

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE  
PANI/ABS

Fernando Henrique Cristovan

São Carlos  
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE  
PANI/ABS

Fernando Henrique Cristovan

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Química como parte dos  
requisitos para a obtenção de título de  
Doutor em Ciência (área Físico-  
Química)

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C933pc

Cristovan, Fernando Henrique.

Preparação e caracterização de blendas de PANI/ABS /  
Fernando Henrique Cristovan. -- São Carlos : UFSCar,  
2009.

181 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2009.

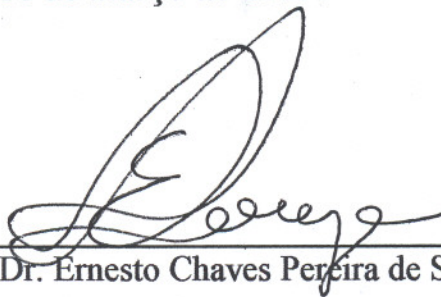
1. Polímeros condutores. 2. Polianilina. 3. ABS. 4.  
Blendas poliméricas. 5. Síntese química. 6. Varistores. I.  
Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Fernando Henrique Cristovan**, realizada em 16 de março de 2009:*



---

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



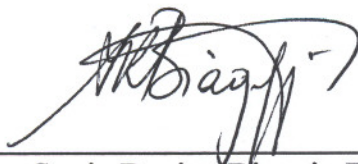
---

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



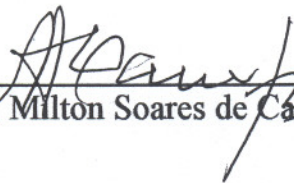
---

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior



---

Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha



---

Prof. Dr. Milton Soares de Campos

*Dedico este trabalho aos meus pais João e Sara, a Tatiane e aos meus irmãos Sílvia e Johnny.*

## **Agradecimentos**

Nestes quatro anos sempre pensei no que escreveria aqui, a quem irai agradecer e no que irai fazer depois do doutorado. Bom não queria que esta parte da minha tese fosse igual a todas, que sempre agradecem em primeiro lugar a Deus e segundo lugar ao orientador e assim vai, hoje percebo que não tem como fugir muito disso, pois estas coisas são fundamentais em todos os trabalho de doutoramento, tanto a Fé quanto o apoio das pessoas que nos dão suporte emocional e técnico para a realização de um trabalho dispendioso, que ao contrário dos demais trabalhos, nos consome mentalmente como nenhum outro, não posso mentir e falar que não estou cansado, pois estou muito. Mas mesmo assim não posso deixar de agradecer a todos, então vamos lá.

A Deus por me guiar que não deixar eu perder a Fé e de deixar de acreditar na bondade das pessoas, durante este período, sendo que neste meio é muito fácil se perder isso.

Ao Prof Ernesto, que nestes quatros sempre me cobrou e direcionou no caminho a ser trilhado para que me tornasse um bom profissional, espero que tenha aprendido um pouquinho.

Ao grande amigo Alexandre Marletta que me apoiou e me deu muita força durante do meu mestrado na UFU.

Ao amigo Sherlan Lemos que deu a maior força durante a realização e tratamentos dos dados obtidos no estudo e otimização da síntese de PANI e de suas blendas com ABS.

Ao amigo Mário Lúcio Moreira pelas valiosas discussões sobre varistores, os meus mais sincero agradecimento.

Ao meu pai João que tenho tanta saudade, e a minha mãe Sara e aos meus irmão Silvia e Johnny, que sempre estiveram do meu lado.

A Tatiane que nesses anos todos de enrolação continua comigo me dando amor, carinho e muito apoio.

Ao amigo Fernando de Paula que me ajudou a montar o sistema de medidas condutividade a baixa temperatura e pelas longas discussões sendo eles científicas ou não que tivemos durante todos esses anos.

Aos colegas de LIEC, não vou mencionar o nome de nenhum para não cometer a injustiça de esquecer de ninguém, assim faço aqui os meus mais sinceros agradecimentos, e espero que todos realizem tudo o que desejam em suas vidas.

Aos técnicos do LIEC, da oficina mecânica, e as secretarias da Pós-Graduação que sempre foram muito prestativas.

Aos meus amigos de Cassilândia, especialmente ao Kennio que mesmo sem saber para que servia um Doutorado, sempre me deu força falando que eu estava no caminho.

Também aos amigos de pedal, grupo da Praça XV, que nos sábados saímos para fazer as mais diversas trilhas dessa região, e me fazendo lembrar que São Carlos tem mais coisas que a USP e a UFSCar.

A CAPES pela bolsa concedida e aos demais órgãos de fomento.

Por fim a todos aqueles que contribuíram direto ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## Resumo

A síntese química da polianilina (PANI) foi monitorada “*in situ*” por meio das técnicas de impedância eletroquímica, potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e variação de massa. Foi detectado que as propriedades finais do polímero são definidas logo após o do máximo da curva de  $V_{oc}$  e antes do platô final. Os dados de impedância foram decisivos para o entendimento desta característica, apresentando somente uma pequena variação depois do máximo de  $V_{oc}$ . Os dados de impedância e variação de massa durante a síntese também contribuíram para a compreensão dos processos que ocorrem durante o período de indução da síntese da PANI.

Em seguida, foi feita uma investigação da influência das variáveis de síntese tais como: temperatura, razão monômero:oxidante, tipo de agente oxidante, pH e o uso de LiCl na síntese química da PANI, bem como nas propriedades físico-químicas do polímero obtido. Para avaliar as influências destas variáveis na síntese da PANI foi utilizada a técnica de  $V_{oc}$  e para avaliar pontos característicos foi empregada a metodologia de planejamento fatorial. Esta técnica permitiu estabelecer um rápido e compreensivo mapeamento do processo de síntese da PANI, e a importância de cada variável bem como suas interações. A variável que mais influenciou em todos os estágios do processo foi tipo de agente oxidante. Depois, foram estudadas as propriedades finais do polímero tais como grau de oxidação e resistividade elétricas. O rendimento de polimerização também foi avaliado, todas estas respostas também foram avaliadas utilizando um planejamento fatorial que, por sua vez, mostrou que a variável que mais influencia nas propriedades finais do polímero é o tipo de agente oxidante.

Em um segundo momento, foram estudadas as influências das condições de preparo das blendas de PANI com o poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) preparadas pelo método de codissolução de ambos os componentes em um solvente comum através de um planejamento fatorial. As variáveis estudadas foram: quantidade de PANI nas blendas, razão m-cresol;clorofórmio, tipo de dopante (DBSA ou CSA), concentração de dopante e teor de acrilonitrila no ABS. As respostas monitoradas foram a flexibilidade e a condutividade elétrica das blendas obtidas. Os resultados mostraram que a quantidade de PANI nas blendas e o teor de acrilonitrila no ABS foram



as variáveis que mais influenciaram em ambas as respostas. O tipo de dopante mostrou somente influência na resposta condutividade, onde o DBSA se mostrou o melhor dopante para se obter blendas de PANI/ABS mais condutoras. Depois das melhores condições de preparo estabelecidas, o limite de percolação do sistema foi determinado, onde o valor estimado foi de 3% em massa de PANI na blenda, apresentando uma condutividade de  $3 \text{ S.cm}^{-1}$ . Para se compreender o mecanismo de condutividade das amostras, foi feito um estudo da condutividade *DC* das blendas no intervalo de temperatura de 80-320 K. Os dados foram tratados aplicando a teoria de Mott, onde o mecanismo de condutividade obedece ao modelo de Saltos de Tamanhos Variáveis em três dimensões, e os parâmetros de Mott foram estimados.

Duas aplicações para o sistema PANI/ABS foram propostas. Onde preparados compósitos varistores de PANI/ABS, sendo que o material preparado com 30% de PANI apresentou uma tensão de ruptura de aproximadamente 10 V e um coeficiente de não linearidade de 9,2, com estes valores o compósito pode ser utilizado na proteção de equipamentos eletrônicos. Na outra aplicação proposta neste trabalho, foi preparada uma tinta de PANI-DBSA/ABS, que foi depositada sobre papelão, a resistência elétrica do material pode ser controlada pelo número de camadas de tinta. Deste modo o material pode ser utilizado na proteção antiestática e eletromagnética também de componentes eletrônico.

## Abstract

Polyaniline (PANI) chemical synthesis was monitored *in situ* by means of electrochemical impedance, open circuit potential ( $V_{oc}$ ) and mass variation. We verify that the final properties of the polymer could be practically defined after inflection point in the potential profile. The impedance data were decisive to understand this behavior, showing only a small change after inflection point. Impedance results and mass variations during the synthesis contributed to understand the induction mechanisms that occur in the initial stages of the polymerization process. Also, it was performed an investigation on the influence of different variables (temperature, monomer:oxidant molar ratio, oxidant, pH value, use of inert salts at high concentrations) in the PANI chemical synthesis process as well as in its physicochemical properties.

In this work, it was estimated the characteristic points of PANI through the  $V_{oc}$  measurements during the chemical synthesis, based on an experimental design methodology. This methodology allowed an efficient mapping of PANI synthesis process as well as its interactions with each variable previously described. The results indicated that the oxidant employed in the synthesis influences in the final chemical and physical properties of this polymer. The studies performed on the final properties of PANI were the degree of oxidation and electric resistivity. Moreover, the yield the degree of polymerization was also evaluated.

The experimental design methodology was also used in order to understand the influence of the preparation conditions on the final properties of the blends in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) and polyaniline obtained by the co-dissolving components in a common organic solvent. The variables evaluated were the PANI content in the blend, m-cresol:chloroform rate (solvent ratio), dopant (DBSA or CSA) and acrylonitrile content in the ABS. The results showed that these variables are able to change significantly the flexibility and electric conductivity of the blends. On the other hand, the dopant used mainly influences in the conductivity, suggesting that the DBSA is the better for the development of PANI/ABS blends more conductive.

After better prepare conditions of the blends, the percolation threshold was established at around 3 wt% of PANI, forming a flexible blend with conductivity of

approximately  $3 \text{ S.cm}^{-1}$ . The optical properties of the blend films were characterized by UV–Vis-NIR. The conduction mechanisms of the blends were investigated using a dc electric conductivity in the range from 80 to 320 K.

Using the Mott's theory, it was found that the conductivity in the blends is a three-dimensional variable range hopping mechanism. The Mott's temperature values, density of states at the Fermi energy, average hopping distance and barrier height for the blends were calculated and discussed in this work. Also, two possible technological applications were proposed to the PANI/ABS system, including: composite varistors and antistatic or electromagnetic protection of electronic devices. The varistors were prepared with 30% of PANI, which showed a low rupture voltage at around 10 V and a non linearity coefficient of approximately 9,2. On the paint shape and when deposited on cardboard, this material can be employed as protector system of electronic devices. Another important characteristic is the conductivity of this material, which is controlled by the number of paint layers deposited on the cardboard.

## Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>i</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>iii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Índice</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>xi</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>xvi</b>
<b>Lista de símbolos e abreviações</b> .....	<b>xviii</b>
<b>Prefácio</b> .....	<b>xxi</b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução geral</b> .....	<b>1</b>
1. Introdução .....	2
1.1. Aplicações Tecnológicas de PICs .....	6
1.2. Condutividade Elétrica em Polímeros .....	7
1.3. Polianilina .....	11
1.3.1. Síntese da polianilina .....	13
1.3.1.1. Síntese eletroquímica da polianilina .....	14
1.3.1.2. Síntese química da polianilina .....	14
1.4. Blendas de Polianilina .....	16
1.4.1. ABS e SAN .....	19
1.4.2. Condutividade elétrica em Blendas de Polianilina .....	20
1.4.3. Aplicações tecnológicas das blendas de PANI/ABS .....	22
1.4.3.1. Varistores .....	22
1.4.3.2. Proteção Antiestática .....	27
1.5. Quimiometria .....	29
1.6. Objetivos .....	31
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>33</b>
<b>Procedimento experimental</b> .....	<b>33</b>
2. Procedimento experimental .....	34

2. Procedimento experimental .....	34
2.1. Reagentes .....	35
2.2. Síntese da PANI .....	35
2.2.1. Síntese .....	35
2.3. Potencial de Circuito Aberto .....	36
2.4. Medidas elétricas .....	36
2.5. Espectroscopia de UV-Vis-NIR .....	37
2.6. Espectroscopia de FT-IR .....	37
2.7. Microscopia ótica .....	38
2.8. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) .....	38
2.9. Determinação do teor de acrilonitrila no ABS .....	38
<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>39</b>
<b>Avaliação do processo de oxidação química da anilina usando múltiplas respostas simultâneas .....</b>	<b>39</b>
3.1. Introdução .....	40
3.2. Experimental .....	43
3.2.1. Materiais e métodos .....	43
3.2.2. Instrumentação .....	43
3.3. Resultados e Discussão .....	46
3.3.1. Perfil de $V_{OC}$ e EQCM .....	47
3.3.2. Impedância “ <i>In Situ</i> ” .....	52
3.4. Conclusão Parcial .....	58
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>59</b>
<b>Avaliação sistemática da síntese química da polianilina .....</b>	<b>59</b>
4.1. Introdução .....	60
4.2. Experimental .....	63
4.2.1. Materiais e métodos .....	63
4.2.2. Instrumentação .....	63
4.2.2. Planejamento Fatorial .....	64
4.3. Resultados e Discussão .....	67
4.3.1. Planejamento Fatorial Fracionário $2^{5-2}$ .....	67
4.3.1.1. Potencial de Circuito Aberto .....	67

4.3.1.2. Rendimento e grau de oxidação da PANI.....	73
4.3.1.3. Resistência Elétrica .....	77
4.3.1.3. Discussão .....	80
4.3.2. Planejamento Fatorial 2 <sup>4</sup> Completo .....	81
4.3.2.1. Potencial de Circuito Aberto .....	81
4.3.2.1.1. Potencial Máximo .....	84
4.3.2.1.2. Período de Indução .....	85
4.3.2.1.3. Potencial de Formação da Pernigranilina .....	86
4.3.2.1.4. Potencial Final .....	87
4.3.2.1.5. Tempo de Precipitação .....	88
4.3.2.1.6. Discussão geral do processo de oxidação da anilina .....	89
4.3.2.2. Propriedades Físico-Química da PANI .....	90
4.3.2.2.1. Rendimento da Polimerização .....	92
4.3.2.2.2. Grau de Oxidação.....	93
4.3.2.2.3. Resistividade .....	97
4.4. Conclusão Parcial.....	101
<b>Capítulo 5 .....</b>	<b>103</b>
<b>Preparação, otimização e caracterização de blendas de PANI/ABS.....</b>	<b>103</b>
5.1. Introdução.....	104
5.2. Procedimento Experimental.....	108
5.2.1. Síntese da Polianilina .....	108
5.2.2. Preparação das Blendas de PANI/ABS .....	108
5.2.2.1. Planejamento Fatorial Fracionário .....	108
5.2.3. Técnicas .....	110
5.3. Resultados e Discussão .....	111
5.3.1. Preparação das blendas PANI/ABS .....	113
5.3.2. Transporte elétrico nas blendas de PANI-DBSA/ABS .....	123
5.4. Conclusão Parcial.....	131
<b>Capítulo 6 .....</b>	<b>133</b>
<b>Aplicações tecnológicas das Blendas e Compósitos de PANI/ABS.....</b>	<b>133</b>
6.1. Introdução.....	134
6.2. Procedimento experimental .....	137

6.2.1. Preparação dos Varistores .....	137
6.2.3. Preparação dos Dispositivos para Proteção Antiestática .....	138
6.3. Resultados e discussão.....	139
6.3.1. Varistores .....	139
6.3.2. Dispositivos de proteção antiestática.....	146
6.4. Conclusão Parcial.....	151
<b>Capítulo 7 .....</b>	<b>153</b>
<b>Conclusão Geral .....</b>	<b>153</b>
7. Conclusão Geral .....	154
<b>Capítulo 8 .....</b>	<b>159</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>159</b>
8. Referências Bibliográficas .....	160

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura dos polímeros intrinsecamente condutores.....	5
<b>Figura 2.</b> Condutividade elétrica de diversos materiais. ....	6
<b>Figura 3.</b> Ilustração das energias envolvidas em processo de ionização molecular, onde $E_{IP-V}$ é a energia de ionização vertical, $E_{IP-d}$ é a energia de ionização da molécula distorcida, $E_{re}$ é a energia de relaxação e $E_{dis}$ é a energia de distorção elástica. ....	9
<b>Figura 4.</b> Estrutura de bandas de energia para uma cadeia polimérica nos casos de: a) processo de ionização vertical e b) formação de um polaron.....	9
<b>Figura 5.</b> Estrutura de bandas de uma cadeia polimérica contendo (a) dois polarons e (b) um bipolaron .....	10
<b>Figura 6.</b> Fórmula genérica da polianilina.....	11
<b>Figura 7.</b> Processo de dopagem da PANI com ácido protônico, onde EB é a base esmeraldina e ES é o sal de esmeraldina. ....	12
<b>Figura 8.</b> Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte interpartículas. ....	13
<b>Figura 9.</b> Fotos mostrando todos os estágios da polimerização interfacial da PANI. (a) adição do monômero em um solvente orgânico a uma solução aquosa contendo o agente dopante e o oxidante; (b) estágio inicial; (c) início da polimerização; (d) estágio intermediário mostrando o aumento da camada polimerizada; (e) estágio final da polimerização. ....	16
<b>Figura 10.</b> Formula genérica proposta para o ABS.....	19
<b>Figura 11.</b> Circuito eletrônico contendo o sistema varistor aplicado à proteção de um equipamento eletrônico. ....	23
<b>Figura 12.</b> Ilustração da microestrutura característica de um varistor com grão de ZnO pouco homogêneo (D é a distância entre os eletrodos). ....	24



<b>Figura 13.</b> Representação do campo elétrico em função da densidade de corrente, característico de sistemas varistores.....	26
<b>Figura 14.</b> Ilustração do processo de resolução de problemas científicos.....	29
<b>Figura 15.</b> Ilustração do cristal de quartzo utilizado nos experimentos com microbalança .....	44
<b>Figura 16.</b> Esquema ilustrativo do eletrodo inter-digitado .....	45
<b>Figura 17.</b> Espectros da condutância do cristal, recolhidos durante o crescimento do filme de PANI.....	47
<b>Figura 18.</b> Perfil de potencial de circuito aberto e variação de massa durante a síntese da PANI. Na parte superior, a é apresenta-se a primeira derivada para $V_{oc}$ e massa... 48	48
<b>Figura 19.</b> Perfil de potencial de circuito aberto e massa em função do tempo, com uma concentração dez vezes menor que a inicial ( $3,2 \times 10^{-4}$ mol de anilina e $8.0 \times 10^{-5}$ mol de $NH_4S_2O_8$ ). .....	50
<b>Figura 20.</b> Variação das componentes da impedância, medidas durante a síntese da PANI e o perfil de $V_{oc}$ .....	53
<b>Figura 21.</b> Permissividade e resistividade em função do tempo de polimerização, e o perfil de $V_{oc}$ . No detalhe, é mostrado o estágio final da polimerização, onde um pequeno aumento da resistividade é observado. ....	55
<b>Figura 22.</b> Permissividade e resistividade em função do potencial de circuito aberto. .	57
<b>Figura 23.</b> Perfil de $V_{oc}$ obtido durante a síntese da PANI e as respostas utilizadas: i) Potencial máximo; ii) potencial de formação da pernigranilina; iii) potencial final; iv) tempo de indução; v) tempo de precipitação; .....	66
<b>Figura 24.</b> Perfis de potencial de circuito aberto dos experimentos programados para a triagem de variáveis da síntese da PANI.....	69
<b>Figura 25.</b> Gráfico de Pareto para análise da resposta potencial máximo.....	71
<b>Figura 26.</b> Gráfico de Pareto para análise da resposta tempo de precipitação. ....	73
<b>Figura 27.</b> Espectros de UV-Vis das amostras de PANI obtidas no planejamento fatorial fracionário $2^{5-2}$ . .....	75

<b>Figura 28.</b> Gráfico de Pareto para análise da resposta polimerização. ....	76
<b>Figura 29.</b> Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento.....	77
<b>Figura 30.</b> Diagramas de Nyquist para as amostras PANI.....	78
<b>Figura 31.</b> Gráfico de Pareto para análise da resposta resistência. ....	79
<b>Figura 32.</b> Perfis de potencial de circuito aberto para a síntese da PANI obtidos da execução do planejamento fatorial completo.....	83
<b>Figura 33.</b> Potencial máximo com varias combinações das variáveis: agente oxidante e concentrações de LiCl. ....	85
<b>Figura 34.</b> Cálculo do potencial final com várias combinações das variáveis $R_{MO}$ e Ox. ....	88
<b>Figura 35.</b> Influência das variáveis estudadas no planejamento fatorial em cada estágio da síntese da PANI. As setas em preto significam um aumento das variáveis, as setas em amarelo e azul significam o efeito observado com a mudança das variáveis. ....	90
<b>Figura 36.</b> Espectro UV-Vis das amostras de PANI obtidos da execução de planejamento fatorial $2^4$ completo. ....	95
<b>Figura 37.</b> Estimativa do grau de oxidação com a combinação das variáveis Ox e $R_{MO}$ . ....	96
<b>Figura 38.</b> Superfície de resposta estimada para o efeito de interação entre as variáveis $R_{MO}$ , T e Ox sobre resistividade, (a) Ox = $K_2Cr_2O_7$ ; (b) Ox = $(NH_4)_2S_2O_8$ .....	99
<b>Figura 39.</b> Consolidação das relações encontradas entre as condições iniciais de síntese e as propriedades da PANI. * Decréscimo obtido apenas quando utilizado o $K_2Cr_2O_7$ . A $R_{MO}$ 1:1 e 4:4, refere-se ao uso do $K_2Cr_2O_7$ como agente oxidante. ....	100
<b>Figura 40.</b> Espectro de FT-IR para a PANI (EB e ES) obtido utilizando pastilha de KBr. ....	111
<b>Figura 41.</b> Espectros de UV-Vis-Nir da PANI-EB e da PANI dopada com CSA e DBSA. ....	113

<b>Figura 42.</b> Fotos ilustrativas e microscopia eletrônica de varredura (500x) de duas blendas de PANI/ABS. a) Blenda quebradiça obtida a partir do experimento 02; b) Blenda obtida a partir do experimento 10. ....	114
<b>Figura 43.</b> Interação entra a anilina e a matriz de ABS. ....	116
<b>Figura 44 .</b> Gráfico normal dos contrastes da resposta condutividade elétrica.....	117
<b>Figura 45.</b> Enantiômeros de ácido canforsulfônico. ....	119
<b>Figura 46.</b> Superfície de contorno em duas dimensões, levando em consideração o tipo de dopante e quantidade de PANI; (a) ABS 1 e (b) ABS 2. ....	122
<b>Figura 47.</b> Espectros de UV-Vis-Nir de um filme de ABS e das blendas de PANI-DBSA/ABS contendo 2 e 8% de PANI. ....	124
<b>Figura 48.</b> Quantidade de PANI (m/m) nas blendas em função do logaritmo da condutividade, mostrando um baixo limite de percolação para as blendas de PANI-DBSA/ABS. No detalhe é apresentado um gráfico log-log da condutividade em função de $(f-f_c)$ . ....	125
<b>Figura 49.</b> Dependência da condutividade das blendas de PANI-DBSA/ABS com a temperatura. No detalhe é mostrado a variação da condutividade <i>DC</i> em função da $1/T$ para diferentes quantidades de PANI nas blendas. ....	126
<b>Figura 50.</b> Gráfico $\ln(\sigma/\sigma_0)$ em função do inverso da temperatura. Para a blenda contendo 20% de PANI. (a) Modelo de Saltos de Tamanhos Variados (VRH); (b) Modelo de Tunelamento limitado pela energia de portadores de carga. ....	128
<b>Figura 51.</b> Dependência da condutividade <i>DC</i> em função da temperatura, para todas as blendas, utilizando a teoria de Mott ( $\ln \sigma/\sigma_0$ vs. $T^{-1/4}$ ). ....	130
<b>Figura 52.</b> Curvas $I \times V$ para (a) compósito contendo 1% de PANI e (b) compósito com 10% de PANI. ....	139
<b>Figura 53.</b> Curvas $I \times V$ para (a) blenda de PANI-DBSA/ABS e (b) compósito contendo 20% de PANI. ....	140

- Figura 54.** Microscopia ótica dos compósitos de PANI e ABS. (a) compósito contendo 10 % de PANI;(b) compósito contendo 20 % de PANI; (c) compósito contendo 30 %; (d) compósito contendo 40 % e (e) compósito contendo 50 %..... 141
- Figura 55.** Espectros de FT-IR da PANI-ES, do ABS e de um compósito varistor contendo 20% de PANI em sua composição..... 142
- Figura 56.** Espectros de UV-Vis dos compósitos de PANI e ABS contendo 10, 20 e 30 % de PANI em sua composição, respectivamente. .... 143
- Figura 57.** Curva de E em função de J dos compósitos varistores de PANI e ABS contendo 20% e 30% de PANI em sua composição. .... 144
- Figura 58.** Curva de E em função do J para várias ciclagens do varistor com 20% de PANI. .... 146
- Figura 59.** Espectros de UV-Vis-NIR do papelão e de diversas camadas da tinta de PANI-DBSA/ABS. .... 147
- Figura 60.** Micrografias do papelão e de várias camadas da tinta de PANI-DBSA/ABS depositada sobre papelão, para construção de dispositivos de proteção antiestática. Micrografias: (a) papelão; (b) 2 camadas de tinta; (c) 5 camadas de tinta; (d) 7 camadas de tinta..... 148
- Figura 61.** MEV do papelão (a) e do papelão com 7 camadas de tinta (b). .... 149
- Figura 62.** Resistência elétrica dos dispositivos em função do número de camadas de tinta de PANI-DBSA/ABS depositadas sobre o papelão. .... 149

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Designação, grau de oxidação e cores das diferentes formas da polianilina.	11
<b>Tabela 2.</b> Áreas de aplicações para varistores e alguns de seus exemplos típicos.	24
<b>Tabela 3.</b> Variáveis avaliadas na síntese da PANI.	65
<b>Tabela 4.</b> Matriz do planejamento fatorial fracionário $2^{5-2}$ utilizado.	65
<b>Tabela 5.</b> Matriz do planejamento fatorial completo para avaliação da síntese e da propriedades da PANI <sup>†</sup> .	65
<b>Tabela 6.</b> Matriz de planejamento $2^{5-2}$ de resolução três, para a triagem das variáveis de síntese da PANI, com as repostas potencial máximo e tempo de precipitação.	70
<b>Tabela 7.</b> Matriz de planejamento $2^{5-2}$ de resolução três, com as repostas polimerização, rendimento e grau de oxidação (razão A(4 eV)/A(2 eV)).	74
<b>Tabela 8.</b> Matriz de planejamento $2^{5-2}$ de resolução três, para a triagem das variáveis de síntese da PANI, reposta resistência elétrica.	78
<b>Tabela 9.</b> Matriz resposta obtida para o planejamento fatorial $2^4$ completo. Onde: Dic: $K_2Cr_2O_7$ ; Per: $(NH_4)_2S_2O_8$ ; S ( $5,0 \text{ molL}^{-1}$ de LiCl); N ( $0,0 \text{ molL}^{-1}$ de LiCl). PM: potencial máximo; PP: potencial de formação da pernigranilina; PF: potencial final; PI: período de indução; TP tempo de precipitação.	82
<b>Tabela 10.</b> Efeitos mais significativos para cada resposta do perfil de $V_{oc}$ .	84
<b>Tabela 11.</b> Resultados obtidos no planejamento fatorial completo $2^4$ . Onde: (1-y) é o grau de oxidação do polímero.	91
<b>Tabela 12.</b> Efeitos mais significativos para cada resposta.	92
<b>Tabela 13.</b> Valores avaliados na preparação das blenda de PANI/ABS.	109
<b>Tabela 14.</b> Matriz do planejamento fatorial fracionário $2^{5-1}$ .	109
<b>Tabela 15.</b> Atribuições das principais absorções do espectro de FTIR da PANI-BE.	112
<b>Tabela 16.</b> Matriz do planejamento fracionário realizado para as blendas de PANI/ABS e os resultados obtidos para as respostas flexibilidade e condutividade elétrica ( $\sigma$ ).	115

<b>Tabela 17.</b> Resultados obtidos para o planejamento fatorial $2^3$ , depois da exclusão das variáveis 2 e 4. ....	120
<b>Tabela 18.</b> Condutividade, energia ativação e parâmetros de Mott para as blendas de PANI-DBSA/ABS. ....	128

## Lista de símbolos e abreviações

- $A$  - área superficial do eletrodo  
ABS - copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno  
AC- corrente alternada  
ANOVA - análise da variância  
APS - persulfato de amônio  
BC - banda de condução  
BV - banda de valência  
 $C$  – constante de proporcionalidade  
 $C$ - capacitância  
CSA - ácido canforsulfônico  
 $D$  - espaçamento entre os eletrodos do varistor  
DBSA - ácido dodecilbenzolsulfônico  
DC – corrente direta  
 $\bar{d}$  - tamanho médio do grão  
 $E$  - campo elétrico aplicado  
 $E_a$  - energia de ativação  
EB - base esmeraldina  
EIS - espectroscopia de impedância eletroquímica  
EQCM - microbalança eletroquímica de cristal de quartzo  
ES - sal de esmeraldina  
EVA- etileno-co-acetato de vinila  
 $f$  - fração volumétrica da PANI,  
 $f_c$  - fração volumétrica crítica (limite de percolação),  
FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier  
 $f$  - frequência  
 $f_0$  - frequência natural do cristal de quartzo  
HOMO - orbital atômico de mais alta energia ocupado  
*i*- corrente elétrica  
 $J$  - densidade de corrente

K - coeficiente de massa experimental ou coeficiente de sensibilidade

$k$  - constante de Boltzmann

$L$  - comprimento da amostra

LUMO - orbital atômico de mais baixa energia desocupado

$m$  - massa

NAFION - tetrafluoretileno sulfonado

NMP - n-metil-2-pirrolidona

$N(E_f)$  - densidade de estados no nível de Fermi

OLEDs - dispositivos emissores de luz orgânicos

Ox - agente oxidante

PANI - polianilina

PBQ - N-fenil-1,4-benzequinonadiimina

PC - policarbonato

PET - poli-etilenotereftalato

$PF$  - potencial final

PF - polifurano

PI - período de indução

PIC - polímero intrinsecamente condutor

PM - potencial máximo

PMMA - poli(metil metacrilato)

$PP$  - potencial de formação da pernigranilina

PP – polipropileno

PP - poli(p-fenileno)

PPy - polipirrol

PPV - poli(p-fenilenovinileno)

PT - politiofeno

PTSA - ácido p-tolueno sulfônico

PVA - poli(álcool vinílico)

PVC - poli(cloreto de vinila)

PVK - poli(vinilcarbazola)

PU - poliuretana

R - resistência elétrica



$R$  - rendimento da síntese

$R_{\text{hop}}$  - distância média dos saltos entre dois estados

$R_{\text{MO}}$  - razão monômero:oxidante

SBS - poli(estireno-butadieno-estireno)

SAN - estireno-acrilonitrila

$T$  - temperatura

$t$  - expoente crítico

TCNQ - tetracianoquinodimetano

TP - tempo de precipitação

TTF - tetratiofualinio

UV-Vis-NIR – espectroscopia de ultravioleta-visível-infravermelho próximo

$V_b$  - número médio de barreiras elétricas

$V_{oc}$  - potencial de circuito aberto

$V_r$  - tensão de ruptura

VRH- Modelo de Saltos de Tamanhos Variados

$W_{\text{hop}}$  - altura da barreira

$w_1$  - peso da amostra

$w_2$  - é o peso em massa do monômero de anilina

$Z'$  - componente real da impedância

$Z''$  - componente imaginário da impedância

$\alpha$  - coeficiente de não-linearidade

$\epsilon_0$  - permissividade do vácuo

$\mu_Q$  - módulo de cisalhamento

$\sigma$  - condutividade elétrica

$\rho$  - resistividade elétrica

$\rho_0$  - a densidade do cristal

## Prefácio

“Se me lembro bem, isso ocorreu em 1976, enquanto tomava uma xícara de chá verde, após uma aula que dei no Instituto de Tecnologia de Tóquio. Estava sentado ao lado de Hideki Shirakawa, que na época era membro do quadro de professores, na categoria júnior. Ele estava sentado à minha esquerda e eu mostrava a ele e aos outros que estavam à mesa alguns dos meus filmes de polinitreto de enxofre que eram filmes dourados. Ele disse: "Eu tenho algo parecido com isso, mas eles são filmes prateados". Então ele se ausentou para ir buscar uma amostra para nos mostrar, pois eu nunca tinha visto um filme polimérico prateado. Perguntei a ele como tinha conseguido obter o filme prateado de poliacetileno e ele me respondeu que isso tinha ocorrido devido a uma má interpretação entre a língua japonesa e a do seu estudante estrangeiro, que tinha se juntado ao seu grupo. Shirakawa já vinha trabalhando com a polimerização ordinária do acetileno por intermédio do caldeamento a gás utilizando um catalisador Ziegler-Natta, e vinha obtendo repetidas porções de pós preto-marrons comuns. Ele havia dito ao novo estudante para repetir este trabalho utilizando uma concentração do catalisador na casa de mili-molar. Alguns dias depois o estudante voltou dizendo que a barra de agitação não estava mais rodando no frasco. Shirakawa foi até o laboratório para se certificar do ocorrido e verificou que ao invés do pó preto-marrom, que normalmente vinha obtendo, havia um amontoado de material gelatinoso com coloração prateado-rosa. Shirakawa perguntou o que o estudante havia feito e ele respondeu que tinha feito exatamente o que Shirakawa havia pedido a ele: tinha preparado o agente catalisador com uma concentração de "xmolar" - em outras palavras, o estudante tinha preparado o agente catalisador 1000 vezes mais concentrado do que Shirakawa havia dito! Ele estava muito intrigado por essa observação, dado que todo bom químico sabe que um catalisador deveria somente aumentar a taxa de reação química sem alterar a natureza do produto. Isto então fez com que Shirakawa iniciasse investigações sobre essa forma prateada de poliacetileno. Eu perguntei se ele poderia se juntar a mim, por um período, na Universidade da Pensilvania (UPENN). Rapidamente conseguimos recursos para que ele pudesse vir à UPENN e desta forma poder permanecer conosco um ano, realizando pesquisa, no nível de pós-doutoramento. Nesse período, nós

descobrimos o poliacetileno condutor e o seu processo de dopagem, em colaboração com o professor Alan Heeger do Departamento de Física e, por intermédio dessa integração, começamos a observar um pouco mais as sofisticações da Física. Aquele foi um dos acontecimentos acidentais mais importantes, resultantes daquela xícara de chá verde com Hideki Shirakawa.

Acredito que o importante é estar sempre atento para fatos inesperados para, desta forma, fazer uso de descobertas acidentais. Claro que um técnico e um pesquisador experiente podem ver os mesmos fatos experimentais. Um deles irá dizer: "É só um erro." Enquanto o pesquisador experiente irá dizer "Uh-huh! Isso é interessante, é inesperado. Por que isso aconteceu?" Nunca acredite em alguma coisa só porque está escrito em um livro ou em um jornal. Sempre questione tudo."

**Prof. Dr. Alan MacDiarmid\***

---

\* Trecho retirado da entrevista de Alan MacDiarmid concedida à revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 14, nº 3, 2004.

## **Capítulo 1**

### **Introdução geral**



## 1. Introdução

A história dos polímeros se confunde com o desenvolvimento da própria humanidade. Os polímeros que ocorrem naturalmente, como a borracha, amidos, couro, dentre outros vêm sendo utilizados a séculos para diversos fins. Por exemplo, a borracha natural era utilizada na América Central como artigos desportivos e impermeáveis a centenas de anos. Mas somente a partir da Segunda Guerra Mundial os polímeros começaram a ser preparados em escala industrial e os conceitos que envolvem esta classe de materiais começaram a ser estudados.

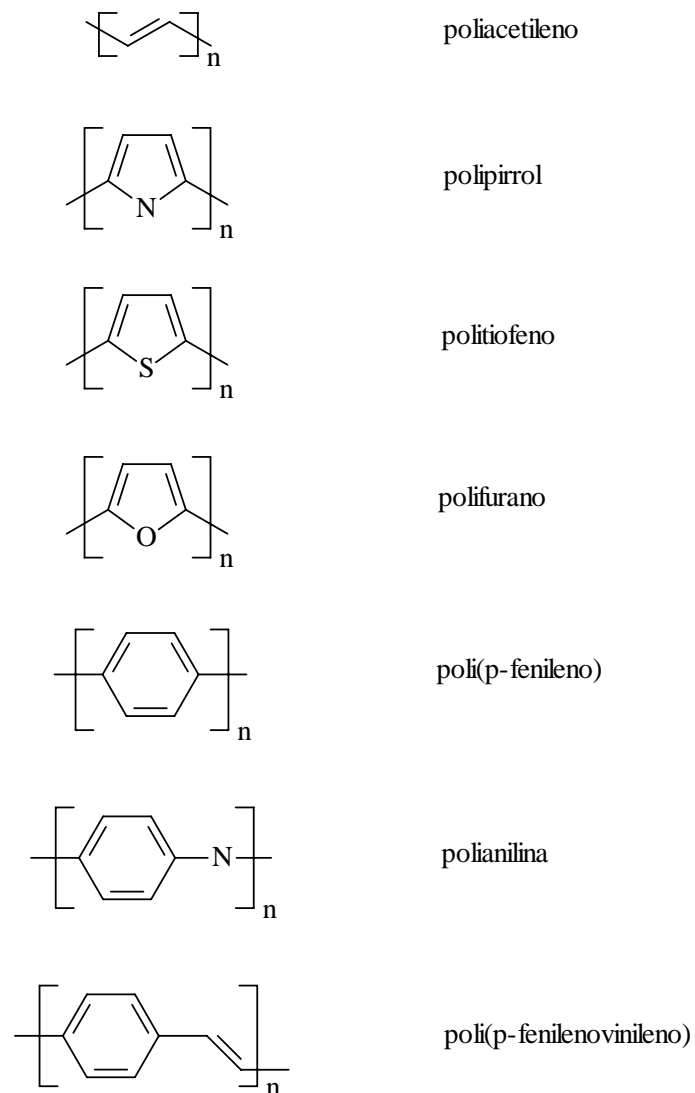
Um histórico sobre a tecnologia de polímeros evidencia que uma das propriedades destes materiais é serem bons isolantes elétricos. A idéia de se associar às propriedades elétricas dos metais as boas propriedades mecânicas dos polímeros teve início em 1964, com a proposta ousada de Willian Little da Universidade de Stanford; a sua proposta dizia que certos compostos orgânicos (até então não sintetizados), que contivessem elétrons  $\pi$  e que obedecessem a uma determinada distribuição espacial poderiam ser supercondutores e apresentar uma temperatura crítica de transição bastante elevada (temperatura crítica é aquela acima da qual a supercondutividade deixa de se manifestar em um material). A idéia de Little foi recebida no meio acadêmico com certo receio, mas provocou um imenso interesse devido sua originalidade. Assim deu-se início a uma busca por este tipo de materiais [1].

Em 1973 diversos grupos de pesquisa obtiveram, simultaneamente, um cristal orgânico altamente condutor pela combinação do tetratiofuvalínio (TTF), uma molécula doadora de elétrons, com o tetracianoquinodimetano (TCNQ) aceptora de elétrons [2,3]. No cristal, as moléculas de TTF e TCNQ, se dispõem em colunas alternadas e paralelas, como moedas empilhadas e, portanto, a condutividade deste cristal é “unidimensional”, isto é, a condutividade elétrica se dá preferencialmente no eixo da coluna do que nas direções perpendiculares. Rapidamente, percebeu-se que outros cristais obtidos pela combinação de moléculas doadoras e aceptoras de elétrons também eram condutoras [4,5]. Esta classe de materiais foi denominada de cristais de transferência de carga [1].

Em 1976 Hideki Shirakawa obteve acidentalmente o primeiro polímero intrinsecamente condutor (PIC), o poliacetileno, em seu laboratório, onde foi utilizada uma concentração 1000 vezes maior de catalisador do que a usual. Este polímero, nas décadas de 30 e 40 do século XX, havia sido objeto de discussões teóricas, devido o papel desempenhado pelos elétrons  $\pi$ . Em uma primeira hipótese, se a cadeia polimérica fosse conjugada, haveria uma separação entre o último estado eletrônico ocupado (HOMO) com o primeiro vazio (LUMO) e, em consequência, o material se comportaria como um semicondutor. Em uma segunda hipótese, se a nuvem eletrônica se deslocalizasse por todo sistema, o material apresentaria uma alta simetria tal que a única banda resultante estaria semipreenchida, como em um metal. Esta controvérsia foi resolvida com a compreensão de que, devido a sua estrutura, o poliacetileno teria propriedades unidimensionais, estando sujeita ao teorema de Peierls, que diz que a forma termodinamicamente mais estável de um sólido unidimensional é aquela na qual o material se comporta como semicondutor [6]. Por fim, medidas de condutividade elétrica no material obtido pelo grupo de Shirakawa, na forma de um filme prateado, confirmaram o caráter semicondutor do poliacetileno.

No ano seguinte, Shirakawa e colaboradores publicaram dois trabalhos onde a condutividade do poliacetileno chegava a alcançar níveis metálicos quando dopadas com vapor de iodo e outros halogênios [7,8]. O termo “dopagem” é utilizado em analogia a semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo a semelhança com polímeros intrinsecamente condutores (PICs) [9]. No entanto, os filmes de poliacetileno se degradavam rapidamente pela reação com o oxigênio do ar.

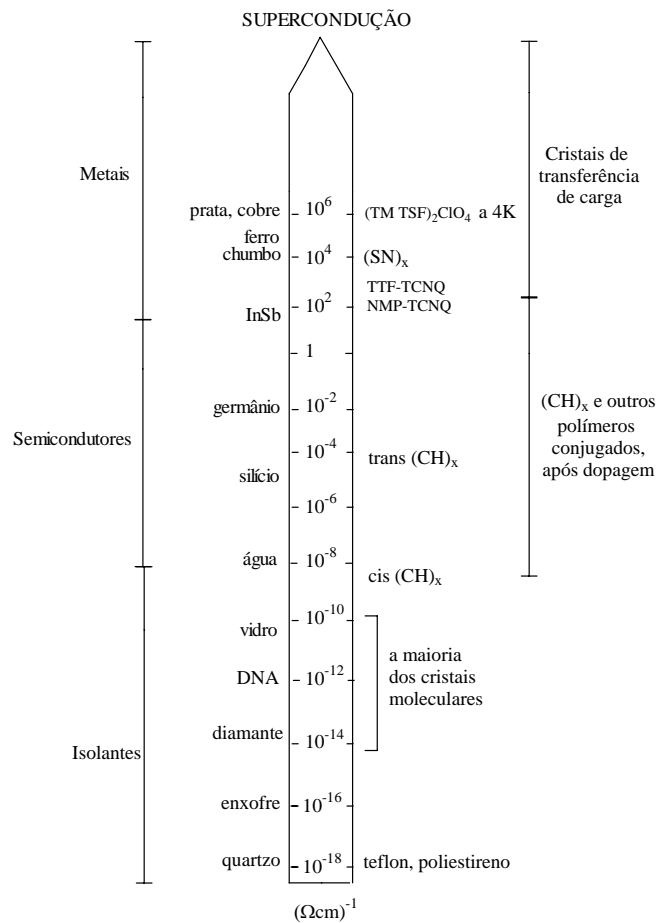
Devido à instabilidade do poliacetileno, foram desenvolvidas outras classes de PICs, onde as famílias mais estudadas são: os polipirrois (PPy), politiofenos (PT), polifuranos (PF), poli(p-fenileno) (PP), polianilinas (PANI) e poli(p-fenileno)vinileno (PVV), cujas estruturas nas formas reduzidas e não dopadas estão representadas na Figura 1. Estes materiais se destacaram devido a alta estabilidade, facilidade de preparo e condutividade relativamente elevada em relação ao poliacetileno.



**Figura 1.** Estrutura dos polímeros intrinsecamente condutores.

Poucas grandezas podem produzir valores tão discrepantes quanto a condutividade elétrica quando submetidas a um campo externo. A Figura 2 apresenta a condutividade elétrica de diversos materiais [1], entre elas a dos polímeros condutores que pode variar de  $10^{-8}$  a  $10^2 \text{ Scm}^{-1}$ .





**Figura 2.** Condutividade elétrica de diversos materiais.

### 1.1. Aplicações Tecnológicas de PICs

Conforme o estudo de polímeros condutores se desenvolveu, inúmeras aplicações tecnológicas foram propostas, das quais as que mais se destacam são: baterias recarregáveis [10-12], dispositivos eletrocromicos [13,14], proteção contra radiação eletromagnética [13], embalagens para proteção antiestática [12], dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [15-17], diodo retirador de eletricidade [13], capacitores elétricos [18], adesivos anticorrosivos [19], músculos artificiais [20,21], células fotovoltaicas [22,23], sensores e biosensores [24-27]. Porém a maior parte destas propostas ainda está em fase de estudos, pois a maioria dos dispositivos feitos

com polímeros condutores apresenta um tempo vida útil baixo, devido à perda de eficiência dos dispositivos e pela degradação do material.

## 1.2. Condutividade Elétrica em Polímeros

A estrutura de moléculas e sólidos é determinada pelo número, tipo e distribuição espacial dos átomos que nele interagem. Numa molécula, o número de átomos é relativamente pequeno e os níveis de energia resultantes podem ser enumerados de forma mais ou menos precisa. Já num sólido, os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, aparecendo concentrados em certas regiões de energias permitidas, que recebem o nome de bandas eletrônicas [28]. O nível de energia mais alto ocupado é chamado de banda de valência (BV ou HOMO), e o nível mais baixo desocupado de banda de condução (BC ou LUMO). O intervalo que separa a BV da BC é chamado de banda proibida, que determina as propriedades elétricas intrínsecas de cada material.

Nos materiais condutores metálicos a BC coincide com a BV, não havendo assim uma lacuna entre elas, já os semicondutores apresentam uma lacuna menor que 2 eV, enquanto os isolantes apresentam uma lacuna maior que 2 eV [29]. Por outro lado, nos metais, a falta da banda proibida garante a alta condutividade elétrica.

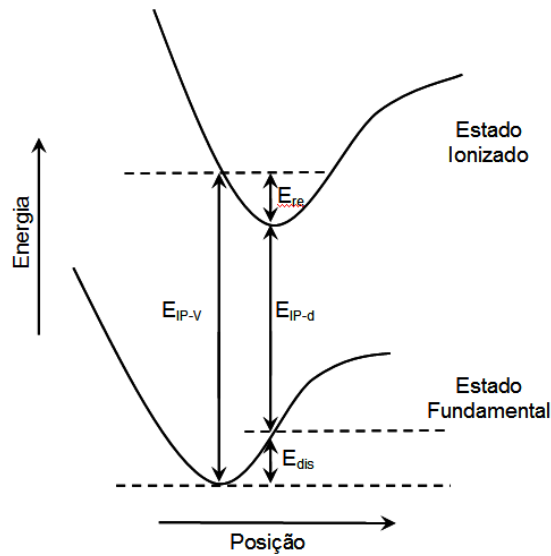
A condutividade dos PICs observada após a dopagem, foi inicialmente atribuída à obtenção de bandas eletrônicas semi preenchidas, considerando que essa dopagem pode ser de dois tipos *n* ou *p*, em relação ao sinal negativo ou positivo para injeção de carga na cadeia polimérica (em analogia a dopagem em semicondutores inorgânicos) [30,31]. Em outras palavras, os elétrons são removidos da BV ou adicionados à parte inferior da BC, levando à criação de níveis intermediários na banda proibida. Mais tarde descobriu-se que a condutividade do poliacetileno e de outros polímeros condutores não estava associada a este fenômeno, mas a portadores de cargas sem spin.

Para explicar a condutividade elétrica do poliacetileno e de outros polímeros condutores foi preciso propor um mecanismo diferente daqueles utilizados para explicar a condutividade de metais ou de semicondutores inorgânicos [32]. Assim considerando que em um composto orgânico a geometria de equilíbrio no estado ionizado é diferente

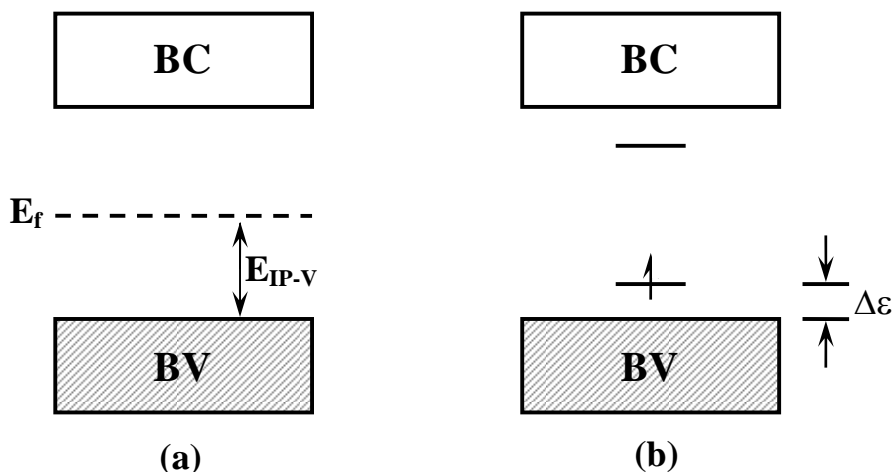
do estado fundamental, e levando em conta as energias envolvidas no processo de ionização deste composto, pode-se considerar o processo descrito esquematicamente na Figura 3. O processo de ionização vertical necessita de uma energia  $E_{IP-V}$ , caso ocorra uma relaxação da geometria da molécula, haverá assim um ganho de energia de relaxação  $E_{re}$ , por outro lado, agora a geometria da molécula pode ser distorcida no estado fundamental, de tal modo que a molécula adota uma geometria de equilíbrio do estado ionizado, o que requer uma energia de distorção,  $E_{dis}$ . Considerando-se o nível de energia de um elétron da molécula, esta distorção leva a um deslocamento de  $\Delta\varepsilon$  para cima do orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) e um deslocamento de  $\Delta\varepsilon$  para baixo do orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO), assim o processo de ionização da molécula distorcida requer uma energia  $E_{IP-d}$ , e a relaxação da geometria do estado ionizado é energeticamente favorável quando a diferença de  $E_{IP-V}-E_{IP-d}$  for maior que a energia de  $E_{dis}$  necessária para realizar a distorção.

O processo de ionização vertical leva a formação de um “buraco” no topo da banda de valência do polímero, conforme é apresentado na Figura 4a. Neste caso podem ser feitas três considerações: (i) pela definição do processo, não há nenhuma relaxação da geometria da cadeia polimérica; (ii) a carga positiva está deslocalizada ao longo da cadeia polimérica; (iii) a presença de buracos no topo da banda de valência leva ao aparecimento do caráter metálico ao polímero. Esta situação corresponderia à suposição inicial sobre o mecanismo de condução em polímeros dopados.

Deste modo, pode ser energeticamente favorável que a carga que aparece sobre a cadeia polimérica durante a adição ou remoção de um elétron envolva uma distorção de um segmento polimérico. Esta deformação ocasiona a presença de estados localizados na banda proibida, com maior energia (deslocamento de  $\Delta\varepsilon$ ) que o HOMO e com menor energia que o LUMO, este processo é mostrado na Figura 4b. Estes estados localizados são denominados estados polarônicos, em outras palavras, há a formação de polaron, que é um íon radical, com spin  $\frac{1}{2}$  e com distorção do retículo polimérico.



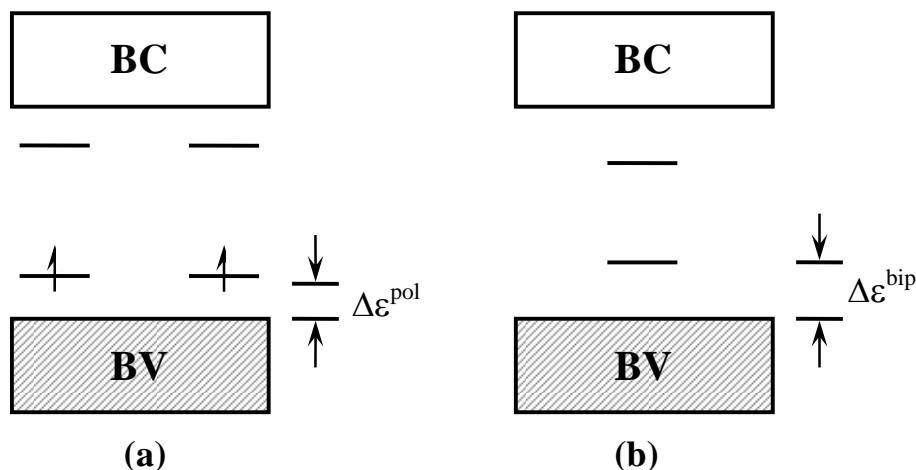
**Figura 3.** Ilustração das energias envolvidas em processo de ionização molecular, onde  $E_{IP-V}$  é a energia de ionização vertical,  $E_{IP-d}$  é a energia de ionização da molécula distorcida,  $E_{re}$  é a energia de relaxação e  $E_{dis}$  é a energia de distorção elástica.



**Figura 4.** Estrutura de bandas de energia para uma cadeia polimérica nos casos de: a) processo de ionização vertical e b) formação de um polaron.

Considerando que um segundo elétron possa ser removido da cadeia polimérica com facilidade, duas situações podem ser sugeridas: primeiro, mais um polaron pode ser formado, e neste caso teria-se dois estados polarônicos semi-preenchidos, ou simplesmente o elétron remanescente no estado polarônico pode ser removido levando

à formação de dois novos estados, denominados bipolarônicos, completamente vazios, conforme é mostrado na Figura 5. Um bipolaron é definido como um par de cargas iguais com forte distorção local, sem spin. Cálculos realizados por Bredas [33] indicaram que a formação de um bipolaron é mais favorável do que dois polarons, apesar da forte repulsão coulombiana entre duas cargas de mesmo sinal, confinada no mesmo lugar.



**Figura 5.** Estrutura de bandas de uma cadeia polimérica contendo (a) dois polarons e (b) um bipolaron.

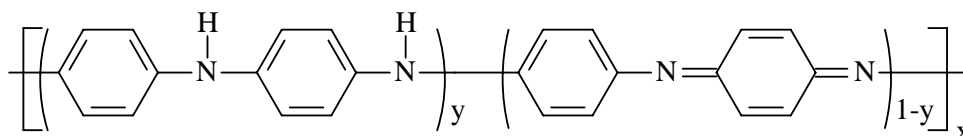
Estudos do mecanismo de condutividade do trans-poliacetileno mostraram que este isômero do poliacetileno é o único entre os polímeros condutores que possui estado fundamental degenerado, ou seja, um defeito isolado na cadeia polimérica (ex: um íon radical) leva à formação de dois segmentos de cadeia com conformações de mesma energia. E, como resultado desta degenerescência a perda de um elétron não levaria à formação de um polaron, mas sim à de sóliton, que é a formação de um único estado eletrônico localizado no meio da banda proibida, que tem as características de uma onda que se propaga ao longo da cadeia sem perda de energia por deformação ou dissipação [34].

Já para outros polímeros orgânicos diferentes do trans-poliacetileno, tais como o politiofeno e o polipirrol, não ocorre a degenerescência do estado fundamental; isto só ocorre quando há a associação de dois defeitos, resultando na formação dos estados polarônicos e bipolarônicos, como citado anteriormente.

### 1.3. Polianilina

O primeiro relato da polianilina (PANI) data de 1862, quando Letheby trabalhava com a oxidação anódica da anilina, observou a formação de um sólido negro, que foi denominado “Negro de Anilina” [35]. Anos mais tarde este sólido foi chamado de Polianilina. Obviamente, naquela época o material não foi tratado como um polímero condutor, mas foi amplamente utilizado na indústria têxtil como corante. Somente a partir da década de 80 do século passado, após as descobertas do poliacetileno na forma condutora por Shirakawa, voltou-se a ter grande interesse tecnológico pela PANI.

A composição química básica da PANI é dada pela fórmula geral apresentada na Figura 6 [36]. Os sub-índices  $y$  e  $(1-y)$  são unidades repetitivas das espécies reduzidas (grupos aminas) e oxidadas (grupos iminas), respectivamente. O valor de  $y$  pode variar entre 1 para o polímero completamente reduzido e 0 no caso do polímero completamente oxidado.



**Figura 6.** Fórmula genérica da polianilina.

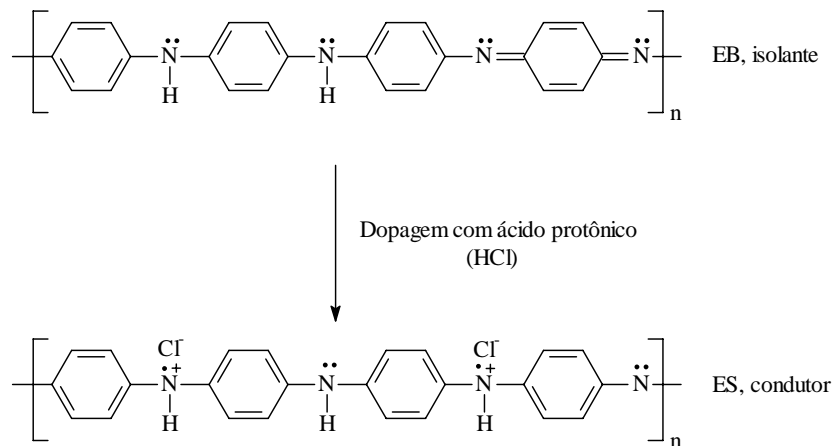
A Tabela 1 apresenta os diferentes estados de oxidação da polianilina e suas respectivas cores [37].

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

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

A forma esmeraldina é o único estado de oxidação da PANI condutor. Isto ocorre pois a base esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, conforme é mostrado na Figura 7, diferindo de todos os outros polímeros condutores, pois esta dopagem não provoca mudanças no número de elétrons associados com a cadeia polimérica. A protonação da base esmeraldina ocorre preferencialmente nos grupamentos iminas, provocando a inserção do ânion na estrutura, para manter a neutralidade de carga do sistema, formando assim o sal de esmeraldina. Estudos de ressonância paramagnética de elétrons indicaram que a PANI dopada é formada por cátions radicais, que originam uma banda de condução polarônica [38].

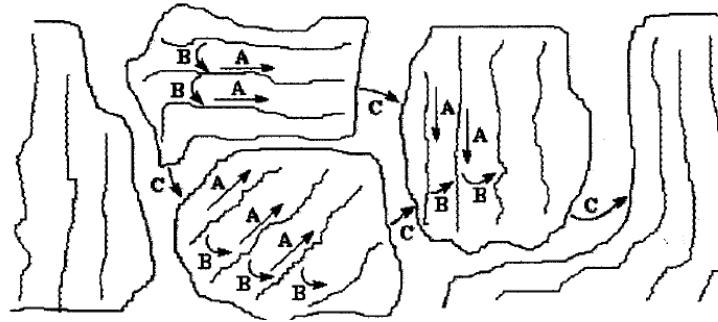
Villeret [39] em seus estudos sugeriu que a protonação da PANI não é homogênea, mas que ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas envolvidas em regiões não protonadas isolantes. Villeret propôs que estas ilhas possuem a característica de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os polarons são formados por injeção de carga. Em altos níveis de dopagem estes polarons tenderiam a se combinar em bipolarons, porém, a formação de bipolarons é impedida por desordem e efeitos de finais de cadeia.



**Figura 7.** Processo de dopagem da PANI com ácido protônico, onde EB é a base esmeraldina e ES é o sal de esmeraldina.

Epstein [40] propôs que o fator determinante no transporte de carga elétrica na PANI dopada é a resistência interpartículas, ou seja, o termo dominante da resistência

provém de uma barreira de transferência de elétrons interpartículas. Assim, pode-se interpretar que no processo de condução da PANI estão envolvidos três processos de condução com relação à mobilidade dos portadores de carga: o transporte intramolecular, intermolecular e o contato entre partículas, como é mostrado na Figura 8.



**Figura 8.** Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte interpartículas.

### 1.3.1. Síntese da polianilina

As polianilinas podem ser preparadas por síntese química ou eletroquímica. Os dois métodos apresentam vantagens e desvantagens e, dependendo do uso final do material, deve-se decidir qual via será utilizada no preparo do polímero.

Uma das vantagens da síntese química é de se produzir um polímero com alto peso molecular e com grande pureza, que pode ser obtido em laboratório em quantidades relativamente grandes. Já o polímero produzido por via eletroquímica apresenta uma maior facilidade no controle de crescimento polimérico e, além disso, a síntese não necessita de agente oxidante, além disso, a PANI é obtida como um filme fino sobre um eletrodo. Por outro lado, existem alguns inconvenientes tais como: obtenção de um material com baixo peso molecular [41,42] e a dificuldade em se obter grandes quantidades de material.



### 1.3.1.1. Síntese eletroquímica da polianilina

A síntese eletroquímica da polianilina e de outros copolímeros de PANI é resultado da oxidação anódica do monômero, o qual se deposita no eletrodo de trabalho como um filme insolúvel. Polianilinas preparadas por este método em geral são depositadas sobre eletrodos metálicos inertes, tais como platina, ouro ou até mesmo sobre carbono vítreo, semicondutores, vidros condutores e opticamente transparentes, etc.

A polimerização da anilina pode ser feita utilizando a técnica de voltametria cíclica, variando-se o potencial de -0,2V a 1,2V (*versus* calomelano, ECS), com velocidade de varredura de potencial de 10 a 100 mV.s<sup>-1</sup>, empregando como eletrólito de suporte uma solução ácida de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, dentre outros [41,43].

O método de síntese eletroquímica da anilina em relação à síntese química apresenta algumas vantagens tais como, maior controle da reação de polimerização; a síntese não necessita de um agente oxidante, facilidade de caracterização “*in situ*” por técnicas espectroscópicas e o polímero é obtido na forma de um filme fino, homogêneo e até transparente. No entanto, algumas das desvantagens da síntese eletroquímica são: dificuldade para espessamento e remoção do polímero do eletrodo de trabalho, na forma de um filme auto-sustentável, o polímero geralmente possui baixa massa molar (<9000 g.mol<sup>-1</sup>) [41], e também há uma grande dificuldade de se obter o polímero em grandes quantidades, e por isso este método de obtenção da polianilina, não é muito utilizado industrialmente.

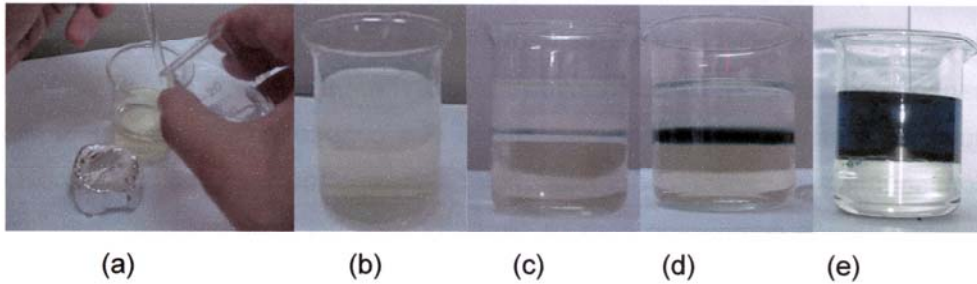
### 1.3.1.2. Síntese química da polianilina

A síntese química da PANI tem como grande vantagem o fato de produzir um polímero com elevado grau de pureza, já dopado, com alto peso molecular e em grandes quantidades, na forma de um pó verde escuro [44,45]. A obtenção de um polímero com alto peso molecular é desejável, uma vez que a condutividade elétrica e a resistência mecânica melhoram significativamente com aumento do peso molecular do polímero [46].

A polianilina pode ser preparada através da oxidação química da anilina utilizando um agente oxidante apropriado, tais como persulfato de amônio ((NH)<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>); dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); ou o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); dentre outros, em meio fortemente ácido (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>). A condição de preparo da PANI mais empregada foi proposta por MacDiarmid e colaboradores [45], nesta condição a PANI é preparada utilizando o (NH)<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, a razão molar de monômero e agente oxidante geralmente utilizada e de 4:1 respectivamente. O produto principal da reação será o sal de esmeraldina, que pode ser desprotonada em solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), resultando na base esmeraldina, que é um pó azul escuro com brilho metálico.

Mattoso [41] desenvolveu um método de síntese para PANI que permite a obtenção de um polímero com alto peso molecular. Este método consiste em adicionar ao meio reacional um sal inorgânico inerte (LiCl), que por sua vez blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica facilitando a aproximação e adição dos monômeros, que também estão carregados positivamente, a cadeia em crescimento. Com a adição do LiCl foi observado um aumento no peso molecular com a adição deste sal (de  $\bar{M}_w = 53.000$  para  $\bar{M}_w = 218.000 \text{g.mol}^{-1}$ ), observou-se ainda um aumento no peso molecular com a diminuição da temperatura (de  $\bar{M}_w = 218.000$  para  $\bar{M}_w = 384.900 \text{g.mol}^{-1}$ ) [46].

Outra forma de se obter a PANI é se utilizando a síntese interfacial. Esta vem sendo muito utilizada devido à possibilidade de se obter nanofibras, que podem formar um filme poroso com um aumento significativo na área superficial em contato com o analito [47,49]. Como o próprio nome já diz, a polimerização ocorre na interface entre duas fases líquidas e imiscíveis. A taxa de polimerização é controlada através da difusão dos reagentes para a interface onde reagem entre si [50]. Inicialmente dissolve-se o monômero em um solvente orgânico (tolueno, benzeno, etc) e adiciona-se a uma solução aquosa contendo inicialmente o dopante (normalmente HCl) e o agente oxidante, em seguida mistura-se estas. A Figura 9 apresenta as varias etapas de polimerização [50].



**Figura 9.** Fotos mostrando todos os estágios da polimerização interfacial da PANI. (a) adição do monômero em um solvente orgânico a uma solução aquosa contendo o agente dopante e o oxidante; (b) estágio inicial; (c) início da polimerização; (d) estágio intermediário mostrando o aumento da camada polimerizada; (e) estágio final da polimerização.

#### 1.4. Blendas de Polianilina

A polianilina parcialmente protonada (o sal de esmeraldina, condutor) pode ser obtida quimicamente como dito anteriormente, a partir da polimerização da anilina em meio ácido com a adição de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . As polianilinas protonadas com ácidos inorgânicos, como o HCl, apresentam em geral valores de condutividade elétrica entre  $0,01$  e  $1,00 \text{ S.cm}^{-1}$ . Entretanto, a PANI na forma de sal de esmeraldina é insolúvel em solventes orgânicos, infusível e suas propriedades mecânicas são bastante pobres [51]. Assim, vários estudos vêm sendo feitos entre misturas de polímeros isolantes com condutores, com o objetivo de se obter um material polimérico com boas propriedades mecânicas e de fácil processamento, características dos polímeros isolantes, associadas às propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores.

Considerando as aplicações tecnológicas, muitos grupos de pesquisa têm trabalhado na preparação de blendas de PIC com polímeros convencionais. Diferentes polímeros têm sido estudados, tais como: poli-carbonato, PC [52], poli(metil metacrilato), PMMA [53-56], poli(álcool vinílico), PVA [57,58], etileno-co-acetato de vinila, EVA [59], poli(estireno-butadieno-estireno), SBS [60,61], polipropileno, PP [62], poliamida [63], poli(cloreto de vinila), PVC [64] e cristal líquido [65].

A preparação de blendas de PANI com os polímeros convencionais pode ser realizada por diferentes métodos. Um procedimento interessante para a preparação de uma blenda polimérica quando os polímeros (isolante e condutor) são imiscíveis é a polimerização de um deles "*in situ*". Neste método, uma solução de anilina é misturada com a matriz hospedeira e então a solução de oxidante é adicionada à mistura. Blendas de PANI com Nilon-6 [66,67], PMMA [68], PVA [69], PET [70], NAFION [71] vêm sendo preparadas por este método.

Um segundo método para a preparação de blendas é a polimerização por emulsificação. Neste método, a síntese é realizada em um sistema micelar, isto é, a reação de polimerização ocorre na superfície das micelas que contém, além do monômero, a matriz hospedeira. Em uma segunda fase, por exemplo, aquosa, é adicionado o agente oxidante. Desta forma, a reação ocorre em um sistema bifásico. Uma vantagem deste método é a possibilidade de controle do peso molecular do polímero por agentes de transferência de cadeia. Este procedimento foi utilizado para preparar blendas PANI/PS [72], PANI/PC [73], PANI/EVA [74]. A preparação de blendas por emulsificação leva a um aumento da miscibilidade dos polímeros uma vez que a reação ocorre na superfície da matriz hospedeira. Desta forma, a reação é controlada pelas características desta interface.

Um método bastante comum é a dissolução da polianilina e do outro polímero em um solvente comum. Este método é bastante simples e tem sido muito relatado na literatura, conforme descrito na revisão de Anand e colaboradores [51]. Esta técnica consiste na solubilização do polímero condutor com o isolante em um solvente comum, por um determinado tempo, seguido pela evaporação do solvente. Neste processo, a solubilidade da mistura é muito importante, uma vez que esta pode variar para cada polímero, podendo ocorrer segregação de fases.

Neste método a PANI é desprotonada em uma solução básica de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , com o objetivo de aumentar sua solubilidade no solvente orgânico, sendo que a base esmeraldina é solúvel em alguns solventes como o n-metil-3-pirrolidona, dimetilsulfóxido, clorofórmio, dentre outros [75]. Em seguida, esta pode ser protonada novamente com ácidos carboxílicos de cadeias longas ou ácidos orgânicos com grupos sulfonas laterais; em geral os ácidos mais empregados são ácido canforsulfônico (CSA) e o ácido dodecilbenzolsulfônico (DBSA). Por fim, uma solução do polímero isolante

dissolvido no mesmo solvente é misturada à solução de PANI. Depois o solvente é evaporado formando uma blenda de PANI com o outro polímero.

Uma outra vantagem deste método é a possibilidade da utilização de um solvente apropriado, como a mistura de m-cresol e clorofórmio, que promove uma mudança da estrutura conformacional das cadeias poliméricas. Este fenômeno é conhecido como dopagem secundária e, além das modificações no arranjo tridimensional das cadeias, leva a um importante aumento na condutividade da PANI. Por exemplo, quando utilizada uma mistura de m-cresol:clorofórmio com menos de 25% de m-cresol as cadeias de PANI tem uma conformação enovelada, e quando um valor acima de 25% é empregado a conformação das cadeias passa a ser estendida, portanto mais organizada [36].

Finalmente, a preparação de blendas por fusão tem sido proposta. A desvantagem desta última metodologia é que com as temperaturas necessárias para a fusão da matriz hospedeira pode ocorrer a degradação da PANI, acarretando em uma diminuição de sua condutividade. Este método foi proposto para a preparação de blendas de PANI/PVC [76], PANI/ABS [77], onde ABS é o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, para utilização em blindagem eletromagnética.

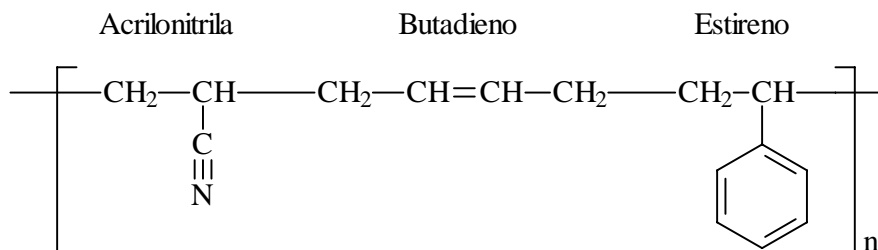
Há poucos trabalhos na literatura de blendas de PANI/ABS, sendo que primeiro foi realizado por Heeger em 1993 [78], que apenas determinou o limite de percolação deste sistema, encontrando um valor aproximado de 5% e uma alta condutividade em torno de  $10 \text{ S.cm}^{-1}$ . Parkhutik [79] estudou a polimerização “*in situ*” da polianilina em ABS, onde foi formado um filme uniforme PANI sobre o ABS. Os demais trabalhos são do grupo de Dhawan [77,80,81]. Num primeiro trabalho [77], foram preparadas blendas de PANI/ABS pelo método de fusão, onde os dois polímeros foram misturados e extrudados a uma temperatura  $180^\circ\text{C}$ , no entanto, como dito anteriormente, nesta temperatura pode haver a degradação das propriedades elétricas da PANI. Deste modo, foi obtida uma condutividade elétrica baixa para este sistema, porém o suficiente para a aplicação em blindagem eletromagnética. Surpreendentemente, Dhawan publicou o mesmo artigo duas vezes na mesma revista [80,81]. Nestes trabalhos foram preparados sensores de amônia, utilizando um sistema de PANI/ABS. O sistema foi feito pelo método do solvente comum, o ácido p-toluenosulfônico foi empregado com

dopante da PANI, o sistema quando exposto a uma solução aquosa de amônia, aumentava sua resistência elétrica, devido a interação do  $\text{NH}_4^+$  com o dopante.

Deste modo, neste trabalho serão preparadas blendas de PANI com ABS, pelo método de solubilização em um solvente comum. Este polímero de engenharia será empregado devido suas propriedades mecânicas, que podem ser moldadas de acordo com variação composição de seus constituintes. Assim em seguida será dada uma breve descrição deste material.

### 1.4.1. ABS e SAN

Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) identifica-se como uma ampla família de polímeros termoplásticos de engenharia, com uma faixa de características de alto desempenho. A Figura 10 apresenta a estrutura deste copolímero.



**Figura 10.** Formula genérica proposta para o ABS.

O ABS é um termoplástico versátil, apresentando uma variada aplicabilidade podendo ser processado por variadas técnicas. A versatilidade do ABS se deve ao fato de suas propriedades poderem ser facilmente projetadas para um processo e aplicação, pela variação dos seus três constituintes básicos: acrilonitrila, butadieno e estireno. Em termos gerais, a acrilonitrila contribui para a elevação da resistência química, resistência ao calor, dureza superficial e resistência à flexão do material resultante; o butadieno confere resistência ao impacto e o estireno é responsável pela rigidez, processabilidade e brilho. Aumentando-se o teor de butadieno ou o peso molecular, a resistência ao impacto é aumentada. O butadieno também controla a retenção de propriedades de impacto do ABS a baixas temperaturas. Por outro lado,

aumentando-se o teor de estireno a resistência ao impacto é reduzida, porém melhorando o fluxo, e portanto, a processabilidade [82].

Este material foi desenvolvido nos Estados Unidos em 1948: são copolímeros produzidos tanto por mistura mecânica de estireno-acrilonitrila (SAN) com elastômeros baseados no butadieno, como por enxerto de estireno-acrilonitrila em polibutadieno na forma de látex [83].

A copolimerização de borracha tipo polibutadieno com estireno e acrilonitrila favorece a formação de uma morfologia onde há uma fase elastomérica dispersa numa matriz termoplástica constituída de estireno e acrilonitrila (SAN). A grafitação de moléculas de SAN junto à fase elastomérica, durante as etapas de copolimerização, favorece um processo de acoplagem ideal entre esta fase a matriz termoplástica. Como resultado, obtém-se uma elevada resistência ao impacto para o ABS, mesmo a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Acresce-se a esta característica positiva a resistência termo-mecânica proporcionada pela matriz termoplástica SAN que possui  $T_g$  acima de 100°C [84], dependendo dos teores de borracha no ABS.

O ABS, portanto, é um modificador de impacto que oferece mais atrativos do que os elastômeros convencionais, pois melhora as propriedades mecânicas sob o impacto e não afeta a resistência termo-mecânica do polímero ao ser modificado. Além disso, o ABS é um modificador termoplástico cujas características reológicas favorecem a sua incorporação em outros termoplásticos, quando comparado aos elastômeros que possuem elevadas viscosidades no estado fundido [84].

Estas são as principais razões pelas quais os copolímeros tipo ABS têm sido utilizados comercialmente como modificadores de impacto para termoplásticos tais como PC, PVC e poliamidas [83,84].

#### **1.4.2. Condutividade elétrica em Blendas de Polianilina**

O mecanismo de condutividade da PANI tem sido descrito como “*hopping*” de distâncias variáveis unidimensional [85-91], ou tridimensional [92], ou ainda um regime misto de condução metálica com hopping [82].

O mecanismo de condutividade está associado a uma grande gama de fatores

relacionados com a composição do polímero ou da blenda. Mesmo para o polímero condutor puro como para blendas, que existem regiões com diferentes tipos de organização, isto é, regiões amorfas e cristalinas, o mecanismo de condução pode ser misto e refletir estas diferenças. Neste sentido, experimentos de condutividade DC em função da temperatura são adequados para identificar o mecanismo de condutividade, uma vez que o comportamento destas regiões, amorfas e cristalinas, em função da temperatura é distinto.

Por outro lado, como afirmado acima, o mecanismo de condução depende das condições de preparo da blenda. Este fato reflete-se facilmente no limite de percolação do sistema, sendo que o limite de percolação é definido como “a quantidade mínima de carga necessária para se chegar ao limiar de condutividade”, isto é, para uma blenda, a fração molar mínima a partir da qual a mesma comporta-se, desde um ponto de vista eletrônico, como o polímero condutor. Por exemplo, para blendas de PANI-PU (poliuretana), o limite de percolação é cerca de 15% em massa de PANI [93] enquanto que para PANI-PVK [94] (PVK, poli(vinilcarbazola), PANI-PMMA [75] e PANI-SBS [43] o limite fica em torno de 5 % em massa. O limite de percolação de blendas pode ser calculado a partir da teoria de percolação [95], resumida na equação 1:

$$\sigma(f) = C|f - f_c|^t \quad (1)$$

Onde  $f$  é a fração volumétrica da PANI,  $f_c$  é a fração volumétrica crítica (limite de percolação),  $C$  é uma constante de proporcionalidade e  $t$  o expoente crítico. Segundo a teoria clássica de percolação, o expoente crítico dá dimensionalidade ao sistema, quando o valor de  $t \cong 1$  representa um sistema em duas dimensões e  $t \cong 2$  um sistema em três dimensões. Em geral para blendas de PANI, os valores encontrados indicam que a condutividade se dá em três dimensões [61,92,96].

Entretanto as vantagens de se preparar blendas destes materiais é que pequenas quantidades do polímero condutor dispersas no polímero convencional são necessárias para se obter valores de condutividade suficiente para diversas aplicações tecnológicas.



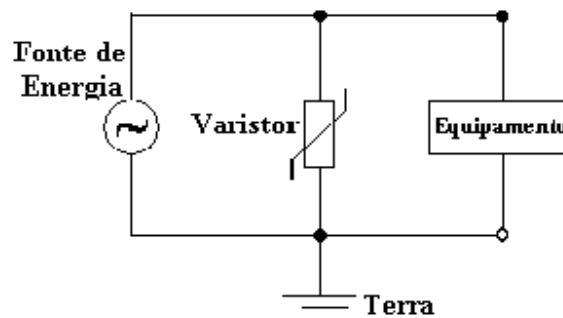
### **1.4.3. Aplicações tecnológicas das blendas de PANI/ABS**

Como citado anteriormente (item 1.1), há descrito na literatura inúmeras aplicações para polímeros condutores, que vão de aplicações mais simples como em proteção antiestática a usos mais nobres como a preparação de músculos artificiais. No entanto, não há na literatura relatos sobre a utilização destes materiais na construção de varistores, que são por sua vez construídos geralmente com materiais cerâmicos. Também há poucos relatos do emprego de polímeros condutores na construção de dispositivos de proteção antiestática. Neste sentido, a seguir serão apresentados os conceitos do funcionamento básico destes dois dispositivos, sendo que neste trabalho foram construídos varistores de PANI/ABS e uma tinta antiestática de PANI/ABS depositada sobre papelão.

#### **1.4.3.1. Varistores**

Os materiais cuja relação corrente-tensão é linear são denominados resistores lineares ou ôhmicos. Por outro lado, os materiais que exibem comportamento não linear entre corrente e tensão são denominados resistores variáveis, resistores não ôhmicos ou varistores. Varistores, em geral, são materiais eletro-cerâmicos, cuja característica principal é a diminuição da resistência elétrica quando ocorre um aumento na intensidade do campo elétrico aplicado [97].

Um circuito elétrico simples, que representa a atuação destes materiais varistivos como dispositivo eletrônico, é ilustrado na Figura 11, onde é apresentado um sistema varistor em paralelo a um sistema de alimentação de energia e a um equipamento. Em tensões elétricas superiores a capacidade da fonte é acionado o sistema varistor, onde a descarga elétrica é acumulada e posteriormente descarregada ao sistema de conexão terra. Assim, evita-se que o equipamento seja exposto a esta sobre-tensão.



**Figura 11.** Circuito eletrônico contendo o sistema varistor aplicado à proteção de um equipamento eletrônico.

Os primeiros estudos sobre materiais varistores data de 1957, quando Valee e Mashkovich descobriram que o sistema binário  $\text{ZnO-TiO}_2$  possuía propriedades não ôhmicas [97]. Desde então, sistemas varistivos de  $\text{ZnO}$  são os mais estudados. Em 1995 Pianaro desenvolveu o varistor de  $\text{SnO}_2$  [98] que possui um grande potencial tecnológico, mas ainda não utilizado comercialmente.

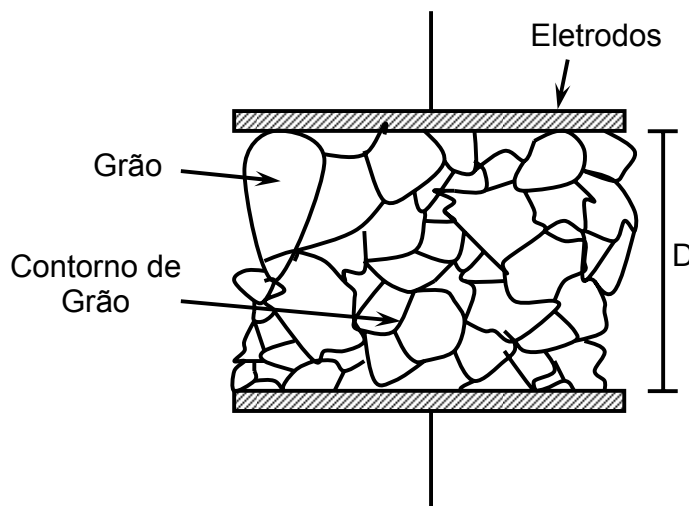
Varistores convencionais são compostos de corpos cerâmicos formados por grãos de  $\text{ZnO}$ , em outras palavras, estes dispositivos são cerâmicas policristalinas e, como todo material policristalino, possuem alta concentração de defeitos estruturais, superficiais e eletrônicos (intrínsecos e extrínsecos). O tipo e a quantidade destes defeitos estão diretamente relacionados com as diversas etapas de processamento empregado na obtenção das peças cerâmicas. Estes sistemas têm como característica principal a presença de grãos condutores, os quais estão interligados por uma interface altamente resistiva (contorno de grão), como apresentado na Figura 12.

Materiais varistivos apresentam composição química complexa, sendo que suas propriedades elétricas dependem de parâmetros físico-químicos, tais como: tipo de processamento empregado, temperatura de sinterização, taxas de aquecimentos e resfriamento, por fim natureza química do dopante empregado [97].

Varistores são utilizados nas mais diversas áreas para a proteção de equipamentos da sobretensão da rede elétrica. A Tabela 2 apresenta diversas aplicações destes materiais [99].

**Tabela 2.** Áreas de aplicações para varistores e alguns de seus exemplos típicos.

Aplicações	Exemplos
Telecomunicações	Aparelhos de fax, modem, telefones celulares e sistemas de transmissão.
Controles Industriais	Sistemas de controle remoto, alarmes, elevadores.
Transmissão de Energia Elétrica	Retificadores, conversores de alta potência, transformadores, linhas de distribuição e transmissão de energia.
Medicina	Equipamentos de diagnóstico, terapêuticos, tomógrafos, aparelhos de ressonância magnética e equipamentos para exames cardíacos.
Sistemas de Informação	Aquisição de dados como computadores, interfaces, aparelhos de videocassetes, relógios eletrônicos e DVD's.



**Figura 12.** Ilustração da microestrutura característica de um varistor com grão de ZnO pouco homogêneo (D é a distância entre os eletrodos).

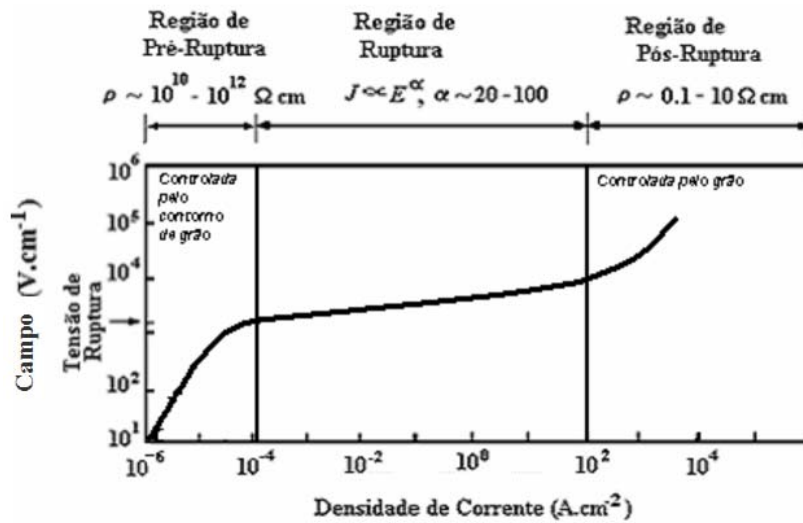
A curva característica de varistores com propriedade não linear entre corrente e tensão é apresentada na Figura 13. Esta curva pode ser dividida em três regiões distintas:

**1ª Região:** chamada de região ôhmica ou linear ou ainda de pré-ruptura: nesta região a lei de Ohm é satisfeita, a relação entre a tensão e a corrente é linear, e observa-se uma forte dependência entre a condução elétrica e a temperatura, esta região caracterizada por uma baixa densidade de

corrente. Porém na parte final desta região o comportamento deixa de ser linear, originando uma região intermediária entre a região de ruptura e a região linear, porém ainda a condutividade elétrica é dependente da temperatura.

**2ª Região:** região denominada de não-linear ou não-ôhmica ou de ruptura: nesta região a condutividade é independente da temperatura, a lei de Ohm não é válida. Sendo que, uma pequena variação no potencial elétrico aplicado produz uma grande variação na densidade de corrente, passando o sistema de resistivo para um condutor de grande magnitude, sendo esta a principal característica dos varistores [100]. Nesta região obtêm-se informações fundamentais a respeito da eficiência das barreiras de potencial. À medida que a tensão aumenta, um certo número de elétrons pode alcançar um valor de energia suficientemente alto para que possam tunelar através da barreira de potencial ou ainda alguns elétrons podem atravessar barreiras não efetivas em tensões menores que a tensão de ruptura, originando correntes de fuga [97].

**3ª Região:** de pós-ruptura: somente é observada para altas densidades de correntes, esta região esta associada à resistividade elétrica do interior dos grãos, e é marcada por uma sensível diminuição da não linearidade [99].



**Figura 13.** Representação do campo elétrico em função da densidade de corrente, característico de sistemas varistores [100].

Como dito anteriormente, nos materiais varistivos a corrente não varia linearmente com o potencial aplicado logo, a lei de Ohm não é válida, sendo a equação 2 [99], mais apropriada para descrever o comportamento elétrico dos varistores.

$$J = C.E^\alpha \quad (2)$$

onde: J a densidade de corrente que atravessa o circuito, E, o campo elétrico aplicado, C uma constante relacionada com a microestrutura e  $\alpha$  o coeficiente de não-linearidade. Pela equação 2, quanto maior for o valor de  $\alpha$ , melhor é o varistor. Este coeficiente pode ser calculado pela equação 3.

$$\alpha = \frac{\log(J_2) - \log(J_1)}{\log(E_2) - \log(E_1)} \quad (3)$$

onde:  $J_1$  e  $J_2$  são as densidades de corrente nos campos  $E_1$  e  $E_2$ , respectivamente.

De acordo com Figura 12, além do valor de  $\alpha$ , o comportamento não-linear dos varistores está, também, está relacionado com a tensão de ruptura ( $V_r$ ), que pode ser

definida pelo número médio de barreiras elétricas ( $v_b$ ), formadas em série entre os eletrodos do material. Assim o valor de tensão de ruptura pode ser calculado pela equação 4 [101].

$$V_r = \bar{n} \cdot v_b \quad (4)$$

Levando-se em consideração que o número médio de barreiras elétricas formadas no material é inversamente proporcional ao tamanho médio do grão ( $\bar{d}$ ), têm-se:

$$V_r = \frac{D \cdot v_b}{\bar{d}} \quad (5)$$

onde:  $D$  é o espaçamento entre os eletrodos (Figura 12) e  $\bar{d}$  é o tamanho médio do grão. Assim pode-se atingir a tensão de ruptura variando-se a distância entre os eletrodos ou variando-se o tamanho médio dos grãos, deste modo, pode-se alterar o número de barreiras elétricas formadas sem alterar a espessura do varistor.

Um comportamento não ôhmico de filmes de blenda de PANI com PMMA foi descrito e atribuído à formação de uma barreira Schottky entre os contatos de ouro e a blenda polimérica [53]. O interesse no comportamento não ôhmico nestas blendas é devido a possibilidade de construir varistores de materiais poliméricos.

### 1.4.3.2. Proteção Antiestática

Embalagens com características antiestáticas despertam o interesse para aplicações tecnológicas no acondicionamento de circuitos eletrônicos. Para esta aplicação, é necessário que a embalagem tenha uma condutividade da ordem de  $10^{-9}$  até  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ . Nestas embalagens são utilizados agentes antiestáticos que alteram as propriedades elétricas da embalagem, reduzindo a resistência elétrica de sua superfície a um valor que permite a rápida dissipação da carga eletrostática [102].

Baseando-se nos fatores que determinam a carga elétrica estática nos polímeros, pode-se tentar eliminar esta carga através de alguns métodos tais como: aumentando a umidade relativa do ambiente do produto, pois aumenta a condutividade superficial do produto; aumentando a condutividade elétrica do ar através de ionizadores, permitindo a dissipação da carga no ar; aumentando a condutividade superficial do material pelo uso de aditivo antiestáticos incorporados à massa do polimérica ou aplicados à superfície da embalagem ou do produto [103].

Os antiestáticos atuam na superfície do produto e existem duas formas de adição destes materiais ao produto: a primeira é adição à massa polimérica (antiestáticos internos), estes são adicionados antes ou durante o processamento e por migração vão para a superfície do material, as moléculas deste tipo de aditivo possuem partes hidrofílicas e hidrofóbicas. Os antiestáticos internos apresentam como vantagem a facilidade de manipulação e capacidade de regeneração após a limpeza do produto. A segunda é adição do aditivo diretamente na superfície da embalagem ou do produto (antiestáticos externos); a desvantagem deste método é a eliminação do agente com o tempo devido a limpeza ou migração para o interior do material.

Estes agentes antiestáticos são utilizados para dissipar carga elétrica na superfície da peça ou para dissipar eletricidade de um modo geral, como em aterramento de equipamentos, em outras palavras estes agentes são utilizados para diversos fins tais como:

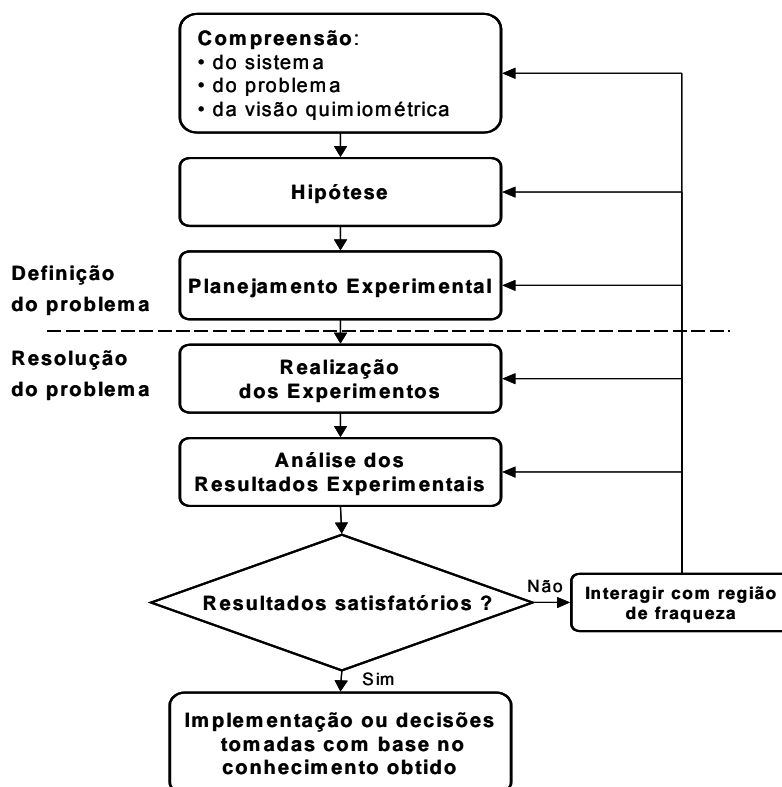
1. *Evitar acúmulo de poeira;*
1. *Dissipar a eletricidade evitando choques elétricos;*
2. *Evitar danos eletrostáticos em equipamentos eletrônicos sensíveis;*
3. *Evitar a geração de faíscas, evitando explosões;*

Outra forma de aumentar a condutividade superficial de peças plásticas é a adição de cargas funcionais. Atualmente são utilizados a adição de ceras, óleos amílicos ou negro de fumo ao polímero para obter os valores de condutividade desejados. Para obter embalagens com condutividade maiores do que  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  é necessário adicionar negro de fumo e, portanto, não é possível obter-se embalagens transparentes.

## 1.5. Quimiometria

A perda de tempo na definição do problema analítico de forma adequada ajuda a assegurar que o mesmo estará sendo resolvido da maneira mais eficaz. A definição do problema envolve o questionamento das perguntas corretas, medir as respostas, a organização dos problemas em termos quimiométricos e o planejamento de como os problemas serão resolvidos.

Os passos básicos necessários à resolução do problema analítico podem ser descritos usando o método de resolução de problemas científicos, apresentado na Figura 14 [104].



**Figura 14.** Ilustração do processo de resolução de problemas científicos.

O primeiro passo é a obtenção do conhecimento do contexto do problema, ou seja, o sistema. Somente com a compreensão do sistema o problema poderá ser resolvido. Esse entendimento leva à proposição de uma hipótese, ou seja, a definição do problema e proposições de soluções que incluam considerações sobre como as



possíveis ferramentas quimiométricas podem ser usadas na resolução do problema. A etapa de planejamento é o próximo passo e inclui quais dados serão coletados e a forma como isso será feito [104].

É comum aparecerem problemas em que é preciso se estudar uma propriedade de interesse, e essa, por sua vez, é afetada por um grande número de fatores experimentais. De acordo com o senso comum, fixa-se um dos fatores num certo nível e varia-se um outro até descobrir qual o nível desse outro fator que produz a maior resposta da propriedade de interesse. Depois, mantendo esse fator no nível ótimo encontrado, varia-se o nível do primeiro fator até descobrir o valor dele, que também produz uma resposta máxima.

Apesar de esse ser o procedimento do senso comum, certamente não é o bom senso. Ao contrário do que se poderia esperar, é muito melhor fazer variar todos os fatores ao mesmo tempo. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Esse comportamento chamado de interação entre os fatores é um fenômeno que ocorre com muita frequência.

Baseado nesses conceitos, o uso de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, permite extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo-se um número mínimo de experimentos [105].

Os principais passos no desenvolvimento de um planejamento experimental são três: 1) identificação das variáveis; 2) caracterização das variáveis e; 3) determinação do design experimental a ser utilizado. Deve-se esclarecer aqui a diferença entre o planejamento experimental e o design experimental, sendo que este último designa uma construção estatística específica tal como um planejamento fatorial ou um composto de face centrada [106].

Após a identificação das variáveis potencialmente influentes, a caracterização é realizada por meio de quatro propriedades: a) faixa de medida; b) facilidade de controle; c) facilidade de medida e; d) complexidade. Pela caracterização das variáveis as decisões podem ser tomadas na forma de como se proceder com todas as variáveis identificadas baseadas nas propriedades específicas de cada uma.

Na etapa de determinação de que tipo de design experimental pode ser utilizado, deve-se levar em consideração o estágio em que a pesquisa está sendo realizada e

disponibilidade dos recursos. Embora se recomende que os desenhos mais clássicos sejam utilizados sempre que possível, eles podem ser adaptados de acordo com o custo requerido pelos experimentos planejados, ou quando algum outro fator impossibilita o uso exato do planejamento [105].

Inicialmente, em uma situação de pouca informação, sequer sabe-se quais são as variáveis de real importância para o sistema em estudo. Nessas condições, deve-se realizar uma triagem de variáveis e descartar as não significativas, provocando redução de tempo e dinheiro gastos com elas.

Pode-se utilizar nesta etapa planejamentos como o de Plackett-Burman (PB) ou fatorial fracionário  $2^n$ , pois são extremamente econômicos e podem ser usados para o estudo de dezenas de fatores de uma só vez. Se existe a necessidade de mais informações sobre o sistema ou se as relações são mais complexas, os planejamentos de efeito linear (fatorial completo  $2^n$  ou fracionário  $2^{n-x}$ ) são mais apropriados.

Quando se requer informações mais detalhadas ainda ou quando as relações a serem modeladas requerem termos quadráticos, faz-se necessária a utilização de metodologias de superfície de resposta. Por fim, se a necessidade é por previsões mais exatas e possibilidade de extrapolações, planejamentos especiais (geralmente iterativos) podem ser utilizados.

Deste modo, neste trabalho serão utilizadas amplamente as técnicas quimiométricas na síntese da PANI bem como na otimização do processo de preparo das blendas de PANI/ABS.

## 1.6. Objetivos

Este trabalho teve como metas principais a avaliação da polimerização química da anilina e a preparação de blendas de PANI/ABS. Deste modo, os objetivos foram:

1- Avaliar a síntese química da PANI, utilizando varias técnicas de caracterização “*in situ*”, sendo elas: perfil de potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM) e impedância.

2- Avaliar as variáveis que influenciam no processo de síntese da polianilina, e como elas interferem nas propriedades finais do material através de método de planejamento fatorial.

3- Preparar e otimizar as melhores condições de preparado das blendas de PANI/ABS utilizando um planejamento fatorial. Determinar o mecanismo de transporte das blendas otimizadas.

4- Preparar varistores e dispositivos para proteção antiestática a partir de blendas de PANI/ABS.

## **Capítulo 2**

### **Procedimiento experimental**



## **2. Procedimento experimental**

### **2.1. Reagentes**

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada ( $R = 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Na etapa de avaliação da síntese da polianilina foram utilizados os reagentes: dicromato de potássio da marca Synth; anilina, persulfato de amônio, ácido clorídrico, cloreto de lítio e N-metil-pirrolidona (NMP), todos adquiridos da Mallinckrodt Baker. Na subsequente etapa de preparação e caracterização das blendas foram empregados dois tipos de ABS, um na forma de placa, contendo 12,46% de acrilonitrila e outro da marca GE na forma de pó com 23,63% de acrilonitrila. O teor de acrilonitrila em ambos polímeros foi determinado por análise elementar de nitrogênio (ver item 2.8.). Já o m-cresol, ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), ácido canforsulfônico (CSA) e o clorofórmio utilizados foram adquiridos da Aldrich.

### **2.2. Síntese da PANI**

A anilina foi purificada por destilação sob pressão reduzida. Foi utilizado no balão do destilador uma pequena quantidade de zinco em pó a fim de evitar a oxidação do monômero e, pequenos pedaços de porcelanas durante o aquecimento para evitar um borbulhamento excessivo. As frações iniciais (cabeça) e final (cauda) do destilado foram descartadas e a anilina purificada foi armazenada sob proteção de luz e calor. A temperatura de aquecimento do balão destilador foi de 80°C e a temperatura do topo da coluna de destilação foi de 36°C.

#### **2.2.1. Síntese**

O método empregado de síntese da polianilina, adaptado do trabalho de MacDiarmid e Epstein [107], é descrito a seguir:

Adicionou-se 50 mL de uma solução de HCl  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  no frasco termostaticado. Em seguida adicionou-se de 2 mL (0,022 mol) de anilina recém-destillada à solução de HCl, sob agitação constante. Em paralelo fez-se uma solução com uma quantidade apropriada de agente oxidante (persulfato de amônio) em 150 mL da solução de HCl  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ . A proporção de monômero:agente oxidante utilizada é de 4:1 mol:mol, respectivamente; esta solução também é ambientada na mesma temperatura da solução contendo anilina,  $0^{\circ}\text{C}$ . Então esta solução do agente oxidante foi adicionada rapidamente à solução contendo o monômero para que ocorresse a oxidação da anilina. Interrompeu-se a síntese depois de 2 horas de seu início, através da filtração da polianilina obtida, com uma solução  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl, até que a solução de lavagem estivesse incolor. Após a filtração, o material obtido foi seco em estufa a  $40^{\circ}\text{C}$  por um período de 12 h.

Neste trabalho foram feitas inúmeras variações do procedimento acima citado, de acordo com a necessidade de cada trabalho, assim, em cada capítulo são descritas as condições de síntese empregadas.

### **2.3. Potencial de Circuito Aberto**

Para o monitoramento do potencial de circuito aberto durante a síntese da polianilina, foi empregado um multímetro digital de alta impedância HP modelo 34410A, como eletrodo de trabalho foi utilizada uma placa de platina com área de  $1 \text{ cm}^2$ , e de referência foi um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), ambos imersos na mistura reacional.

### **2.4. Medidas elétricas**

As medidas de resistência AC das amostras de PANI e o acompanhamento da síntese foram feitos utilizando um equipamento analisador de frequências Solartron Gain Phaser, modelo 1260.

As medidas de condutividade DC das blendas foram feitas utilizando o método de duas pontas, onde a condutividade foi calculada pela equação 6.

$$\sigma = \frac{iL}{AV} \quad (6)$$

onde:  $i$  é a corrente elétrica,  $L$  é a espessura da amostra que foi medida por um micrômetro digital,  $A$  área do contato elétrico e  $V$  é o potencial.

A determinação do mecanismo de transporte das blendas, o levantamento das curvas  $I \times V$  dos varistores e a resistência elétrica dos dispositivos antiestáticos foram feitos empregando uma fonte Keithley modelo 2400. Em todas as amostras foram utilizados como contatos elétricos um filme fino de ouro depositado por evaporação. Todas as medidas foram feitas utilizando um porta amostra construído com contatos de ouro.

## 2.5. Espectroscopia de UV-Vis-NIR

Os espectros de Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo foram obtidos através de um espectrofotômetro da marca VARIAN modelo CARY 500. Para as medidas em solução foi empregada uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. Os espectros das blendas foram obtidos colocando as no suporte para filmes do equipamento. Já os espectros dos compósitos varistores e a tinta de PANI depositada sobre papelão foram feitos utilizando o módulo de reflectância difusa do próprio equipamento.

## 2.6. Espectroscopia de FT-IR

As amostras de ABS, PANI-ES, PANI-EB e dos varistores foram analisados por meio de espectroscopia de infravermelho em um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker modelo EQUINOX 55 com um acessório de ATR (monocristal de ZnSe). As condições de operação foram: região 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .



## **2.7. Microscopia ótica**

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio ótico da marca LEUCA modelo MZ-125 usando ampliação de 1000 vezes, acoplada a uma câmera digital da marca JVC modelo TK-C1480U.

## **2.8. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das blendas e da tinta de PANI/ABS deposita sobre papelão foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizado um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM).

## **2.9. Determinação do teor de acrilonitrila no ABS**

Os teores de acrilonitrila nas amostras de ABS foram determinados pelo método de análise elementar. Foi utilizado um equipamento EAGER 200, locado no Departamento de Química da UFSCar. Os teores de acrilonitrila para as amostras de ABS foram de 12,46 e 23,63 % para o ABS da marca GE em pó e para o outro ABS (sem marca) em placas, respectivamente.

## **Capítulo 3**

### **Avaliação do processo de oxidação química da anilina usando múltiplas respostas simultâneas**



### 3.1. Introdução

A PANI e seus derivados são, geralmente, sintetizados via oxidação química ou eletroquímica dos monômeros, embora algumas outras abordagens de síntese já foram relatadas [108,109]. Entre elas, o processo de polimerização por oxidação química é particularmente importante devido sua viabilidade para a produção em larga escala da PANI. Vários trabalhos [110-116] tratam deste tipo de síntese devido ao interesse fundamental sobre o mecanismo de reação, bem como sobre o fenômeno de crescimento de filmes finos de PANI em diferentes superfícies [116,117].

Foi proposto que a reação de polimerização da PANI avança através da geração de dímeros, seguido pelo processo de formação de oligômeros nas fases iniciais do crescimento do polímero [114,116,118]. Alguns autores concluíram que os oligômeros de anilina formados neste estágio apresentam-se preferencialmente na forma de oxidação pernigranilina [118] e que a cadeia continua a crescer através de um mecanismo autocatalítico [116].

O principal método usado no monitoramento da evolução da síntese química da polianilina é o acompanhamento do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), utilizando um eletrodo de trabalho, como a platina, colocado na solução de polimerização [118]. No entanto, esta técnica não fornece informações sobre os processos eletroquímicos. Epstein e colaboradores [118], baseando-se em experimentos paralelos, mostraram que no máximo de  $V_{oc}$  existe a pernigranilina analiticamente pura. Os autores mostraram ainda que o final da polimerização se dá quando não há mais variação no  $V_{oc}$ , e ainda que, neste ponto, a PANI já foi totalmente convertida em sal esmeraldina.

Outras técnicas como microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM) e espectroscopia de absorção no UV-Vis [119-121] foram utilizadas para investigar a cinética de crescimento e propriedades espectrais dos filmes de PANI. Desta forma, os objetivos desses trabalhos foram avaliar as condições experimentais (razão monômero:persulfato de amônio [119], temperatura [119], concentração de ácido [120] e oxidante [121]) para obter um polímero alto peso molecular com propriedades elétricas convenientes. Outra contribuição importante que pode ser obtida utilizando estas técnicas é a definição e avaliação do período de indução na polimerização química da anilina [110, 119-121].

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que também pode ser utilizada para se acompanhar a evolução da polimerização química da anilina [122-124]. Poucos trabalhos foram encontrados descrevendo a aplicação da EIS para a caracterização do comportamento eletroquímico dos filmes de polianilina preparados por síntese química [125-129]. Mesmo em nenhum destes artigos, foi feito um estudo para monitorar o processo de oxidação química da anilina e suas transformações. Desta forma, há uma falta de trabalhos sobre o monitoramento da síntese química da polianilina empregando a EIS. Assim, neste trabalho, foram avaliados simultaneamente o potencial circuito aberto, a impedância eletroquímica e a variação de massa de PANI depositada no eletrodo de trabalho durante oxidação química da anilina.

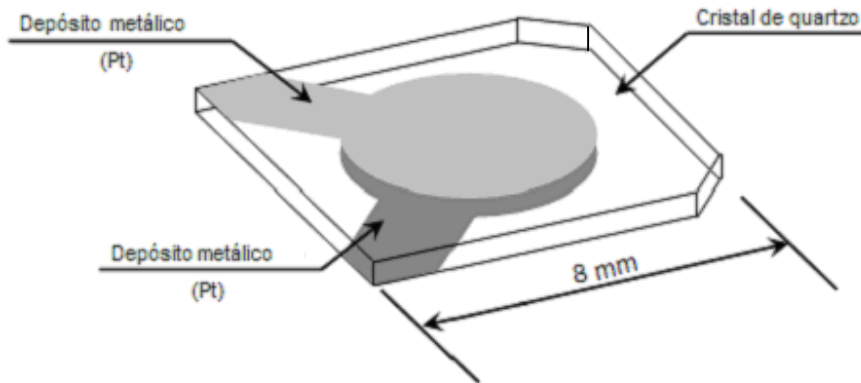
## 3.2. Experimental

### 3.2.1. Materiais e métodos

Neste trabalho, a polianilina foi preparada por oxidação química, a partir de duas soluções preparadas previamente: *solução (A)*, 240 mL de uma solução aquosa de HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  contendo  $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de anilina; *solução (B)*, 50 mL de uma solução aquosa contendo  $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (APS) (Mallinckrodt) como agente oxidante, sendo que a razão molar de APS:anilina é de 0,25. Ambas soluções foram resfriadas até a temperatura de  $0^\circ\text{C}$ . Em seguida adicionou-se a *solução A* em um reator acoplado a um termostato, o qual manteve a temperatura do reator a  $0^\circ\text{C}$  durante toda a síntese. Em seguida a *solução B* foi adicionada rapidamente à mistura reacional, e mantida sob agitação constante durante o período de 2 horas.

### 3.2.2. Instrumentação

O potencial de circuito aberto foi medido durante toda a síntese conforme descrito na literatura [118] e descrito no item 2.3. Para as medidas de microbalança utilizou-se como eletrodo de trabalho um cristal de quartzo (9 MHz AT-cut) revestido com platina ( $A = 0,2 \text{ cm}^2$ ) como mostrado na Figura 15, que foi montado convenientemente em um compartimento de Teflon que isolava-o da solução, deixando apenas um lado exposto. Como eletrodo de referência empregou-se um eletrodo de calomelano saturado e uma placa de platina ( $A=4,0 \text{ cm}^2$ ) como contra-eletrodo. Antes da utilização, os eletrodos foram limpos em solução sulfonítrica (mistura 1:1 de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , v/v); em seguida os eletrodos foram lavados com água deionizada e secos em fluxo  $\text{N}_2$ .



**Figura 15.** Ilustração do cristal de quartzo utilizado nos experimentos com microbalança

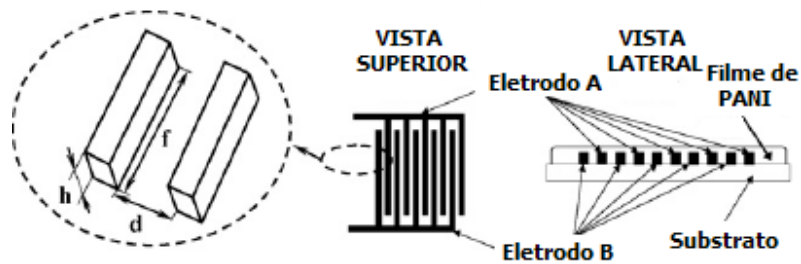
As frequências de ressonância foram medidas com um equipamento Seiko EG&G Quartz Crystal Analyzer (modelo QCA 917) acoplado a um potenciostato/galvanostato modelo EG&G PAR 263A.

A massa por unidade de área do filme de PANI,  $\Delta m$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), que cresce no eletrodo da EQCM, foi determinada através da mudança na frequência de ressonância. A frequência decresce linearmente com o aumento da massa depositada no eletrodo. A relação entre a mudança da frequência  $\Delta f$  (Hz) e  $\Delta m$  foi estabelecida por Sauerbrey [130], e dada por:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_Q\mu_Q}}\Delta m = -K\Delta m \quad (7)$$

Onde:  $f_0$  (Hz) é a frequência natural do cristal de quartzo,  $\rho_Q$  é a densidade do cristal ( $2,649\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), e  $\mu_Q$  o módulo de cisalhamento ( $2,947\times 10^{11}$ ) e K o coeficiente de massa experimental ou coeficiente de sensibilidade. A sensibilidade da MECQ foi de  $858,8 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ .

Para as medidas de impedância foi utilizado um eletrodo inter-digitado, como mostrado na Figura 16. O eletrodo foi feito a partir de um depósito de ouro no formato de pente em um substrato de fibra de vidro. Cada um dos 50 dedos possui 5 mm de comprimento (f) e 120 nm de altura (h), com espaçamento de  $15 \mu\text{m}$  entre os dedos.



**Figura 16.** Esquema ilustrativo do eletrodo inter-digado

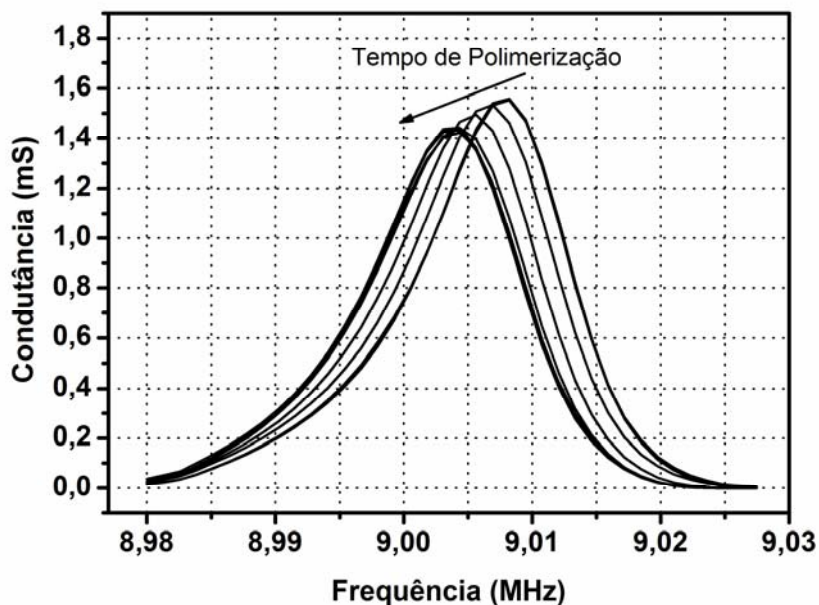
As medidas de impedância foram feitas utilizando um analisador de frequência Schlumberger Solartron Gain Phaser (modelo 1260), utilizando uma amplitude de potencial de 50 mV na frequência fixa de 1 kHz. Já as medidas de impedância eletroacústica foram feitas no cristal de quartzo no intervalo de frequência de 8,89 a 9,03 MHz.



### 3.3. Resultados e Discussão

Inicialmente, foi feito um estudo de impedância eletroacústica durante a polimerização, a fim de verificar se o filme de PANI não teria suas propriedades viscoelásticas [110] alteradas ao longo deste processo, o que inviabilizaria a utilização da equação de Sauerbrey [131]. Sabe-se que as variações de frequência de ressonância são provocadas por diversos fatores além da massa, tais como variações de viscoelasticidade ou de tensão mecânica. Desde que estas outras propriedades não sofram modificações durante a síntese da PANI, a variação da frequência no eletrodo de cristal de quartzo, usado como eletrodo de trabalho nas medidas de EQCM, poderia ser convertida em variação de massa, utilizando a equação de Sauerbrey [130] (equação 7).

Os espectros de admitância feitos durante a síntese do polímero mostram uma pequena mudança no pico e largura da curva admitância, onde há uma diminuição da altura do pico de cerca de 7 % e um pequeno alargamento em torno de 5%, que podem ser visualizadas na Figura 17. A mudança na frequência de ressonância máxima é esperada uma vez que a massa do filme sobre o eletrodo está aumentando durante este processo. Esse é um comportamento característico de filmes rígidos, ou seja, as mudanças de morfologia do polímero não afetam significativamente a frequência de ressonância da oscilação do cristal de quartzo. Então, a relação de Sauerbrey pode ser utilizada, sem considerar as mudanças de morfologia, mudanças na rigidez e efeitos de inchaço do filme que, neste caso são insignificantes e podem ser negligenciados. Hillman e Mohamoud [132] obtiveram resultado semelhante, para a viscoelasticidade de filmes de PANI preparados eletroquimicamente.



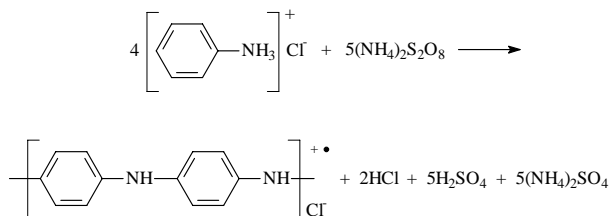
**Figura 17.** Espectros da condutância do cristal, recolhidos durante o crescimento do filme de PANI.

### 3.3.1. Perfil de $V_{oc}$ e EQCM

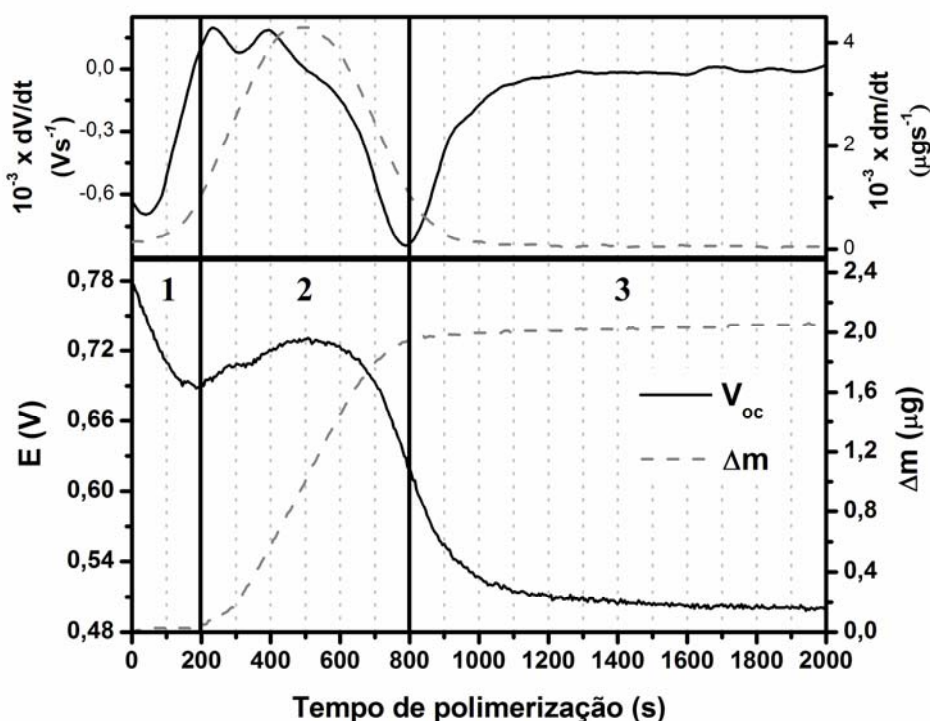
Na Figura 18 são apresentados os perfis de potencial de circuito aberto e a variação de massa do polímero em função do tempo. Esta curva foi dividida em três regiões distintas, para uma melhor compreensão dos resultados.

Como pode ser visto na *região 1* (Figura 18) após a adição da solução de APS, o potencial de circuito aberto da mistura reacional aumenta rapidamente até 0,78 V, o qual é associado à oxidação da anilina em meio ácido e está de acordo com os valores de potencial relatados na literatura [132]. Em seguida, o potencial cai até um valor mínimo de aproximadamente 0,69V depois dos 200 segundos iniciais da reação (Figura 18, *região 1*). Neste estágio, há uma mudança na coloração da mistura reacional, que passa de incolor para rosa. Este fato é uma evidência da formação de cátions radicais oligoméricos de anilina no meio reacional [133], onde os mesmos são desprotonados e

oxidados a cátions radicais ou possivelmente a cátions nitrênio. A reação de formação destes oligômeros é apresentada no Esquema 1,



**Esquema 1.** Oxidação do hidrocloreto de anilina com persulfato de amônio.



**Figura 18.** Perfil de potencial de circuito aberto e variação de massa durante a síntese da PANI. Na parte superior, apresenta-se a primeira derivada para  $V_{oc}$  e massa.

Consequentemente, a formação de oligômeros ocorre com o decréscimo do potencial para 0,69V, que é o potencial correspondente à oxidação de espécies intermediárias presente nestas condições de síntese [111]. Porém, é descrito na literatura [116], que espécies diméricas como a p-aminodifenilamina e a benzidina, podem estar presentes neste estágio da síntese. Além disso, outros intermediários

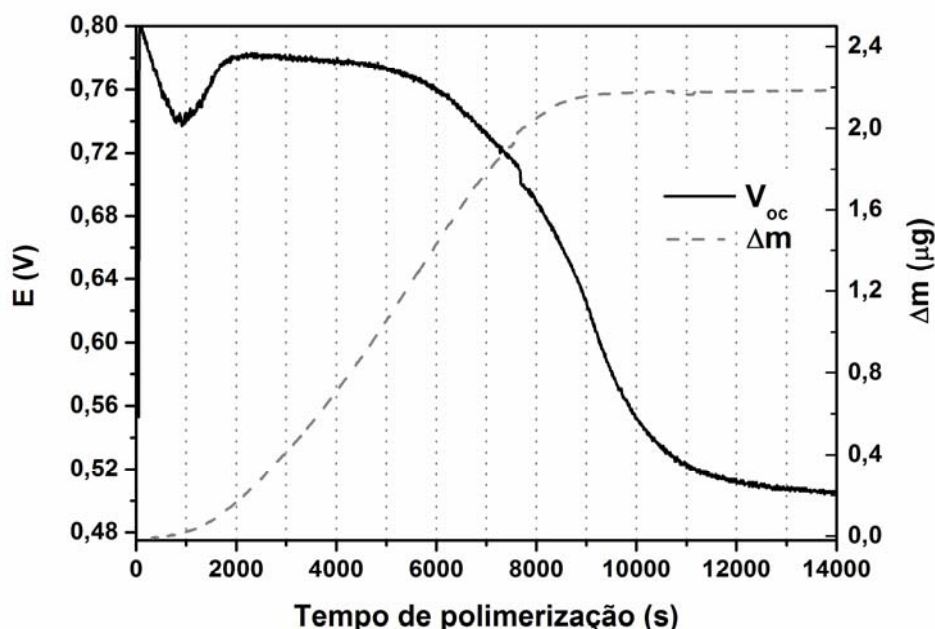
também podem estar presentes, tais como a N-fenil-1,4-benzequinonediiimina que é uma forma oxidada da p-aminodifenilamina e ainda as primeiras moléculas de polímero na forma de pernigranilina.

Por outro lado, como pode ser visto na curva de massa neste período (*região 1*), não é observada uma variação significativa da massa, sendo que as reações ocorrem principalmente em solução. Este estágio inicial da síntese da PANI é denominado de período de indução [119-121]. Neste estágio, os cátions radicais formados são adsorvidos na superfície do eletrodo e começam a reagir com outras moléculas em sua vizinhança [134]. Assim, o período de indução está estritamente relacionado com formação de intermediários de baixo peso molecular capazes de iniciar o crescimento do filme. Também é relatado na literatura que o período de indução é fortemente influenciado por vários parâmetros, tais como: concentração dos reagentes e temperatura [119-121,135].

A Figura 19 mostra o perfil de  $V_{oc}$  e a variação de massa em função do tempo. Este experimento foi realizado utilizando uma concentração dez vezes menor dos reagentes do aqueles resultados apresentado na Figura 18. De fato, como pode ser observado o período de indução é fortemente influenciado pela concentração dos reagentes, aumentando 5 vezes em relação ao realizado na condição anterior. Também pode ser observado que toda a cinética de reação é mais lenta devido a baixa concentração dos reagentes. No entanto, os valores de  $V_{oc}$  e massa são praticamente os mesmos do experimento anterior.

Voltando a analisar a Figura 18, no subsequente intervalo de tempo denominado *região 2*, a curva de massa apresenta um aumento, que obviamente está relacionado com o crescimento do polímero. Este processo começa em 200 segundos e a massa é depositada sobre o eletrodo até 800 segundos. Considerando o crescimento de massa nesta região, a constante de crescimento do filme pode ser estimada através do coeficiente angular da curva nesta região, assim o valor desta constante é de  $4,2 \text{ ng.s}^{-1}$ , uma ordem de grandeza maior que a reação feita com uma concentração dez vezes menor, que é de  $0,4 \text{ ng.s}^{-1}$ . A iniciação do crescimento do filme polimérico corresponde ao início do aumento do potencial de 0,69V para um valor máximo de 0,73V depois de 500 segundos. Alguns autores observaram que o pH do meio reacional decresce neste estágio [111] e a temperatura aumenta gradualmente [111,115,118], indicando que a

polimerização oxidativa da anilina é um processo exotérmico. A diminuição do pH foi atribuída por Beadle e colaboradores [111] ao mecanismo de polimerização que ocorre via um processo autocatalítico simultaneamente à reação de polimerização da cadeia. Este último é o mecanismo dominante, devido a existência de uma concentração suficientemente alta de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Neste mecanismo, os oligômeros de anilina oxidados atuam como agentes oxidantes das moléculas de anilina restantes a cátions radicais, ou se ligam a estas moléculas [111], De forma análoga, os oligômeros reduzidos são oxidados pelo  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  remanescente [136]. Assim, a polimerização procede por este mecanismo desde que o persulfato de amônio ainda esteja disponível no meio reacional.



**Figura 19.** Perfil de potencial de circuito aberto e massa em função do tempo, com uma concentração dez vezes menor que a inicial ( $3,2 \times 10^{-4}$  mol de anilina e  $8,0 \times 10^{-5}$  mol de  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Depois de 500 segundos, ainda é observado o valor máximo de  $V_{oc}$  (0,73V), que é o potencial característico da formação da polianilina em estado de oxidação pernigranilina [118]. Neste ponto a solução torna-se púrpura. Alguns autores [118,137] encontraram que o polímero extraído neste ponto da reação é a pernigranilina analiticamente pura. Vale a pena ressaltar que o ponto de máximo de potencial nesta

região coincide com o ponto de inflexão da curva de massa, como mostrado na Figura 18 na primeira derivada das curvas de  $V_{oc}$  e massa. Isto sugere uma mudança no mecanismo dominante do crescimento do filme, que passa de polimerização em cadeia para polimerização autocatalítica. Neste ponto, o APS foi totalmente consumido, como determinado quantitativamente por titulação por Epstein e colaboradores [118], confirmando a proposição acima. Adicionalmente, também é descrito na literatura uma diminuição do pH [111] e um grande aumento da temperatura [111,138] depois de 500 segundos, isto também caracteriza um mecanismo autocatalítico. Depois de 500 segundos é observado também um decréscimo no valor de potencial. Possivelmente, isto se deve a redução da penigranilina pelo excesso de cloreto de anilínio presente no meio reacional.

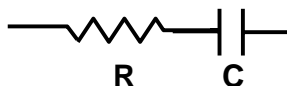
Também pode ser observado na Figura 18, que na região intermediária entre as regiões 2 e 3, o ponto de inflexão das curva de  $V_{oc}$  coincide com o final do aumento da massa. É relatado na literatura que praticamente todo o polímero formado durante a reação precipita até esse ponto, sendo que não há mais variação significativa do rendimento da reação a partir deste ponto [137].

Na região 3, o  $V_{oc}$  decresce lentamente e depois de 1800 segundos torna-se praticamente constante no valor de 0,49 V (Figura 18), que é o potencial característico da formação do estado de oxidação esmeraldina [112]. De forma análoga, depois de 800 segundos a massa do filme de PANI apresenta um crescimento de aproximadamente 5% em relação a região 2. Este resultado está de acordo com a literatura, onde foi mostrado que o peso molecular e o rendimento da síntese aumentam ligeiramente neste estágio da polimerização [139]. Beadle e colaboradores [111] observaram um aumento do pH da solução reacional neste estágio, sugerindo a entrada de prótons e de íons cloreto na estrutura da PANI. Em resumo, considerando os resultados obtidos neste trabalho utilizando como respostas o  $V_{oc}$  e a massa, e analisando-os comparativamente com aqueles descritos na literatura, a polimerização da PANI termina em 800 segundos, e ocorre somente uma estabilização do estado de oxidação da PANI depois deste ponto. Também vale a pena ressaltar que não há relatos na literatura sobre a utilização destas duas técnicas concomitantemente para a avaliação do processo de polimerização da PANI.

### 3.3.2. Impedância “*In Situ*”

As medidas de impedância “*in situ*” foram feitas para avaliar a variação das propriedades eletrônicas do polímero durante a síntese. Nas medidas de impedância foi imposta ao sistema uma pequena potencial AC que não provocou uma modificação ou mesmo perturbou o processo de crescimento do polímero, uma vez que os perfis de  $V_{oc}$  obtidos sob diferentes amplitudes de potencial AC não são diferentes daqueles observados quando nenhuma potencial AC é aplicado. As componentes real e imaginárias ( $Z'$  e  $Z''$ , respectivamente) foram medidas e são apresentadas na Figura 20.

Em geral, dados de impedância são discutidos na literatura [140-142] baseando-se na suposição que não há variação da geometria da amostra. Seguramente, isto não é o caso durante a síntese química da PANI, uma vez que a massa aumenta no eletrodo. Então, qualquer análise dos dados de impedância não corrigidos pela variação de geometria poderiam conduzir a uma falsa interpretação de seu significado físico. Considerando isso, utilizou-se a curva de massa para normalizar os dados de impedância, supondo que a densidade do polímero permaneça constante durante o crescimento do filme. Adicionalmente, as componentes da impedância foram decompostas em resistência ( $R$ ) e capacitância ( $C$ ), propondo que o material pode ser descrito por um circuito equivalente RC em série, como mostrado no Esquema 2.



**Esquema 2.** Representação de um circuito equivalente RC em série utilizado para descrever o sistema.

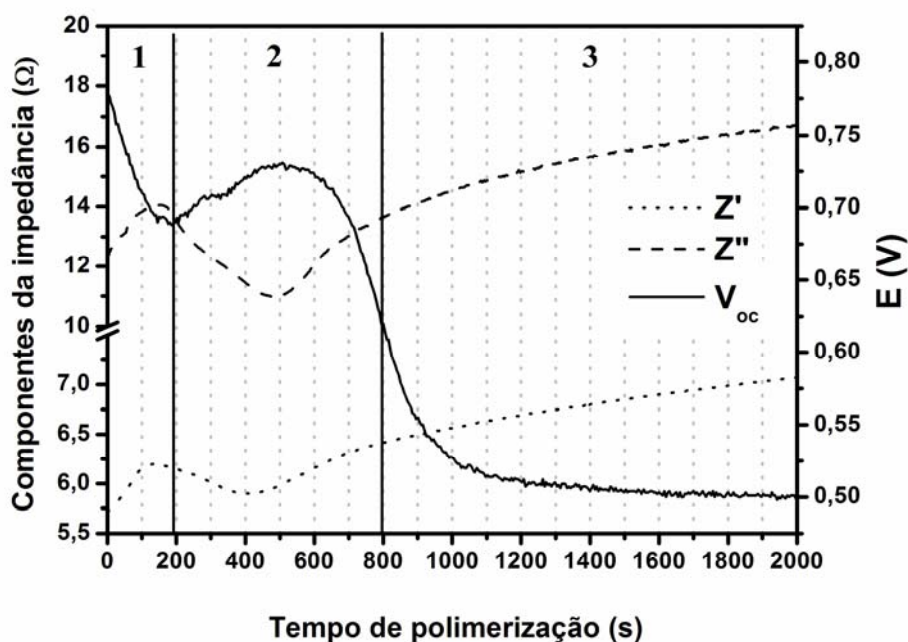
Usando os dados obtidos durante o monitoramento do crescimento do filme pela técnica de EQCM, os componentes geométricos presentes nos dados de impedância puderam ser avaliados. Como se sabe, a impedância de uma amostra é o produto da resistência com a relação de comprimento pela área,  $L/A$ . Considerando que  $Z'$  é igual a  $R$ , a resistividade ( $\rho$ ) do filme durante a síntese foi calculada a partir da equação 8:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (8)$$

Da mesma forma, considerando  $Z''$  igual a  $1/(2\pi fC)$  e o sistema eletrodo/filme de PANI como um capacitor de placas paralelas construído de duas placas de área  $A$  separados por uma distância  $L$ , pode-se estimar a variação da permissividade do filme de PANI durante a síntese, utilizando a equação 9:

$$\varepsilon = \frac{L}{2\pi f A \varepsilon_0 Z''} \quad (9)$$

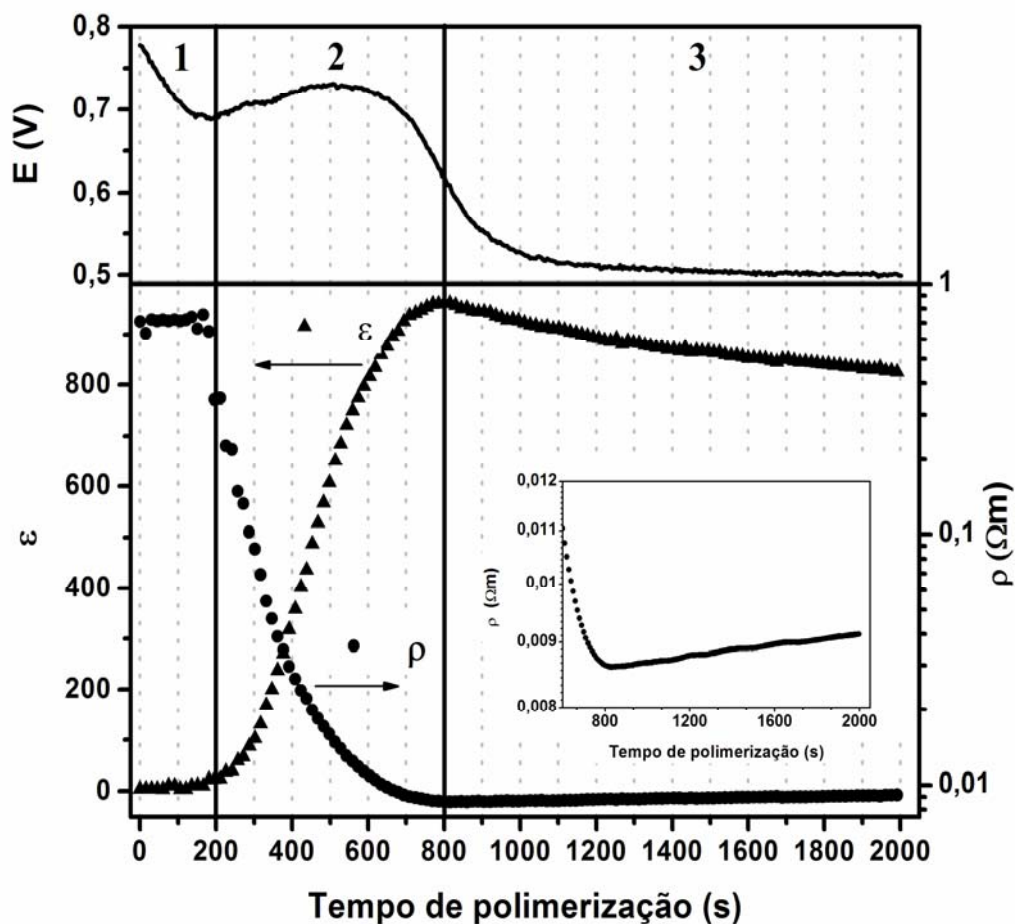
onde:  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ . Nas equações 8 e 9,  $A$  é a área superficial do eletrodo e  $L$  a espessura do filme. A espessura do filme  $L$  foi determinada considerando a densidade da PANI-HCl que é  $1,33 \text{ g.cm}^{-3}$ , como previamente determinado na literatura [143].



**Figura 20.** Variação das componentes da impedância, medidas durante a síntese da PANI e o perfil de  $V_{oc}$ .



A Figura 21 mostra a mudança da resistividade e da permissividade do filme de PANI em função do tempo de polimerização. Ambas as curvas apresentam um platô inicial relatado como o período de indução, onde não é observada a formação do polímero. Depois disso, é observada uma grande variação nos dois parâmetros, que é atribuído ao crescimento do filme (*região 2*), onde o valor da resistividade decresce enquanto o valor da permissividade aumenta. A permissividade começa a aumentar com a produção do filme sobre o eletrodo, e alcança seu máximo no final da *região 2*. O comportamento inverso é observado para a resistividade, que alcança seu mínimo também no final da *região 2*. Este ponto (aproximadamente 800 segundos) foi comparado com a curva de massa apresentado na (Figura 18), que foi caracterizado como o final do crescimento do filme. Depois do ponto de inflexão, é observado que a resistividade apresenta um pequeno crescimento (0,03%-Figura 21, detalhe), que pode ser desconsiderado. De modo semelhante, a permissividade mostra uma pequena diminuição em seu valor que será explicado a seguir.



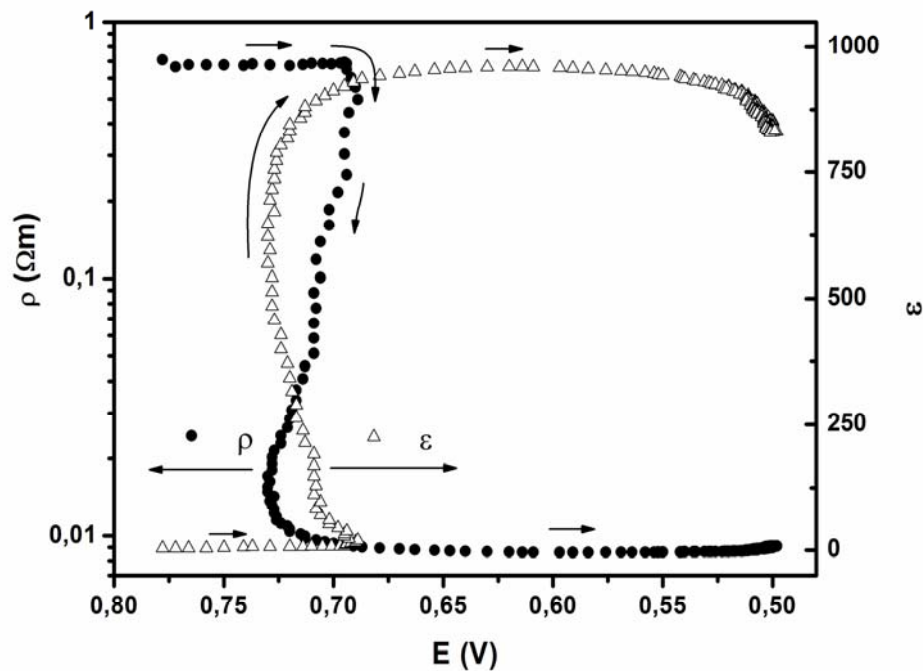
**Figura 21.** Permissividade e resistividade em função do tempo de polimerização, e o perfil de  $V_{oc}$ . No detalhe, é mostrado o estágio final da polimerização, onde um pequeno aumento da resistividade é observado.

Dos resultados de permissividade e resistividade é possível extrair algumas explicações sobre a estrutura e propriedades físico-químicas da PANI durante a síntese. O primeiro parâmetro (permissividade) varia de 4 a 980 durante o processo. Dados da literatura mostraram que o alto valor da permissividade pode estar associado à deslocalização do orbital molecular do polímero [144]. Já a resistividade diminui abruptamente (*região 2*), devido à formação de uma espécie altamente condutora no meio, o sal esmeraldina. Depois de 800 segundos a inclinação negativa da permissividade, deve se considera a possibilidade de uma variação no volume do polímero com a mudança do estado de oxidação [145]. Assumiu-se que esta mudança

no volume como uma “relaxação da estrutura do polímero”, que ocorreria devido a entrada de moléculas do eletrólito ( $H_2O$  e contra-íons) no filme polimérico e a relaxação das cadeias do polímero causada pela entrada de moléculas que também pode ser explicada pelo aumento da massa depois de 800 segundos (Figura 18).

A Figura 22 apresenta a permissividade e a resistividade em função do tempo. Este gráfico paramétrico foi construído para uma melhor compreensão dos resultados. Nesta representação, as flechas indicam o curso da reação, isto é, o aumento do tempo de reação. Como pode ser observado a resistividade decresce durante o experimento com o decréscimo do  $V_{oc}$ . Além disso, a permissividade apresenta um comportamento oposto. Ambas as curvas mostram que a síntese da PANI pode ser dividida em três estágios, de acordo com as análises anteriores. No primeiro estágio, os dois parâmetros apresentam valores constantes enquanto o potencial diminui para 0,69V. Esta região está relacionada com o período de indução, onde não há nenhuma mudança nos parâmetros do filme de PANI, uma vez que polímero ainda não começou a se formar sobre o eletrodo. Depois deste potencial, a permissividade aumenta e a resistividade diminui, sendo que há apenas um pequeno aumento no potencial nesta região. Esta região corresponde ao crescimento do filme e termina quando os dois parâmetros tornam-se praticamente constante. Pequenas mudanças nos valores de permissividade e resistividade depois de 0,62V podem ser relacionadas com as mudanças no volume do polímero, como descrito acima na interpretação dos dados de  $V_{oc}$  e massa.

Resumindo, as propriedades do filme de PANI são praticamente determinadas quando o potencial atinge 0,62V (aproximadamente 800 segundos), que é relatado como ponto final do crescimento do filme, como discutido anteriormente. As transformações que ocorrem depois deste ponto podem ser uma indicação das modificações da estrutura do polímero.



**Figura 22.** Permissividade e resistividade em função do potencial de circuito aberto.

A partir das discussões anteriores foi feito um quadro completo e consistente sobre a polimerização da PANI que foi levantado do estudo das técnicas “*in situ*”. Destes estudos foi possível demonstrar que período de indução pode ser associado às mudanças das propriedades físico-químicas da PANI durante a polimerização. Adicionalmente, foi encontrado o ponto onde não há mais mudanças significativas das propriedades eletrônicas da PANI, sendo este ponto em aproximadamente 800 segundos, 0,62, onde não há mais mudanças na massa do filme. A grande vantagem de se acompanhar a síntese química da PANI utilizando técnicas “*in situ*” em relação às técnicas “*ex situ*” convencionais, foi a possibilidade de se avaliar as propriedades físico-químicas em tempo real, sobre o polímero sintetizado e o mecanismo de polimerização.

### 3.4. Conclusão Parcial

Neste capítulo, foram relatados os resultados da investigação da síntese química da PANI utilizando diferentes técnicas “*in situ*”. Os estágios da polimerização global foram revisados com técnicas “*in situ*” e comparados com a literatura. Da mudança de  $V_{oc}$  durante a síntese, foi possível detectar a mudança de mecanismo de polimerização de crescimento de cadeia para autocatalítico. Seguindo a variação de massa e impedância, permitiu-se detectar o ponto onde não há mais crescimento do polímero. Adicionalmente, o conceito de período de indução foi definido da análise global dos resultados.

## **Capítulo 4**

### **Avaliação sistemática da síntese química da polianilina**



## 4.1. Introdução

A oxidação química da anilina, como dito anteriormente, é particularmente importante, pois é o método de síntese que permite produzir a polianilina em larga escala. Porém, muitos resultados conflitantes ainda são relatados principalmente em suas propriedades finais, que são fortemente influenciadas pelas condições de síntese. Neste sentido, muitos trabalhos têm focado seus estudos na influência das condições de polimerização sobre as propriedades gerais da PANI (características químicas, físicas, eletroquímicas, elétricas, mecânicas e morfológicas) [46,139,146-152].

Toda a literatura citada acima tem suas conclusões associadas a experimentos realizados utilizando procedimentos univariados [146]. De uma forma normal em pesquisas científicas na área de materiais e, na verdade, de forma geral em todos os ramos da ciência, é comum investigar sistemas que são afetados por grande número de variáveis experimentais que interagem entre si. Para realizar um estudo sistemático, em geral, todas as variáveis são fixas em um nível constante, exceto uma, a qual é variada até se encontrar a resposta máxima. Então, fixa esta variável e repete-se o processo até o melhor valor para cada variável ser determinado. Esta metodologia é chamada de otimização univariada [153]. Assim, as conclusões alcançadas através deste método devem ser interpretadas com cuidado, uma vez que são desconsideradas as interações entre as variáveis as quais, geralmente, ocorrem [154]. Uma alternativa a este método é alterar todos os valores das variáveis ao mesmo tempo, o que é chamado de planejamento fatorial [153]. Este método além de permitir medir a interação da variáveis, minimiza o número de experimentos a serem realizados para se medir um maior número de informações sobre o sistema.

Foram encontrados poucos trabalhos na literatura que investigam os parâmetros da síntese química da PANI utilizando uma abordagem multivariada [45,155]. Os dois trabalhos encontrados estudaram a relação entre os parâmetros de síntese e o comportamento térmico [155] ou o rendimento do polímero [45]. Entretanto, um estudo mais completo sobre a síntese química da PANI ainda é necessário para se ter uma compreensão das condições de síntese que determinam as propriedades finais do polímero.



Assim, neste trabalho, foi utilizado um planejamento fatorial para estimar e compreender as relações existentes entre as variáveis de síntese química da PANI. Foram investigadas as influências das variáveis: razão molar monômero:oxidante, agente oxidante, temperatura, o uso de LiCl em alta concentração e pH do meio, no curso da síntese e nas propriedades finais do polímero. Como resposta do sistema foram avaliados alguns parâmetros através do monitoramento do potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), para caracterizar o processo de síntese da PANI. A partir deste parâmetro foram extraídas informações sobre o tempo de indução, potencial máximo, potencial final, e tempo de precipitação do polímero. Cada uma destas respostas está associada a um estágio da síntese (oxidação da anilina, formação da pernigranilina e conversão da esmeraldina) ou as características globais do processo. Também foram avaliados os rendimentos da síntese e finalmente, as propriedades finais do polímero por espectroscopia de UV-Vis e impedância onde as respostas estudadas foram o estado de oxidação e resistividade elétrica do material formado.

## 4.2. Experimental

### 4.2.1. Materiais e métodos

A polianilina foi preparada por oxidação química adaptada do procedimento padrão proposto por MacDiarmid e colaboradores [156] (semelhante ao método descrito no item 3.2.1.). Deste modo, previamente foram preparadas duas soluções, uma *solução A* contendo 2,0 mL de anilina (0,02 mol) em 150,0 mL de HCl, e uma *solução B* foi feita com agente oxidante ( $K_2Cr_2O_7$  ou  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) em 50 mL de HCl. A razão molar anilina:agente oxidante obedeceu a um valor previamente estabelecido no planejamento fatorial e o mesmo critério foi adotado para o uso de LiCl nos experimentos. A *solução A* foi primeiramente colocada no reator sob agitação e com a temperatura controlada por um banho termostaticado, e em seguida adicionou-se ao reator a *solução B*. Após a adição do agente oxidante, a mistura reacional foi mantida em agitação constante durante 2 horas. A PANI-ES (sal de esmeraldina) obtida, foi então filtrada a vácuo e lavada com uma solução de HCl  $1,0 \text{ molL}^{-1}$ , até se obter um filtrado transparente. Por fim, a PANI-ES foi seca a  $40^\circ\text{C}$  por 48 horas.

### 4.2.2. Instrumentação

As medidas de resistência elétrica das amostras foram feitas empregando-se a técnica de impedância, conforme descrito no item 2.4. Assim, foram preparadas pastilhas de PANI, onde 0,1 g de pó do polímero foi prensado por 2 minutos a uma pressão de 160 MPa em uma prensa uniaxial. Em seguida, depositou-se ouro em ambos lados da amostra, fazendo uma estrutura Metal-Polímero-Metal.

As medidas de espectroscopia de UV-Vis foram feitas dissolvendo-se as amostras em 1-metil-2-pirrolidona (NMP), utilizando-se um cubeta de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e os espectros foram medidos na região de 300-800 nm. Finalmente, o rendimento da síntese foi calculado pela equação 10:

$$R(\%) = \frac{w_1}{w_2} \times 100 \quad (10)$$

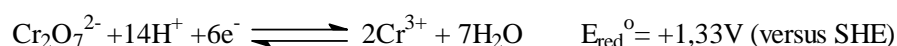
onde: R é o rendimento da síntese,  $w_1$  a massa da amostra de PANI e  $w_2$  a massa do monômero de anilina.

#### 4.2.2. Planejamento Fatorial

Foram selecionadas cinco variáveis para avaliar a síntese da PANI: temperatura, razão monômero:agente oxidante, tipo de agente oxidante, pH e a utilização de LiCl. Assim a execução de um planejamento fatorial completo seria trabalhosa, uma vez seriam necessárias 32 sínteses ( $2^5$  experimentos) de polianilina. Deste modo, o primeiro estágio deste trabalho consistiu na utilização de um planejamento fatorial fracionário, objetivando a identificação das variáveis que são realmente significativas na determinação das propriedades da PANI e que mereçam um estudo mais aprofundado.

Então, foi utilizado um planejamento fatorial fracionado  $2^{5-2}$  de resolução III, o que resulta em um total de 8 experimentos, ou seja, reduzindo o planejamento inicial a sua quarta fração. Evidentemente, esse tipo de planejamento é mais econômico, mas em compensação, produz contrastes que misturam efeitos principais com interações de dois fatores. Isto dificulta a análise dos resultados, mas é possível que alguns desses contrastes apresentem valores pequenos o suficiente para se permitir descartar as variáveis correspondentes.

Assim, dois níveis denominados alto (+) e baixo (-) foram definidos para cada variável, como apresentado na Tabela 3. O persulfato de amônio e o dicromato de potássio foram escolhidos como agentes oxidantes forte e fraco, respectivamente, de acordo com as razões de potencial padrão para cada espécie, como apresentado abaixo [146]:



A partir dos resultados obtidos, como será apresentado na seção 4.3.1., foi possível descartar uma das variáveis. Então um planejamento fatorial  $2^4$  foi construído

para se determinar o efeito de cada variável sobre as respostas. A Tabela 3 apresenta as variáveis e os seus respectivos níveis estudados. As Tabelas 4 e 5 apresentam os planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  e o planejamento fatorial completo  $2^4$  utilizados neste trabalho.

**Tabela 3.** Variáveis avaliadas na síntese da PANI.

Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto(+)
Temperatura (T)	0°C	25°C
Monômero:agente oxidante ( $R_{MO}$ )	1	4
pH	0	2
Oxidante (Ox)	$K_2Cr_2O_7$	$(NH_4)_2S_2O_8$
Uso do LiCl (Sal)	0 mol L <sup>-1</sup>	5 mol L <sup>-1</sup>

**Tabela 4.** Matriz do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  utilizado<sup>†</sup>.

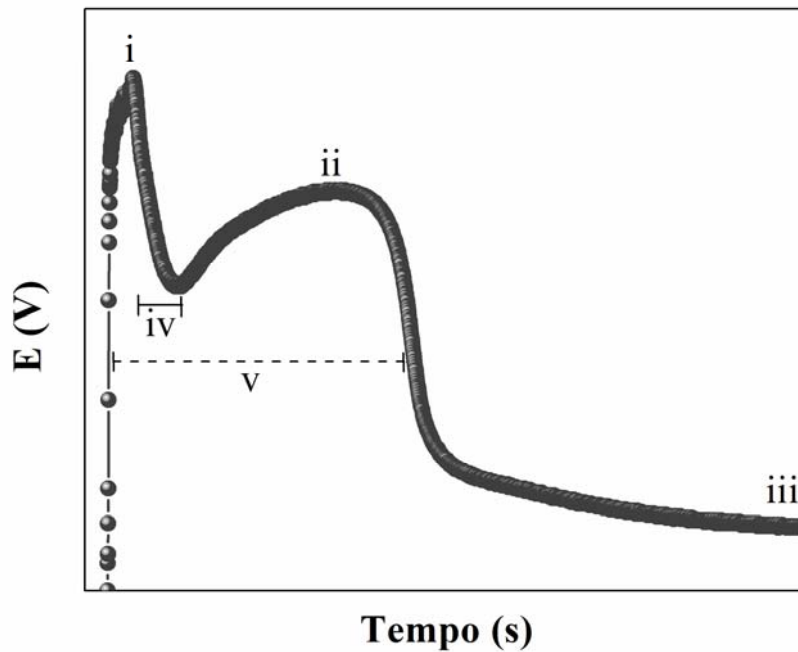
Variáveis	Número do Experimento							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$R_{MO}$	1:1	4:1	4:1	4:1	1:1	1:1	1:1	4:1
T	0	0	25	0	25	0	25	25
Ox	Dic	Dic	Dic	Per	Dic	Per	Per	Per
Sal	S	N	S	N	N	S	N	S
pH	0	2	0	0	2	2	0	2

**Tabela 5.** Matriz do planejamento fatorial completo para avaliação da síntese e da propriedades da PANI<sup>†</sup>.

Var.	Número do Experimento															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$R_{MO}$	1:1	1:1	1:1	1:1	4:1	4:1	4:1	4:1	1:1	1:1	1:1	4:1	4:1	4:1	1:1	4:1
T	0	0	0	25	0	25	0	0	25	0	25	25	25	0	25	25
Ox	Dic	Dic	Per	Dic	Dic	Dic	Per	Dic	Dic	Per	Per	Per	Dic	Per	Per	Per
Sal	N	S	N	N	N	N	N	S	S	S	N	N	S	S	S	S

<sup>†</sup> Dic é o  $K_2Cr_2O_7$ , Per é  $(NH_4)_2S_2O_8$ ; S quando utilizado LiCl e N quando não foi utilizado o LiCl.

Como dito anteriormente, as repostas monitoradas foram extraídas do perfil de potencial de circuito aberto, e são mostradas na Figura 23. As repostas monitoradas foram denominadas como: i) potencial máximo; ii) potencial de formação da pernigranilina; iii) potencial final, é o potencial obtido após 2 horas de síntese; iv) período de indução; v) tempo de precipitação, é dado no ponto de inflexão entre as regiões ii e iii [149]; Para o cálculo da variância global e do erro padrão, bem como a significância estatística, no planejamento fatorial  $2^4$  completo, utilizou-se os valores dos efeitos de terceira e quarta ordem, assumindo que estes valores são flutuações aleatórias inerentes do processo (ruído experimental) [157, 158].



**Figura 23.** Perfil de  $V_{oc}$  obtido durante a síntese da PANI e as repostas utilizadas: i) Potencial máximo; ii) potencial de formação da pernigranilina; iii) potencial final; iv) tempo de indução; v) tempo de precipitação;

### 4.3. Resultados e Discussão

Em um primeiro momento serão apresentados e discutidos os resultados para o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}_{III}$ , onde foram realizados experimentos para se determinar quais as variáveis são realmente importantes no processo de polimerização da PANI. Em seguida serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o planejamento fatorial completo  $2^4$ .

#### 4.3.1. Planejamento Fatorial Fracionário $2^{5-2}$

##### 4.3.1.1. Potencial de Circuito Aberto

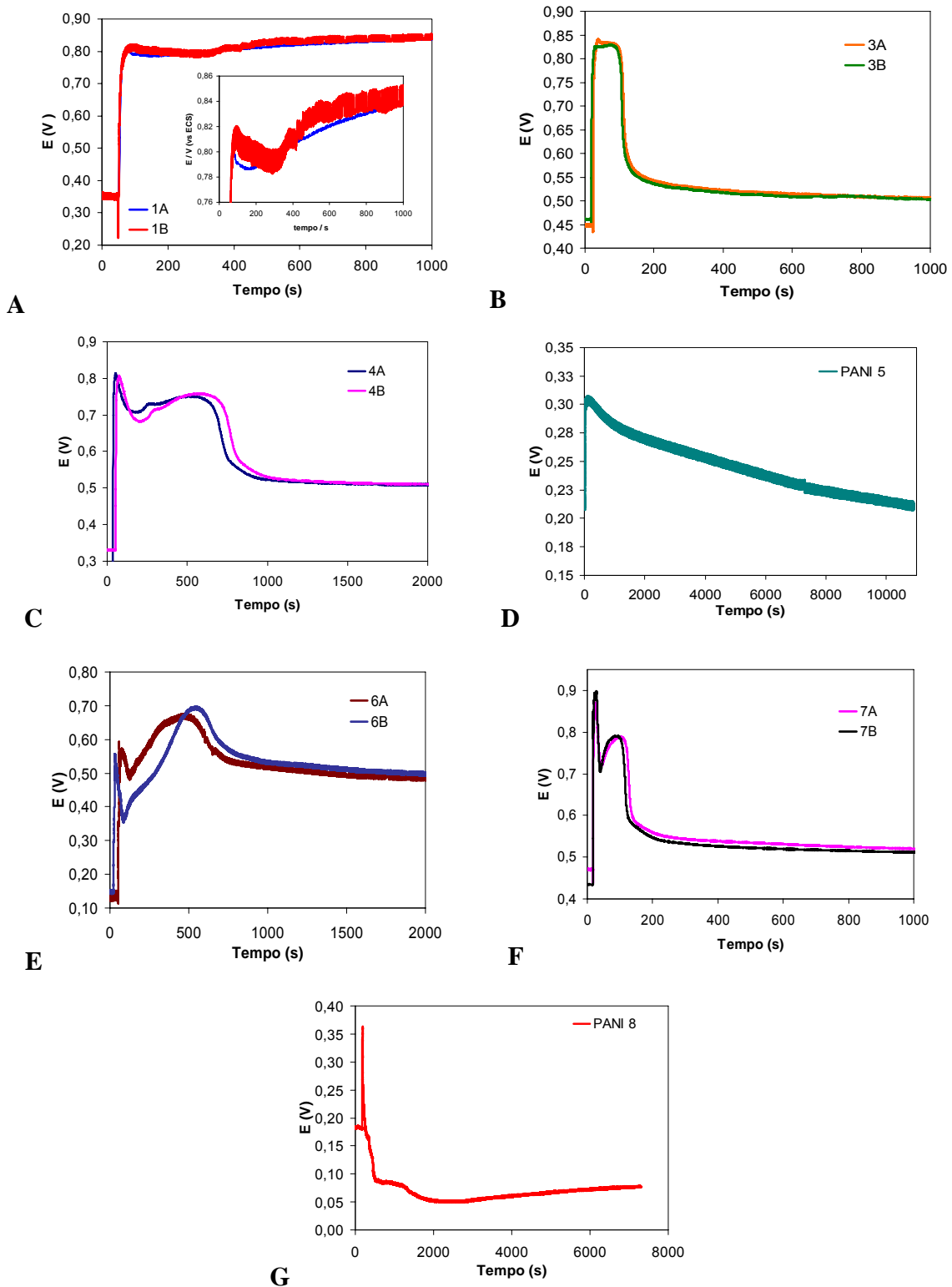
A Figura 24 apresenta os perfis de potencial de circuito aberto de sete dos oito experimentos programados. No experimento 2 ( $R_{mo}$  4:1, a  $0^{\circ}C$ , com dicromato como oxidante, a pH 2 e sem a presença de LiCl) não houve a formação da PANI. Na verdade, houve a formação de bolhas muito grandes de anilina, as quais reagiram com o dicromato de forma irregular e pontual proporcionando o escurecimento das bolhas que ocorreu pela possível oxidação da anilina. Neste experimento, o potencial de circuito aberto apresentou pouca variação, sendo este muito instável e irregular, com relação ao potencial inicial da solução aquosa ácida de anilina. Dentre os sete experimentos mostrados na Figura 24, pode-se notar que, em geral, o formato das curvas de potencial é similar, com exceção das sínteses relacionadas aos experimentos 1 (Figura 24a), 5 e 8 (Figura 24d e 24g, respectivamente). Em cada gráfico é apresentado os perfis das duplicatas realizadas para cada experimento denominadas A e B, com exceção dos experimentos 5 e 8 (Figura 24d e 24g), cuja as sínteses não ocorreram de forma satisfatória.

O perfil de potencial mais comum entre as medidas caracteriza-se por um aumento de potencial nos estágios iniciais da polimerização, o qual ocorre logo após a adição da solução do agente oxidante na solução de anilina. Em seguida, o potencial

passa por um máximo, decresce rapidamente após um período que varia de 5 a 15 minutos e se estabiliza em um patamar após aproximadamente 1,5 h de polimerização.

Os picos de potencial que aparecem no início das curvas de potencial das Figura 24c, 24e e 24f (experimentos 4, 6 e 7) são reflexos da mudança repentina das condições de reação após a adição da solução de oxidante, este intervalo é denominado período de indução, que foi amplamente discutido no capítulo 3. Ainda com relação a esses experimentos, após uma queda rápida de potencial, que se segue após à adição da solução de oxidante, há um aumento de potencial antes de atingir-se o máximo, cujo tempo varia entre os experimentos.

Observando-se os resultados pode-se inferir que as condições de síntese dos experimentos 1 e 3 (Figura 24a e 24b) e 4, 6 e 7 (Figura 24c, 24e e 24f) são semelhantes entre si quanto ao potencial de formação da pernigranilina. Os experimentos 1 e 3 apresentam potencial de formação de pernigranilina acima de 0,8 V, caracterizando uma maior dificuldade de formação deste composto. Talvez esta dificuldade possa estar relacionada à utilização do  $K_2Cr_2O_7$  como agente oxidante que foi utilizado nestes dois experimentos. No experimento 1, aparentemente não se consegue chegar ao estado esmeraldina, pois o potencial, após rápida queda em curto espaço de tempo (que caracteriza teoricamente a precipitação de todo o polímero formado) permanece acima de 0,8 V e vai aumentando com o decorrer da síntese (ver detalhe Figura 24a), já o potencial final alcançado (em torno de 0,85 V) ainda é maior que o potencial máximo obtido característico da formação do intermediário pernigranilina. No experimento 3, a precipitação de todo o polímero formado se dá de forma instantânea (antes de 200 segundos). Também foi observado que esse experimento é o único em que há a formação de um patamar de potencial máximo que dura aproximadamente 60 segundos. Possivelmente esse patamar esteja relacionado com a formação continuada do intermediário pernigranilina, uma vez que a reação ocorre em um meio menos “oxidativo” e com uma maior razão monômero:oxidante.



**Figura 24.** Perfis de potencial de circuito aberto dos experimentos programados para a triagem de variáveis da síntese da PANI.



Os experimentos 4, 6 e 7 apresentam valores de potencial de formação de pernigranilina em torno de 0,75 V. O experimento 6 apresentou potencial mais baixo (aproximadamente 0,7 V). Coincidentemente, estes experimentos utilizaram o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como agente oxidante, que provavelmente possibilita a formação da pernigranilina mais facilmente.

Pode-se observar que o período de indução varia em cada experimento, possivelmente esta diferença entre os tempos de indução esteja relacionado com a diferença de temperatura de realização de cada experimento. Também pode ser observado que o potencial final da polimerização da PANI nestes experimentos é aproximadamente 0,5V.

No experimento 5 (Figura 24d), a reação de polimerização é muito lenta, tanto o potencial máximo atingido quanto a variação de potencial total (potencial máximo menos o potencial de início da síntese) são muito pequenos se comparados aos outros experimentos. Após três horas de síntese é formado um particulado fino do polímero.

Já no experimento 8 (Figura 8g), a reação parece proceder normalmente, com o escurecimento da solução e aumento de potencial, indicando uma possível formação do polímero. Entretanto, com o passar do tempo a solução torna-se límpida novamente e o potencial cai drasticamente a valores mais baixos que o potencial inicial da síntese. Ao final do experimento 8, foi obtido um material particulado pastoso e escuro.

A Tabela 6 apresenta a matriz do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$ , com as respostas potencial de formação da pernigranilina e tempo de precipitação. Nos experimentos 2, 5 e 8 foi atribuído para o tempo de precipitação o valor de 7200 segundos, pois nestes experimentos não houve a formação do polímero ou de uma quantidade representativa do mesmo.

**Tabela 6.** Matriz de planejamento  $2^{5-2}$  de resolução três, para a triagem das variáveis de síntese da PANI, com as repostas potencial máximo e tempo de precipitação.

Experimento	$R_{m0}$	T	Ox	Sal	pH	Potencial	Tempo de
-------------	----------	---	----	-----	----	-----------	----------

						máximo ( $\Delta V$ )	precipitação (s)
1	-	-	-	+	-	0,81	93
2	+	-	-	-	+	0,02	7200
3	+	+	-	+	-	0,82	88
4	+	-	+	-	-	0,76	724
5	-	+	-	-	+	0,31	7200
6	-	-	+	+	+	0,71	643
7	-	+	+	-	-	0,78	104
8	+	+	+	+	+	0,37	7200

A Figura 25 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância de cada variável na resposta potencial de formação da pernigranilina. O gráfico de Pareto mostra cada um dos efeitos calculados em ordem decrescente de magnitude. O comprimento de cada barra é proporcional ao efeito padronizado, onde o efeito padronizado é calculado dividindo o efeito pelo desvio padrão. Isto é equivalente ao cálculo de um Teste t para cada efeito. A linha vertical pode ser usada para julgar quais efeitos são estatisticamente significativos. Qualquer barra que se estenda além da linha corresponde a um efeito significativo ao nível de confiança de 95%.

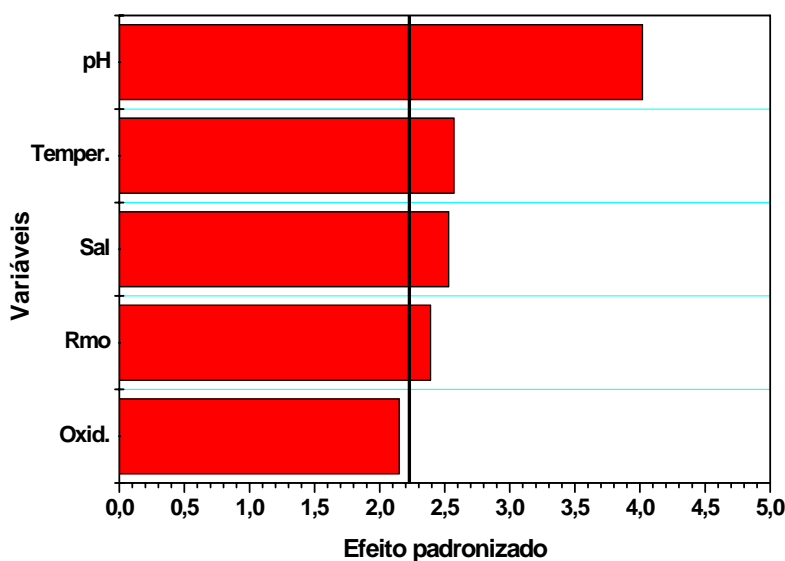
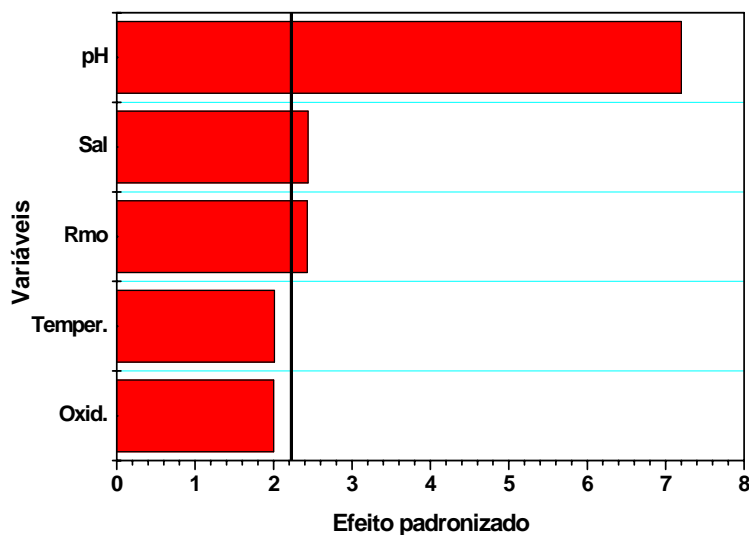


Figura 25. Gráfico de Pareto para análise da resposta potencial máximo.

Pode-se observar que somente o contraste relativo à variável do agente oxidante não possui influência significativa na formação do intermediário pernigranilina, contrariando o que tinha sido considerado anteriormente. Portanto, pode se inferir que essa resposta está relacionada com o efeito confundido de outras variáveis devido a utilização de um planejamento fatorial fracionário. Os valores calculados para todos os contrastes apresentaram sinais negativos, revelando uma diminuição do potencial de formação da pernigranilina com a mudança dos níveis das variáveis de síntese (do nível mais baixo ao nível mais alto). Assim, a formação do intermediário pernigranilina é facilitada em condições que apresentem menor concentração de ácido no meio (maior pH), maior temperatura, na presença de LiCl e na razão monômero:oxidante maior. Entretanto não se pode afirmar que a variável pH é a maior responsável por essa mudança, uma vez que seu contraste calculado encontra-se confundido com outros efeitos de interação de segunda e terceira ordem. A análise de variância verificou que há uma relação estatisticamente significativa entre esta resposta e as variáveis ao nível de confiança de 95%, onde valor de  $R^2$  obtido indica que o modelo explica 79,81% da variabilidade.

A Figura 26 mostra o gráfico de Pareto para a análise da significância estatística de cada variável na resposta tempo de precipitação. Pode-se observar que os contrastes calculados relativos às variáveis tipo de oxidante e temperatura não possuem influência significativa sobre esta da resposta. Assim como para a resposta anterior, a mudança do oxidante não apresentou nenhuma influência na formação do polímero. A mudança de temperatura também não mostrou ser uma variável importante no processo, isto é, a precipitação de todo o polímero sintetizado não é sensível à variação de temperatura, dentro do intervalo estudado. Novamente, a análise de variância verificou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta e as variáveis ao nível de confiança de 95%, dado que o valor-P obtido foi de 0,0003 (< 0,05). O valor de  $R^2$  obtido indica que o modelo explica 87,78% da variabilidade da resposta tempo de precipitação. Todos os contrastes calculados para essa resposta apresentaram sinais positivos, indicando que um aumento dos valores nos níveis das variáveis provoca um aumento do tempo de precipitação. Assim, tempos mais longos de formação da PANI podem ser obtidos em condições de concentração ácida mais

baixa (pH 2), com uma razão monômero:oxidante maior e na presença de LiCl. O pH apresentou-se como a variável que possuiu maior influência sobre a evolução da síntese medida pela resposta tempo de precipitação.



**Figura 26.** Gráfico de Pareto para análise da resposta tempo de precipitação.

#### 4.3.1.2. Rendimento e grau de oxidação da PANI

O rendimento da reação foi determinado pela quantidade de polímero produzido após a secagem da PANI. O grau de oxidação foi avaliado pela técnica de espectroscopia de absorção no UV-Vis do polímero solubilizado em NMP. A Tabela 7 apresenta a matriz de planejamento com as respostas rendimento da síntese, grau de oxidação do polímero e “polimerização”. A polimerização foi utilizada para avaliar as variáveis que influenciam na formação do polímero. Sendo que, o experimento cuja resposta apresenta valor zero na tabela significa que o mesmo não resultou na formação do polímero ou quando houve a formação de uma quantidade não representativa do mesmo, o valor 1 define, portanto, as sínteses da PANI resultaram na formação do polímero.

Para uma representação numérica do grau de oxidação do polímero, a avaliação comparativa da razão entre a área do pico em 300 nm e a área do pico em 634 nm foi utilizada. Assim, o grau de oxidação foi calculado através da equação  $A(4\text{ eV})/A(2\text{ eV})$ , onde  $A(4\text{ eV})$  é a área integrada sob o pico em 300 nm e  $A(2\text{ eV})$  é a área integrada sob o pico em 634 nm. Nenhum valor foi atribuído às amostras cuja polimerização não

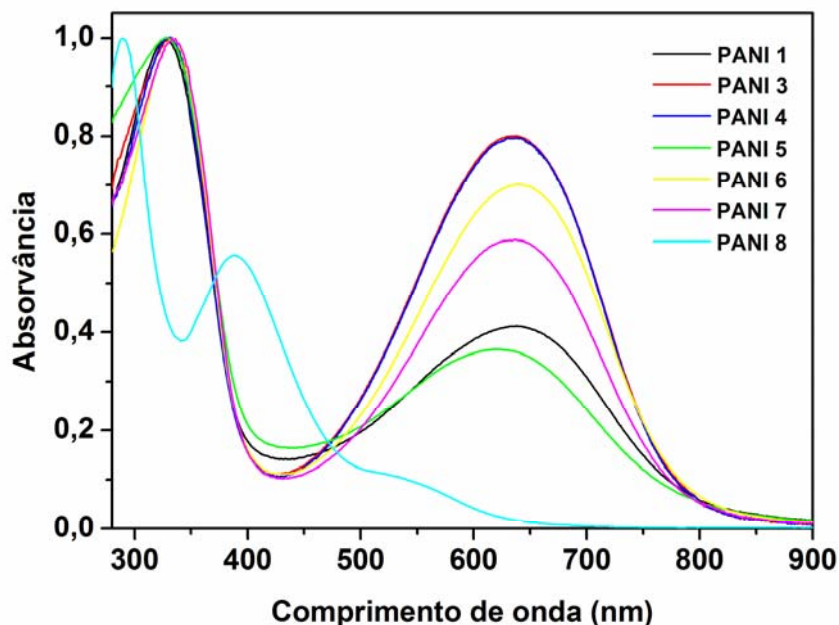
se efetuou ou cujo espectro não proporcionou condições de se calcular a razão entre as áreas.

**Tabela 7.** Matriz de planejamento  $2^{5-2}$  de resolução três, com as repostas polimerização, rendimento e grau de oxidação (razão A(4 eV)/A(2 eV)).

Exp.	R <sub>mo</sub>	T	Ox	Sal	pH	Polimerização	Rendimento (%)	Razão A(4 eV) / A(2 eV)
1	-	-	-	+	-	1	92,96	0,97
2	+	-	-	-	+	0	0,000	-
3	+	+	-	+	-	1	73,04	0,54
4	+	-	+	-	-	1	16,29	0,54
5	-	+	-	-	+	0	0,000	1,06
6	-	-	+	+	+	1	49,76	0,70
7	-	+	+	-	-	1	43,98	0,72
8	+	+	+	+	+	0	0,000	-

A Figura 27 mostra os espectros de UV-Vis obtidos das amostras resultantes de cada experimento. Elas estão identificadas pela sigla PANI seguida do número do experimento, como apresentado na Tabela 7. Os espectros UV-Vis apresentaram as transições características da PANI em aproximadamente 4 eV (300 nm) e 2 eV (630 nm) [159], atribuídas respectivamente as transições  $\pi-\pi^*$  e a formação de um éxciton molecular. A amostra proveniente do experimento 8 possui espectro completamente diferente das outras amostras, possivelmente, o polímero tenha sido rapidamente degradado após a sua formação devido ao meio fortemente oxidante. Ainda na Figura 27, pode ser observado que as amostras de PANI dos experimentos 3 e 4 são as que apresentam o maior grau de oxidação e, as amostras dos experimentos 1 e 5, as que apresentam menor grau de oxidação. Os dados da razão A(4 eV)/A(2 eV) para as amostras dos experimentos apresentados na Tabela 7, confirmam as conclusões anteriores. É provável que o grau de oxidação do polímero sintetizado esteja relacionado com a razão monômero:oxidante, uma vez que, observando-se a Tabela 16, as amostras mais oxidadas foram feitas com uma maior R<sub>mo</sub>, enquanto as mais reduzidas com um menor R<sub>mo</sub>. O cálculo das estimativas dos contrastes e a avaliação da influência de cada variável nesta resposta não pode ser realizada, uma vez que nos

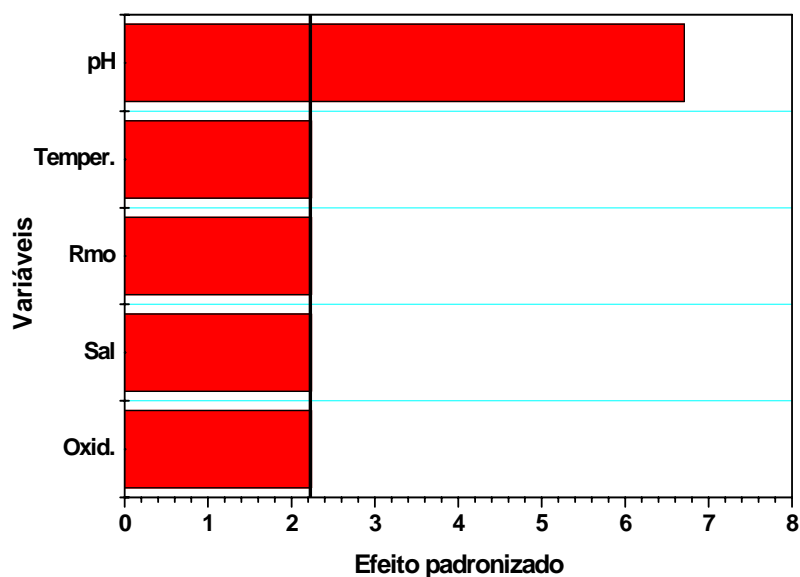
experimentos 2 e 8 não foi possível calcular a razão  $A(4\text{ eV})/A(2\text{ eV})$  pelos motivos já citados.



**Figura 27.** Espectros de UV-Vis das amostras de PANI obtidas no planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$ .

A Figura 28 apresenta o gráfico de Pareto para a análise da significância estatística de cada variável para a resposta polimerização. Pode ser observado que o somente o contraste relativo à variável pH possui influência significativa sobre esta resposta, e que os outros contrastes possuem importâncias semelhantes, cujos valores padronizados estão no limite da linha de julgamento de significância, considerando-se um nível de confiança de 95%. Entretanto, com a realização de uma análise mais rigorosa, ou seja, com o aumento do nível de confiança de 99%, essas variáveis passarão a não ter mais influência sobre o processo, uma vez que o valor da linha de julgamento de significância estatística se deslocaria para 3,169. Assim, pode-se inferir que a variável pH tem grande influência na polimerização da anilina. Com o valor calculado do contraste relativo à variável pH para a resposta polimerização apresentou sinal negativo, ou seja, um aumento do pH acarreta uma grande probabilidade da não

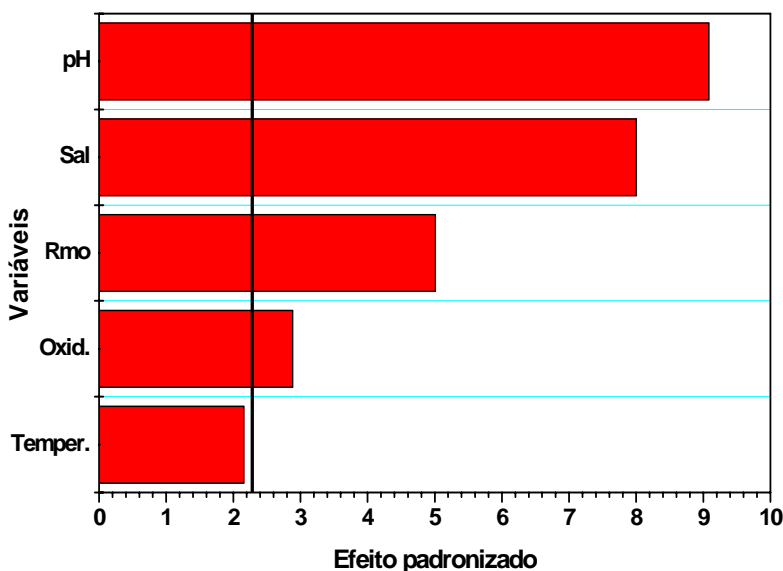
formação da PANI. O que pode ser confirmado pelos dados da Tabela 7, onde quatro experimentos realizados em pH 2, em três destes experimentos não houve a formação da PANI. A análise de variância mostrou que há uma relação estatisticamente significativa entre a resposta polimerização e as variáveis ao nível de confiança de 95%, dado que o valor-P obtido foi de 0,0004 ( $< 0,05$ ). O valor de  $R^2$  obtido indica que o modelo explica 86,67% da variação dos dados.



**Figura 28.** Gráfico de Pareto para análise da resposta polimerização.

A Figura 29 apresenta o gráfico de Pareto para a análise da significância estatística de cada variável na resposta rendimento. Pode-se observar que o contraste calculado relativo à variável Temperatura não possui influência significativa no rendimento da síntese polímero. Ou seja, a realização da síntese a 0°C ou 25°C não define se haverá ou não aumento da quantidade de PANI formada. Com relação às estimativas obtidas, com exceção apenas do contraste relativo à variável oxidante, todos os outros contrastes apresentaram sinal negativo. Isso significa que a passagem do nível inferior para o superior das variáveis pH, Sal e  $R_{m0}$  causa uma diminuição na quantidade de polímero formado, enquanto que para a variável oxidante há um aumento na quantidade de PANI. Assim, quando utilizado uma razão monômero:oxidante 1:1, pH 0, o  $(NH_4)_2S_2O_8$  como agente oxidante e sem LiCl, favorece

a formação de uma maior quantidade do polímero. A análise de variância verificou que há uma relação altamente significativa entre a resposta rendimento e as variáveis com nível de confiança de 95%, dado que o valor-P obtido foi nulo. O valor de  $R^2$  obtido indica que o modelo explica 94,86% da variabilidade dos dados.

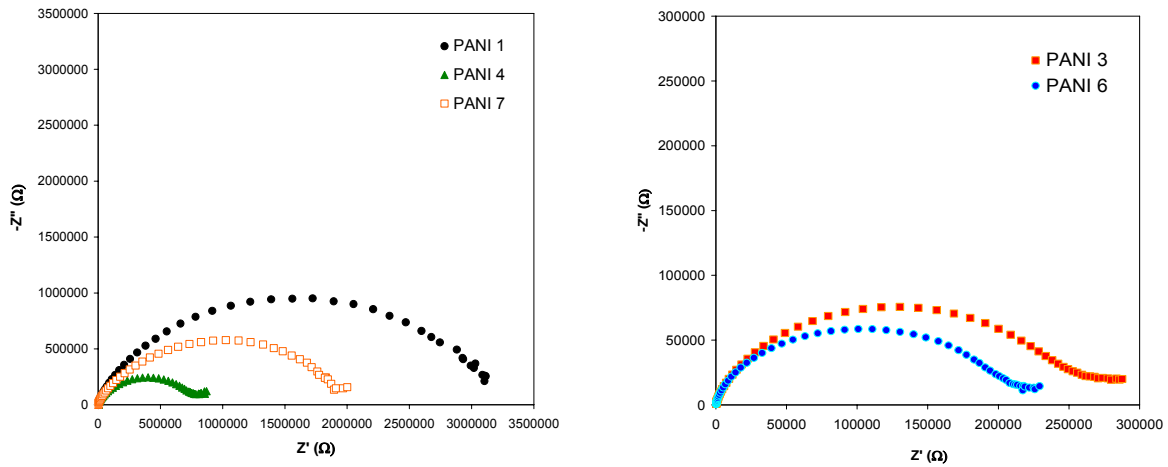


**Figura 29.** Gráfico de Pareto para análise da resposta rendimento.

#### 4.3.1.3. Resistência Elétrica

A resistência elétrica dos polímeros sintetizados foi avaliada para auxiliar na definição das variáveis que devem ou não ser descartadas. A resistência elétrica foi determinada a partir da técnica de espectroscopia de impedância. A Figura 30 apresenta os diagramas de Nyquist para a análise dos polímeros sintetizados nos experimentos 3 e 6 e, 1, 4 e 7, respectivamente.





**Figura 30.** Diagramas de Nyquist para as amostras PANI.

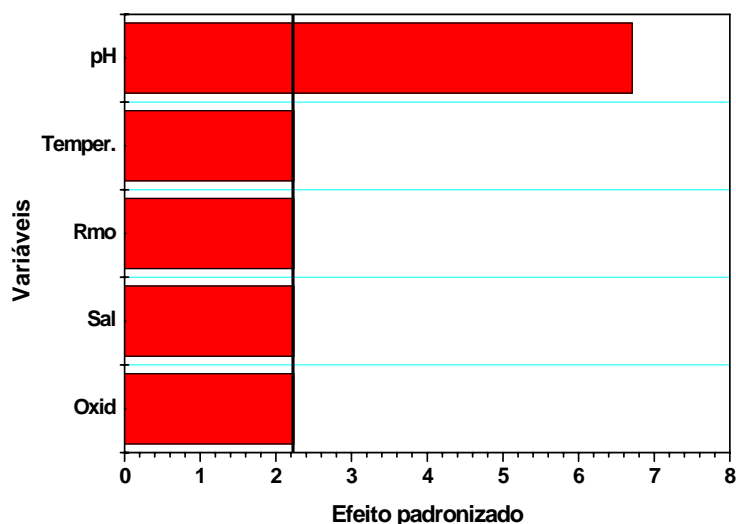
A matriz de planejamento com os valores obtidos de resistência das amostras, estão listadas na Tabela 8. Estes valores foram obtidos tratando os resultados como se fossem um circuito equivalente. Aos experimentos que não resultaram na formação do polímero ou na formação de uma quantidade suficiente para a realização das medidas (experimentos 2, 5 e 8), foram atribuídos valores arbitrários para esta resposta ( $\infty=1000$  M $\Omega$ ), que representa uma resistência infinita comparada aos valores encontrados para os demais materiais.

**Tabela 8.** Matriz de planejamento  $2^{5-2}$  de resolução três, para a triagem das variáveis de síntese da PANI, reposta resistência elétrica.

Exp.	R <sub>mo</sub>	T	Ox	Sal	pH	Resistência (k $\Omega$ )
1	-	-	-	+	-	2612
2	+	-	-	-	+	$\infty$
3	+	+	-	+	-	159
4	+	-	+	-	-	780
5	-	+	-	-	+	$\infty$
6	-	-	+	+	+	278
7	-	+	+	-	-	1813
8	+	+	+	+	+	$\infty$

Pode ser observado que nos polímeros formados nos experimentos 3 e 6 apresentam menor resistência elétrica. Entretanto, nenhuma relação com as variáveis pode ser feita, uma vez que ambos os ensaios apresentam condições experimentais completamente distintas nos valores de suas variáveis. Poder-se-ia pensar, que a partir dos outros experimentos (1, 4 e 7), que quanto menor o pH, maior é a resistência do polímero formado. Porém, essa suposição não é válida quando se observa o experimento 3, cujo valor de pH é alto e apresenta a menor resistência dentre todos os polímeros sintetizados.

À análise da significância estatística das estimativas dos efeitos de cada variável foi calculada, cujo resultado é apresentado no gráfico de Pareto exibido na Figura 31. Pode-se observar que o contraste relativo à variável pH novamente mostrou-se o único parâmetro que influencia nesta resposta. Entretanto, essa avaliação é um tanto enganosa, uma vez que a mesma está mais relacionada ao fato do pH estar influenciando na polimerização da anilina, sendo que nos experimentos onde não houve a formação do polímero receberam um alto valor de resistência, que também pode mascarar os efeitos das outras variáveis. Esse fato também pode ser observado no gráfico de Pareto, onde todas as outras variáveis apresentaram o mesmo valor de suas estimativas, ligeiramente abaixo do valor limite de julgamento de significância a um nível de 95% de confiança.



**Figura 31.** Gráfico de Pareto para análise da resposta resistência.

### 4.3.1.3. Discussão

Analisando os resultados obtidos nesta etapa, onde foi verificado que o pH é uma variável crucial na polimerização da PANI. Sendo que os experimentos 2, 5 e 8 não houve a formação do polímero. Como pode ser observado na Tabela 4, nos experimentos 2 e 5 utilizou-se o  $K_2Cr_2O_7$  como agente oxidante e no experimento 8 o  $(NH_4)_2S_2O_8$ . A não formação da PANI quando utilizado o dicromato como agente oxidante pode ser associada com o baixo poder oxidativo que desta substância (em relação ao persulfato) em soluções com pH 2, uma vez que o potencial de oxidação do  $K_2Cr_2O_7$  é dependente da concentração de  $H^+$ . Os potenciais iniciais máximos obtidos nos experimentos 2 e 5 foram 0,24 e 0,30 V, respectivamente, bem abaixo do potencial requerido para iniciar a síntese. Adicionalmente, estes potenciais estão abaixo do potencial de oxidação da N-fenil-1,4-benzequinonadiimina (PBQ; 0,40 V em pH 2) [121]. A PBQ é um dos principais intermediários formado depois da dimerização dos monômeros de anilina e atuam como ativadores de núcleos de crescimento de cadeia [121,136].

No experimento 8, o potencial aumenta abruptamente até um máximo depois da adição do agente oxidante, e cai rapidamente em seguida. O perfil observado e a coloração final da solução sugerem que os oligômeros formados no estágio inicial da síntese foram oxidados a produtos solúveis e incolores como, por exemplo, quinonas [111]. O pH da solução também causa uma diminuição do potencial de oxidação das cadeias poliméricas, que poderiam ter sido formadas [121], isto contribui para a oxidação das cadeias por traços do agente oxidante e pelo oxigênio presente na solução, apesar de trabalhos na literatura relatarem que o estágio inicial da síntese é independente do pH, mas depende principalmente do agente oxidante utilizado [121].

Assim, como conclusões parciais desta etapa do planejamento experimental, onde foi feita à avaliação das variáveis que apresentam verdadeira importância nas propriedades da síntese, pôde-se observar que a variável pH foi a que mais influenciou em todas as respostas medidas, principalmente na não polimerização da anilina. Além disso, de forma geral, as variáveis temperatura e oxidante, medidas dentro da faixa experimental escolhida (0 °C ou 25 °C e dicromato ou persulfato, respectivamente) não influenciaram significativamente na formação do polímero. Possivelmente, essa pouca

influência sobre a síntese e as propriedades do polímero tenham sido mascaradas pelo efeito do pH em todas as respostas. Dessa forma, para continuação do estudo das propriedades da síntese e do polímero sintetizado, a variável pH será removida do planejamento, e a continuação dos experimentos será feita trabalhando-se em pH 0. A partir qual, a avaliação dos outros fatores se dê de forma mais exata, sem a interferência desta variável.

### **4.3.2. Planejamento Fatorial 2<sup>4</sup> Completo**

#### **4.3.2.1. Potencial de Circuito Aberto**

Na continuação do estudo da síntese da PANI eliminou-se o parâmetro pH, pelos motivos acima descritos. Assim as variáveis estudadas nesta etapa deste trabalho foram: temperatura de síntese, oxidante, razão monômero:oxidante e concentração de LiCl.

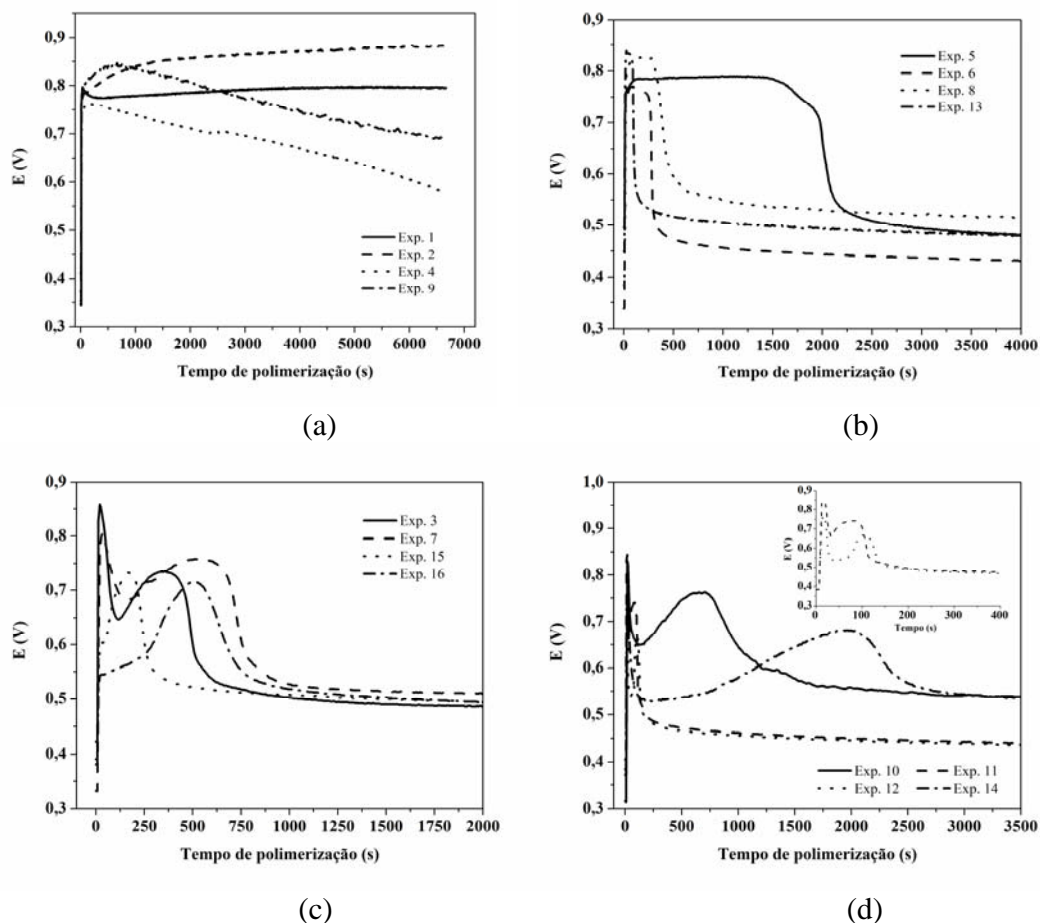
A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para cada experimento realizado. Para analisar os resultados quantitativamente foi preciso estabelecer algumas definições. Primeiro, quando não houve a formação do polímero ou a queda do  $V_{oc}$  após o potencial de formação da pernigranilina, foi atribuído a estes experimentos o tempo de precipitação 8000 segundos. Similarmente foi atribuído o valor 0 para o período de indução, para os experimentos que apresentaram um perfil de  $V_{oc}$  diferente do apresentado na Figura 23. A Figura 32 mostra o perfil de potencial de circuito aberto dos 16 experimentos realizados, de acordo com a Tabela 5. Todos os experimentos foram feitos até 2 horas de síntese, porém, somente uma parte da curva é apresentada para uma melhor visualização dos resultados e, mostrando a grande variação de perfil de  $V_{oc}$  pode assumir no estágio inicial da síntese.

Os experimentos foram agrupados por similaridades, sendo que depois de alcançar um máximo de potencial inicial, pode ser observado que o perfil de  $V_{oc}$  apresenta três comportamentos distintos: a) o potencial praticamente não varia após atingir seu máximo e permanece constante até o término do experimento (Figura 32a, experimentos 1 e 2); b) o potencial se mantém em um valor máximo por um determinado tempo, em seguida diminui para um valor constante que se mantém até final do experimento (Figura 32b); c) o potencial cai e aumenta até alcançar um

segundo máximo, que é seguida de uma diminuição do potencial até um valor constante no final do experimento (Figura 32c e 32d). Na maior parte dos experimentos o tempo de precipitação foi menor que 15 minutos. No experimento 4 não houve a formação do polímero.

**Tabela 9.** Matriz resposta obtida para o planejamento fatorial  $2^4$  completo. Onde: Dic:  $K_2Cr_2O_7$ ; Per:  $(NH_4)_2S_2O_8$ ; S ( $5,0 \text{ molL}^{-1}$  de LiCl); N ( $0,0 \text{ molL}^{-1}$  de LiCl). PM: potencial máximo; PP: potencial de formação da pernigranilina; PF: potencial final; PI: período de indução; TP tempo de precipitação.

Exp.	$R_{MO}$	$T$	Ox	Salt	PM(V)	PP(V)	PF(V)	PI(s)	TP(s)
1	1:1	0	Dic	N	0,77	0.80	0,80	0	8000
2	1:1	0	Dic	S	0,80	0.89	0,87	0	8000
3	1:1	0	Per	N	0,86	0.74	0,48	98	490
4	1:1	25	Dic	N	0,76	0.76	0,54	0	8000
5	4:1	0	Dic	N	0,76	0.79	0,47	0	2000
6	4:1	25	Dic	N	0,74	0.77	0,42	0	280
7	4:1	0	Per	N	0,81	0.76	0,49	153	720
8	4:1	0	Dic	S	0,79	0.83	0,51	0	380
9	1:1	25	Dic	S	0,80	0.85	0,68	0	8000
10	1:1	0	Per	S	0,84	0.76	0,52	145	830
11	1:1	25	Per	N	0,85	0.74	0,42	20	106
12	4:1	25	Per	N	0,77	0.67	0,42	34	125
13	4:1	25	Dic	S	0,84	0.84	0,47	0	98
14	4:1	0	Per	S	0,74	0.68	0,51	349	2280
15	1:1	25	Per	S	0,61	0.73	0,46	0	235
16	4:1	25	Per	S	0,55	0.72	0,46	0	645



**Figura 32.** Perfis de potencial de circuito aberto para a síntese da PANI obtidos da execução do planejamento fatorial completo.

Como pode ser observado os experimentos agrupados nas Figura 32a e 32b foram feitos com  $K_2Cr_2O_7$ , enquanto os da Figura 32c e 32d com  $(NH_4)_2S_2O_8$ . O curso da síntese depende fortemente do tipo de agente oxidante utilizado, sendo que quando utilizado o  $(NH_4)_2S_2O_8$  é observado o período de indução, enquanto que os experimento feitos com  $K_2Cr_2O_7$  não é observado este período. A Tabela 10 mostra a estimativa dos efeitos significativos para cada resposta.

**Tabela 10.** Efeitos mais significativos para cada resposta do perfil de  $V_{oc}$ .

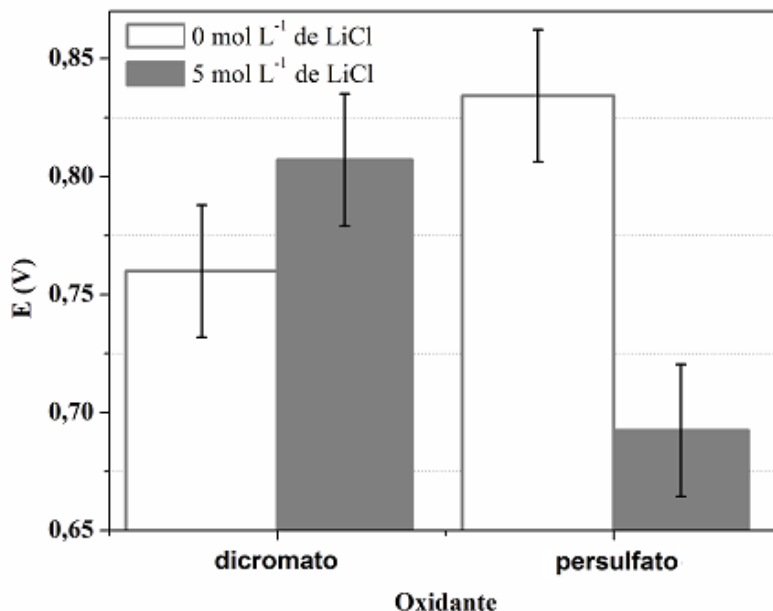
Resposta	Efeito	Valor-P	R <sup>2</sup>
Potencial máximo	Ox*Sal : -0,095	0,016	0,8693
Potencial de formação da pernigranilina	Ox : -0,096	0,045	0,9270
Potencial final	R <sub>MO</sub> : -0,128 T : -0,097 Ox : -0,121 R <sub>MO</sub> *Ox : 0,128	0,002 0,008 0,003 0,002	0,9614
Período de indução	T : -86,4 Ox : 99,9 T*Ox : -86,4	0,022 0,013 0,022	0,9002
Tempo de precipitação	R <sub>MO</sub> : -4392 Ox : -4666 R <sub>MO</sub> *Ox : 4919	0,000 0,000 0,000	0,9942

#### 4.3.2.1.1. Potencial Máximo

A resposta potencial máximo, foi analisada para se avaliar a capacidade do agente oxidante gerar os cátions radicais de anilina no início da reação. Somente o efeito de interação entre as variáveis Ox e Sal é significativo para esta resposta. A Figura 33, mostra a resposta “potencial máximo” com diversas combinações das variáveis Ox e Sal, sendo que as variáveis T e R<sub>MO</sub> foram negligenciadas, uma vez que não apresentaram efeitos significativos para esta resposta. Por outro lado, estas variáveis contribuem neste estágio na geração de cátions radicais de anilina, porém, desde que não seja identificado nenhum processo endotérmico ou exotérmico neste estágio da síntese, é mostrado na literatura que a influência da temperatura é insignificante [121,149].

Da Figura 33, pode ser entendido como as variáveis Ox e LiCl interagem entre si, e influenciam esta resposta. Por exemplo, nos experimentos feitos com o K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> não há uma mudança significativa no potencial máximo apesar da utilização do LiCl, assim, o uso do LiCl não causa qualquer influência sobre o poder oxidativo do K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Por outro lado, o poder oxidativo do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é reduzido (aproximadamente 150 V)

quando utilizado o LiCl. Pode ser notado também, que um alto valor para potencial máximo é obtido quando utilizado o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  na ausência do LiCl.



**Figura 33.** Potencial máximo com varias combinações das variáveis: agente oxidante e concentrações de LiCl.

#### 4.3.2.1.2. Período de Indução

O período de indução foi discutido amplamente no capítulo anterior (ver capítulo 3), onde este parâmetro foi estimado de acordo com o perfil de  $V_{oc}$  apresentado na Figura 23. Como discutido anteriormente, o aparecimento do período de indução está diretamente relacionado com o tipo de agente oxidante empregado na síntese da PANI. Consequentemente, a variável Ox tem uma influência significativa na mudança do tempo do período de indução. A temperatura também influencia esta resposta, pois, o efeito relativo a esta variável apresentou um comportamento contrario, isto é, foi observada uma diminuição de 86 segundos no tempo do período de indução, quando a síntese é feita na temperatura de 25°C. O efeito de interação (efeito de segunda ordem) entre as variáveis Ox e T também exibe um comportamento antagônico, uma vez que o aumento no período de indução é devido ao aumento do poder oxidativo do agente oxidante que está intrinsecamente relacionado com a temperatura.



Como observado anteriormente, não é obtido um período de indução apreciável quando utilizado o  $K_2Cr_2O_7$  como agente oxidante. Embora o período de indução não seja observado, Ayad e colaboradores empregando a técnica de EQCM [111], mostraram que há um período de indução, e que este é fortemente influenciado pelo tipo de agente oxidante. Porém em nosso trabalho, só foi observado este estágio, quando utilizado o persulfato como agente oxidante. Beadle e colaboradores [111] encontraram um resultado semelhante para o perfil de  $V_{oc}$  quando empregado o persulfato, e observaram um decréscimo abrupto do pH da solução durante o período de indução, devido a liberação contínua de prótons provenientes da oxidação do monômero.

Como o persulfato é um agente oxidante forte, este reagente leva a uma completa oxidação do monômero durante este período, e o decréscimo do potencial, quando comparado com o potencial máximo inicial, pode estar relacionado com a formação de intermediários estáveis, tal como o p-aminodifenilamina [121]. Em seguida, o potencial volta a crescer novamente, possivelmente devido a formação da pernigranilina [121].

Já no caso da síntese feita com dicromato, possivelmente a formação da PANI não passa por uma fase de formação de intermediários estáveis, o que aceleraria a formação da pernigranilina. Isto pode ser verificado pelo potencial constante observado depois do potencial máximo inicial. Este fato também pode se refletir no valor do potencial de formação da pernigranilina que aumenta praticamente 0,1V se comparado com a síntese feita com o persulfato.

#### **4.3.2.1.3. Potencial de Formação da Pernigranilina**

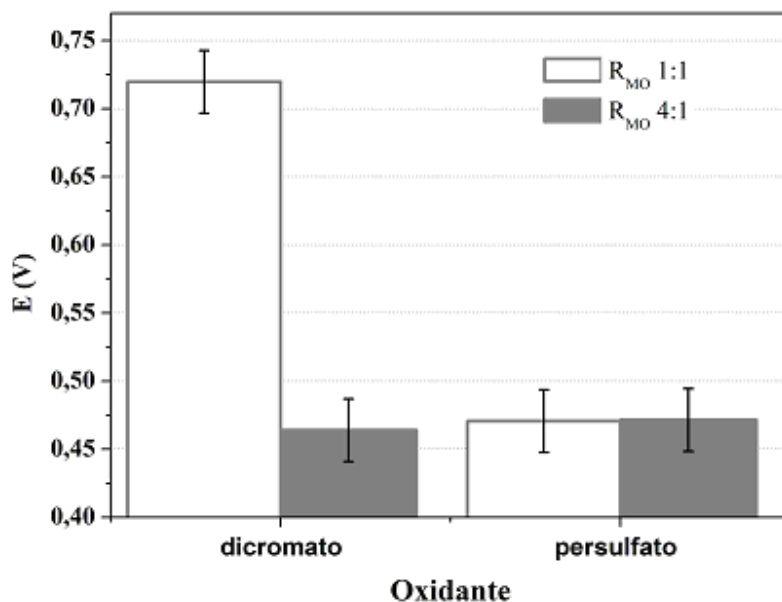
A avaliação das variáveis que levam a formação da pernigranilina, apontou que somente a variável agente oxidante afeta significativamente esta resposta. Neste caso o potencial de formação da pernigranilina decresce com o aumento do poder oxidativo do agente oxidante, ou seja, quando se utiliza o  $(NH_4)_2S_2O_8$  ao invés do  $K_2Cr_2O_7$ . Os efeitos calculados para esta resposta, mostra que ocorre uma diminuição de aproximadamente 0,1 V quando utilizado o persulfato, como pode ser observado na

Tabela 9. A média do potencial de formação de pernigranilina quando utilizado o  $K_2Cr_2O_7$  é de 0,82 V e de 0,72 V quando utilizado o  $(NH_4)_2S_2O_8$ .

#### 4.3.2.1.4. Potencial Final

O potencial final foi determinado depois de duas horas de reação, sendo que após este período o seu valor permanece praticamente constante. Este potencial também está relacionado com o estado de oxidação do polímero [121]. Da Tabela 9, pode ser observado que o potencial final dos experimentos variam entre 0,40 e 0,55 V, estes valores são próximo ao valor do potencial do estado de oxidação esmeraldina, exceto os experimentos 1, 2 e 9, apresentam valores acima de 0,60V. As variáveis que influenciaram significativamente esta resposta foram  $R_{MO}$ , T e Ox, todos estes efeitos de primeira ordem e a interação de entre as variáveis  $R_{MO}$  e Ox foram determinantes para a mudança do potencial final.

Observando o sinal negativo dos efeitos de primeira ordem, pode se inferir que o aumento da razão monômero:oxidante, ou quando se utiliza a temperatura de síntese a 25 °C, ou quando é empregado o  $(NH_4)_2S_2O_8$  na síntese, leva a um potencial final menor que 0,55 V. A Figura 34 apresenta o cálculo do potencial final para várias combinações das variáveis  $R_{MO}$  e Ox, e mantendo as variáveis Sal e T constantes. Quando o agente oxidante persulfato foi usado na síntese não foram observadas diferenças significativas na resposta. Por outro lado, quando utilizado o dicromato na razão monômero:oxidante 1:1, é observado um potencial característico da PANI no estado mais oxidado.



**Figura 34.** Cálculo do potencial final com várias combinações das variáveis  $R_{MO}$  e Ox.

#### 4.3.2.1.5. Tempo de Precipitação

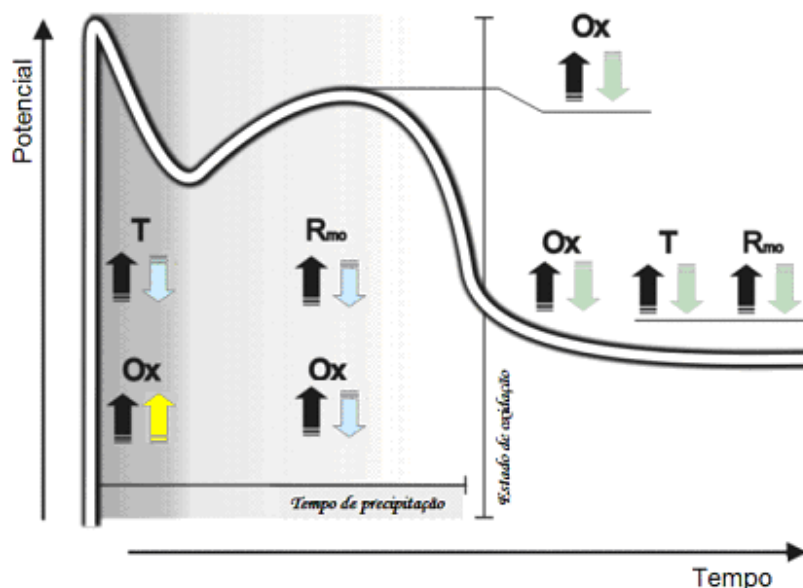
Somente as variáveis  $R_{MO}$  e Ox influenciam significativamente no tempo de precipitação do polímero. Os efeitos calculados indicam que tempos mais curtos para o tempo de precipitação da PANI foram obtidos quando utilizado a razão monômero:oxidante 4:1 ou quando é empregado o  $(NH_4)_2S_2O_8$  como agente oxidante. A interação entre estas duas variáveis também é estatisticamente significativa e possui um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 34.

Os resultados mostram que a síntese ocorre mais rapidamente com a utilização do  $(NH_4)_2S_2O_8$ , ou com a razão monômero:oxidante 4:1. Por outro lado, o  $K_2Cr_2O_7$  causa um aumento no tempo de precipitação, mas isso não significa que não haverá a formação do polímero no final da síntese. Os experimentos 1, 2 e 9 (Figura 32a) são exemplos onde não há o ponto de inflexão característico da precipitação do polímero, mas é obtido uma quantidade apreciável do polímero após duas horas. Já no experimento 4, não houve a formação da PANI, vale a pena ressaltar que nestes quatro experimentos foi utilizada uma razão de monômero:oxidante de 1:1. Nestes experimentos, o potencial não cai nestes experimentos devido ao excesso de dicromato

existente no final dos mesmos. Por este motivo a avaliação quantitativa desta resposta foi prejudicada neste caso. Assim uma explicação para o aumento da velocidade da reação quando utilizado o persulfato pode ser devido o seu alto poder oxidativo.

#### **4.3.2.1.6. Discussão geral do processo de oxidação da anilina**

Um quadro global do processo sobre síntese química da PANI pode ser feito depois da análise realizada, este é mostrado na Figura 35. A variável que mais influenciou no processo foi o agente oxidante, pois dependendo do agente oxidante escolhido, o processo síntese pode ser levado a diferentes rotas de polimerização, como pode ser observado pela grande variedade de perfis de potencial de circuito aberto obtidos. É importante salientar que a combinação inadequada das variáveis oxidante e pH pode acarretar na não formação do polímero. A temperatura de síntese, só exerce influência no estágio inicial da polimerização, contribuindo para uma maior velocidade da reação, o que pode ser observado pela diminuição no período de indução. No estágio final da síntese a temperatura interfere no potencial final, sendo que este diminui com o aumento da temperatura. Outra variável que contribui para maior velocidade da síntese é a razão monômero:oxidante. A utilização de excesso de monômero faz com que o agente oxidante, no caso o persulfato, seja consumido rapidamente e, conseqüentemente ao fim do processo de crescimento do polímero. O excesso de monômero diminui o potencial final da síntese, pois favorece o processo de redução da pernigranilina a esmeraldina. Finalmente o LiCl interfere apenas no estágio inicial da síntese, sendo que este diminui o poder oxidativo do persulfato.



**Figura 35.** Influência das variáveis estudadas no planejamento fatorial em cada estágio da síntese da PANI. As setas em preto significam um aumento das variáveis, as setas em amarelo e azul significam o efeito observado com a mudança das variáveis.

#### 4.3.2.2. Propriedades Físico-Químicas da PANI

A Tabela 11 apresenta os resultados para cada resposta obtida para os 16 experimentos realizados. Como pode ser observado, há uma grande variedade nos resultados, principalmente nas respostas rendimento e resistividade. A média do rendimento de todos os experimentos foi 42%, foi atribuído o valor 0 para o experimento 4 devido a não formação do polímero. Similarmente, para a resistividade elétrica foi assumido o valor de 1000000. Deste modo, a resistividade média estimada para os experimentos foi 117 kΩ.cm. O grau de oxidação, foi a resposta que apresentou a menor variação, o valor médio para esta resposta foi 0,4, sendo que mais da metade dos polímeros sintetizados apresentaram grau de oxidação semelhante ao do estado oxidação esmeraldina.

**Tabela 11.** Resultados obtidos no planejamento fatorial completo  $2^4$ . Onde: (1-y) é o grau de oxidação do polímero.

<b>Exp.</b>	$R_{MO}$	T	Ox	Sal	<b>Rendimento (%)</b>	<b>1 - y</b>	<b>Resistividade (<math>\Omega\text{cm}</math>)</b>
<b>1</b>	1:1	0	Dic	N	72,7	0,58	1395
<b>2</b>	1:1	0	Dic	S	92,9	0,80	395
<b>3</b>	1:1	0	Per	N	27,3	0,60	335
<b>4</b>	1:1	25	Dic	N	0,00	1,00	1000000
<b>5</b>	4:1	0	Dic	N	75,4	0,59	5195
<b>6</b>	4:1	25	Dic	N	49,9	0,30	23330
<b>7</b>	4:1	0	Per	N	13,1	0,60	435
<b>8</b>	4:1	0	Dic	S	73,1	0,30	4175
<b>9</b>	1:1	25	Dic	S	70,7	0,90	811350
<b>10</b>	1:1	0	Per	S	39,0	0,59	170
<b>11</b>	1:1	25	Per	N	54,0	0,28	14500
<b>12</b>	4:1	25	Per	N	6,63	0,52	3645
<b>13</b>	4:1	25	Dic	S	73,1	0,30	2970
<b>14</b>	4:1	0	Per	S	3,91	0,59	1285
<b>15</b>	1:1	25	Per	S	34,4	0,50	120
<b>16</b>	4:1	25	Per	S	8,66	0,41	1125

A Tabela 12 mostra os efeitos significantes estimados para cada resposta. Como pode ser observado, a variável oxidante, é significativa em todas as respostas. Por outro lado, a variável sal não influencia em nenhuma resposta, ou seja, a utilização de LiCl independente das condições de síntese não influenciou no rendimento da síntese, grau de oxidação e resistividade do polímero formado.

**Tabela 12.** Efeitos mais significativos para cada resposta.

<b>Resposta</b>	<b>Efeito</b>	<b>Valor-P</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Rendimento</b>	R <sub>MO</sub> : -18,65	0,032	0,9709
	Ox : -47,85	0,002	
<b>Grau de Oxidação</b>	R <sub>MO</sub> : -0,218	0,038	0,8429
	R <sub>MO</sub> *Ox : 0,255	0,022	
<b>Resistividade</b>	R <sub>MO</sub> : -223263	0,044	0,9994
	T : 230457	0,045	
	Ox : -228399	0,046	
	R <sub>MO</sub> *T: -225462	0,047	
	R <sub>MO</sub> *Ox : 221204	0,049	
	T*Ox : -226166	0,047	
	R <sub>MO</sub> *T*Ox: 222696	0,043	

#### 4.3.2.2.1. Rendimento da Polimerização

Na avaliação das variáveis que influenciaram no rendimento da polimerização, foi observado que as variáveis razão monômero:oxidante e oxidante exercem maior influência sobre esta resposta. Ambas variáveis apresentam efeitos semelhantes, pois quando foi utilizada a R<sub>MO</sub> 1:1 ou empregado o K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> é obtido uma maior quantidade de PANI no fim da síntese. As outras variáveis não mostraram nenhuma influência real sobre esta resposta. Entretanto, algumas tendências interessantes foram observadas, como uma leve diminuição do rendimento da síntese com o aumento de temperatura, pode ser notado também que, quando empregado o LiCl, ocorre um pequeno aumento desta resposta. Porém, estas variações não têm significado real, podendo apenas ser considerados como tendência. O R<sup>2</sup> indica um bom ajuste entre os resultados experimentais e modelo, sendo que este modelo explica 97% da variabilidade do rendimento da polimerização.

A avaliação da resposta rendimento de polimerização, que na verdade não é uma propriedade de PANI, mas uma consequência de seu processo de síntese, mostrou que as variáveis agente oxidante e razão monômero:oxidante ocasionaram

mudanças significativas. Como pode ser observado na Tabela 12, o efeito da variável agente oxidante é mais significativa que a  $R_{MO}$ . No trabalho de Pron e colaboradores [146], foram estudados os efeitos das condições de oxidação na síntese química da PANI, o autor utilizou uma aproximação univariada que não deixa claro a real importância do agente oxidante no processo de polimerização. Neste trabalho Pron avaliou o rendimento da síntese empregando o  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $H_2O_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  e o  $KIO_3$  com diferentes  $R_{MO}$ , os experimentos foram feitos a  $0^\circ C$ , exceto para o  $H_2O_2$  onde a temperatura empregada foi  $25^\circ C$ . Os autores obtiveram resultados semelhantes aos deste trabalho, sendo que Pron observou que o rendimento aumentava com o aumento da concentração do agente oxidante. Ainda, um rendimento máximo de 80% é obtido quando utilizado uma quantidade de 1,15 a 1,35 vezes de maior de persulfato em relação a de monômero também é relatado [46,139]. O rendimento máximo obtido neste trabalho foi de 54% para uma razão de monômero:oxidante 1:1, quando empregado o  $(NH_4)_2S_2O_8$  como agente oxidante.

Ayad e colaboradores [119] nos estudos feitos com a técnica de EQCM, também obtiveram um aumento do rendimento da síntese com a utilização do dicromato, mas não encontraram uma razão molar “ótima”. Já o baixo rendimento alcançado com  $(NH_4)_2S_2O_8$  quando empregado como oxidante, pode estar relacionado com a formação de oligômeros de cadeia curta e produtos com baixo peso molecular, que possivelmente são removidos na etapa de lavagem do material obtido na síntese. Na literatura ainda é relatado um aumento desta resposta com o aumento da temperatura [119]. Uma tendência similar também foi observada neste trabalho, como relatado acima, mas insignificante no intervalo de temperatura estudado.

#### **4.3.2.2.2. Grau de Oxidação**

A Figura 36 mostra os espectros de UV-Vis dos 16 experimentos feitos de acordo com a Tabela 5, os espectros dos experimentos foram agrupados por semelhança. Para efeito de comparação, os espectros foram normalizados no máximo de absorção. As amostras de PANI não foram desdopada antes da dissolução em NMP, assim as

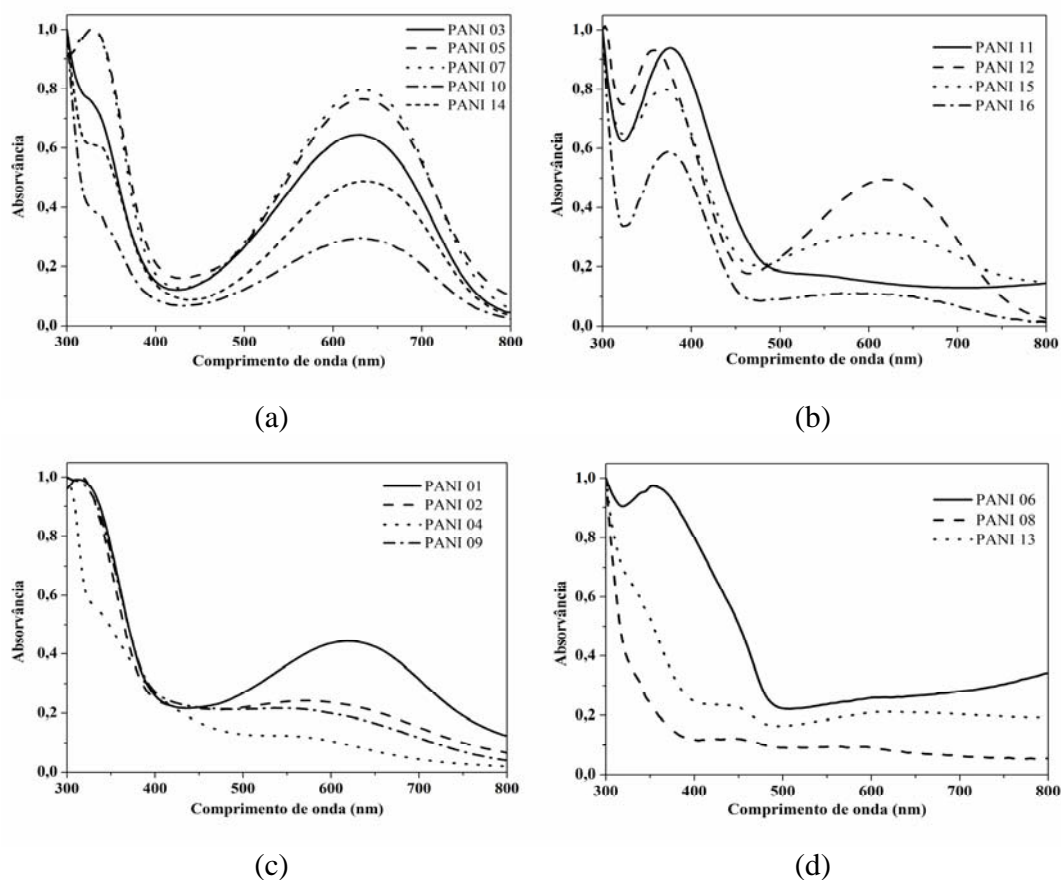


amostras foram desprotonadas por ação do excesso do solvente na PANI protonada [160].

Os espectros mostrados na Figura 36a são característicos da esmeraldina. Onde são observadas duas bandas de absorção em aproximadamente 330 e 630 nm. Na região de absorção compreendida entre 600-700 nm, há um deslocamento para o azul de 20 a 25 nm quando utilizado o NMP como solvente, [111,161], este deslocamento pode indicar uma conformação menos planar para as cadeias de PANI, e com alta quantidade de ramificações. A banda em torno de 330 é proveniente da transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  é proveniente da estrutura benzenóide [160], enquanto a banda em torno de 635 é proveniente da transferência de carga (transição  $n-\pi^*$ ) do anel benzenóide para os anéis quinóides [119], esta absorção dá uma coloração azulada para a solução de PANI em NMP.

Os espectro das amostras mostrados na Figura 36a, apresentam uma razão  $A(4eV)/A(2eV)$  que varia de 0,3 a 0,4, que de acordo com o método proposto por Albuquerque e colaboradores [162], corresponde a um grau de oxidação de aproximadamente 0,60. Estes resultados estão próximos dos valores encontrados na literatura para o estado de oxidação esmeraldina [162], sendo que, neste caso, a PANI produzida não apresenta uma razão igual de grupamentos amina/imina em sua cadeia.

A Figura 36b apresenta os espectros dos experimentos 11, 12, 15 e 16, nestes espectros, há um deslocamento para o vermelho de aproximadamente 30 a 40 nm na banda de transição  $\pi-\pi^*$  (~330 nm), quando comparados com os apresentados na Figura 36a, enquanto que na banda em 630 nm não há nenhum deslocamento significativo, a forma dos espectros sugere polímeros mais oxidados que os apresentados na Figura 36. A razão  $A(4eV)/A(2eV)$  para estes experimentos ficaram em torno 0,4-0,5, com exceção do experimento 11, que apresentou uma grande atenuação na transição  $n-\pi^*$  e a razão estimada foi de 0,28.



**Figura 36.** Espectro UV-Vis das amostras de PANI obtidos da execução de planejamento fatorial  $2^4$  completo.

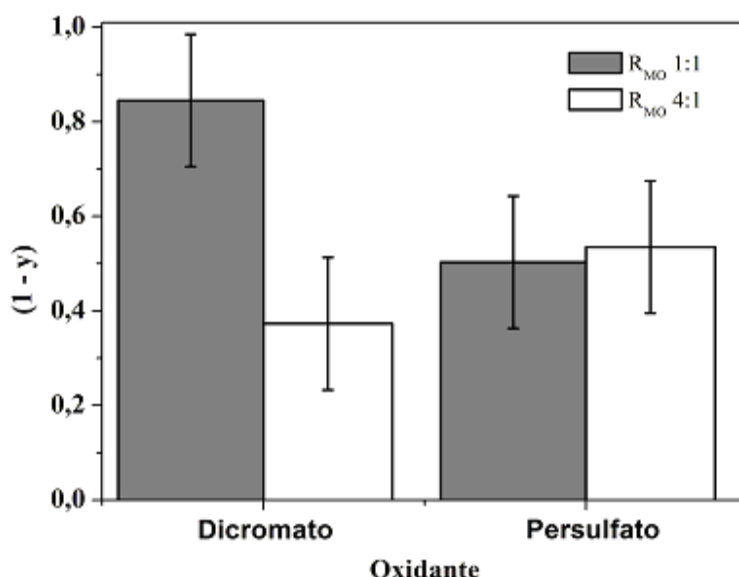
Na Figura 36c é mostrado os espectros de UV-Vis dos experimentos 1, 2, 4 e 9. Para os experimento 2, 4 e 9, os valores obtidos foram acima de 0,8, que corresponde ao polímero no estado reduzido. Pode ser observado nos espectros destes três experimentos, um deslocamento da banda de transição  $n-\pi^*$  para o azul (570-580 nm), e um decréscimo da intensidade. Estes quatro experimentos têm em comum o fato de terem sido feitos empregando o  $K_2Cr_2O_7$  como agente oxidante na razão monômero:oxidante 1:1.

Por fim, a Figura 36d apresenta os espectros dos experimentos 6, 8 e 13, o valor estimado para (1-y) é de 0,3, este valor representa um valor intermediário entre os estados leucoesmeraldina e esmeraldina. Os espectros apresentam bandas de

absorção em 350, 450 e 650 nm, e são semelhantes ao obtidos por Kang e colaboradores [42], que estudou a conversão da leucoesmeraldina em esmeraldina.

As variáveis que mais influenciam o grau de oxidação do polímero foram agente oxidante e razão monômero:oxidante. A variável  $R_{MO}$  tem influência direta na resposta, sendo que a análise do sinal do efeito principal relativo a esta resposta, aponta que quando empregado uma alta quantidade de anilina na síntese, é obtido um polímero com baixo grau de oxidação.

A Figura 37 apresenta uma estimativa do grau de oxidação para o efeito de interação entre as variáveis  $R_{MO}$  e Ox, o gráfico foi obtido mantendo as variáveis Sal e T constantes. Pode ser observado que a utilização do  $(NH_4)_2S_2O_8$  favorece a formação PANI no estado de oxidação esmeraldina, independente da  $R_{MO}$ . No entanto, quando utilizado o  $K_2Cr_2O_7$ , o estado de oxidação depende da  $R_{MO}$  empregada, sendo que, uma grande quantidade do oxidante pode levar a formação do estado de oxidação pernigranilina. Por outro lado, uma alta concentração de anilina pode levar a formação de um estado de oxidação intermediário a esmeraldina e leucoesmeraldina. A correlação obtida para o modelo explica 84% da variação desta resposta, este valor é relativamente baixo, pois é uma consequência do cálculo do valor de  $(1-y)$  utilizando o método da razão  $A(4eV)/A(2eV)$ .



**Figura 37.** Estimativa do grau de oxidação com a combinação das variáveis Ox e  $R_{MO}$ .

Como mencionado anteriormente, o alto rendimento obtido na síntese da PANI quando empregado o  $K_2Cr_2O_7$  não produz um material de boa qualidade. Do mesmo modo, aproximadamente 70% dos experimentos feitos com este agente oxidante, apresentaram estado de oxidação diferente do estado esmeraldina. Porém, quem define o grau de oxidação do polímero não é somente a variável agente oxidante, mas também a razão monômero:oxidante, especialmente quando um agente oxidante fraco é empregado. Já o  $(NH_4)_2S_2O_8$ , usualmente leva a formação da esmeraldina.

#### 4.3.2.2.3. Resistividade

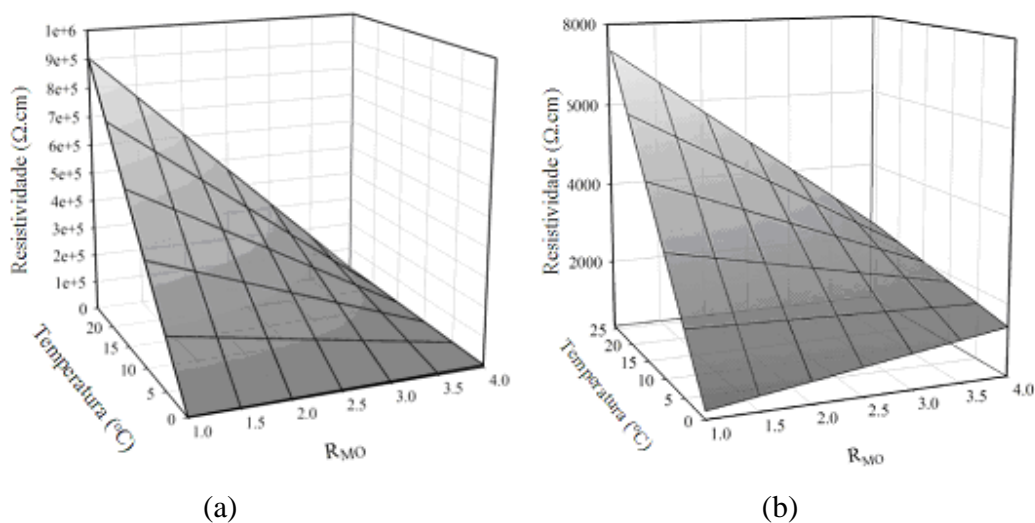
Na avaliação da resposta resistividade, a correlação obtida para o modelo construído explica 99% da variabilidade dos resultados. Somente a variável Sal não influenciou significativamente esta resposta, as demais variáveis mostraram grande importância na resistividade elétrica, como pode ser observado pelos efeitos de primeira ordem e os efeitos de interação. A variável  $R_{MO}$  apresenta um efeito contrário na resposta, ou seja, quando se utiliza uma maior quantidade de anilina na síntese ( $R_{MO} = 4:1$ ), há uma redução considerável da resistividade. O mesmo efeito é observado quando a variável T é empregada em seu nível mais alto ( $T = 25^\circ C$ ). Deste modo, para obter uma PANI com alta condutividade, a síntese deve ser realizada a  $0^\circ C$ . Por fim, a variável Ox mostra que a utilização de  $K_2Cr_2O_7$  na síntese leva a um aumento da resistividade do polímero quando comparado com o obtido com o  $(NH_4)_2S_2O_8$  nas mesmas condições de síntese.

A Figura 38 apresenta a superfície de resposta do efeito de interação entre as variáveis  $R_{MO}$ , T e Ox sobre a resistividade. Na Figura 38a a resistividade foi estimada mantendo a variável Ox constante no nível mais baixo ( $K_2Cr_2O_7$ ), enquanto, na Figura 38b a variável foi mantida no nível mais alto ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ). Comparando as duas superfícies, pode se observar que quando utilizado o oxidante mais forte é obtido um polímero mais condutor, reduzindo a resistividade da PANI em três ordens de grandeza. Similarmente, uma baixa resistividade é obtida quando empregado uma alta quantidade de anilina ou quando a síntese é feita a  $0^\circ C$ . Já quando empregado em excesso o

$K_2Cr_2O_7$  leva a formação de um polímero altamente resistivo, e quando a síntese é feita a  $25^\circ C$ .

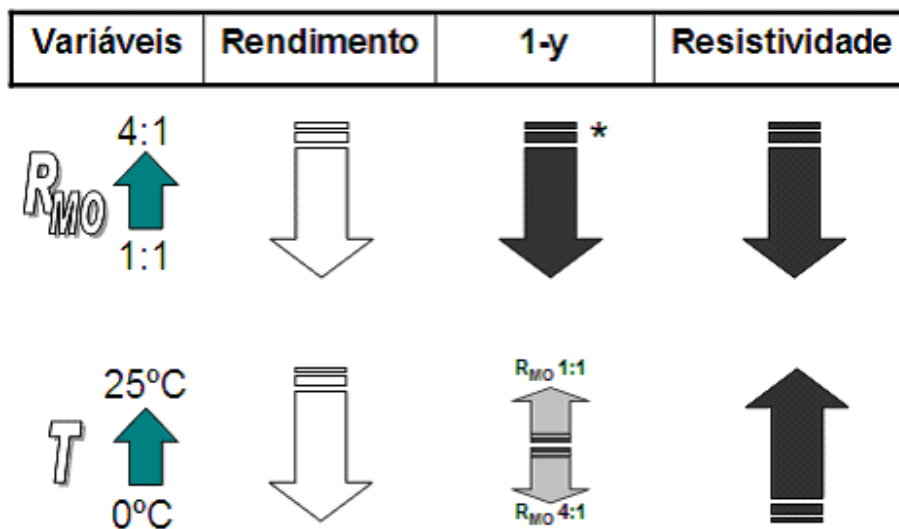
Na avaliação da resistividade, quase todas as variáveis estudadas mostraram ser importante para definir esta resposta. Foi observado que um aumento da razão monômero:oxidante ou o uso de  $(NH_4)_2S_2O_8$  leva à formação da PANI mais condutora. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com Su e colaboradores [163], que estudaram a oxidação química da anilina com o  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Os autores observaram que a resistividade das amostras aumentam com o aumento da quantidade de agente oxidante, eles atribuíram este fato a um maior número de oligômeros de anilina e outras espécies estarem ligadas cadeia da PANI, que faz com que ocorra uma diminuição a deslocalização eletrônica [163]. Bhadra e colaboradores [164] mostraram que uma alta quantidade de persulfato pode oxidar os grupos benzenóides a quinóides, ou ainda complexar ou gerar defeitos na estrutura do polímero, que também prejudica a condutividade do polímero.

Pode ser também observado uma influência positiva da temperatura na resistividade, uma vez que a temperatura de síntese interfere na cristalinidade do polímero formado, como relatado por Stejskal e colaboradores [165]. Por sua vez, a cristalinidade interfere diretamente na condutividade elétrica do material [119], uma vez que o aumento da cristalinidade promove mais interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas [166]. A variável temperatura também interfere diretamente no tamanho das cadeias do material, pois quando a síntese feita à baixa temperatura favorece a formação de cadeias mais longas do polímero, este aumento na cadeia favorece a conjugação do material, que por sua vez aumenta a condutividade do sistema.



**Figura 38.** Superfície de resposta estimada para o efeito de interação entre as variáveis  $R_{\text{MO}}$ , T e Ox sobre resistividade, (a) Ox =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; (b) Ox =  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Por fim, a Figura 39 apresenta um quadro global das relações encontradas e discutidas anteriormente. As setas em azul mostram os efeitos da mudança de condições iniciais de síntese, as setas escuras representam um efeito significativo, por exemplo, o aumento da razão monômero:oxidante causa um decréscimo da resistividade. As setas em branco representam uma tendência encontrada na variação da respectiva resposta, e não caracteriza um efeito estatisticamente significativo, como no caso da influência da variável da temperatura no grau de oxidação do polímero. A seta cinza claro representa a utilização do dicromato com a razão monômero:oxidante específica.



**Figura 39.** Consolidação das relações encontradas entre as condições iniciais de síntese e as propriedades da PANI. \* Decréscimo obtido apenas quando utilizado o  $K_2Cr_2O_7$ . A  $R_{MO}$  1:1 e 4:4, refere-se ao uso do  $K_2Cr_2O_7$  como agente oxidante.

#### 4.4. Conclusão Parcial

A avaliação sistemática da síntese da PANI utilizando planejamento fatorial no monitoramento do perfil de potencial de circuito aberto possibilitou a análise sobre o processo de síntese. Sendo que, com um “pequeno número” de experimentos (8 no planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  e 16 no planejamento fatorial completo  $2^4$ ), foi possível estudar todos os estágios da síntese da PANI e definir a real influência de cada variável no desenvolvimento da síntese. A variável oxidante é a variável mais importante para o sucesso da síntese, esta variável combinada com o efeito do pH pode levar a não formação do polímero. Já a variável temperatura influenciou diretamente no tempo de precipitação do polímero, promovendo reações mais rápidas a 25°C. Esta resposta também é fortemente afetada pela quantidade de monômero presente em solução, esta variável ainda modifica o potencial final da síntese. A adição de LiCl somente influenciou no estágio inicial da síntese (potencial máximo inicial).

A avaliação do rendimento da síntese e das propriedades finais da PANI investigadas mostraram influência direta das condições de síntese empregada, como pode ser observada pela grande variabilidade das respostas rendimento e resistividade.

O poder oxidativo do agente oxidante é a variável que mais merece atenção, uma vez que influencia o rendimento e as propriedades finais do polímero. A influência das outras variáveis tais como temperatura, razão monômero:oxidante, a utilização do LiCl e pH no processo de síntese e nas propriedades da PANI depende do tipo de oxidante empregado.

O estudo mostrou que quando é utilizado o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  na síntese é favorecida a formação do estado de oxidação esmeraldina e uma resistividade menor, apesar do baixo rendimento quando comparado com a síntese feita com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , porém o polímero obtido com este agente oxidante apresenta alta resistividade elétrica.





## **Capítulo 5**

### **Preparação, otimização e caracterização de blendas de PANI/ABS**



## 5.1. Introdução

A PANI, entre os polímeros intrinsecamente condutores, é um dos mais promissores, devido à facilidade de preparo, boa estabilidade térmica, estabilidade química e elevada condutividade elétrica. O grande potencial da PANI é, no entanto, minimizado por sérias desvantagens tais como insolubilidade, infusibilidade e pobre processabilidade [51], que impedem a utilização comercial deste polímero. A dificuldade do processamento da PANI pode ser resolvida pela preparação de blendas deste material com polímeros comuns, melhorando assim as características desejáveis do material.

As propriedades das blendas de PANI e suas aplicações dependem do método de produção [58]. Existem vários métodos para a produção de blendas de PANI: (1) métodos baseados na síntese da PANI, tal como, a polimerização “*in situ*” da anilina [58,167-169], ou ainda a polimerização da anilina com outros monômeros resultando em um copolímero [77,170]; (2) preparação de blendas, onde é feita uma mistura mecânica da PANI com outro polímero em uma extrusora, ou a prensagem a quente de uma mistura da PANI com um termoplástico [77].

Ainda existe um terceiro método para se preparar blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais, neste método o processo de blendagem do material é feito pelo método da codissolução de ambos componentes em um solvente orgânico comum [36,78]. Esta técnica de preparo de novos materiais é muito empregada devido a sua simplicidade e capacidade de preservar as propriedades mecânicas e condutoras dos materiais originais. Neste processo a PANI é desdopada formando a base esmeraldina (EB) que é solúvel em solventes orgânicos convencionais. Em seguida a EB pode ser redopada com ácidos orgânicos funcionalizados, tais como, o ácido canforsulfônico (CSA) e o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) [36]. Ainda pode ser adicionada às blendas outras substâncias, como o m-cresol, que alteram o arranjo tridimensional das cadeias poliméricas, aumentando a condutividade da PANI. Este fenômeno é chamado de dopagem secundária [166].

Vários grupos de pesquisa vêm trabalhando com blendas de PICs com polímeros convencionais visando aplicações tecnológicas. Polímeros como policarbonato [171,172], poli(metilmacrilato) [61,173], poli(estireno-butadieno-estireno) [61,174], têm sido estudados. Adicionalmente, como descrito anteriormente, na seção 1.4., há poucos trabalhos na literatura que descrevem a produção de blendas de PANI com o ABS [77-81]. Heeger e colaboradores [78], mostraram o aumento da processabilidade de blendas de PANI com diversos polímeros comuns, dentre eles o ABS, quando utilizado um ácido orgânico funcionalizado, como o CSA. Dhawan e colaboradores [77,80,81], prepararam dispositivos para dissipação de cargas eletrostáticas (ESD) e interface eletromagnética (EMI), por extrusão do material [77]. Este grupo também preparou sensores de amônia, utilizando blendas de PANI-DBSA-PTSA/ABS, onde PTSA é o ácido p-tolueno sulfônico [80,81]. Entretanto, nenhum destes trabalhos tratam de sistemas de PANI/ABS preparados pelo método da codissolução de ambos componentes da blenda em um solvente comum ou relacionaram as variáveis que influenciam a condutividade elétrica das blendas produzidas. Além disso, estes trabalhos utilizam uma aproximação univariada para maximizar a condutividade dessas blendas.

Neste sentido, há um grande número de variáveis de preparação das blendas que podem influenciar suas propriedades finais. Considerando isto, seria interessante uma avaliação sistemática para estabelecer as relações entre as variáveis relativas ao processo de preparação das blendas e as características das blendas obtidas, que serão amplamente discutidas neste capítulo.

Nos últimos anos as propriedades elétricas de blendas têm sido extensivamente estudadas, devido suas possíveis aplicações tecnológicas, bem como o interesse em aspectos fundamentais do seu comportamento. Na literatura há vários artigos sobre as propriedades do transporte elétrico da PANI [175,176]. Porém, estas propriedades são bastante diferentes das propriedades da PANI na forma de blendas com polímeros isolantes [177]. As propriedades do transporte elétrico da PANI e de blendas de PANI podem ser determinadas da desordem que surge durante a síntese e preparo das blendas [178]. Em geral, a dependência da condutividade de polímeros com a temperatura segue o mecanismo de Saltos de Tamanhos Variáveis (VRH) [179,180].

Deste modo, neste trabalho é apresentado primeiramente um estudo objetivando avaliar as influências da quantidade de PANI, razão de m-cresol:clorofórmio, tipo de dopante (CSA ou DBSA), concentração de dopante e a quantidade de acrilonitrila no ABS na flexibilidade e condutividade das blendas de PANI/ABS. Um planejamento fatorial fracionário  $2_{IV}^{5-1}$  foi usado neste trabalho e levando em conta as variáveis propostas. O planejamento fatorial fracionado, como dito anteriormente é uma ferramenta poderosa para medir e entender os efeitos das variáveis sobre os resultados experimentais, com um pequeno número de experimentos [161]. Após a otimização do processo de preparação das blendas, foi investigada a dependência da condutividade elétrica das blendas em função da temperatura no intervalo de 80 a 320 K.

## 5.2. Procedimento Experimental

### 5.2.1. Síntese da Polianilina

A polimerização da anilina foi realizada a partir de uma solução de 6,0 mL de anilina em 90,0 mL em HCl (1,00 mol.L<sup>-1</sup>), no próprio recipiente reacional. Em seguida adicionou-se rapidamente uma solução de 3,756 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em 60,0 mL de HCl (1,00 mol.L<sup>-1</sup>). Após a adição do agente oxidante, a mistura reacional foi mantida em agitação constante a 0 °C durante 2 horas.

Ao termino deste período filtrou-se a PANI a vácuo e lavou-se com HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> até se obter um filtrado transparente. O sal de esmeraldina formado foi tratado com uma solução de NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> sob agitação por 24 horas, filtrada e seca, obtendo-se a base esmeraldina.

### 5.2.2. Preparação das Blendas de PANI/ABS

Preparou-se uma solução de base esmeraldina em uma mistura de m-cresol:clorofórmio, esta solução foi mantida em agitação por 4 horas. Em seguida adicionou-se o dopante, esta solução foi mantida em agitação por mais 2 horas. Em paralelo preparou-se uma solução de ABS em m-cresol:clorofórmio que foi mantida também em agitação por 4 horas. Por fim misturou-se as duas soluções por aproximadamente 5 horas, ao término desse período verteu-se esta em uma placa de vidro, o filme foi seco por 24 horas. O filme formado foi destacado e armazenado em dessecador.

#### 5.2.2.1. Planejamento Fatorial Fracionário

Um planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}_{IV}$  de dois níveis, que leva a 16 experimentos, foi construído para avaliar os parâmetros de preparo das blendas, cujas propriedades finais estudadas foram flexibilidade e condutividade elétrica. As cinco

variáveis avaliadas no processo de formação das blendas foram: porcentagem de PANI na blenda, proporção de m-cresol:clorofórmio, dopante, quantidade do dopante e polímero base.

Dois níveis, alto (+) e baixo (-) foram definidos para cada variável de acordo com a Tabela 13. A Tabela 14 apresenta o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  usado neste trabalho. Vale a pena ressaltar que como polímero base foram utilizados dois tipos de ABS, um em placa (ABS1) contendo 23,63% de acrilonitrila e outro em pó (ABS2) com 12,46% de acrilonitrila. A quantidade de acrilonitrila foi determinada por análise elementar de nitrogênio (ver item 2.8.). A geratriz da variável polímero base é  $PB = \%_{PANI} * R_{M:clorof} * D * QD$ .

**Tabela 13.** Valores avaliados na preparação das blenda de PANI/ABS.

	Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
1	Porcentagem de PANI na blenda ( $\%_{PANI}$ )	5%	20%
2	Proporção de m-cresol: $HCCl_3$ (R)	25%	75%
3	Dopante (D)	DBSA	CSA
4	Quantidade de dopante (QD)	1:1	1:2
5	Polímero base (PB)	ABS1	ABS2

**Tabela 14.** Matriz do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ .

Variáveis	Experimentos															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\%_{PANI}$	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
R	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
D	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
QD	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
PB	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+



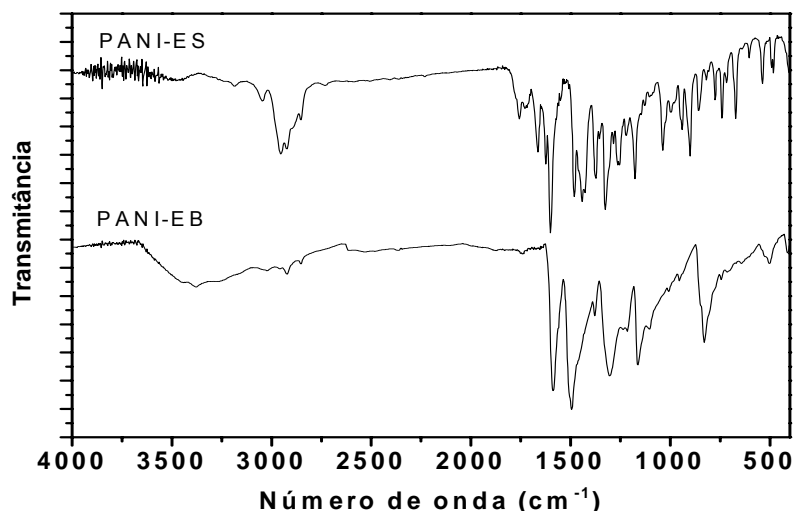
### 5.2.3. Técnicas

A condutividade elétrica das blendas foi medida na temperatura de 25 °C, através de um eletrômetro Keithley 2400, utilizando o método de duas pontas. Para se obter um melhor contato elétrico foi feito um depósito de ouro por evaporação em ambos os lados das blendas, fazendo então uma estrutura Metal-Polímero-Metal. A flexibilidade como é uma medida qualitativa. Assim esta resposta foi medida dobrando os filmes em um ângulo de 90° e as blendas foram definidas como “flexíveis” quando não era observada nenhuma “fratura” depois de serem dobrados. Por outro lado, se quebrassem ou apresentassem alguma rachadura eram definidas como “não flexível”. Deste modo, os contrastes relativos a esta resposta foram estimados atribuindo valores arbitrários como 0 para blendas “flexíveis” e 1 para “não flexíveis”.

A dependência da condutividade elétrica  $DC$  em função da temperatura foi observada reduzindo a temperatura do sistema de 320 a 80 K, com uma taxa de 0,5 K.min<sup>-1</sup>, utilizando um controlador de temperatura Lake Shore 340 acoplado a um criostato Janis. Os espectros de UV-Vis-Nir das blendas foram feitos no intervalo de 300 a 2500nm (ver item 2.5.).

### 5.3. Resultados e Discussão

A partir dos resultados obtidos na etapa anterior deste trabalho, optou-se em preparar a PANI utilizando uma proporção 4:1 mol:mol de monômero:agente oxidante. Como visto anteriormente, esta razão melhora significativamente a condutividade elétrica do material. Já o agente oxidante empregado foi o persulfato de amônio sem adição de LiCl para se evitar a presença de cromo e lítio no polímero. Deste modo, utilizou-se a condição 7 (vide Tabela 5). Após o término da síntese, a ES (sal de esmeraldina) foi transformada em EB (base esmeraldina), sendo que esta é solúvel em alguns solventes, o que é muito importante para a processabilidade das blendas de PANI/ABS. Os espectros de infravermelho da PANI-ES e PANI-EB e são apresentados na Figura 40.



**Figura 40.** Espectro de FT-IR para a PANI (EB e ES) obtido utilizando pastilha de KBr.

As bandas de absorção do espectro de FTIR da PAN-ES estão de acordo com os valores relatados na literatura [161]. As bandas de absorção entre 3450 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação simétrica de hidrogênio nos grupos N-H e C-H. O pico de absorção em aproximadamente 1600 pode ser atribuído à deformação simétrica da ligação C=C da forma benzenóides dos anéis aromáticos.

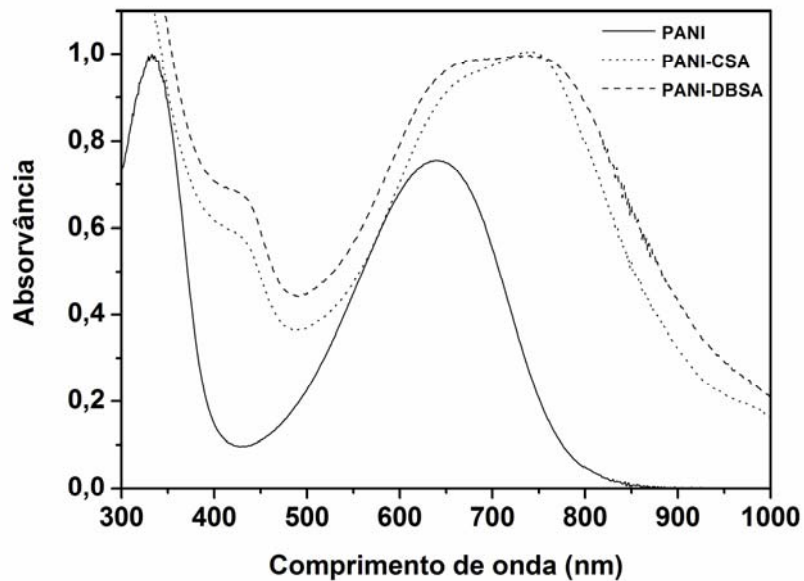
Já o espectro da PANI-EB apresenta mudanças significativas em relação ao da PANI-ES. Estas mudanças estão de acordo com a literatura [181,182], sendo que as atribuições dos picos principais estão dispostas na Tabela 15.

**Tabela 15.** Atribuições das principais absorções do espectro de FTIR da PANI-BE.

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3380	Estiramento (N-H) de amina secundária
3178	Estiramento (=NH) de amina secundária
3037	Estiramento (C-H) de anel aromático
1496, 1400	Estiramento de anel benzênico
1586	Estiramento (C=C) de anel quinóide
1163	Absorção N=Q=N
1105, 1010	Estiramento (C-H) de anel aromático 1,4 dissubstituído no plano
830	(C-H) de anel aromático 1,4 dissubstituído fora do plano

Assim pode-se afirmar que a conversão de ES para EB foi bem sucedida. Outra evidência desta conversão é que o pó formado após a desprotonação da PANI foi solúvel em vários solventes orgânicos, sendo que esta é uma das principais características da base esmeraldina.

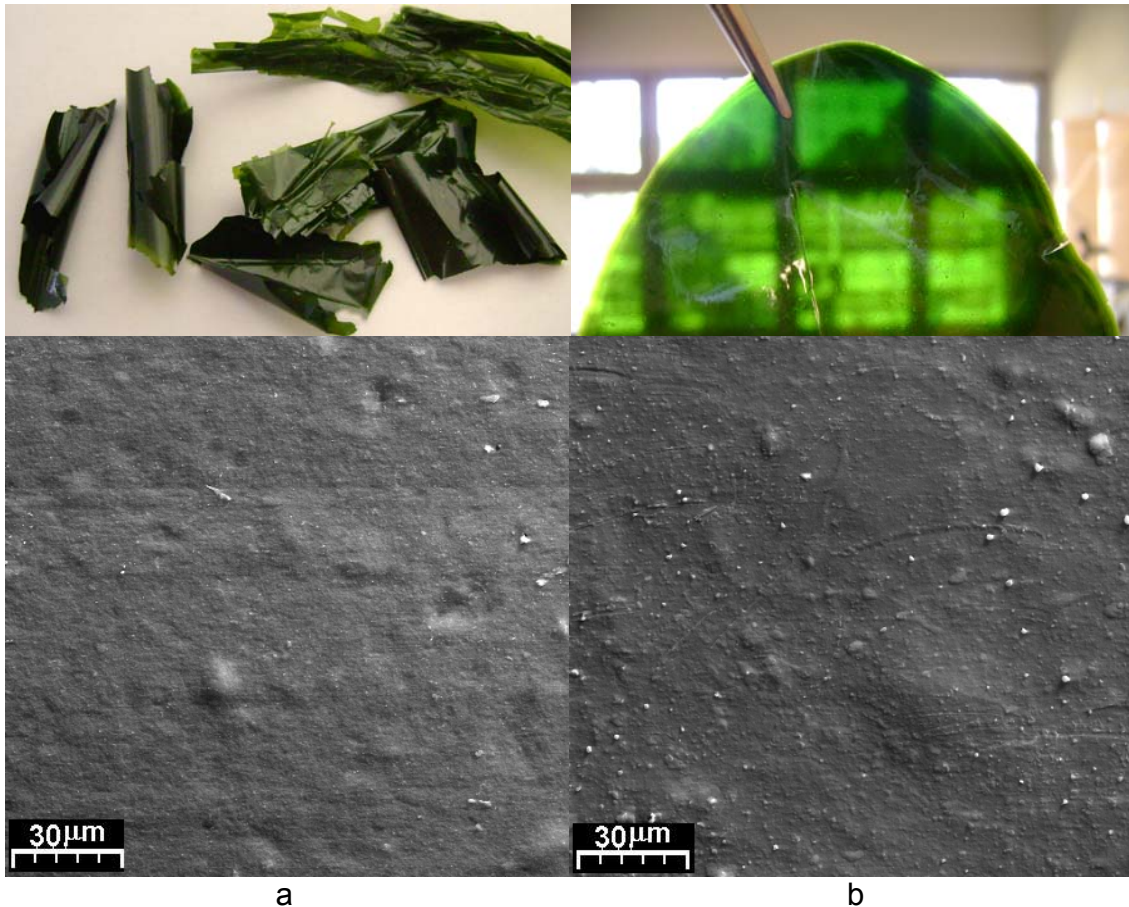
A Figura 41 apresenta os espectros da PANI-EB e da PANI dopada com CSA e DBSA em clorofórmio. Pode ser observado no espectro da PANI-EB as transições características para o polímero no estado de oxidação base esmeraldina. As bandas em 320 e 620 nm são características das transições  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzenóides e da banda excitônica, respectivamente. Nos espectros da PANI dopada é observado o aparecimento de uma banda em torno de 430 nm, que é característica da PANI dopada. A banda em torno de 730 nm é atribuída à formação de polarons deslocalizados [166], sendo que o seu aparecimento mostra que a PANI preparada está sendo convenientemente dopada pelos ácidos utilizados.



**Figura 41.** Espectros de UV-Vis-Nir da PANI-EB e da PANI dopada com CSA e DBSA.

### 5.3.1. Preparação das blendas PANI/ABS

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos para a flexibilidade e condutividade elétrica na execução do planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}_{IV}$ . Onde os filmes produzidos nos experimentos 2, 8, 12 e 14 mostraram-se bastante frágeis e quebradiços, enquanto que os demais filmes mostraram-se bem mais flexíveis e resistentes. A Figura 42 apresenta as fotos ilustrativas de dois filmes e a microscopia eletrônica de varredura de filmes obtidos dos experimentos 2 e 10. As microscopias destas blendas não revelam mudanças significativas na morfologia das mesmas, exceto que no filme do experimento 10 há algumas partículas de ABS em sua superfície. No entanto, ambos os filmes apresentam grande homogeneidade, devido a boa dispersão das partículas condutoras de PANI na matriz do ABS.



**Figura 42.** Fotos ilustrativas e microscopia eletrônica de varredura (500x) de duas blendas de PANI/ABS. a) Blenda quebradiça obtida a partir do experimente 02; b) Blenda obtida a partir do experimento 10.

Os contrastes obtidos para a resposta flexibilidade indicam que os fatores que apresentam maior influência nesta resposta é a quantidade de PANI e o tipo de polímero base. Este efeito de primeira ordem e a interação segunda ordem entre a quantidade de PANI e o tipo de polímero base não apresentam valores nulos, enquanto todas as outras variáveis não influenciaram nesta resposta. O contraste relativo ao efeito de primeira ordem da variável quantidade de PANI apresenta valor -0,5. Por outro lado, o contraste obtido para a variável PB e o efeito de interação entre  $\%_{\text{PANI}}$  e o PB tem valor 0,5. O sinal negativo para a variável  $\%_{\text{PANI}}$  indica que um aumento da quantidade de PANI na blenda diminui a flexibilidade do material, fazendo com que a blenda fique quebradiça. Isto era de se esperar devido às pobres propriedades

mecânicas da PANI [61]. Portanto, se quantidade de PANI for aumentada gradualmente na blenda, esta perde em flexibilidade e propriedades mecânicas.

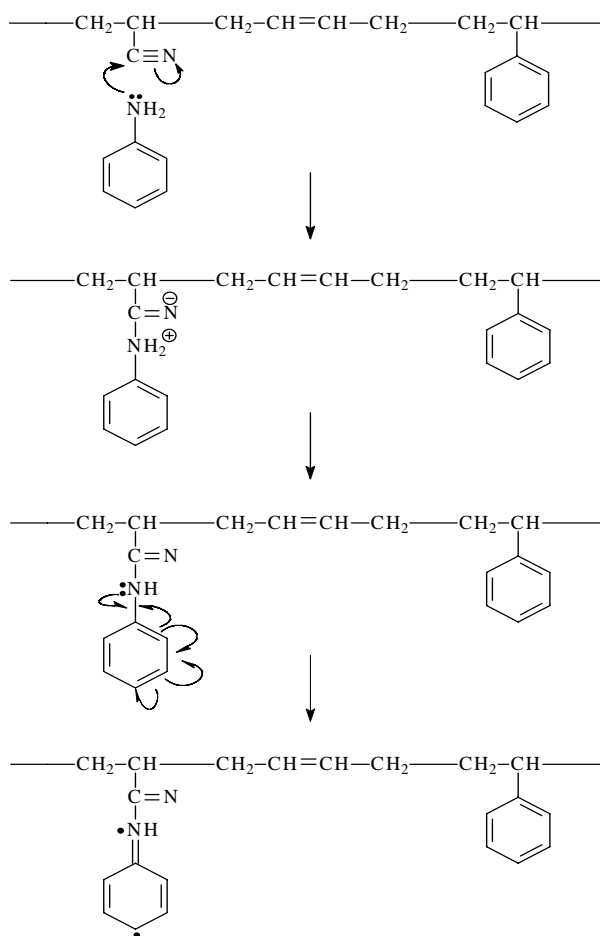
**Tabela 16.** Matriz do planejamento fracionário realizado para as blendas de PANI/ABS e os resultados obtidos para as respostas flexibilidade e condutividade elétrica ( $\sigma$ ).

Experimentos	Variáveis					Resposta	
	%PANI	R	D	QD	PB	Flexibilidade	$\sigma$ (S/cm)
1	-	-	-	-	+	F	3.17
2	+	-	-	-	-	N	0.13
3	-	+	-	-	-	F	1.30
4	+	+	-	-	+	F	9.35
5	-	-	+	-	-	F	0.22
6	+	-	+	-	+	F	0.17
7	-	+	+	-	+	F	0.16
8	+	+	+	-	-	N	0.03
9	-	-	+	+	-	F	1.39
10	+	-	-	+	+	F	8.58
11	-	+	-	+	+	F	3.98
12	+	+	-	+	-	N	0.17
13	-	-	+	+	+	F	0.80
14	+	-	+	+	-	N	0.02
15	-	+	+	+	-	F	0.02
16	+	+	+	+	+	F	0.51

O sinal positivo apresentado pelo contraste associado à variável polímero base mostra que o uso do ABS 2 é mais apropriado para produzir blendas mais flexíveis que o outro ABS testado. A melhor flexibilidade obtida com o ABS 2 pode ser explicada pelo teor de acrilonitrila contida na sua composição, uma vez que o ABS 2 contém 12,5 % de acrilonitrila e o ABS 1, 23,6 %. Sabe-se que um maior teor de acrilonitrila melhora as propriedades térmicas e químicas do ABS resultante [183]. Por outro lado, esta melhoria virá em detrimento da processabilidade [95,184]. Na literatura foi relatado que

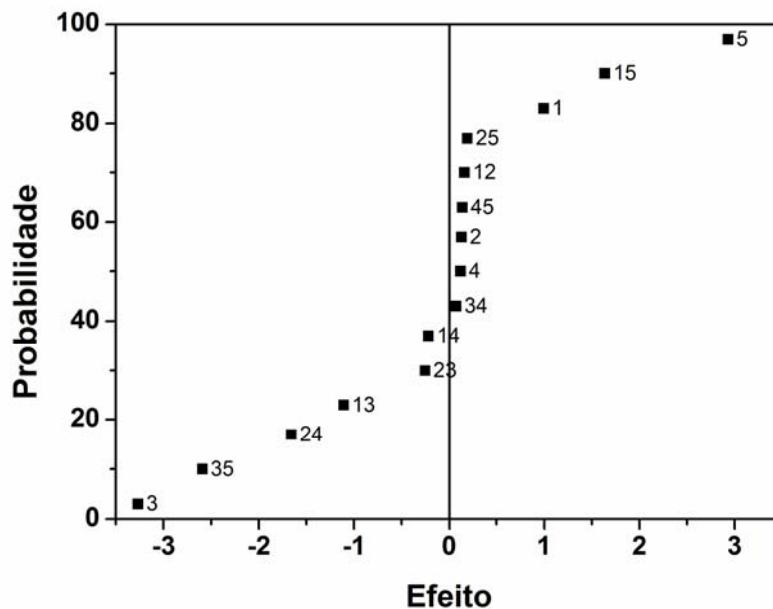
blendas feitas com NBR contendo elevados teores de acrilonitrila apresentam baixa flexibilidade [95]. Isto também foi observado neste trabalho, em blendas feitas do ABS com alta quantidade de acrilonitrila. Uma possível explicação para este fato é a formação de ligações de hidrogênio entre o nitrogênio da PANI e a acrilonitrila do ABS. Patil e colaboradores [79] propuseram um mecanismo para a reação entre a anilina e a acrilonitrila do ABS, que pode ser estendido ao sistema deste trabalho. Este mecanismo é apresentado na Figura 43.

Entretanto, a flexibilidade das blendas não é exclusivamente função do polímero base utilizado ou da quantidade de PANI. A significância estatística exibida pelo efeito de interação entre estas variáveis mostra que blendas flexíveis podem ser produzidas com 20% de PANI, desde que o ABS 2 seja empregado. Resumidamente, são obtidas blendas mais frágeis quando utiliza-se uma maior quantidade de PANI com o ABS com maior quantidade de acrilonitrila.



**Figura 43.** Interação entre a anilina e a matriz de ABS [79].

O resultado para a condutividade elétrica de cada blenda é apresentado na Tabela 16. A condutividade das blendas varia de 0,02 a 9,25 S.cm<sup>-1</sup>. Primeiramente, foi construído um gráfico da probabilidade normal, o qual é apresentado na Figura 44. Pode ser observado que os pontos centrais se ajustam a uma reta que cruza eixo das abscissas próximo de zero. Deste modo, faz sentido considerar esses pontos como provenientes de uma população normal de média zero, ou seja, eles representam efeitos sem nenhum significado físico. Por outro lado, os efeitos localizados fora da linha central podem ser considerados significantes para esta resposta, desde que os contrastes não sejam causados pelas divergências inerentes das medidas experimentais. Conseqüentemente, os efeitos principais, de primeira ordem, que mais afetam a condutividade das blendas são 1, 3 e 5 (porcentagem de PANI nas blendas, tipo de dopante e polímero base, respectivamente). Os efeitos de interação que mais influenciam nesta mesma resposta são 13, 15, 35 e 24. No entanto, provavelmente o efeito 24 é originário do efeito de terceira ordem 135 o que é uma consequência da utilização de um planejamento fatorial fracionário.



**Figura 44.** Gráfico normal dos contrastes da resposta condutividade elétrica.

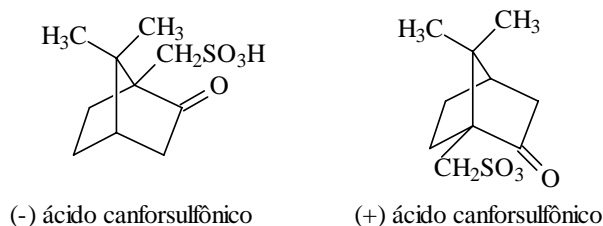


Como esperado, o sinal positivo para o efeito da variável 1 ( $\%_{\text{PANI}}$ ), mostra que o aumento da condutividade elétrica da blenda é obtido com o aumento da quantidade de PANI. Este aumento é linear, de acordo com a teoria de percolação [79]. Neste caso, as quantidades de PANI utilizadas no preparo das blendas podem estar acima do limite de percolação o qual ocorre, para este sistema, em torno de 3%, como será mostrado mais adiante.

O valor negativo para o efeito principal 3 (tipo de dopante), mostra que quando é utilizado o DBSA como dopante há um aumento significativo da condutividade. Isto pode ocorrer devido ao aumento da solubilidade da PANI no ABS, pois espécies dopantes que contenham longas cadeias alquílicas, como o DBSA, promovem uma maior interação entre as cadeias de PANI com as do solvente contendo o polímero isolante [169].

A preparação de blendas miscíveis resulta na manutenção das propriedades mecânicas e elétricas da ABS e PANI, respectivamente. Este fato poderia ser explicado pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos acrilonitrila do ABS e o dopante na presença do solvente, formando uma estrutura terciária [185]. Ainda de acordo com a Figura 44, um decréscimo da condutividade maior  $3,0 \text{ S.cm}^{-1}$  é observado quando o CSA utilizado como dopante. À primeira vista, este decréscimo pode ser inexpressivo, mas se for calculado a condutividade média para os experimentos feitos com CSA ( $0,34 \text{ S.cm}^{-1}$ ) ou DBSA ( $3,53 \text{ S.cm}^{-1}$ ), pode ser visto que há um aumento em torno de dez vezes da condutividade quando o CSA é trocado pelo DBSA.

Na literatura pode ser encontrado um grande número de trabalhos sobre a influência do CSA na condutividade elétrica da PANI [166,186]. É bem estabelecido que a conformação das cadeias de PANI depende do tipo do enantiômero (+) ou (-) de ácido canforsulfônico (Figura 45), sendo que quando somente um enantiômero é utilizado para dopar a PANI, é obtida uma alta condutividade. A PANI dopada com a mistura de (+)-ácido canforsulfônico, leva à formação de dois diferentes isômeros óticos de PANI [187]. No caso das blendas de PANI-CSA/ABS uma mistura das formas (+) e (-) do ácido canforsulfônico foi empregada, e isto poderia afetar a condutividade elétrica das blendas.



**Figura 45.** Enantiômeros de ácido canforsulfônico.

O sinal positivo para o efeito da variável 5 (polímero base) indica que quando utilizada o ABS com menor teor de acrilonitrila favorece a condutividade das blendas. A média para esta resposta é  $3,34 \text{ S.cm}^{-1}$  quando utilizado o ABS com baixo teor de acrilonitrila, sendo aproximadamente 8 vezes maior que a média para as blendas feitas com outro ABS, com maior teor de acrilonitrila. A relação entre a polianilina e o ABS pode ser explicada com base na interação dos nitrogênios da PANI com ambos componentes do ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno). Porém, entre estes três os grupos cianos da acrilonitrila é o mais reativo, pois este pode se ligar fortemente com os nitrogênios da PANI, fazendo com que a blenda fique mais quebradiça, como discutido anteriormente (ver Figura 43).

Os efeitos principais 2 e 4 relativos às variáveis razão m-cresol:clorofórmio e quantidade de dopante, respectivamente, não influenciaram significativamente a condutividade das amostras. No intervalo avaliado para a variável R, a conformação da PANI permanece constante, de acordo com MacDiarmid e colaboradores [166]. Um aumento da quantidade de m-cresol na mistura do solvente indica um aumento da viscosidade reduzida da solução, sendo que o m-cresol interage fortemente com as cadeias de PANI, promovendo uma mudança de conformação de “compacta” para “estendida” [166,188]. Esta mudança de conformação ocorre com valores acima de 20% de m-cresol na mistura do solvente. No planejamento foi utilizado uma porcentagem mínima de 25% de m-cresol e máxima de 75%, na mistura com  $\text{CHCl}_3$ , deste modo, não era esperada nenhuma mudança na conformação da PANI e, conseqüentemente, na condutividade.

A variável 4, quantidade de dopante, também não apresentou influência nesta resposta, sendo que foi utilizada uma alta quantidade de dopante em relação aos nitrogênios iminas que podem ser protonados.

Como os contrastes 2 e 4 não são significativos, o planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}_{IV}$  pode ser reduzido a um planejamento fatorial  $2^3$  completo com duplicata, do qual pode se extrair uma estimativa do erro puro e conseqüentemente a significância dos efeitos. A Tabela 17 apresenta os resultados da media da condutividade, variância e eleitos do planejamento fatorial  $2^3$ . A variância agregada dos ensaios em duplicata é 0,114, a raiz quadrada deste valor é o desvio padrão que é 0,338. Como a estimativa da variância tem oito graus de liberdade, o intervalo de confiança é dado por:  $\pm(t_8 \times 0,338) = \pm(2,306 \times 0,338) = \pm 0,779$ , com 95% confiança, confirmando que estas três variáveis são significativas e que as variáveis excluídas não tinham significância estatística.

**Tabela 17.** Resultados obtidos para o planejamento fatorial  $2^3$ , depois da exclusão das variáveis 2 e 4.

<i>Exp.</i>	<i>Exp.Original</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	<i>variância</i>
1	1 e 11	-	-	+	3.17	3.98	0.331
2	2 e 2	+	-	-	0.13	0.17	0.001
3	3 e 9	-	-	-	1.30	1.39	0.004
4	4 e 10	+	-	+	9.35	8.58	0.294
5	5 e 15	-	+	-	0.22	0.02	0.020
6	6 e 16	+	+	+	0.17	0.51	0.059
7	7 e 13	-	+	+	0.16	0.80	0.206
8	8 e 14	+	+	-	0.03	0.03	0.000
<b>Efeitos</b>							
<i>1</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>13</i>	<i>15</i>	<i>35</i>	<i>135</i>	
0.99	-3.27	2.93	-1.11	1.64	-2.59	-1.66	

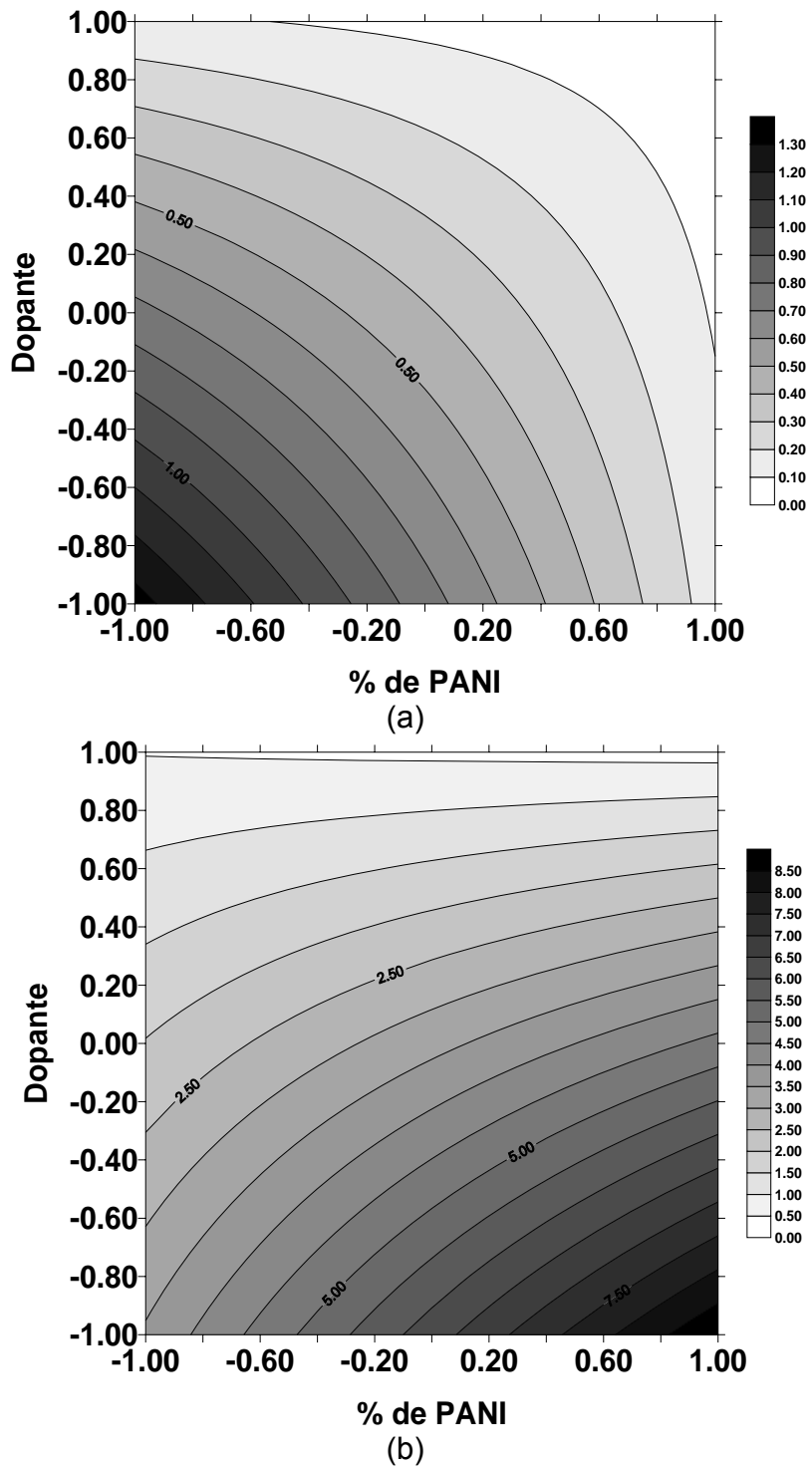
Baseando-se nos valores das respostas obtidas para os dezesseis experimentos descritos no planejamento fatorial, uma relação entre as variáveis independentes e a resposta condutividade foi estabelecida. Assim, uma equação empírica foi modelada baseando-se na análise estatística para a esta resposta, esta equação é mostrado a seguir:

$$\begin{aligned} \sigma = & 1.876 + 0.992 \times \%_{PANI} - 3.266 \times D + 2.928 \times PB - 1.106 \times \%_{PANI} \times D \\ & + 1.634 \times \%_{PANI} \times PB - 2.594 \times D \times PB - 1.658 \times \%_{PANI} \times D \times PB \end{aligned} \quad (11)$$

Os resultados obtidos do teste ANOVA (análise da variância), mostraram que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi 0,993, que é um ajuste muito bom para o modelo linear dos dados experimentais. O valor do F calculado é 189,9, mostrando uma alta significância do modelo é uma boa predição dos resultados experimentais. Um teste de falta de ajuste foi realizado para este modelo e mostrou ser adequado para os dados observados ao nível de confiança 95%.

A Figura 46 apresenta as superfícies de contorno em duas dimensões, construídas utilizando a equação 12. Estas foram construídas mantendo constante a variável polímero base no seu nível mais baixou ou alto (-1 para o ABS 1 e +1 para o ABS 2). A Figura 46a mostra a superfície de contorno para o ABS 1 e a Figura 46b para o ABS 2. Pode ser observado que a variável  $\%_{PANI}$  apresenta comportamento oposto em ambos o gráficos, a resposta máxima é obtida quando é utilizado um ABS como menos acrilonitrila (ABS 2), em conjunto com 20 % de PANI, levando a condutividade elétrica da blenda ao valor de  $9,0 \text{ S.cm}^{-1}$ . Em contraste quando utilizado o ABS 1, com maior teor de acrilonitrila, é alcançando uma condutividade máxima de  $1,3 \text{ S.cm}^{-1}$  com 5% de PANI na blenda. Estes resultados estão estritamente relacionados com a flexibilidade das blendas, onde foi observado que as blendas menos flexíveis foram obtidas quando empregado o ABS 1 em sua constituição. Em outras palavras, o aumento do teor de acrilonitrila no polímero base interfere diretamente nas propriedades finais das blendas.

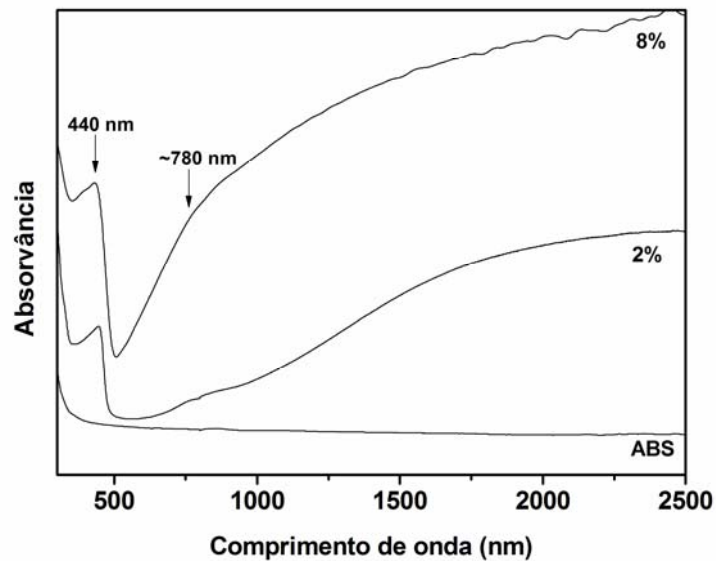
A partir dos resultados do planejamento fatorial, foram determinadas as melhores condições para o preparo das blendas de PANI/ABS. Os melhores resultados foram obtidos quando utilizado o ABS 2 (menor teor de acrilonitrila 12,46 %) como polímero base e o dopante DBSA, deste modo as demais blendas deste trabalho foram feitas utilizando estes dois componentes com as outras variáveis, razão m-cresol:clorofórmio e quantidade de dopante, foram mantidas constantes no nível mais baixo (R 25% de m-cresol; QD 1:1 PANI:dopante).



**Figura 46.** Superfície de contorno em duas dimensões, levando em consideração o tipo de dopante e quantidade de PANI; (a) ABS 1 e (b) ABS 2.

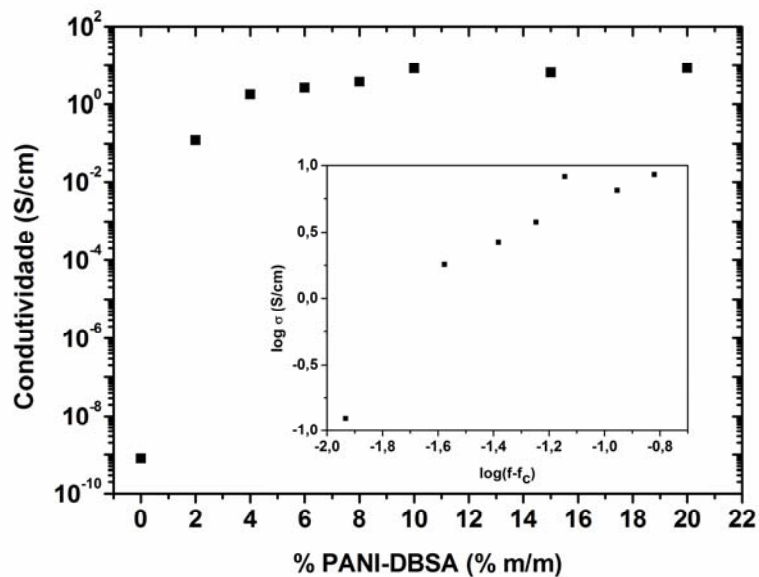
### 5.3.2. Transporte elétrico nas blendas de PANI-DBSA/ABS

Os espectros de UV-Vis-NIR de um filme de ABS e das blendas de PANI-DBSA/ABS com diferentes porcentagens de PANI são mostrados na Figura 47. Os filmes de ABS praticamente não absorvem no intervalo de comprimento de onda estudado. Os espectros das blendas de PANI-DBSA são similares aos descritos na literatura [189,190]. O aumento da porcentagem de PANI nas blendas leva a um aumento da intensidade de absorção de todos os picos do espectro. A conformação da PANI nas blendas pode ser determinada com base nos espectros. A presença do pico de absorção característico em 440 nm é atribuído a transição  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzenóides da PANI [166]. O pico de absorção em torno de 780 nm é atribuído a formação de polarons localizados, em seguida há um aumento da intensidade de absorção começando em aproximadamente 1000 nm e aumenta continuamente até 2500 nm; este aumento é atribuído à formação de portadores de cargas livres. De acordo com MacDiarmid e Epstein [166], estes portadores de cargas são consistentes com a deslocalização de elétrons na banda polarônica, promovida pela reorganização da estrutura do polímero para forma “expandida”, reduzindo os defeitos causados pela torção das cadeias. A alta quantidade de m-cresol utilizada no preparo das blendas também favorece a conformação “expandida” da PANI [166], esta conformação aumenta relativamente a cristalinidade do sistema e conseqüentemente a condutividade elétrica do polímero [166].



**Figura 47.** Espectros de UV-Vis-Nir de um filme de ABS e das blendas de PANI-DBSA/ABS contendo 2 e 8% de PANI.

O efeito da quantidade de PANI-DBSA na condutividade das blendas a 300 K é apresentado na Figura 48. Pode ser observado um aumento acentuado da condutividade elétrica em várias ordens de magnitude, mudando abruptamente de  $10^{-9}$  até  $3,76 \text{ S.cm}^{-1}$ , do ABS puro e de blenda contendo 8 % de PANI, respectivamente. Acima desta quantidade de PANI não há uma mudança significativa na condutividade elétrica das blendas. O limite de percolação para este sistema é aproximadamente 2% em massa de PANI, este valor é próximo a de outras blendas [36,61,191]. Em geral para blendas de PANI é encontrado um valor para  $t$  crítico acima de 2 (equação 1), que representa uma percolação em três dimensões, no entanto, para as blendas de PANI-DBSA/ABS o valor do  $t$  crítico encontrado foi de aproximadamente 1,75, isto indica que a percolação do sistema ocorre em três dimensões. O baixo limite de percolação e a alta condutividade nestas blendas implicam em uma forte interação entre os componentes da blenda, deste modo, as blendas condutoras de PANI-DBSA/ABS podem ser fabricadas controlando o nível de condutividade enquanto as propriedades mecânicas são mantidas.



**Figura 48.** Quantidade de PANI (m/m) nas blendas em função do logaritmo da condutividade, mostrando um baixo limite de percolação para as blendas de PANI-DBSA/ABS. No detalhe é apresentado um gráfico log-log da condutividade em função de  $(f-f_c)$ .

Para investigar o mecanismo de transporte de carga, a dependência da condutividade elétrica em função da temperatura foi estudada, no intervalo de temperatura de 320 a 80 K para algumas composições das blendas (2, 8, 15 e 20% de PANI m/m). A Figura 49 mostra a dependência da condutividade das blendas com a temperatura. Em semicondutores, o mecanismo de condutividade ocorre devido a mobilidade de portadores de cargas nos estados deslocalizados, assim a condutividade DC pode ser expressa como [192]:

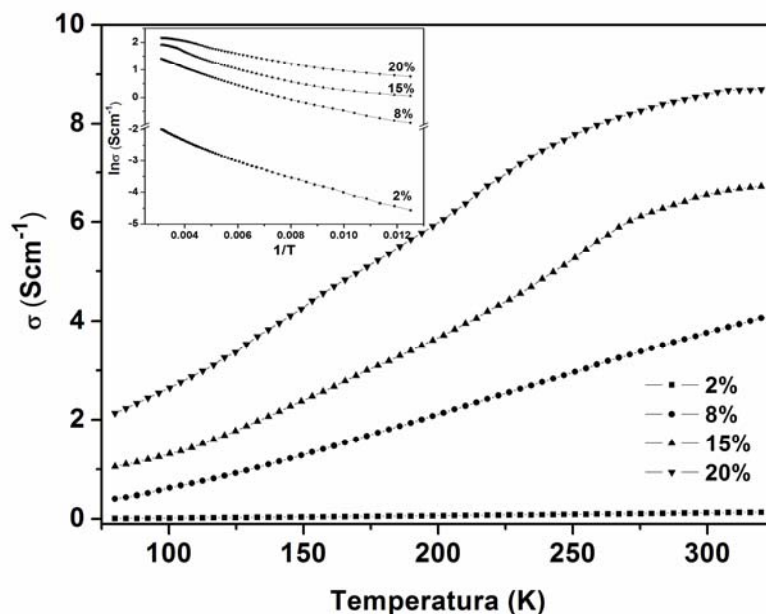
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (12)$$

onde:  $\sigma_0$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_a$  a energia de ativação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Pode-se observar que a condutividade das blendas aumenta com o aumento da temperatura e com a quantidade de PANI-DBSA. O aumento da condutividade com o aumento da temperatura é um comportamento clássico de blendas de semicondutores,



sendo que a mobilidade dos portadores de carga é termicamente ativada. A energia de ativação do sistema pode ser calculada do coeficiente angular do gráfico linear  $\ln(\sigma)$  em função de  $1/T$ . Como mostrado no detalhe da Figura 49, pode-se observar que a energia de ativação decresce com o aumento da quantidade de PANI nas blendas, como mostrado na Tabela 1. A variação da  $E_a$  com o aumento da quantidade de PANI se manifesta na microestrutura das blendas de PANI-DBSA/ABS, sendo que a quantidade de PANI interfere no tamanho das ilhas de PANI e principalmente na separação interpartículas, além de que, acima do limite de percolação ocorre a formação de redes interpenetrantes de PANI na matriz de ABS, resultando na diminuição dos valores de  $E_a$ .



**Figura 49.** Dependência da condutividade das blendas de PANI-DBSA/ABS com a temperatura. No detalhe é mostrado a variação da condutividade  $DC$  em função da  $1/T$  para diferentes quantidades de PANI nas blendas.

Há duas regiões distintas no gráfico de  $\ln(\sigma)$  em função de  $1/T$ , como mostrado no detalhe da Figura 49. Na região de alta temperatura, intervalo de 320 a 200 K, a condutividade em função da temperatura segue o modelo de Arrhenius (equação 14), e em torno de 200 K há uma transição do mecanismo de condutividade das blendas, sendo que abaixo desta temperatura o modelo Arrhenius falha, deste modo, devem ser

utilizados outros modelos, que correlacionem a dependência da  $\sigma$  com baixas temperatura.

Foram utilizados dois modelos, o Modelo de Saltos de Tamanhos Variados (VRH) em três dimensões e o modelo de Tunelamento Limitado Pela Energia de Portadores de Carga (ES). O modelo de VRH foi proposto por Mott em 1968, pois foi observado que em baixas temperaturas a condução por saltos entre vizinhos não era suficiente (Modelo de Arrhenius) para explicar a condutividade de semicondutores, em outras palavras, a energia térmica provida pelos fônons não é suficiente para promover saltos. O modelo de Mott é descrito como sendo a condução elétrica por saltos com transferência de carga entre impurezas, neste caso os saltos são mais extensos (em termos de alcance, distância). A baixas temperaturas, a resistência a um salto entre impurezas mais próximas é maior do que as mais distantes, conseqüentemente o comprimento do salto aumenta. Outra característica importante é que os seus níveis de energia estão localizados bem próximos do nível de Fermi [192]. Este modelo é frequentemente utilizado para explicar a condutividade *DC* em materiais amorfos [192]. O modelo de Mott segue a equação (13):

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (13)$$

$$T_0 = \frac{16}{kN(E_f)L^3} \quad (14)$$

onde:  $N(E_f)$  é a densidade de estados no nível de Fermi,  $L$  é o comprimento de localização. A densidade de estados,  $N(E_f)$ , pode ser calculada assumindo  $L$  do monômero de anilina de aproximadamente  $3\text{\AA}$  [193].

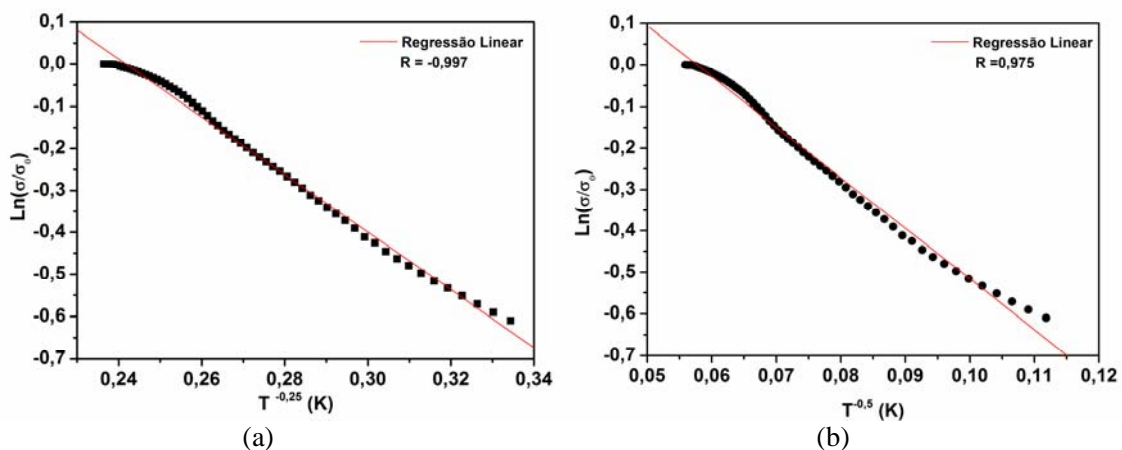
O outro modelo de condução utilizado, chamado de Tunelamento Limitado Pela Energia de Portadores de Carga (ES), é originado do modelo de Mott. Efros e Shklovskii estudaram o papel da interação coulômbica entre elétrons na condutividade pelo modelo de saltos de alcance variado. Os elétrons quando tunelam entre impurezas, pode ocorrer uma interação coulômbica entre eles, originando assim uma faixa de energia coulômbica. Pelo modelo de Efros-Shklovski a condutividade é dependente da temperatura através da relação [192]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

A Figura 50 apresenta um gráfico do  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  em função do inverso da temperatura, para a blenda contendo 20% de PANI, vale a pena ressaltar que foi empregado este tratamento para todas as blendas. E através da regressão linear, pode ser observado que o modelo que mais se ajusta aos resultados obtidos é o proposto por Mott (VRH). Resultado semelhante foi observado para as demais blendas preparadas neste trabalho.

**Tabela 18.** Condutividade, energia ativação e parâmetros de Mott para as blendas de PANI-DBSA/ABS.

Sample	$\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> ) at 300 K	$E_a$ (eV)	$T_0$ (K)	$N(E)$ (eV <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> )	$R_{hop}$ (Å) at 300 K	$W_{hop}$ (eV) at 300 K
2%	0,12	0,032	$4,19 \times 10^5$	$1,64 \times 10^{22}$	2,29	0,0395
8%	3,76	0,030	$3,35 \times 10^5$	$2,05 \times 10^{22}$	2,17	0,0374
15%	6,55	0,024	$1,96 \times 10^5$	$3,50 \times 10^{22}$	1,90	0,0327
20%	8,58	0,018	$1,05 \times 10^5$	$6,54 \times 10^{22}$	1,62	0,0280



**Figura 50.** Gráfico  $\ln(\sigma/\sigma_0)$  em função do inverso da temperatura. Para a blenda contendo 20% de PANI. (a) Modelo de Saltos de Tamanhos Variados (VRH); (b) Modelo de Tunelamento limitado pela energia de portadores de carga.

A Figura 51 mostra que as blendas com diferentes quantidade de PANI satisfaz o mecanismo de “saltos” em três dimensões. Os valores de  $T_0$  podem ser estimados da inclinação da Figura 51, e são listados na Tabela 18. O valor de  $T_0$  diminui com o aumento da quantidade de PANI. O valor de  $T_0$  implica em uma efetiva separação entre os estados localizados. Se o valor de  $T_0$  decrescem, o sistema torna-se mais condutor, como pode ser observado na Tabela 18, e o valor de  $T_0$  contém parâmetros do sistema como a distância média dos saltos ( $R_{hop}$ ) entre dois estados e a altura da barreira ( $W_{hop}$ ) são dados pelas seguintes equações [192]:

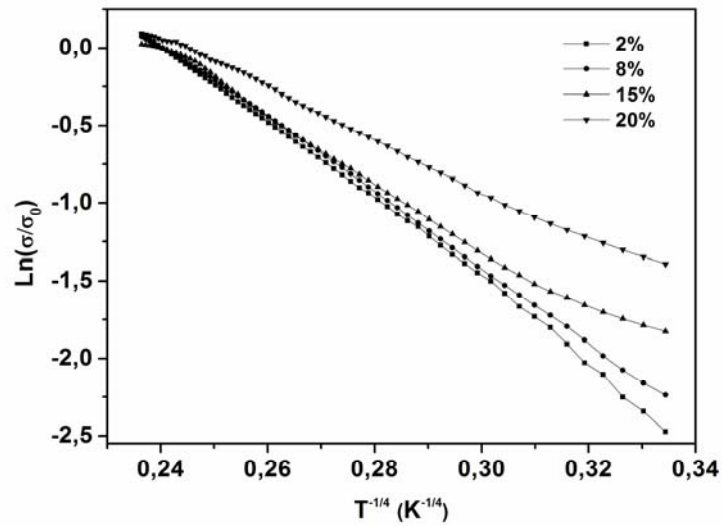
$$R_{hop} = \left(\frac{3}{8}\right) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (16)$$

$$W_{hop} = \left(\frac{1}{4}\right) kT \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (17)$$

Os valores da distância dos “saltos” e a altura da barreira também são mostrados na Tabela 18. Ambos parâmetros decrescem com o aumento da quantidade de PANI nas blendas. O aumento do número de densidade de estado no nível de Fermi  $N(E_f)$ , aumenta a probabilidade dos “saltos” entre estados localizados. Em polímeros condutores, o transporte de carga é devidos a formação de polarons e bipolarons [32]. Isto é, existe uma alta densidade de estados no “*band gap*”, que podem dar origem à formação de polarons e o transporte de carga pode se dar considerando o modelo de saltos de tamanhos variados. Os valores dos parâmetros de Mott mostrados na Tabela 18, tem a mesma ordem de magnitude de blendas de PANI com polivinilformal (PVF) [193], porém a condutividade máxima destas blendas é de aproximadamente  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , isto ocorrer devido a baixa interação entre o polímero condutor e a matriz.

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura de blendas é bastante diferente a da PANI dopada, em geral a PANI apresenta um comportamento metálico, devido a maior cristalinidade do sistema [194], quando comparado com suas blendas com polímeros comuns, que geralmente apresentam um comportamento típico de semicondutores, mas quando utilizado uma alta concentração de PANI (acima de 50%) nas blendas pode ocorre uma diminuição da condutividade em altas temperaturas, como no caso de blendas de PANI-PMMA [195], este comportamento é

típico da PANI pura. No entanto, não foram feitas blendas de PANI/ABS com uma quantidade tão alta do polímero condutor de pois como visto na etapa de otimização do preparo das blendas, uma quantidade tão alta deste polímero faria com que a blenda se tornasse quebradiça.



**Figura 51.** Dependência da condutividade *DC* em função da temperatura, para todas as blendas, utilizando a teoria de Mott ( $\ln \sigma/\sigma_0$  vs.  $T^{-1/4}$ ).

## 5.4. Conclusão Parcial

O presente estudo mostrou um procedimento simples para se determinar a melhor condição de preparo de blendas de PANI/ABS com propriedades desejáveis. Um planejamento fatorial fracionário foi empregado para avaliar a influência das variáveis de preparo sobre a flexibilidade e condutividade elétrica das blendas. Entre as cinco variáveis avaliadas, a natureza química do dopante, o teor de acrilonitrila no ABS, e a PANI quantidade na blenda forma os fatores que influenciaram fortemente as repostas medidas. Um aumento da quantidade de PANI nas blendas aumenta a condutividade das blendas, mas também causa uma diminuição da flexibilidade, principalmente se for combinado com o ABS com maior quantidade acrilonitrila. A natureza química do dopante somente influencia na condutividade, nas blendas preparadas com DBSA é obtida uma maior condutividade, quando comparado com o CSA. As outras duas variáveis, razão de m-cresol:clorofórmio e quantidade de dopante, no intervalo estudado, não influenciaram na resposta. Assim, as melhores repostas obtidas foram conseguidas quando utilizado no preparo das blendas o DBSA como dopante, o ABS com menor teor de acrilonitrila, e com as variáveis R e Q mantidas constantes no nível inferior.

No outro estudo realizado neste capítulo, as blendas preparadas pelo processo de codissolução, apresentaram uma alta condutividade  $DC$  que aumenta com a quantidade de PANI nas blendas. As blendas de PANI-DBSA/ABS apresentam um baixo limite de percolação em torno de 3 % de PANI. Do estudo da dependência da condutividade com a temperatura, mostrou que o modelo que mais se adequou ao sistema foi o de Saltos de Tamanhos Variados em três dimensões, deste modo o mecanismo de condutividade foi explicado pela teoria de Mott e os parâmetros de Mott foram determinados.



## **Capítulo 6**

### **Aplicações tecnológicas das Blendas e Compósitos de PANI/ABS**





## 6.1. Introdução

Nos últimos anos várias aplicações tecnológicas vem sendo propostas para utilização de polímeros condutores, como citado anteriormente. Neste trabalho é proposto duas possíveis aplicações tecnológica para blendas e compósitos de PANI e ABS, onde uma delas é a construção de varistores polimérico de baixa voltagem e outra a construção de dispositivos para proteção antiestática.

Os varistores tradicionais são corpos cerâmicos complexos, normalmente preparados por uma mistura de óxidos. O objetivando um um composto com comportamento não ôhmico. Desta forma, o grão é preparado de ZnO e ou SnO<sub>2</sub> ou outros óxidos semicondutores intrínsecos do tipo n, os quais são sinterizados de forma que o contorno do grão seja um semicondutores do tipo p, tais como CoO, NbO<sub>5</sub> [196], TiO<sub>2</sub> [197], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [198], que aumentam o comportamento não linear do varistor. O tempo, a temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e de resfriamento da amostra também são variáveis que interferem diretamente nas propriedade do varistor [97], uma vez que esta podem modificar a estrutura do material.

A explicação para as características não lineares (*I-V*) dos varistores é dada pela formação de barreiras de Schottky entre o grão condutor e o contorno do grão que é isolante [199]. Em varistores cerâmicos a energia necessária para que os elétrons possam atravessar esta barreira é muito alta, deste modo a maioria dos varistores são empregados na transmissão e distribuição de energia elétrica. Porém, nos últimos anos varistores que exibam uma baixa tensão de ruptura vem atraindo cada vez mais interesse acadêmico e industrial, devido a possibilidade de serem empregados em dispositivos de alta tecnologia. Para preparar estes tipos de varistores são descritas na literatura algumas técnicas, uma delas é construir o dispositivo mais fino possível [200]. Outra técnica consiste em maximizar o tamanho do grão pela otimização do preparo do varistor [201]. Utilizando uma abordagem completamente inovadora, neste trabalho é proposto uma alternativa para o preparo de varistores de baixa voltagem utilizando materiais poliméricos, especificamente a PANI e o ABS, de baixo custo e fácil preparo.

Uma outra possível aplicação para polímeros condutores é na construção de dispositivo para dissipação de carga ou proteção antiestática. Materiais antiestáticos

são frequentemente feitos de um termoplástico com um composto condutor, tais como: negro de fumo, “fibras” metálicas [202]. Para esta aplicação, a condutividade do dispositivo deve variar de ou  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> [202]. Os compostos utilizados pela indústria atualmente restringem a condutividade final do material devido ao alto limite percolação do sistema, o que faz com haja o encarecimento da produção do material, além de não se conseguir valores de condutividades superiores a  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> [202]. Há uma constante procura por novos agentes antiestáticos, deste modo blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais. Estes materiais tem como vantagem a possibilidade do ajuste da condutividade de acordo com a concentração do polímero condutor na blenda. Assim a segunda proposta deste trabalho é preparar blendas de PANI-DBSA/ABS, na forma de solução, para serem depositados em papel ou papelão e que sirvam como embalagens para proteção antiestática para materiais eletrônicos.

## 6.2. Procedimento experimental

A polimerização da anilina foi realizada a partir de uma solução de 6,0 mL de anilina em 90,0 mL em HCl ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ), no próprio recipiente reacional. Em seguida adicionou-se rapidamente uma solução de 3,756g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  em 60mL de HCl ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após a adição do agente oxidante, a mistura reacional foi mantida em agitação constante a  $0^\circ\text{C}$  durante por mais 2 horas.

Ao término deste período filtrou-se a PANI a vácuo e lavou-se com HCl  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  até se obter um filtrado transparente. O sal de esmeraldina formado, foi tratado com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  sob agitação por 24 horas, filtrada e seca, obtendo-se a base esmeraldina.

### 6.2.1. Preparação dos Varistores

Os compósitos varistores de PANI e ABS, foram preparados na forma de filmes, com diferentes porcentagens de PANI, onde as quantidades de PANI foram: 1, 10, 20, 30, 40 e 50% m/m. Deste modo, uma quantidade do sal esmeraldina foi dispersa em clorofórmio por 30 minutos em banho ultra-sônico, em seguida esta dispersão foi mantida em agitação por mais 2 horas. Após este período, foi adicionado a dispersão de PANI uma determinada quantidade de ABS, com teor de 23,63% de acrilonitrila em sua composição. Depois, esta “solução” foi mantida sobre vigorosa agitação por mais 4 horas. Por fim, a “solução” foi vertida em uma placa de vidro a qual foi mantido sob um lâmpada incandescente para acelerar o processo de evaporação do solvente, em seguida o filme formado foi destacado pela submersão da placa de vidro em um recipiente com água.

Os filmes foram caracterizados por espectroscopia FT-IR de UV-Vis utilizando o modo de reflectância difusa, a porcentagem de reflectância obtida das medidas foi transformada em absorbância pelo próprio programa do equipamento. As imagens dos filmes foram obtidas por microscopia ótica. Paras as medidas elétricas *DC*, foi utilizado

contatos de ouro que foram depositados por evaporação nos filmes, fazendo uma estrutura Metal-Filme-Metal.

### **6.2.3. Preparação dos Dispositivos para Proteção Antiestática**

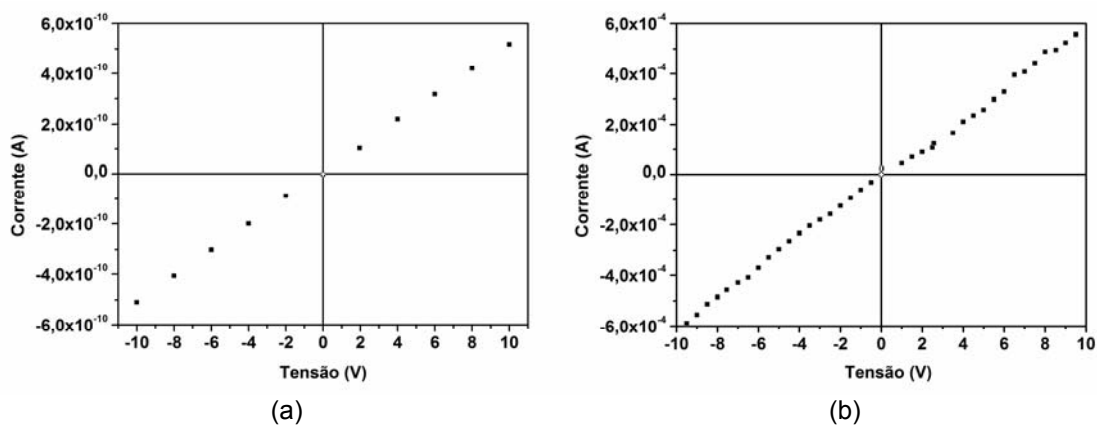
Foi preparado uma solução de 0,045 g de base esmeraldina em uma mistura de 1:4 de m-cresol:clorofórmio, respectivamente. Esta solução foi mantida em agitação por 4 horas, em seguida foi adicionado 195  $\mu$ L de DBSA, e esta solução foi mantida em agitação por mais 2 horas. Em paralelo preparou-se uma solução de 0,255 g de ABS, com teor de acrilonitrila de 12,46 %, também em uma mistura de m-cresol:clorofórmio, que foi mantida também em agitação por 4 horas. Em seguida foram misturadas estas duas soluções por aproximadamente 5 horas, vale a pena ressaltar que o volume desta solução foi de 20 mL, ao término desse período verteu-se esta solução em no tambor de um aerógrafo, esta solução foi diluída com mais 25 mL de clorofórmio. Em seguida, esta “tinta” foi aspergida por meio do aerógrafo na superfície do papelão, em seguida a tinta foi seca e este processo foi repetido inúmeras vezes.

Os dispositivos também foram caracterizados por espectroscopia de FT-IR e UV-Vis utilizando o módulo de reflectância difusa, a porcentagem de reflectância obtida das medidas foi transformada em absorbância pelo próprio programa do equipamento. As imagens dos dispositivos foram obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura. As medidas elétricas, foram feitas superficialmente, onde os contatos de ouro foram depositados por evaporação nos dispositivos a 1 cm de distância um do outro.

### 6.3. Resultados e discussão

#### 6.3.1. Varistores

A primeiras tentativas de se obter comportamentos não ôhmicos em compósitos de PANI e ABS, foram feitos utilizando pequenas quantidades PANI na forma de sal esmeraldina, assim foram preparados compósitos com 1 e 10% em massa de PANI. A PANI foi dispersada na matriz de ABS. No entanto, o comportamento observado nas curvas  $I \times V$  de ambos compósitos foi ôhmico, isto pode estar ocorrendo devido à alta tensão aplicada para a realização das medidas. As Figuras 5a e b apresentam as curvas  $I \times V$  para os compósitos contendo 1 e 10 % de PANI em massa, respectivamente.

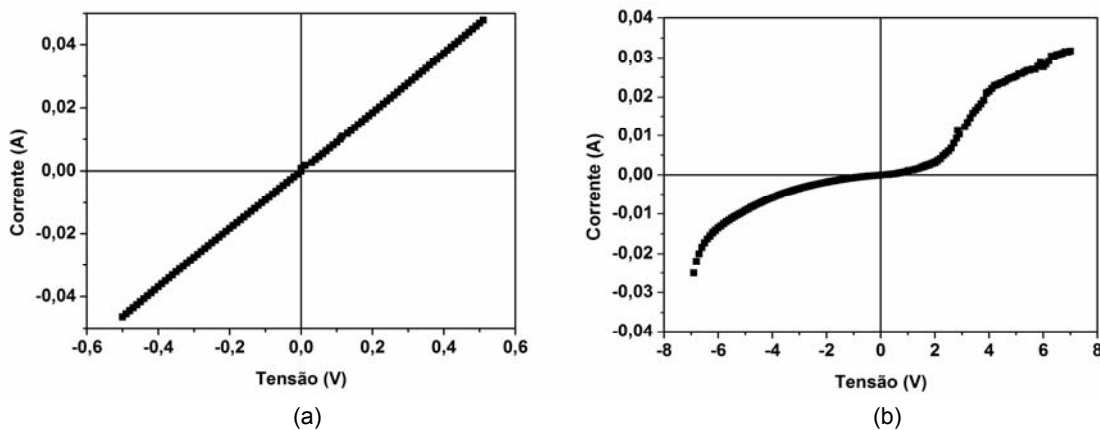


**Figura 52.** Curvas  $I \times V$  para (a) compósito contendo 1% de PANI e (b) compósito com 10% de PANI.

Nas Figuras 53a e b são apresentados as curvas  $I \times V$  de uma blenda PANI-DBSA/ABS contendo 20% de PANI e de um compósito contendo também 20% de PANI. Como pode ser observado, a curva obtida para a blenda (Figura 52a) apresenta um comportamento ôhmico. Por outro lado, no compósito é visto claramente um comportamento não ôhmico.

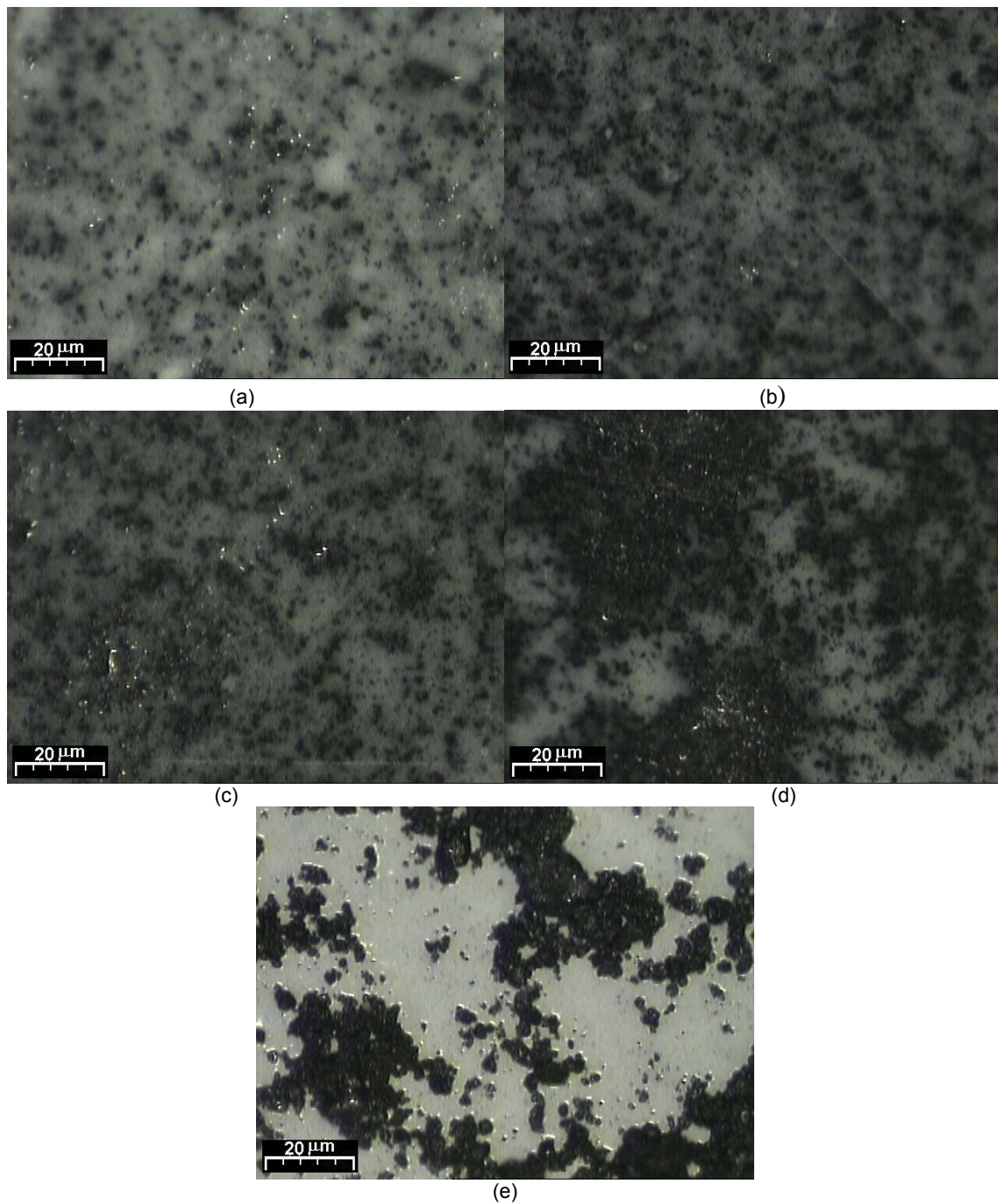
Como os contatos elétricos são idênticos, isto é, filmes finos de ouro em ambos lados da amostra, pode-se concluir que o comportamento não ôhmico não está relacionado a barreira Schottky existente entre os contatos de ouro e o material polimérico. Na literatura, é descrito o comportamento não ôhmico geralmente está associado com a existência da barreira Schottky devido ao uso de contatos

assimétricos, que leva a observação (e não ao cancelamento) das duas barreiras entre o contato e o material [53,203]. Desta forma, é proposto neste trabalho que o comportamento não ôhmico observado nos compósitos de PANI e ABS, não pode ser atribuído a formação de barreira Schottky, entre os contatos de ouro e o compósito, mas sim entre as partículas de PANI e o ABS. Neste caso, o ABS que está em maior quantidade e solubilizado na solução de preparo do compósito, pode encapsular as partículas de PANI. Como a PANI é muito condutora e o ABS isolante, este último faria o papel do contorno do grão (Figura 12), em um arranjo análogo aqueles obtidos em varistores cerâmicos convencionais.



**Figura 53.** Curvas  $I \times V$  para (a) blenda de PANI-DBSA/ABS e (b) compósito contendo 20% de PANI.

A Figura 54 apresenta as imagens de microscopia ótica dos compósitos de PANI/ABS. As micrografias dos compósitos contendo 20 e 30 % de PANI, apresentam uma menor distância entre as partículas de PANI como é mostrado nas Figuras 54b e c, respectivamente. Nos compósitos contendo 40 e 50% de PANI não foram feitas curvas  $I \times V$ , pois os filmes formados apresentavam uma grande porosidade, que impossibilitou a medida. Observando a micrografia do compósito com 40% de PANI (Figura 54), pode ser visto que há a formação de aglomerados de PANI. Estes aglomerados são formados devido a grande quantidade do polímero condutor. Finalmente para os compósitos com 50% os aglomerados aparentemente apresentam um volume maior e mais distante um dos outros.

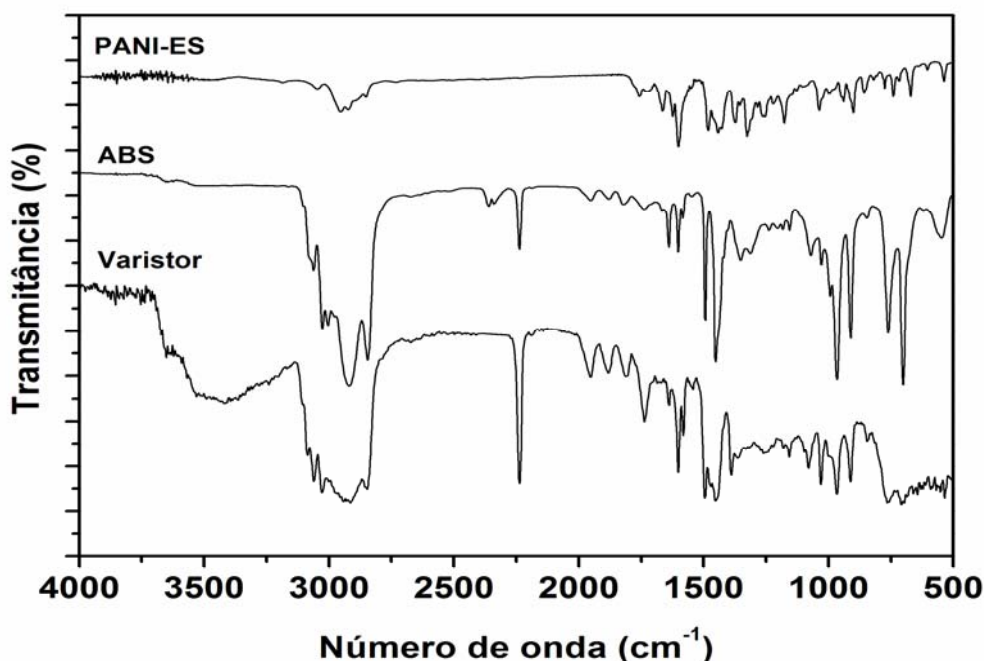


**Figura 54.** Microscopia ótica das compósito de PANI e ABS. (a) compósito contendo 10 % de PANI;(b) compósito contendo 20 % de PANI; (c) compósito contendo 30 %; (d) compósito contendo 40 % e (e) compósito contendo 50 %.

A Figura 55 mostra os espectros de FT-IR de uma amostra de PANI-ES, do ABS e de um compósito contendo 20% de PANI. Os espectros foram feitos para verificar a



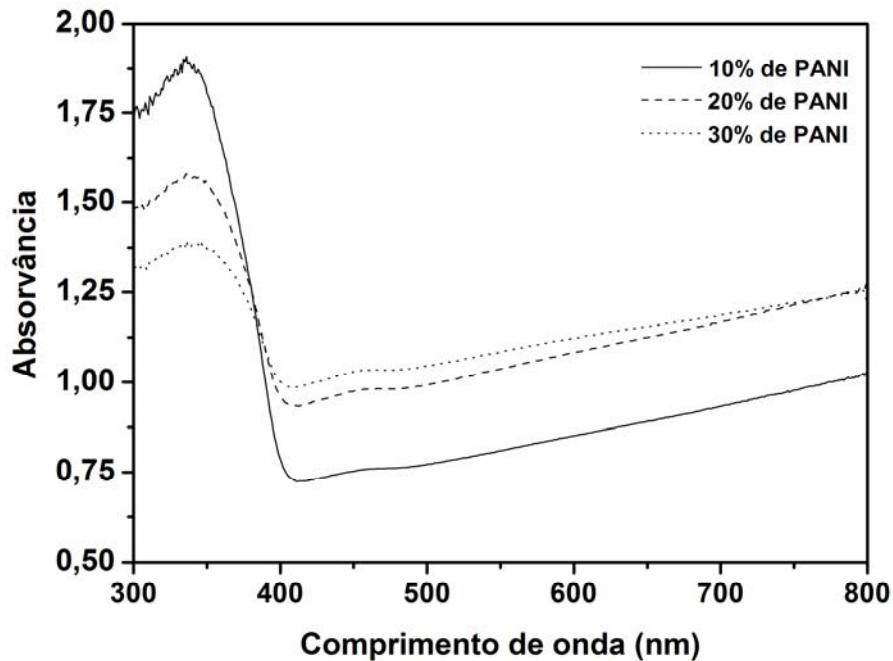
interação entre o ABS e PANI-ES. Pode ser observado que o espectro do ES apresenta as absorções características deste composto, discutidas na no Capítulo 5 na seção 5.3. O espectro do ABS apresenta uma forte absorção em aproximadamente  $2240\text{ cm}^{-1}$  proveniente da deformação axial da nitrila do grupamento acrilonitrila, a absorção  $758\text{ cm}^{-1}$  é proveniente do estiramento fora do plano das ligações C-H do anel aromático do estireno, a forte absorção em  $1500\text{ cm}^{-1}$  também é característica do grupamento estireno do ABS. Em  $990$  e  $910\text{ cm}^{-1}$  são provenientes dos grupamentos 1,4 trans-butadieno e 1,2 butadieno, respectivamente, a forte absorção próximo a  $700\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento no plano dos grupos 1,4 cis-butadieno presentes no ABS. Analisando o espectro do compósito de PANI/ABS, pode ser visto o surgimento de uma banda em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente devido à interação dos nitrogênios da PANI com o grupamento do acrilonitrila do ABS. Esta interação também pode ser comprovada pelo alargamento dos picos de absorção na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 55.** Espectros de FT-IR da PANI-ES, do ABS e de um compósito varistor contendo 20% de PANI em sua composição.

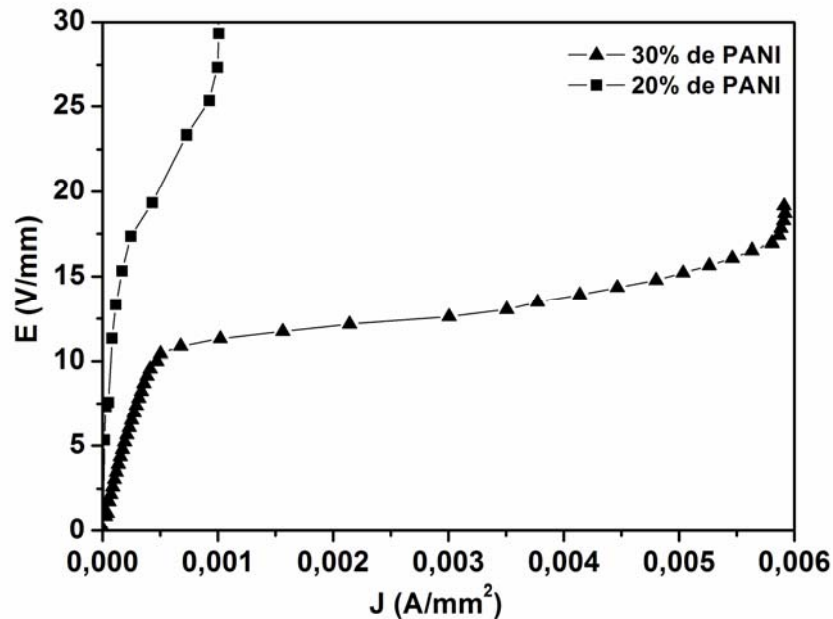
Na Figura 56 é mostrado os espectros de UV-Vis dos compósitos contendo 10, 20 e 30 % de PANI. Pode ser observada uma banda em torno de 350 nm proveniente

da formação de polarons localizados, e a banda em aproximadamente 430 nm e a forte absorção acima deste valor é atribuída a formação de polarons deslocalizados, ou transportadores de carga livre.



**Figura 56.** Espectros de UV-Vis dos compósitos de PANI e ABS contendo 10, 20 e 30 % de PANI em sua composição, respectivamente.

Os comportamentos não lineares das amostras contendo 20 e 30% de PANI em suas composições são mostradas na Figura 57, que apresenta um gráfico de as curvas E em função de J. Vale a pena ressaltar que abaixo desse intervalo de concentração, não foi observado um comportamento típico de um varistor, e acima desses valores, os compósitos apresentam grande porosidade, o que impossibilitou as medidas elétricas.



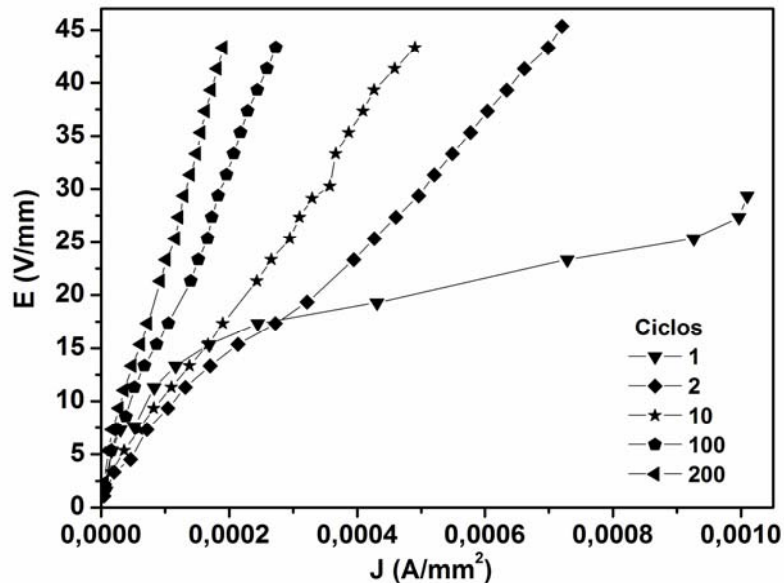
**Figura 57.** Curva de E em função de J dos compósitos varistores de PANI e ABS contendo 20% e 30% de PANI em sua composição.

Analisando as curvas de ambos compósitos podem ser verificadas as três regiões características de um varistor, a região de pré-ruptura que vai até aproximadamente  $2,5 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{mm}^{-2}$  para os compósitos contendo 20 e 30% de PANI, respectivamente. Já a região de ruptura para o compósito contendo 30% é linear em uma faixa maior de densidade de corrente que aqueles preparados com 20 %.

A tensão de ruptura calculada a partir da região linear é de aproximadamente  $12,7$  e  $10 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$ , para os compósitos contendo 20 e 30%, respectivamente. Estes valores para tensão de ruptura são baixos quando comparados aos varistores de cerâmicos convencionais. Em geral varistores de ZnO, SnO<sub>2</sub> e seus derivados apresentam tensão de ruptura da ordem de  $10^3$  [198,204]. Varistores que apresentam baixos valores de tensão de ruptura são de grande importância para indústria de “eletrônica fina”, como por exemplo na proteção contra a sobretensão em componentes eletrônicos de computadores. Karakas e Toplan [205] obtiveram um varistor para baixas voltagens preparando um sistema ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CoO.MnO.TiO<sub>2</sub>. Este sistema foi obtido

pela mistura e prensagem ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seguida pela sinterização do prensado a 1000 °C, os autores atribuíram o baixo valor da tensão de ruptura ao grande tamanho dos grãos obtidos, uma vez que quando são utilizadas pequenas quantidades de TiO<sub>2</sub> na mistura, os grãos obtidos apresenta um tamanho maior. Wang e colaboradores [206] também obtiveram varistores com de baixa voltagem de ZnO feitos com compostos de bismuto e cobalto. No entanto, a grande desvantagem destes dois tipos varistores em relação aos obtidos neste trabalho é a utilização de metais pesados como o bismuto que é extremamente tóxico e caro. Além disso, varistores de polímeros podem ser preparados na forma de filmes finos e, como já foi amplamente discutido nesta tese, são flexíveis. Finalmente, utilizando a equação 3 foi calculado os valores de  $\alpha$  para os diferentes composições estudadas. Os valores de  $\alpha$  calculados para os compósitos contendo 20 e 30 % de PANI foram 2,8 e 9,2, respectivamente. O valor para de a  $\alpha$  para o varistor com 30% de PANI é comparável a alguns varistores de SnO<sub>2</sub> dopados com diferentes metais [207, 208].

A Figura 58 apresenta um gráfico de E em função de J para diversos ciclos. Este experimento foi realizado, para se determinar a estabilidade elétrica do dispositivo. Como pode ser observado depois do primeiro ciclo o varistor praticamente não apresenta mais o comportamento ôhmico, sendo que o  $\alpha$  cai de 2,8 no primeiro ciclo para 1,3. No segundo ciclo há uma forte diminuição da tensão de ruptura que muda de 12,7 para 3,7 V.mm<sup>-1</sup>. Por um lado, esta degradação é uma prova cabal de que não se trata de um fenômeno associado entre a interface do contato elétrico material polimérico. É claro que este comportamento, por outro lado, é uma desvantagem. No entanto, isto não inviabiliza a utilização deste dispositivo, tendo vista que este é o primeiro relato da utilização deste tipo de material para proteção de dispositivos eletrônicos, e que este sistema ainda pode ser otimizado, além de se poder utilizar outras matrizes poliméricas isolantes e outros polímeros condutores.



**Figura 58.** Curva de E em função do J para várias ciclagens do varistor com 20% de PANI.

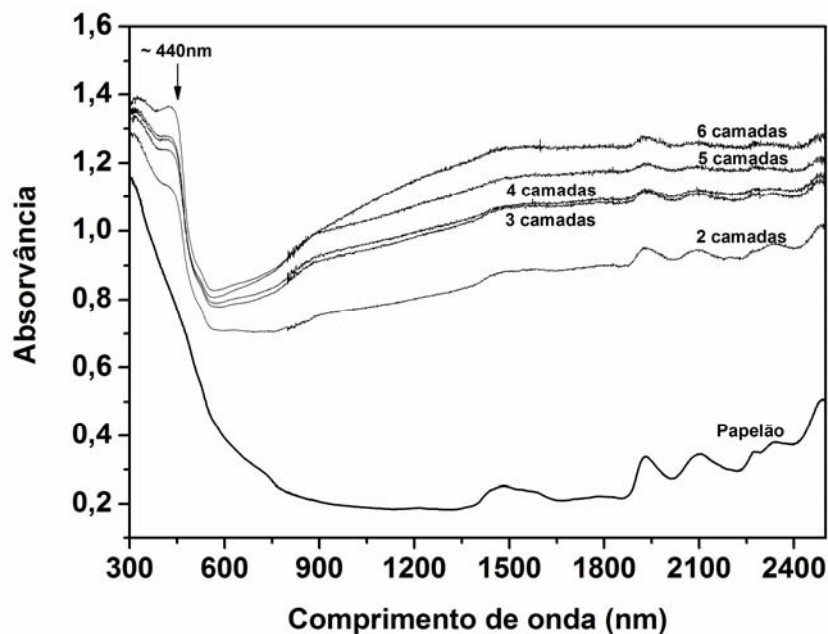
### 6.3.2. Dispositivos de proteção antiestática

Os dispositivos de proteção antiestática foram construídos utilizando as condições de preparo da blenda preparada com 15% de polianilina, uma vez que esta quantidade de polímero está bem acima do limite de percolação do sistema de PANI-DBSA/ABS, e apresenta uma condutividade alta, conforme foi discutido no capítulo anterior. A tinta foi preparada com ABS pois o grupamento acrilonitrila contribui para a elevação da resistência química, resistência ao calor [82], do dispositivo preparado com esta tinta.

A Figura 59 apresenta os espectros de UV-Vis-NIR do papelão e das camadas de tintas depositadas na sua superfície. Pode ser observado que o papelão tem uma forte absorção abaixo de 900 nm, que é uma característica de grupos cromóforos que possivelmente estejam contidos na composição do papelão. Já nos demais espectros das blendas depositada sobre papelão são observadas as absorções características da PANI dopada com DBSA [166]. Também pode ser visto um aumento na intensidade de absorção com o aumento do número de camadas de tinta, devido ao espessamento do

filme de PANI-DBSA/ABS. Analisando o formato das curvas, é observado que a absorção acima de 700 nm cresce até aproximadamente 1500 nm. Acima deste comprimento de onda, o valor da absorção permanece praticamente constante. A partir deste comportamento pode-se concluir que a PANI está na conformação “enovelada”, que lhe confere uma menor condutividade. Uma vez que quando a PANI esta na conformação “expandida” a banda acima de 700 nm cresce indefinidamente e apresenta em geral uma absorção maior que a da banda em 440 nm [166].

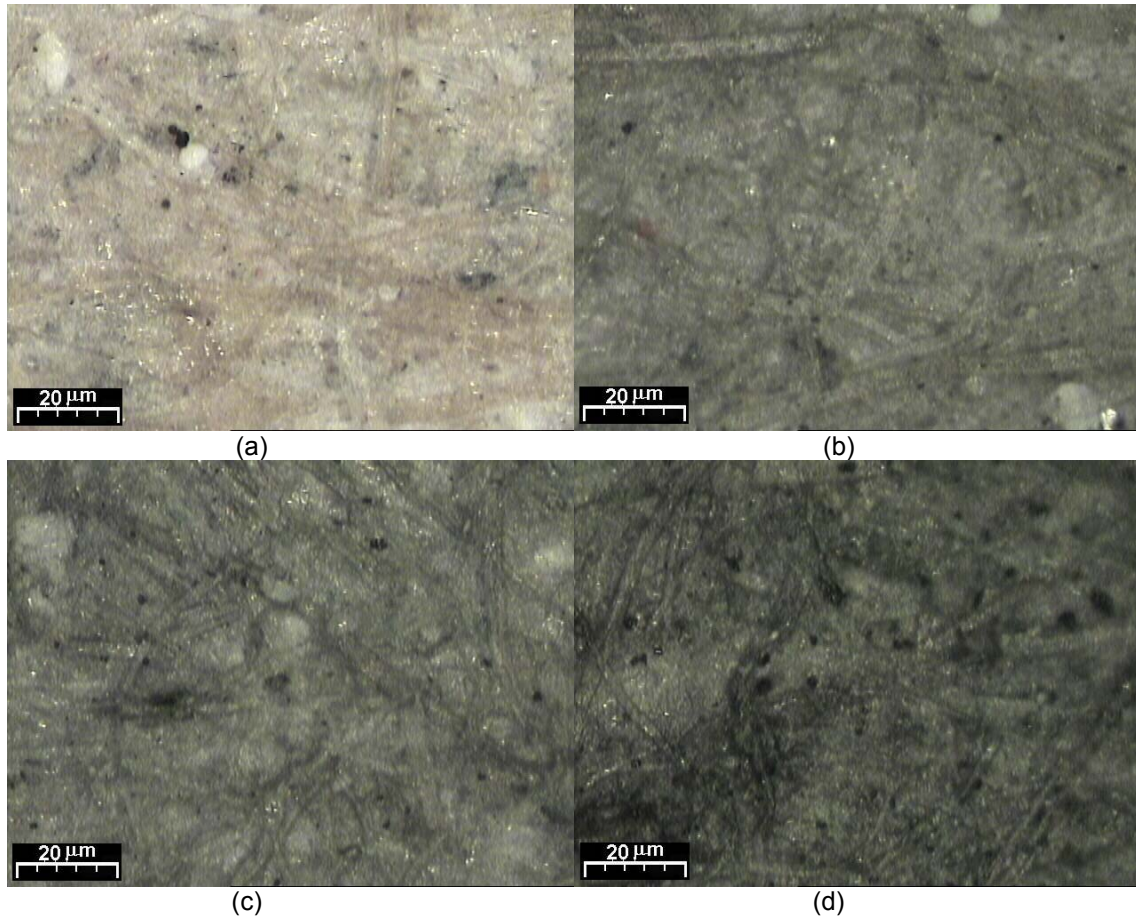
Vale a pena ressaltar, que no preparo da tinta de PANI-DBSA/ABS é feita uma diluição da solução com clorofórmio, para melhorar a processo de aspersão da tinta pelo aerógrafo. Porém esta diluição faz com que ocorra uma diminuição da porcentagem do m-cresol na mistura, que passa a ser menor que 20% em volume. Segundo MacDiarmid e colaboradores [166], este fato pode levar a uma mudança de conformação do polímero condutor de “expandida” para “enovelada”.



**Figura 59.** Espectros de UV-Vis-NIR do papelão e de diversas camadas da tinta de PANI-DBSA/ABS.

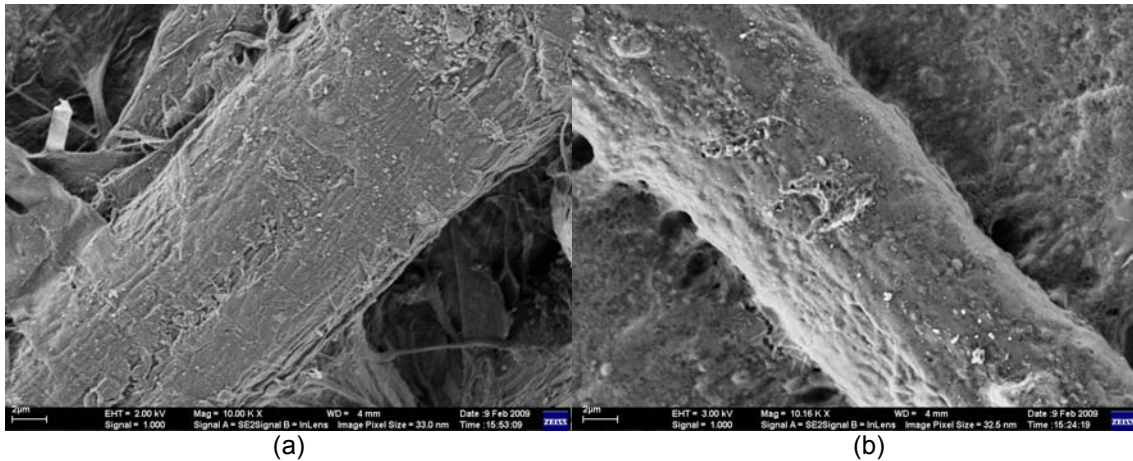
A Figura 60 apresenta as micrografias do papelão, e do papelão com 2, 5 e 7 camadas de tinta. Para o papelão não recoberto é observada a presença de fibras

características de papel e celulose. Com a aplicação das camadas da tinta ocorre o escurecimento das fibras, devido à interação da PANI-DBSA/ABS com as fibras do papelão. Também é visto um aumento da quantidade de grumos ou aglomerados de partículas de PANI (Figura 60d).



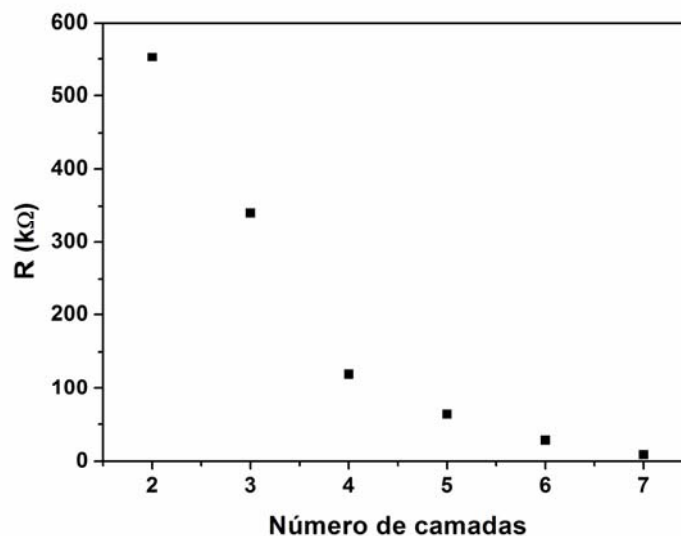
**Figura 60.** Micrografias do papelão e de várias camadas da tinta de PANI-DBSA/ABS depositada sobre papelão, para construção de dispositivos de proteção antiestática. Micrografias: (a) papelão; (b) 2 camadas de tinta; (c) 5 camadas de tinta; (d) 7 camadas de tinta.

A Figura 61 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do papelão e do papelão com 7 camadas de tinta. Pode ser observado pelas imagens de MEV, Figuras 61a 61b que, a deposição da tinta de PANI sobre as fibras do papelão. No primeiro caso, as fibras podem ser vistas enquanto que, após a deposição da tinta, fica claro o recobrimento das mesmas pela tinta de PANI.



**Figura 61.** MEV do papelão (a) e do papelão com 7 camadas de tinta (b).

O aumento no número de camadas de tinta reflete diretamente na resistência elétrica das amostras, como mostrado na Figura 62. A resistência do dispositivo diminui com o aumento do número de camadas de tinta aplicada, de  $6 \times 10^6$  para  $9 \times 10^3 \Omega$ , para 2 e 7 camadas, respectivamente.



**Figura 62.** Resistência elétrica dos dispositivos em função do número de camadas de tinta de PANI-DBSA/ABS depositadas sobre o papelão.

O baixo valor de condutividade dos dispositivos em relação ao das blendas preparadas neste trabalho, deve-se ao fato da tinta da blenda estar dispersada no papelão o qual pode interagir fortemente com a blenda, uma vez que o papelão é rico em grupamentos OH que podem fazer lições de hidrogênio com a acrilonitrila do ABS.



A grande vantagem de se preparar este tipo de dispositivo para proteção antiestática em papelão em relação aos trabalhos descritos na literatura, que em geral são feitos por extrusão da mistura do polímero condutor com o polímero comum [77,103,209], é a metodologia de preparo do material, uma vez que o material antiestático obtido pode ser separado pela redissolução da tinta em clorofórmio e o papelão pode ser reciclado e reaproveitado. Uma outra vantagem importante deste material é possibilidade de otimização da condutividade do mesmo pelo controle do número de camadas da tinta sobre o substrato. Vale a pena ressaltar que acima de sete camadas a variação da resistência é mínima, alcançando valores da ordem  $10^3 \Omega$ . Tomando este valor de resistência como referência,, este material pode ser utilizado na fabricação de dispositivos de proteção eletromagnética (anti radar), uma vez que o intervalo de resistividade para esta aplicação é de  $10^3$  a  $10^1 \Omega$  [202,210].

## 6.4. Conclusão Parcial

Neste trabalho foram propostas duas aplicações para as blendas de PANI-DBSA/ABS e para os compósitos de PANI e ABS. Foi fabricado um Varistor-Semicondutor Orgânico-Isolante (VSOI) baseado em partículas de PANI dispersas em uma matriz de ABS. Os dispositivos apresentaram um coeficiente de não linearidade de 2,78 e 9,20 para os varistores contendo 20 e 30 % de PANI, respectivamente. No experimento de degradação do varistor com 20 % de PANI, mostrou que a partir da segunda ciclagem praticamente não é observado mais o comportamento varistivo, onde o valor do coeficiente de não linearidade diminui aproximadamente 52% do primeiro para o segundo ciclo. Assim estes varistores podem ser utilizados na proteção de dispositivos eletrônicos, devido à baixa tensão de ruptura encontrada, no entanto estudos mais aprofundados devem ser feitos para se melhorar a durabilidade destes dispositivos.

Foram preparados dispositivos para proteção antiestática a partir de uma solução de uma blanda de PANI-DBSA/ABS dissolvida em clorofórmio e depositada na superfície de papelão, o espectro de UV-Vis-NIR sugere que a conformação da PANI é enovelada e com isso faz com que o material apresente uma baixa resistência elétrica, sendo que esta pode ser moldada de acordo com o número de camadas de tinta depositada sobre o papelão, onde a resistência varia de  $10^6$  para  $10^3 \Omega$ , para 2 e 7 camadas, respectivamente. A tinta apresentou uma boa aderência sobre o papelão, possivelmente devido à grande interação dos grupos acrilonitrila com o papelão. Assim este material pode ser utilizado como uma alternativa de baixo custo para a fabricação de dispositivos para proteção antiestática e proteção eletromagnética.



## **Capítulo 7**

### **Conclusão Geral**



## 7. Conclusão Geral

Este trabalho de doutorado foi dividido em duas partes, umas delas tratou de alguns aspectos fundamentais da síntese química da PANI, e a outra parte a preparação e caracterização de blendas de PANI/ABS, onde foram propostas duas possíveis aplicações tecnológicas para este sistema.

Na primeira parte deste trabalho foi avaliada “*In Situ*” a síntese da polianilina, por meio das técnicas de potencial de circuito aberto, microbalança eletroquímica de cristal de quartzo e por impedância eletroquímica. Pode-se determinar o ponto onde não há mais mudanças das propriedades eletrônicas da PANI, que se dá no potencial de 0,62 V, isto pode ser constatado pela transformação das componentes da impedância em permissividade e a resistividade. Esta constatação é de suma importância para a síntese industrial da PANI, pois, isso implica na redução do tempo de reação e consequentemente na diminuição do custo do processo.

Na continuação da primeira parte deste trabalho foi feito um estudo sistemático da síntese da PANI, para avaliar as variáveis de síntese e suas influências durante a síntese e nas propriedades do material final do polímero formado, deste modo foi feito um mapeamento da síntese química da PANI. No primeiro estágio da avaliação da síntese foi feito um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$ , foi observado que o pH foi a variável que mais influenciou na síntese da PANI, mascarando o real efeito das demais variáveis. Desta maneira decidiu-se fixar esta variável no seu nível mais baixo, ou seja, pH 0. Assim foi feito um planejamento fatorial  $2^4$  completo. A análise dos resultados apontou que o tipo de oxidante é a variável que mais influencia a síntese, como foi constatado através do acompanhamento do potencial de circuito aberto, e também nas propriedades finais do polímero formado, sendo que as demais variáveis estudadas são dependentes do tipo de oxidante utilizado.

Na segunda parte deste trabalho foram estudadas as melhores condições de preparo das blendas de PANI/ABS, por meio de um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$ , onde as variáveis estudadas foram quantidade de PANI, tipo de dopante, quantidade de dopante, razão m-cresol:clorofórmio e tipo de polímero e as respostas avaliadas foram a “flexibilidade” e a condutividade elétrica. As variáveis que mais influenciaram a resposta “flexibilidade” foram quantidade de PANI e o tipo de polímero base, sendo que

a flexibilidade do sistema é favorecida quando utilizado o ABS com menor teor de acrilonitrila. Deste modo o planejamento foi reduzido a um planejamento fatorial  $2^3$  completo, assim foram determinadas as melhores condições de preparo das blendas. Para se obter uma blenda que associe uma boa flexibilidade e com alta condutividade elétrica, deve ser utilizado no preparo o ABS com menor teor de acrilonitrila, o DBSA como dopante, e as variáveis razão m-cresol:clorofórmio e quantidade de dopante no seu nível inferior.

O sistema PANI-DBSA/ABS apresentou um baixo limite de percolação, de aproximadamente 3% de PANI na composição da blenda. O estudo da condutividade elétrica em função da temperatura mostrou que o transporte elétrico das blendas pode ser explicado pela teoria de Mottt, ou seja, pelo mecanismo de Saltos de Tamanhos Variados em três dimensões.

Por fim neste trabalho foram propostas duas aplicações para o sistema de PANI/ABS. Na primeira aplicação, foi preparada uma tinta de PANI-DBSA/ABS contendo 15% de PANI em sua composição. Esta tinta foi depositada na superfície de um papelão. A resistência elétrica do material pode ser modificada de acordo com a sua utilização, sendo que o valor da resistência elétrica do material é dependente do número de camadas de tinta. Assim, esta tinta pode ser utilizada na construção de dispositivos para proteção antiestática ou eletromagnética. As condições de preparo desta tinta foram determinadas a partir do estudo da otimização do processo de preparo das blendas.

Em seguida foram preparados compósitos de PANI e ABS para serem utilizados como varistores, onde o sistema apresentou um comportamento não ôhmico, apresentando uma tensão de ruptura de aproximadamente 12 V e um coeficiente de não linearidade de 9,20 para um compósito preparado com 30% de PANI. A partir destes resultados, pode se obter uma nova classe de materiais para serem utilizados na proteção de materiais eletrônicos, os quais foram denominados de Varistor-Semicondutor Orgânico-Isolante (VSOI).

Por fim, ficam aqui algumas sugestões para trabalhos posteriores. Primeiramente deveria ser realizado um estudo das propriedades térmicas e mecânicas das blendas de PANI-DBSA/ABS. Também deveria ser trocado o m-cresol como dopante secundário das blendas, uma vez que este apresenta um cheiro forte e desagradável, o que

poderia prejudicar a utilização da tinta e até mesmo das próprias blendas. Um estudo que pode ser realizado na tinta é a troca do ABS para um ABS com maior teor de acrilonitrila, isso pode melhorar a aderência da tinta sobre o papelão, mas vale a pena ressaltar que a tinta preparada com o ABS com menor teor de acrilonitrila, apresenta uma boa aderência sobre este material. A respeito dos varistores, deve ser realizado um estudo sobre a influência do tamanho das partículas de PANI sobre as propriedades do material. Ainda deve ser feito um estudo para se determinar os fenômenos elétricos que ocorrem em todas as três regiões das curva  $I \times V$  em função da temperatura. Além de se tentar preparar diversos VSOI com outros polímeros comuns e polímeros condutores.





## **Capítulo 8**

### **Referências Bibliográficas**



## 8. Referências Bibliográficas

---

1. Melo, C. P. -Polímeros Condutores. *Ciência Hoje*, 6, **1987**, 39-47.
2. Anderson, P. W.; Lee, P. A.; Saitoh, M. -Remarks on giant conductivity in TTF-TCNQ. *Solid State Commun.*, 13 ,**1973**, 595-598.
3. Bloch, A. N.; Ferraris, J. P.; Cowan, D. O.; Poehler, T. O. -Microwave conductivities of organic conductors TTF-TCNQ and ATTF-TCNQ. *Solid State Commun.*, 13 ,**1973**, 753-757.
4. Jacobs, I. S.; Bray, J. W.; Hart, H. R.; Interrante, L. V.; Kasper, J. S.; Watkins, G. D.; Prober, D. E.; Bonner, J. C. -Spin-Peierls transitions in magnetic donor-acceptor compounds of tetrathiafulvalene (TTF) with bisdithiolene metal complexes. *Phys. Rev. B*, 14, **1976**, 3036-3051.
5. Huizinga, S.; J. Kommandeur, J.; Sawatzky, G. A.; Thole B. T.; Kopinga, K.; Jonge, W. J. M.; Roos, J. -Spin-Peierls transition in N-methyl-N-ethyl-morpholinium-ditetracyanoquinodimethanide [MEM-(TCNQ)<sub>2</sub>]. *Phys. Rev. B*, 19, **1979**, 4723-4732.
6. Peierls, R. E. *Quantum Theory of Solid*: Oxford University Press, 1955.
7. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. – Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc.*, **1977**, 578-580.
8. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park,, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Loui, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G. -Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39, **1977**, 1098-1101.
9. Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O.L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S. -Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. *Química Nova*, 23, **2000**, 204-215.
10. Satoh, A.; Takami, N. Ohsaki, T. -Electrochemical Intercalation of Lithium Into Graphitized. *Solid State Ionics*, 80, **1995**, 291-298.

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

11. Takimi, N. Satoh, A.; Hara, M.; Ohsaki T. -Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation Into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 371-378.
12. Heeger, A. J.- Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth. Generation of Polymeric Materials. *Synth. Met.*, 125, **2002**, 23-42.
13. Nogueira, R. B.- Obtenção de Filmes de Polímeros Condutores para Atenuação de Radiação Eletromagnética. Dissertação apresentada ao Departamento de Química-UFSCar, São Carlos, 2005.
14. Roncali, J.- Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Fictionalization, and Applications. *Chem. Rev.*, 92, **1992**, 711-738.
15. Shipley, C. P.; Salata, S.; Capecchi, S.; Christou, V.; Dobson, P. J.- Orange Electroluminescent from a Divalent Europium Complex. *Adv. Mater.* 11, **1999**, 519-531.
16. Lin, Q.; Shi, C.Y.; Liang, Y.Y. J.; Zheng, S. B.; Wang, S. B.; Zhang, H.I.- Green Electroluminescence Generated from the Thin Film Based on a Soluble Lanthanide Complex . *Synth. Met.*, 114, **2000**, 373-375.
17. Dimitriev, O. P.; Kislyuk, V. V. -Interaction of the Europium Chloride and Polyaniline: Formation of a Novel Conductive Complex. *Synth. Met.*, 132, **2002**, 87-92.
18. Park, Y. S.; Takeoka, S.; Yamamoto, K.; Tsuchida, E. -Electropolymerization and its Electrical-Properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 227, **1993**, 219-229.
19. Contractor, A.Q.; Sureshkumar, T. N.; Narayanan, R.; Sukeerthi, S.; Lal, R. Srinivasa, R. S. -Conducting Polymer-Based Biosensors. *Electrochim. Acta.*, 39, **1994**, 1321-1324.
20. Kaneto, K.; Kaneko, M.; Min, Y.; Macdiarmid, A. G. -Artificial muscle - electromechanical actuators using polyaniline films. *Synth. Met.*, 71, **1995**, 2211-2212.

21. Baughman, R. H. -Conducting polymer artificial muscles. *Synth. Met.*, 78, **1996**, 339-353.
22. Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M.R.; Inganäs, O. -Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative. *Appl. Phys. Lett.*, 84, **2004**, 1609-1611.
23. Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S.M.; Choulis, S.A.; Nelson, J.; Durrant, J.R.; Bradley, D.D.C.; Giles, M.; McCulloch, I. Ha, C. S.; Ree, M. -A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. *Nat. Mater.*, 5, **2006**, 197-203.
24. Pringsheim, E.; Terpetschnig, E.; Wolfbeis, O. S. -Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines. *Anal. Chim. Acta*, 357, **1997**, 247-252.
25. Stejskal, J.; Gilbert, R. G. -Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 74, **2001**, 857-867.
26. Vigmond, S.J.; Kallury, K.M.R.; Ghaemmaghami, V. Thompson, M. -Characterization of the polypyrrole film piezoelectric sensor combination. *Talanta*, 39, **1992**, 449-456 .
27. Fiorito, P.A.; Torresi, S.I.C. -Glucose amperometric biosensor based on the co-immobilization of glucose oxidase (GOx) and ferrocene in poly(pyrrole) generated from ethanol/water mixtures. *J. Braz. Chem. Soc.*, 12, **2001**, 729-733.
28. Rose, R. M.; Shepard, L.A.; Wulff, J. -Electronic properties. In: Structure and Properties of Materials. John Wiley & Sons, N.Y., 1966.
29. Callister, W.D. -Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, LTC, Rio de Janeiro, 5 ed. 2002.
30. Arca, M.; Mirkin, M. V.; Bard, A. J. -Polymer Films on Electrodes. 26. Study of Ion Transport and Electron Transfer at Polypyrrole Films by Scanning Electrochemical Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 5040.

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

31. Wainright, J. S.; Zorman, A. -Rutherford Backscattering Studies of Polypyrrole Films. *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 379-383.
32. Bredas, J. L.; Street, G. B. -Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.*, 18, **1985**, 309-315.
33. Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R. -Theoretical Studies of Charged Defect states in Doped Polyacetylene and Polyparaphenylene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 77, **1981**, 319-332.
34. Rebbi, C. -Solitons. *Scientific American*, 240, **1979**, 76-91.
35. Letheby, B. -On the Production of a Blue Substance by the Eletrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 15, **1862**, 161.
36. MacDiarmid, A. G.; Epstein, J. -Secondary Doping in Polyaniline. *Synth. Met.*, 69, **1995**, 85-92.
37. Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. -Polyaniline, a Moveel Conducting Polymer. *J. Chem. Soc.*, 82, **1986**, 2835.
38. Su, W. P.; Schrieffer, J.R.; Heeger, A. J. -Soliton Excitations in Polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 22, **1980**, 2099-2111.
39. Nechtschein, M.; Genound, F.; Nenardo, C.; Nizoguchi, K.; Traves, J.P.; Vileret, B. - On the Nature of the Conducting State of Polyaniline. *Synth. Met.*, 29, **1989**, 211-218.
40. Angelopoulos, M.; Ray, A.; Epstein, A. J. -Polyaniline: Processability from Aqueous Solutions and Effect of Water Vapor on Conductivity. *Synth. Met.*, 21, **1987**, 21-30.
41. Mattoso, L. H. C. -Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilinas e Seus Derivados. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais-UFSCar, São Carlos, 1993.
42. Kang, E. T.; Neoh, K. H.; Tan, K. L. -Polyaniline: A Polymer With Many Interesting Intrinsic Redox States. *Prog. Polym. Sci.*, 23, **1998**, 277-324.

43. Zotti, G.; Cattarin, S. -Cyclic potential Sweep Electropolymerization of Aniline. The Role of Anions in the Polymerization Mechanism. *J. Electroanal. Chem.*, 239, **1986**, 387-396.
44. Genies, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C.; Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.*, 36, **1990**, 139-182.
45. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. A.; Richter, A. F.; Somastri, N. L. D; Epstein, A.J. - Polyaniline: synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis. *Conducting Polymers*, Reidel Pub, Dordrecht, Holland, 1987.
46. Mattoso, L. H. C.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.-Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline) *Synth. Met.*, 68, **1994**, 1-11.
47. Macdiarmid, A. G. -A Novel Role for Organic Polymers. *Synth. Met.*, 125, **2001**, 11-22.
48. Hung, J.; Viriji, S.; Weiller, B. H. Kaner, R. B. -Polyaniline Nanofiber: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2002**, 314.
49. Huang, J.; Kaner, R. B. -A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, **2004**, 851-855.
50. Medeiros, E. S. -Desenvolvimento de Sensores de Polímeros Condutores para Avaliação de sucos de Laranja. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais-UFSCar, São Carlos, 2006.
51. Anand, J.; Palaniappan, S.; D. N. Sathyanarayana, D. N.; -Electrical Properties of Polyaniline/Sulfonated Polycarbonate Blends. *Prog. Polym. Sci*, 23, **1998**, 993-1018.
52. Lee, W.; Kim, Y.; Kaang, S. -Electrical Properties of Polyaniline/Sulfonated Polycarbonate Blends. *Synth. Met.*, 113, **2000**, 237-243.
53. Angappane, S.; Rajeev, H.; Natarajan, T.; Rangarajan, J.; Wessling, B. - PANI-PMMA blend/metal Schottky barriers. *Thin Sol. Films*, 417, **2002**, 202-205.



## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

54. Morgan, H.; Foot, P. J. S.; Brooks, N. W. -The Effects of Composition and Processing Variables on the Properties of Thermoplastic Polyaniline Blends and Composites. *J. Mat. Sci.*, 36, **2001**, 5369-5377.
55. Rangarajan, G.; Srinivasan, D.; Angappane, S.; Wessling, B. -Electrical Conduction in Polyaniline-PMMA Blends and Their Use as Cryomagnetic Temperature Sensors. *Synth. Met.*, 119, **2001**, 487-488.
56. Makelä, T.; Haatainen, T.; Ahopelto, J.; Isotalo, H. -Imprinted Electrically Conductive Polyaniline Blends. *Synth. Met.*, 121, **2001**, 1309-1310.
57. Cho, M. S.; Park, S. Y.; Hwang, H. Y.; Choi, H. J. -Synthesis and Electrical Properties of Polymer Composites with Polyaniline Nanoparticles. *Mat. Sci. Eng. C.*, 24, **2004**, 15-18.
58. Gangopadhyay, R.; De, A.; Ghosh, G. -Polyaniline-Poly(vinyl alcohol) Conducting Composite: Material with Easy Processability and Novel Application Potential. *Synth. Met.*, 123, **2001**, 21-23.
59. Tsocheva, D.; Tsanov, T.; Terlemezyan, L. -Ageing of Conductive Polyaniline/Poly(Ethylene-co-Vinylacetate) Composites Studied by Thermal Methods. *J. Thermal Anal. Cal.*, 68, **2002**, 159-168.
60. Estrada, R. H. C.; Folkes, M. J. -In-situ Production of Electrically Conductive Fibres in Polyaniline-SBS Blends. *J. Mat. Sci.*, 35, **2000**, 5065-5069.
61. Leyva, M. E.; Barra, G. M. O.; Soares, B. G. -Conductive Polyaniline-SBS Blend Prepared in Solution. *Synth. Met.*, 123, **2001**, 443-449.
62. Taipalus, R.; Harmia, T.; Zhang, M. Q.; Friedrich, K. -The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modelling. *Composites Science and Technology. Comp. Sci. Tech.*; 61, **2001**, 801-814.
63. Zhang, Q.; Jin, H.; Wang, X.; Jing, X. -Morphology of Conductive Blend fibers of

Polyaniline and Polyamide-11. *Synth. Met.*, 123, **2001**, 481-485.

64. Paul, R. K.; Pillai, C. K. S. -Melt/Solution Processable Conducting Polyaniline with Novel Sulfonic Acid Dopants and its Thermoplastic Blends. *Synth. Met.*, 114, **2000**, 27-35.

65. Lu, Z.; He, C.; Chung, T. S. -Conducting Blends of Polyaniline and Aromatic Main-Chain Liquid Crystalline polymer, XYDAR SRT-900. *Synth. Met.*, 123, **2001**, 69-72.

66. Park, Y. H.; Choi, S. H.; Song, S. K.; Miyata, S. -Synthesis of Highly Conducting Nylon-6 Composites and their Electrical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, **1992**, 843-851.

67. Byun, S. W.; Im, S. S. -Transparent and Conducting Nylon 6-Based Composite Films Prepared by Chemical Oxidative Polymerization. *Synth. Met.*, 57, **1993**, 3501-3506.

68. Bhat, N.V.; Joshi, N. V. -Investigation of the Properties of Polyacrylamide-Polyaniline Composite and its Application as a Battery Electrode. *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, **1993**, 1423-1427.

69. Chen, S. A.; Fang, W.G. -Electrically Conductive Polyaniline-Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films: Physical Properties and Morphological Structures. *Macromolecules.*, 24, **1991**, 1242-1248.

70. Zhang, H.; Li, C. -Chemical Synthesis of Transparent and Conducting Polyaniline-Poly(ethylene terephthalate) Composite Films. *Synth. Met.*, 44, **1991**, 143-146.

71. Hsu, C. H. -Novel Preparation and of Conductive Polyaniline/Nafon Film. *Synth. Met.*, 41, **1991**, 671-674.

72. Ruckenstein, E.; Yang, S. -An Emulsion Pathway to Electrically Conductive Polyaniline-Polystyrene Composites. *Synth. Met.*, 53, **1993**, 283-292.

73. Jeon, B. H.; Kim, S.; Choi, M. H.; Chung, I. J. -Synthesis and Characterization of Polyaniline-Polycarbonate Composites Prepared by an Emulsion Polymerization. *Synth.*

*Met.*, 104, **1999**, 95-100.

74. Rao, P. S.; Subrahmanya, S.; Sathyanarayana, D. N. -Synthesis by Inverse Emulsion Pathway and Characterization of Conductive Polyaniline-Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Blends. *Synth. Met.*, 139, **2003**, 397-407.

75. Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Erner, S. P.; Ray, A.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G. -Polyaniline: solutions, films and oxidation state. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160, **1988**, 151-163.

76. Shacklette, L. W. ; Han, C.C.; Luly, M. H. -Polyaniline Blends in Thermoplastics. *Synth. Met.*, 57, **1993**, 3532-3537.

77. Koul, S. Chandra, R.; Dhawan, S. K. -Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz. *Polymer*, 41, **2000**, 9305-9310.

78. Cao, Y.; Smith, P. Heeger, A. J. -Counter-ion induced processability of conducting polyaniline. *Synth. Met.*, 55-57, **1993**, 3514-3519.

79. Patil, R.; Matveeva, E.; Parkhutik, V. -Simple chemical polymerization method for deposition of conducting polyaniline on surface of acrylonitrile butadiene styrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, **2002**, 1904-1910.

80. Koul, S.; Chandra, R.; Dhawan, S. K. -Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia. *Sensors and Actuators B*, 75, 2001, 151-159.

81. Koul, S.; Chandra, R. -Mixed dopant conducting polyaniline reusable blend for the detection of aqueous ammonia. *Sensors and Actuators B*, 104, **2005**, 57-67.

82. Flexman, E. A. -Encyclopedia of Polymers Science and Engineering, New York, John Wiley, **1985**, 388.

83. Kienzie, S. Y. -Guidebook to Commercial Products. 1988, Lancaster: Western Hemisphere.

84. Mantovani, G. L. -Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS. Tese apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais-UFSCar, São Carlos, 2002.
85. Kaiser, A. B.; Liw, C. J.; Gilberd, P. W.; Chapman, B.; Kemp, N. T.; Wessling, B.; Partridge, A. C.; Smith, W. T.; Shapiro, J. S. -Comparison of Electronic Transport in Polyaniline Blends, Polyaniline and Polypyrrole. *Synth. Met.*, 84, **1997**, 699-702.
86. Sixou, B.; Travers, J. P.; Nicolay, Y. F. -Effect of Aging Induced Disorder on Transport Properties of PANI-CSA. *Synth. Met.*, 84, **1997**, 703-704.
87. Sixou, B.; Travers, J. P.; Barthet, C.; Guglielmi, M. -Electronic Conduction in Polyaniline-Polyethylene Oxide and Polyaniline-Nafion Blends: Relation to Morphology and Protonation Level. *Phys. Rev. B*, 56, 1997, 4604-4613.
88. Zuo F.; Angelopoulos, M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. -Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system *Phys. Rev. B*, 36, 1987, 3475-3478.
89. Wan, M.; Li, M.; Li, J.; Liu, Z. -Transparent and conducting coatings of polyaniline composites. *Thin Solid Films*, 259, **1995**, 188-193.
90. Lux, F.; Hinrichsen, G.; Krinichnyi, V. I.; Nazarova, I. B.; Cheremisov, S. D.; Pohl, M. M. - Conducting Islands Concept for Highly Conductive Polyaniline - Recent Results of TEM -, X-Ray-Diffraction-, EPR-, D.C. Conductivity- and Magnetic Susceptibility-Measurements. *Synth. Met.*, 55, **1993**, 347-352.
91. Kaiser, A. B.; Subramaniam, C. K.; Gilberd, P. W.; Wessling, B. - Electronic Transport Properties of Conducting Polymers and Polymer Blends. *Synth. Met.*, 69, **1994**, 197-200.
92. Pelster, R.; Nimtz, G.; Wessling, B. -Fully Protonated Polyaniline: Hopping Transport on a Mesoscopic Scale. *Phys. Rev. B*, 49, **1994**, 12718-12723.
93. Rodrigues, P.C.; Akcelrud, L. -Networks and Blends of Polyaniline and

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

Polyurethane: Correlations Between Composition and Thermal, Dynamic Mechanical and Electrical Properties. *Polymer*, 44, **2003**, 6891-6899.

94. Cadenas, J. L.; Hu, H. -Chemically stable conducting polyaniline composite coatings Solar Energy Materials and Solar Cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.*, 55 **1998**, 105-112.

95. Stauffer D. Introduction to percolation theory, Taylor and Francis, London, 1985.

96. Reghu, M. Yoon, C. Y.; Yang, C. Y.; Moses, D. Heeger, A. J.; Cao, Y. -Supercolation of the electronic wave functions in conductive polymer blends at concentration near the percolation threshold. *Macromolecules*, 26, **1993**, 7245-7249.

98. Pianaro, S. A. -Varistores de ZnO: Fatores Determinantes em suas Propriedades Elétricas. Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais-UFSCar, São Carlos, 1990.

98. Pianaro, S. A.; Bueno, P. R.; Longo, E.; Varela, J. A. -A New SnO<sub>2</sub>-based Varistor System. *J. Mater. Sci. Lett.*, 14, **1995**, 692-694.

99. Moreira, M. L. -Preparação e Caracterização de varistores de baixa Tensão a Base de SnO<sub>2</sub>. Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais-UEPG, Ponta Grossa, 2005.

100. Clarke, D. R. Varistor Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 485, **1999**, 485-502.

101. Wong, J. -Barrier voltage measurement in metal oxide varistores. *J. Appl. Phys.*, 47, **1976**, 4971-4974.

102. Paoli, M. A.; Menescal, R. K. -Polímeros Orgânicos Condutores de Corrente Elétricas: Uma Revisão. *Química Nova*, 9, **1986**, 133-140.

103. Martins, C. R.; Paoli, M. A. -Antistatic Thermoplastic Blend of Polyaniline and Polystyrene Prepared in a Double-Screw Extruder. *Europ. Pol. J.*, 41, **2005**, 2867-2873.

104. Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B. *Chemometric: a practical guide*. John Wiley & Sons: New York, **1997**.

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

105. Barros Neto, B.; Sacarminio, I. S.; Bruns, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Editora da UNICAMP: Campinas, **2001**.
106. Box, G. E. P.; Hunter, W.; Hunter, J. S. *-Statistics for experimenters*, Wiley: New York, **1978**.
107. MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. -Polyaniline: A novel class of polymer conducting polymers. *J. Chem. Soc.*, 88, **1989**, 317-332
108. Paterno, L. G.; Manolache, S.; Denes, F. -Synthesis of polyaniline-type thin layer structures under low-pressure RF-plasma conditions, *Synth. Met.*, 130, **2002**, 85-97.
109. Liao, C.; Gu, M. -Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline. *Thin Solid Films*, 408, **2002**, 37-42.
110. Ayad, M. M.; Shenashin, M. A. -Film thickness studies for the chemically synthesized conducting polyaniline. *Eur. Polym. J.*, 39, **2003**, 1319-1324.
111. Beadle, P. M.; Nicolau, Y. F.; Banka, E.; Rannou, P.; Djurado, D. -Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synth. Met.*, 95, **1998**, 29-45.
112. Mattoso, L. H. C.; Manohar, S. K.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. -Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives. *J. Polym. Sci., Part A*, 33, **1995**, 1227-1234.
113. Stejskal, J.; Kratochvil, P.; Spirková, M. -Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline. *Polymer*, 36, **1995**, 4135-4140.
114. Johnson, B. J.; Park, S. M. -Electrochemistry of conductive polymers 20. Early stages of aniline polymerization studied by spectroelectrochemical and rotating ring disk electrode techniques. *J. Electrochem. Soc.*, 143, **1996**, 1277-1288.
115. Sapurina, I.; Riede, A.; Stejskal, J. -In-situ polymerized polyaniline films 3. Film formation. *Synth. Met.*, 123, **2001**, 503-507.

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

116. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. -Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, 23, **1998**, 1443-1484.
117. MacDiarmid, A.G.; Epstein, A. J. -Polyanilines - A novel class of conducting polymers. *Faraday Discuss.*, 88, **1989**, 317-332.
118. Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. - Polyaniline - Pernigraniline, an Isolable Intermediate in the Conventional Chemical Synthesis of Emeraldine. *Synth. Met.*, 41, **1991**, 711-714.
119. Ayad, M. M.; Gemaey, A. H.; Salahuddin, N.; Shenashin, M. A. - The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation. *J. Colloid Interface Sci.* 263, **2003**, 196-201.
120. Ayad, M. M.; Salahuddin, N.; Shenashin, M. A. - The optimum HCl concentration for the in situ polyaniline film formation. *Synth. Met.*, 142, **2004**, 101-106.
121. Ayad, M. M.; Shenashin, M. A. -Polyaniline film deposition from the oxidative polymerization of aniline using  $K_2Cr_2O_7$ . *Eur. Polym. J.*, 40, **2004**, 197-202.
122. Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Wiley: New Jersey, 2ed. 2005, 606.
123. Popkirov, G. S.; Barsoukov, E.; Schindler, R. N. - Investigation of conducting polymer electrodes by impedance spectroscopy during electropolymerization under galvanostatic conditions. *J. Electroanal. Chem.*, 425, **1997**, 209-216.
124. Vorotyntsev, M. A.; Badiali, J. P.; Inzelt, G. -Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers: effects of the interfacial charging. *J. Electroanal. Chem.*, 472, **1999**, 7-19.
125. Rossberg, K.; Dunsch, L. -Electrochemical impedance spectroscopy on conducting polymer membranes. *Electrochim. Acta*, 44, **1999**, 2061-2071.

126. Kocherginsky, N. M.; Wang, Z. -The role of ionic conductivity and interface in electrical resistance, ion transport and transmembrane redox reactions through polyaniline membranes. *Synth. Met.*, 156, **2006**, 1065-1072.
127. Singh, R.; Arora, V.; Tandon, R.P.; Chandra, S; Mansingh, A. -Charge transport and structural morphology of HCl-doped polyaniline. *J. Mater. Sci.*, 33, **1998**, 2067-2072.
128. Irimia-Vladu, M.; Fergus, J. W. -Impedance spectroscopy of thin films of emeraldine base polyaniline and its implications for chemical sensing. *Synth. Met.*, 156, **2006**, 1396-1400.
129. Benyaich, A; Deslouis, C.; ElMoustafid. T.; Musiani, M. M.; Tribollet, B. - Electrochemical properties of PANI films for different counter-ions in acidic pH analysed by impedance techniques. *Electrochim. Acta*, 41, **1996**, 1781-1785.
130. Sauerbrey, G. -Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wagung Dunner Schichten Und Zur Mikrowagung. *Zeitschrift Fur Physik*, 155, 1959, 206-222.
131. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M. -Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. *Química Nova*, 5, **2000**, 664-679.
132. Hillman, A. R.; Mohamoud, M. A. -Ion, solvent and polymer dynamics in polyaniline conducting polymer films. *Electrochim. Acta*, 51, **2006**, 6018-6024.
133. Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Tan, K. L. -Evolution of polyaniline structure during synthesis. *Polymer*, 34, **1993**, 3921-3928.
134. Sapurina, I.; Osadchev, A. Y.; Volchek, B. Z.; Trchova, M.; Riede, A.; Stejskal, J. - In-situ polymerized polyaniline films 5. Brush-like chain ordering. *Synth. Met.*, 129, **2002**, 29-37.
135. Karpacheva, G. P.; Orlov, A. V.; Kiseleva, S. G.; Ozkan, S. Z.; Yurchenko, O. Y.; Bondarenko, G. N. -New approaches to synthesizing electroactive polymers. *Russ. J. Electrochem.*, 40, **2004**, 305-310.



136. Gospodinova, N.; Terlemezyan, L.; Mokreva, P.; Kossev, K. -On the mechanism of oxidative polymerization of aniline. *Polymer*, 34, **1993**, 2434-2437.
137. Mattoso, L. H. C.-Polyanilines: Synthesis, structure and properties. *Química Nova*, 19, **1996**, 388-399.
138. Maeda, Y.; Katsuta, A.; Nagasaki, K.; Kamiyama, M. -Electrochemical and thermal-behavior of polyaniline in aqueous-solution containing  $\text{SO}_4^{2-}$  ions. *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 2261-2265.
139. Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P. -Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures. *Synth. Met.*, 76, **1996**, 157-160.
140. Matvewa, E. S.; Diaz Callha, R.; Parkhutik, V. P. -Impedance study of chemically synthesized emeraldine form of polyaniline. *Electrochim. Acta*, 41, **1996**, 1351-1357.
141. Fusalba, F.; Belanger, D. -Electrochemical characterization of polyaniline-molybdenum trisulfide electrode in non-aqueous media. *Electrochim. Acta*, 45, **2000**, 3877-3883.
142. Diaz, C. R.; Matvewa, E. S.; Parkhutik, V. P. -Electric relaxation in chemically synthesized polyaniline: study using electric modulus formalism. *J. Non-Cryst. Solids*, 180, **1995**, 260-265.
143. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Prokes, J.; Zemek, J. -In-situ polymerized polyaniline films. *Synth. Met.*, 105, **1999**, 195-202.
144. Pohl, H. A. -Giant polarization in high polymers. *J. Electron. Mater.*, 15, **1986**, 201-203.
145. Otero, T. F.; Grande, H. J.; Rodriguez, J. -Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry after consideration of conformational relaxation processes. *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, 3688-3697.

146. Pron, A.; Genoud, F.; Menardo, C.; Nechtschein, M. -The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline. *Synth. Met.*, 24, **1988**, 193-201.
147. Ivanov, S.; Mokrevab, P.; Tsakovaa, V.; Terlemezyan, L. -Electrochemical and surface structural characterization of chemically and electrochemically synthesized polyaniline coatings. *Thin Solid Films*, 441, **2003**, 44-49.147.
148. Chang, S. S.; Wu, C. G. - Effects of Polymerization Media on the Nanoscale Conductivity and Current–Voltage Characteristics of Chemically Synthesized Polyaniline Films. *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 18275-18282.
149. Sbaite, P.; Huerta-Vilca, D.; Barbero, C.; Miras, M. C.; Motheo, A. J. -Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline. *Eur. Polym. J.*, 40, **2004**, 1445-1450.
150. Boara, G.; Sparpaglione, M. - Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity. *Synth. Met.*, 72, **1995**, 135-140.
151. Wallace, G. G. -Conductive Electroactive Polymers: intelligent materials systems. CRC Press: Florida, 2003.
152. Cao, Y.; Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P. - Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30, **1989**, 2305-2311.
153. Massart D.L., Vandeginste R. G. M.; Deming, S. M.; Michotte, Y.; Kaufman, L. Chemometrics – a textbook. Elsevier: Amsterdam, 1998.
154. Lundstedt T., Seifert E., Abramo L., Thelin B., Nystrom A., Pettersen J., Bergman R. Chemom. Intell. Lab. Syst. 1998, 42, 3-40.
155. Cortés, M. T.; Sierra, E. V.- Effect of synthesis parameters in polyaniline: influence on yield and thermal behavior. *Polym. Bull.*, 56, **2006**, 37-45.

156. MacDiarmid, A.G.; Chiang, J.C.; Richter, A.F.; Somarisi, N.L.D. in Alcacer, L. (ed.), *Conducting Polymers – special applications*. Reidel: Dordrecht, 1987, 105.
157. Bruns R.E.; Scarminio, I.S.; Barros-Neto, B., *Statistical Design – Chemometrics*, Amsterdam:Elsevier, 2001.
158. Brereton, R. G. *Chemometrics – data analysis for the laboratory and chemical plant*. John Wiley & Sons: England, 2003.
159. Masters, J. G.; Sun, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein. A. J. - Polyaniline: Allowed oxidation states. *Synth. Met.*, 41, **1991**, 715-718.
160. Pruneanu, S.; Veress, E.; Marian, I.; Oniciu, L. -Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. *J. Mater. Sci.* 34, **1999**, 2733-2739.
161. Angelopoulos, M.; Dipietro, R.; Zheng, W. G.; MacDiarmid, A. G. –Effect of Selected Parameters on Solution Properties and Morphology of Polyaniline and Impact on Conductivity. *Synth. Met.*, 84, **1997**, 35.
162. Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; McDiarmid, A. G. -A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. *Synth. Met.*, 146, **2004**, 1-10.
163. Su, C.; Wang, G.; Huang, F.; Li, X. -Effects of synthetic conditions on the structure and electrical properties of polyaniline nanofibers. *J. Mater. Sci.*, 43, **2008**, 197-202.
164. Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D. - Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity. *Synth. Met.*, 156, **2006**, 1148-1154.
165. Stejskal, J.; Riede, A.; Hlavatá, D.; Prokes, J.; Helmstedt, M.; Holler, P. - The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synth. Met.*, 96, **1998**, 55-61.

166. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.-The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synth. Met.*, 65, **1994**, 103-116.

167. Morita, M. -Effects of solvent and electrolyte on the electrochromic behavior and degradation of chemically prepared polyaniline –poly(vinyl alcohol) composite. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 32, **1994**, 231-242.

168. Hatchett, D. W.; Josowicz, M.; Janata, J. -Comparison of chemically and electrochemically synthesized polyaniline. *J. Electrochem. Soc.*, 146, **1999**, 4535–4538.

169. Pud, A. A.; Fatyeyevax, K.; Shapoval, G. S. -Electrochemical polymerization of aniline in polyamide and poly(vinyl alcohol) matrices. *Theor. Exp. Chem.*, 38, **2002**, 33-36.

170. Li, X. G.; Huang, M. R.; Zhu, L. H.; Yang, Y. L. -Synthesis and air separation of soluble terpolymers from aniline, toluidine, and xylidine. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, **2001**, 790-798.

171. Yin, X. H.; Yoshino, K.; Hashizume, K. Isa, I. -Preparation and electrical properties of conducting polyaniline–polycarbonate composite films. *J. Appl. Phys.*, 36, **1997**, 3537–3540.

172. Jeevananda. T.; Annadurai, V.; Somashekar, R. -Studies on SLS doped polyaniline and its blend with PC. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, **2001**, 383-388.

173. Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J.- Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films. *Synth. Met.*, 32, **1989**, 263-281.

174. Davies, S. J.; Ryan, T.G.; Wilde, C. J.; Beyer, G.-Processable forms of conductive polyaniline. *Synthetic Metals*, 69,**1995**,, 209–210.

175. Lee, K.; Cho, S.; Park, S. H.; Heeger, A.J.; Lee, C. W.; Lee, S. H.-Metallic transport in polyaniline. *Nature*, 441, **2006**, 65-68.

176. Menon, R.; Yoon, C.O.; Moses, D.; Heeger, A. J.-Transport in polyaniline near the critical regime of the critical regime of the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B*, 48, **1993**, 17685-17695.
177. Kohol, P.K.; Ho, J. C.; Chen, Y. Y.; Wang, C. R.; Neeleshwar, S.; Tsai, C. B. ; Wessling, B.-On metallic characteristic in some conducting polymers. *Synth. Met.*, 151, **2005**, 65-72.
178. Ghosh, M.; Barman, A.; De, S. K. ; Chatterjee, S.-Crossover from Mott to Efros-Shklovskii variable-range-hopping conductivity in conducting polyaniline. *Synth. Met.*, 97, **1998**, 23-29.
179. Wang, Z. H.; Li, C.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. -Three dimensionality of “metallic” states in conducting polymers: Polyaniline. *Phys. Rev. Lett.*, 66, **1991**, 1745-1748.
180. Epstein, A. J.; Rommelman, H.; Bigelow, R.; Gibson, H. W.; Hoffmann, D. M.; Tanner, B. D. -Role of Solitons in Nearly Metallic Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 50 , **1983**, 1866-1869.
181. Chiang, J. C.; MacDiarmi, A. G. –Polyaniline: Protonic Acid Doping of the Emeraldine form to the Metallic Regime. *Synth. Met.*, 13, **1986**, 193-205.
182. Wang, B.; Tang, J.; Wang, F. –Electrochemical Polymerization of Aniline. *Synth. Met.*, 18, **1995**, 323-328.
183. Passador, F. R.; Pessan, L. A.; Rodolfo, A.- Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, **2006**, 174-181.
184. Morrill, J. P.- “Rubber technology”, Krieger Publishing Company, Melbourne, 1981.
185. Patil, R.; Matveeva, E.; Parkhutik, V.-Simple chemical polymerization method for deposition of conducting polyaniline on surface of acrylonitrile butadiene styrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, **2002**, 1904-1910.

186. Laska, J. -Conformations of polyaniline in polymer blends. *J. Mol. Struct.*, 701, **2004**, 13-18.
187. MacDiarmid, A. G.; Zhou, Y.; Feng, J.-Oligomers and isomers: new horizons in poly-anilines. *Synth. Met.*, 100, **1999**, 131-140.
188. Avlyanov, J. K.; Min Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.- Polyaniline: Conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level. *Synth. Met.*, 72, **1995**, 65-71.
189. Souza Jr., F.G.; Soares, B. G. - Methodology for determination of Pani.DBSA content in conductive blends by using UV-Vis spectrometry. *Polym. Test.*, 25, **2006**, 512-518.
190. Kim, Y. B.; Choi, J. K.; Yu, J. A.; Hong, J. W. -Synthesis and characterization of a non-aqueous conductive microgel coated with poly(aniline)-DBSA in a colloidal dispersion. *Synth. Met.*, 131, **2002**, 79-85.
191. Leyva, M. E.; Barra, G. M. O.; Soares, B. G. -Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution. *Synth. Met.*, 123, 2001, 443-449.
192. Mott, N. F.; Davis, E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford, 1971.
193. Ebrahim S.; Kashyout, A. H.; Soliman, M. Ac and Dc conductivities of polyaniline/poly vinyl formal blend films. *Curr. Appl. Phys.*, 9, **2008**, 448-454.
194. Long, Y.; Chen, Z.; Wang, N.; Li, J; Wan M. -Electronic transport in PANI-CSA/PANI-DBSA polyblends. *Physica B*, 344, **2004**, 82-87.
195. Subramaniam, C. K.; Kaiser, A.B.; Gilberd, P.W.; Liu, C. J.; Wessling, B. - Conductivity and thermopower of blends of polyaniline with insulating polymers (PETG and PMMA). *Solid State Commun.*, 97, **1996**, 235-238.

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

196. Bueno, P. R.; Pianaro, S. A.; Pereira, E. C.; Bulhões, L. O. S.; Longo, E.; Varela, J. A. -Investigation of the electrical properties of SnO<sub>2</sub> varistor system using impedance spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 84, 1998, 3700-3705.
197. Yan, M.F.; Rhodes, W.W. - Preparation and properties of TiO<sub>2</sub> varistors. *Appl. Phys. Lett.*, 40, **1982**, 536-537.
198. Hng, H. H.; Chan P. L. -Effects of MnO<sub>2</sub> doping in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped ZnO varistor system. *Mater. Chem. Phys.*, 75, **2002**, 61-66.
199. Gupta, T. K.; Carlson, W. G. -A grain boundary defect model for instability/ stability of a ZnO varistor. *J. Mat. Sci.*, 20,**1985**, 3487-3500.
200. Bowen, L. J.; Avella, F. J. -Electrical properties and failure prediction in lowclamping voltage zinc oxide varistors. *J. Appl. Phys.*, 54,**1983**, 2764-2772.
201. Clark, D.R. -Varistor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, **1999**, 485-502.
202. Finck, H. W. In:GächterR, Müller, H. editors. Plasticadditives handbook. Berlin: Hanser Publishers, 1990, 571.
203. Misra, S. C. K.; Ram, M. K.; Pandey, S. S.; Malhotra, B. D.; Chandra, S. -Vacuum-deposited metal/polyanilina Schottky device. *Appl. Phys. Lett.*, 61, 1992, 1219-1221.
204. Wang, Y. J.; Wang, J. F.; Li, C. P.; Chen, H. C.; Su, W. B.; Zhong, W. L.; Zhang, P. L.; Zhao, L.Y. -Effects of niobium dopant on the electrical properties of SnO<sub>2</sub>-based varistor system. *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, **2001**, 19-21.
205. Toplan, H. O.; Karakas, Y. -Processing and phase evolution in low voltage varistor prepared by chemical processing. *Ceram. Int.*, 27, **2001**, 761-765.
206. Wang, Q.; Qin, Y.; Xu, G. J.; Chen, L.; Li, Y.; Duan, L.; Li, Z. X.; Li, Y. L.; Cui P. - Low-voltage ZnO varistor fabricated by the solution-coating method. *Cer. Int.*, 34, **2008**, 1697-1701.

## Capítulo 8 - Referências Bibliográficas

---

207. Parra, R.; Maniette, Y.; Varela, J. A.; Castro, M. S. -The influence of yttrium on a typical SnO<sub>2</sub> varistor system: Microstructural and electrical features. *Mater. Chem. Phys.* 94, **2005**, 347.
208. Wang, J. F.; Chen, H. C.; Su, W. B.; Zang, G. Z.; Zhang, C. J.; Wang, C. M.; Qi, P. -(Gd, Co, Ta)-doped SnO<sub>2</sub> varistor ceramics. *J. Electroceram.*, 14, **2005**, 133-137.
209. Mitzakoff, S.; De Paoli, M. A. -Blends of polyaniline and engineering plastics. *Eur. Polym. J.*, 35, **1999**, 1791-1798.
210. Laska, J.; Zak, K.; Pron, A. -Conducting blends of polyaniline with conventional polymers. *Synth. Met.*, 82, **1997**, 117-118.