 - Classificação dos polímeros: (a) polímero linear; (b) polímero ramificado



Fonte: Quipibid (2016).

A classificação dos polímeros em relação ao seu comportamento térmico pode ser distinta em dois principais extremos: os termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos consistem de materiais que com o aquecimento se tornam menos

rígidos. Ao contrário dos termofixos, que com o aumento da temperatura tornam-se mais rígidos (SHACKELFORD, 2008).

Nos termoplásticos as cadeias consistem na geometria linear, podendo ou não ter ramificações. Possuem ligações fracas tipo van der Waals entre os átomos de diferentes cadeias. Simbolicamente remetem as árvores. Devido as fracas ligações, uma tensão aplicada na sua estrutura pode destrançar sua forma. Quando aquecidos podem ser moldados em outras formas e são facilmente recicláveis (ASKELAND, 2008).

Os termofixos, são polímeros em rede que possuem alta dureza durante a sua formação e dificilmente são amolecidos no aquecimento. A dureza remete as fortes ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes. Sendo essas ligações somente quebradas a elevadíssimas temperaturas (CALLISTER, 2014). São mais resistentes que os termoplásticos. Não podem ser reprocessados facilmente, devido a reação cruzada ter ocorrido, tornando a sua reciclagem difícil (ASKELAND, 2008).

Outro comportamento que os polímeros podem adotar são os elastômeros, podendo ser termofixo ou termoplástico, reversível, devido apresentarem elevada deformação elásticas, comportamento efeito “mola” (ASKELAND, 2008).

4.3 POLÍMEROS CONDUTORES

A maioria dos polímeros são isolantes elétricos, porém existem grupos especiais que apresentam condução como por exemplo, o polipirrol, a polianilina e poli(3,4-etilenodioxitiofeno). Outra característica de alta relevância relacionado aos polímeros, é que apresentam resistência à corrosão e ataques químicos (ASKELAND, 2008).


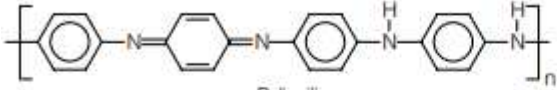
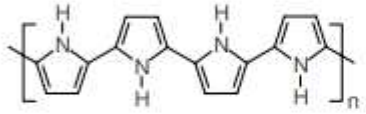
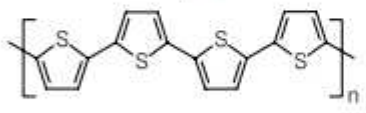
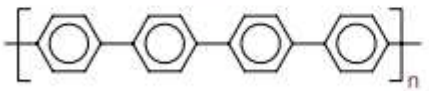
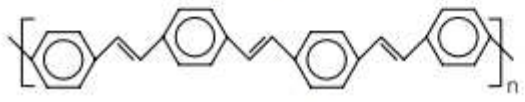
Por volta dos anos 50 ocorreu a ideia da junção das propriedades dos metais com as mecânicas dos polímeros, através da adição de cargas que conduzem corrente elétrica como as fibras metálicas e de carbono e o negro de fumo, desenvolvendo os polímeros que conduzem corrente elétrica extrínsecos (FAEZ et al., 2000).

4.3.1 Descoberta dos Polímeros Condutores

Os polímeros condutores foram descobertos de forma inesperada, quando no Japão, o auxiliar de Shirakawa na sintetização do composto formado por carbono e hidrogênio, poliacetileno, adicionou quantidades superiores de catalisador e desenvolveu um material que continha característica brilhosa, no lugar de um composto com características de pó, que era o objetivo inicial do projeto. Anos se passaram, e na Pensilvânia, Shirakawa junto com MacDiarmid e Heeger, focaram nos estudos do material brilhoso produzido de forma acidental. E como resultado dos estudos, obteve-se como conclusão que o material brilhoso apresentava características muito parecidas com os metais, como o transporte de corrente elétrica (FARIA, 2000).

Na Pensilvânia, os estudos referentes ao material produzido de forma inesperada, o filme prateado, demonstraram que a condução elétrica do filme aumentava conforme a dopagem do poliacetileno com iodo era acrescida. Em 1980, outro catalisador foi testado e os pesquisadores obtiveram material com condutividade metálica muito semelhante ao cobre nas condições de temperatura ambiente (FAEZ et al., 2000), a Figura 4 demonstra alguns exemplos dos polímero condutores.

Figura 4 - Exemplos de polímeros condutores e sua faixa de condutividade

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiófeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Química Nova (2000).

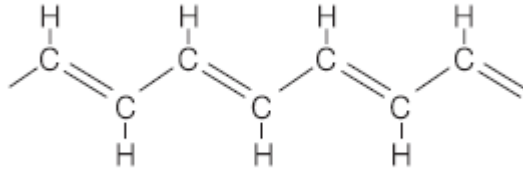
Um polímero ganha características de um material que conduz eletricidade através de uma perturbação, que pode ocorrer com a remoção de elétrons (oxidação) ou adição de elétrons (redução), processo denominado de “dopagem” (ROCHA-FILHO, 2000). A dopagem envolve a oxi-redução do sistema de elétrons π do polímero, alterando suas características de isolante para condutor. Esse processo de dopagem se for reversível pode se repetir diversas vezes. A técnica de reversibilidade é responsável pela amplitude de aplicações dos polímeros que conduzem corrente elétrica (COUTO, 2015).

4.3.2 Propriedades Químicas dos Polímeros Condutores

Uma das propriedades dos polímeros condutores são serem compostos por ligações duplas conjugadas (Fig. 5) ao longo da cadeia, e na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são intercaladas em simples e duplas. Sendo a ligação “sigma” de caráter mais forte e a ligação dupla forma uma ligação pi, π , que é mais fraca por ser menos localizada (ROCHA-FILHO, 2000). Ou seja, os elétrons

π se movimentam mais que os sigma, fato justificável devido a formação do orbital estendido (MEDEIROS et al., 2012).

Figura 5 - Exemplo de ligações conjugadas

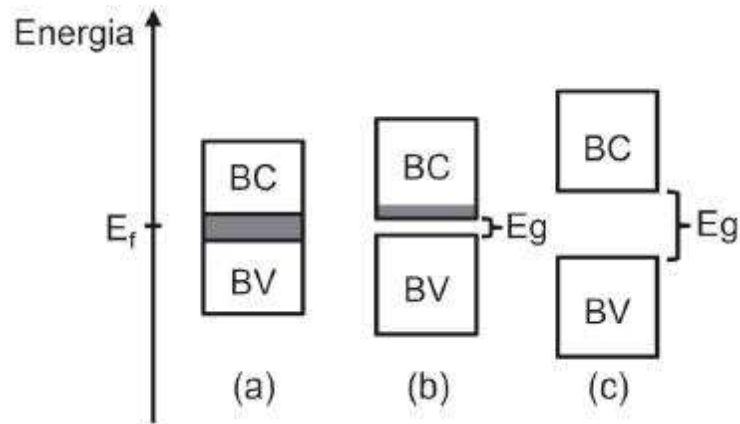


Fonte: Química Nova (2000).

4.3.3 Modelo de Bandas

A propriedade de condução dos polímeros pode ser explicada através do “modelo de bandas”, na qual relaciona o comportamento que a cela unitária tem com seus vizinhos e na formação da banda eletrônica. Essa banda eletrônica é formada por níveis ocupados de maior energia que são as bandas de valência e os vazios de baixa energia são as bandas de condução. A separação entre as duas bandas, contém uma faixa de energia chamada de “bandgap”, fator determinante as propriedades elétricas intrínsecas do material. Na oxidação, ocorre a retirada de elétrons da banda de valência e formação de um cátion – polaron (AUGUSTO, 2009). Na formação do polaron, a Banda de Valência (BV) fica cheia e a Banda de Condução (BC) vazia, não ocorrendo caráter metálico, pois o orbital que está ocupado parcialmente está localizado no “bandgap”. Ao ser retirado o elétron do polaron, ocorre a formação do bipolaron. Em polímeros condutores, o que porta as cargas não são os elétrons ou buracos localizados no interior das bandas e sim defeitos carregados, como os polarons e bipolarons que ficam ao longo da cadeia (AUGUSTO, 2009). A Figura 6 representa um esquema das bandas de Valência e de Condução, em relação ao espaçamento do bandgap.

Figura 6 - Representação esquemática bandas típicas para (a) material condutor (b) semicondutor e (c) isolante.



Fonte: Baccaro (2018).

Na teoria das bandas, esses são resultados da sobreposição dos orbitais de fronteira dos átomos no sólido, que em diagrama de energia formam um contínuo. A BV é a sobreposição de todos os orbitais ocupados de maior energia, semelhante a um HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital – do inglês), e a BC é resultado da sobreposição dos orbitais desocupados de menor energia, formando LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – do inglês), na qual só é ocupado quando se está no estado excitado de energia. A distância entre BC e BV é conhecida como “Banda Proibida”, na qual a diferença de energia nessa região é chamada de bandgap, E_g , definida conforme a equação 1.

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \quad (1)$$

Conforme a equação 1, quanto menor o valor de E_g , mais facilmente um elétron é excitado à BC, ou seja, maiores serão os valores de condutividade do material. Ao se dopar um polímero ocorre a formação de níveis de energia dentro da banda proibida, o que diminui o tamanho do E_g (SILVA, G.M., 2017).

4.4 POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS

Dentro da classe dos polímeros condutores, tem-se os intrínsecos, os quais transportam corrente elétrica sem precisar de auxiliares com cargas condutoras, sendo um grupo de grande interação no campo de pesquisa nos últimos anos (FAEZ et al., 2000). Dentre os polímeros conjugados mais estudados, além do poliacetileno destaca-se o polipirrol, politiofeno e polianilina (SILVA, R.C., 2013).

4.4.1 Polianilina (PANI)

A polianilina (PANI) e seus derivados recebem mais atenção entre os demais polímeros condutores devido sua importante característica de ser estável quimicamente em temperatura ambiente, fator que facilita a polimerização e dopagem, além do custo ser relativamente baixo. Sua síntese pode ocorrer através da oxidação química ou eletroquímica em meio ácido (ZARBIN, 2000).

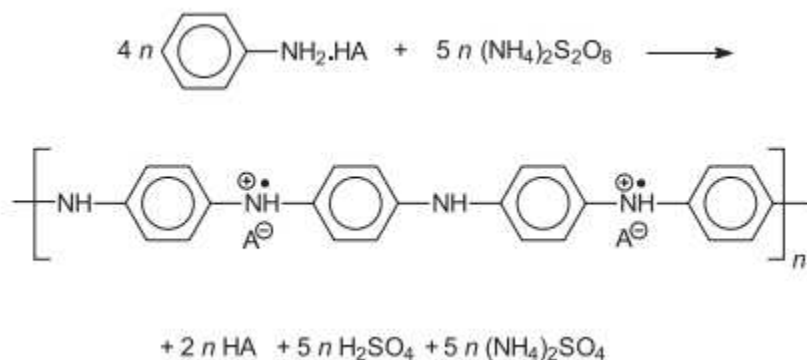
A polianilina (PANI) segundo Padilla (2011) “engloba uma família de compostos onde anéis de caráter aromático são conectados entre si por átomos de nitrogênio”. O nitrogênio quando está em ligação com o carbono, apresenta diferentes graus de oxidação, resultando em estruturas muito semelhantes, porém no grau óptico e eletrônico são bem diferentes (PADILLA, 2011).

4.4.2 Síntese da Polianilina

A síntese dos polímeros pode ocorrer de três formas: química, eletroquímica e fotoeletroquímica. Sendo a forma química, com maior vantagem devido poder ser aplicada na produção em alta escala. Dentre as características importantes durante o processo de síntese, o fator de grande relevância é o pH, devendo estar próximo de 1,0 (FAEZ et al., 2000).

Os agentes oxidantes utilizados na síntese da PANI, podem ser: persulfato de amônio, sulfato cérico, dicromato de potássio, ferrocianeto de potássio (CASTRO, M. P., 2011). A Figura 7 demonstra um exemplo do processo de dopagem da PANI utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio com um ácido genérico.

Figura 7 - Processo de dopagem da PANI utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio em reação com ácido genérico (HÁ)



Fonte: Química Nova (2000).

Na síntese da PANI, deve considerar diversos fatores que podem interferir no produto final, como: natureza do meio, concentração de oxidante, tempo da reação e temperatura. O próprio meio em que está inserido necessita de atenção como baixa força iônica, volatilidade e natureza não corrosiva. O ácido sulfúrico apresenta características favoráveis para ser aplicado na síntese do polímero, porém durante o processo de secagem, o pó apresenta características ácidas (DINESAN, 1991).

Durante a síntese, a razão molar oxidante/monômero varia em torno de 2 a 1, na qual durante o processo de adição do agente oxidante no meio reacional leva a formação de um cátion radical. Diversos parâmetros interferem o curso da reação como: tempo da reação, relação molar monômero/oxidante, temperatura e tipo do dopante a ser usado (CASTRO, E. G., 2004).

O agente dopante escolhido na síntese da PANI interfere na natureza orgânica, inorgânica ou metálica, e principalmente nas relações físico-químicas da PANI (IZUMI, 2006).

4.4.3 Dopagem PANI

A dopagem da PANI pode ocorrer por protonação, sem alteração nos elétrons (oxidação ou redução). Na qual durante o processo de oxidação apresenta 3 estados diferentes, entre os estados a PANI na forma de esmeraldina é a mais estável. A base esmeraldina interage com ácidos resultando na forma de sal com caráter de condução elétrica. A polianilina engloba diversos pontos interessantes, entre eles é a sua alta condutividade elétrica e variação da cor em relação ao potencial e pH (AUGUSTO, 2009).

A polianilina apresenta diferentes estados de oxidação, e a forma esmeraldina, que se encontra 50% oxidada, é a mais estável e a única que possui condutividade elétrica quando dopada. A forma base esmeraldina, que é isolante, pode reagir com ácidos fortes, como o HCl, formando um sal esmeraldina condutor (PADILLA, 2011). Algumas características dos diferentes estados da PANI estão resumidos na Figura 8.

Figura 8 - Diferentes estados de oxidação da polianilina

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 ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

Fonte: Faez et al (2000).

4.5 APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores têm diversas aplicabilidade, como: em eletrodos, com o fenômeno de transferência de carga em baterias recarregáveis, sensores, capacitores; músculos artificiais usados na movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial com uso em transdutores mecânicos para robótica; células Solares transformando a energia luminosa em energia elétrica como fonte de energia alternativa, entre outras aplicações (FAEZ et al., 2000).

Uma das aplicações dos polímeros são para uso em dispositivos eletroquímicos como em polianilina/argila (SILVA, R.C., 2013). Biossensor de glicose (LAI et al., 2016). Em sistemas de monitoramento de hidrogênio com estrutura metálica, para se prevenir a danos de fragilidade em refinós de petróleo (MOYA et al, 2009).

Os diferenciais da polianilina como alto desempenho em doar, receber e transportar buracos sob incidência de fótons obtendo energia na região do espectro na parte visível indica um grande candidato para aplicação em fotocatalise heterogênea. Dessa forma, as propriedades da polianilina evidenciam sua ação como fotossensibilizadora de óxidos metálicos em semicondutores como o TiO_2 e ZnO , entre outros, que não tem ativação presente na luz visível. Quando dopada, a PANI nas transições eletrônicas como sal esmeraldino (verde) são bem conhecidas e marcadas pela presença de estados polarônicos no gap. O sinergismo entre a polianilina e o óxido metálico num catalisador compósito potencializa a oxidação de

contaminantes quando está sob radiação da luz solar, aproveitando grande parte da energia incidente que corresponde à faixa da luz do visível (VARGAS et al., 2017).

4.6 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são caracterizadas pela mistura de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, em que o grau de reações químicas entre eles sejam baixos. É caracterizada como blenda quando o composto apresenta concentrações superiores a 2% em massa do segundo componente (PASSADOR et al., 2006).

O PVB-poli(vinil butiral) é um polímero considerado da classe dos termoplásticos, utilizado com outros polímeros para síntese de blendas poliméricas. O PVB é miscível em solventes específicos, essa característica de miscibilidade está relacionada ao grupo funcional hidroxila formado na mistura (MAYERCRYL).

Na literatura, diversos autores utilizam blendas poliméricas como principal elemento de sensores de amônia obtendo como resultado no UV-VIS curvas de absorção de crescimento linear. As curvas elétricas tiveram grande influência dos efeitos de interface em relação a caracterização elétrica, de filmes com espessura baixas. (SANTOS, M. C. et al., 2010)

Nos estudos de Muller, F. (2011) foi obtido um filme auto-suportado utilizando o polímero PANI como membrana em sistema de eletrodialise para remoção de níquel. Os autores obtiveram como resultado boa resistência mecânica na sua forma sólida, mas em solução apresentou resultados pouco satisfatório, devido a característica quebradiça da PANI.

5. MATERIAS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Reagentes

- Acetona (C_3H_6O): Marca ALPHATEC, 99,8%
- Ácido clorídrico (HCl) 1mol/L
- Álcool etílico (C_2H_5OH): Marca ALPHATEC, 99,7%
- Anilina ($C_6H_5NH_2$): Marca SIGMA, 99%
- Hidróxido de amônio (NH_4OH): Marca ALPHATEC, 28-30%
- Persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$): Marca SIGMA, 98%
- Poli(vinil-butiral)-PVB ($(C_8H_{14}O_2)_n$): Resíduo de para-brisa.

5.1.2 Equipamentos

- Balança analítica
- Agitador magnético
- Sonicador – marca ECO-sonics
- Estufa de secagem 50-60°C

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Preparo PVB

Foi retirado resíduos do PVB e lavado na água corrente. Em seguida, foi fervido. Preparado na concentração de 5%: 2,5g de PVB em 50 mL de álcool etílico, sob agitação magnética no período de 15h. Extraído o sobrenadante, e descartado material depositado no fundo do béquer após agitação.

5.2.2 Síntese química

A síntese química da polianilina foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Bianchi, 1997, com algumas adaptações, se dividindo nas seguintes etapas:

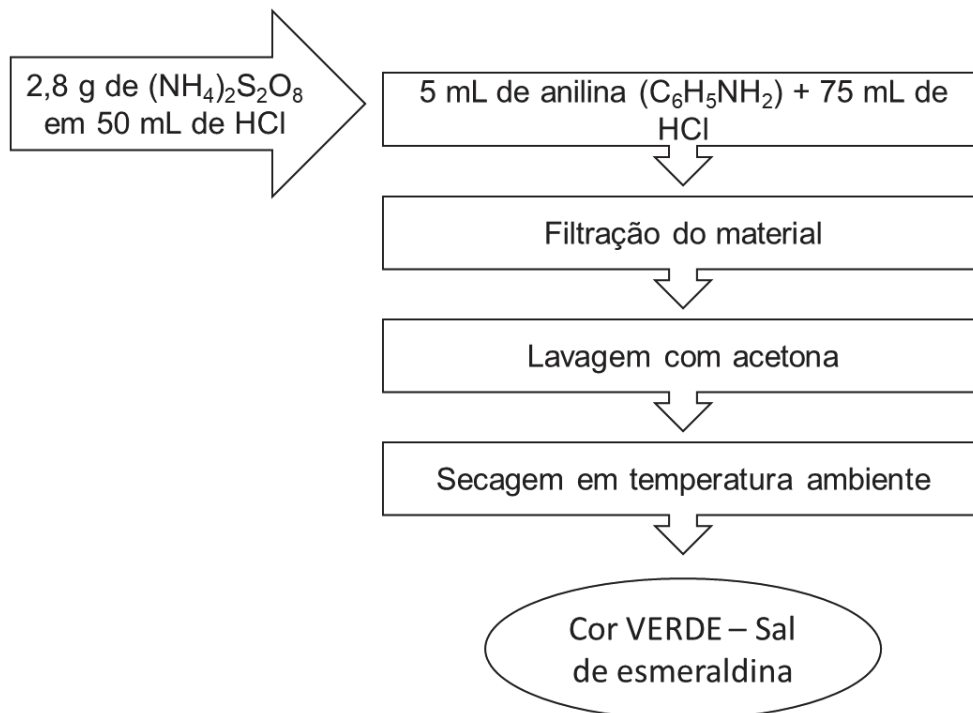
- Produção do sal de esmeraldina

- Desdopagem com solução básica de NH_4OH
- Produção da blenda PANI-PVB

5.2.3 Filmes Dopados

A proporção utilizada para a preparação da polianilina foi menor do que a descrita na metodologia referenciada. Pesou-se 2,8809 g de persulfato de amônio (agente oxidante), diluído em 50 mL de HCl 1 mol.L⁻¹, e reservado. Em outro recipiente, foram adicionados 5 mL de anilina em 75 mL de HCl 1 mol.L⁻¹. Com agitação constante e banho de gelo, o agente oxidante – solução de persulfato + solução de ácido, foi adicionado lentamente na anilina. Após a completa mistura, o balão foi fechado e o tempo de reação estabelecido entre 2-3 h. Em seguida, a solução foi filtrada com papel filtro e realizado diversas lavagens na amostra com acetona, até o filtrado estar com cor clara. A cor do produto nessa etapa consiste de verde – estado condutor do polímero. Após a filtragem, a amostra foi seca em temperatura ambiente. A Figura 9, representa as etapas de síntese do sal de esmeraldina.

Figura 9 – Produção do sal esmeraldina



Fonte: Autoria própria.

Com o material seco, a PANI apresenta característica dopada ou condutora. Utilizou-se então, a polianilina dopada para preparar as blendas poliméricas com PVB.

O preparo das blendas de polianilina em PVB 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 5% e 10% levando em consideração a relação (m/V) foi realizada conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Relação das concentrações da PANI dopada em PBV 5% com a massa (g)

Blendas dopadas (%)	Massa PANI(g)	Volume PVB (mL)
0,1	0,0050	5
0,5	0,0250	5
1,0	0,0500	5
2,0	0,1000	5
5,0	0,2500	5
10	0,5000	5

Fonte: Autoria própria.

As soluções de PANI, permaneceram por 2 dias sob agitação magnética, para facilitar a dispersão na solução polimérica. Após agitação, utilizou-se o sonicador que é projetado para gerar energia ultrassônica de intensidade elevada e melhorar a dispersão da solução, nas seguintes condições: potência de 60 %, 5 minutos de sonicação, micro ponta de titânio de 4 mm de diâmetro.

Após a sonicação de cada solução, as mesmas foram colocadas em um molde de plástico (Fig. 10), e deixado secar na estufa entre 50-60°C no período de 24 horas.

Figura 10 - Disposição das blendas no molde de plásticos antes de ir para secagem na estufa



Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Filmes Desdopados

A etapa seguinte consistiu na desdopagem do sal de esmeraldina formando filmes não dopados com concentrações de 2%, 5% e 10%. A desdopagem foi realizada colocando-se o pó de PANI esmeraldina em hidróxido de amônio (NH_4OH), mantendo a proporção de 1 g do pó para 100 mL da base. A solução foi deixada sob agitação por 24 h, em temperatura ambiente. Após decorrido o período de agitação, o pó foi filtrado e lavado com acetona e deixado secar em temperatura ambiente. Após seco, foi preparado as soluções de polianilina em PVB (Tab. 2).

Tabela 2 - Relação das concentrações da PANI desdopada em PBV 5% com a massa (g)

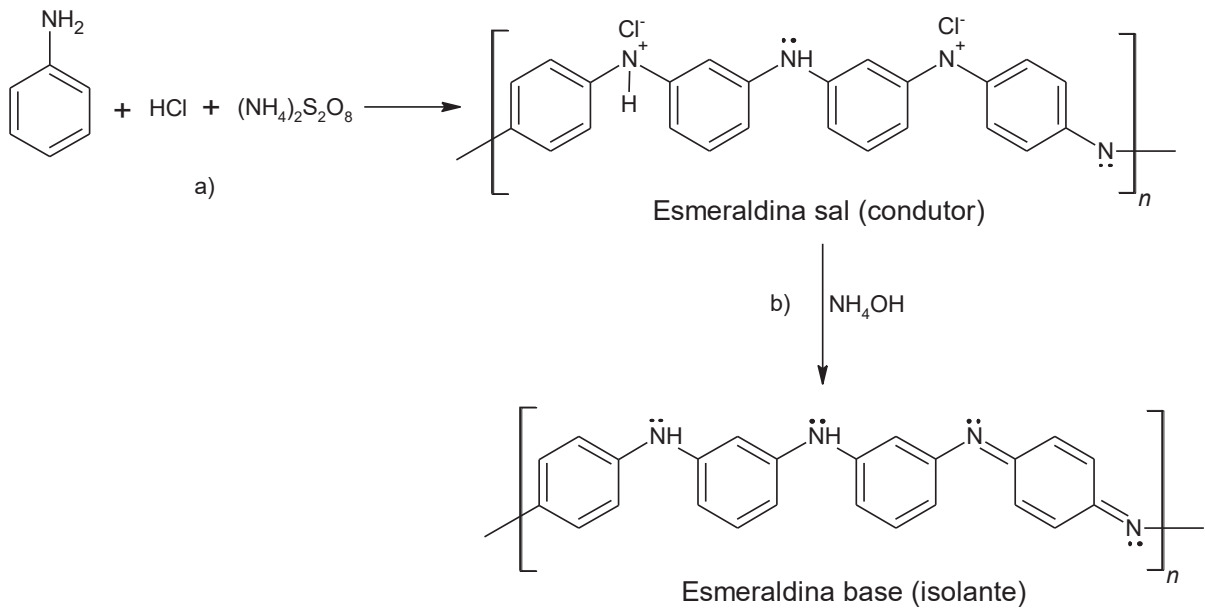
Blendas desdopadas (%)	Massa PANI (g)	Volume PVB (mL)
2,0	0,1000	5
5,0	0,2500	5
10,0	0,5000	5

Fonte: Autoria própria.

As blendas de PANI não-dopada/PVB seguiram o mesmo procedimento das PANI dopada/PVB.

A representação química do processo de formação da blenda dopada e desdopagem pode ser ilustrada conforme a Figura 11. Na qual a protonação da base esmeraldina ocorre preferencialmente nos grupamentos imina, formando assim o sal de esmeraldina.

Figura 11 - (a) Polimerização oxidativa; (b) desdopagem da esmeraldina sal condutor



Fonte: Autoria própria.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDDAS

5.3.1 Infravermelho

As análises para identificar grupos funcionais dos filmes foram realizadas com o espectrofotômetro de infravermelho PerkinElmer – Spectrum 65 FT-IR –Spectrometer. Com variação de comprimento de onda de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, realizado 32 varreduras, resolução em 4 cm^{-1} e modo ATR.

5.3.2 Medidas elétricas

As medidas elétricas de tensão, corrente e resistência elétrica dos filmes, foram realizadas utilizando o aparelho 2614B SourceMeter (KEITHLEY), representada na Figura 12, na qual os quatro quadrantes integrados permitem a medição da tensão e corrente simultaneamente. Possui modelo de canal duplo com saída de potência de 60W (30W/canal). Corrente Máx / Min: 1.5A DC, 10A pulse / 100fA; Tensão Max / Min: 200V / 100nV. Software de teste em Java "Plug & Play" integrado.

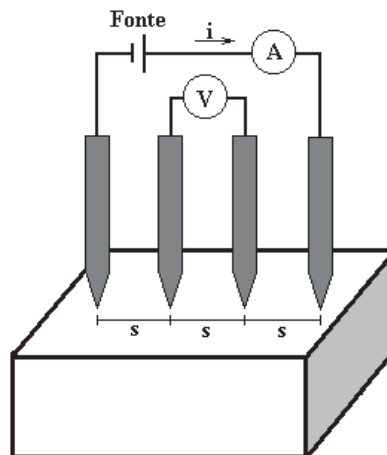
Figura 12 - Aparelho 2614B SourceMeter, KEITHLEY



Fonte: Autoria própria.

O princípio do aparelho 2614B é representado pela Figura 13, na qual consiste de um sensor com quatro eletrodos na posição vertical, e as pontas localizadas no mesmo plano e separadas igualmente. Dos quatro eletrodos, dois estão direcionados a uma fonte de corrente e os outros a um voltímetro (ARAÚJO et al., 2003).

Figura 13 - Método de medição de 4 pontas. Sendo as distâncias S iguais. Medição da corrente nos eletrodos externos e nos internos a tensão

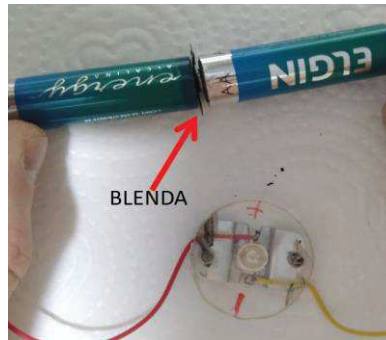


Fonte: Química Nova (2003).

5.3.3 Teste Condutividade Elétrica

A condução elétrica dos filmes foi qualitativamente verificada através da lâmpada de LED. Os filmes foram colocados entre duas pilhas AA (marca Elgin) de 1.5V cada e conectadas a um LED com tensão de 3V (Fig. 14), sendo registrada as imagens com um dispositivo móvel.

Figura 14 - Representação do teste de condutividade elétrica



Fonte: Autoria própria.

5.3.4 Teste Lixiviação

A avaliação da quantidade de PANI lixiviada em água por 5 dias (120 horas), foi obtida com diferentes concentrações dos filmes. Em béqueres de 50 mL foram adicionadas um pedaço do filme com tamanhos aproximados de 1,1 cm x 1,4 cm, mergulhados em 20 mL de água destilada (Fig. 15) e leitura em espectrofotômetro com varredura Thermo Scientific modelo Genesys10uv scanning. Os espectros eletrônicos dos produtos lixiviados foram obtidos em um espectrofotômetro UV-VIS, software VISIONLite, modo Scan, leitura em 200-900 nm, com intervalo de 2 nm, cubeta de quartzo.

Figura 15 - Teste de lixiviação



Fonte: Autoria própria.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A PANI na forma esmeraldina foi sintetizada usando como ácido protônico o HCl e como agente oxidante o persulfato de amônio, obtendo o pó dopado conforme Figura 16.

Figura 16 - Pó dopado PANI



Fonte: Autoria própria.

A PANI na forma de sal de esmeraldina apresenta uma grande limitação, a qual está relacionada suas pobres propriedades mecânicas. Essa limitação pode ser superada preparando blendas de polianilina condutora e compósitos, os quais possuem as propriedades mecânicas da matriz isolante e as propriedades elétricas da PANI condutora (ANAND et al., 1998). Assim, vários estudos vêm sendo feitos entre misturas de polímeros isolantes com condutores, como por exemplo, borrachas (GALIANI et al., 2007), poliuretanas (CARONE, E. et al., 2002) ou quitosana (THANPITCHA, T. et al., 2006).

Um método bastante comum é a dissolução da polianilina e de um outro polímero em um solvente comum, seguido de evaporação deste solvente (método *casting*). O processo de preparação das blendas poliméricas por *casting* de PANI/PVB dopadas e não dopadas, resultou em filmes auto-suportados, conforme a Figura 17 que representa as blendas dopadas.

Figura 17 - Imagens dos filmes dopados de concentrações 0,1%, 0,5%, 1,0%, 2%, 5% e 10%



Fonte: Autoria própria.

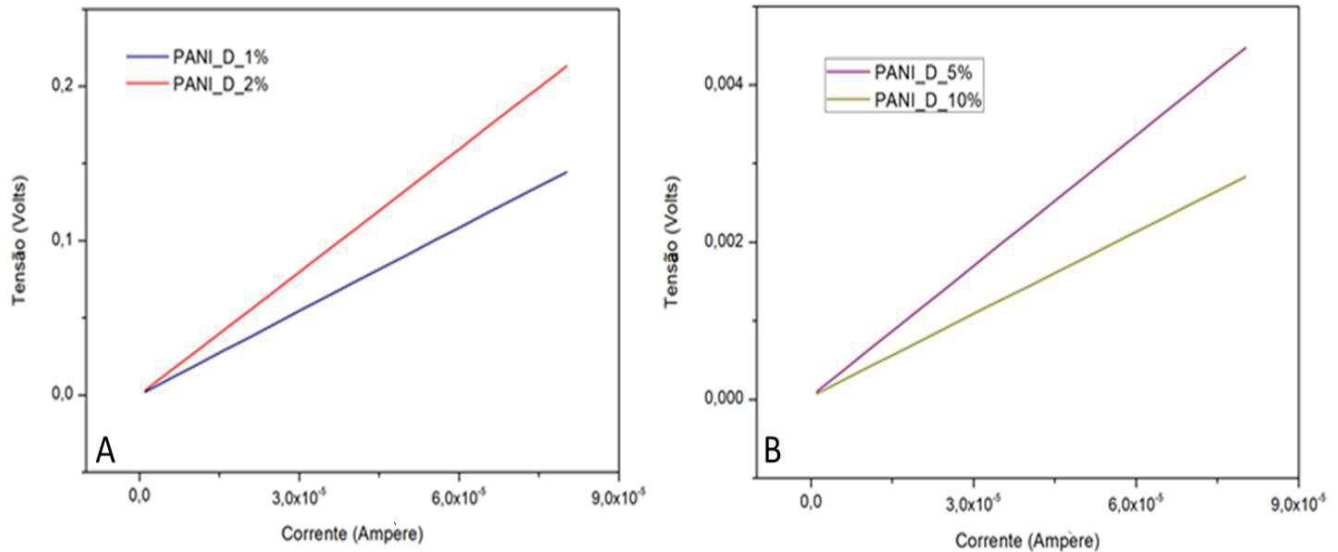
As imagens apresentadas na Figura 17 revelam que ao se aumentar a concentração de PANI na matriz de PVB, o filme da blenda polimérica formado tornou-se mais quebradiço, principalmente quando a concentração atingiu 10%. Este fato já foi verificado por outros autores sendo atribuído à concentração de ácido presente no pó no processo de dopagem (MALMONGE, 2010). A PANI dopada tem baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que dificultou a dispersão na matriz de PVB mesmo após sonicação.

6.1 MEDIDAS ELÉTRICAS

No equipamento de 4 pontas, ocorre a inserção de uma corrente de forma constante entre dois eletrodos e também de uma tensão nos demais eletrodos.

Como mencionado, a desvantagem encontrada para trabalhar com a PANI foi em relação ao seu caráter quebradiço, fator de dificuldade também encontrado por Muller et al (2011). A blenda de 10% não foi desmoldada devido a esta ser muito quebradiça e, portanto, o sensor de 4 pontas foi adaptado diretamente no molde contendo o filme. Durante a realização das medidas manteve-se a corrente na mesma faixa de variação $0 - 9,0 \times 10^{-5}$ A, obtendo-se a Figura 18.

Figura 18 - Gráficos da corrente x tensão das blendas; (a) PANI dopada de 1% e 2% (b) PANI dopada de 5% e 10%



Fonte: Autoria própria.

Na parte A, obteve-se retas blendas de concentrações 1% e 2% apresentaram similaridade nas tensões variando de 0-0,2V e na B as blendas de 5% e 10% a faixa de tensão de 0-0,004V. Levando em consideração a linearidade dos gráficos, é evidente a dependência de forma linear da corrente elétrica (Ampère) aplicada no sistema pela tensão (Volts) que atravessa os eletrodos do sensor de 4 pontas das blendas. A linearidade dos gráficos comprova que o material apresenta características de um material ôhmico, dessa forma, pode ser representado pela Lei de Ohm, a qual a tensão é calculada a partir da multiplicação da corrente pela resistência. Dessa forma, ao se aumentar a corrente de um material que segue a Lei de Ohm, a resistência obrigatoriamente diminui.

A partir das medidas retiradas do sensor e rearranjos matemáticos, conclui-se que a resistência de folha pode ser calculada a partir da Equação 1:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I} \quad (1)$$

Em que V se refere a tensão nos eletrodos internos do sensor, a corrente nos externos representada por I, R_s resistência de folha e o valor 4,53236 fator de correção (OSSILA, 2019).

Os filmes dopados 0,1% e 0,5% foram analisados no equipamento de 4 pontas conforme os de 1%, 2%, 5% e 10%, porém devido sua alta resistência

apresentaram corrente relativamente muito baixa, não sendo possível suas análises conforme as anteriores.

As leituras de tensão e corrente das blendas foram realizadas 4 vezes em cada filme, sendo 2 no centro e 2 nas extremidades. Como para a blenda de 10% não foi possível medir nas extremidades, devido ao seu pequeno tamanho, padronizou-se a medida no centro para todas as demais composições.

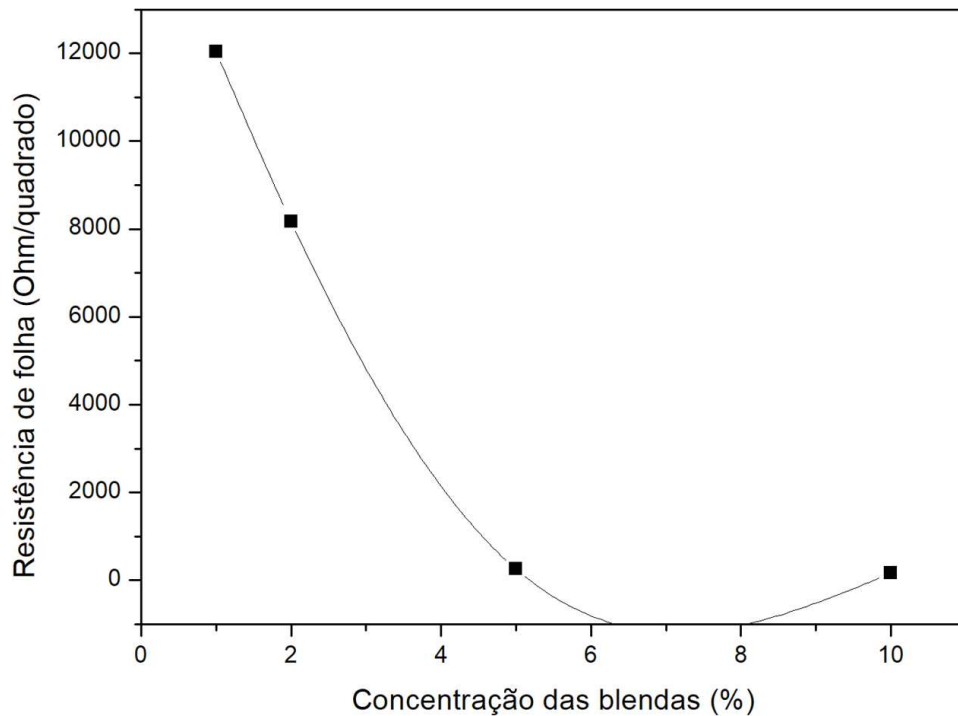
A Tabela 3 relaciona a concentração dos filmes dopados, com os respectivos valores obtidos da regressão linear e o valor da resistência de folha (R_s) através da Equação 1. Na Figura 19 tem-se o comportamento das concentrações dos filmes dopados com a resistência de folha.

Tabela 3 - Relação das concentrações dos filmes dopados, em relação ao valor obtida na regressão linear das retas e cálculo da resistência de folha, de acordo com a Equação 1.

Concentração PANI/PVB dopada (%)	Média da regressão linear	Resistência de folha (Ohm/quadrado)
1	2655,301	12034,78
2	1801,685	8165,885
5	55,3269	250,7614
10	34,8385	157,9006

Fonte: A autoria própria.

Figura 19 - Relação das concentrações dos filmes dopados pela resistência de folha



Fonte: Autoria própria.

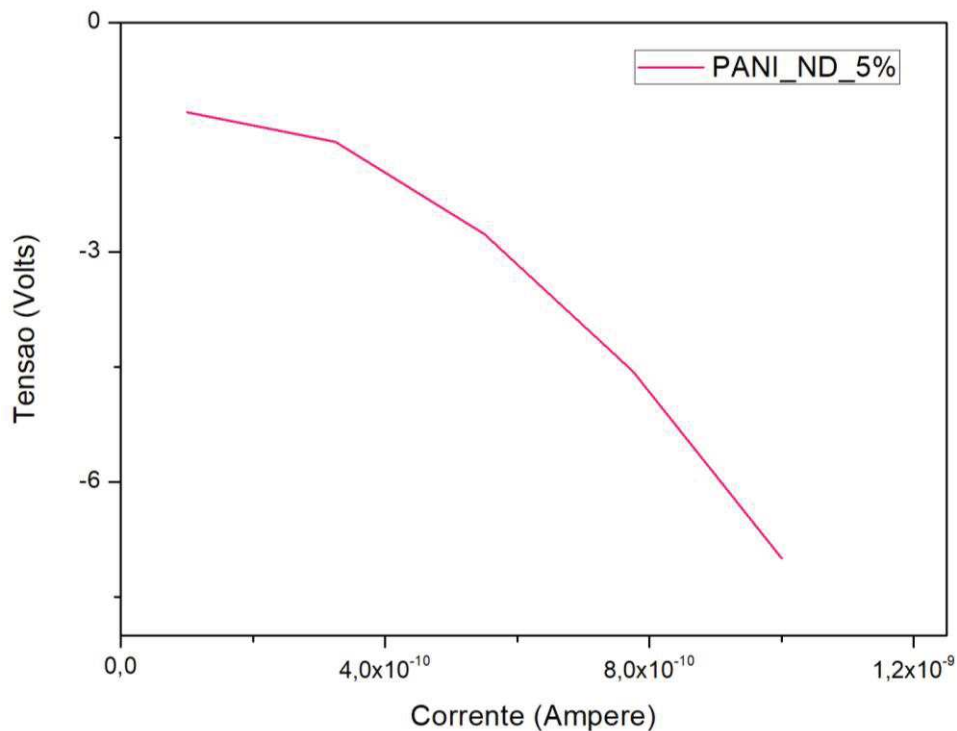
As resistências de folhas (R_s) caracterizam os filmes através de uma medida na lateral do material, obtendo uma resistência que não depende do tamanho da superfície medida, sendo dessa forma muito útil para análises das blendas sintetizadas. As medidas foram obtidas e realizada a regressão linear da reta no software Origin e obtenção da variável tensão/corrente. A partir da Equação 1 foi obtido os dados da Tabela 3 e Figura 19. Nesse gráfico, verificou-se a dependência das concentrações das dopagens dos filmes com a resistência de folhas. Ficando evidente que ao se aumentar a concentração de Pani no filme a resistência de folha apresentou valores inferiores, quando comparados com concentrações menores de PANI. Fato que justifica maior condução elétrica nas blendas de maior concentração e dificuldade de obtenção de corrente nas de menor, como no caso das blendas 0,1% e 0,5%.

As blendas de 0,1% e 0,5% apresentaram alta resistência e baixa condução elétrica, ocasionado por diversos fatores, como baixa ou até mesmo insuficiente quantidade de PANI dispersa na matriz PVB. Outro ponto que deve ser levado em consideração é em relação a não completa dispersão do polímero condutor na matriz de PVB, tornando-se incapaz de conectar as ligações poliméricas e levar ao aumento da corrente nas blendas e diminuição da resistência. Além de que, o fato

da matriz das blendas, o PVB ao ser diluído em álcool, e misturado a outro material, no caso da PANI, torna a matriz um isolante elétrico (RIMAS, 2007).

Os filmes não dopados apresentaram gráficos de queda da curva de corrente (A) por tensão (V). Fato já esperado, comprovando a não condução das blendas não dopadas. A figura 20 representa o gráfico da não dopada de concentração 5%, esse gráfico foi obtido de forma igual para todas não dopadas.

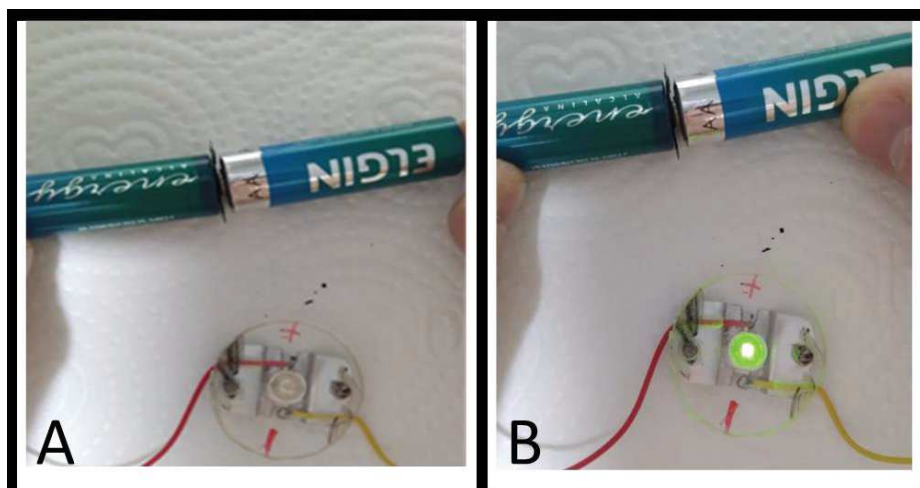
Figura 20 - Gráfico de corrente (Ampere) por tensão (Volts), do filme não dopado de 5%



Fonte: Autoria própria.

Com informações da R_s e da espessura do material analisado, é possível obter a condutividade e resistividade das blendas. Porém, devido à uma limitação de equipamento, não foi possível a determinação da espessura dos filmes das blendas poliméricas, não obtendo outras medidas elétricas.

Para ilustrar a condutividade elétrica das blendas produzidas neste trabalho, testou-se qualitativamente o acionamento de uma luz de LED utilizando as blendas de PANI/PVB entre um sistema de pilhas, conforme representado na Figura 21.



Fonte: Autoria própria.

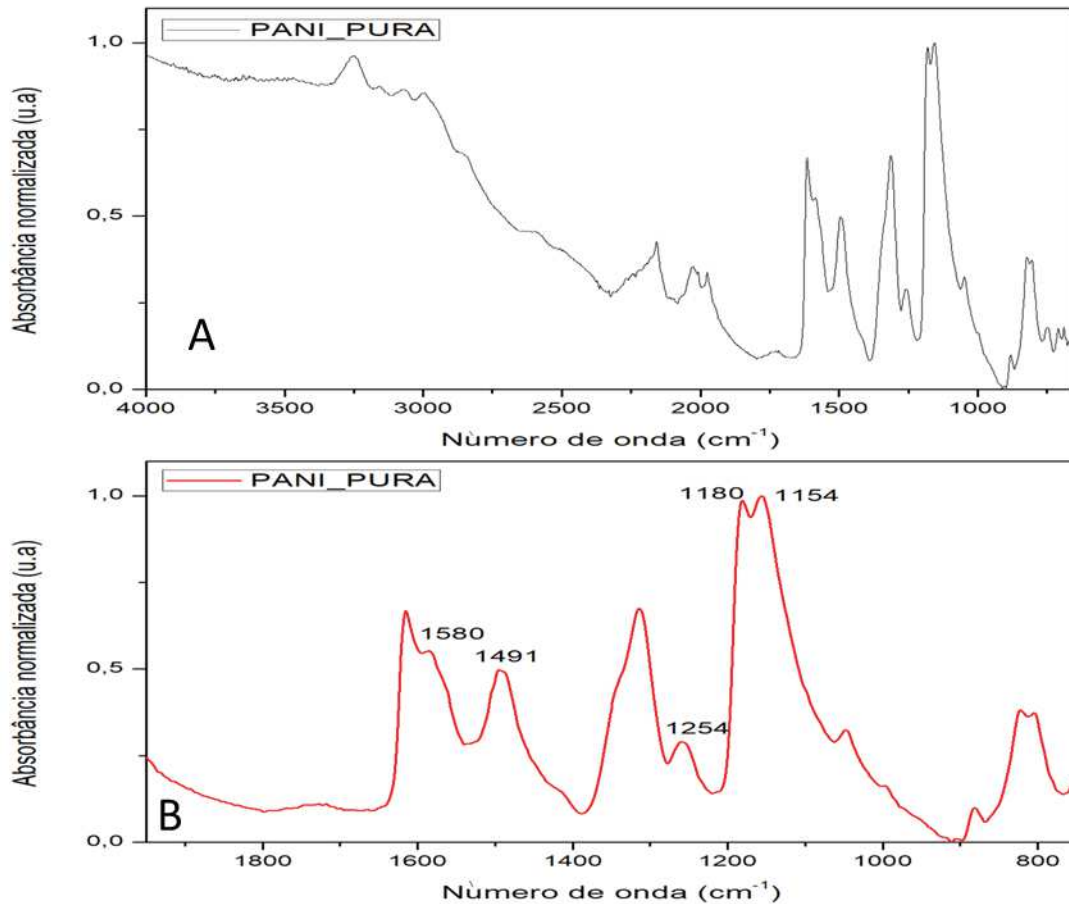
As blendas dopadas e não dopadas foram inseridas entre as pilhas conforme a Figura 21, sendo a parte A um filme não dopado, comprovando seu caráter isolante e a Figura 21B uma blenda dopada com 10%, sendo que foi observado o aumento da luminosidade com o aumento da concentração de PANI nas blendas.

6.2 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS

6.2.1 Infravermelho

A estrutura molecular das amostras de PANI e das blendas de PANI/PVB pode ser convenientemente estudada por FTIR. Na Figura 22, pode-se observar o espectro de infravermelho do polímero PANI pura. A Figura 22-A mostra o espectro completo da PANI (número de onda entre 4000 a 650 cm^{-1}) e na Figura 22-B o espectro ampliado na região de 1950 a 750 cm^{-1} .

Figura 22 - FTIR da PANI pura na faixa de 4000-650 cm^{-1} (A), (B) espectro ampliado na região de 1950-750 cm^{-1}

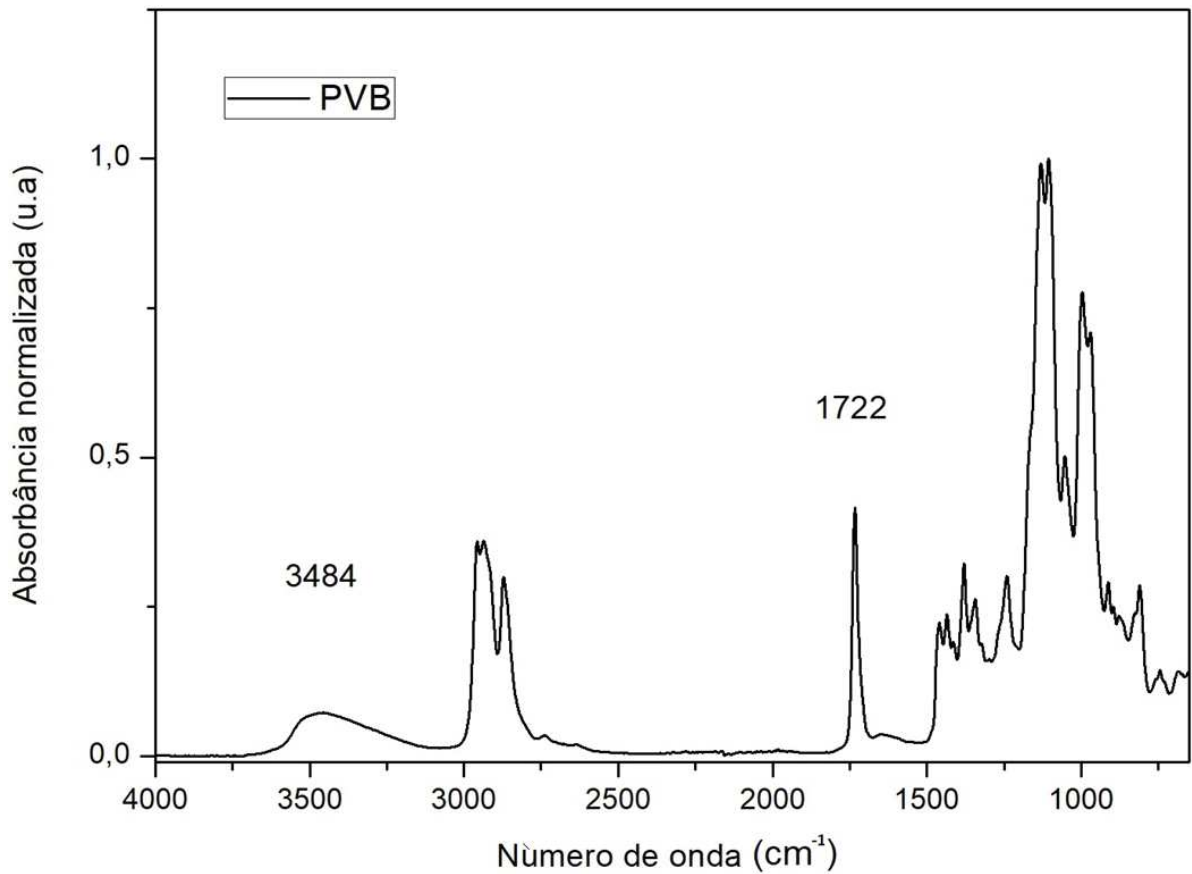


Fonte: Autoria própria.

Com base na literatura é possível observar absorções específicas da PANI, na Figura 22, referentes ao estiramento simétrico da ligação C=C dos anéis quinoide e benzenóide em 1491 e 1580 cm^{-1} , respectivamente (KANG et al., 1998). Abanda em aproximadamente 1254 cm^{-1} está relacionada a deformação da ligação C-N em aminas aromáticas secundárias. Espectros semelhantes foram encontrados na utilização de polianilina para síntese de sensor de pressão (SANTOS, E.R., 2016). Os picos em 1154 cm^{-1} e 1254 cm^{-1} referem-se a dopagem da PANI, formando os polarons $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}$, sendo o anel quinoide representado por Q (MULLER, F. et al., 2010). Na qual o pico 1254 cm^{-1} indica a característica de condução elétrica da PANI dopada.

Na Figura 23, tem-se o espectro da matriz de polivinil butiral utilizada para os filmes de polianilina.

Figura 23 - FTIR do PVB puro

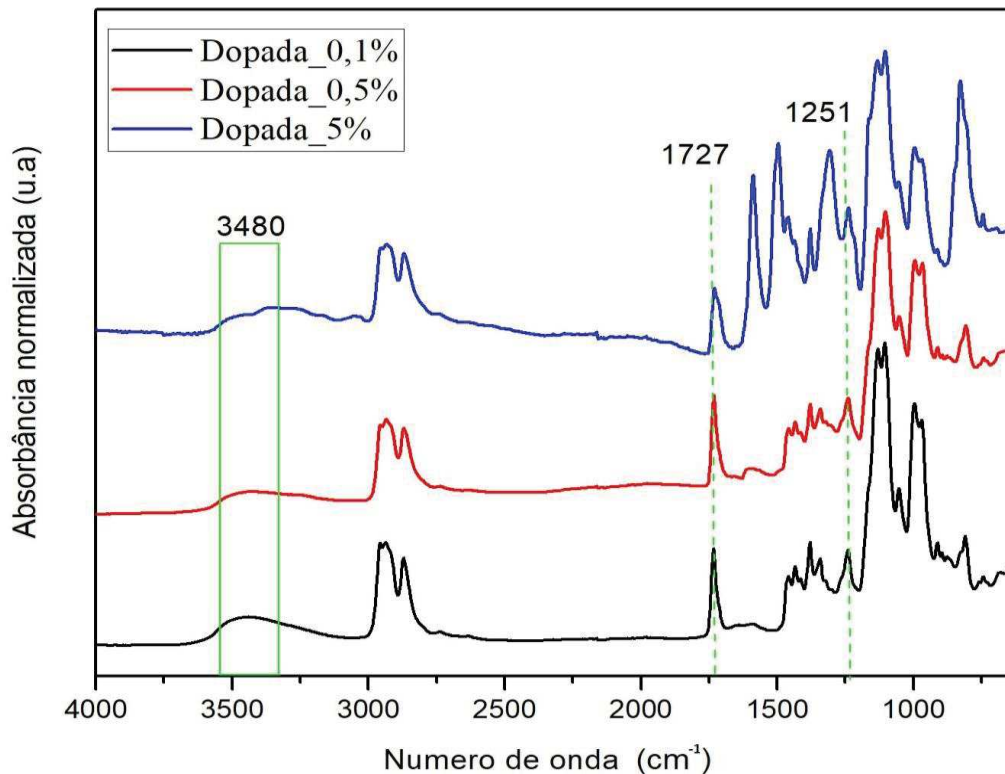


Fonte: Autoria própria.

Ao analisar o espectro do PVB, percebe-se a banda característica do estiramento da ligação O-H, em torno de 3484 cm^{-1} , na qual esse pico sai um pouco da faixa de OH, que seria em 3600 cm^{-1} . Esse fato ocorre, devido fortes interações de hidrogênio intermolecular. Segundo Moraes, D. (2008) a presença de OH está ligada a hidroxila presente no monômero álcool vinílico e não à presença de água adsorvida, devido não ser evidenciado um pico em 1600 cm^{-1} . Nas proximidades de 3000 cm^{-1} , é observado estiramento C-H. Observa-se também no espectro, a presença do grupamento carbonila (C=O) em 1722 cm^{-1} (KUMAR, 2016)

Os espectros de FTIR dos filmes dopados de PANI/PVB foram plotados na Figura 24.

Figura 24 - Espectros FTIR dos filmes dopados de concentrações 0,1%,0,5% e 5% em absorbância normalizada

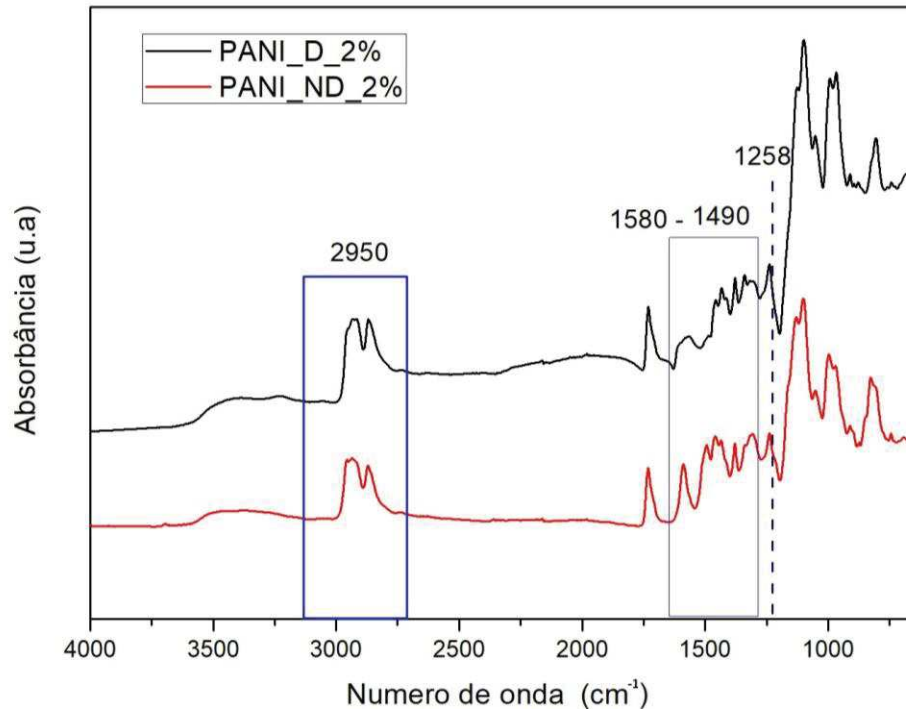


Fonte: Autoria própria.

Nota-se nos espectros das blendas dopadas que estas apresentam similaridade entre si. Na Figura 24 estão em absorbância normalizada (u.a) por número de onda (cm^{-1}) na faixa de 4000-650 cm^{-1} . Podendo observar picos semelhantes com os da Figura 23, como o estiramento OH próximo a 3500 cm^{-1} , ocorrendo como no FTIR do PVB uma absorção menor do que a esperada para o estiramento OH, fator referente a formação extensiva de ligações de hidrogênio (PAVIA et al., 2015). Nas proximidades de 3000 cm^{-1} nota-se o mesmo grupamento encontrado na Figura 23, referente ao estiramento C-H. O grupamento carbonila em aproximadamente 1727 cm^{-1} , conforme a estrutura do PVB. Próximo 1251 cm^{-1} , observa-se o grupamento semelhante da PANI pura que confere as características de condução das blendas.

A Figura 25 representa comparação da blenda de 2% dopada e não dopada em absorbância normalizada (u.a) por comprimento de onda de 4000-650 cm^{-1} .

Figura 25 - FTIR espectro PANI dopada 2% e PANI desdopada 2%



Fonte: Autoria própria (2019).

Observando a Figura 25 a PANI dopada (PANI_D_2%) e PANI não dopada (PANI_ND_2%) percebe-se que a absorção do C-H próximo a 3000 cm^{-1} manteve-se inalterada com a desdopagem das blendas em NH_4OH .

Os picos próximos as absorções 1490 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} que se encontravam nas blendas dopadas, é percebido no espectro das desdopadas, esses picos são referentes estiramento da ligação de C=C do anel aromático, fato esperado era a diminuição desses picos, porém com a desdopagem ficaram praticamente inalterado, fato este também observado na literatura “alterações na estrutura da polianilina dopada (pani-HCl) devido ao processo de desdopagem” (GOMES et al., 2009).

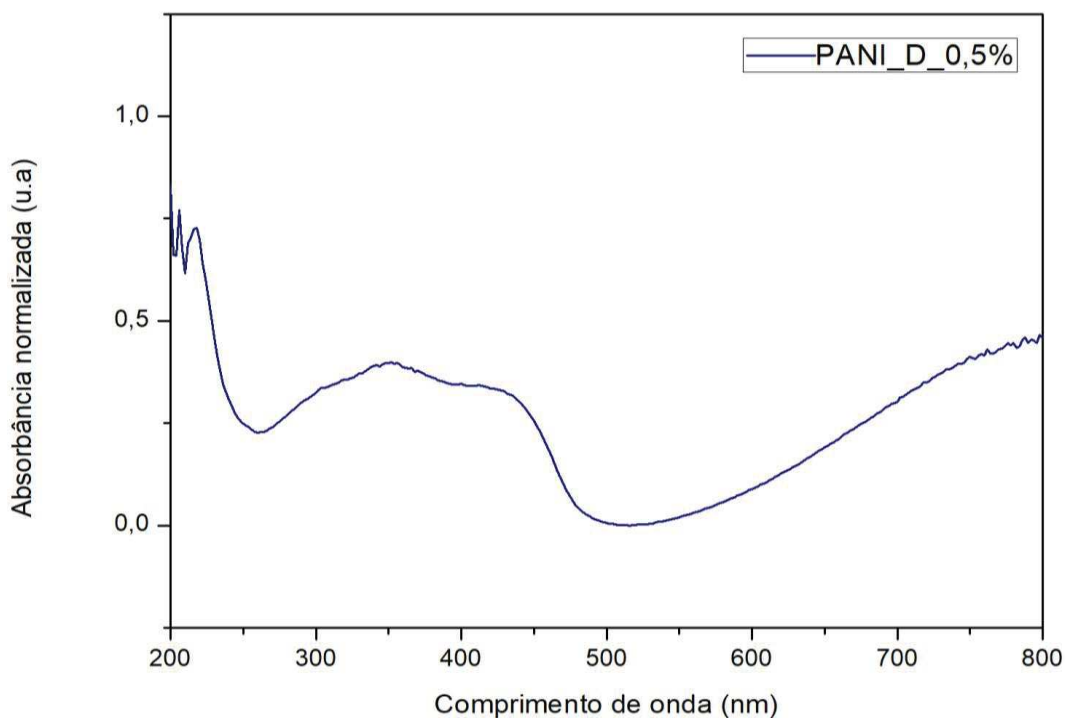
O pico em 1258 cm^{-1} referente ao estiramento C-N que confere características condutoras da PANI observada na Figura 22, também é notada na Figura 25 (PANI_ND_2%), significando que não ocorreu uma desdopagem por completa das blendas, fato observado também em GOMES et al (2009).

6.3 ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

Uma das características do polímero PANI é em relação a sua mudança de coloração dependendo de seu estado de oxidação. A técnica do UV-Vis é importante para visualizar as transições eletrônicas que ocorrem dentro da molécula, devido aos níveis de excitações dos elétrons. Um espectro de absorção na região do UV-visível da PANI geralmente depende do grau de dopagem, extensão da conjugação, natureza do polímero e do solvente.

A PANI no estado de sal de esmeraldina apresenta algumas bandas de absorções características, entre 380-420 nm e outra na região do visível, entre 700-800nm atribuídas às transições eletrônicas entre os orbitais π - π^* dos anéis aromáticos da molécula e a formação de um éxciton molecular (HAH et al., 2002; YU et al., 2006). De acordo com estudos (YAN et al., 2006) a absorção entre 700-800 nm está relacionado com os polarônicos, a qual é decorrente do polímero estar no estado protonado e com caráter condutor. A Figura 26 mostra o espectro de UV-VIS da blenda dopada 0,5%.

Figura 26 - Espectro UV-Vis da blenda dopada 0,5%

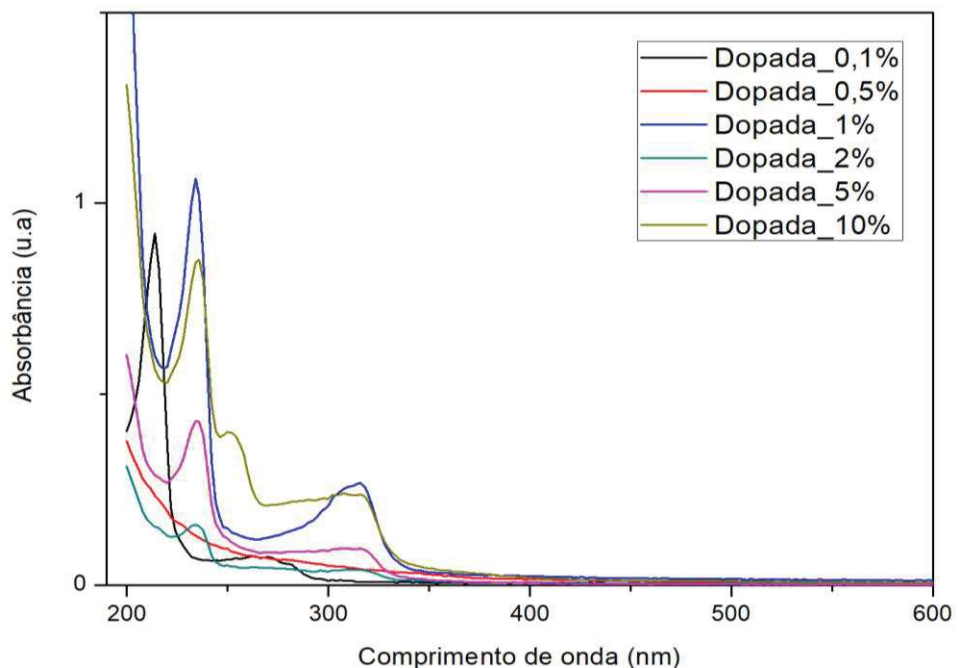


Fonte: Autoria própria.

As absorções visualizadas no espectro de UV-Vis obtido (Fig.26) demonstram os picos característicos do sal de esmeraldina, fator específico para ser uma blenda condutora. Com base na literatura no espectro da PANI é notado que os níveis de energia estão relacionados com a formação da ligação (ALMEIDA, 2008). Como os elétrons σ absorvem energias de níveis mais altos e os elétrons π de energia mais baixa, essa correlação dos picos de energia pode ser visualizada nos picos de absorções da blenda, onde as bandas diminuem na região de alta energia (200-400nm) e aumento das bandas na região de baixa energia - maiores comprimentos de onda. As blendas de PANI/PVB de maiores concentrações não foi possível realizar a leitura no UV-Vis, fato que pode ser justificado devido o método direto de leitura das blendas no equipamento e também por serem blendas mais concentradas, dessa forma a coloração apresenta mais tons escuros, diferentemente da blenda de 0,5% que é bem visível sua coloração verde.

O teste de lixiviação foi realizado com o objetivo de se verificar a remoção da PANI dopada incorporada na blenda PANI/PVB ao longo de 5 dias. A Figura 27 mostra os espectros de UV-vis das blendas dopadas de 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 5% e 10% no espectro de UV-Vis, após 5 dias em contato com água.

Figura 27 - Espectro UV-Vis das blendas dopadas PANI/PVB do teste de lixiviação durante período de 5 dias



Fonte: Autoria própria.

Com base na Figura 27, para todos os testes de lixiviação foram observadas bandas na região do ultravioleta, entre 240 nm e 320 nm. A banda característica da PANI dopada, entre 380-420 nm, foi observada mais pronunciadamente para as composições 1%, 5% e 10%, indicando a ocorrência de um processo de lixiviação. Tal fato pode ser atribuído a baixa miscibilidade ou dispersão do polímero condutor na matriz de PVB, indicando a necessidade de melhoria no processo de produção das blendas.

É de extrema importância que as blendas de PANI/PVB apresentem pouca lixiviação, devido a muitas aplicações levarem em consideração as condições meteorológicas, e não sofrer arrastes de sua composição a torna uma boa candidata em usos externos, como as aplicações em células solares (YOSHIOKA et al., 2014), ou em aplicações médicas como transdução do sinal biomolecular (VILLANOVA, J. et al., 2010) e aplicação em músculo artificial e atuadores (SILVA, L.B.J. et al., 2007).

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da síntese de blendas poliméricas PANI/PVB mostraram que o polímero polianilina pode ser incorporado em matriz polimérica de PVB produzindo assim filmes auto-suportados. As análises de FTIR, UV-Vis e caracterização elétrica comprovaram que a PANI condutora foi sintetizada com sucesso e as blendas dopada apresentaram condutividade elétrica, indicando uma melhora nas propriedades elétricas do PVB, que é um isolante. Dessa forma, a blenda PANI/PVB se torna uma boa candidata a diversas aplicações, propondo ao mesmo tempo, o reaproveitamento de um polímero proveniente de resíduo. Estudos posteriores para a melhora da dispersão da PANI na matriz de PVB devem ser realizados para obtenção de resultados mais promissores.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDRESCU, D. T. **Melanoma costs: a dynamic model comparing estimated overall costs of various clinical stages**. *Dermatology Online Journal*, [s. l.], v. 15, n. 11, p. 1, 2009.
- ALMEIDA, L.C.P. **Síntese E Caracterização De Compósitos De Polianilina Dopados Com Heteropoliácidos Com Estrutura De Keggin**. Dissertação Mestrado. Rio de Janeiro, 2008.
- ANAND, J. et al. **Conducting polyaniline blends and composites**. *Prog. Polym. Sci.*, v. 23, p. 993–1018, 1998.
- ARAUJO, O. A. et al. **Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas**. *Química Nova*: v. 26, n. 5, p. 754-756, 2003.
- ASKELAND, D. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- AUGUSTO, T. **Introdução a polímeros condutores: Síntese e caracterização eletroquímica de polianilina**. Universidade de São Paulo, 2009.
- BACCARO, Alexandre L. B.; GUTZ, Ivano G. R. **Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala**. *Revista Química Nova*. São Paulo, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.
- BIANCHI, R. F. **Aplicações do Modelo de Energia Livre de Distribuições de Barreiras Aleatórias em Mecanismos de Condução Iônica ou Eletrônica em Sistemas Desordenados: Polianilinas, Ormolytes e Perovskitas**. Dissertação de Mestrado - USP, DFCM, 1997.
- CALLISTER, William D., 1940. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**; tradução Sergio Murilo Stamile Soares. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- CARONE, E., L. D'Ilario, A. Martinelli. *J. Appl. Polym.* n. 86, p. 1259-1264, 2002.
- CASTRO, E. G. **Híbridos Orgânico/Inorgânicos Formados Entre Polímeros Condutores E Géis De Polifosfato De Alumínio**. 2004.
- CASTRO, M. P. **Preparação e caracterização de compósitos de polímeros condutores-silica visando aplicações em separações químicas**. Diamantina, 2011.
- CIENFUEGO, F. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- COUTO, S. M. **Polímeros Condutores Polímeros Condutores**. 2015.

DINESAN, K. **Review** : Polyaniline-A Novel Polymeric. p. 815–837,1991.

DOREA, R. D.; COSTA, J. N.; BATITA, J. M.; FERREIRA, M. M.; MENEZES, R. V.; SOUZA, T. S. **Reticuloperitonite traumática associada à esplenite e hepatite em bovino**: Relato de caso. São Paulo, v. 18, n. 4, p. 199-202, 2011.

FAEZ, R. et al. **Propriedades Condutores**. Revista Química Nova Na Escola, n. 11, p.13–18, 2000.

FARIA, R. M. **Polímeros Condutores Sob Controle**. Pesquisa FAPESP, p. 56–59, 2000.

FERREIRA, A.G. **Meteorologia prática**. São Paulo: Oficina de textos, 2006.

GALIANI, Patrini D. et al. **Compósitos de borracha natural com polianilina**. São Carlos, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

GUSSOW, M. **Eletricidade básica**; tradução José Lucimar do Nascimento – 2ed.- Porto Alegre: Bookman, 2009.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, v. 4, 2009.

HAN, M. G. et al. **Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution**. Synthetic Metals, v. 126, n. 1, p. 53–60, 2002.

IZUMI, C.M.S. et al. **Spectroscopic Characterization of Polyaniline Doéd With Transition Metal Salts**. 2006.

KANG, E.T.; NEOH, K.G.; TAN, K. L. **Polyaniline**: A polymer With Many Interesting intrinsic redox states. Progress in Polymer science: n. 92, p. 4530, 1998.

KUMAR, P. et al. **Polyvinyl butyral (pvb), versetile template for designing nanocomposite/composite materials: a review**. India, v. 2, n. 4, p.185-194, 2016.

LAI, J., et al. **Polyaniline-based glucose biosensor: A review**. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 782, p. 138-153, 2016.

MACDIAMIRD, Alan G. **Conducting Polymers and their Applications**. **Angewandte Chemie**, International Edition (2001). Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/231285488_Conducting_Polymers_and_their_Applications>. Acesso em 03 abr. 2019.

MALMONGE, Luiz Francisco.et al. **Thermal and mechanical properties of PVDF/PANI blends**. Mat. Res. São Carlos, v. 13, n. 4, p. 465-470, 2010.

MAYERCRYL. **Consultoria em PVB**. Disponível em: <<http://www.mayercryl.com.br/Apresentacao-MayerCryl-PVB.pdf>>. Acesso em 31 out. 2019.

MEDEIROS, E. S. et al. **Uso de Polímeros Condutores em Sensores** . *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. p. 62–77, 2012.

MORAIS, D. **Avaliação da Tensão Superficial do PVB e da PA-6**. São Paulo, 2008.

MOYA, L., M. et al. **Estudo das propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado contendo polianilina para desenvolvimento de um sensor de hidrogênio**. Disponível em:<<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/999.pdf>>. Acesso em 24 nov. 2019.

MULLER, F. et al. **Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação**. São Carlos, v. 21, n. 4, p. 259-264, 2011.

PADILLA, R. M. A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Elétrica) - Universidade Católica Do Rio de Janeiro, 2011.

PASSADOR, F. R.; PESSAN L. A.; RODOLFO Jr, A. **Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

PAVIA D. et al. Revisão técnica Paulo Sergio Santos; [tradução Pedro barros]. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

POZZI, Alessandra Cristina Soares. **Desenvolvimento de métodos de análise espectrofotométrica de flavonóides do "Maracujá"**: *Passiflora alata* e *Passiflora edulis*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Usp, São Carlos, 2007.

RIMAS, R. **Novos usos para o vidro laminado**. *Ciência hoje*. 2007. Disponível em: < <http://cienciahoje.org.br/novos-usos-para-o-vidro-laminado/> >. Acesso em 07 out. 2019.

ROCHA-FILHO, R. C. **Atualidades em química nobel 2000 descoberta e aplicações**. *Química Nova Na Escola*, n.12, 2000.

SANTOS, Mirela de C. et al. **Caracterização elétrica de filmes ultrafinos de PANI/PVS**: material potencial para detecção de amônia em galpões de criação avícola. *Polímeros*. São Carlos, v. 20, n. 2, p. 107-111, 2010.

SERWAY, R. **Princípios de física: eletromagnetismo/** Raymond A. Serway, John W. Jewett, Jr.; Tradução Leonardo Freire de Mello, Tânia M. V. Freire de Mello; revisão técnica André Koch Torres Assis. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SHACKELFORD, J. **Ciência dos materiais**. 6 ed. São Paulo: Pearson, 2008.

Sheet Resistance: **A Guide to Thory**. Ossila, 2019.

SILVA, G. M. **Síntese e caracterização de compósitos de polianilina e óxido de grafeno para aplicação em supercapacitores**, 2017.

SILVA, L. B. J., et al. **Novo Hidrogel eletro, pH e termoresponsivo para aplicações em Músculos Artificiais e Atuadores**. Congresso Brasileiro de polímeros. Belo Horizonte, 2007.

SILVA, R. C. **Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (pani), biopolímero e nanocargas minerais**, 2013.

SILVERSTEIN, Robert M, 1916- **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**/ Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle; tradução Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC,2013.

SÔNEGO, M. et al. **Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam**. São Carlos, v. 25 n. 2, 2015.

SREEJA, R., P.D. Sharma, S. Najidha, S.R. Jayan, P.P. Source. **Polym. Polym. Compos.**, 14 (2006), pp. 261-269].

THANPITCHA, T., A. Srivat, A.M. Jamieson, R. Rujiravanit. Carbohydr. **Polym.**, n. 64, p. 560-568, 2006.

VALERA, T. S., & Demarquette, N. R. **Polymer toughening Using Residue of Recycled Windshields: PVB film as impact modifier**. European Polymer Journal, n. 44, p. 755-768, 2008.

VARGAS, V. et al. **A Polianilina no Cenário Ambiental: Uma Aborgagem Sobre Fotocatálise Heterogênea**. Química Nova, n. 41, p. 315–325, 2017.

VILLANOVA, Janaina C. O.; OREFICE, Rodrigo L.; CUNHA, Armando S. **Aplicações farmacêuticas de polímeros**. São Carlos, v. 20, n. 1, p. 51-64, 2010.

YOSHIOKA, Nathália Akemi et al. **Eletropolimerização pulsada para confecção de camadas transportadoras de cargas foto-geradas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos**. São Carlos, v. 24, n. 1, p. 88-93, 2014.

YU, Y. et al. **Facile Synthesis of Polyaniline - Sodium Alginate Nanofibers**. Lagmuir, n. 22, p. 3899–3905, 2006.

ZARBIN, A. J. G. et al. **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. Revista Química Nova, n. 23, 2000.