

**CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA
SOUZA- CEETEPS
ETEC SALES GOMES
UNIDADE 101
ENSINO TÉCNICO INTEGRADO AO MÉDIO EM QUÍMICA**

TINTA CONDUTORA A PARTIR DA POLIANILINA

**ANA GABRIÉLY DE OLIVEIRA MORAES
ELLEN EDENICE ALMEIDA**

**TATUÍ - SP
2019**

Ana Gabriély de Oliveira Moraes
Ellen Edenice Almeida

TINTA CONDUTORA A PARTIR DA POLIANILINA

Trabalho de Conclusão de Curso para a Habilitação Profissional Técnica de Nível Médio em Química. Desenvolvimento do Trabalho de Conclusão de Curso da Escola Técnica Sales Gomes, de Tatuí, sob Orientação do Professor Luís Carlos Antunes Júnior e sob Coorientação do Professor José Benedito Menezes, como Requisito Parcial para Obtenção do Título de Técnico em Química.

TATUÍ - SP
2019

Ana Gabriély de Oliveira Moraes

Ellen Edenice Almeida

TINTA CONDUTORA A PARTIR DA POLIANILINA

Trabalho de Conclusão de Curso para a Habilitação Profissional Técnica de Nível Médio em Química. Desenvolvimento do Trabalho de Conclusão de Curso da Escola Técnica Sales Gomes, de Tatuí, sob Orientação do Professor Luís Carlos Antunes Júnior e sob Coorientação do Professor José Benedito Menezes, como Requisito Parcial para Obtenção do Título de Técnico em Química.

Tatuí, 25 de novembro de 2019.

Banca Examinadora:

Prof^a. Maria Cláudia Araújo de Sousa Vieira

R.G.: 40.370.378-5

Pamela Galera Prestes Pires

R.G.: 40.863.362-1

Adriano José Branco

R.G.: 15.751.435-3

Aline Figlia Zacarias

R.G.: 30.042.570-3

Prof. José Benedito Menezes

R.G.: 18.241.013-4

Coordenador do ETIM em Química

Prof. Luís Carlos Antunes Júnior

R.G.: 42.752.172-5

Professor Orientador do Projeto

☐

Aprovado

☐

Reprovado

TATUÍ - SP

2019

DEDICATÓRIA

Dedicamos esse trabalho à nossa família e amigos que nos apoiaram ao decorrer de todo o projeto e também a Giovane Giacomassi que nos auxiliou, possibilitando o término deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Agradecemos primeiramente a Deus que nunca nos desamparou, pois, sem Ele, não teríamos força suficiente pra chegar até aqui, em segundo lugar, queremos demonstrar toda nossa gratidão aos professores que, de alguma maneira nos ajudaram.

“A jornada de mil quilômetros começa com o primeiro passo”.

O Rei Leão

RESUMO

A polianilina é um polímero condutor que se tornou de muito interesse nos últimos tempos devido a sua alta condutividade elétrica. Sua síntese é realizada a partir da polimerização da fenilamina, um composto químico orgânico, também conhecido como anilina. Este polímero pode possuir diversos estágios de oxidação, onde estando em sua forma sal esmeraldina, se torna o ideal para ser utilizado no desenvolvimento deste projeto. Propomos estudar as propriedades condutoras da polianilina quando aplicadas a uma tinta, que passa a ser o meio condutor da eletricidade descarregada. O mecanismo de condução dos polímeros, como na polianilina, é explicado através da teoria de bandas. De maneira geral, o trabalho a seguir foi desenvolvido com base em diversos livros e pesquisas para adquirir um maior conhecimento sobre polímeros e o assunto em questão. Também foram realizados inúmeros testes em laboratório, desde o melhor método para se realizar a polimerização da anilina até as formas de aplicações da mesma na tinta.

Palavras-chave: Polianilina; Polímero; Condutividade; Tinta; Esmeraldina;

ABSTRACT

Polyanilin is a conductive polymer that has become of great interest in recent times due to its high electrical conductivity. Its synthesis is performed from the polymerization of phenylamine, an organic chemical compound, also known as aniline. This polymer can have several stages of oxidation, where being in its salt form esmeraldina, becomes ideal to be used in the development of this project. We propose to study the conductive properties of polyaniline when applied to an ink, which becomes the driving means of discharged electricity. The driving mechanism of polymers, as in polyanilin, is explained through band theory. In general, the following work was developed based on several books and research to acquire greater knowledge about polymers and the subject in question. Numerous laboratory tests were also performed, from the best method to polymerize aniline to the forms of applications of the laboratory in the ink.

Keywords: Polyanilin; Polymer; Conductivity; Ink; Esmeraldina;

LISTA DE ABREVIATURAS

(NH₄)₂S₂O₄: Persulfato de Amônio;

C₆H₅NH₂: Anilina;

CoO: Óxido de Cobalto;

FeO: Óxido de ferro;

g: Gramas;

HCl: Ácido clorídrico;

ITA: Instituto Tecnológico Aeronáutico;

L: Litros;

M: mol/L;

mL: Mililitros;

MnO: Óxido de manganês;

NiO: Óxido de níquel;

Nm: Nanômetro;

NMP: n-metil-pirrolidona;

OLEDs: Organic light-emitting diode ou diodo orgânico que emite luz

P.A.: Pró-Análise;

Pani: Polianilina;

PANI-ES: Polianilina esmeraldina;

PCBs: Polychlorinated biphenyl ou Bifenilos policlorados

UV- VIS- NIR: Espectro Ultravioleta- Visível- Infravermelho Próximo

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas dos polímeros condutores intrínsecos (PICs) mais estudados.	18
Figura 2: Material condutor, semicondutor e isolante.	20
Figura 3: Esquema da composição geral da PAN indicando as unidades reduzidas e oxidadas repetitivas; (a) Leucoesmeraldina; (b) Pernigranilina; (c) Esmeraldina; (d) Esmeraldina protonada considerando-se a formação de bipolarons.	23
Figura 4: Estrutura da polianilina na forma de base (não dopada).	25
Figura 5: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR da base de esmeraldina (PANI-EB), da base pernigranilina (PANI-PB) e do sal de esmeraldina (PANI-ES) em solução de NMP.	26
Figura 6: Sólido obtido durante a filtração e após a secagem.	29
Figura 7: Processo de extração do sólido contido no papel filtro.	29
Figura 8: Sólido obtido.	30
Figura 9: Sólido obtido após aumento da concentração do HCl.	31
Figura 10: Teste de condução do sólido obtido.	32

Sumário

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Justificativa	11
1.2 Problemática	11
1.3 Hipótese	11
1.4 Objetivos	12
1.4.1 Objetivo geral	12
1.4.2 Objetivos específicos	12
1.5 Metodologia	12
1.6 Cronograma	13
1.7 Fluxograma	15
1.8 Resultados esperados	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Polímeros	17
2.1.1 Polimeros condutores	17
2.2 Teoria dos orbitais moleculares em sólidos	18
2.2.1 Teoria de bandas	19
2.3 Isolantes	20
2.4 Semicondutores	20
2.4.1 Semicondutores intrínsecos	21
2.4.2 Semicondutores extrínsecos	21
2.5 Supercondutividade	22
2.6 Óxidos e fluoretos modelo	22
2.7 Polianilina	23
2.7.1 Síntese da polianilina	24
2.7.2 Espectroscopia eletrônica de absorção no UV- VIS- NIR	25
2.8 Tintas	26
2.8.1 Componentes básicos da tinta	26
2.8.2 Tintas condutoras	27
3 DESENVOLVIMENTO	28
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Incentivar a ampliação dos estudos relacionados aos polímeros condutores. Estudar e analisar o comportamento da polianilina (PANI) e aplicá-la a uma tinta, para que a mesma se torne condutora e dessa forma contribua com a condutividade elétrica de diferentes maneiras, podendo conduzir eletricidade até mesmo em superfícies isolantes e irregulares.

Desenvolver um meio alternativo para a substituição de fios de aterramento, já que a mesma é capaz de receber altas descargas elétricas podendo, dessa maneira, desviá-las. Disponibilizar esse trabalho para estudos relacionados à polianilina, polímero de grande importância para a química.

1.2 Problemática

O estudo acerca dos polímeros condutores, ainda é considerado relativamente novo, havendo a necessidade de maior incentivo nas pesquisas relacionadas a esta área.

Os polímeros condutores já têm demonstrado grande aplicabilidade em muitos campos, principalmente para a área da nanotecnologia e também da saúde, do bem-estar do ser humano e do planeta:

[...] temos a aplicação de tais materiais em complexos macroporosos que são desenvolvidos com o intuito de absorver metais pesados de organismos intoxicados, sendo o mercúrio um dos de maior estudo. Temos também o uso de tais complexos em tratamento de água com alta toxicidade devido aos resquícios fenólicos encontrados. (COUTO, 2015, p. 15).

Mesmo sendo uma área pouco explorada, os polímeros condutores já proporcionaram inúmeros benefícios, o que nos leva a crer que caso houvesse maior interesse e estudos mais aprofundados as vantagens seriam ainda maiores, visto que estes polímeros podem revolucionar as mais diferentes áreas.

1.3 Hipótese

Os polímeros comuns nos proporcionaram uma variedade de objetos quase que indispensáveis nos dias de hoje. Após muitas pesquisas, vimos que a descoberta dos polímeros com características condutivas também veio a se tornar de muito interesse, pois a partir deles é possível o desenvolvimento de materiais compósitos que podem se aliar a alta resistência mecânica, atividade catalítica e propriedades magnéticas a condutividade eletrônica.

Neste projeto pretendemos além de incentivar o estudo dos polímeros condutores em geral, estudar a polianilina, polímero que possui diversas aplicações industriais, como telas OLEDs, dispositivos eletrocromicos, músculos artificiais e pode substituir trilhos de cobre impressos em placas de PCBs, como o fenolite e fibra de vidro, etc.

1.4 Objetivos

Estudar um dos polímeros condutores, a polianilina, para introduzi-la em uma tinta e assim a torna-la condutora, visando entender suas propriedades condutivas e a sua importância para avanços na tecnologia futura, como a nanotecnologia em dispositivos eletrônicos.

1.4.1 Objetivo geral

Estudar o polímero condutor e produzir uma tinta com propriedades condutivas a partir da polimerização da anilina.

1.4.2 Objetivos específicos

Executar a polimerização da anilina, para que a mesma se torne condutora, estando em sua forma sal esmeraldina;

Dopar e purificar a PANI;

Aplicar a PANI à tinta;

Testar a condutividade elétrica.

1.5 Metodologia

Procedimento1:

Preparar 50 mL de solução de HCl 1M e dissolver 3 mL de anilina em 10 mL dessa solução em um balão de fundo chato, estando este dentro de um recipiente repleto de gelo e sal grosso, o sistema deve ser mantido a -10°C . Separadamente, deve-se dissolver 6 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ no restante da solução de HCl e adicionar cuidadosamente no balão contendo a anilina, sob agitação que deve ser realizada por 2 horas.

Realizar a filtração da solução sob vácuo e lavá-la com uma solução de HCl 1M, depois é necessário levar o sólido obtido ao dessecador contendo CaCl_2 . A secagem deve ser monitorada, pesando o sólido periodicamente até que sua massa se torne constante, podendo levar alguns dias.

Procedimento 2:

Utilizar 20 mL de anilina para síntese, cerca de 1L de ácido clorídrico a 1M e 60 g de persulfato de amônio. A anilina deve ser dissolvida em 200 mL de HCl

dentro de um balão, cujo deve permanecer em temperatura extremamente baixa, sendo indicado a estar por volta de 2°C e para isso, devido à falta de recursos no laboratório, há a necessidade da utilização de diversas pedras de gelo e sal grosso ao redor da solução enquanto é agitada. Deve-se dissolver o persulfato de amônio no restante do HCl e adicionar lentamente no balão cujo está contido a anilina. A agitação deve ser realizada por no mínimo duas horas.

Após obter o precipitado verde escuro, o produto deve ser filtrado e exaustivamente lavado com água desmineralizada e em seguida com etanol e dopado com ácido clorídrico a 1M. Feito isso, deve-se secar o sólido no dessecador por alguns dias até que a solução se estabilize.

1.6 Cronograma

Tabela 1: Cronograma

Fevereiro

07	Definir o tema do TCC;
14	Pesquisas iniciais da matéria prima, polímeros, a polianilina;
21	Pesquisas de métodos e artigos sobre a síntese da polianilina;
28	Estudos das normas ABNT para o TCC.

Março

07	Planejamento e desenvolvimento da escrita do TCC;
14	Envio da primeira proposta do TCC para o orientador;
21	Continuação de pesquisas e escrita do TCC;
28	Compra da Anilina para a síntese do polímero.

Abril

04	Início do desenvolvimento do prático do projeto;
11	Pesquisas das reações e métodos alternativos para a síntese da polianilina;
18	Polimerização da Anilina;
25	Filtração da solução sintetizada.

Maio

02	Secagem do polímero;
09	Teste de condutividade;

16	Pesquisas sobre a adição do polímero a tinta;
23	Polimerização da anilina;
30	Filtragem da solução polimerizada.

Junho

06	Secagem do polímero; Testes de condutividade Revisar resultados para colocar no TCC.
13	
20	
27	

Julho

04	Férias, e desenvolvimento da escrita para o TCC; Preparos das soluções necessárias para a síntese da polianilina.
11	
18	
25	

Agosto

01	Polimerização da anilina; Filtragem da solução; Verificação do polímero sintetizado; Testes de condutividade.
08	
15	
22	
29	

Setembro

05	Desenvolvimento teórico; Revisão da parte pré-textual; Revisão e atualização do desenvolvimento; Pesquisas com químicos sobre o produto.
12	
19	
25	

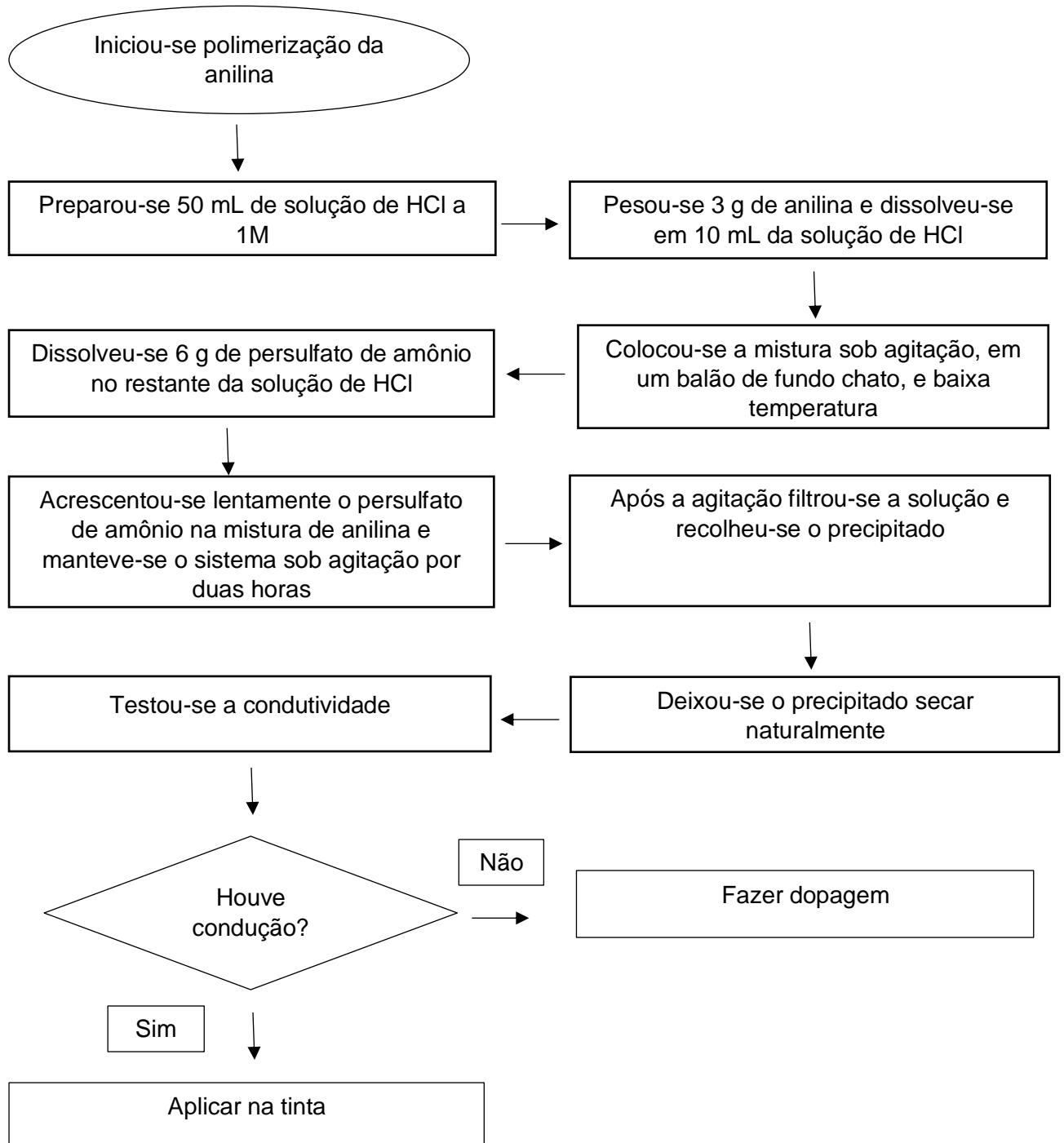
Outubro

02	Últimos testes; Revisão e atualização dos resultados; Última polimerização; Filtração; Teste de condutividade.
09	
18	
23	
30	

Novembro

17	Finalização da parte escrita do TCC;
20	Entregar o trabalho completo para o orientador.

1.7 Fluxograma



1.8 Resultados esperados

Aplicar a PANI à tinta, para que a mesma se torne condutora e dessa forma contribuir com a condutividade elétrica em diferentes áreas, facilitando e, disponibilizando também uma alternativa para possíveis substituições do fio terra, já que a mesma pode receber as descargas elétricas e desvia-las.

Realizar testes para buscar a melhoria e inovação da capacidade da tinta em conduzir eletricidade, almejando dessa forma, promover a adoção e um maior conhecimento sobre a mesma.

Dar o nosso melhor, inovar no que pudermos e não menos importante, disponibilizar esse trabalho para estudos relacionados à PANI, polímero de grande importância para a química.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

Segundo CANEVAROLO JR. (2006) o polímero é uma macromolécula composta por diversas unidades de repetição chamadas de Meros, que são ligadas por ligações covalentes, o mesmo é produzido a partir de um monômero, ou seja, uma molécula com unidades de repetições, sendo assim, é composto por dezenas de milhares unidades de monômero.

Segundo CANEVAROLO JR. (2006) as propriedades físicas são dependentes da massa molar, ou seja, do comprimento da molécula. Os polímeros abrangem normalmente uma grande faixa de valores de massa molar e podemos esperar uma grande variação em suas propriedades. Segundo CANEVAROLO JR. (2006), as alterações nas propriedades físicas estão ligadas ao tamanho da molécula, ou seja, as alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho das moléculas.

CANEVAROLO JR. (2006) diz que para a síntese do polímero é necessário que os monômeros se liguem entre si para formar a cadeia polimérica e para que possa ocorrer essa combinação de monômeros é necessário que ocorra a reação de polimerização.

“Polimerização é a reação ou conjunto de reações nos quais moléculas simples reagem entre si formando uma macromolécula de alta massa molar. Durante esse processo, algumas variáveis são mais ou menos importantes, dependendo de sua influência na qualidade do polímero formado. Assim, temperatura de reação, pressão, tempo, presença e tipo de indicador, e agitação são considerados variáveis primárias, a presença, tipo de inibidor, retardador, catalizador, controlador de massa molar, da quantidade de reagentes e outros agentes específicos, são considerados variáveis secundárias.” (CANEVAROLO JR, 2006, p. 107).

2.1.1 Polímeros condutores

MAIA *et al.* (2000), *apud* KANATZIDIS (1998) diz que nos últimos anos fora desenvolvida uma classe nova de polímeros orgânicos, que tem como fator importante a possibilidade de condução de eletricidade.

Segundo MAIA *et al.* (2000), os novos componentes da classe são designados metais sintéticos e que “eles possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia”.

Conforme diz MAIA *et al.* (2000) “desde a década de 60, é conhecido que moléculas orgânicas apresentam duplas ligações conjugadas podem exibir propriedades semicondutoras”. Segundo MAIA *et al.* (2000), *apud* SHIRAKAWA (1998) em 1997, Mac Diarmind e Cols descobriram que tratando poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. Esse processo foi chamado de dopagem, que consiste na remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica. Maia *et al.* Continua dizendo que nessa família de metais sintéticos podemos encontrar o poliacetileno, polipirrol, politiofeno e a polianilina.

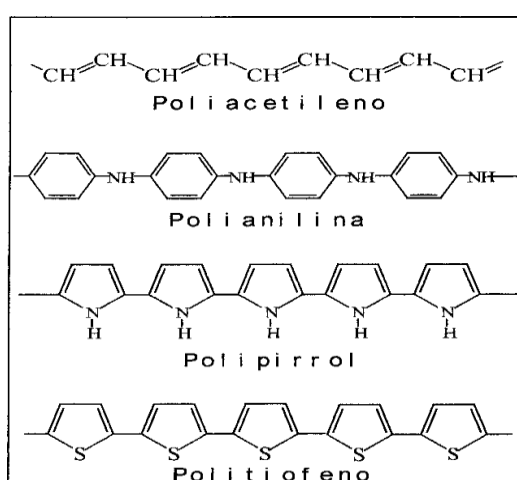


Figura 1: Estruturas dos polímeros condutores intrínsecos (PICs) mais estudados. Fonte: MAIA, Daltamir J. *et al.* Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. Química Nova, 2000.

2.2 Teoria dos orbitais moleculares em sólidos

Segundo SHRIVER e ATKINS (2003) a teoria dos orbitais é estendida para explicar as propriedades de sólidos, que são uma agregação de um número infinito de átomos. Ela pode ser usada para explicar algumas características como o brilho, condutividade elétrica, maleabilidade e condutividade térmica.

“Todas estas propriedades originam-se da habilidade dos átomos de contribuir para a formação do mar de elétrons. O brilho e a condutividade elétrica originam-se da maleabilidade desses elétrons, ou em resposta ao campo elétrico oscilante de um raio de luz incidente ou uma diferença de potencial.” (SHRIVER e ATKINS, 2003, p.128)

SHRIVER e ATKINS (2003) continuam dizendo que a alta condutividade térmica é consequência da mobilidade eletrônica, pois um elétron pode se chocar com um átomo vibrante retirando e transferindo sua energia para outro átomo que está em algum lugar sólido.

“A facilidade com que os metais podem ser mecanicamente deformados é outro aspecto da mobilidade eletrônica, porque o mar de elétrons pode rapidamente reajustar-se à deformação do sólido e continuar a unir os átomos.” (SHRIVER e ATKINS, 2003, p 128)

Segundo SHRIVER e ATKINS (2003) a condutividade elétrica é característica de um semicondutor também e que podemos diferenciar um semicondutor e um metal pela sua condutividade em função a temperatura, pois a condutividade elétrica de um metal tende a diminuir com o aumento da temperatura, e de um semicondutor tende a aumentar. A condutividade elétrica de um semicondutor é mais baixa à temperatura ambiente em relação a condutividade de um metal que é bem maior.

SHRIVER e ATKINS (2003) dizem que um sólido isolante tem uma condutividade elétrica muito baixa, mas que essa condutividade pode ser medida com o aumento da temperatura, igual a de um semicondutor, podendo assim descartar essa classificação “isolante” e utilizar a classificação de semicondutores e metais condutores. Os mesmos também dizem que temos uma classe especial de material que possui resistência elétrica zero sob uma temperatura crítica que é chamada de supercondutores.

2.2.1 Teoria de bandas

SHRIVER e ATKINS (2003) diz que a explicação da estrutura eletrônica de sólidos é que os elétrons contidos na camada de valências dos átomos ficam espalhados pelo cristal. Isso é definido por uma extensão da teoria de OM, onde o sólido é definido por uma molécula grande indefinida.

Segundo YOUNG E FREEDMAN (2009), Quando se faz a distribuição eletrônica de átomos isolados, distribui-se os elétrons em níveis permitidos de e neste caso tais níveis são discretos, ou seja, bem definidos e mesmo para mais de um átomo, desde que o número seja pequeno, ainda assim, é possível distinguir os níveis de energia de cada átomo. O que se tem então, são faixas contínuas denominadas de bandas de energia.

“Quando em um sólido, por exemplo, esses elétrons passam a não ser mais de um único átomo, mas coletivos, formando o que é definida como banda de valência, que é a última banda sempre ocupada total ou parcialmente. Define-se ainda a banda de condução como sendo a de maior energia, que pode está parcialmente ocupada ou desocupada totalmente se apresentando como disponível para que outros elétrons possam ocupá-la. Entre as bandas de valência e de condução existe uma faixa proibida de

energia, denominada de banda proibida (ou gap), a energia correspondente a esta faixa que é igual a diferença de energia entre as bandas de condução e de valência, sendo que nenhum elétron pode ter energia referente a esta banda.” (EISBERG e RESNICK, 1994, p. 567)

Fornecendo uma energia, seja através da aplicação de uma tensão ou fazendo incidir radiação, maior que a banda proibida a um elétron da camada de valência, ele irá saltar para a banda de condução ficando disponível para conduzir corrente, porém se a energia for menor que a banda proibida o elétron não a absorve, pois não pode saltar para a banda proibida, ou seja, não pode assumir este valor de energia. Para que haja condução de corrente elétrica com cargas se deslocando em uma direção preferencial é preciso excitar os elétrons para os estados de maior energia, não havendo estados próximos acessíveis (desocupados para que os elétrons mais energéticos ocupem) não haverá corrente (EISBERG e RESNICK, 1994).

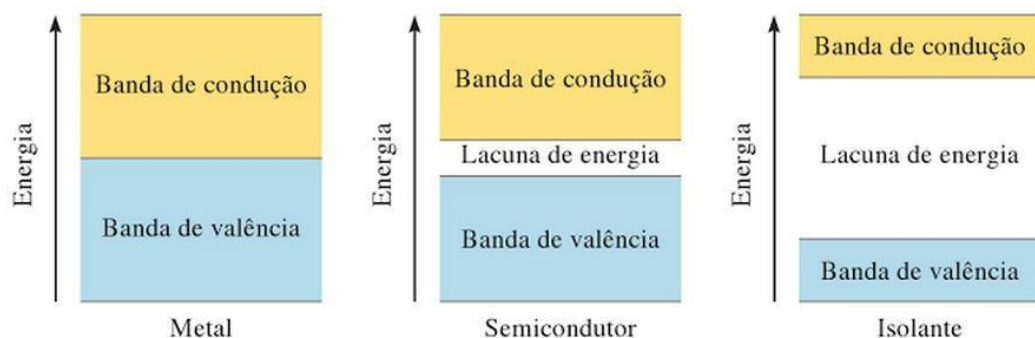


Figura 2: Material condutor, semicondutor e isolante. Fonte: Chang e Goldsby, 2013

2.3 Isolantes

Se um sólido possui muitos elétrons que estão presentes para completar uma banda e existe um amplo afastamento de energia até o próximo orbital vazio, é considerado um sólido isolante, segundo SHRIVER e ATKINS (2003).

SHRIVER e ATKINS (2003) diz que “um sólido isolante é um semicondutor com uma grande separação entre as energias das bandas”.

2.4 Semicondutores

Segundo SHRIVER e ATKINS um semicondutor pode ser caracterizado pela propriedade física de conduzir mais eletricidade com o aumento de temperatura, pois em temperatura ambiente sua condutividade elétrica é baixa em relação a metais condutores. O tamanho da energia de separação de bandas (é menor que a energia

de separação dos isolantes) é o que difere os materiais isolantes dos semicondutores.

2.4.1 Semicondutores intrínsecos

SHRIVER e ATKINS (2003) dizem que um semicondutor intrínseco possui a separação de energia entre bandas muito pequena que leva alguns elétrons a pular para a banda superior vazia.

“Essa ocupação da banda de condução introduz transportadores negativos no nível superior e vecâncias positivas no inferior; como resultado, o sólido é condutor. Um semicondutor em temperatura ambiente geralmente tem muito menor condutividade do que um condutor metálico, porque apenas poucos elétrons e vecâncias podem atuar como transportadores de carga.” (SHRIVER e ATKINS, 2003, p.134).

Conforme diz SHRIVER e ATKINS (2003) “A partir da forma exponencial da população da banda de condução, a condutividade de um semicondutor deve mostrar uma dependência em relação à temperatura do tipo Arrhenius”.

“A forte dependência da condutividade com aumento da temperatura deve-se à dependência exponencial, tipo Boltzmann, da população eletrônica na banda superior com a temperatura.” (SHRIVER e ATKINS, 2003, p. 134).

2.4.2 Semicondutores extrínsecos

Segundo SHRIVER e ATKINS (2003) no processo de dopagem o número de transportadores eletrônicos é aumentado, quando é possível ser inserido átomos com mais elétrons que o inicial. Os mesmos dizem que é necessário apenas um baixo nível de concentração do dopante, por esse motivo é preciso que o elemento inicial esteja o mais puro possível.

SHRIVER e ATKINS (2003) utilizam o arsênio sendo dopado com silício como um exemplo para explicar a substituição do átomo dopante com o original. Os mesmos dizem que se os átomos doadores (que seria o arsênio no caso) estiverem longe um do outro, os elétrons podem ser localizados e a banda doadora será muito estreita. Neste processo é formado a Semicondutividade tipo n, indicando que os elétrons negativos são os vetores de carga.

“[...] os níveis de energia dos átomos estranhos encontrar-se-ão com energia maior do que os elétrons de valência da rede hospedeira. A banda cheia do dopante normalmente está próxima da banda vazia de rede. Para $T > 0$, alguns de seus elétrons serão promovidos termicamente para a banda de condução vazia. Em outras palavras, a excitação térmica permitirá a transferência de um elétron de um átomo de As para os orbitais vazios de

um átomo de Si vizinho. Sendo capaz de migrar através das redes pelos de orbitais moleculares formados pela sobreposição Si-Si.” (SHRIVER e ATKINS, 2003, p.135).

SHRIVER e ATKINS (2003) dizem que há um procedimento alternativo para a dopagem do com átomos de um elemento com menos elétrons de valência por átomo. Uma dopagem com átomos dessa espécie ocorre a introdução de vecâncias no sólido, ou seja, forma uma banda receptora estreita e vazia que fica localizado acima da banda cheia. Esta banda receptora permanece vazia enquanto a temperatura permanece baixa ($T = 0$), mas recebe elétrons quando atinge altas temperaturas, ou seja, quando os elétrons ficam termicamente excitados, permitindo assim que os elétrons que sobram na banda se tornem móveis. Neste caso os transportadores de carga são positivos na banda inferior, sendo assim, chamada de Semicondutividade tipo p.

2.5 Supercondutividade

Segundo ATKINS e SRIVER (2003), a definição da supercondução por baixa temperatura é que existe um par Cooper, que seria um par de elétrons existente pela influência indireta de dois elétrons pelos núcleos da rede, sendo assim, quando um elétron se encontra em uma região particular do sólido, a estrutura se distorce com a movimentação do núcleo a caminho desse elétron.

“Devido ao fato de a distorção local ser rica em carga positiva, é favorável para um segundo elétron juntar-se ao primeiro. Consequentemente, há uma atração virtual entre os dois elétrons e eles se movem juntos como um par. A distorção local pode ser facilmente rompida pelo movimento térmico de íons; assim, a atração virtual ocorre somente a temperaturas muito baixas.” (SHRIVER e ATKINS, 2003, p.136).

2.6 Óxidos e fluoretos modelo

O estudo de óxidos e fluoretos com metais ajudam a entender defeito da difusão de ions, não-estequiometria e toda a atuação destas características nas propriedades físicas, segundo SHRIVER e ATKINS (2003).

Segundo SHRIVER e ATKINS (2003), monóxidos da grande parte de metais 3d possuem uma estrutura do sal-gema, as propriedades destes óxidos têm sido muito estudadas por serem muito interessantes e por esses compostos prover exemplos de como estados de oxidação mistos e defeitos levam a não-estequiometria.

SHRIVER e ATKINS (2003) dizem que os monóxidos 3d MnO, FeO, NiO, e CoO possui a condutividade elétrica muito baixa que é aumentada pela temperatura, tendo assim uma característica semicondutora. Os mesmos continuam dizendo que o elétron permanece situado em seu novo sítio até que seja ativado termicamente e para mudar para o sítio seguinte.

“A migração de elétron ou de buraco nesses semicondutores de óxidos é atribuída a um mecanismo de salto. Nesse modelo, o elétron ou buraco salta de um sítio de metal para o próximo. Ao chegar o sítio novo, ele força os íons vizinhos a ajustarem suas localizações, e o elétron ou buraco fica temporariamente preso no poço de potencial produzido por essa polarização atômica.” (SHRIVER e ATKINS, 2003, p. 663).

2.7 Polianilina

Segundo PADILHA (2011) a Polianilina (PANI) se encontra numa família de compostos cujos anéis aromáticos ou quinona (anéis com seis átomos de carbono C_6H_4) são conectados um ao outro pelos átomos de nitrogênio.

“O fato do nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado.” (PADILHA, 2011, p. 17)

PADILHA (2011) continua dizendo que a polianilina é um polímero linear, formado pela polimerização da anilina, o qual existe diferentes estados de oxidação, os seus anéis podem existir em formas benzenóides e quinóides.

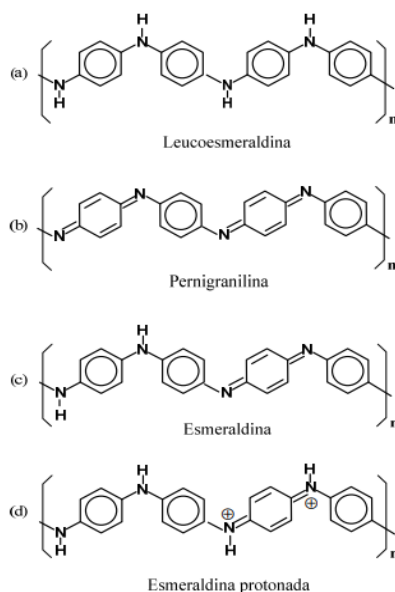


Figura 3: Esquema da composição geral da PAN indicando as unidades reduzidas e oxidadas repetitivas; (a) Leucoesmeraldina; (b) Pernigranilina; (c) Esmeraldina; (d) Esmeraldina protonada considerando-se a formação de bipolarons. Fonte: PADILHA, Ronald M. Estudo de transporte de carga de polímeros de Polianilina. 2011. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio.

FERREIRA (2010) *apud* MCDIARMID, GENIES, MATTOSO (1997), diz que dentre os polímeros condutores, a Polianilina (PANI) é um dos mais utilizados por conta da sua estabilidade química, considerando as condições ambientais e, também, devido à sua facilidade de síntese e dopagem em comparação a outros polímeros. AUGUSTO (2015) acrescenta que a PANI por mais que ocorra em diferentes estados de oxidação, em sua forma base esmeraldina vem a ser a mais estável dentre todos seus estados. Ela também ressalta que a polianilina é, dentre os polímeros condutores, o de menor condutividade.

“Houve grande interesse na PANI nos anos 80 pelo seu potencial em aplicações tecnológicas que gerou um crescente número de publicações e patentes nas últimas décadas”. (XAVIER, 2004). FERREIRA (2010) *apud* MARTIN *et al.* (1995), diz que A PANI tem despertado esse interesse principalmente pelas suas aplicações em baterias recarregáveis, inibidores de corrosão, catalisadores e sensores.

2.7.1 Síntese da polianilina

A PANI é sintetizada pela oxidação do monômero (anilina). FOREZI (2011) publicou um artigo sobre Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos na revista Virtual de Química em 2011 onde diz que a anilina é uma substância orgânica de forma molecular $C_6H_5NH_2$ (anilina), e em seu estado puro, se apresenta como líquido oleoso incolor com odor característico. FOREZI (2011) ressaltou também que a anilina é muito usada na fabricação de espuma de poliuretano, produtos químicos agrícolas, tintas sintéticas, substâncias antioxidantes, herbicidas, etc.

Segundo XAVIER (2004) há dois métodos que podem ser utilizados para a síntese da PANI: por via química, que é através da oxidação direta da anilina ou oxidando a anilina por via eletroquímica em meio ácido.

Independentemente do método de síntese, afirma MAIA (2000) *apud* MACDIARMID, MATTOSO (1997), a composição química da PANI na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral formada por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente (figura 2).

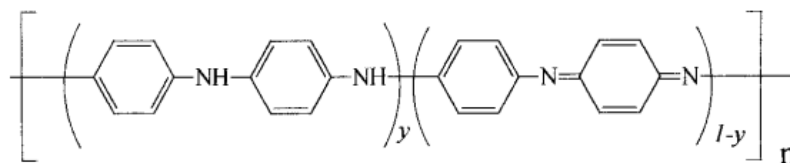


Figura 4: Estrutura da polianilina na forma de base (não dopada). Fonte: MAIA, Daltamir J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. Química Nova, 2000.

MAIA (2000) *apud* HUANG (1999) continua dizendo que a princípio, y pode variar de 0 até 1, mas duas formas sendo duas delas extremas e uma intermediária são, geralmente, diferenciadas na literatura: a forma totalmente reduzida ($y = 1$), conhecida como leucoesmeraldina; a forma totalmente oxidada ($y = 0$), chamada de pernigranilina, e a forma parcialmente oxidada ($y = 0,5$), que é a esmeraldina. Esta fórmula geral mostra somente as formas básicas do polímero.

O método que utilizaremos como base para a polimerização da anilina é, segundo FERREIRA (2010), a síntese química mais comum e também mais utilizada, onde se aplica uma concentração absoluta de anilina e persulfato de amônio (APS) ca. 0,42 e 0,097 M (razão molar monômero/oxidante ca. 4/1), respectivamente e meio aquoso ácido. Geralmente o pH próximo de zero é obtido quando ácidos minerais tais como ácido sulfúrico ou clorídrico é utilizado. A reação é realizada entre 0 – 5 °C até que haja precipitação de um pó verde chamado de sal esmeraldina (PANI-ES), cujo é a forma condutora da PANI, e a que será necessária para realização do nosso projeto.

“A PANI pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, e podem ser divididos em três estados baseados no estado de oxidação.” (PADILHA, 2011, p. 22).

2.7.2 Espectroscopia eletrônica de absorção no UV- VIS- NIR

FERREIRA (2010) diz que uma importante característica da PANI é a sua variação de oxidação, dopagem e coloração. Por este motivo uma das principais técnicas de caracterização da PANI é a espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR.

FERREIRA (2010) continua dizendo que os espectros UV-VIS-NIR das soluções N-metil-pirrolidona (NMP) das três formas mais usuais da PANI são mostrados na figura 4.

“Para todas as formas da PANI é observada uma absorção no UV que é atribuída à transição $\pi - \pi^*$ do anel benzênico. Para as formas isolantes, PANI-EB e PANI-PB, esta banda apresenta máximo de absorção em ca.

330 nm. Porém, para forma condutora, PANI-ES, o máximo de absorção da banda $\pi - \pi^*$ do benzeno ocorre em ca. 380 nm.” (FERREIRA, 2011, p. 15)

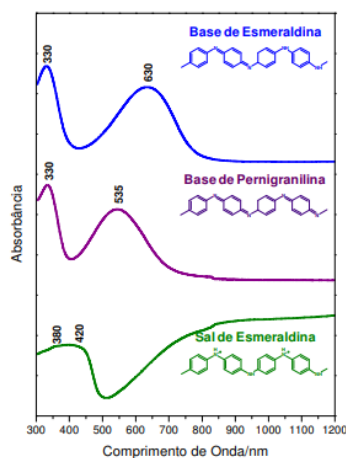


Figura 5: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR da base de esmeraldina (PANI-EB), da base pernigranilina (PANI-PB) e do sal de esmeraldina (PANI-ES) em solução de NMP. Fonte: FERREIRA, Daniela Colevati. Caracterização espectroscópica dos produtos da polimerização da anilina-correlação entre estrutura química e morfologia. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

2.8 Tintas

Segundo a página tintas e pinturas, a tinta é, basicamente, a distribuição de um ou mais pigmentos num veículo (resina) e tem como principais funções proteger superfícies contra os agentes agressores, como chuva, sol, vento, entre outros e pra embelezar as superfícies.

2.8.1 Componentes básicos da tinta

E ainda se baseando nesse artigo, existem quatro componentes básicos, que são os veículos, pigmentos, solventes e aditivos.

Veículos: constituídos por diversos tipos de resina, podendo ser naturais, sintéticas, entre outras, elas formam a película responsável pela proteção depois que a tinta seca, também são elas as responsáveis pelo tempo de secagem, retenção de cor e brilho, aderência, etc.

Pigmento: partículas sólidas, insolúveis no veículo, podendo ser Ativos e Inertes. Os ativos dão cor, poder de cobertura e tingimento, podem ser orgânicos ou inorgânicos de origem natural, sintética ou metálica. Os Inertes promovem propriedades tais como maior resistência, dureza, lixabilidade, etc.

Solventes: Utilizados com intuito de diminuir a viscosidade ou consistência, visando maior facilidade de aplicação. Os solventes mais comuns são: água, xilol e acetona.

Aditivos: São substâncias que adicionadas à tinta promovem certas características. Exemplo: Bactericida, etc.

2.8.2 Tintas condutoras

Com base no artigo técnico científico da ITA as tintas condutoras possuem grande eficácia quando utilizadas como recobrimentos anticorrosivos, sendo de fato muito utilizadas com esse intuito. Devido às necessidades tecnológica e econômica para minimizar as perdas dos materiais metálicos, como aço, cobre prata e ferros, houve grande demanda na procura por recobrimentos que os protegessem.

“Atualmente, alguns projetos estão sendo desenvolvidos na Universidade de Wollongong (Intelligent Polymer ResearchInstitute) pelo grupo de pesquisa do professor Gordon Wallace, em conjunto com o Departamento de Defesa dos EUA, visando a obtenção de materiais anticorrosivos, tipo tintas, para aplicação em aeronaves da Força Aérea Americana. Talo et al observaram que recobrimentos de resina epóxi com PANi, dopada com ácido canforsulfônico (CSA) via métodos eletroquímicos, têm uma grande eficiência na proteção contra corrosão de aços. Outro tipo de aplicação de revestimentos de resina epóxi e de PU contendo PANi foi estudado por Wang et al, que avaliaram tintas de aplicação marítima para evitar o acúmulo de resíduos e de organismos vivos no corpo de embarcações, contribuindo, assim, para a economia de combustível.” (ITA, Centro Técnico Aeroespacial. 2002, p. 04).

3. DESENVOLVIMENTO

Inicialmente utilizamos como base algumas pesquisas e teses de doutorado que encontramos para a realização da polimerização, porém as informações encontradas eram incompletas devido a não possuírem as proporções utilizadas e eram realizadas em laboratórios com recursos extremamente mais avançados, o que nos levou a realizarmos diversas adaptações nos procedimentos cujo tínhamos em mãos.

A primeira polimerização fora realizada com valores determinados pelo orientador, para que pudéssemos ter as primeiras noções da maneira que precisava ser feito. Utilizamos 3 g de anilina em pó que nós mesmas havíamos comprado, esta fora dissolvida em 100 mL de ácido clorídrico a 1M, transferimos para um balão de fundo chato de 500 mL. Montamos o agitador magnético, no qual colocamos o balão dentro de um pote de sorvete repleto de gelo e sal grosso. Depois pesamos 5 g de persulfato de amônio P.A., cujo dissolvemos em mais 200 mL de HCl. Ligamos o sistema e fomos adicionando o persulfato de amônio com o HCl lentamente. Deixamos bater por cerca de quatro horas, e armazenamos a solução. Na semana seguinte, realizamos a filtração a vácuo e o pouco sólido obtido, levamos para a secagem na estufa 50°C cujo mesmo veio a queimar.

Após a realização de mais algumas pesquisas, vimos em diversas teses que a agitação deveria ser realizada por 16 horas, e devido ao fato de não possuímos a autorização necessária para permanecer no laboratório por um longo período de tempo, fomos instruídas pelo orientador a tentativa de terminar a polimerização em nossas próprias casas. Para isso utilizaríamos um mixer e levaríamos a solução protegida por uma caixa de isopor. Efetuamos a compra do mixer, mas na mesma semana um de nossos professores disponibilizou outro procedimento (procedimento 1), sendo este por sua vez mais simples.

Seguindo o procedimento disponibilizado, na segunda tentativa de polimerização, preparamos uma solução de 50 mL de HCl a 1M, na qual em 10 mL dissolvemos 3 g da anilina em pó, transferimos a solução para um balão de fundo chato que colocamos dentro de um pote de sorvete repleto de gelo e sal grosso, o sistema estava mantido a pelo menos -5°C. Dissolvemos então, 6 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ no restante da solução de HCl cujo adicionamos lentamente no balão, sob agitação. A solução fora agitada por um pouco mais de duas horas.

Retiramos a solução do sistema, e a armazenamos num vidro âmbar, para a filtração na aula seguinte. A filtração foi realizada sob vácuo e não foi efetuada a dopagem, pois recebemos a orientação de um de nossos professores que com a quantidade de HCl utilizado, a solução já estaria dopada, sem haver a necessidade da realização da mesma.

Após a filtração, retiramos o papel filtro utilizado deixamos secar naturalmente. Foi possível notar que não seria possível extrair nada do papel filtro, com isso fomos instruídas por nosso orientador a buscar uma maneira eficaz para tentativa de realizar essa extração. A melhor maneira encontrada foi colocar o papel filtro no álcool, e depois evaporá-lo, com auxílio de uma manta térmica. Mas ainda assim não foi possível obter o sal esmeraldina desejado.

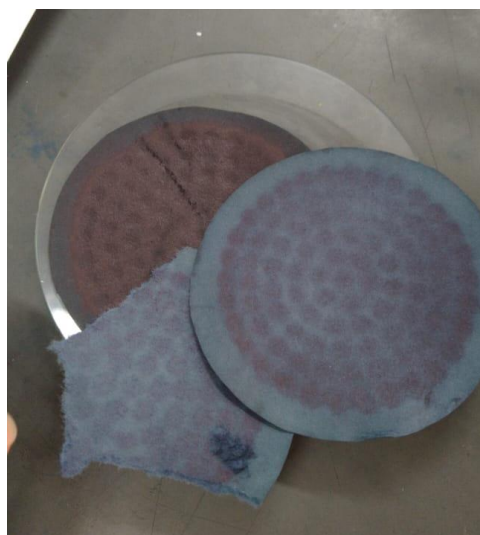


Figura 6: sólido obtido durante a filtração e após a secagem. Fonte: autoria própria.

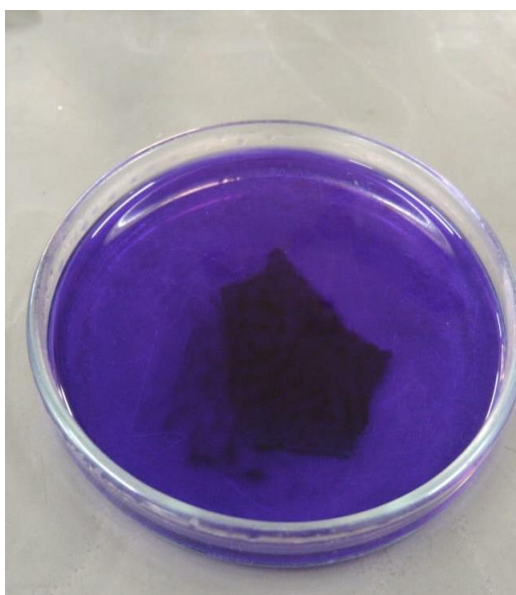


Figura 7: processo de extração do sólido contido no papel filtro. Fonte: autoria própria.

Iniciamos outra síntese, dobrando a quantidade HCl e ao realizarmos a filtração, notamos a presença de um sólido escuro que não havia no filtrado anterior, sendo este possivelmente polianilina, levando a crer o aumento da quantidade do ácido fora crucial para a possível obtenção do polímero. Com isso, deixamos o sólido obtido secando de maneira natural novamente, devido problemas com o dessecador.

Notamos que a quantidade de sólido que obtivemos ainda era insuficiente, o que nos levou a realizar mais uma polimerização, desta vez, aumentando a quantidade dos reagentes. Utilizamos 5,2 g de anilina, 10,38 g de persulfato de amônio e 520,2 mL de HCl a 1M. Deixamos a solução agitar por 5 horas e armazenamos. Posteriormente, fora executada a filtração a vácuo cujo sólido retirado do papel filtro fora armazenado juntamente ao sólido obtido na polimerização anterior.

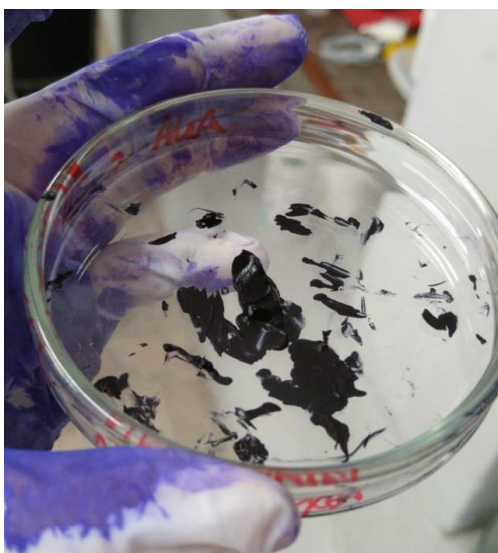


Figura 8: sólido obtido. Fonte: autoria própria

Ao retornarmos para efetuar a pesagem e os testes de condutividade, vimos que a maior parte do sólido, não estava no local em que havíamos deixado, havendo a necessidade da realização de outra síntese. Efetuamos o teste de condutividade, com auxílio de um multímetro, no pouco sólido que havia restado, mas não obtivemos êxito. Adicionamos então, uma pequena quantidade de HCl na tentativa de realizar a dopagem, mas ainda assim, não houve resultado.

Na quinta tentativa de polimerização, optamos por alterar a concentração do ácido, preparamos assim 250 mL de solução de HCl P.A. 50%. Utilizamos 3,5 g de anilina e 9 g de persulfato de amônio. Durante a polimerização, fora possível notar a

mudança de coloração, a qual comumente possuía um tom verde escuro, veio a se tornar alaranjada, ao que tudo indica ter ocorrido devido à alta concentração de ácido. A solução fora agitada por cerca de 3 horas e armazenada para filtração na semana seguinte.

Durante a filtração, notamos a presença do que aparentava serem algumas cascas alaranjadas juntamente de um pó. Ao término da filtração, medimos a condutividade com auxílio do multímetro e vimos que esta por sua vez, estava conduzindo. Armazenamos para que secasse e posteriormente pudéssemos realizar a tentativa de aplicação numa tinta ou verniz. Efetuamos o preparo do verniz utilizando isopor e xilol.



Figura 9: sólido obtido após aumento da concentração do HCl. Fonte: autoria própria

Após uma semana, testamos novamente a condutividade do sólido obtido através da polimerização e notamos que este não estava mais conduzindo. O que nos levou a concluir que, na verdade, o que possibilitou a alteração na marcação no multímetro foi a alta concentração de ácido presente, e parou de conduzir assim que possivelmente o ácido evaporou.

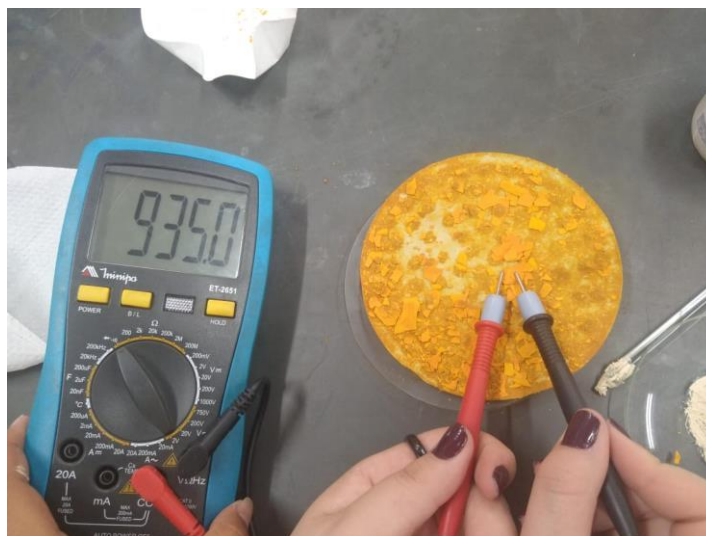


Figura 10: teste de condução do sólido obtido. Fonte: autoria própria

Visto que faltava pouco tempo para a entrega e apresentação do projeto, entramos em contato com um técnico em química que possuía conhecimento e experiência na área deste polímero, que nos recomendou o procedimento 2, e nos orientou que a utilização da anilina de madeira fora um dos principais erros cometidos, devido esta não ser a anilina ideal para a polimerização.

Para nova tentativa de polimerização, haveria a necessidade da compra de anilina para síntese. Porém até que a empresa respondesse ao pedido de orçamento e mais o tempo até que a encomenda chegasse, já teriam se perdido vários dias. Mas mesmo assim, fora requerido dois orçamentos de empresas distintas, na tentativa de efetuar tudo o mais rápido possível, mas não se obteve resposta alguma, o que impossibilitou o término do projeto.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O projeto desenvolvido visa estudar as propriedades condutoras da polianilina e como emprega-la em uma tinta, para que a mesma se torne condutora. O estudo dos polímeros condutores é de grande importância científica, pois eles possuem um grande potencial para aplicações tecnológicas.

Os polímeros condutores podem combinar as propriedades dos plásticos com os comportamentos magnéticos, elétricos e ópticos dos metais, podendo desenvolver produtos que se assemelham os metais. A polianilina que está sendo estudada é o polímero de mais fácil obtenção, em relação aos demais polímeros condutores, mas por conta de o laboratório não possuir recursos necessários para a polimerização do mesmo, houve diversas modificações necessárias para a sua realização.

Após diversas mudanças nos procedimentos encontrados, entramos em contato com um técnico em química, que já havia feito um projeto com a polianilina, e com o auxílio do mesmo observamos que estávamos utilizando o tipo de anilina incorreto, que fora um ponto crucial para não ser possível o desenvolvimento do projeto. Como fora descoberto o erro faltando poucos dias para o término do tempo, não houve a possibilidade da encomenda da anilina que seria utilizada e por consequência não foi possível o término do projeto.

Devido todos os problemas ocorridos, não fora possível introduzir a polianilina na tinta, porém em vista que a polianilina pode receber altas descargas elétricas, teoricamente, a tinta condutora pode vir a se tornar uma alternativa muito eficaz para a substituição dos fios terra, mas para sabermos ao certo, haveria a necessidade de estudos e testes mais aprofundados.

Conclui-se, portanto que este tema tem grande relevância para sociedade e a finalização dos resultados serão possíveis através outros estudos que possibilitem um maior tempo de desenvolvimento, de certa forma este projeto ficará disponível e pode vir a contribuir para estudos futuros, incentivando de uma maneira geral novas pesquisas dos polímeros condutores, principalmente a polianilina.

REFERÊNCIAS

Livros:

CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciencia dos polímeros**. Edição 2. São Paulo, Artliber editora, 2006, 280 p

EISBERG, R. M., RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e partículas**. Edição 8. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1994, p. 567.

SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter Willian. **Química inorgânica**. Edição 3. Porto Alegre, Editora Bookman, 2003, p. 128-816.

Artigos Científicos:

ITA, Centro Técnico Aeroespacial. **Estudo reológico de tintas de poliuretano contendo pani-DBSA aplicadas como materiais absorvedores de microondas (8-12 GHz)**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 4, p. 318-327, 2002.

Teses e Dissertações:

AUGUSTO, Tatiana. **Introdução a polímeros condutores: síntese e caracterização eletroquímica da polianilina**. 2015.

COUTO, Silvielen M. **Polímeros condutores**. BetaEQ, engenharia química, 2015

FERREIRA, Daniela Colevati. et al. **Caracterização espectroscópica dos produtos da polimerização da anilina-correlação entre estrutura química e morfologia**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FOREZI, Luana. **Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos**. *Revista Virtual de Química*. 2011 p. 1 e 4

MAIA, Daltamir J. et al. **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. *Química Nova*, 2000.

PADILHA, Ronald M. **Estudo de transporte de carga de polímeros de Polianilina**. 2011. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio.

XAVIER, Miguel Gustavo. **Polimerização da anilina e 3-metiltiofeno sobre eletrodos de ouro modificados com monocamadas automontadas de dodecanotiol**. 2004. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.