

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

Tecnologia em Materiais

**Caracterização das Propriedades elétricas da Polianilina
(PANI)**

Lucas Henrique das Neves

Orientadora Prof^a. Dr^a. Lilian Satomi Hanamoto

São Paulo - 2017

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

Tecnologia em Materiais

Lucas Henrique das Neves

**Caracterização das Propriedades elétricas da Polianilina
(PANI)**

*Monografia apresentada no curso de Tecnologia em
Materiais da FATEC-SP como requerido parcial para
obter o título de Tecnólogo em Materiais.*

*Orientadora do trabalho de conclusão de curso: Prof^a.
Dr^a. Lilian Satomi Hanamoto.*

Resumo

Os polímeros são conhecidos, pelo senso comum, como isolantes por conta dos polímeros industriais tão frequentes no dia a dia, mas os polímeros também podem adquirir capacidade condutora, como a Polianilina (PANI), que ao sofrer um processo redox pode atingir três estados de oxidação, sendo o sal de esmeraldina a sua forma condutora, sua caracterização pode ser feita por voltametria cíclica. O nível de condução da PANI é considerado alto atingindo valores próximos de 10^4 S.cm⁻¹, outros materiais como grafite e cobre podem atingir valores de condução de 3.30×10^2 S.cm⁻¹ e 5.96×10^7 S.cm⁻¹ respectivamente. Por sua capacidade de sofrer dopagem suas aplicações abrangem diferentes áreas da tecnologia atual.

Sumário

1. Introdução	1
2. Técnicas de caracterização de polímeros condutores	2
Voltametria cíclica.....	3
3. Fundamentos físico-químicos aplicados a materiais elétricos	5
Orbitais moleculares e Teoria de Bandas	6
Polímeros condutores	9
Polímeros conjugados e tipos de ligações.....	10
Ressonância	12
Polarons e Bipolarons.....	14
Níveis de condução dos polímeros condutores	16
4. Síntese da polianilina	18
5. Aplicação da PANI	24
POEA.....	24
PANI aplicada em proteção á corrosão	26
PANI aplicada a biomateriais.....	28
Nanoestrutura da PANI.....	28
PANI como Bateria de alto desempenho	30
6. Estudo de Patentes.....	33
Sol-Gel dopado com PANI.....	33
Soluções de PANI dopada.....	34
Conclusão.....	35
Bibliografia.	36

1. Introdução

Os plásticos são um dos materiais mais comuns presentes no cotidiano da sociedade moderna apesar do seu desenvolvimento recente, quando comparada aos vidros, as cerâmicas e aos metais. Em discussões sobre a história desses materiais, muitos afirmam que há fatos o suficiente para se referir o início do século XX como o início da Era do Plástico. ^[1]

A maioria dos plásticos comerciais é um isolante eletrônico devido a sua estrutura química principal ser constituída por polímeros orgânicos saturados, como por exemplos, os polipropilenos (PP), os policloreto de vinila (PVC), os politereftalatos de etileno (PET), as poliamidas (PA), entre outros. Entretanto, existe uma classe especial e menos comum de materiais plásticos conhecidos como polímeros condutores intrínsecos, que apresenta propriedade elétrica de um semicondutor devido a sua estrutura química ser constituída por polímeros orgânicos insaturados conjugados. A condutividade desses materiais pode atingir altos valores na ordem de 10^4 S.cm^{-1} dependendo do tipo de alteração na sua estrutura química. ^[1-6]

Os polímeros condutores intrínsecos, conhecidos como *ICP's* (Intrinsically Conducting Polymers), são materiais que combinam a condutividade elétrica tradicional, características dos materiais inorgânicos, com as propriedades desejáveis dos materiais plásticos orgânicos, como a leveza, a flexibilidade, a processabilidade e o baixo custo de fabricação. As propriedades únicas desses materiais despertaram o interesse tecnológico levando ao desenvolvimento de uma variedade de aplicações em sensores, células solares orgânicas e *Oled's* (*Organic light-emitting diodes*), por exemplos. ^[1-6]

A polianilina (PANI) foi um dos primeiros *ICP's* desenvolvidos e continua sendo um dos mais estudados atualmente, por conta, principalmente, das suas propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, boa estabilidade química, baixa solubilidade, baixo custo de produção e boa condutividade elétrica quando comparada a outros polímeros condutores. Numa publicação mais antiga, de 1966, Hádek e Ulbert ^[4] descrevem o estudo da PANI como um semicondutor intrínseco na relação de doador-aceitador de elétrons em um complexo de PANI dopada com Iodo; numa publicação mais recente, de 2017, Ghosh e Mitra ^[5] descrevem o estudo

da PANI dopada com ácido esquárico e sua utilização como um anodo orgânico e sustentável para baterias de lítio e, além disso, vale ressaltar uma patente de 2017^[6], que descreve a aplicação da PANI na formulação de um sol-gel para uso de revestimento anticorrosivo de metais.^[1-6]

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foram os estudos dos fundamentos necessários para compreender a caracterização da PANI. Esses estudos se basearam nos fundamentos físico-químicos aplicados em materiais elétricos, na relação da estrutura química da PANI nas suas propriedades elétricas, bem como suas aplicações.^[1-6]

2. Técnicas de caracterização de polímeros condutores

As técnicas mais clássicas e utilizadas na caracterização de polímeros industriais são as análises térmicas, reológicas e mecânicas, por exemplos:

- Calorimetria exploratória diferencial (DSC-*differential scanning calorimeter*) permite a caracterização do perfil de tempo x temperatura x fluxo de calor com o controle das taxas de aquecimento e resfriamento induzidas no material; possibilitando a determinação das temperaturas de transições de fase e entalpias dos processos térmicos.^[7-8]
- Ensaio de índice de fluidez (IF) permite a caracterização de um perfil de massa x tempo, possibilitando o cálculo de escoamento e de peso molecular viscosimétrico.^[7-8]
- Ensaio de tração caracteriza um perfil tensão x deformação de um corpo de prova que é submetido a uma tração com velocidade determinada até seu ponto de ruptura; permitindo a obtenção de valores como tensão de escoamento, tensão de ruptura e deformação elástica.^[7-8]

Além dessas técnicas, para os polímeros condutores, as análises voltamétricas são fundamentais na sua caracterização. Esta técnica permite a caracterização dos processos eletroquímicos através do controle de um potencial aplicado em uma célula eletroquímica. Existem quatro tipos de voltametria: Voltametria de varredura linear, polarografia de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada e voltametria cíclica, sendo esta última a mais empregada na caracterização de polímeros.^[7-8]

Voltametria cíclica

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroquímicos nos quais a informação sobre o analito é obtida através de medidas de corrente em função do potencial aplicado e em condições que estimulam a polarização de um microeletrodo de trabalho comparado a um eletrodo de referência que se manterá com potencial constante. É no microeletrodo onde ficará a amostra, ele possui dimensões menores que o eletrodo de referência, com áreas diferentes, o potencial aplicado ao microeletrodo irá aumentar e isso acarretará em sua polarização, em contrapartida no eletrodo de referência, que possui maior área, não terá o potencial aumentado e manterá seus valores de polarização constantes. Com o passar do tempo notou-se que a corrente que passava no eletrodo de referência uma hora passava a polarizá-lo causando distorção nos dados coletados, para resolver essa limitação foi adicionado um terceiro eletrodo, chamado de auxiliar. [7-8]

Na célula voltamétrica agora haverá três eletrodos conectados a um potenciostato, que ao variar o potencial aplicado aumentará a resistência do eletrodo de referência permitindo que a corrente gerada passe apenas nos eletrodos de trabalho e auxiliar, com isso o eletrodo de referência terá seu potencial constante durante toda a caracterização da amostra. Esta célula está representada na Fig. 1. [7-8]

É um processo de análise muito utilizado para processos redox além de processos de adsorção sobre superfícies e mecanismo de transferência de elétrons, se obtém dados quantitativos e qualitativos a partir de uma análise das informações obtidas das curvas de corrente por potencial, esses dados são obtidos por meio da eletrólise da espécie em uma cela eletroquímica constituída de dois ou mais eletrodos, a curva retirada da varredura do potencial aplicado aos eletrodos é chamada de voltamograma. [7-8]

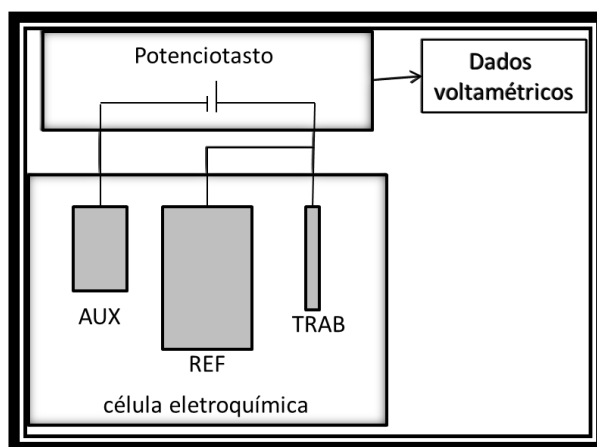


Figura 1. Célula voltamétrica.

Os eletrodos são parte fundamental desse tipo de análise, pode ser genericamente chamado de polo, um condutor por onde passará corrente elétrica conectado a um circuito, podendo ser anodo (onde ocorrerá a oxidação) ou o catodo (onde ocorrerá a redução). A fonte do sinal é um gerador de voltagem de varredura linear, os sinais de saída provem da fonte que alimenta o circuito potenciostático, na resistência elétrica do circuito estará o eletrodo de referência, essa resistência é muito grande e com isso a corrente que passa pelo eletrodo é desprezível. A corrente resultante é medida, o potencial é registrado em função do tempo, a variável independente é o eletrodo de trabalho versus o eletrodo de referência, por conta disso alguns equipamentos não utilizam o contra eletrodo. [7-8]

O eletrodo de trabalho de mercúrio é o mais utilizado por possuir uma ampla faixa de potencial negativo devido ao seu valor de sobrevoltagem com o hidrogênio, outra vantagem desse eletrodo é por conta da facilidade em formação de uma nova superfície por conta desse eletrodo trabalhar em gotas, essa formação de novas superfícies é importante por conta de na voltametria as correntes são sensíveis à limpeza e à irregularidade da superfície do eletrodo. [7-8]

Na Fig. 2 está representado um voltamograma cíclico gerado de um processo redox de corrente por potencial, nesse voltamograma estão representados os parâmetros de densidade de corrente em relação aos picos anódico (j_p^a) e catódicos (j_p^c) e os potenciais de pico anódicos e catódicos respectivamente, E_p^a e E_p^c . Na análise dos polímeros condutores, eles serão usados não como uma solução eletrolítica, mas sim como um eletrodo. [7-8]

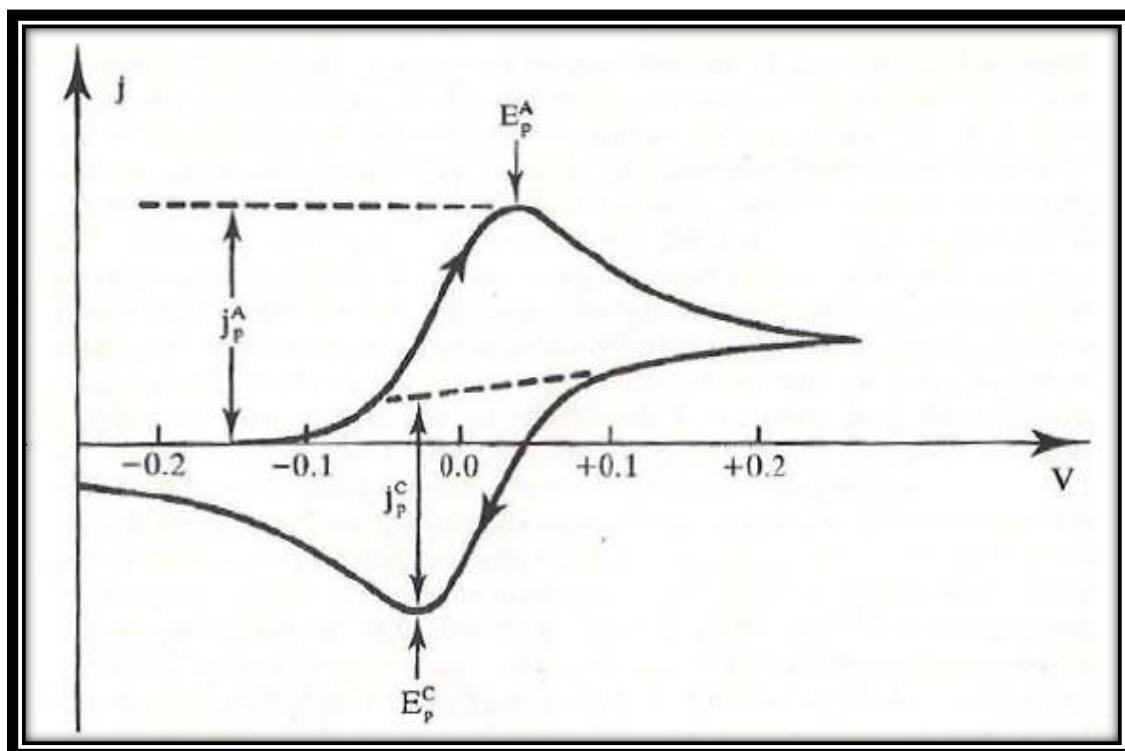


Figura 2. Voltamograma cíclico de um processo redox. [7]

3. Fundamentos físico-químicos aplicados a materiais elétricos

Nos polímeros muitos fatores irão possibilitar a passagem de corrente, como se sabe, os polímeros são mais conhecidos por serem isolantes, materiais isolantes não possuem elétrons livres, por conta disso os elétrons não são capazes de transportar uma corrente elétrica. Nos materiais condutores a força de atração dos elétrons ao núcleo é pequena e permite o transporte de uma corrente elétrica, os exemplos mais comuns são os metais. Existe uma classe intermediária que é denominada de semicondutores, esse tipo de material se subdivide em duas classes, os semicondutores intrínsecos e extrínsecos. A classe dos intrínsecos são materiais puros que ao serem expostos a baixas temperaturas são considerados isolantes, mas com o aquecimento eles passam a conduzir, como exemplos se tem o Si e Ge. A classe dos extrínsecos é isolante quando puro ou possui baixa condutividade, mas ao sofrerem alguma dopagem passam a apresentar condução, essa dopagem é uma alteração química na rede cristalina da molécula. [9-14]

Na literatura, a definição de materiais condutores intrínsecos são materiais puros, que possuem a capacidade de condução sem a necessidade de alteração

química em sua rede cristalina. Os polímeros condutores são considerados intrínsecos, pois as dopagens que podem sofrer, não irão alterar sua estrutura química. A condução elétrica nos materiais pode ser medida por seu valor de condutividade elétrica, e por meio da teoria de bandas dos sólidos pode-se entender como a condução ocorrerá nos materiais. [9-14]

Orbitais moleculares e Teoria de Bandas

A teoria de bandas é um modelo matemático utilizado para calcular a energia potencial elétrica e a sua variação na eletrosfera. A energia total depende das forças de atração e repulsão elétrica relacionada à presença ou ausência de cada elétron na eletrosfera. Essa teoria possibilitou a descrição de duas regiões de energia distintas, porém relacionadas, conhecidas como bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) que estão separadas por uma lacuna conhecida como *gap*, representada na Fig. 4, que pode ser determinada pela variação de energia entre as duas bandas. [9-14]

Ela é utilizada na compreensão das propriedades elétricas que diferencia um material isolante de um material condutor e de um semiconductor do ponto de vista energético, onde a diferença entre os materiais está no tamanho do *gap*. [9-14]

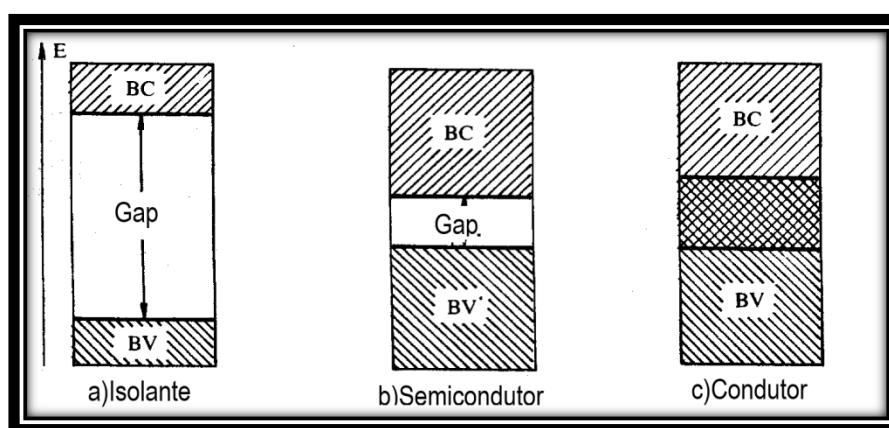


Figura 3. Representação da Teoria de Bandas

Na teoria dos orbitais moleculares os elétrons irão ocupar os chamados orbitais moleculares, esses que são a sobreposição dos orbitais atômicos de dois ou mais átomos, essa sobreposição irá criar uma nuvem eletrônica em que os elétrons da ligação terão uma probabilidade de estar, tomando o exemplo da

molécula de H_2 como base pode-se entender como a teoria de bandas se relaciona com os orbitais moleculares. [9-14]

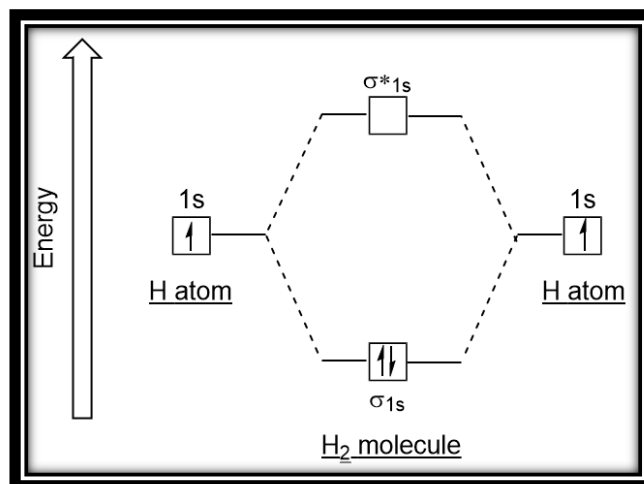


Figura 4. Arranjo do orbital atômico do H_2 .

Tomando como base a Fig. 4, os átomos quando fazem uma ligação irão compartilhar seus elétrons de valência, esse compartilhamento resulta em um orbital molecular σ (ligante), de menor energia potencial, esse novo orbital pode ser relacionado à banda de valência, e o orbital molecular σ^* (antiligante), de maior energia potencial, pode ser relacionado à banda de condução. O desemparelhamento dos elétrons ocorrerá ao fornecer energia suficiente para superar a lacuna de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes. [9-14]

A ligação eletrônica é a mais comum nos vários tipos de materiais condutores e o limite dessa condutividade é ditado por conta do número de elétrons disponíveis para participar da condução, mas nem todos os elétrons irão facilmente participar desse processo, isso se deve por conta dos elétrons estarem arranjados em níveis eletrônicos diferentes em relação à energia das ligações. Mas quanto mais próximos os átomos dessas ligações estão um do outro, mais seus campos eletrônicos individuais irão reagir com os campos dos átomos adjacentes, essa influencia nos sólidos irá criar estados eletrônicos, esses estados que serão chamados de Bandas de energia. A banda de energia completamente preenchida é chamada de banda de Valência, e a banda de energia que é completamente vazia ou incompleta é chamada de banda de condução. [9-14]

O Gap pode ser chamado de banda proibida, para o elétron sair de uma banda de valência para chegar a uma banda de condução é preciso passar por essa região, se a banda de energia do sólido for completamente preenchida, a energia

necessária será muito grande e acaba gerando os isolantes, Fig. 5, em contra partida caso a banda de energia do sólido não for completamente preenchida ela é deixar de ter uma banda de valência e possui apenas a banda de condução. É válido ressaltar a representação do gap, para o isolante é necessário sua representação para saber o quanto de energia é necessário para alcançar a condução, enquanto que para o condutor essa representação se torna desnecessária, pois sua condução pode ocorrer até mesmo na banda de valência e quando existe algum gap, seu valor tende a zero e na literatura é normal se dizer que não exista. [9-14]

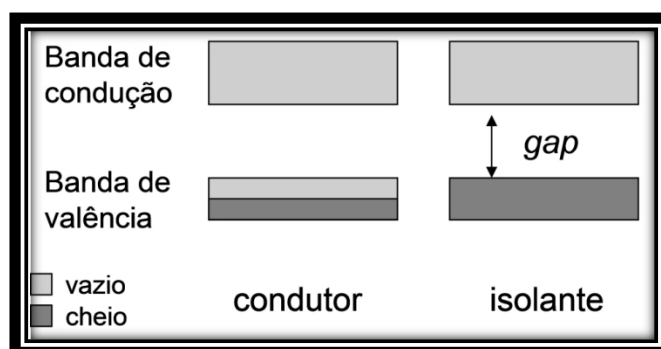


Figura 5. Esquematização de um isolante e um condutor

Diferente dos condutores, os isolantes possuem grande dificuldade na movimentação dos elétrons, como no caso dos polímeros não condutores, por possuírem ligações que prendem os elétrons, ligações covalentes, mesmo na presença de um campo elétrico os elétrons não se movem com tanta facilidade, o *gap* entre as bandas é muito grande logo os isolantes não conduzem, esse *gap* é causado por conta de sua banda de energia ser completamente preenchida e rígida. [9-14]

Um condutor é aquele material em que a deslocalização dos elétrons ocorre de forma muito “natural” sem a necessidade de haver algum tipo de dopagem, o exemplo mais comum de um condutor é citar algum metal ou liga, como por exemplo, o cobre. Os metais por terem ligações de natureza metálica, permitem aos elétrons, dentro de suas ligações, grande mobilidade e deslocalização, e com isso se tornam grandes condutores. Essa movimentação de elétrons é chamada de corrente eletrônica comum nos materiais sólidos. Para haver essa movimentação dos elétrons é preciso que eles sejam colocados em contato com a ação de um campo elétrico externo, uma ddp, que irá fazer esses elétrons se moverem causando assim

a condução, por terem as bandas normalmente sobrepostas essa ddp não precisa ser muito grande. [9-14]

Os semicondutores não conduzem eletricidade em seu estado fundamental, para ele passar a conduzir é preciso estar a uma temperatura específica normalmente a temperatura ambiente, de modo que apenas o aquecimento desse material já é suficiente para fazer um elétron se desprender da banda de valência, esse tipo de semicondutor é chamado de clássico ou intrínseco. Além desse tipo de semicondutor, existem também os semicondutores que precisam ser dopados para melhorar sua condução, esses são os extrínsecos e seus dopantes irão modificar suas ligações quimicamente, existem dois tipos de dopagem. Os dopantes do tipo N se baseiam em criar uma carga negativa a mais na rede do material, usando como exemplo um material A com quatro elétrons de valência e ele é dopado com o material B com cinco elétrons de valência, por conta de A fazer apenas quatro ligações um dos elétrons de B ficara “livre”, ou seja, ele será um elétron deslocalizado que poderá chegar facilmente à banda de condução. Os dopantes do tipo P terão um efeito contrario, usando o mesmo exemplo com o material A, mas desta vez dopado com o material C, esse por sua vez terá apenas três elétrons de valência, e irá causar uma deficiência de elétrons criando assim um buraco na banda de valência permitindo a condução. [9-14]

Polímeros condutores

Os polímeros possuem muitas características que o diferem das outras classes de materiais como cerâmicos e metais, e uma delas o ser um ótimo isolante, como no caso das borrachas. Mas os polímeros também podem ser ótimos condutores elétricos, os recentes polímeros condutores, em suas longas cadeias de carbono se diferenciam dos outros polímeros mais comuns como o polipropileno (PP), polietileno (PE), etc.; por conta de ter uma cadeia composta de muitas ligações C=C e podendo haver dopantes, esses polímeros condutores podem atingir grandes níveis de condução próxima as dos metais. Essa dopagem é muito similar à dopagem dos semicondutores inorgânicos, pois a condução dos ICP's podem ser explicada pela teoria de bandas. [9-14]

A teoria de bandas diz que um material possui duas “áreas” ou bandas sendo uma de valência ou HOMO, onde estão todos os elétrons e a banda de condução ou

LUMO onde não há e nenhum elétron, e entre essas bandas existe uma banda proibida que determine o quão isolante esse material pode ser. Mas a teoria de HOMO e LUMOS se diferenciam da teoria de bandas por conta do entendimento dessas regiões. A região do HOMO não será apenas a região onde estão os elétrons, mas sim a região onde estão todos os níveis de energia que o elétron pode ter sem que ocorra condução, desde um nível mais alto a um nível mais baixo, pode-se dizer que é a região com as maiores energias dentro das menores energias que um elétron pode alcançar sem que ocorra a condução. Já na região do LUMOS será uma região onde estarão as maiores energias que um elétron pode alcançar onde ocorrerá a condução elétrica, e assim como o HOMO, o LUMOS é uma região com as menores energias dentro das maiores energias para que ocorra a condução. [9-14]

A condução dos *IPC's* será facilitada por conta de agentes de transferência de cargas, que analogamente aos semicondutores, serão chamados de dopantes. Outro fator que poderá interferir na condução do *IPC* é a sua morfologia, tomando como exemplo o poliacetileno, que sua boa condução se dá por conta de suas unidades repetitivas estarem no mesmo plano e isso facilita sua condução. [9-14]

Polímeros conjugados e tipos de ligações

Os polímeros condutores são marcados por fazerem parte dos Conjugados, essa outra classe dos polímeros remete as cadeias com ligações simples e duplas na cadeia principal com alternância e sequencial. Essa variação de ligação resulta em elétrons desemparelhados e sem um “local” fixo na cadeia. Isso ocorre por conta das ligações PI (π) das duplas ligações, as ligações covalentes se baseiam em compartilhamento de elétrons, e sendo as ligações π sendo de uma energia menor que a ligação principal, a sigma σ . Diferente das forças secundária, van der Waals, que são entre as cadeias, as ligações PI serão entre os átomos já ligados por uma ligação sigma, e isso irá ocorrer por conta da hibridização dos carbonos. Como se sabe, o carbono pode fazer ao todo quatro ligações simultâneas com quatro átomos diferentes, mas também se sabe que ele pode fazer ligações duplas ou triplas, e isso ocorre por conta de sua hibridização, mas para explicar a diferença das forças de ligação sigma/PI, se deve ver do ponto de vista energético. Pelo modelo de Linus Pauling as ligações covalentes surgem da interação dos orbitais incompletos dos átomos envolvidos na ligação, com isso em mente se pode entender o que ocorre com o Carbono quando hibridizado. [9-14]

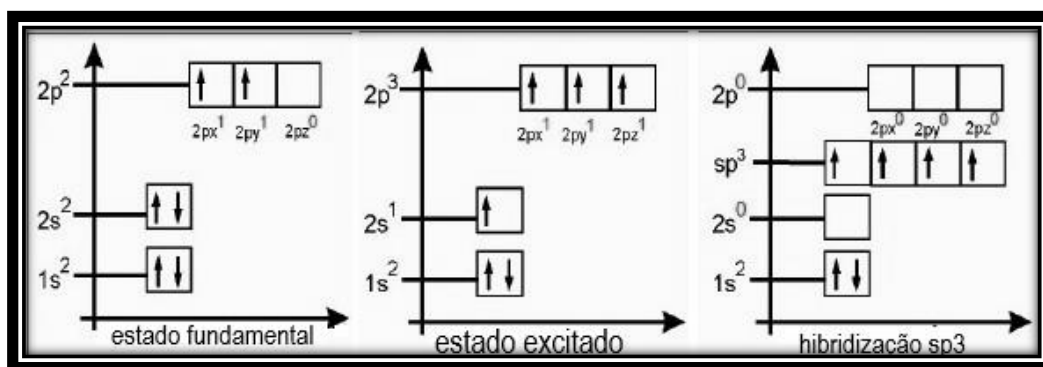


Figura 6. Estados de Energia do Carbono

Na figura 6 estão representados o estado fundamental, o estado excitado e o estado hibridizado sp^3 , de um átomo de carbono, o eixo Y está relacionado ao poço de energia potencial de uma ligação, e quanto menor essa energia mais forte é a ligação, ou seja, as ligações dos orbitais hibridizados possuem uma energia intermediária em relação aos estados fundamental e excitado. Esse tipo de hibridização caracteriza quatro ligações σ , que é muito presente nos polímeros industriais não condutores. [9-14]

As ligações do tipo π ocorrem quando os orbitais atômicos se interpenetram em um eixo diferente do eixo da ligação σ , essa interpenetração dos orbitais causa a excitação dos orbitais de energia mais baixa, no carbono sp^2 apenas dois orbitais do tipo p irão se interpenetrar com os orbitais do átomo ligante, podendo fazer três ligações σ e uma ligação π . [9-14]

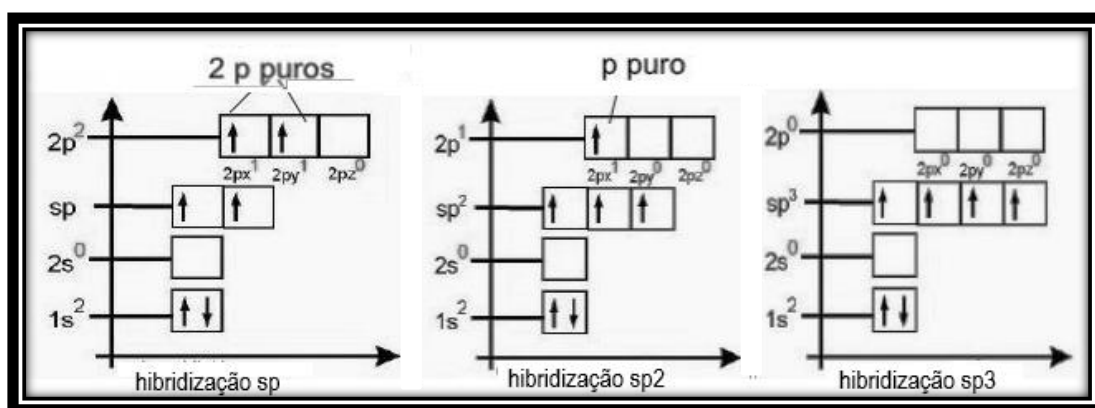


Figura 7. Estados Hibridizados do carbono

Na PANI todos os carbonos se manterão com a hibridização sp^2 , na Fig.7 é possível se ter uma comparação dos estados hibridizados do carbono, mas será o nitrogênio que terá uma variação em suas ligações, o princípio por trás da

'hibridização do Nitrogênio é o mesmo do carbono, representado na Fig. 8, se tem a hibridização sp^3 do nitrogênio, a diferença vai estar no par de elétrons que não participará de uma ligação. [9-14]

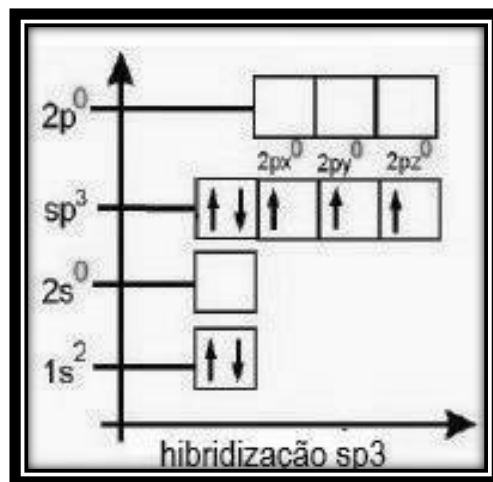


Figura 8. Hibridização sp^3 do Nitrogênio

Ressonância

A ressonância é muito importante para se entender a condução nos polímeros, por terem ligações predominantemente covalentes é natural pensar que não há como os elétrons se moverem dentro da cadeia por conta da forte ligação entre os átomos com esse tipo de compartilhamento de elétrons e como isso faz dos polímeros ótimos isolantes. [9-14]

Mas por conta da já citada anteriormente, hibridização do carbono, as ligações duplas irão auxiliar no deslocamento dos elétrons, pode-se notar que todos os polímeros condutores possuem em sua cadeia ligações duplas, e alguns possuem átomos como enxofre (S) e nitrogênio (N). Sendo a polianilina a cadeia mais complexa e o poliacetileno a cadeia mais simples. [9-14]

Como dito anteriormente a ressonância irá ser guiada por conta das ligações duplas, tomando como base um benzeno para o entendimento, ele possui seis carbonos ligados ciclicamente entre si, sendo que haverá ligações duplas entre eles, para um carbono fazer uma ligação dupla ele precisa ser hibridizado em sp^2 , mas na pratica não se sabe exatamente onde está localizada essa dupla ligação, pois a ressonância ocorre fazendo essa dupla ligação pular de um carbono a outro, fazendo o elétron se mover dentro da cadeia polimérica, por conta disso o benzeno

é normalmente ilustrado como um hexágono com um círculo dentro, para evidenciar o híbrido de ressonância. [9-14]

Isso ocorrerá também nos polímeros de cadeia linear, por conta da ligação π ser mais fraca e afastada do núcleo, ela pode se mover ao longo da cadeia mesmo não havendo um benzeno ligado a cadeia principal, como é o caso do poliacetileno. [9-14]

Outro ponto a ser ressaltado é que a estrutura de ressonância existirá apenas no papel, pois no real detectam-se apenas as cargas ou os tamanhos das ligações e não o deslocamento do elétron propriamente dito, a melhor representação no papel se dá por conta das estruturas de Lewis. O híbrido de ressonância só será alcançado dependendo da estabilidade da molécula, as diferentes ligações de um polímero podem ser medidas com uma análise de infravermelho que irá mostrar os diferentes tamanhos de ligações. [9-14]

Na Fig. 9 pode-se notar como ocorrerá a sobreposição dos orbitais atômicos e causando a deslocalização dos elétrons, uma ligação covalente irá criar uma aproximação dos átomos com orbitais isolados (a) e por conta da repulsão elétron-elétron esses irão criar uma nuvem eletrônica que poderá se repelir como representado no item (b), ou poderão se sobrepor, como no item (c) é ilustrado a sobreposição criando assim um orbital molecular, é nesse novo orbital que os elétrons dos dois átomos ligantes poderão estar. [9-14]

Essa junção de nuvens eletrônicas irá causar a deslocalização dos elétrons que participam dessa ligação por conta de não poder ser possível determinar uma localização exata dos elétrons, se tem a ideia que a probabilidade dos elétrons estarem mais próximos de um átomo quanto mais próximos do outro é a mesma, e essa probabilidade pode ser chamada de ressonância. [9-14]

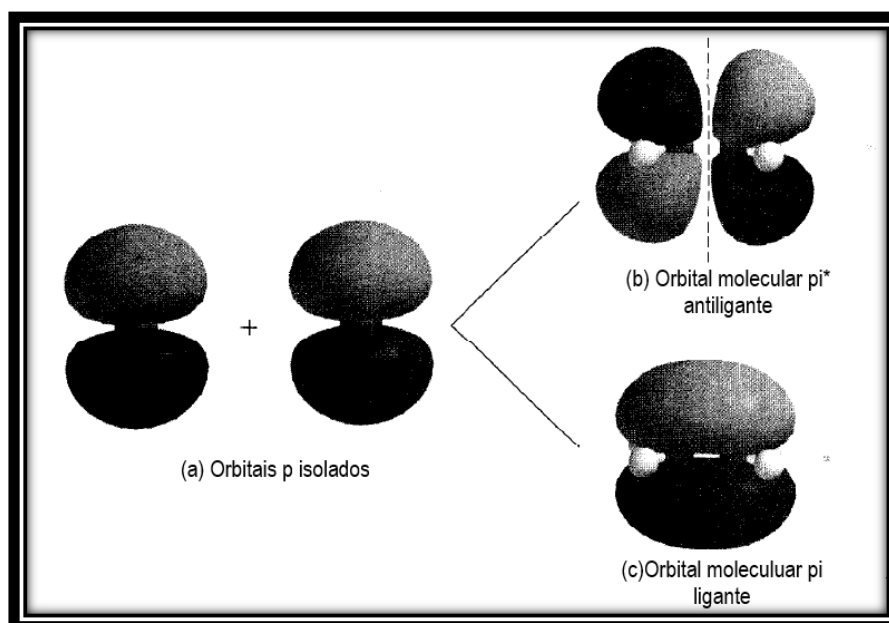


Figura 9. Exemplificação das nuvens eletrônicas em uma ligação conjugada^[6]

Polarons e Bipolarons

Nos polímeros condutores, ao serem protonados, ocorrerá à formação de polarons, um polaron é formado no momento em que se retira um elétron da cadeia polimérica, e essa falta de elétron, na PANI, pode ser propagada pelos anéis benzênicos presentes na estrutura, a retirada de outro elétron acarretará na formação do bipolaron, o bipolaron são mais termodinamicamente estáveis e favorecem mais a condução que os polarons. Esses novos níveis energético podem ser representados nas bandas de condução como mostrado na Fig. 10. ^[14-16]

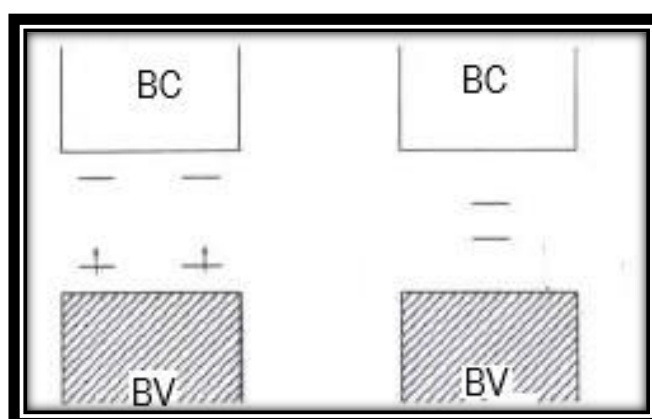


Figura 10. Representação do Polaron (esquerda) e do Bipolaron(direita)^[15]

Os polarons/bipolarons surgirão na PANI no momento de sua oxidação, gerando um estado eletrônico na região do *gap*, esses novos estados eletrônicos criados na região do *gap* irão possibilitar a condução nos polímeros. Na PANI emeraldina é possível se entender como isso ocorrerá, e também se entender o porquê a forma emeraldina ser a única capaz de conduzir. Ao ser protonada, irá se criar um cátion radical de nitrogênio, esse nitrogênio catiônico irá gerar uma lacuna portadora de carga e essa lacuna irá se mover gerando pontos neutros e lacunas por toda a cadeia polimérica, na estrutura de polarons/bipolarons o elétron começa a se mover na direção oposta a das lacunas correspondente, esses movimentos simultâneos irão gerar a condução da PANI. [14-16]

A protonação da PANI é o que irá gerar a estrutura polaron/bipolaron no polímero e isso irá interferir diretamente na capacidade condutora da PANI, pois quanto mais polaron/bipolarons maior será a capacidade condutora da PANI a quantia de polarons/bipolarons dependerá de sua dopagem. [14-16]

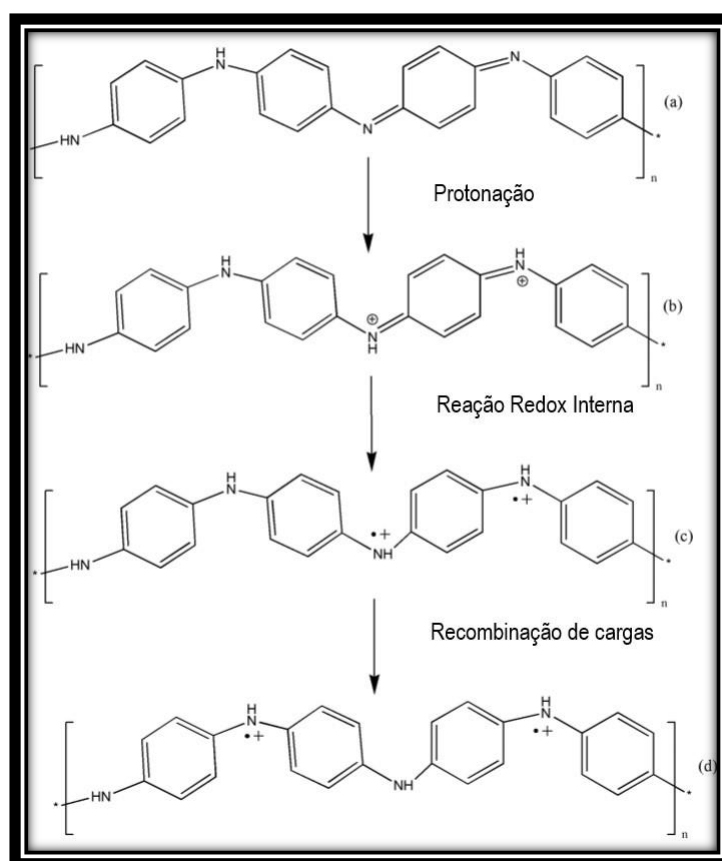


Figura 11. Mecanismo de protonação da PANI^[15]

Na Fig. 11 pode-se notar como a protonação ocorrerá na PANI em sua forma de base emeraldina, um Hidrogênio irá se ligar ao nitrogênio que ganhará uma carga

positiva, criando assim uma abertura para que ocorra uma reação redox internamente na cadeia que irá servir para a recombinação de cargas gerando assim a estrutura polaron que irá gerar a condução, nos itens (c) para (d) ainda é possível ver como as cargas se moveram na cadeia da PANI. [14-16]

As reações que ocorrem na PANI são chamadas de oxidação e redução, mas não ocorre exatamente uma reação redox, na literatura é normal encontrar esses termos por conta de que nos Nitrogênios ocorre variação de sua Carga Formal(CF), tomando como exemplo a Fig. 11(a) os nitrogênios possuem CF=0, mas ao ser protonada e surgindo assim a estrutura de polaron/bipolaron, a CF do nitrogênio se altera ficando com um CF= +1, Fig. 11(d), por conta dessa variação de CF se tornou normal na literatura dizer que a PANI para se tornar condutora é necessário sua oxidação. [10; 14; 15]

Níveis de condução dos polímeros condutores

Como também são chamados de metais orgânicos, os polímeros condutores possuem uma condução considerável ao ser comparado aos metais, a Fig. 12 demonstra isso. [8; 13]

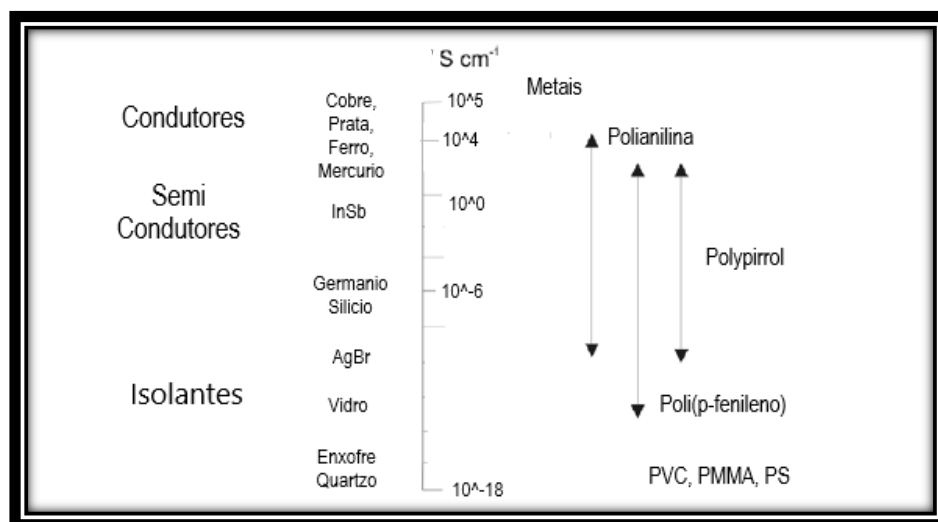


Figura 12. Níveis de Condução de alguns materiais. [13]

Com base na Fig. 12 é possível notar que os polímeros condutores representados podem atingir valores de condução próximos ao dos metais, como exemplo se tem a polianilina que pode chegar aos 10^4 S.cm^{-1} um valor de condução muito próximo aos metais, enquanto polímeros mais comuns nas indústrias como o

PVC, PS possuem uma condutividade de $10^{-18} \text{ S.cm}^{-1}$ mostrando suas características isolantes, e também se pode notar que até mesmo os semicondutores como silício e germânio ficam para trás em comparação aos polímeros condutores, mas vale ressaltar que a condutividade tanto dos semicondutores quanto dos polímeros condutores depende de um fator, a sua dopagem. [9; 13]

A condutividade dos polímeros condutores será baseada tanto em sua síntese quanto em relação a sua dopagem, por naturalmente não serem bons condutores muitas vezes é necessário haver uma dopagem do polímero para que ele deixe de ser um isolante e passa a ser um condutor. Os níveis de condução dos polímeros condutores são muito promissores, podendo ser tão condutores quantos alguns metais e a possibilidade de substituí-los abrem grandes aplicações por conta de polímeros serem mais leves e mais flexíveis. [9; 13]

A Tabela 1 é diretamente comparativa, e com isso é possível ver como a PANI se diferencia e se destaca perante outros polímeros e outro tipos de materiais como os metálicos em temperatura ambiente, vale ressaltar que a PANI pode atingir diversos níveis de condução, sendo o mostrado na tabela um dos mais altos. [8; 13]

Tabela 1. Dados de condução de alguns materiais

Material	σ/Scm^{-1}
Prata	$6,30 \times 10^7$
Cobre	$5,96 \times 10^7$
Grafite	$2\sim 3 \times 10^5$
PANI	1×10^4
Silicone	$1,56 \times 10^{-3}$
Teflon	1×10^{-24}

Preço de mercado da PANI

Com base nos dados obtidos da empresa *Sigma-Aldrich* foi possível fazer um levantamento nos preços da PANI no mercado atual, os dados estão abaixo na tabela 2 que é referente à base de emeraldina (não condutora) e a tabela 3 que se refere ao sal de emeraldina (condutora). [17]

Tabela 2. Preços da base emeraldina em relação a sua massa molar. ^[17]

Massa Molar	Preço (USD)
~5000	118.00 ~ 384.50
~10000	208.00 ~ 676.00
~20000	116.00~383.50
~50000	78.10 ~ 313.00
~65000	244.50~753.00

Tabela 3. Preços do sal de emeraldina em relação aos seus usos. ^[17]

Uso do sal emeraldina	Preço (USD)
Blendas protetoras eletromagnéticas	60.80~208.40
30% de massa de PANI no nylon	128.00
20% de massa em Carbono preto	38.70~191.00
Sensores	132.00
PANI de cadeia curta enxertada com lignina	66.30

4. Síntese da polianilina

Suas primeiras tentativas de sintetização são datadas por volta do século 19, uma época em que a palavra “polímero” ainda não era oficializada. Foi nesse período que o nome de seu monômero nasceu, da isolação de um óleo de cor índigo, obteve-se um óleo sem cor que foi nomeado de anilina, nome vindo da tradução em espanhol de índigo, anil. ^[1]

A PANI é um polímero fenilênico possuindo em sua estrutura grupos amina e imina entre os anéis aromáticos, essa iminas e aminas são de extrema importância para a condução, pois será nesses grupos que ocorrerá às reações redox. A anilina irá ter uma polimerização oxidativa na presença de um ácido protônico, normalmente é usado o HCl. Sua polimerização é muito importante, pois ela pode atingir diferentes estados de oxidação, se ela for totalmente reduzida se torna base de lucoemeraldina, e se for totalmente oxidada se torna a base de pernigranilina, ambos estados não podem se tornar condutor. Para se obter sua forma condutora é preciso que haja uma oxidação parcial, para que se forme a base emeraldina, que é basicamente a junção da parte oxidada e da parte reduzida combinadas, representadas na Fig. 13, sendo x a proporção reduzida. ^[2; 6; 9; 14; 17; 18-25]

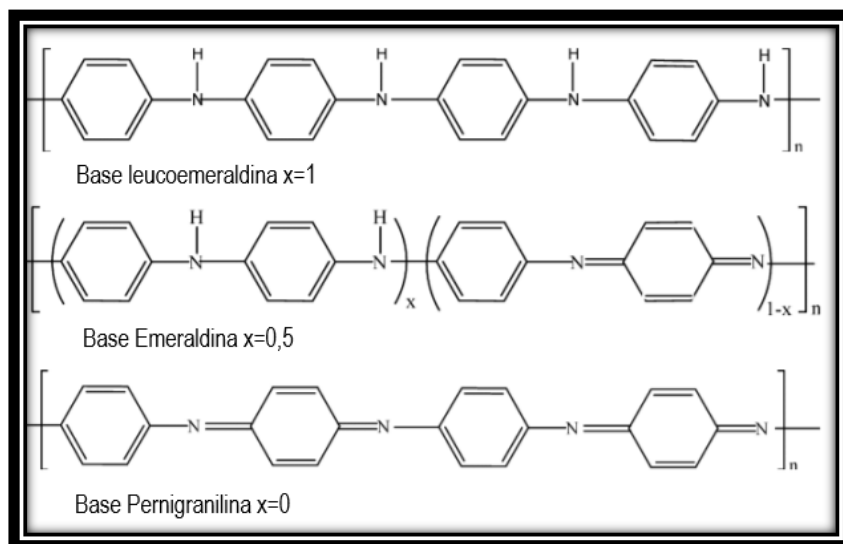


Figura 13. Estados de oxidação da PANI. ^[11]

A síntese química da polianilina é iniciada com a oxidação química da anilina em estado líquido ou como sais, a reação é normalmente conduzida em um meio ácido sendo usado o persulfato de amônio ou ácido clorídrico como oxidantes mais comuns. Como toda polimerização existem três etapas importantes, a iniciação, propagação e terminação, e na PANI não será diferente. ^[2; 6; 8; 13; 16; 17-24]

A iniciação da sua síntese ocorre na formação de dímeros e trímeros de anilina, Fig. 14, os dímeros formados se ligaram a anilina na posição *orto* para posteriormente ocorrer à formação do trímero, quando uma anilina se ligar a um trímero a etapa de iniciação acabará e se iniciará a propagação das cadeias. ^[2; 6; 8; 13; 16; 17-24]

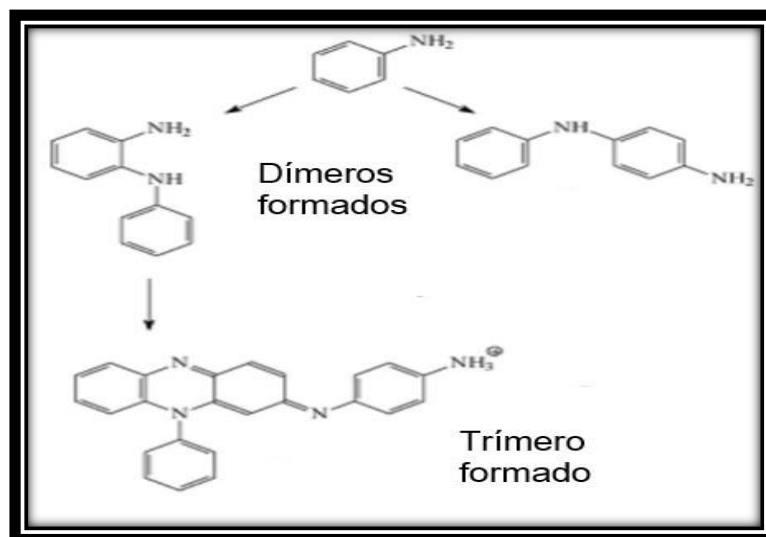


Figura 14. Formação de dímeros e trímeros. ^[11]

Após a etapa de iniciação ocorrerá à propagação, Fig. 15, a anilina se ligará na posição *para*, a taxa de propagação crescerá continuamente até sua terminação que se dará pela hidrólise do grupo amina ou pela reação de intermediário, PANI sintetizada é comumente usada para alguma mistura ou compósito. ^[2; 6; 8; 13; 16; 17-24]

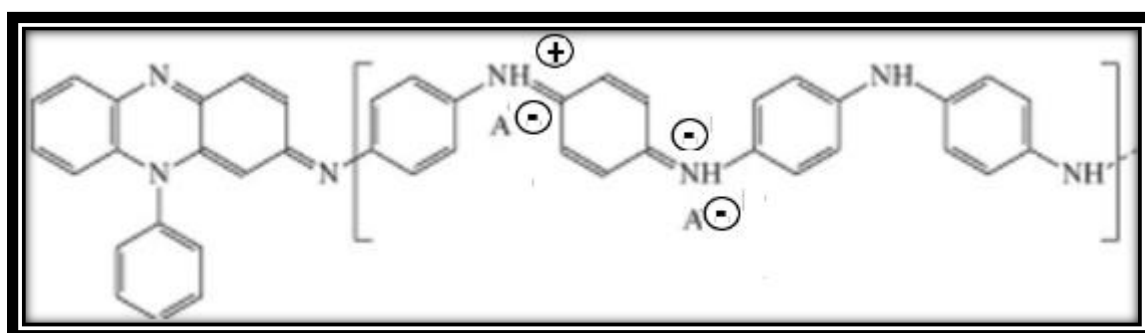


Figura 15. Etapa de propagação. ^[11]

Na Fig. 16 pode-se ver o monômero do sal de emeraldina que poderá ser dopado, o dopante poderá entrar na cadeia sem alterar os pontos onde há um X⁻. ^[2; 6; 9; 13; 16; 18-24]

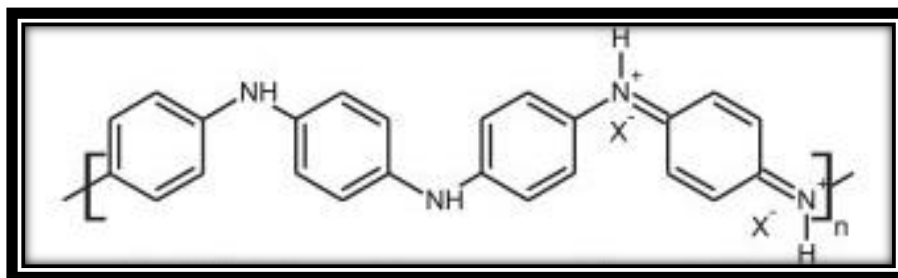


Figura 16. Sal de emeraldina. ^[11]

No momento de sintetização da PANI ocorre o crescimento do polímero, a estrutura inicialmente formada são nanofibras que ao continuarem crescendo se aglomeram e acabam perdendo essa forma, como dito anteriormente a sintetização da PANI é fundamental para atingir suas propriedades e o controle do crescimento no momento da sintetização também se tornou um tópico a ser estudado, A Fig. 17 mostra da esquerda para direita o início da sintetização com a primeira imagem o início e a formação das nanofibras e a ultima imagem mostrando o aglomerado criado. ^[18]

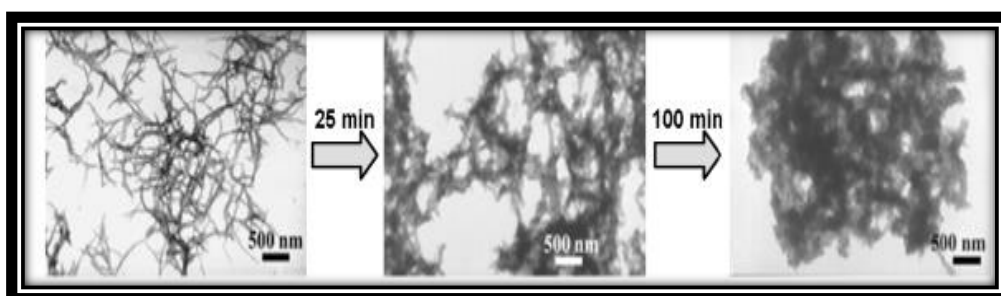


Figura 17. Imagens da sintetização química da PANI. ^[18]

Como descrito por Huang ^[18], que caracterizou dois métodos de sintetização da PANI como o objetivo de criar o polímero condutor sem que houvesse a perda de sua forma de nanofibras. Foi descrito a sintetização por rápida mistura, que consiste basicamente de adicionar o iniciador no monômero puro em uma solução de 1M de HCl, ao início da reação de polimerização serão formadas as nanofibras, para manter essa morfologia a rápida mistura irá forçar todos os iniciadores a reagirem evitando um crescimento secundário, pois haverá a falta do iniciador, mantendo assim as nanofibras da PANI, ainda por conta desse processo a PANI sintetizada passa a ter melhor solubilidade em água por conta de sua nova nanoestrutura. A Fig. 18 mostra a estrutura de nanofibras formada por conta da rápida mistura. ^[18]

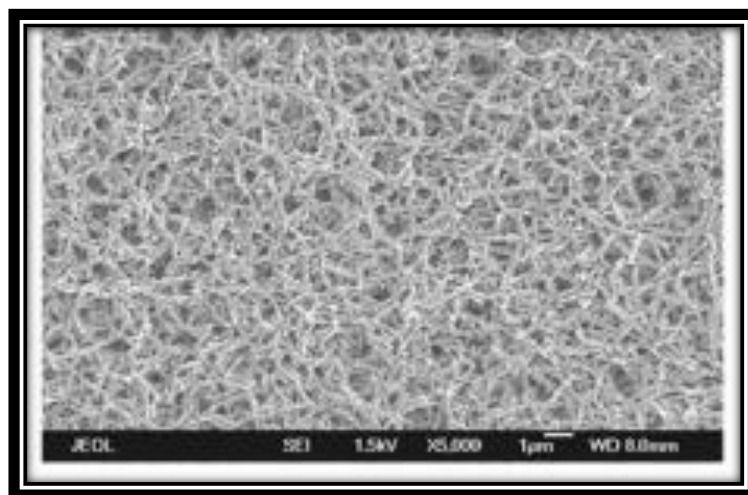


Figura 18. Imagem da estrutura da PANI sintetizada por rápida mistura. ^[18]

Outro método descrito foi à polimerização interfacial que consiste em uma solução aquosa ácido de 1M de HCl com oxidante e a solução orgânica de anilina, a polimerização ocorrerá na interface entre a solução de anilina e com a solução aquosa. Após isso a polianilina formada se difunde para a fase aquosa na forma de sal de emeraldina e se obtém as nanofibras que podem ser vistas na Fig.19. ^[18]

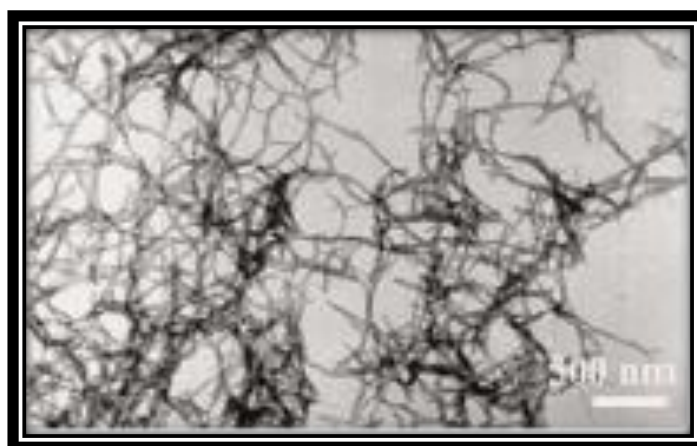


Figura 19. Imagem das nanofibras formadas no processo interfacial. ^[18]

Utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é possível caracterizar as ligações orgânicas dos polímeros podendo-se detectar o estiramento das ligações e suas intensidades, como se sabe, as ligações químicas possuem energia de ligação e frequências de vibração. Na FTIR ocorrerá a incidência de um feixe de luz composta com diversos comprimentos de onda na

mostra e será feita a medição de absorvência, após isso o feixe de luz irá alterar seus comprimentos de onda e repetirá o processo. Sua é medição qualitativa e essa técnica poderá analisar o estiramento de todas as ligações da PANI permitindo a caracterização do seu estado oxidativo. ^[7]

Tabela 4: Estiramento dos estados oxidados da PANI. ^[9]

Frequência (picos) (cm⁻¹)	Estado da PANI
1600 – 1500	Leucoemeraldina
1600 – 1500	Emeraldina
Acima de 2000	Emeraldina protonada

Essas frequências representadas na tabela 4 são resultado da razão entre os estiramentos dos benzenoides e dos quinoides feitos por Santana^[9], sendo o estiramento dos benzenoides próximo de 1500 cm⁻¹ e dos quinoides por volta de 1595 cm⁻¹ por conta das ligações C=C. Na emeraldina protonada a maior frequência é resultado dos estiramentos das ligações N-H (3100 cm⁻¹) e esse estiramento também irá melhorar a condução e a deslocalização dos elétrons na cadeia por ser considerada uma ligação de intensidade média. A intensidade das ligações nos diz o quão próximo esses dois átomos estão um do outro, e quanto menor a distancia mais forte é a ligação entre eles. ^[7;8]

Por conta desses estiramentos que ocorrem nas ligações a PANI também pode ser usada como um aditivo em materiais absorvedores de radiação. Esses estiramentos podem também mostrar como ocorre à condução nos polímeros, pois o poliacetileno ao ser estirado tem sua condução aumentada na direção do estiramento. É possível se detectar também, por meio dessa análise, o que ocorre durante e depois da cura dos polímeros e suas blendas podendo se entender as reações que ocorrerá. ^[7; 8]

5. Aplicação da PANI

POEA

A PANI, apesar de ter ótima condutividade, ela ainda possui muitos fatores que não permitam usa-la em sua forma pura, como a baixa solubilidade, por conta disso a PANI é mais utilizada como parte de uma mistura ou compósito. Um desses derivados é a POEA (poli (o-etoxianilina)), que é um derivado da PANI com a adição de um grupo aquila com a finalidade de aumentar sua solubilidade, esse derivado, por exemplo, foi estudado por MEDEIROS, et al^[21], como um filme fino para sensores, mas não apenas o grupo aquila foi adicionado como também foi dopado com um ácido protônico funcionalizado, o ácido canforsulfônico (CSA).^[21]

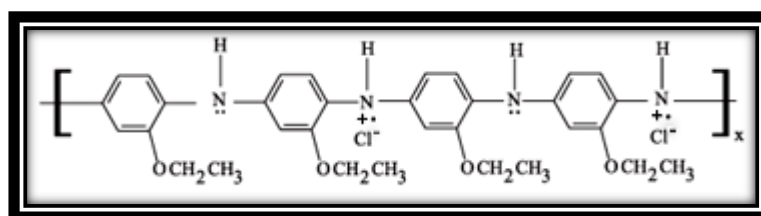


Figura 20. Estrutura da poli (o-etoxianilina) (POEA).^[21]

Esse derivado da PANI ainda foi dopado com PF (fenol-formaldeído) para auxiliar na cura de forma a melhorar sua estabilidade, e ainda foi detectada uma queda da sensibilidade ao ácido cítrico, esse aumento da estabilidade auxilia os sensores em testes de maior tempo de duração.^[21]

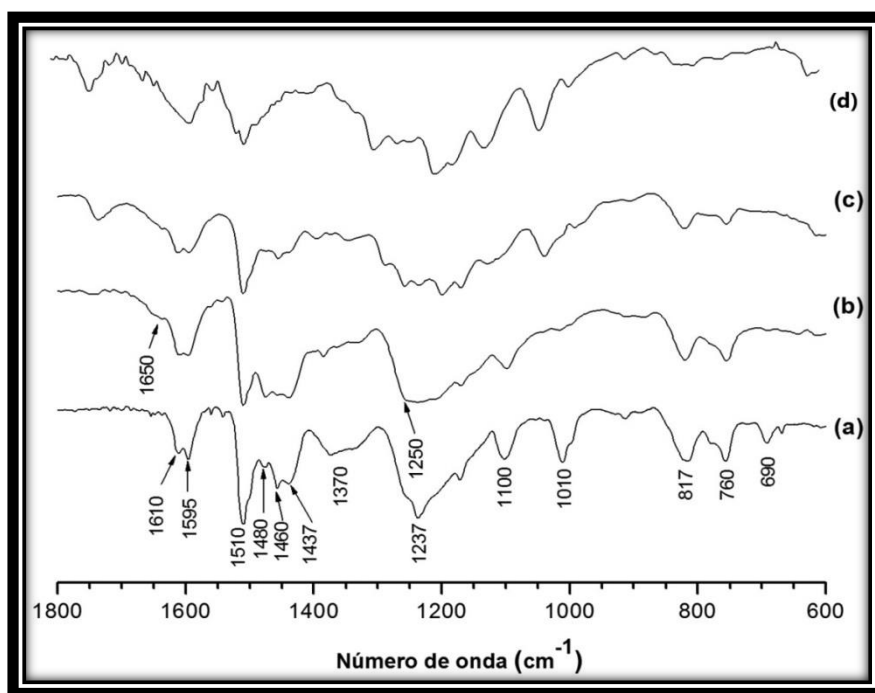


Figura 21. Espectros de transmissão por FTIR da: (a) PF não curada; (b) PF curada; (c) POEA+PF curada; (d) POEA curada. ^[21]

Na figura 21 estão representados dados feitos por meio de uma FTIR, com esses dados é possível notar a diferenciação do tamanho das ligações de um fenol-formaldeído (PF) e sua influencia na cura de um derivado da PANI, o POEA. Os itens de (f) a (d) servem de comparativo para se entender que a causa dos valores e picos diferenciados se dá por conta do PF. Nos valores de 1650 cm^{-1} ocorre uma nova absorção por conta de uma reação oxidativa durante a cura. Os valores na região de 817 e 690 cm^{-1} ocorrem pelo estiramento das ligações C-H para fora do plano. A maior diferenciação ocorre nos valores da região de 1250 cm^{-1} indica a formação de um éster na resina de PF curada, mas não ocorre na POEA+PF. OS maiores picos na região de 1595 e 1510 cm^{-1} é devido ao estiramento dos anéis aromáticos, o mesmo ocorre na região de 1500 e 1400 cm^{-1} que ocorre a formação de pontes metilênicas (CH_2) resina entre os anéis aromáticos, a POEA+PF apresentou maior estabilidade durante a cura. ^[21]

A Fig. 22 é um gráfico de resistência por concentração de ácido cítrico para a detecção do mesmo, no sensor 1 foi usado apenas o eletrodo sem o filme de POEA, no sensor 2 foi colocado um eletrodo com 5 camadas duplas de POEA(CSA)/PF sem reticulação, no sensor 3 foi colocado 5 camadas duplas POEA(CSA)/PF curada após 3 minutos, e no sensor 4 foram 5 camadas duplas de POEA(CSA)/PF, mas

curada após 6 minutos, com base nesses dados MEDEIROS e et al^[21] detectaram que a sensibilidade do sensor com o filme de POEA(CSA)/PF diminuiu. ^[21]

Esses dados foram coletados por meio de um analisado de respostas em frequência e fase, a análise das amostras por meio de 50 medidas e foi retirada sua média (R) que foi dividida pelo valor da resistência com valor branco (R_0). ^[21]

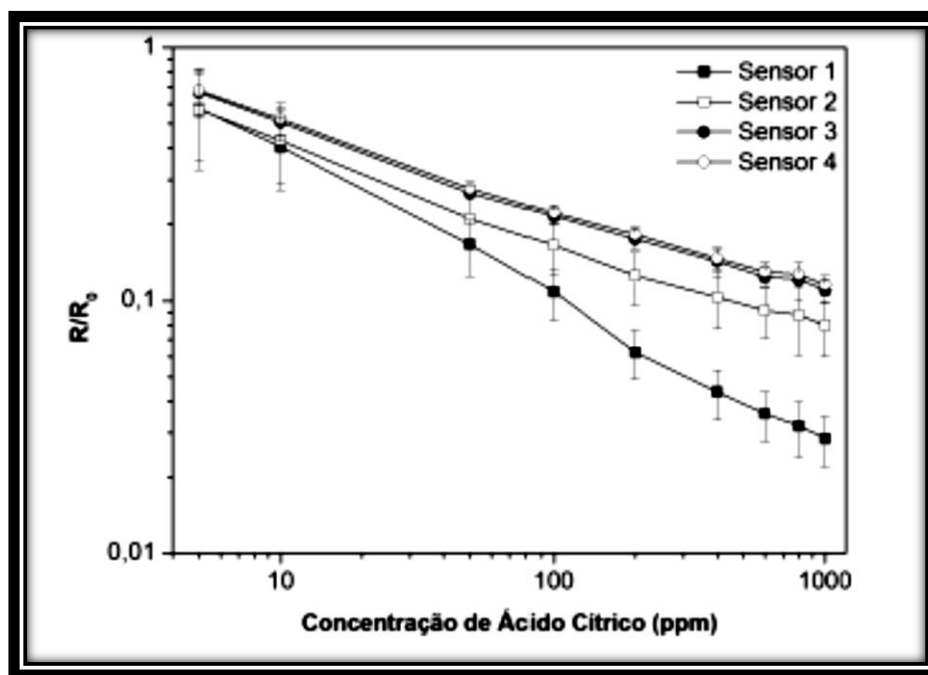


Figura 22. Resistência X Concentração de ácido cítrico (ppm)^[21]

PANI aplicada em proteção à corrosão

Outro uso está na proteção do aço por meio de filmes finos feitos com polímeros condutores, um dos recursos de proteção à corrosão dos aços está na utilização de uma pintura com uma tinta com base em altas concentrações de zinco metálico. Mas com uma tinta com PANI e menor concentração de zinco, a tinta ainda permanece como uma proteção e demonstra uma melhora promissora. Nos teste proposto por Gonçalves, et al.^[23], foi criado situações que acelerassem a corrosão do metal e foi comparada a tinta com alta concentração de zinco a tinta com o polímero condutor. A proporcionalidade da nova tinta testada possuía menos 20% de zinco da formula original e foram acrescentados 3% de PANI. ^[23]

Um dos testes realizados foi o AC-DC-AC, esse método se dá por meio de um ensaio de EIS (Espectroscopia de Independência Eletrônica) com corrente

alternada, em seguida ocorre uma polarização catódica e repetisse o ensaio de EIS na forma de um ciclo que ocorrerá até a degradação do revestimento, ou seja, até ocorrer à corrosão, a polarização catódica que iniciara a degradação da tinta, na segunda etapa será avaliada a aderência do revestimento no aço, os resultados podem ser vistos abaixo na tabela 5, com R_p sendo a resistência à polarização, que é quando ocorre a transferência de carga entre o metal e a superfície. O Cdl é capacitância de dupla camada, sendo este um parâmetro que indicará corrosão na superfície metálica, tanto R_p quanto o Cdl servem de parâmetros para o estudo da ação corrosiva na interface do metal com o revestimento. [23]

Tabela 5. Resultados obtidos do ensaio de AC-DC-AC [23]

	Ciclo	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$Cdl (F \text{ cm}^{-2})$
Padrão	1	$2,47 \times 10^3$	$2,51 \times 10^{-8}$
	6	$2,64 \times 10^1$	$2,03 \times 10^{-6}$
Ensaio	1	$9,73 \times 10^2$	$8,77 \times 10^{-8}$
	6	$3,22 \times 10^1$	$1,27 \times 10^{-7}$

Foram feitos 6 ciclos com a amostra padrão (sem a tinta) e com a amostra de ensaio (com a tinta), e apesar de no primeiro ciclo não ter demonstrado uma melhora, no sexto ciclo foi possível notar uma melhora mesmo que pequena. Outro teste foi feito por meio de nevoeiro salino onde as amostras foram sujeitas a uma atmosfera salina, uma solução eletrolítica de % de NaCl a uma temperatura de 35° C, nos testes em questão as amostras ficaram por cerca de 1000 horas em contato com a atmosfera salina. Os valores de corrosão estão demonstrados na Tabela 6, e se referem à porcentagem de área corroída na superfície pintada segundo a NP EN ISO 4628. [23]

Tabela 6. Valores obtidos do teste de nevoeiro salino com base na NP EN ISO 4628. [23]

	Tempo	30	370	650	1000
Padrão	Corrosão	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
Ensaio	Corrosão	0	0	0	0,05

Os resultados obtidos por Gonçalves, et al. [23], mostraram uma ligeira melhora, quando adicionada PANI a tinta de revestimento, em relação à proteção catódica, mas também mostrou que ainda não se tem uma proporção exata da quantia de polímero a ser adicionado à formulação, nem uma espessura exata de revestimento. [23]

PANI aplicada a biomateriais

No ramo de biomateriais os polímeros condutores veem sendo estudados para o desenvolvimento de músculos artificiais, controle para liberação de fármacos e estimulação para regeneração de nervos, por conta de sua maior facilidade em biocompatibilidade com o organismo do ser humano, os polímeros são de grande ajuda na área médica por conta de sua fácil processabilidade e grande gama de aplicação, e com o advento dos polímeros condutores essa área pode chegar ainda mais longe na biomedicina. ^[24]

Um exemplo é a aplicação de uma blenda de polipirrol com ácido hialurônico para aplicação em engenharia de tecidos que se mostrou uma aposta para o uso dessa blenda para a cura de cicatrizações de ferimentos e aplicação em tecidos modificados, por conta de poder beneficiar a estimulação elétrica e o aumento da vascularização. ^[24]

Por sua maior compatibilidade os polímeros condutores chamam a atenção da área de biosensores ativos para serem usados para o monitoramento de fármacos ou do metabolismo dos fluidos biológicos, nessa área se destacam a PANI e o PPy, pois suas propriedades de reagirem com radicais podem auxiliar em organismos que sofrem de estresse oxidativo, pois em meio biológico eles atuam como antioxidantes. ^[24]

Até mesmo na criação de músculos artificiais é possível a utilização dos polímeros condutores, pois esse tipo de material possui características os tornam ótimas opções para esse uso por reagirem à eletricidade podendo controlá-los eletronicamente, possuem flexibilidade podendo resistir a tensões, leve peso, resistente a temperatura corporal e até mesmo podendo atuar em contato com fluidos corporais. ^[24]

Nanoestrutura da PANI

No estudo feito por Huang ^[18] mostra que a PANI em forma de nanotubos apresenta uma melhora na processabilidade, isso ocorre por conta da morfologia nanoestrutural que a PANI forma. Normalmente a PANI não é solúvel em água, mas ao ser sintetizada pelo processo de rápida mistura, que consiste de adicionar o

oxidante para ocorrer a reação durante um processo de mistura, ela passa a ter uma morfologia de nanofibras e com isso uma maior dispersabilidade em água. Com isso o uso da PANI como sensor é otimizado, em um sensor de vapor por exemplo, a difusão no filme é encurtada por conta do diametro das nanofibras. Muitos sensores depedem da espessura do filme utilizado, ao se usar as nanofibras de PANI o sensor se torna independente do filme, e com isso se obtem uma resposta de até 2 segundos enquanto os filmes demoram cerca de 40 segundos e ainda apresentam cerca de 6 ordens de grandeza maiores que os filmes convencionais. [18]

Observando a Fig. 23 é possível ver a diferença na ordem de detecção das nanofibras de PANI usadas como sensor assim como a velociade de resposta, o grafico na parte superior direita refere-se ao filme de PANI sem a morfologia de nanofibras. [18]

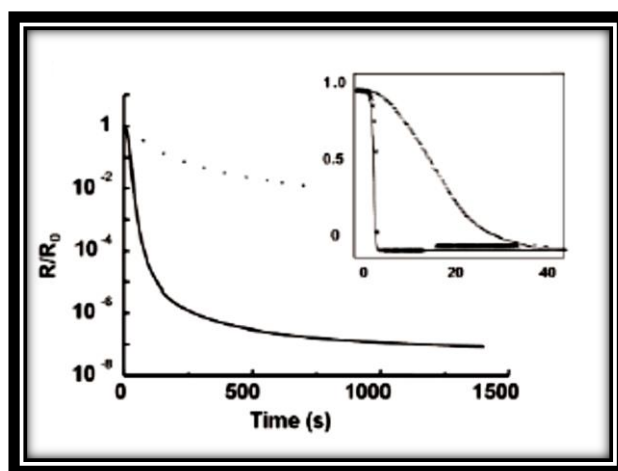


Figura 23. Resposta dos sensores com e sem as nanofibras de PANI. [18]

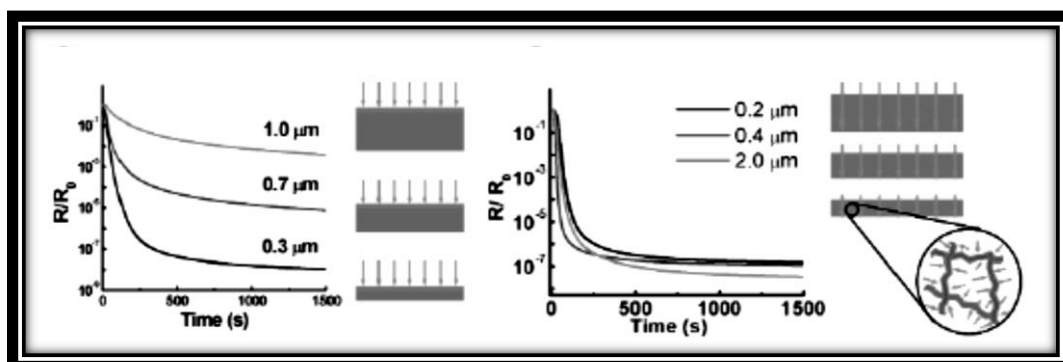


Figura 24. Comparação da espessura dos sensores (resistência X tempo) [18]

Na Fig. 24 é possível ver como as nanofibras da PANI independem da sua espessura, no gráfico do lado esquerdo estão representados diferentes espessuras do filme de PANI, sem a morfologia de nanofibras e como a variação de sua espessura interfere na sensibilidade do sensor, do lado esquerdo está à representação do filme de PANI com a morfologia de nanofibras e nota-se uma pequena variação na sensibilidade.^[18]

Outro fator estudado por Huang^[18] foi à capacidade da PANI em transformar a luz incidida nela em calor, mostrando uma grande capacidade fototérmica, essa propriedade se destaca por conta dos polímeros não possuírem esse tipo de propriedade por conta de serem péssimos condutores de calor. Ao soldar as fibras de PANI acabasse criando uma camada fina que possibilita a soldagem dessa membrana e outro polímero, isso possibilita muitas aplicações para compósitos de polímero-polímero.^[18]

PANI como Bateria de alto desempenho

Em um estudo feito por Ghosh e Mitra^[5], o ácido esquárico é utilizado como um auxílio para baterias de lítio, essa molécula consiste basicamente de quatro carbonos ligados ciclicamente possuindo uma dupla ligação em seu interior, com dois grupos hidroxilas e dois grupos carbonilas, formando um esquadro conforme a Fig. 25.^[5]

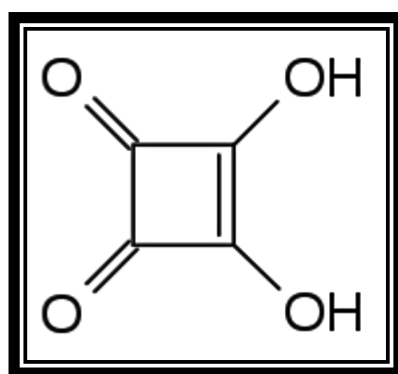


Figura 25. Estrutura do ácido esquárico

O interesse por esse ácido se dá por conta das baterias de lítio recarregáveis, por seu um material anodo orgânico ele foi estudado por Ghosh e

Mitra^[5], de modo a ser revestido com PANI condutora aumentando á estabilidade das pilhas de lítio e uma vida útil longa. ^[5]

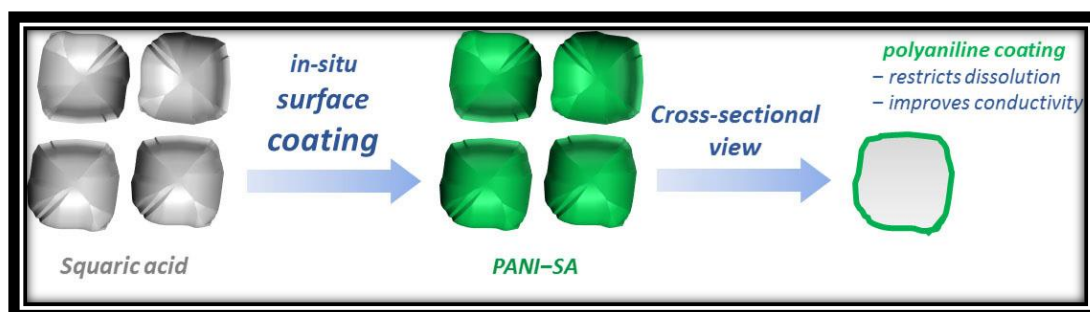


Figura 26. Esquema da polimerização da PANI com AE. ^[5]

Essa molécula de AE irá agir como um dopante oxidante no momento em que a anilina for sintetizada que irá gerar uma camada de PANI que cobrirá o ácido esquádrico como mostrado na Fig. 26, a cor verde representa o sal de emeraldina formada durante a sintetização in situ, essa PANI-AE servirá como um anodo orgânico nas baterias de lítio, por possuir dois grupos-OH com pH muito ácido junto de uma estrutura pequena, irá auxiliar na troca iônica reversível, a camada protetora de PANI irá restringir a dissolução do AE no eletrólito melhorando a condutividade assim como o ciclo de recarga da bateria, além de tudo, esse anodo orgânico torna a bateria mais sustentável e menos agressiva ao ambiente. ^[5]

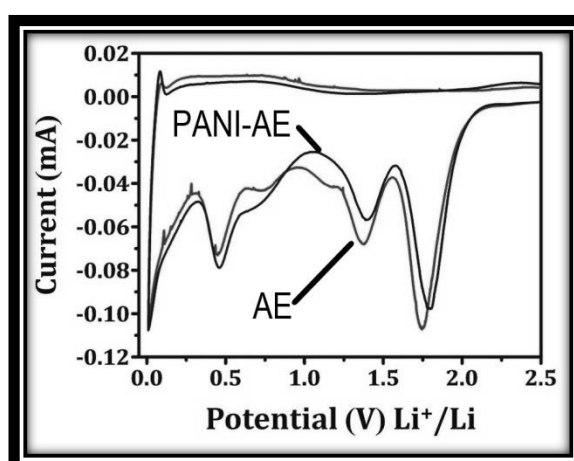


Figura 27. Voltamograma cíclico da PANI-AE e do AE, corrente por potencial de Li+. ^[5]

Analisando a Fig. 27 é possível ver um voltamograma cíclico que foi feito para se entender como o revestimento de PANI no ácido esquárico afeta a condutividade e o protege da dissolução. Os picos apresentados entre os valores 1,5 e 2,0 V podem ser associados ao momento em que ocorre a substituição de dois hidrogênios ácidos por dois átomos de lítio, enquanto o pico apresentado em 0,5 V pode ser associado à adição irreversível de íons Li^+ nas cadeias de carbono gerando assim uma interface eletrolítica sólida. [5]

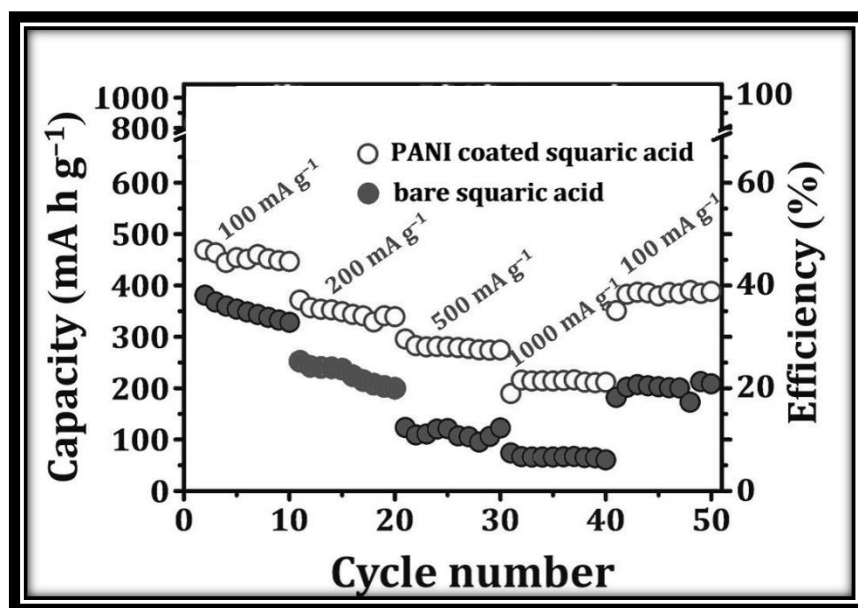


Figura 28. Performances dos eletrodos de PANI-AE e AE em diferentes valores de corrente. [5]

Na Fig. 27 estão os dados de desempenho dos eletrodos de AE e da PANI dopada com AE, o gráfico de capacidade x ciclos x eficiência demonstrou claramente uma melhora em relação principalmente a eficiência da PANI-AE nos valores de densidade de corrente maiores. Com a densidade de corrente a 500 mA g^{-1} é notável a diferença de eficiência e de capacidade entre o AE e a PANI-AE, enquanto a dopagem garantiu uma eficiência próxima dos 30% o ácido sozinho não chegou nem perto dos 20%, e ao olhar a capacidade dos eletrodos é possível ver como a dopagem garantiu melhores valores durante os ciclos, pois no segundo ciclo de 100 mA g^{-1} a PANI-AE não perdeu tanto sua capacidade como o ácido esquárico. [5]

6. Estudo de Patentes

Sol-Gel dopado com PANI

Uma das patentes mais recentes publicadas em 2017^[6] é apresentada uma técnica para proteção contra a corrosão por meio de um revestimento sol-gel orgânico-inorgânico catalisado por um ácido, em que a PANI seria o fator principal para a proteção. Esse sol-gel teria duas camadas uma externa e uma camada chamada de intermediária que ficaria entre a camada externa e o substrato a ser protegida, a solução de PANI ficaria entre essas duas camadas e não reagiria com o sol-gel, esse por sua vez ficaria ligado ao substrato quimicamente por meio da região intermediária, com a solução do polímero não estando ligada quimicamente à rede orgânico-inorgânico e nem ao substrato ela é capaz de se mover dentro dessa rede permitindo a difusão da solução no substrato e garantindo a proteção. ^[6]

Nesta patente ^[6] é utilizada uma liga de magnésio AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn) que foi testada nua, com o revestimento de sol-gel (sem dopagem) e com o sol-gel dopado com PANI, essas ligas foram submetidas a testes de corrosão que consistiu em submergi-las em uma solução de 3,5% de peso percentual de NaCl e em uma solução diluída de Harrison ((0,35% em peso $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05% em peso de NaCl). A liga AZ31 nua sofreu severa corrosão principalmente ao submergi-la na solução de 3,5% p.% de NaCl, apresentando corrosão filiforme principalmente, o mesmo ocorreu na solução de Harrison, esses resultados foram detectados após cerca de 3 horas do início da submersão. Com a AZ31 com o revestimento de sol-gel (não dopado) apresentou bolhas de hidrogênio nos locais onde havia falhas do preenchimento do revestimento no período de 2 horas de imersão, na imersão na solução de Harrison ocorreu corrosão filiforme após 2 horas, e no período de 24 horas essa corrosão se espelhou de forma aleatória. Com o revestimento sol-gel dopado (com PANI) foram testados de duas maneiras, um revestimento tinha alta proporção de PANI e de baixa proporção de PANI. ^[6]

A amostra com maior proporção demonstrou baixa adesão do revestimento ao substrato, mas foi estudado a auto reparação da PANI, que após três semanas de imersão na solução de Harrison foi detectado uma camada passivadora na amostra e ausência de corrosão. No revestimento de menor proporção de PANI a

proteção anticorrosiva se mostrou presente, mas agora a adesão melhorou, foi feito um teste usando uma fita sellotapeTM, que consiste em riscar a amostra de forma a criar uma cruz no substrato onde é colocada a fita, para então estudar os níveis de desprendimento do revestimento, que demonstrou não haver perda de adesão como ocorreu no caso em que havia uma alta proporção de PANI.^[6]

Na conclusão desta patente pode-se perceber que a proporção de PANI em relação ao sol-gel, assim como demonstrou uma capacidade de auto reparação do revestimento quando este sofre algum dano, sem a perda da capacidade protetora, destacando-se as características de barreira do sol-gel e a capacidade redox da PANI.^[6]

Soluções de PANI dopada

Em uma patente datada de 1998^[25], já se estudava a utilização da PANI dopada de modo a diminuir sua toxicidade, a forma de PANI mais utilizada é citada como toxica por conta de ser utilizado um solvente contendo xileno, éter monobutilico de etileno glicol, considerado muito tóxico e emissor de fortes odores, além da diminuição de toxidade, era visado um maior ponto de ebulição e maior constante dielétrica que é diretamente proporcional á condutividade.^[25]

A patente^[25] buscou outro solvente de forma a obter as melhorias citadas e foi usado o N-etil-pirrolidona, com esse novo solvente foi possível obter-se diversas formas dos polímeros a base da PANI dopada como fibras, filmes revestimento baterias e sensores. Mas o maior interesse está em criar um elemento capaz de usar um polímero a base de PANI como um eletrólito em sua forma sólida ou líquida.^[25]

Para a fabricação do eletrólito foi utilizado pós de metais anodizados que formaram uma camada superficial no corpo do anodo, após isso é novamente revestido, mas agora com um polímero eletricamente condutor, esse processo se repete até alcançar a espessura desejada do eletrólito.^[25]

Conclusão

Com base neste trabalho pode-se entender a importância do controle da síntese da PANI para atingir seus altos valores de condução. As possibilidades de melhoramento de suas propriedades por meio de dopagens permitem inúmeras aplicações e estudos em variadas áreas da tecnologia.

O estudo da estrutura de polarons/bipolarons se mostrou desafiador e crucial para o entendimento do mecanismo de condução dos *ICP's*, mas por conta do curto período estudado não se pode ter conclusões concretas sobre este assunto em específico.

Bibliografia.

1. Ramussen, S.C. ***The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins.*** *Substantia. An Int. J. His. Chem.* **1**(2): 99-109 (2017). DOI: 10.13128/substantia-30.
2. Zoppi, R. A., & De Paoli, M. A. **Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais.** *Química Nova*, **16** (6): 560-569 (1993).
3. Faez, R.; et al. **Polímeros Condutores..** *Química Nova na Escola*. **11**: (2000) 13-18. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>
4. Hádek V. & Ulbert K. ***Temperature depended of the thermo-_{E.M.F} of Donor-acceptor complexes of substituted oligomeric leucobases of polyaniline type with iodine.*** *Chem. Commun.* **32**: 1118-1124 (1967)
5. Ghosh, A. & Mitra, S. ***In Situ Surface Coating of Squaric Acid with Conductive Polyaniline for a High-Capacity and Sustainable Lithium Battery Anode.*** *ChemElectroChem*. **5**: 159-165 (2018).
6. Wang, H. & Akid, R.. ***Anticorrosion sol-gel coating for metal substrate*** (2017).Disponível em:<https://encrypted.google.com/patents/EP2526219B1?cl=en&hl=pt-BR>.
7. Holler, F. et al. **Princípios de Análise Instrumental.** Porto Alegre: Bookman. **3** (2009)
8. Aleixo, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas.** Chemkeys (2003) Disponível em: <http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>
9. Santana, A. T. **Polímeros condutores.** Rio de Janeiro: UEZO. (2012)
10. Van Vlack, L. H.. **Princípios de ciência dos Materiais.** São Paulo: Blucher. **1** (2014)

11. Peter Atkins, L. J.. **Princípios de Química Geral**. Rio de Janeiro: Bookman. **9** (2011)
12. T.W. Graham Solomons;et al **Química Orgânica** . Rio de Janeiro: LTC **8** (2001).
13. Toma, E. H.. **Ligação Química: Abordagem clássica ou quântica?**. Química Nova na Escola, **6**: 8-12. (1997)
14. PEREIRA, N. S.. **Blendas Poliméricas Condutoras de Poli(o-metoxianilina) com Poli(metacrilato de metila): Preparação e Caracterização**. Universidade de Brasília - UnB. (2012)
15. Bredas, J.L. & Street G.B..***Polarons, Bipolarons and solitons in Conducting Polymers***. Acc.Chem.Res. **18**: 309-315. (1985)
16. Martins, J.N.; **Nanocompósitos condutores de Poli(fluoreto de vinilideno)/polianilina/Nanotubos de carbono**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (2013)
17. **Sigma Aldrich**, disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/united-states.html>.
18. Huang, J. ***Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers. Pure and Applied Chemistry. 78: 15-27 (2006).***
DOI:10.1351/pac200678010015
19. Paoli, M. A. & K.Menescal, R.. **Polímeros Orgânicos condutores de Corrente elétrica: Uma Revisão**. *Química Nova*. **9** (6): 133-140 (1986) Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol16No6_560_v16_n6_\(11\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol16No6_560_v16_n6_(11).pdf)
20. Mattoso, L. H. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedade**. *Química Nova*, **19** (4):388-399 (1994)

21. MEDEIROS, Eliton Souto de et al . **Desenvolvimento de filmes poliméricos ultrafinos e reticulados para aplicações em sensores**. Polímeros, São Carlos, **25**: 40-47, (2015).
22. Roselena Faez; et al. **Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **10 (3)**: 130-137 (2000).
23. Gonçalves, V.; et al. **Uso de polímeros condutores na proteção catódica em estrutura de aço**. *Corros. Prot. Mater.* **289** (1), (2009). Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/pdf/cpm/v28n1/v28n1a02.pdf>
24. França, E. & Dall'Antonia, L.H. **Novos compósitos de polianilina e exopolissacarídeos com aplicações em biomateriais: uma revisão**. *Semin., Ciênc. Exatas Tecnol.* **28** (1): 37-46 (2007). DOI: 10.5433/1679-0375.
25. Melody, B.;et al **Doped polyaniline solutions**. (1998). Disponível em:<<https://www.google.ch/patents/US5853794>>.