

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
E DOS MATERIAIS - PPGEMM**

**POLIANILINA - UM POLÍMERO CONDUTOR ELETRÔNICO E SUA
APLICABILIDADE NA METALIZAÇÃO DE POLÍMEROS
CONVENCIONAIS**

Por

**DENISE MARIA LENZ
Engenheira Química**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais

Porto Alegre
1995

POLIANILINA - UM POLÍMERO CONDUTOR ELETRÔNICO E SUA
APLICABILIDADE NA METALIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONVENCIONAIS

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais -
PPGEMM, como parte dos requisitos para obtenção do Título de:

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

DENISE MARIA LENZ
Engenheira Química

1995

II

ESCOLA DE ENGENHARIA
RIRI IOTÉCA

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Carlos Arthur Ferreira
PPGEMM - UFRGS

Banca Examinadora:

Dr. Marco-Aurélio De Paoli
INST. QUÍMICA - UNICAMP

Dr. Ricardo Baumhardt Neto
INST. QUÍMICA - UFRGS

Dra. Jane Zoppas Ferreira
PPGEMM - UFRGS

Dr. Telmo R. Strohaecker
Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira cuja orientação, incentivo e amizade estiveram presentes durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli por concordar em fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto pela colaboração na interpretação dos espectros de Infra-Vermelho e também por aceitar participar na análise deste trabalho.

À Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira pelo pronto atendimento nas dúvidas a respeito de deposição eletroquímica e por concordar em fazer parte integrante da banca examinadora.

Aos queridos colegas Márcia Schultz, Susana Domenech, Enrique Garrido, Ruvan de Almeida, Carmen Gomes e José Segura pela amizade, atenção e incentivo demonstrados.

Aos estagiários Jorge Becker e Cristiane Wink pela colaboração na execução deste trabalho.

Aos funcionários do LACOR (Laboratório de Corrosão) da UFRGS, em especial à Elis Regina Beltrame e Ivone Dadalt, bem como a todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram na realização deste trabalho.

Ao Professor Henrique José Ternes Neto, da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia Química, pelos testes de aderência em camadas eletrodepositadas realizados para este trabalho.

À química Joyce, do Instituto de Química da UFRGS, pela realização dos espectros de Infra-Vermelho.

Ao mestre Arley, do Laboratório de Resistividade do Instituto de Física da UFRGS, pelo tempo dispensado nas medidas de resistividade utilizadas neste trabalho e ao Prof. Dr. Mário Baibich pelos esclarecimentos essenciais para o cálculo da condutividade.

À COPESUL, na pessoa do inspetor Paulo César Zeltzer, pelos trabalhos de microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Para Gilberto, por tudo que és.
Muito obrigada.

*" Se estas forem palavras vagas, não as procureis esclarecer.
Escuro e nebuloso é o começo de todas as coisas, mas não
seu fim.*

*E eu prefiro que vos lembreis de mim como de um
começo.*

*A vida e todos os seres vivos são concebidos na névoa e não
no cristal.*

*E, quem sabe, se um cristal não é uma névoa em
decomposição? "*

Gibran

ÍNDICE

	pág.
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS	XIV
ÍNDICE DE TABELAS	XV
SIMBOLOGIA	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
INTRODUÇÃO	XX
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Modelos de Condução para Polímeros Orgânicos Condutores Eletrônicos	2
1.3 Mecanismo de Polimerização da Anilina	6
1.4 Estrutura Química da Polianilina	10
1.4.1 Generalidades	10
1.4.2 Composição e Estrutura das Diferentes Fases	12
1.4.2.1 Base Leucoesmeraldina	13
1.4.2.2 Sal de Leucoesmeraldina	13
1.4.2.3 Base Esmeraldina	14
1.4.2.4 Sal de Esmeraldina	14
1.4.2.5 Esmeraldina Oxidada (Pernigranilina)	16
1.5 Síntese da Polianilina	17
1.5.1 Métodos de Síntese	17
1.5.1.1 Síntese Química Clássica	17
1.5.1.1.1 Monômero	17
1.5.1.1.2 Agentes Oxidantes	17
1.5.1.1.3 Ácidos Dopantes	19
1.5.1.2 Síntese Eletroquímica	20
1.6 Parâmetros Determinantes da Condutividade da PANi	21
1.6.1 Efeito Temperatura e Tempo Reacionais	21
1.6.2 Efeito da Protonação	22
1.6.3 Efeito do Estado de Oxidação	23
1.6.4 Efeito da Umidade	23
1.7 Caracterização da PANi	24
1.7.1 Espectroscopia de Infra-Vermelho	24

1.7.2 Espectroscopia Ultra-Violeta e Visível	25
1.7.2.1 Determinação do Estado de Oxidação	26
1.7.2.1.1 Determinação Quantitativa do Estado de Oxidação	26
1.7.2.1.2 Determinação Qualitativa do Estado de Oxidação	26
1.7.3 Propriedades Eletroquímicas da PANi	28
1.7.3.1 Reações de Oxidação Associadas ao Pico 1	28
1.7.3.2 Reações de Oxidação Associadas ao Pico 2	31
1.8 Formação do Compósito PANi/PC	32
1.8.1 Métodos de Formação do Compósito	32
1.8.1.1 Preparação do Compósito em Duas Etapas	32
1.8.1.2 Preparação do Compósito em Uma Única Etapa	33
1.9 Metalização de Polímeros	33
1.9.1 Metalização de Polímeros pelo Método Químico Convencional	34
a) Pré- Condicionamento de Superfície do Polímero Convencional	34
b) Sensibilização	35
c) Ativação	35
d) Deposição Química	36
e) Deposição Eletroquímica do Cobre	36
1.9.2 Metalização de Polímeros Convencionais pelo Uso da Polianilina	37
1.9.2.1 Considerações para Banhos de Cobre	37
1.9.2.2 Deposição Eletroquímica de Cobre sobre o Compósito PANi/PC	38
CAPÍTULO 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
2.1 Materiais	40
2.1.1 Reagentes e Soluções	40
2.1.2 Substratos de Polímeros Convencionais (PC)	41
2.2 Equipamentos	41
2.3 Metodologia	42
2.3.1 Condicionamento dos Substratos de Polímeros Convencionais	42
2.3.2 Polimerização da Anilina	42
2.3.2.1 Potencial de Circuito Aberto	43
2.3.2.2 Rendimento da Reação de Polimerização da Anilina	43
2.3.3 Caracterização da PANi	44

2.3.3.1 Condutividade Elétrica	44
2.3.3.2 Espectroscopia Infra-Vermelho	45
2.3.3.3 Espectroscopia UV-Visível	46
2.3.3.4 Voltametria Cíclica	46
2.3.4 Metalização do Compósito PANi/PC	46
2.3.5 Testes para a Camada Eletrodepositada	49
2.3.5.1 Teste de Aderência (Norma ABNT P-MB-985)	49
2.3.5.2 Teste de Choque Térmico	50
2.3.5.2 Teste de Aderência (Pull-off Test) (Norma ASTM D-4145)	51
CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.1 Polimerização da Anilina	52
3.1.1 Perfil do potencial de Circuito Aberto	52
3.1.2 Rendimento da Reação de Polimerização	58
3.2 Caracterização da PANi	60
3.2.1 Condutividade Elétrica	60
3.2.1.1 Condutividade do Pó Sintetizado entre 0 e 5°C	60
3.2.1.2 Condutividade do Pó Sintetizado entre 20 e 25°C	62
3.2.1.3 Condutividade do Filme de PANi sobre PC	64
3.2.1.3.1 Condutividade em Função da Concentração de HCl	65
3.2.1.3.2 Estudo da Condutividade do Filme em Função do Tipo de Dopagem Ácida	66
3.2.2 Análise por Infra-Vermelho	68
3.2.3 Análise por UV-Visível	76
3.2.4 Ensaio Eletroquímico	84
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura do Compósito PANi/PC	87
3.2.6 Melhores Condições de Síntese da PANi	90
3.3 Metalização do Compósito PANi/PC	90
3.3.1 Síntese dos Filmes Metálicos	90
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Cobre	98
CAPÍTULO 4- CONCLUSÃO	100
CAPÍTULO 5- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE	111

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

	pág.
Figura 1.1- Condutividades elétricas para diversos materiais	3
Figura 1.2- Estrutura genérica dos principais PCE	3
Figura 1.3- Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores	4
Figura 1.4- Formação de Polarons e Bipolarons no <i>gap</i> de banda do politiofeno: (a) estado não dopado, (b) 0,1% de dopagem com estados polarônicos no <i>gap</i> , (c) nível de dopagem intermediário com surgimento de estados bipolarônicos, (d) 30% de nível de dopagem (<i>overlap</i> de bipolarons) e (e) estado hipotético de 100% de dopagem, comportamento quasi-metálico	5
Figura 1.5- Estado eletrônico da PANi	6
Figura 1.6- Quantidade de dímero da PANi em função do tempo	8
Figura 1.7- Mecanismo de polimerização da anilina segundo Wei <i>et alii</i>	10
Figura 1.8- Fórmula estrutural geral da PANi	11
Figura 1.9- Fórmula estrutural da PANi protonada (forma bipolarônica)	11
Figura 1.10- Fórmula estrutural da PANi protonada segundo os estudos mais recentes (forma polarônica)	12
Figura 1.11 - Diagrama de fase esquemático da PANi. As setas horizontais e verticais indicam, respectivamente, processo redox e transferência de prótons. A região destacada com traços representa a fase condutora da PANi. As setas de linha cheia indicam transição isolante-condutor	13
Figura 1.12- a) Condutividade da PANi em função do aumento (+) e da diminuição (•) do pH, b) Resistividade da PANi em função do grau de protonação (Cl/N %)	22
Figura 1.13- Dependência da dopagem protônica da PANi em função do pH	23
Figura 1.14- Espectro Infra-Vermelho da PANi sintetizada quimicamente	25
Figura 1.15- Espectro eletrônico da solução aquosa de base esmeraldina em ácido acético 80% preparada em presença de ar, $(1-y) = 0,6$	27
Figura 1.16- Hidrólise de grupos oxidantes da base esmeraldina pela reação com solução ácida aquosa (desenhado na forma bipolarônica por simplicidade)	27
Figura 1.17- Voltamograma da PANi sintetizada quimicamente em HCl 1M. As cores da PANi nos diferentes estados de oxidação também estão incluídas	29

Figura 1.18- Voltamogramas da PANi sintetizada eletroquimicamente sobre eletrodo de platina em diferentes concentrações de ácidos: 0,1M, 1M e 6M	38
--	----

CAPÍTULO 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Figura 2.1- Esquema representativo das 4 pontas do sistema de medição de condutividade para semicondutores	44
Figura 2.2- Esquema da montagem da célula eletrolítica de cobre e Fonte de Corrente	47

CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 3.1- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K = 4,9, HCl 1M	54
Figura 3.2- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K = 2,0, HCl 1M	55
Figura 3.3- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K = 4,9, HCl 1M	56
Figura 3.4- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K = 2,0, HCl 1M	56
Figura 3.5- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com KIO_3 , K = 4,9, HCl 1M	57
Figura 3.6- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com KIO_3 , K = 2,0, HCl 1M	57
Figura 3.7 - Rendimento da reação de polimerização da anilina em função do tipo ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3) e concentração de agente oxidante. $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas, HCl 2M	60
Figura 3.8 - Condutividade da PANi em função do tipo ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3) e concentração de agente oxidante. $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas, HCl 2M	62
Figura 3.9 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K= 0,6, HCl 2M	70
Figura 3.10 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K= 4,9, HCl 2M	70
Figura 3.11- Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K= 1,8, HCl 2M	71
Figura 3.12- Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K= 4,9, HCl 2M	71

Figura 3.13 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com KIO_3 , $K = 0,9$, HCl 2M	72
Figura 3.14 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com KIO_3 , $K = 3,3$, HCl 2M	72
Figura 3.15 - Espectro I.V. da PANi, na forma base esmeraldina (EB), sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$	75
Figura 3.16 - Espectros I.V. da PANi, nas formas base esmeraldina (EB) e sal de esmeraldina (ES), sintetizadas quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K=4,9$	75
Figura 3.17- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB) em H_2SO_4 concentrado	77
Figura 3.18- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em H_2SO_4 50% em volume	77
Figura 3.19- Espectro UV-Vis da PANi, na forma sal de esmeraldina (ES), em H_2SO_4 concentrado	78
Figura 3.20- Espectro UV-Vis da PANi, na forma sal de esmeraldina (ES), em H_2SO_4 50% em volume	78
Figura 3.21- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em DMF	80
Figura 3.22- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% imediatamente após o preparo	81
Figura 3.23- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 2 horas após o preparo	81
Figura 3.24- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 10 horas após o preparo	82
Figura 3.25- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 16 horas após o preparo	82
Figura 3.26- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 24 horas após o preparo	83
Figura 3.27- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% imediatamente após o preparo e após 16 horas, mostrando o deslocamento do pico de 675 para 790 nm	83
Figura 3.28- Voltamograma da PANi sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, HCl 1M, $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas e da platina em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura: 50 mV/s	85
Figura 3.29- Voltamograma da PANi sintetizada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $K = 4,9$, HCl 1M, $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura: 50mV/s	85

Figura 3.30- Voltamograma da PAni sintetizada com KIO_3 , $K = 4,9$, $\text{HCl } 1\text{M}$, $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura: 50 mV/s	86
Figura 3.31- Voltamograma da PAni sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, $\text{HCl } 1\text{M}$, temperatura ambiente, $t = 2$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura 20 mV/s	86
Figura 3.32- Voltamograma da PAni sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, $\text{HCl } 1\text{M}$, temperatura ambiente, $t = 24$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura 20 mV/s	87

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

CAPÍTULO 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

	pág.
Fotografia 2.1- Detalhe da montagem da célula eletrolítica - contato elétrico feito com fio de cobre	47
Fotografia 2.2- Etapas do processo de metalização de PC utilizando PAni	49

CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fotografia 3.1- Micrografia eletrônica de varredura do corte transversal do compósito PAni/PC metalizado mostrando espessura da PAni	88
Fotografia 3.2- Micrografia eletrônica de varredura do PP (aumento 2000 vezes)	88
Fotografia 3.3- Micrografia eletrônica de varredura do compósito PAni/PP (aumento 2000 vezes)	89
Fotografia 3.4- Micrografia eletrônica de varredura da interface compósito PAni/PP (parte inferior) e PP puro (parte superior) (aumento 3300 vezes)	89
Fotografia 3.5 a) amostra de ABS metalizada através do uso de PAni nas condições 35 mA/cm ² em tempo de 2 horas antes do choque térmico, b) detalhe da morfologia através de microscópio óptico (500 vezes)	92
Fotografia 3.6 a) amostra de ABS metalizada através do uso de PAni nas condições 35 mA/cm ² em tempo de 2 horas depois do choque térmico, b) detalhe da morfologia através de microscópio óptico (500 vezes)	93
Fotografia 3.7- Micrografia eletrônica de varredura do cobre depositado sobre o compósito PAni/PC (aumento de 500 vezes)	99

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

	pág.
Tabela 3.1 - Valores de potencial máximo, tempo e potencial de estabilização da reação de polimerização química da anilina em função dos agentes oxidantes $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3 nas concentrações relativas a $\text{K} = 4,9$ e $\text{K} = 2,0$, dopagem ácida: HCl 1M	53
Tabela 3.2 - Rendimento da reação de polimerização da anilina em função do agente oxidante e sua concentração. Condições experimentais: temperatura: $0-5^\circ\text{C}$, tempo: 2 horas, dopagem ácida HCl 2M	59
Tabela 3.3- Condutividade do pó da PANi em função dos agentes oxidantes $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3 em diferentes concentrações dos mesmos. Condições experimentais: temperatura: $0-5^\circ\text{C}$, tempo: 2 horas, dopagem ácida HCl 2M	61
Tabela 3.4- Condutividade do pó de PANi sintetizado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K} = 4,9$, em função das concentrações de HCl 1M e 2M. Condições experimentais: temperatura: $0-5^\circ\text{C}$, tempo: 2 horas	63
Tabela 3.5- Condutividades do pó de PANi sintetizado com agente oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K} = 4,9$, em HCl 1M em função do tempo de reação na temperatura de síntese de 20 a 25°C	64
Tabela 3.6- Condutividades do filme de PANi sobre diferentes polímeros convencionais (PEAD, PP e ABS). Condições experimentais: temperatura: $0-5^\circ\text{C}$, tempo: 2 horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K} = 4,9$ e dopagem ácida: HCl 2M ou 1M	65
Tabela 3.7 - Condutividade dos filmes de PANi sobre substratos de PEAD e PP com dopagem ácida de HClO_4 1M. Condições experimentais: temperatura: $0-5^\circ\text{C}$, tempo: 2 horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K} = 4,9$	67
Tabela 3.8 - Condutividade dos filmes de PANi com dopagem ácida de H_2SO_4 Condições experimentais: temperatura: $0-5^\circ\text{C}$, tempo: 2 horas e agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K} = 4,9$	67
Tabela 3.9- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi - número de onda e vibração correspondente	69
Tabela 3.10- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi, formas sal de esmeraldina (dopada) e base de esmeraldina (EB), na região próxima a $820-1140\text{ cm}^{-1}$ com os agentes oxidantes estudados	73

Tabela 3.11- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi, formas sal de esmeraldina (dopada) e base de esmeraldina (EB), na região próxima a 1240-1300 cm^{-1} com os agentes oxidantes estudados	73
Tabela 3.12- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi, formas sal de esmeraldina (dopada) e base de esmeraldina (EB), na região próxima a 1500-1600 cm^{-1} com os agentes oxidantes estudados	74
Tabela 3.13 - Bandas de Absorção de Ultra-Violeta da PANi, comprimento de onda e transição eletrônica correspondente	76
Tabela 3.14 - Picos característicos na região UV-Vis e colorações da PANi na sua forma sal de esmeraldina (ES) e/ou base esmeraldina (EB) nos solventes H_2SO_4 concentrado e 50% em volume, DMF e ácido acético 80% Condições de síntese da PANi: agente oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, dopagem ácida HCl 1M, temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas	79
Tabela 3.15- Testes do depósito metálico sobre o compósito PANi/ABS em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PANi: $T = 0-5^\circ\text{C}$, $t = 2$ horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$ e dopagem ácida: HCl 1M	91
Tabela 3.16- Testes do depósito metálico sobre o compósito PANi/PEAD em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PANi: $T = 0-5^\circ\text{C}$, $t = 2$ horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$ e dopagem ácida: HCl 1M	94
Tabela 3.17- Testes do depósito metálico sobre o compósito PANi/PP em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PANi: $T = 0-5^\circ\text{C}$, $t = 2$ horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$ e dopagem ácida: HCl 1M	94
Tabela 3.18- Testes do depósito metálico sobre o compósito PANi/PVC em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PANi: $T = 0-5^\circ\text{C}$, $t = 2$ horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$ e dopagem ácida: HCl 1M	95
Tabela 3.19- Teste de aderência segundo Norma ASTM D-4541. Síntese da PANi: $T = 0-5^\circ\text{C}$, $t = 2$ horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$ e dopagem ácida: HCl 1M	96

SIMBOLOGIA

ABS - terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
B - anel benzenóide
DMF - Dimetilformamida
E - potencial elétrico (V)
EB - Polianilina na forma Base Esmeraldina
ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado
ES - Polianilina na forma Sal de Esmeraldina
Gr - Código de Grade (teste de aderência Norma ABNT-P-MB 985)
I.V. - Infra-Vermelho
j - densidade de corrente (mA/cm²)
K - razão molar anilina/agente oxidante normalizada
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
NMP - N-metilpirrolidona
PADPA - *p*-aminodifenilamina
PAni - Polianilina
PCE - Polímeros Condutores Eletrônicos
PC - Polímeros Convencionais
PEAD - polietileno de alta densidade
pK_a - constante de ionização dos ácidos
PP - polipropileno
PPDA - *p*-fenilenodiamina
PVC - poli(cloreto de vinila)
Q - anel quinóide
RMN¹³C - Ressonância Magnética Nuclear do carbono 13
T - temperatura reacional
t - tempo
THF - Tetrahidrofurano
UV-Vis - Ultra-Violeta-Visível
(1-y) - nível de oxidação da PAni
λ - comprimento de onda
ρ - resistividade superficial
σ - condutividade superficial

RESUMO

Neste trabalho, analisou-se a síntese química da polianilina (PAni) pelo emprego de agentes oxidantes comuns em meios ácidos aquosos. A influência dos agentes oxidantes e dos diferentes ácidos na condutividade do polímero é detalhada. A PAni foi caracterizada por técnicas espectroscópicas de Infra-Vermelho e UV-Visível, medidas de condutividade, voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura. Um novo processo usando a PAni na metalização de polímeros convencionais foi estudado, obtendo-se excelentes resultados na aparência e na aderência do depósito metálico. Algumas vantagens deste processo alternativo são a eliminação do uso de metais preciosos caros e dos banhos tóxicos de cobre químico, ambos essenciais no processo de metalização convencional.

ABSTRACT

In this work, the chemical synthesis of polyaniline (PAni) was analysed by using usual oxidation agents in aqueous acid medium. The influence of the oxidation agents and the different acids on the polymer conductivity was detailed. PAni was characterized by spectroscopic techniques such as Infra-Red and UV-Visible, conductivity measurements, cyclic voltammetry and scanning electron microscopy. A novel process employing PAni in the metallization of conventional polymers was studied. Excellent results in appearance and adhesion of the metallic deposit were obtained. Some advantages of this alternative method are the elimination of using expensive precious metal solutions and toxic electroless copper baths, both essential in conventional metallization process.

Introdução

Os polímeros em geral sempre foram considerados materiais isolantes, tendo portanto, como característica básica que os distingüia dos metais, a inabilidade de conduzir eletricidade. Os polímeros condutores eletrônicos pertencem a uma classe de polímeros que veio desmistificar a característica isolante destes materiais.

Os polímeros condutores são divididos em duas categorias [1]. À categoria I pertencem os polímeros nos quais são impregnadas partículas de um material condutor (grafite, negro-de-fumo, aço inoxidável, entre outros, na forma de flocos ou fibras). Porém, desde a descoberta de Shirakawa em 1977 [2] do poliacetileno dopado quimicamente com um considerável aumento em sua condutividade, uma nova linha de pesquisa na Ciência dos Materiais surgia. Assim como o poliacetileno, outros polímeros condutores eletrônicos (PCE), como a polianilina e o polipirrol entre outros, pertencem à categoria II que compreende os polímeros cujas cadeias principais (ou grupos pendentes) são responsáveis pela geração e propagação dos portadores de cargas elétricas. São os polímeros intrinsecamente condutores. Os materiais desta categoria são de maior interesse científico e oferecem contribuições tecnológicas de maior projeção.

A combinação das características atraentes com a superação das características indesejáveis de ambas categorias é realizada pela preparação de compósitos poliméricos de polímeros convencionais (PC) e PCE.

As condutividades destes polímeros em geral ficam na faixa de 1 a 1000 S/cm chegando a 10000 S/cm quando o polímero é orientado. Particularmente para a polianilina já foram relatados valores de 2 a 200 S/cm, este último valor correspondendo ao polímero estirado [3,4]. Estes polímeros combinam portanto a condutividade próxima a dos metais com a leveza e formabilidade das resinas plásticas.

Por muito tempo, os métodos utilizados para a metalização de polímeros foram o *sputtering*, que produz depósitos muito sensíveis com aderência ao substrato limitada, o vácuo, que requer o uso de equipamentos de alto custo, a galvanoplastia e técnicas de recobrimento sem o uso de corrente [5]. Estes dois últimos métodos usam materiais caros como sais de Pd, Pt ou Au tendo como objetivo um depósito metálico inicial para ativar a superfície do polímero, viabilizando assim um depósito metálico posterior (cobre, níquel, cromo, entre outros).

Esta dissertação se propõe ao estudo específico da polianilina (PAni) desde sua síntese e caracterização, formação de compósitos com polímeros convencionais como o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o terpolímero acrilonitrila-

butadieno-estireno (ABS), bem como o seu uso em um método alternativo de metalização de PC. Este novo método oferece aparentemente simplificação, redução de custos e aprimoramento da *performance* dos processos em relação aos métodos atualmente utilizados a nível industrial.

Revisão Bibliográfica

Capítulo 1

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os polímeros condutores eletrônicos têm sido foco de interesse científico e tecnológico, devido aos avanços alcançados nos anos recentes [3]. Uma porção significativa destes estudos é devotada à polianilina.

A polianilina apresenta excelente estabilidade ao ar e à água na sua forma condutiva e, ao contrário de outros polímeros condutores, é facilmente preparada a partir de soluções aquosas. O monômero anilina é relativamente barato. A polimerização da anilina em polianilina é feita diretamente procedendo-se com alto rendimento combinada com altos níveis de condutividade elétrica. Além disso, possui alta reversibilidade eletroquímica entre o estado condutor e o isolante [6]. Entretanto, ela ainda apresenta propriedades críticas como a insolubilidade em solventes orgânicos comuns, é higroscópica, não tem um ponto de fusão definido e apresenta propriedades reológicas pobres, tendo portanto baixa processabilidade [7].

Quanto à solubilidade da polianilina já foi relatado somente solubilidade parcial, em sua forma base esmeraldina, em N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), benzeno, clorofórmio, solução de ácido fórmico de 60 a 80% e ácido acético a 80% [8,9,10]. Porém, em trabalho de Andreatta *et al.* [11] conseguiu-se solubilizar a PANi em ácido sulfúrico concentrado 97% a temperatura ambiente em concentrações de polímero, tanto na forma de sal de esmeraldina quanto na forma base esmeraldina, de até 20% em peso, produzindo soluções viscosas homogêneas de cor púrpura escura. Ainda neste trabalho, obteve-se, com grande sucesso, a polianilina processada na forma de monofilamentos e filmes a partir destas soluções. É evidente que esta solubilidade abre um caminho para a caracterização apropriada deste interessante material do mesmo modo que facilita o processamento da polianilina na forma de filmes e fibras. Em trabalhos ainda mais recentes conseguiu-se excelente solubilidade da PANi, dopada com ácido cânfor-sulfônico, em *m*-cresol [6,12,13].

Uma série de usos foram descobertos para as polianilinas: como eletrodo positivo em baterias recarregáveis devido a alta densidade de energia armazenada (Wh/kg) verificada por muitos pesquisadores em função da química redox particular [14,15], na proteção de metais e

semicondutores da corrosão via proteção catódica [16,17], mostradores eletrocromáticos (*displays*) em função das colorações apresentadas nos diferentes estados de oxidação do polímero [18,19], em equipamentos microeletrônicos [20], em trocadores de íons [21] e em metalização de polímeros convencionais [22].

Entretanto a polianilina não é realmente um material novo e sua existência já é conhecida há cerca de 160 anos, quando foi sintetizada pela primeira vez por Runge em 1834. Porém a primeira publicação é datada de 1862 quando M.Letheby oxidou anodicamente a anilina em ácido sulfúrico [23].

As questões fundamentais que estão em pauta atualmente dizem respeito ao mecanismo de polimerização, à estrutura do material nos diferentes estados de oxidação, aos mecanismos de oxidação-redução, aos mecanismos de condução iônica e eletrônica, ao papel dos íons dopantes, dos prótons, da água residual e da solvatação. Com respeito ao comportamento eletroquímico, a interpretação dos efeitos capacitivos e interações eletrostáticas é de suma importância [24]. Pesquisadores neste campo ainda não detêm o completo entendimento dos fenômenos observados e os modelos existentes necessitam ser elaborados cada vez mais de modo a explicar os resultados experimentais obtidos.

1.2 MODELOS DE CONDUÇÃO PARA POLÍMEROS ORGÂNICOS CONDUTORES ELETRÔNICOS

A condutividade elétrica de diferentes materiais quando submetidos a um campo elétrico externo pode assumir os mais diversos valores como é apresentado na Figura 1.1 [25].

Um dos maiores obstáculos ao rápido desenvolvimento dos polímeros condutores é a falta de conhecimento do processo de condução de elétrons pelos polímeros.

Todos os polímeros condutores tem algo em comum. Eles tem extensos sistemas π conjugados, isto é, ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica, Figura 1.2 [3]. O objetivo básico da pesquisa neste campo é entender o relacionamento entre a estrutura química da unidade repetitiva do polímero e suas propriedades elétricas.

As propriedades elétricas de qualquer material são determinadas por sua estrutura eletrônica. A teoria que mais razoavelmente explica a estrutura eletrônica dos materiais é a teoria de bandas. Ao contrário de uma molécula simples (hidrogênio e água, entre outras), onde o número de átomos e os níveis de energia resultantes podem ser enumerados de forma mais ou menos precisa, nos sólidos cristalinos e polímeros os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, ficando concentrados em regiões de energias permitidas; são as chamadas bandas. Estas são separadas entre si por regiões de energia inacessíveis aos elétrons; são as faixas proibidas ou o *gap*. [3,25].

O grau de condutividade de um material pode ser explicado pelo número de portadores de carga que estejam livres para deslocar-se em resposta a um campo elétrico aplicado. A alta condutividade dos metais é devido a bandas parcialmente ocupadas: uma banda de condução parcialmente preenchida e uma banda de valência parcialmente vazia, ou seja, as diferenças entre os níveis de energia mais altos ocupados por elétrons e os mais próximos ainda vazios são infinitesimais ou ainda o *gap* é igual a zero [3].

Assim, a temperatura ambiente, os elétrons de maior energia se tornam suficientemente energéticos para ocupar níveis originalmente vagos e, desemparelhados, moverem-se livremente em resposta a um campo externo. Já quando as bandas são totalmente ocupadas ou vazias, não há ocorrência do fenômeno da condução eletrônica e o material é dito isolante uma vez que o *gap* de banda é bastante largo. Nos semicondutores clássicos, o *gap* de banda é estreito e assim, com o aumento da temperatura, ocorre excitação térmica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução aumentando a condutividade do material. A estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores assim definida pela teoria de bandas é ilustrada na Figura 1.3 [3].

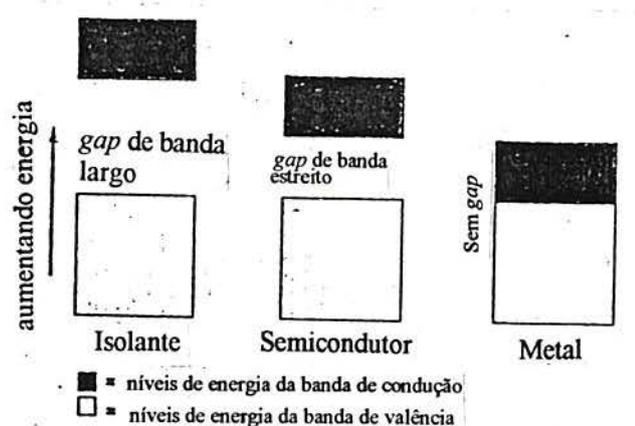


Figura 1.3- Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores.

Os polímeros condutores conduzem corrente elétrica sem apresentarem bandas parcialmente ocupadas, logo a simples teoria de bandas falha no entendimento da condutividade destes materiais não convencionais. Para explicar este fenômeno de condução emprega-se os conceitos de polarons, bipolarons e sólitons [3,26].

O processo de transformação de um polímero em sua forma condutora é conhecido como ‘dopagem’ e ocorre quando, em um polímero conjugado, um elétron é removido do nível mais alto da banda de valência pelo agente dopante, que faz o papel de acceptor de

elétrons, criando-se uma vacância, ou seja, um radical-cátion que não deslocaliza completamente, como seria esperado pela teoria clássica de banda. Ocorre somente deslocalização parcial que se estende sobre muitas unidades monoméricas que são deformadas estruturalmente [3,22]. O nível de energia associado a esse radical-cátion é maior do que a energia da banda de valência, sendo assim ele está no *gap* entre a banda de condução e a banda de valência. Este radical-cátion é conhecido como polaron. Ele estabiliza-se por si mesmo polarizando o meio em sua volta [26].

Se outro elétron é removido do polímero já oxidado contendo o polaron, duas coisas podem acontecer: o elétron pode vir ou de um segmento polimérico, criando um polaron independente, ou de um nível polarônico, removendo o elétron desemparelhado e criando um dicátion conhecido como bipolaron [3]. Segundo Chance *et al.* [26] o polaron é mais facilmente ionizável do que a cadeia polimérica, produzindo assim mais bipolarons.

Conforme a maioria dos autores [3,25,26,27], baixos níveis de dopagem produzem mais polarons, enquanto níveis mais altos produzem mais bipolarons.

Os sólitons só se formam em polímeros que possuam formas ressonantes que são idênticas quando sobrepostas, como o poliacetileno [3]. A Figura 1.4 representa um esquema da teoria de condução para polímeros condutores [28].

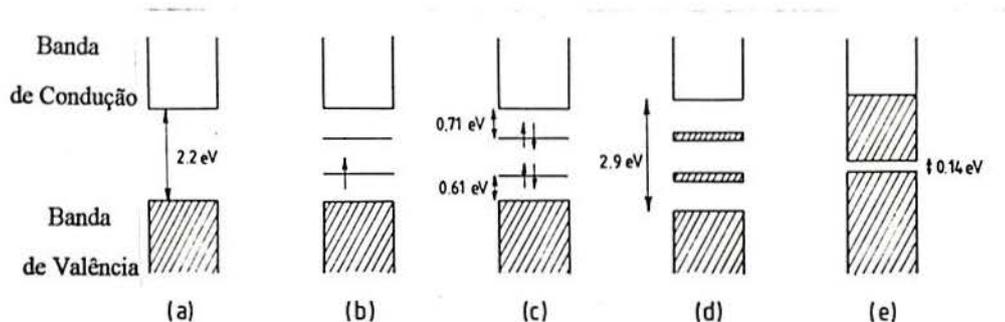


Figura 1.4- Formação de Polarons e Bipolarons no *gap* de banda do politiofeno: (a) estado não dopado, (b) 0,1% de dopagem com estados polarônicos no *gap*, (c) nível de dopagem intermediário com surgimento de estados bipolarônicos, (d) 30% de nível de dopagem (*overlap* de bipolarons) e (e) estado hipotético de 100% de dopagem, comportamento quasi-metálico.

A polianilina, ao contrário dos outros PCE, necessita não somente de uma oxidação parcial, mas também de um alto grau de protonação dos átomos de nitrogênio imina de sua estrutura, formados durante sua oxidação, para tornar-se condutora. O fenômeno da dopagem, no caso da PANi, é portanto associado à protonação do polímero [3,29].

O agente dopante da PANi é um ácido na forma de H^+M^- , onde M^- é o contraíon que garante neutralidade total das cargas no complexo da PANi [3,6].

Há controvérsias entre os autores a respeito de como ocorre a transferência de elétrons entre polarons e bipolarons. Ambos, polarons e bipolarons, são móveis e poderiam mover-se unidimensionalmente ao longo da cadeia polimérica pelo rearranjo das ligações simples e duplas [3]. Ou, pelo modelo de segregação de fases da PANi, mencionado em muitos trabalhos recentes [27,29,30,31], os elétrons se propagariam tridimensionalmente por tunelamento entre as ilhas metálicas ou condutoras - completamente protonadas - e as ilhas isolantes - não protonadas - do polímero.

Com este modelo introduziu-se a idéia de uma protonação não homogênea, o que parece ser mais próximo da realidade. As ilhas condutoras possuiriam um formato particular e cada ilha seria composta de uma única cadeia polimérica. A PANi apresenta esta propriedade singular de possuir cadeias condutoras isoladas quase ideais. Em uma dada cadeia protonada, polarons são formados mediante injeção de carga. Em altos níveis de dopagem eles tendem a se combinar em bipolarons, mas a formação de bipolarons na PANi é impedida pela desordem e/ou efeitos de final de cadeia [31].

A Figura 1.5 mostra o estado eletrônico (em eV) da PANi deduzido a partir de seu espectro eletrônico. As posições ocupadas pelos polarons no *gap* são 1,1; 1,6 e 2,7 eV [32].

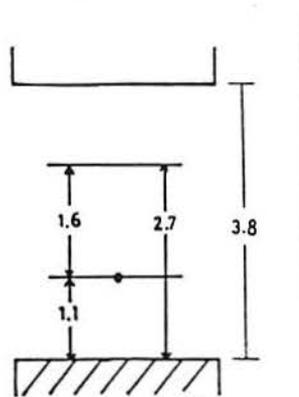


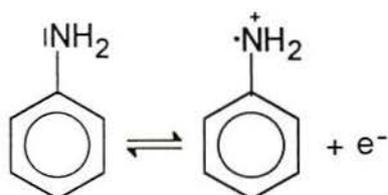
Figura 1.5- Estado eletrônico da PANi.

Na seção Estrutura Química da Polianilina (Figuras 1.9 e 1.10), os bipolarons e os polarons estão representados estruturalmente.

1.3 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA

A larga variedade de métodos empregados para a preparação da PANi leva a formação de produtos cuja natureza e propriedades diferem grandemente. Como resultado, uma multiplicidade de mecanismos de polimerização têm sido propostos por diferentes autores.

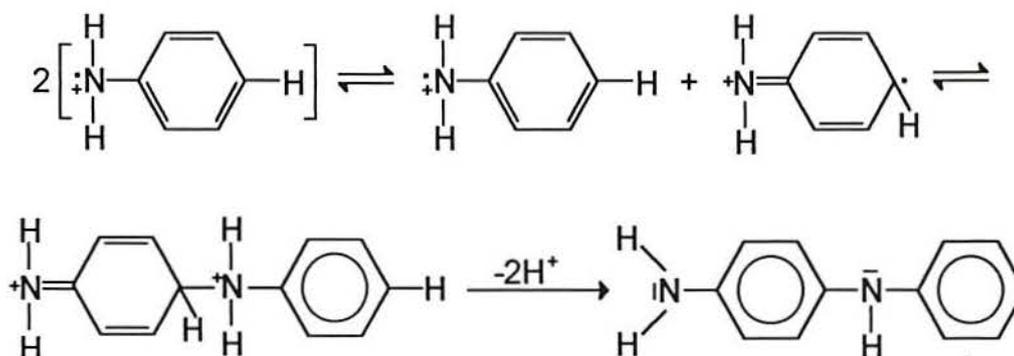
Segundo Geniès *et al.* [24], o primeiro passo da oxidação da anilina é a formação do radical-cátion, o qual é independente do pH do meio de síntese e é o fator governante da reação de polimerização. Esse radical-cátion é estabilizado por ressonância.



(1.1)

O primeiro trabalho a verificar que em meio de ácido sulfúrico, pH entre 2 e 5, a oxidação da anilina é uma sucessão de reações eletroquímicas-químicas-eletroquímicas, principalmente resultando acoplamento na posição *para* é datado de 1962 [33]. Entretanto o acoplamento na posição *para* não é exclusivo; o acoplamento na posição *orto* pode levar a outros produtos, porém com baixo rendimento [24].

Um produto intermediário da oxidação da anilina tem sido identificado por espectroscopia de infra-vermelho como a *p*-aminodifenilamina (PADPA). Seu mecanismo de formação é o seguinte [24]:



(1.2)

Foi mostrado que a PADPA é mais facilmente oxidada que a anilina, como geralmente ocorre no caso das reações de dimerização [33]. Portanto, os passos intermediários da polimerização da anilina levam à oxidação da PADPA obtendo-se, desta forma, um radical-cátion e formação subsequente de um dicátion quinona. Por estas reações serem mais favorecidas do que a oxidação da anilina, uma vez que a taxa da reação de formação do dímero a partir da anilina parece ser bem menor do que a de consumo do dímero na formação

do polímero, concluiu-se que a oxidação da anilina é a reação determinante que governa a eficiência e a cinética do processo de polimerização [33].

Os próximos passos na polimerização do PADPA são rápidos e foi proposto por vários autores [24,33,34] que o processo ocorre com formação de tetrâmero seguido de formação de octâmero, o qual se polimeriza resultando em um polímero cuja estrutura básica é a esmeraldina. Entretanto, as reações de polimerização química e eletroquímica a partir da PADPA diferem das reações a partir da anilina, originando produtos com propriedades marcadamente diferentes de PANi. Estes resultados não parecem favorecer o mecanismo de acoplamento sucessivo [34].

Quando uma solução de persulfato de amônio é adicionada ao sistema, a concentração de equilíbrio do dímero (PADPA) é alcançada rapidamente e este estado permanece até que a conversão de anilina atinja aproximadamente 96%. Neste ponto, a concentração de equilíbrio diminui gradualmente e, após um curto período de tempo, o dímero desaparece completamente [34], Figura 1.6.

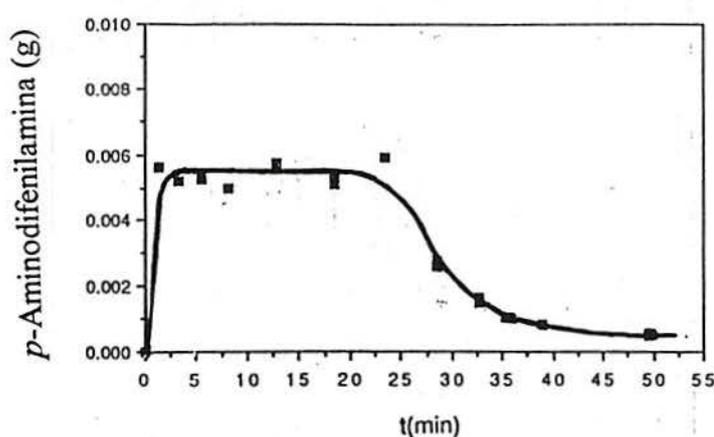
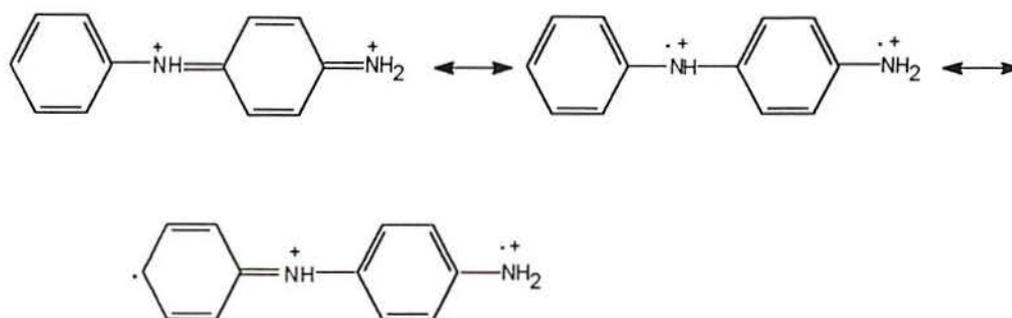


Figura 1.6- Quantidade de dímero da PANi em função do tempo.

Este resultado sugere um caminho alternativo levando a formação da PANi, no qual a anilina neutra é incorporada ao dímero para formar o trímero, isto é, a anilina é incorporada ao polímero crescente. Wei *et al.* [34] imaginaram também que a forma diimina (completamente oxidada) da PADPA seria solúvel em HCl 1M e o acoplamento homogêneo dos dímeros na forma de radical-cátion ocorreria para formar diretamente um tetrâmero, Equação 1.3.



(1.3)

O dímero pode também ser incorporado ao polímero crescente, sendo este passo particularmente importante nos últimos estágios da polimerização química. Uma vez que o polímero obtido a partir da oxidação do dímero é bastante diferente da PANi, pode haver outros produtos de acoplamento durante o mecanismo de polimerização da anilina [34].

Tendo em vista a discussão acima, o mecanismo de polimerização da anilina é proposto na Figura 1.7, assumindo-se que as polimerizações via química e eletroquímica possuem mecanismos similares, conforme Wei *et al.* [34].

Neste mecanismo, a etapa determinante é a de formação do dímero, através da oxidação da anilina. Uma vez o dímero formado, ele é oxidado facilmente à forma diimina quinóide (estrutura d da Figura 1.7) por um único passo envolvendo a retirada de 2 elétrons devido ao seu potencial de oxidação mais baixo em relação à anilina.

Segundo a Figura 1.7, após a formação do cátion nitrenium (estrutura e), dois passos competitivos levam ao polímero. O caminho 1 é consistente com os resultados do estudo da cinética da polimerização da anilina cuja velocidade de polimerização é de primeira ordem em relação à concentração de anilina e à quantidade de polímero formado. No começo da polimerização o passo 1 pode ser predominante porque a concentração de anilina é alta e há enorme diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do polímero crescente.

O caminho 2 é particularmente importante nos últimos estágios da polimerização, uma vez que nesta etapa da polimerização a anilina já foi consumida completamente [34].

Há registro do uso de pequena quantidade de *p*-fenilenodiamina (PPDA) como agente catalítico durante a polimerização química da anilina, obtendo-se alto grau de ligações cruzadas sem no entanto diminuir as propriedades eletroquímicas da PANi. Além disso, favorece a aderência do polímero a um substrato plástico e a taxa de polimerização aumenta visivelmente [35].

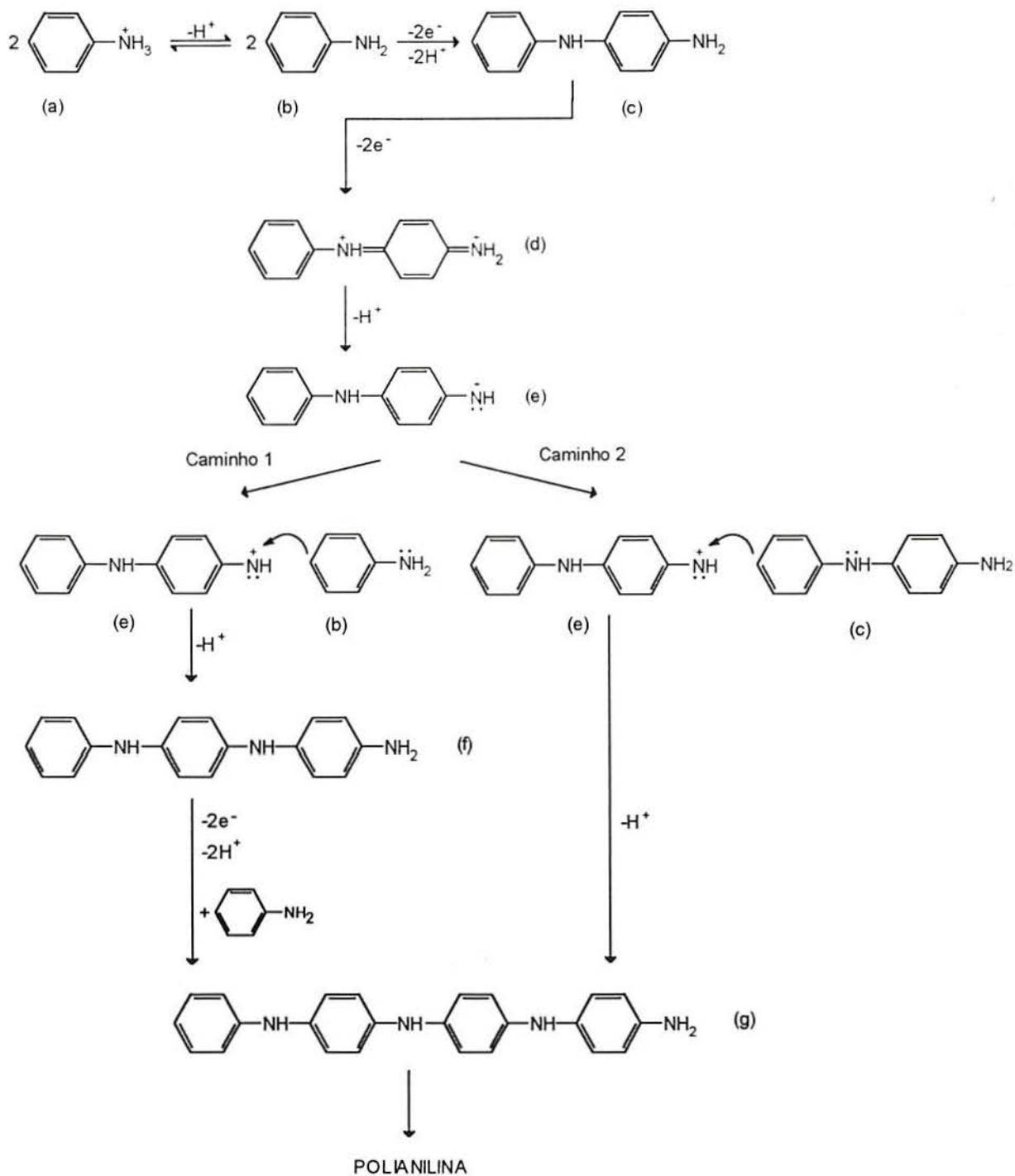


Figura 1.7- Mecanismo de polimerização da anilina segundo Wei *et alii*.

1.4 ESTRUTURA QUÍMICA DA POLIANILINA

1.4.1 Generalidades

A pureza analítica e a composição global das polianilinas têm sido confirmadas por análise elementar [36] e através de outras rotas químicas sintéticas alternativas para a produção da PANi [37].

As polianilinas são uma classe de polímeros com a seguinte fórmula geral:

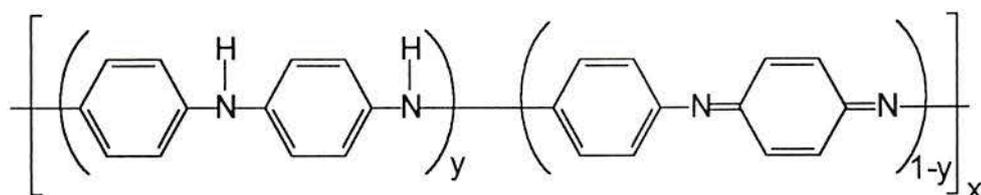


Figura 1.8- Fórmula estrutural geral da PANi.

contendo y unidades repetitivas reduzidas e $(1-y)$ unidades repetitivas oxidadas distribuídas alternadamente [29]. O valor de y pode variar em princípio de 1 (material completamente reduzido) a zero (material completamente oxidado). O estado esmeraldina oxidada ($y = 0,5$) consiste de unidades reduzidas e oxidadas alternadas. Uma vez protonada, isto é, dopada por meio de ácidos aquosos, a condutividade do material aumenta de quase 10 ordens de magnitude [27,29,38] chegando a um máximo de condutividade de 10 a 100 S/cm [29]. Se completamente protonada, isto é, a forma esmeraldina 50% protonada [29], obtém-se o seguinte dicátion - o bipolaron:

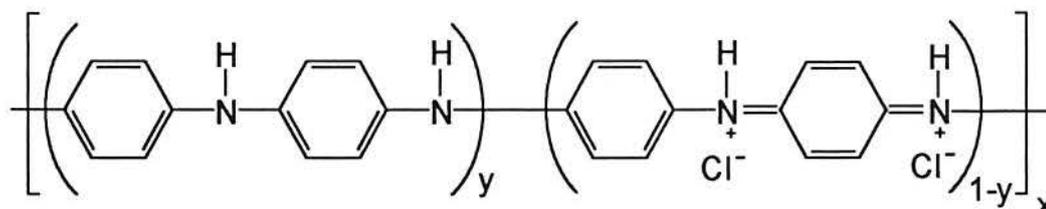


Figura 1.9- Fórmula estrutural da PANi protonada (forma bipolarônica).

Entretanto, estudos recentes [31,39,40] mostraram que o polímero protonado é um radical-cátion polisemiquinona, uma forma ressonante constituída de dois polarons separados como pode ser observado na Figura 1.10.

Este radical-cátion, cuja estrutura tem sido intensamente ilustrada em diversos trabalhos [29,38,41,42], contém uma banda de energia não totalmente preenchida deslocalizada formando um amplo polaron [29].

O termo 'polianilina' comumente empregado nos dias atuais refere-se à classe de polímeros consistindo de 1000 ou mais unidades repetitivas (anel-nitrogênio) [3,29].

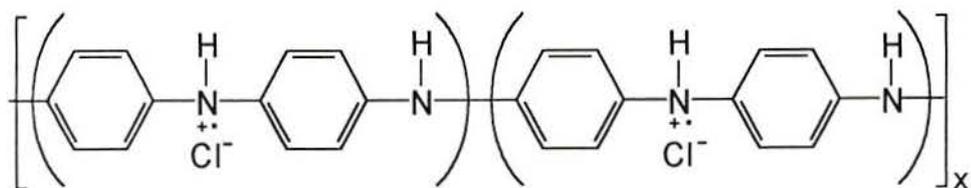


Figura 1.10- Fórmula estrutural da PAni protonada segundo os estudos mais recentes (forma polarônica).

Devido ao fato de a maioria dos polímeros condutores serem insolúveis, os pesquisadores não obtiveram muito sucesso na medida de seus pesos moleculares. Porém, o peso molecular de algumas formas isolantes da PAni que são solúveis em alguns solventes orgânicos polares já foi determinado. O peso molecular médio da fração solúvel em DMF é aproximadamente 80000 g/mol [24].

MacDiarmid *et al.* [42] observaram, através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) com calibração em poliestireno monodisperso, que a porção de PAni solúvel em THF registrou dois picos no cromatograma (distribuição de peso molecular bimodal), correspondendo aos pesos moleculares de 2900 a 282000 g/mol, enquanto que no cromatograma obtido a partir de uma solução de NMP da parte do material insolúvel em THF foram observados dois picos de 13000 e 335000 g/mol. Os autores interpretaram, através destes dados, que o THF não é tão bom solvente para a PAni quanto a NMP [42].

Segundo trabalho de Geniès *et al.* [43], a base esmeraldina sintetizada quimicamente apresentou também dois picos, porém com valores de 4500/130000 g/mol, enquanto que o material sintetizado eletroquimicamente apresentou somente um pico em 95000 g/mol. Este fenômeno foi explicado pelo fato de que não ocorre controle do potencial durante a oxidação química da PAni tão bem como pelo método eletroquímico.

Os termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina empregados na discussão seguinte referem-se aos diferentes estados crescentes de oxidação do polímero, com $y=1$; 0,5 e zero, respectivamente.

A esmeraldina, tanto na sua forma base quanto na forma de sal protonado, por exemplo, hidrocloreto de esmeraldina na síntese com HCl, apresentará o mesmo estado de oxidação [29].

1.4.2 Composição e Estrutura das Diferentes Fases

Cinco fases diferentes da PAni são apresentadas por Travers *et al.* [27], como mostrado esquematicamente na Figura 1.11, onde as mesmas são relatadas tanto pelo equilíbrio ácido-base (protonação e desprotonação) ao longo do eixo vertical como pelo equilíbrio redox ao longo do eixo horizontal ou pela combinação dos dois tipos.

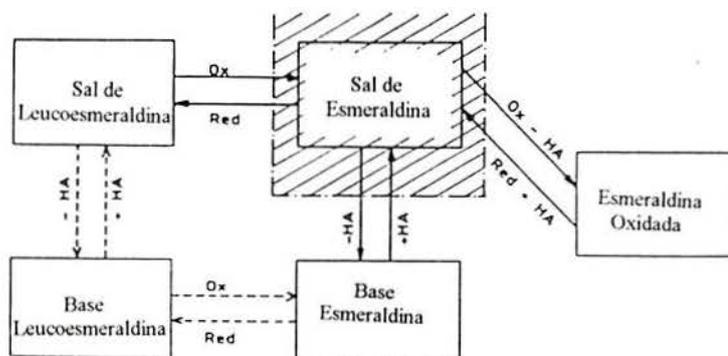
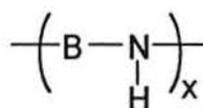


Figura 1.11 - Diagrama de fase esquemático da PANi. As setas horizontais e verticais indicam, respectivamente, transferência de elétrons (processo redox) e transferência de prótons (processo ácido-base). A região destacada com traços representa a fase condutora da PANi. As setas de linha cheia indicam transição isolante-condutor.

1.4.2.1 Base Leucoesmeraldina

Isolante Cor amarelo-claro [14]

A base leucoesmeraldina é o composto mais simples da família. Sua composição e estrutura foi bem estabelecida através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)¹³C de alta resolução [44] e por espectroscopia de Infra-Vermelho e espectroscopia Raman [45]. Sua estrutura é somente composta por unidades amina-fenileno.



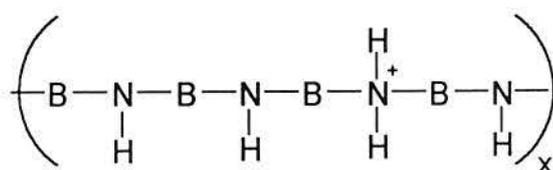
onde B representa o anel benzenóide:



1.4.2.2 Sal de Leucoesmeraldina

Isolante Cor amarelo-claro [14]

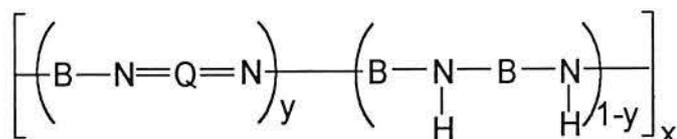
O espectro de RMN ¹³C do sal de leucoesmeraldina é idêntico àqueles da base leucoesmeraldina [44]. Entretanto estudos de titulação de amostras de sal de leucoesmeraldina tratadas em soluções de pH = 0 mostraram que 25% dos grupos NH são convertidos em NH₂⁺ com pKa = 2,5 [44]. Isto foi confirmado através de espectroscopia Raman [45] e levou à seguinte estrutura:



1.4.2.3 Base Esmeraldina

Isolante Cor azul-escuro (pela irradiação da luz) com brilho metálico de cor cobre [14]
Estado de agregação: essencialmente amorfo [29]

Nesta forma, tanto os estudos realizados em RMN ^{13}C [44] quanto os de espectroscopia Raman [45] mostraram a existência de duas unidades repetitivas: a amina-fenileno e a imina-quinona.



onde Q representa um anel quinóide:



Observa-se que os autores utilizam terminologia diferente de MacDiarmid *et al.* [29] apresentada no item 1.4.1: y é a parte oxidada e $(1-y)$ é a parte reduzida.

Como anteriormente citado, esmeraldina refere-se a um material consistindo de igual número de partes oxidadas e reduzidas, isto é, $y = 0,5$. Porém experimentalmente y foi encontrado variar de 0,4 a 0,6, dependendo do método de preparação [8] como pode ser visto no item 1.7.2.

1.4.2.4 Sal de Esmeraldina

Condutor Cor azul ou verde [3,14] Estado de agregação: parcialmente cristalino [29]

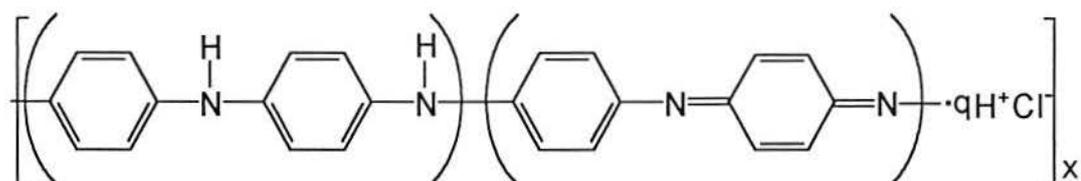
O espectro de RMN ^{13}C do sal de esmeraldina apresenta picos largos, permanecendo mal resolvido mesmo usando técnicas de alta resolução [44].

Como visto anteriormente, o polímero neste estado existe primariamente na forma de um radical polisemiquinona (Figura 1.10). Esta forma simplista pode complicar-se pela protonação competitiva das aminas (sp^3), levando ao aparecimento de espécies NH_2^+ na cadeia. Entretanto, os átomos de nitrogênio imina (sp^2) tendem a ser preferencialmente protonados em comparação aos átomos de nitrogênio amina, devido a ampla força motriz em

direção à formação de iminas protonadas [38]. Além disso, desde que a formação de unidades semiquinonas a partir de iminas também requer consumo de amins, somente a ocorrência de uma pequena população (3,6%) de sítios de amins protonadas é previsível em comparação com os sítios semiquinonas NH^+ em pH próximo a zero [30].

Em outros trabalhos [44,46] foi demonstrado que a titulação com NaOH aquoso de amostras de sal de esmeraldina equilibradas em soluções com valores de pH próximos a zero produz dois pontos de inflexão correspondendo aos valores de pK_a 2,5 e 5,5, valores estes supostos serem os sítios de NH_2^+ e NH^+ , respectivamente. Portanto, com base nestes valores, foi sugerido que a polianilina contém aproximadamente 14% de amins protonadas e 32% de iminas protonadas em pH próximo a zero [46].

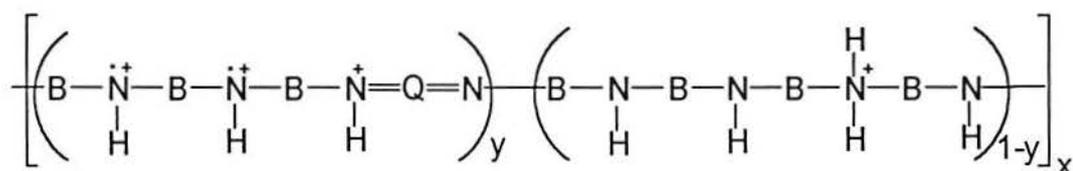
Segundo MacDiarmid *et al.* [29], a composição empírica da polianilina condutora é dada como:



onde $q = 1,68$

A composição é descrita como sendo um sal de esmeraldina 42% protonado, isto é, 42% dos átomos de nitrogênio do polímero estão protonados, sem considerar se são grupamentos imina ou amina. Uma vez que um sal polimérico protonado a 50% pode ser descrito como um hidrocloreto de esmeraldina com valor de $q=2,0$, o sal protonado a 42% possui $q = 1,68$.

Segundo Furukawa *et al.* [45], o sal de esmeraldina é composto de duas partes: a amina-fenileno —B—NH— e seu radical-cátion —B—NH^+ . Porém, baixas concentrações de amina-fenileno protonadas —B—NH_2^+ e de imina-quinona Q=N— também estão presentes no sal de esmeraldina. Portanto, a estrutura razoavelmente proposta pelos autores foi a seguinte:

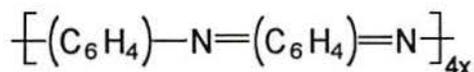


Ainda assim, todas estas estruturas apresentadas são apenas um modo empírico de representar a composição global do material. Nenhuma suposição foi feita, neste estágio, a respeito da natureza física do estado condutor. Segundo os modelos propostos (polaron, bipolaron, etc.) as cargas devem ser regularmente espaçadas ou ligadas em pares [27].

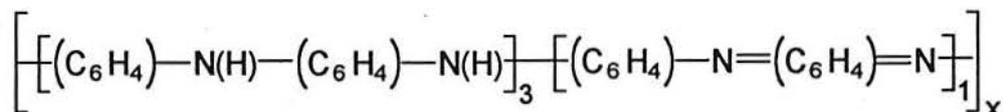
1.4.2.5 Esmeraldina Oxidada (Pernigranilina)

Isolante Cor Violeta [14]

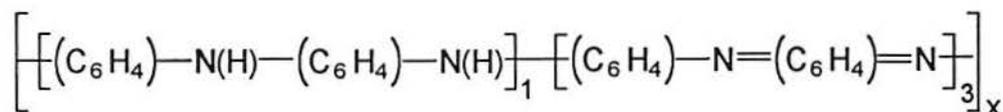
Muito pouco sabe-se sobre este composto por duas razões: atribui-se este segundo processo redox a um processo de degradação e, em segundo lugar, esta fase é muito sensível à degradação através de hidrólise em meio aquoso [27]. Geniès *et al.* [47] discutiram, alternativamente, que somente as unidades previamente oxidadas do sal de esmeraldina são oxidadas em um segundo estágio, levando à formação de cátions nitrenium $-\text{N}^+$. Segundo estes autores, a pernigranilina seria constituída de 3 partes: fenileno-amina, quinona-imina e cátions nitrenium. Entretanto, duas descrições mais gerais são propostas [14]. Na fórmula mais aceita, os nitrogênios amina-fenileno que permanecem no sal de esmeraldina são oxidados enquanto as cadeias sofrem uma desprotonação completa produzindo assim a pernigranilina, ou seja, poli(parafenileno imina) que é apresentada a seguir [14]:



Ainda pode-se encontrar denominações intermediárias de acordo com o nível de oxidação [14]. A base protoesmeraldina seria a esmeraldina com nível de oxidação 0,4, todavia maior que o encontrado na leucoesmeraldina e apresentando aproximadamente a seguinte composição:



A denominação base nigranilina é utilizada para a esmeraldina com nível de oxidação maior que 0,6, porém menor que o apresentado pela pernigranilina. Ela teria a seguinte composição:



Existe, na verdade, um *continuum* de estados de oxidação, variando desde a forma leucoesmeraldina completamente reduzida até a pernigranilina completamente oxidada. Uma vez que o grau de protonação não é conhecido para todas essas espécies em ácidos de forças variadas, somente a composição da base não protonada é mostrada nas fórmulas químicas da protoesmeraldina e da nigranilina acima. Todas as espécies, entretanto, serão protonadas até

um determinado grau, ou seja, os átomos de nitrogênio imina, em qualquer das espécies, podem ser protonados por inteiro ou parcialmente, obtendo-se os sais correspondentes. O grau de protonação depende do estado de oxidação e do pH da solução ácida [29].

1.5 SÍNTESE DA POLIANILINA

A polianilina é geralmente preparada via oxidação direta da anilina usando um oxidante químico apropriado ou através da passagem de corrente elétrica. A polianilina é particularmente desafiadora porque sua condutividade depende não somente do estado de oxidação, mas também do grau de protonação e o dopante empregado.

1.5.1 Métodos de Síntese

A maioria dos autores admitem que as características do polímero dependem das condições de síntese [20,24,30,39,48,49,50]. Os dois métodos de síntese mais comuns são a síntese química clássica e a síntese eletroquímica.

1.5.1.1 Síntese Química Clássica

1.5.1.1.1 Monômero

A concentração do monômero anilina empregada varia grandemente entre os autores e estendem-se de 0,001 a 4M [11,14,15,35,48,51-63]. Porém a faixa mais comumente usada é de 0,01 a 1M [24].

1.5.1.1.2 Agentes Oxidantes

A polimerização química oxidativa envolve a remoção de elétrons do sistema π do monômero pela ação de um agente oxidante.

O sal de esmeraldina parcialmente protonado pode facilmente ser sintetizado através da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido com uma variedade de agentes oxidantes. O mais comumente usado é o persulfato de amônio [11,14,48,51-55,57-61,63]. Já foram usados, entretanto, bicromato de potássio [15,51,52], iodato de potássio [51,52], peróxido de hidrogênio [35,51,52], perclorato férrico [56] e peróxidissulfato de potássio [62]. Ainda há registros da utilização de nitrato cérico e sulfato cérico [24].

Alguns autores utilizaram, para fins de estudo, uma quantidade de agente oxidante que está em excesso em relação à quantidade estequiométrica correspondente [51,52] juntamente com outras concentrações. A maioria prefere uma quantidade inferior à estequiometria

equivalente [15,35,54,57,58,59,63]. Ainda há trabalhos em que foram utilizadas quantidades equivalentes à estequiométrica [48,62]. De fato, observa-se degradação do polímero se grande quantidade de agente oxidante é utilizada. Uma super-oxidação com formação de polímeros reticulados pode ocorrer durante a oxidação química com excesso de agente oxidante, uma vez que o potencial da reação não pode ser tão bem controlado quanto na síntese eletroquímica [24].

As reações de oxidação mais estudadas envolvem pares redox, os quais diferem no número de elétrons associados com a redução do agente oxidante. Deste modo, introduziu-se, por razões comparativas, a razão molar anilina/agente oxidante, já utilizada em trabalhos recentes [51,52].

Assume-se, por simplicidade, que a reação de oxidação da anilina gera poliesmeraldina. Assim essa reação envolve, na média, a retirada de 2,5 elétrons a partir de cada anel de anilina durante o processo de síntese do polímero [51]. Já outros autores mencionam a retirada de 2,7 elétrons por monômero de anilina [43]. A razão molar anilina/agente oxidante normalizada é então calculada pela seguinte fórmula [51]:

$$K = \frac{2,5 n_{an}}{n_e n_{ox}} \quad (1.4)$$

onde:

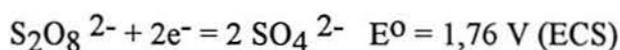
n_{an} = número de moles da anilina

n_{ox} = número de moles de agente oxidante

n_e = número de elétrons necessários para reduzir uma molécula de agente oxidante.

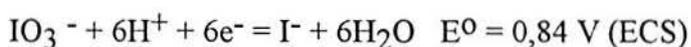
Os valores de n_e para os agentes oxidantes mais comuns ($(NH_4)_2S_2O_8$, KIO_3 , $K_2Cr_2O_7$ e H_2O_2) estão representados abaixo:

- Agente oxidante $(NH_4)_2S_2O_8$:



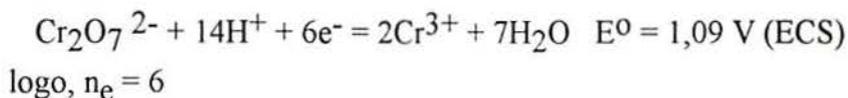
logo, $n_e = 2$

- Agente oxidante KIO_3 :

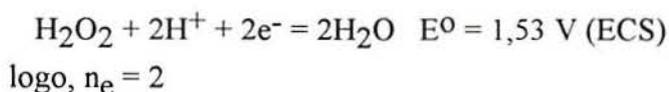


logo, $n_e = 6$

- Agente oxidante $K_2Cr_2O_7$:



- Agente oxidante H_2O_2 :



Com a utilização destes agentes oxidantes e de vários valores do parâmetro K, chegou-se a algumas conclusões a respeito da condutividade apresentada pelo polímero e do rendimento da reação de polimerização [51,52]. O excesso de agente oxidante aumenta o rendimento, porém produz um polímero menos condutivo. Para todos os reagentes a máxima condutividade foi cerca de 20 S/cm, com um valor de condutividade ligeiramente superior quando se utiliza o $(NH_4)_2S_2O_8$ em pequena quantidade [52].

Segundo Geniès *et al.* [43], a quantidade de agente oxidante adicionado deve ser baixa porque o potencial da solução não deve atingir valores altos, o que promoveria o surgimento de ligações cruzadas, resultando em polímeros com pesos moleculares mais altos do que o esperado e diminuiriam a condutividade do material. Neste caso, o alto peso molecular é devido a reticulação do polímero afetando negativamente os valores de condutividade.

Tendo em vista que o potencial padrão redox do par $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ é duas vezes maior que o potencial do par IO_3^-/I^- era de se esperar que as amostras preparadas com o persulfato de amônio mostrassem sinais de super-oxidação. No entanto, estas amostras são similares às preparadas com iodato de potássio [52].

A indicação de que o persulfato de amônio é um agente oxidante bastante forte veio de estudos da condutividade da polianilina em função de vários agentes oxidantes em meios altamente ácidos [51], conforme é comentado no item seguinte.

A PAni sintetizada com peróxido de hidrogênio apresenta valores de condutividade inferiores aos apresentados por amostras oxidadas pelos demais agentes oxidantes [51].

1.5.1.1.3 Ácidos Dopantes

A dopagem ácida protônica consiste na adição de um próton que pode interagir com o polímero e assim despovoar o sistema π com concomitante aumento na condutividade do polímero.

A reação de polimerização é conduzida principalmente em meio ácido aquoso, tendo pH entre 0 e 2 [24], utilizando-se ácidos de Brønsted no processo de dopagem [29]. Já foram utilizados os ácidos: clorídrico [11,14,35,48,51-53,59-61], sulfúrico [55,62], perclórico [56], fosfotungstênico [54], sulfâmico [57,62], benzenosulfônico e 5-sulfosalicílico [62], dodecil-benzenosulfônico (ADBS) e tetrapropil benzenosulfônico (ATBS) [61] e o ácido *p*-toluenosulfônico [61,62]. Alguns pesquisadores [15,57,63] usam uma mistura eutética de ácido fluorídrico e amônia de fórmula geral $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2,3\text{HF}$ onde o pH é provavelmente menor que zero. Geniès *et al.* [15] estipularam que íons flúor adicionados em meio fortemente ácido melhoraria a qualidade do polímero formado.

O ácido HCl em solução aquosa tem sido usado mais freqüentemente, visto que, ao contrário de outros ácidos, ele é volátil e o excesso de ácido no polímero sólido pode ser facilmente removido por secagem a vácuo. Uma lavagem do material com água abundante acarreta em um certo grau de desprotonação seguida de uma diminuição na condutividade [29].

Como citado anteriormente, o grau da protonação depende do pH da solução e do estado de oxidação [29]. Para um dado estado de oxidação, a protonação aumenta com o aumento da acidez do eletrólito [14]. Na forma esmeraldina, a dopagem protônica satura a um nível de 50%, isto é, o número de hidrogênios inseridos na PANi corresponde a metade dos nitrogênios de sua estrutura, uma vez que a saturação neste nível causa forte repulsão entre prótons e nitrogênios vizinhos [64].

A carga positiva gerada pela protonação é neutralizada pelo contraíon do ácido [3,6].

Os estudos de Pron *et al.* [51] mostram a relação entre a concentração do ácido na solução e a condutividade. Acima de 2M a condutividade da polianilina preparada com KIO_3 como agente oxidante é virtualmente independente da molaridade do HCl utilizado, enquanto as amostras preparadas com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ mostram sinais de degradação quando preparadas em solução de HCl de concentração maior que 2M. Observou-se experimentalmente que para ambos agentes oxidantes a maior condutividade é obtida na concentração de 2M de HCl.

1.5.1.2 Síntese Eletroquímica

A síntese eletroquímica consiste na oxidação anódica da anilina em solução eletrolítica sobre um eletrodo metálico inerte, geralmente platina [7,14,24,65] ou ouro [20]. Este método tem sido bastante utilizado, uma vez que o mesmo oferece algumas vantagens sobre o método químico clássico. O produto resultante é 'limpo' e não precisa necessariamente ser extraído da mistura inicial monômero/agente oxidante/solvente. Este método permite a caracterização *in situ* pelo acoplamento de técnicas físicas espectroscópicas como Infra-Vermelho, Raman, Visível, Elipsometria e Conductimetria [24].

Os métodos eletroquímicos empregados para a síntese da polianilina são o potenciostático, o a potencial ciclado e o galvanostático. Neste último caso, a polimerização é feita a corrente constante, geralmente não ultrapassando a densidade de corrente de 15 mA/cm² [7,24,65,66].

Na técnica a potencial constante, o potencial aplicado varia entre 0,7 a 1,2 V (em relação ao ECS) e, na técnica a potencial ciclado, o potencial varia entre -0,2 até 0,7-1,2 V (em relação ao ECS). Segundo alguns autores [7,14,24] aceita-se que o polímero obtido via potencial ciclado seja mais homogêneo.

Na síntese eletroquímica, efetuada normalmente a temperatura ambiente, a espessura dos filmes poliméricos eletrodepositados na superfície do eletrodo pode ser controlada pela quantidade de carga consumida no processo [24,65].

1.6 FATORES DETERMINANTES DA CONDUTIVIDADE DA PANi

Em estudo de Focke *et al.* [48], foi mostrado que a resistência elétrica da PANi depende unicamente do pH, do estado de oxidação e do conteúdo de umidade presente na amostra. Isto também é relatado em trabalhos de diversas outras equipes [20,24,30,49,50].

1.6.1 Efeito Temperatura e Tempo Reacionais

A maioria dos autores utiliza temperaturas reacionais baixas para a síntese química clássica, entre 0 e 5°C [11,14,51-53] em um tempo médio de reação de 2 horas, apesar de certos trabalhos já terem utilizado temperatura ambiente por 20 horas [54] e até 35°C por 24 horas [35]. Foi observado nestes trabalhos que a temperaturas mais baixas o tempo reacional é menor e com o uso de temperaturas mais elevadas o tempo reacional aumenta grandemente para a produção de um polímero de valores de condutividade similares.

A temperatura reacional, na verdade, não influencia diretamente na condutividade do polímero obtido, mas no seu peso molecular. Temperaturas baixas de síntese produzem polímeros de peso molecular mais alto e conseqüentemente mais condutores [43].

Trabalhando na mesma faixa de temperatura reacional e utilizando KIO₃ e HCl 2M na síntese química, porém com tempos reacionais de 15 e 3h, não foram observadas grandes mudanças nos valores de condutividade para valores do parâmetro K acima de 2. Para valores de K abaixo de 2, os melhores resultados foram obtidos com o tempo de polimerização de 3h [51].

Portanto, apesar destes dois parâmetros não estarem explicitamente comentados nos trabalhos, a conjugação dos mesmos influencia, mesmo que indiretamente, nos valores obtidos de condutividade.

1.6.2 Efeito da Protonação

O processo protonação-desprotonação da PANi não é governado, na verdade, por um equilíbrio termodinâmico clássico ácido-base [27].

Amostras de PANi foram sintetizadas quimicamente e posteriormente equilibradas em soluções de HCl a diferentes valores de pH por 40 a 50 horas. A polianilina, no estado de oxidação base esmeraldina, foi utilizada para a obtenção da condutividade em valores de pH decrescentes, enquanto que a polianilina, no estado de oxidação sal de esmeraldina, para obtenção da mesma propriedade em função dos valores de pH crescentes.

A observação de uma grande histerese para a variação da condutividade em função do pH de equilíbrio mostrou ser completamente determinada pela histerese no processo protonação-desprotonação, Figura 1.12 a) [31,50]. A histerese, no entanto, desaparece se os dados são obtidos em função do nível de protonação, que é, na verdade, o parâmetro relevante para as propriedades físicas como a condutividade (ou resistividade) [27,48], Figura 1.12 b).

Como o ácido usado foi HCl, o grau de protonação pode ser convenientemente expresso em termos de razão molar de cloro em relação ao nitrogênio determinada por análise elemental. Uma importante conclusão deste estudo foi que o grau de protonação diminui de quase 50% a pH = 0 para menos de 10% a pH = 3. A diminuição aguda na protonação entre os valores de pH 2 e 3 sugere que um alto grau de protonação é requerido para alta condutividade do material.

Os mesmos resultados foram obtidos em trabalhos recentes [41,64] onde os autores fazem uma análise teórica da dopagem ácida protônica da forma esmeraldina obtendo-se o gráfico da Figura 1.13 [64] como a provável curva que representa a dependência da dopagem protônica da esmeraldina em relação ao pH.

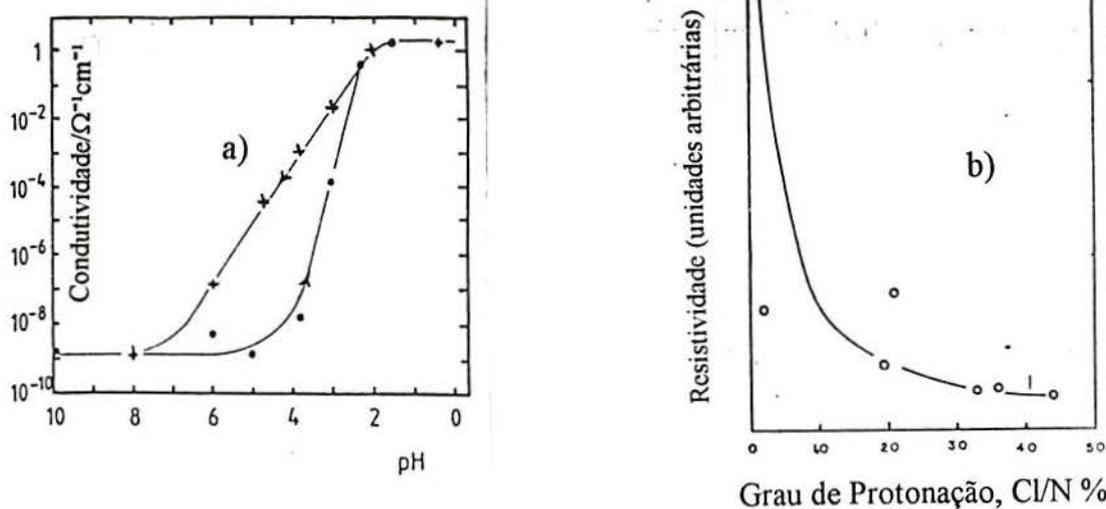


Figura 1.12- a) Condutividade da PANi em função do aumento (+) e da diminuição (•) de pH, b) Resistividade da PANi em função do grau de protonação (Cl/N %).

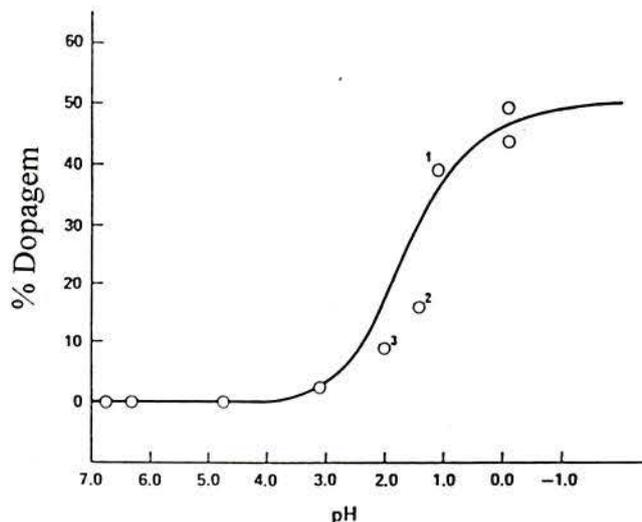


Figura 1.13- Dependência da dopagem protônica da PANi em função do pH.

1.6.3 Efeito do Estado de Oxidação

Foi demonstrado que a PANi é menos condutora quando está na forma reduzida, por exemplo a $-0,2V$ (ECS), do que quando mantida a $0,4V$, ou seja, quando está no estado oxidado. Porém, uma oxidação posterior reduz o valor da condutividade [20]. Esta característica peculiar, que faz a curva condutividade versus potencial tomar a forma de U invertido, é apresentada apenas pela PANi em relação aos demais polímeros condutores [24,39,31,50].

1.6.4 Efeito da Umidade

A exposição prolongada (>20 h) da PANi a alto vácuo provoca diminuição na condutividade acima de 2 ordens de magnitude. Isto é aparentemente devido à perda de traços de água e HCl, no caso do hidrocloreto de esmeraldina [29]. Do mesmo modo, estudos [31] mostraram que o sal de esmeraldina aumenta sua condutividade quando exposto ao vapor d'água, mostrando uma diminuição reversível na condutividade quando exposto ao vácuo dinâmico a temperatura ambiente. A explicação mais razoável para este fenômeno é o efeito da água na região amorfa entre as ilhas condutoras. Foi sugerido que os traços de água facilitam a condução entre as ilhas condutoras, provavelmente reduzindo a altura ou o comprimento efetivo das barreiras ao efeito túnel [29]. A presença de finais de cadeia, ligações cruzadas, grupamentos amina protonados (NH_2^+) ou esmeraldina não estequiométrica (diferentes

números de grupos reduzidos e oxidados) [30] juntamente com dications diamagnéticos (bipolarons) [29] podem ser a causa destas barreiras.

1.7 CARACTERIZAÇÃO DA PAni

A caracterização de um material é extremamente importante, principalmente para os polímeros condutores, tendo em vista as mais variadas condições de síntese utilizadas (pH, teor de umidade, estado de oxidação, etc.) que influenciam bastante nas características finais do polímero.

1.7.1 Espectroscopia Infra-Vermelho

O espectro de absorção de Infra-Vermelho da PAni foi registrado por vários autores [32,37,45,36,58,67,68,69].

A banda de absorção que representa o estiramento N–H ($3100-3500\text{ cm}^{-1}$) pode ser mascarada por uma longa cauda de absorção [32,67,68,69], porém alguns espectros registram uma banda de absorção nesta região [37,58]. Segundo Neoh *et al.* [36], esta característica de mascaramento da banda do estiramento N–H combinada à intensa banda próxima a 1140 cm^{-1} são determinantes da PAni na sua forma dopada. Esta absorção a 1140 cm^{-1} é devido a deslocalização de cargas no polímero dopado. No polímero não dopado a intensidade desta banda é muito pequena [58,69].

As bandas que aparecem próximas a região de $1240-1300$ são características do estiramento C–N das amins aromáticas secundárias [45,68,69].

Foi sugerido que as bandas de absorção a aproximadamente 1500 e 1600 cm^{-1} são associadas ao estiramento do anel aromático. A banda a aproximadamente 1500 cm^{-1} foi associada ao anel benzenóide e a banda próxima a 1600 cm^{-1} ao anel quinóide [45,67,69]. Em estudo apresentado recentemente [58], as bandas representando o nitrogênio quinóide e o nitrogênio benzenóide situaram-se em 1571 e 1483 cm^{-1} , respectivamente, e estão presentes devido ao estado condutor da PAni. Estas bandas mostraram deslocamento de 1571 para 1603 cm^{-1} e de 1483 para 1501 cm^{-1} na remoção do agente dopante. Estas mudanças são indicativas da conversão de anéis benzenóides para anéis quinóides na matriz polimérica.

Foi registrado que a banda de absorção a aproximadamente 820 cm^{-1} é característica da deformação angular fora do plano da ligação C—H– no anel 1,4 dissustituído, portanto característica das cadeias *p*-dissustituídas [45,36,69]. A Figura 1.14 representa um espectro de Infra-Vermelho da PAni dopada [68].

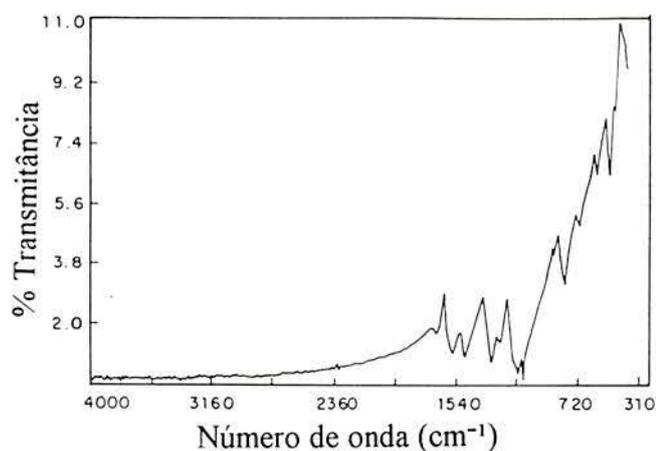


Figura 1.14- Espectro Infra-Vermelho da PANi sintetizada quimicamente.

1.7.2 Espectroscopia Ultra-Violeta e Visível

Embora o espectro de absorção de Infra-Vermelho tenha se mostrado útil revelando características importantes da estrutura da PANi e autores já tenham determinado o estado de oxidação do polímero através de Infra-Vermelho [8], sua determinação, assim como do grau de protonação, são obtidas de modo mais acurado através de outras técnicas como, por exemplo, UV-Vis [36].

Estudos espectroscópicos de absorção UV-Visível da PANi na forma base esmeraldina [32,36,37] e do composto PANi/acetato de celulose [64] estabeleceram que a transição $\pi-\pi^*$, ou seja, a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução resulta em uma banda de absorção na região de 300 a 350 nm.

Já a ampla e intensa absorção na região de 850 a 650 nm, que cresce e se desloca para menores comprimentos de onda quando a amostra é mais oxidada, é interpretada como sendo função da presença de bipolarons criados no *gap* pela oxidação do polímero durante o mecanismo de dopagem. Quanto menor a intensidade da banda nesta região, maior a fração leucoesmeraldina na fração solúvel da PANi em DMF [37].

Embora a banda de excitação possa ser usada como medida do estado de oxidação da PANi, a posição de seu pico e a intensidade relativa da transição $\pi-\pi^*$ são também dependentes do comprimento de cadeia [32].

Estes picos foram observados no espectro de UV-Vis da PANi na forma básica utilizando solventes como NMP [36] e DMF [37]. Em ácido sulfúrico a banda correspondente a 635 nm registrou um deslocamento para aproximadamente 500 nm [11].

1.7.2.1 Determinação do Estado de Oxidação

A condutividade das polianilinas protonadas é fortemente dependente do seu estado de oxidação [20]. Assim, o conhecimento exato do estado de oxidação da polianilina quimicamente preparada, na forma protonada ou não-protonada, é essencial quando se realiza qualquer tipo de estudo físico.

1.7.2.1.1 Determinação Quantitativa do Estado de Oxidação

Foi observado que a análise elementar não é suficientemente acurada para determinar o estado de oxidação de um polímero, uma vez que as estruturas das bases de polianilina em diferentes estados de oxidação diferem uma da outra por um número relativamente pequeno de átomos de hidrogênio [8,29]. A alternativa encontrada em alguns trabalhos [8,38] foi a determinação quantitativa volumétrica do estado de oxidação da base esmeraldina através da redução química do material polimérico com Ti^{3+} aquoso sob atmosfera inerte ou através de uma análise qualitativa descrita a seguir.

1.7.2.1.2 Determinação Qualitativa do Estado de Oxidação

A base esmeraldina oxidada com $(1-y) \cong 0,6$ dissolve-se prontamente em ácido acético 80% fornecendo soluções de azul profundo, enquanto a forma menos oxidada com $(1-y) \cong 0,4$ produz soluções de verde intenso [8]. Com estas observações obtêm-se um método qualitativo conveniente para rápida identificação dos estados de oxidação de amostras de base esmeraldina pela simples observação da cor inicial da solução em ácido acético 80% ou, de forma mais precisa, pela determinação do espectro eletrônico da solução em 80% de ácido acético imediatamente após a preparação.

Diferenças marcantes na região de aproximadamente 620 a 820 nm (2,0 a 1,5 eV) podem ser comprovadas, dependendo da forma de preparação da base esmeraldina. Se for realizada em presença de ar, a base esmeraldina será consideravelmente mais oxidada do que se for sintetizada sob atmosfera inerte [8]. A Figura 1.15 mostra uma série de espectros eletrônicos da base esmeraldina preparada em presença de ar [38].

Para diferentes amostras o comprimento de onda ($\lambda_{\text{máximo}}$) correspondente à solução azul é observado na região de 650 a 670 nm (1,91 a 1,85 eV) e, durante um período aproximado de 15 horas, o espectro sofre um grande deslocamento até um valor de equilíbrio de $\lambda_{\text{máximo}}$ de aproximadamente 790 nm (1,58 eV) que corresponde à solução verde.

Segundo Ray *et al.* [38], a amostra mais oxidada ($(1-y) \cong 0,6$) tem seu pico de menor energia a aproximadamente 660 nm (1,88 eV) quando seu espectro é registrado imediatamente após a dissolução e a solução com a amostra menos oxidada ($(1-y) \cong 0,4$) exibe este pico a

760 nm (1,58 eV). A amostra menos oxidada sofre, portanto, um deslocamento menor até o $\lambda_{\text{máx}}$ de equilíbrio.

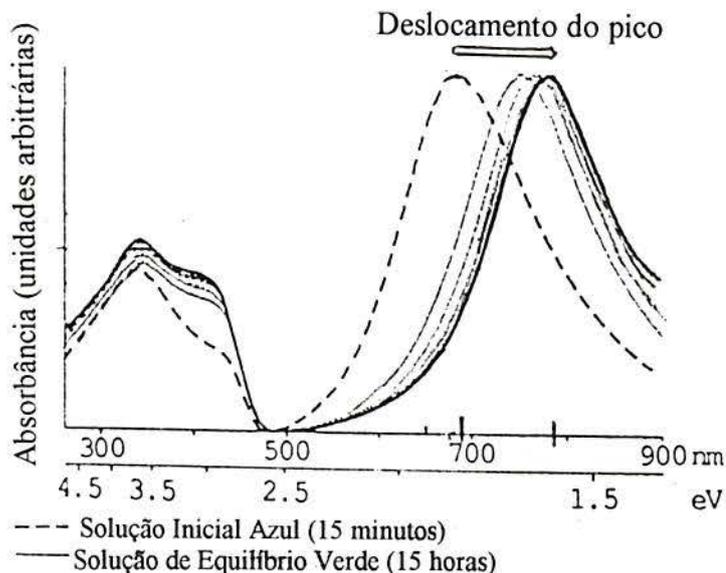


Figura 1.15- Espectro eletrônico da solução aquosa de base esmeraldina em ácido acético 80% preparada em presença de ar, $(1-y) = 0,6$.

A coloração azul da base esmeraldina mais oxidada em ácido acético 80% é devido à protonação que ocorre neste polímero. O deslocamento de $\lambda_{\text{máx}}$ de 660 para 790 nm com o acompanhamento na mudança na cor é causado pela remoção, por hidrólise, de alguns grupos oxidantes [8,38], como indicado pelo esquema abaixo, Figura 1.16.

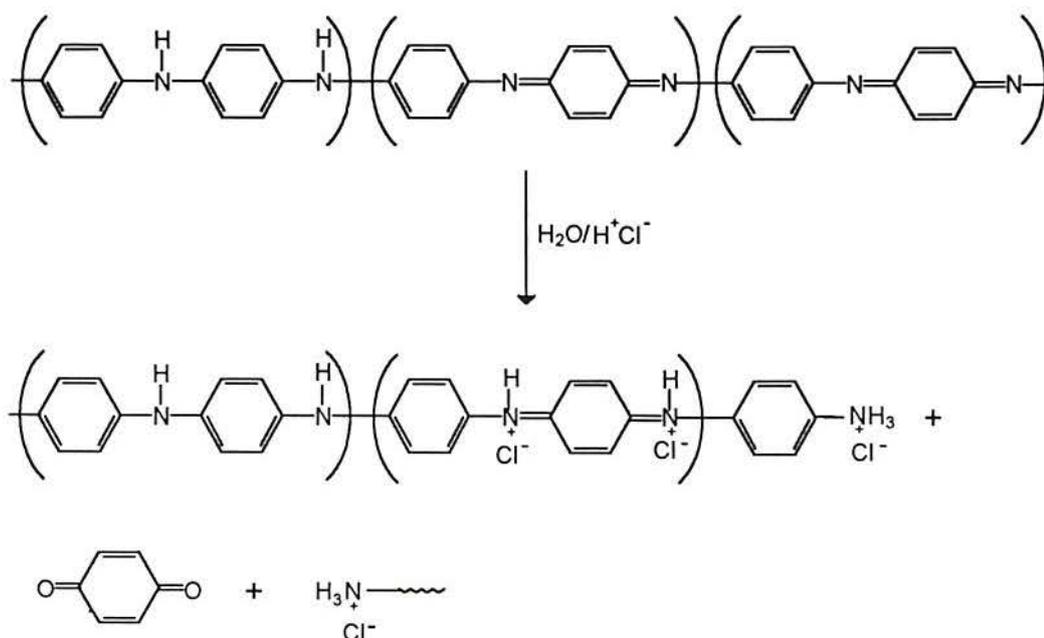


Figura 1.16- Hidrólise de grupos oxidantes da base esmeraldina pela reação com solução ácida aquosa (desenhado na forma bipolarônica por simplicidade).

Uma vez que as ligações duplas —C=N são muito mais suscetíveis à hidrólise em solução ácida aquosa do que as ligações simples —C—N , tal remoção diminuirá a quantidade relativa de ligações duplas imina em todas as ligações nitrogênio-carbono, com uma resultante diminuição na taxa de hidrólise. Postula-se [8] que a remoção de grupos oxidantes prossegue até que a quantidade de ligações duplas característica é reduzida a um estágio onde a taxa de hidrólise é negligenciável.

Através de determinações experimentais do nível de oxidação de amostras de PANi via UV-Vis ou mesmo via meios quantitativos, MacDiarmid *et al.* [29] chegaram a conclusão de que o verdadeiro estado de oxidação da esmeraldina, onde y e $(1-y)$ são exatamente iguais a 0,5, pode nunca ter sido sintetizado a partir da anilina. O termo esmeraldina portanto refere-se a um estado de oxidação onde y ou $(1-y)$ são aproximadamente iguais a 0,5.

1.7.3 Propriedades Eletroquímicas da PANi

De modo a obter um completo entendimento da relação oxidação/redução entre as formas da PANi são realizados estudos de voltametria cíclica.

Deve ser observado que bons voltamogramas são usualmente obtidos de modo mais fácil com filmes finos do que com pós. Porém, se o pó da amostra sintetizada quimicamente for tratado de forma conveniente, o voltamograma desta amostra será essencialmente idêntico ao da amostra sintetizada eletroquimicamente [14].

Os estudos de voltametria cíclica da PANi sintetizada quimicamente podem ser realizados por dois métodos: (1) o polímero na forma de fino pó é impregnado num papel filtro com o auxílio de uma espátula que é então colocado sobre uma malha de platina de modo a envolver o papel filtro dos dois lados; (2) o pó de polianilina é suspenso em acetona ou clorofórmio e algumas gotas da suspensão são vertidas num eletrodo de placa de platina e seco sob ação do ar. Ambos os métodos fornecem voltamogramas idênticos [14].

A Figura 1.17 mostra um voltamograma típico da PANi sintetizada quimicamente em HCl 1M [14].

1.7.3.1 Reações de Oxidação Associadas ao Pico 1

MacDiarmid *et al.* [14] estudaram detalhadamente os voltamogramas da PANi e propuseram que as reações de oxidação irão depender do pH utilizado durante os ensaios de voltametria cíclica.

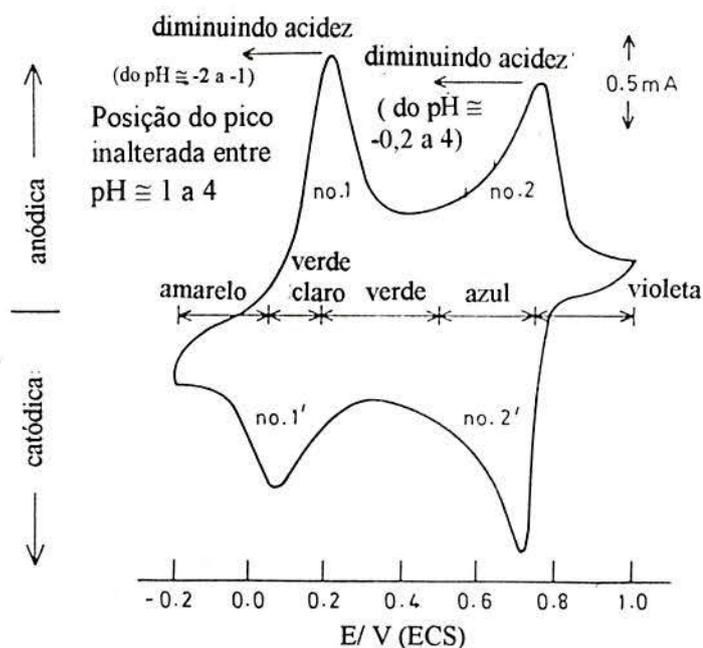
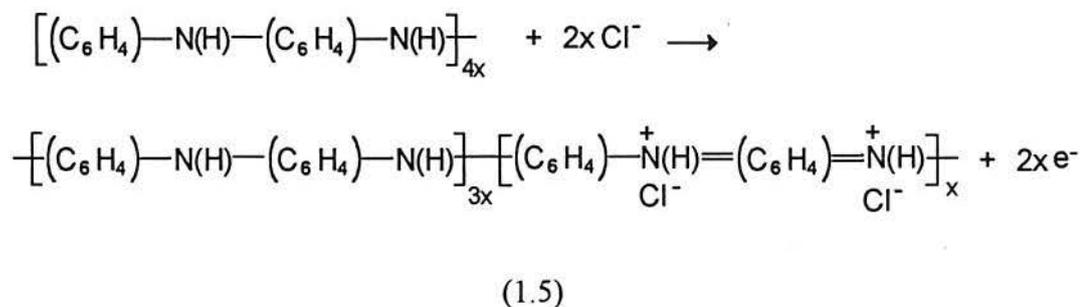
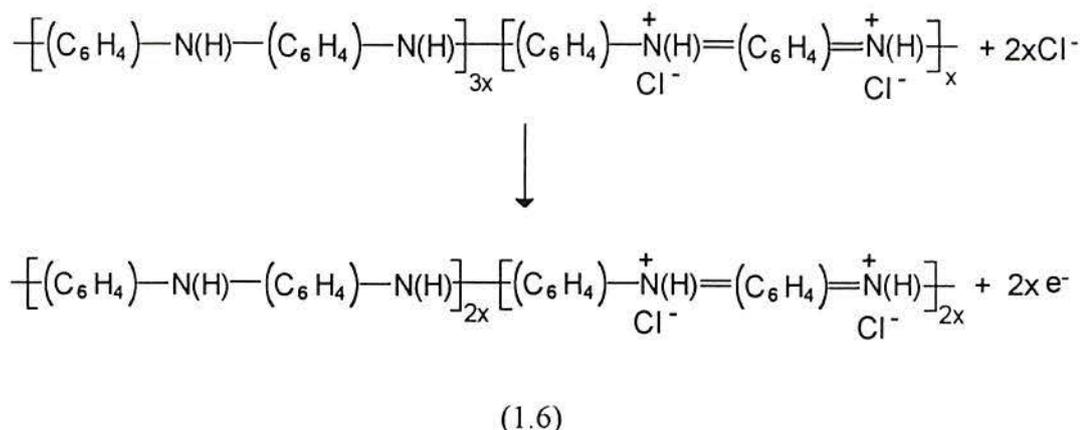


Figura 1.17- Voltamograma da PANi sintetizada quimicamente em HCl 1M. As cores da PANi nos diferentes estados de oxidação também estão incluídas.

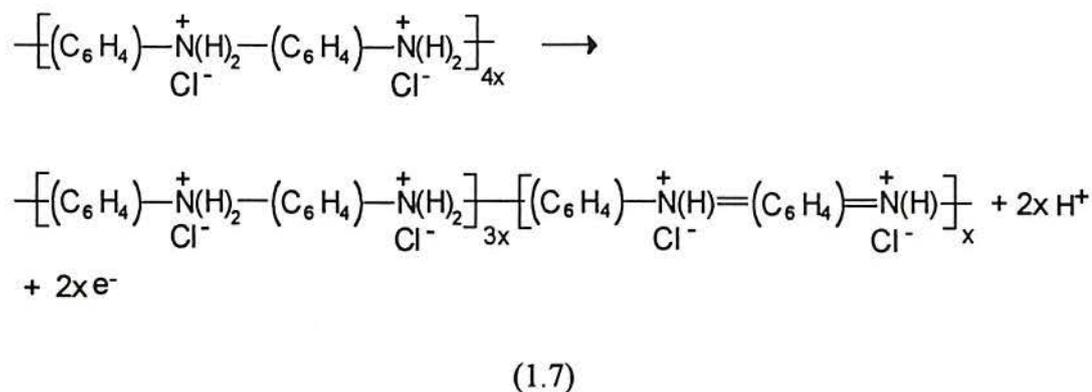
Foi observado que, entre o pH 1 e 4, o potencial da reação inicial de oxidação correspondente a primeira metade do primeiro pico é independente do pH [14,48]. Acredita-se que o pico envolve a conversão da base leucoesmeraldina para uma forma protonada, a protoesmeraldina, conforme a reação abaixo:



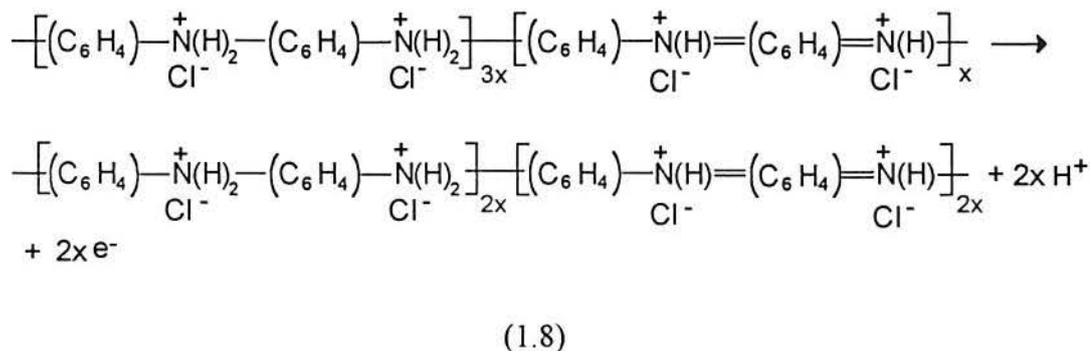
A segunda reação de oxidação ocorre na segunda metade do pico 1 originando uma forma verde-escura que constitui-se, portanto, da forma esmeraldina protonada, conforme equação seguinte:



Entre os valores de pH -0,2 e -2,12, os potenciais do pico 1 e seu correspondente pico de redução movem-se para valores menores numa taxa de 58 mV por unidade de pH a medida que o pH aumenta, indicando que números iguais de prótons e elétrons são perdidos no processo de oxidação. Acredita-se que nestas soluções mais ácidas os átomos de nitrogênio amina na forma leucoesmeraldina estão completa ou parcialmente protonados. Desta forma, a Equação (1.7) é representativa do fenômeno.



Esta reação é seguida por oxidação e desprotonação durante a segunda parte do pico 1, de forma a obter-se a forma protonada da esmeraldina, Equação (1.8). Os átomos de nitrogênios imina podem ter somente um único próton e a desprotonação pode ocorrer quando um átomo de nitrogênio amina é oxidado para um átomo de nitrogênio imina.

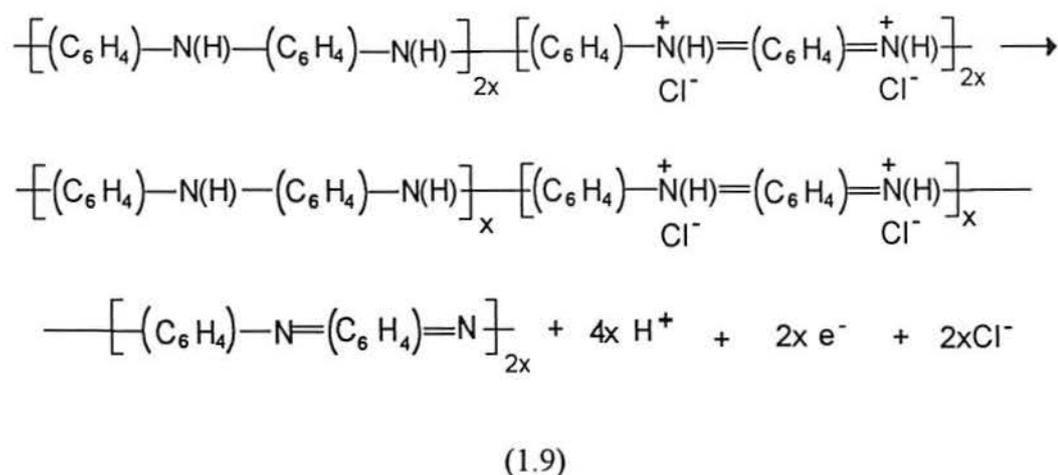


Na faixa intermediária de pH -0,2 a 1, as reações representadas pelas equações (1.5), (1.6), (1.7) e (1.8) estão todas ocorrendo simultaneamente em variadas extensões e o potencial do pico 1 também diminui com o aumento do pH.

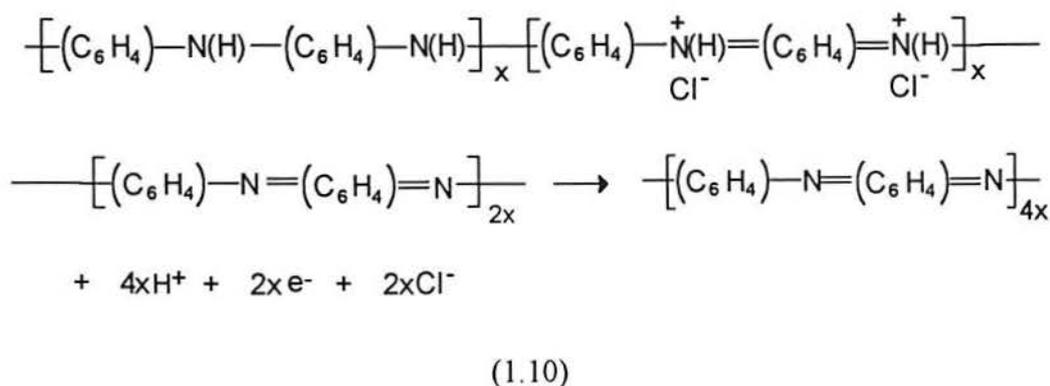
1.7.3.2 Reações de Oxidação Associadas ao pico 2

Segundo MacDiarmid *et al.* [14], o pico 2 é fortemente influenciado pelo pH.

Na faixa de pH entre -0,2 a 4, o potencial do pico 2 e também seu correspondente pico de redução movem-se para valores menores a uma taxa de 120 mV por unidade de pH a medida que o pH aumenta. Acredita-se que a reação associada à primeira parte do pico 2 seria representada da seguinte forma, obtendo-se a nigranilina parcialmente protonada:



Ainda, a reação associada à segunda parte do pico 2 envolveria a oxidação e desprotonação finais do produto, obtendo-se:



Em valores de pH menores que -0,2 obtém-se diretamente a pernigranilina.

A degradação do polímero consiste na super-oxidação do mesmo e irá depender do potencial aplicado e da concentração do eletrólito [70].

A degradação do polímero pode ser observada após alguns ciclos, por exemplo, entre -0,2 e 1 V (ECS) na faixa de pH de -0,2 a 4, sobretudo em eletrólitos mais ácidos [14] e é nesta faixa de potencial, aproximadamente, em que as amostras são normalmente cicladas [14,37,49,52,58,70].

Deve-se destacar que os processos de oxidação e redução aqui descritos não ocorrem a $\text{pH} > 4$ [14].

1.8 FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PANi/PC

O objetivo da formação de compósitos PANi / PC é a obtenção da conjunção dos bons níveis de condutividade elétrica apresentados pela PANi com a processabilidade e as propriedades mecânicas atraentes dos polímeros convencionais.

1.8.1 Métodos de Formação do Compósito

Muitos compósitos poliméricos com a PANi têm sido sintetizados recentemente por via química ou eletroquímica, por exemplo: com acetato de celulose [55], com membranas perfluorsulfônicas do tipo Nafion [56], com poli(tereftalato de etileno) [60], com nylon ou papéis celulósicos [62], com poliestireno [71] e com poli(acrilamida) [72].

Encontra-se trabalhos em blendas de PANi/PC como, por exemplo, PANi/poli(metilmacrilato) [6] e PANi/borracha nitrílica (NBR) [61]. Neste último exemplo, a PANi é sintetizada quimicamente usando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sendo após triturada, peneirada e posteriormente incorporada a uma mistura de NBR e demais agentes seguindo-se a vulcanização.

De Paoli *et al.* [68] desenvolveram um copolímero enxertado de PANi e NBR, conforme mostraram as fortes evidências de análise termogravimétrica e calorimetria diferencial, através de síntese eletroquímica tendo como eletrodo de trabalho uma lâmina de platina recoberta com NBR.

Restringindo-se ao método de síntese química destes compósitos, dois procedimentos são descritos na literatura. O primeiro é realizado em duas etapas [55,56,60] e o segundo compreende uma única etapa [62,71,72].

1.8.1.1 Preparação do Compósito em Duas Etapas

Neste procedimento de preparação, o monômero é incorporado ao PC numa primeira etapa e o agente oxidante na outra etapa ou vice-versa.

Li *et al.* [56] utilizaram uma membrana de Nafion como substrato. O filme de Nafion é mergulhado em solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 1M contendo HClO_4 0,5M por 1 hora. Após, a

membrana de Nafion com Fe(III) passa por um enxágüe com água destilada e posteriormente é imersa em solução de anilina 1M em HClO₄ 1M. A polimerização da anilina pelos íons Fe(III) ocorre rapidamente dentro da membrana e o filme torna-se verde escuro. Este procedimento é repetido várias vezes até que mais PANi seja incorporada ao filme de Nafion.

Zhang *et al.* [60] descreveram a preparação de um compósito usando poli(tereftalato de etileno) como matriz polimérica. O polímero seco é imerso em anilina pura a temperatura ambiente. Em seguida, o filme de anilina absorvida é lavado com água e acetona e exposto a vapores de uma solução de (NH₄)₂S₂O₈ com HCl.

1.8.1.2 Preparação do Compósito em Uma Única Etapa

É o procedimento no qual a síntese e a incorporação da PANi ao PC realizam-se numa só etapa. Triverdi *et al.* [62] imergiram substratos de nylon e papéis celulósicos em solução de anilina 0,1M em meio ácido seguida da adição de uma quantidade estequiométrica de peróxidissulfato de potássio, deixando-se reagir por 2 horas.

Outro exemplo é a síntese do compósito PANi e poliestireno realizada por Ruckenstein *et al.* [71]. Em uma solução aquosa contendo dodecilsulfato de sódio, é adicionada, gota a gota, uma solução de poliestireno e anilina em benzeno. Uma emulsão na forma de gel aparece contendo duas fases: uma fase contínua constituída de solução aquosa de dodecilsulfato de sódio e uma fase dispersa constituída de solução de anilina e poliestireno em benzeno. Uma solução aquosa contendo HCl e (NH₄)₂S₂O₈ é adicionada para polimerizar a anilina e dopar a polianilina formada. O benzeno é separado da solução após a formação do compósito.

1.9 METALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A metalização de polímeros não só melhora grandemente sua atuação em usos industriais e decorativos como, em alguns casos, produz melhoramentos que não podem ser obtidos por nenhum outro método conhecido.

Algumas razões para esta qualidade superior do polímero metalizado são:

- a) O polímero torna-se condutor.
- b) O polímero pode ser protegido de possível degradação e mudanças estruturais.
- c) A estabilidade térmica do polímero é melhorada.
- d) O filme metálico atua como um meio de retardo à chama.
- e) O revestimento metálico protege o polímero de certos solventes e reduz a permeabilidade deste a gases e vapores.
- f) As resistências à tensão, flexão e ao impacto são maiores em polímeros metalizados.
- g) Os materiais podem ser unidos por solda no filme metálico [73].

Além disto, os polímeros metalizados oferecem algumas vantagens em relação aos metais: são mais baratos, possuem maior resistência à corrosão e são materiais bem mais leves [73].

Devido às inúmeras vantagens, estes materiais têm sido utilizados em aplicações diversas como nas indústrias calçadista e automobilística (acessórios), em utilidades e acessórios domésticos em geral (fogões, geladeiras, eletrodomésticos, puxadores de porta, torneiras, chuveiros, etc.), na indústria eletrônica (placas de circuito impresso, capacitores e antenas), em aplicações ópticas (refletores) além de canetas, isqueiros, relógios, logotipos de marcas e muitas outras aplicações.

Muitos são os métodos convencionais utilizados na deposição metálica sobre polímeros: o vácuo, o *sputtering*, a eletrodeposição (galvanoplastia) e técnicas de deposição química sem o uso de corrente (*electroless*).

O método convencional de deposição metálica pelo uso de vácuo é dispendioso devido ao alto custo dos equipamentos. O filme metálico é frágil sendo sua durabilidade dependente da durabilidade do verniz empregado sobre ele. A aderência do metal ao polímero também nem sempre é satisfatória.

Na técnica do *sputtering* os filmes metálicos apresentam espessura muito fina tornando esta técnica viável somente para aplicações limitadas, além do calor que é transferido para o substrato por energia térmica liberada no impacto dos elétrons emitidos pelo cátodo elevar muito a temperatura, logo é impraticável para muitos termoplásticos [73].

Um estudo mais detalhado será feito sobre o método químico convencional que atualmente compreende uma última etapa eletroquímica (galvanoplastia).

1.9.1 Metalização de Polímeros pelo Método Químico Convencional

A metalização pelo método químico convencional inclui as etapas de pré-condicionamento, sensibilização e ativação seguida da deposição química [73]. Atualmente o método convencional adiciona ainda uma etapa de deposição eletrolítica visando uma melhor qualidade e aumento de espessura do depósito [22].

a) Pré-Condicionamento de Superfície do Polímero Convencional

O primeiro passo no recobrimento dos materiais poliméricos consiste, de um modo geral, no condicionamento dos PC com solução ácida fortemente oxidante (mistura de ácido crômico e ácido sulfúrico) que converte o material de seu estado hidrofóbico para seu estado hidrofílico pela presença de grupos polares como, por exemplo, o ácido sulfônico. Este tratamento também ataca seletivamente a superfície do material polimérico para produzir microrugosidades, melhorando a aderência das camadas subseqüentes [74].

Recentemente Huang *et al.* [22] registraram o tratamento de um substrato epóxi apenas usando um banho de acetona por alguns segundos seguido de enxágue com água destilada.

O tipo de tratamento superficial, incluindo o tempo e a temperatura de mergulho na solução de tratamento, depende do polímero a ser utilizado. No caso do ABS muito cuidado deve ser tomado, uma vez que agentes de condicionamento muito fortes podem penetrar até 20 µm, resultando na perda das propriedades elásticas das camadas superficiais, podendo até mesmo levar à fragilidade extrema e, conseqüentemente, à redução na resistência ao impacto. Sugere-se a adição de ácido fosfórico que serve como um tampão que corta a ação severa da mistura direta de ácido crômico e ácido sulfúrico ou a utilização de soluções menos concentradas destes agentes [75].

No caso do polipropileno, foi sugerido que o ataque seletivo nas regiões amorfas do polímero por uma mistura de ácido crômico e ácido sulfúrico operando a 80°C por 30 minutos facilita a aderência do metal no polímero durante o processo convencional de metalização. Poderia-se considerar o mesmo para o polietileno devido a similaridade entre os dois polímeros, porém o polietileno é mais resistente à oxidação que o polipropileno e portanto são necessárias condições de oxidação mais fortes [75].

Também são utilizados métodos mecânicos como rolamento e jateamento [75].

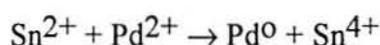
b) Sensibilização

Logo após o pré-condicionamento, o polímero é sujeito a um tratamento que consiste normalmente de dois passos: a sensibilização e a ativação.

Os sensibilizadores mais comumente utilizados são aqueles baseados em compostos de estanho. O íon Sn^{2+} é adsorvido na superfície do polímero e será facilmente oxidado pelo ativador.

c) Ativação

Na ativação a superfície do polímero é exposta a uma solução contendo um sal de metal nobre para assegurar uma camada catalítica fina na superfície. Os ativadores mais utilizados são sais de Pd, Pt, Au e Ag. A combinação dos sensibilizadores e dos ativadores pode ser descrita pela seguinte equação:



É importante frisar que nenhuma deposição metálica ocorre sem a presença de soluções ativadoras no processo. A redução dos íons Pd^{2+} pode também ser realizada pelos agent

redutores (formaldeído) presentes na solução de redução catalítica do metal a ser depositado [73].

d) Deposição Química

Nesta fase, os íons metálicos em solução aquosa são reduzidos para o estado metálico na interface entre a solução e o substrato por um agente redutor, o formaldeído, com liberação de hidrogênio. O filme preto de Pd catalisa esta reação. No momento em que a primeira camada de metal é depositada, o metal será o próprio catalisador do sistema de redução, de modo que a reação se processa autocataliticamente e a espessura do depósito aumenta com o tempo [73].

O polímero é mergulhado num banho de íons metálicos, por exemplo íons cobre, de modo a obter uma fina camada do metal, tornando-o suficientemente condutor a fim de ser possível depositar uma camada mais espessa através de uma deposição eletrolítica subsequente [22].

Agentes complexantes são adicionados na solução para evitar a precipitação do metal (na forma de hidróxido ou sal) e controlar a taxa de deposição do metal [73].

Este processo apresenta várias desvantagens [22,76,77]:

- As condições dos banhos de cobre químico flutuam muito; ou são muito ativos, resultando em decomposição homogênea do banho, ou são muito estáveis, não depositando em todas as regiões do polímero.

- Estes banhos usam geralmente produtos tóxicos (formaldeído) e agentes complexantes como o EDTA que não são biodegradáveis, introduzindo dificuldades no tratamento dos resíduos.

- O processo é longo em consequência das múltiplas etapas, dispendendo muito tempo para seu monitoramento, especialmente nos banhos de cobre químico.

- Os sais de Au, Pd e Pt são bastante caros.

- O único material dito como "plástico galvanizável", isto é, polímero sobre o qual obtém-se uma camada galvânica de boa aderência através deste método é o ABS, polímero de alto custo comparado com o polietileno, polipropileno e poli(cloreto de vinila).

Tendo em vista o exposto, este processo é considerado bastante dispendioso.

e) Deposição Eletroquímica do Cobre

Após uma deposição química inicial de cobre sobre a superfície do polímero, normalmente as peças são lavadas e conduzidas a uma célula galvânica. É nesta etapa que a camada de cobre irá aumentar de espessura produzindo camadas brilhantes e nivelando a

superfície. As densidades de corrente comumente empregadas são de 30-50 mA/cm² com movimentação das peças ou do próprio eletrólito [77].

1.9.2 Metalização de Polímeros Convencionais pelo Uso da Polianilina

Em contraposição aos métodos convencionais de metalização de polímeros utilizados atualmente pela indústria, um novo método foi desenvolvido com o uso de polímeros condutores criando, particularmente, uma grande perspectiva na tecnologia de recobrimento de placas de circuito impresso com cobre [22,76,78].

A utilização da polianilina de forma direta no processo de metalização já é alvo de estudo científico e seu baixo custo faz dela um material bastante atraente para a indústria [22].

Placas de circuito impresso foram, desta forma, fabricadas por imersão em uma solução de polianilina (na forma base esmeraldina) em ácido acético por 1 ou 2 segundos com secagem feita em forno de convecção. Embora o depósito pareça fino, a condutividade do polímero é suficiente para permitir a deposição de cobre pelo método eletrolítico. O tempo necessário para o processo de deposição de cobre depende da densidade de corrente aplicada no sistema [22].

O metal mais largamente utilizado para a metalização é o cobre [22,76,78], tendo em vista sua alta condutividade, sua excelente capacidade de soldagem, a facilidade com que se deposita a temperatura ambiente e a simplicidade do preparo da solução eletrolítica de cobre. Além disto, o cobre é bastante dúctil sendo capaz de contrair-se e expandir-se de acordo com o substrato polimérico que tem coeficiente de expansão maior do que as partes metálicas [77,79].

1.9.2.1 Considerações para Banhos de Cobre

É de suma importância selecionar o pH do banho de cobre visando a formação do depósito metálico sobre a polianilina.

Banhos ácidos de cobre comerciais (pH \cong 0) não são usados porque o potencial redox da PANi aumenta com a diminuição do pH e, assim, a baixos valores de pH, o polímero estará na sua forma reduzida, ou seja, não condutora antes que a deposição de cobre possa ocorrer, uma vez que o compósito PANi/PC é o cátodo durante a eletrodeposição [46,22].

A PANi torna-se completamente reduzida a um potencial de 0 V (ECS) em pH menor que zero [22], como mostra a Figura 1.18. Na região próxima ao potencial de 0 V, o voltamograma em solução ácida 6M é uma reta, indicando que o polímero encontra-se totalmente na sua forma reduzida (isolante), bem como na solução 1M. Já na solução 0,1M, o voltamograma revela o início de uma reação de oxidação próxima a este mesmo potencial,

tornando a PANi levemente condutora. Nota-se que a medida que o pH aumenta, o potencial onde ocorre o primeiro pico de oxidação diminui.

Portanto, não se espera que a PANi, em valores de pH muito baixos, seja condutora no potencial onde o cobre é eletrodepositado ($E^\circ (\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}) = 0,0982 \text{ V (ECS)}$ em soluções fortemente ácidas).

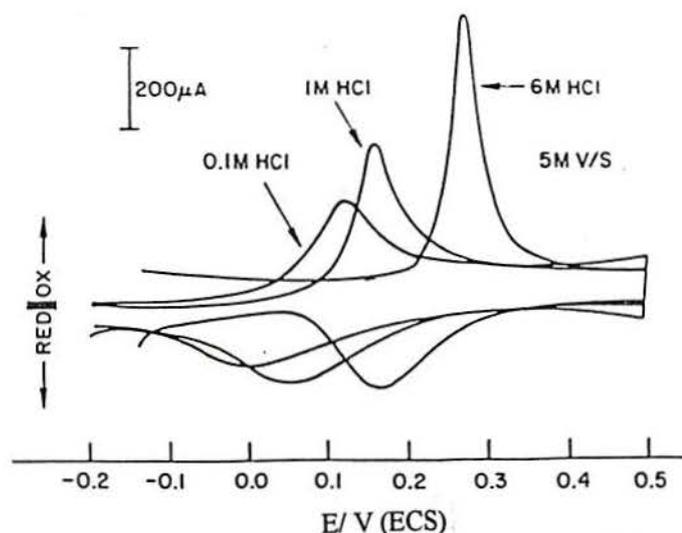


Figura 1.18- Voltamogramas da PANi sintetizada eletroquimicamente sobre eletrodo de platina em diferentes concentrações de ácidos: 0,1M, 1M e 6M.

O banho de cobre comum de pirofosfato também não pode ser usado neste processo com a PANi porque o seu pH fica na faixa de 7 a 9. A PANi não será condutora na solução alcalina porque não é dopada, isto é, desprotonada [22].

1.9.2.2 Deposição Eletroquímica do Cobre sobre o composto PANi / PC

Uma célula eletrolítica é montada onde o composto PANi / PC é o eletrodo de trabalho (cátodo) e uma chapa de cobre é usada como contra-eletrodo (ânodo), ambos imersos numa solução de sulfato de cobre concentrada (30 g de CuSO_4 em 250 ml de água). Aplica-se uma corrente catódica de 100 mA num composto PANi / epóxi de 26 cm^2 . Um agarrador de metal é ligado ao composto em leve contato com a solução de cobre [22]. Já no trabalho de Armes *et al.* [78], o substrato é mecanicamente preso do mesmo modo usado no método do cobre químico (através de ganchos, gancheiras, presilhas ou molas de contato) com a finalidade de estabelecer contato elétrico.

Um filme de cobre brilhante inicia o depósito no ponto de contato entre o agarrador e o filme de PANi imediatamente após aplicação de corrente catódica. A área do filme de cobre cresce continuamente e estende-se externamente até toda área do compósito estar coberta. Após, a corrente continua sendo aplicada por mais algum tempo de modo a aumentar a espessura do filme de cobre [22].

O processo de eletrodeposição de cobre acontece tipicamente em uma densidade de corrente nominal de 35 mA / cm² por 2 horas [78]. Kanani *et al.* [76] utilizam uma densidade de corrente de 50-60 mA / cm² para depositar uma camada de cobre de 35 μm sobre resina epóxi e fibra de vidro num tempo total de um processo industrial experimental (desde o tratamento de superfície até o final da eletrodeposição) de 5 min.

Uma observação interessante durante o processo de eletrodeposição é o modo de propagação do eletrodepósito junto à superfície. O depósito de cobre forma-se primeiro junto ao contato elétrico e então, de maneira gradual, propaga-se lateralmente ao longo da superfície do filme de polímero condutor [22,78]. A onda metálica gerada serve como rota eletrônica para deposição nos sítios ativos.

Este modo de propagação sugere uma significativa afinidade química do depósito de cobre com a superfície do polímero condutor, pois esperaria-se que o depósito ficasse localizado apenas perto do contato na ausência de certo grau de ligação química entre o metal e o polímero. A exata natureza e afinidade química entre o cobre metálico e a superfície do polímero necessita ser ainda estabelecida, mas sua origem é provavelmente resultado da interação dos átomos de cobre interfaciais com os pares de elétrons solitários dos átomos de nitrogênio ou com os elétrons π do anel do monômero na rede do polímero condutor [78].

A condição primordial para a obtenção de um depósito de cobre de boa qualidade é a presença de polímero com condutividade suficientemente elevada, sendo fixado o valor de resistência máxima de 5 k Ω [76].

Procedimento Experimental

Capítulo 2

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Reagentes e Soluções

O monômero anilina p.a. (Sigma ou Vetec) foi bidestilado a pressão atmosférica e sob atmosfera de N₂ comercial (White Martins). O monômero foi estocado sob proteção da luz a uma temperatura de 0 a 2°C. Zinco granulado (RPE) foi adicionado ao monômero para reduzir a taxa de oxidação do mesmo.

Os agentes oxidantes utilizados na síntese do polímero foram: (NH₄)₂S₂O₈ (Synth), KIO₃ (Reagen) e K₂Cr₂O₇ (Ecibra). Para obtenção do meio ácido utilizou-se: HCl (Synth), H₂SO₄ (Synth) e HClO₄ (Pronti-Química), além de uma mistura constituída de NH₄F (Vetec) e HF (Reagen) na relação em peso 2,3 HF : NH₄F; todos reagentes grau para análise e utilizados sem nenhuma purificação prévia.

NaOH (Synth), na concentração de 0,1 M, foi usado na dedopagem da PANi para estudos de espectroscopia UV-Vis e Infra-vermelho.

Para análise espectroscópica UV-Vis utilizou-se os seguintes reagentes: H₂SO₄ (Synth), DMF (Synth) e ácido acético (Synth).

A solução de cobre empregada na metalização constituiu-se de uma mistura de sulfato de cobre (Delaware) e cloreto de sódio (Delaware) grau comercial dissolvidos em água destilada e deionizada. Os agentes abrillantadores para banho de cobre comercial (Reflex E339, E340 e E341) foram obtidos da Roshaw Química Ltda. A formulação é apresentada abaixo:

CuSO ₄ · 5H ₂ O	250 g/l
NaCl	0,06 g/l
Aditivo Reflex E 339	5 a 10 ml/l
Aditivo Reflex E 340	0,5 a 1,5 ml/l

Aditivo Reflex E 341 0,06 a 0,12 ml/l

O pH final da solução ficou entre 2 e 3.

2.1.2 Substratos de Polímeros Convencionais (PC)

Foram utilizados como polímeros convencionais PEAD GF 7740 (Polisul), PP H206 (PPH), PVC e ABS comerciais fornecidos pelas empresas Tecnoforma Indústria e Comércio de Plásticos Ltda. e Proquigel Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., respectivamente. O PEAD, PP e PVC foram fornecidos na forma de placas injetadas.

As amostras foram cortadas nas dimensões 25 por 30 mm, exceto para as amostras de ABS que já se apresentavam moldadas por injeção em diversas formas.

Os substratos plásticos foram mergulhados em soluções oxidantes com as seguintes formulações:

- Para o PEAD, PP e PVC

$K_2Cr_2O_7$ 20g/l

H_2O 200ml/l

diluídos em H_2SO_4 concentrado.

- Para o ABS

H_2SO_4 380g/l

H_2CrO_4 400g/l

diluídos em água destilada e deionizada.

Todos os reagentes (Delaware) grau comercial.

2.2 EQUIPAMENTOS

As medidas de condutividade da PANi, tanto na forma de pó quanto na forma de filme, foram feitas utilizando a técnica de 4 pontas por meio de um resistômetro diferencial modelo RD2 fabricado pelo Instituto de Física da UFRGS. Para tanto, as amostras de pó de PANi foram pastilhadas numa prensa hidráulica STRUERS modelo Termopress 2.

As propriedades eletroquímicas da PANi foram obtidas através de voltametria cíclica realizada num potenciostato/galvanostato PAR modelo 273A acoplado a um microcomputador e utilizando programa Head Start da PAR.

A espectroscopia de Infra-vermelho foi realizada em um espectrofotômetro FTIR MATTSON modelo 3020 e a espectroscopia UV-Vis em um espectrofotômetro JASCO modelo 7800.

As morfologias da PANi e do cobre foram obtidas por micrografias eletrônicas de varredura através de um microscópio eletrônico digital ZEISS modelo DSM 940 e de um microscópio metalográfico Olympus modelo PMG 3 com capacidade de aumento até 2000 vezes.

Para determinação do rendimento de polimerização, da eficiência do processo de metalização e da espessura da camada de cobre foi utilizada uma balança SARTORIUS modelo 2842 com leitura 0,1 mg e carga máxima 160 g.

O potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina foi medido com um milivoltímetro digital LACOR de 3 e 1/2 dígitos com impedância de entrada 10^{12} ohms e resolução 1 mV.

Na metalização do compósito PANi/PC utilizou-se uma fonte de corrente temporizada LACOR com escalas 0-300 mA e 0-3A temporizada até 999s e tensão máxima de saída 20V.

Todas as medidas de potencial foram realizadas em relação a um eletrodo de calomelano saturado (ECS) INGOLD modelo 303-BK7.

O teste para camadas eletrodepositadas foi realizado em um aparelho de tração *Spot Test* ELCO METER modelo M101, seguindo a norma ASTM D-4541, da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia Química, com tensão máxima de 4MPa.

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 Condicionamento dos Substratos de Polímeros Convencionais

Os substratos de PC foram condicionados nas respectivas soluções anteriormente mencionadas a uma temperatura de 70 a 80°C de 4 a 24 horas. Especialmente para o ABS, a solução oxidante foi utilizada em uma faixa de temperatura de 70 a 75°C em tempos de 20 minutos a 1 hora.

2.3.2 Polimerização da Anilina

A polimerização da anilina foi conduzida em um béquer na temperatura de 0 a 5°C, mantida através de um banho de gelo, por 2 horas com os agentes oxidantes e ácidos já citados. Agitação magnética foi utilizada durante a primeira hora de reação.

O monômero anilina foi utilizado numa concentração de 0,44M em todas as reações.

Os agentes oxidantes foram testados em várias concentrações, ou seja, a reação de polimerização foi conduzida em vários valores do parâmetro K (Equação (1.4), página 18).

Os ácidos foram diluídos em água destilada e deionizada em concentrações de 1M para H₂SO₄ e HClO₄ e 1M e 2M para HCl.

Algumas polimerizações foram realizadas a temperatura ambiente com tempos de 2 e 24 horas com o objetivo de verificar a influência da temperatura reacional na condutividade do polímero.

Os substratos de PC, já devidamente tratados, foram imersos no meio reacional visando a formação do compósito PAni/PC. O pó de PAni resultante das reações foi filtrado e lavado com solução ácida de mesma concentração usada durante a síntese do mesmo ou com água em abundância, sempre usando, no entanto, a solução ácida na última lavagem até o filtrado ficar claro. O pó foi seco em estufa a 60°C e mantido em dessecador até massa constante. Os compósitos, da mesma forma, foram lavados com solução ácida de mesma concentração utilizada durante a síntese.

2.3.2.1 Potencial de Circuito Aberto

A reação de polimerização da anilina foi acompanhada pela medida do potencial de circuito aberto a intervalos de tempo regulares por duas horas, tempo suficiente para sua estabilização, excetuando-se na polimerização com KIO₃ cujo potencial foi acompanhado por um tempo maior. Para tanto, mergulhou-se uma placa de platina e um eletrodo de calomelano saturado no meio reacional logo após a mistura dos reagentes, ambos conectados a um milivoltímetro. Uma vez que a platina é inerte neste meio, o potencial medido é o potencial redox da solução. No Capítulo 3-Resultados e Discussão, observa-se duas curvas de potencial: a experimental e a calculada. A curva calculada foi obtida pelo método de ajuste matemático do programa *Origin for Windows* e o tempo de estabilização do potencial foi obtido pelo método das derivadas encontrado no mesmo programa.

2.3.2.2 Rendimento da Reação de Polimerização da Anilina

O cálculo do rendimento da reação de polimerização da anilina foi realizado em relação a massa de polianilina obtida se a reação ocorresse estequiometricamente, ou seja, se toda a quantidade de anilina reagisse para formar a PAni. Neste caso haveria 100% de rendimento. Teoricamente este rendimento é alcançado quando o valor do parâmetro K é igual a 1.

Considerou-se, para fins de cálculo, que o cloro insere-se no polímero na razão de 2:4, isto é, 2 íons de cloro são inseridos em cada unidade repetitiva que é constituída de 4 anéis de anilina, como visto na Figura 1.10, página 12. A massa de hidrogênio perdida pelo monômero durante a polimerização é pequena quando comparada à massa molecular do polímero e pode ser desprezada. Portanto, o rendimento da reação foi calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de pó de polianilina seco (g)}}{\text{massa de anilina (g) + massa de cloro* (g)}} \times 100$$

* Quantidade máxima de cloro que pode ser inserida no polímero: 50% do número de moles iniciais de anilina

2.3.3 Caracterização da PANi

2.3.3.1 Condutividade Elétrica

O pó de PANi foi triturado e pastilhado em uma prensa a pressão de 150 Kgf/cm² por aproximadamente 2 minutos para obtenção das medidas de condutividade através do método das 4 pontas linear.

Este é o método mais empregado na indústria de semicondutores para a medida da condutividade. A geometria usual é a de colocar as pontas em linha usando um espaçamento igual entre elas, Figura 2.1. Passa-se uma corrente através das pontas externas e mede-se o potencial desenvolvido entre as internas [80].

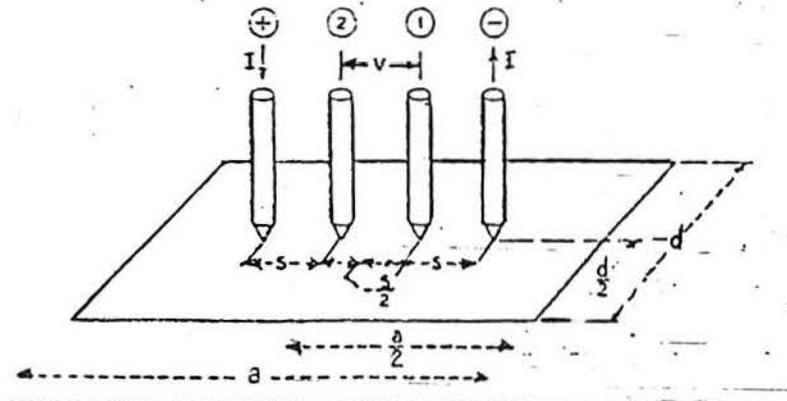


Figura 2.1- Esquema representativo das 4 pontas do sistema de medição de condutividade para semicondutores.

A equação para obtenção da resistividade de superfície (ρ) do pó pastilhado com espessura finita (2 mm) é a seguinte [80]:

$$\rho = \frac{V}{I} w C \left(\frac{d}{s} \right) F \left(\frac{w}{s} \right)$$

onde:

$\frac{V}{I}$ é a resistência medida pelo método das 4 pontas,

w é a espessura do filme em centímetros

$C\left(\frac{d}{s}\right)$ é o fator de correção tabelado relativo ao método e

$F\left(\frac{w}{s}\right)$ é um fator de correção tabelado.

Para as pastilhas de pó de PANi, o valor de $C\left(\frac{d}{s}\right)$ utilizado foi de 4,5076 que é função da razão $\frac{d}{s}$, onde s é a distância entre as pontas que é de 1mm e d é o diâmetro da pastilha. O valor de $F\left(\frac{w}{s}\right)$ foi de 0,6336 que é função da razão $\frac{w}{s}$. Este fator de correção $F\left(\frac{w}{s}\right)$ serve para avaliar o erro que comete-se ao considerar que os gradientes de voltagem perpendiculares à superfície são negligenciáveis.

Já para o cálculo da resistividade de superfície do filme de PANi sobre o PC, devido sua espessura extremamente fina (da ordem de micrômetros) em relação às outras dimensões (comprimento e largura), pode-se tratá-lo como um filme bidimensional. Portanto, a fórmula adequada para este caso é a seguinte [80]:

$$\rho = \frac{V}{I} C\left(\frac{a}{d}; \frac{d}{s}\right)$$

onde:

$\frac{V}{I}$ é a resistência medida pelo método das 4 pontas,

a e d são as dimensões do filme retangular (30 e 25 mm) e

$C\left(\frac{a}{d}; \frac{d}{s}\right)$ é um fator de correção tabelado.

O valor de $C\left(\frac{a}{d}; \frac{d}{s}\right)$ utilizado foi 4,4516 que é função das razões $\frac{a}{d}$ e $\frac{d}{s}$ onde s é a distância entre as pontas que é de 1mm.

A condutividade (σ) do pó e do filme de PANi é então obtida calculando-se o inverso da resistividade.

As medidas, tanto para o pó quanto para o filme de PANi, foram repetidas duas vezes em pontos diferentes para cada amostra assumindo-se o valor médio como o valor da condutividade da amostra.

As medidas de condutividade foram realizadas a temperatura ambiente.

2.3.3.2 Espectroscopia Infra-Vermelho

A espectroscopia I.V. com transformada de Fourier foi utilizada para determinar os

grupos funcionais presentes na estrutura da PANi, comparando-os com os encontrados na literatura.

Amostras de pó de PANi foram trituradas juntamente com KBr em concentrações de 1% e 0,4%, sendo posteriormente prensadas para a formação da pastilha a ser analisada.

2.3.3.3 Espectroscopia UV-Visível

A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para caracterizar as transições eletrônicas da PANi nos solventes: ácido acético 80% em volume, ácido sulfúrico concentrado e 50% em volume e DMF, além de medir o estado de oxidação qualitativo da PANi sintetizada quimicamente, através da sua forma base esmeraldina.

As soluções submetidas à irradiação UV-Vis foram preparadas na concentração de 0,0025 g de polímero para 300 ml de solvente, em todos os casos.

A dedopagem da PANi foi feita mergulhando-a numa solução de NaOH 0,1M com agitação constante durante 24 horas.

A medida do estado de oxidação foi feita em ácido acético 80% e seguiu exatamente o procedimento citado no item 1.7.2.1.2, página 26. Foram realizados espectros UV-Vis de amostra de PANi em ácido acético logo após seu preparo até 16 horas após em intervalos de 2 horas e outro espectro em 24 horas.

2.3.3.4 Voltametria Cíclica

Uma pequena quantidade de PANi na forma de pó foi suspensa em acetona e posteriormente vertida numa área de 2cm² de uma placa de platina. Os ensaios eletroquímicos foram realizados para amostras de PANi sintetizadas a partir de cada um dos 3 agentes oxidantes testados. Após a secagem do filme sob ação do ar, o mesmo foi ciclado de -300 a 1000 mV e retornando a -300 mV (1 único ciclo para cada amostra) em solução de HCl e NaCl de pH \cong 0. As velocidades de varredura foram de 50 mV/s para as amostras sintetizadas a baixa temperatura e 20mV/s para as sintetizadas a temperatura ambiente.

Devido a limitações do método não é possível precisar exatamente a área onde ocorre a passagem de corrente, uma vez que o pó freqüentemente cai na solução durante a realização do ensaio. Por isso, os valores das densidades de corrente não aparecem nos voltamogramas apresentados no Capítulo seguinte.

2.3.4 Metalização do Compósito PANi/PC

O metal utilizado para depositar sobre o compósito foi o cobre.

Uma célula eletrolítica foi montada tendo o composto como cátodo e o cobre como ânodo, Figura 2.2.

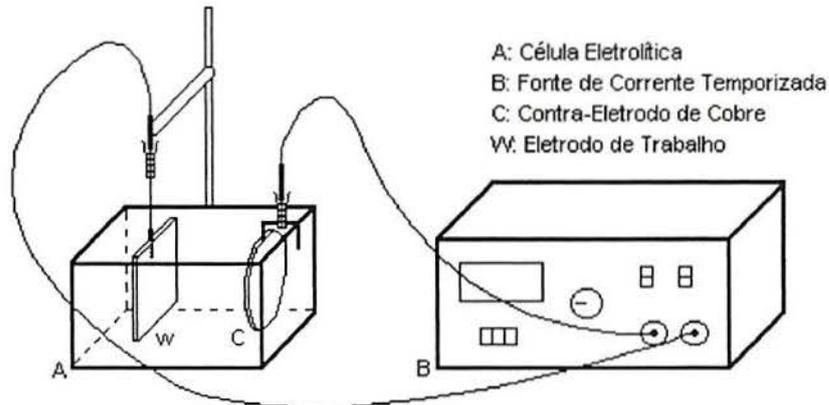
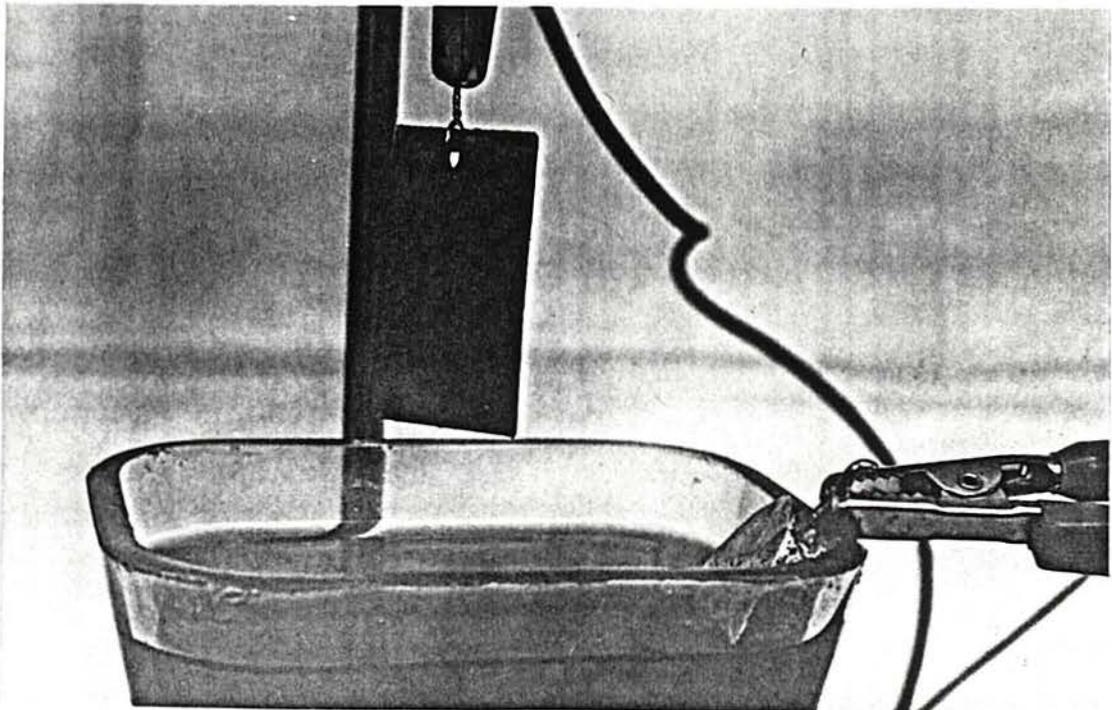


Figura 2.2- Esquema da montagem da célula eletrolítica de cobre e Fonte de Corrente.

Um fio de cobre foi utilizado para efetuar o contato elétrico durante a deposição, sendo inserido através de um furo feito no PC como mostra a Fotografia 2.1. Este fio permanece parcialmente mergulhado na solução durante o depósito.



Fotografia 2.1- Detalhe da montagem da célula eletrolítica - contato elétrico feito com fio de cobre.

A metalização conduziu-se de modo intensiostático a temperatura ambiente. A melhor faixa de densidade de corrente de depósito foi escolhida tendo em vista a aparência visual, a aderência do depósito de cobre sobre o substrato e a eficiência do processo de cobreamento.

A eficiência de corrente catódica do processo foi determinada a partir das variações de massa obtidas pesando-se os compósitos PAni/PC antes e depois da eletrodeposição de cobre e empregando-se a fórmula abaixo [81]:

$$\text{Efc (\%)} = \frac{m_o}{m_t} \times 100$$

onde:

m_o é a massa obtida experimentalmente através de pesagem e

m_t é a massa teórica depositada calculada pela equação abaixo (Lei de Faraday):

$$m_t = \frac{M I_c t}{z F}$$

onde:

M é a massa atômica do cobre (65,54 g/mol),

I_c é a corrente aplicada (A),

z é o número de elétrons de cobre envolvidos na reação de deposição (2),

F é a constante de Faraday (96500 C equiv⁻¹) e

t é o tempo de depósito.

A espessura da camada de cobre foi medida segundo a fórmula abaixo:

$$e \text{ (cm)} = \frac{m \text{ (g)}}{A \text{ (cm}^2\text{)} \times \rho \text{ (g/cm}^3\text{)}}$$

onde:

ρ é a massa específica do cobre (8,93 g/cm³),

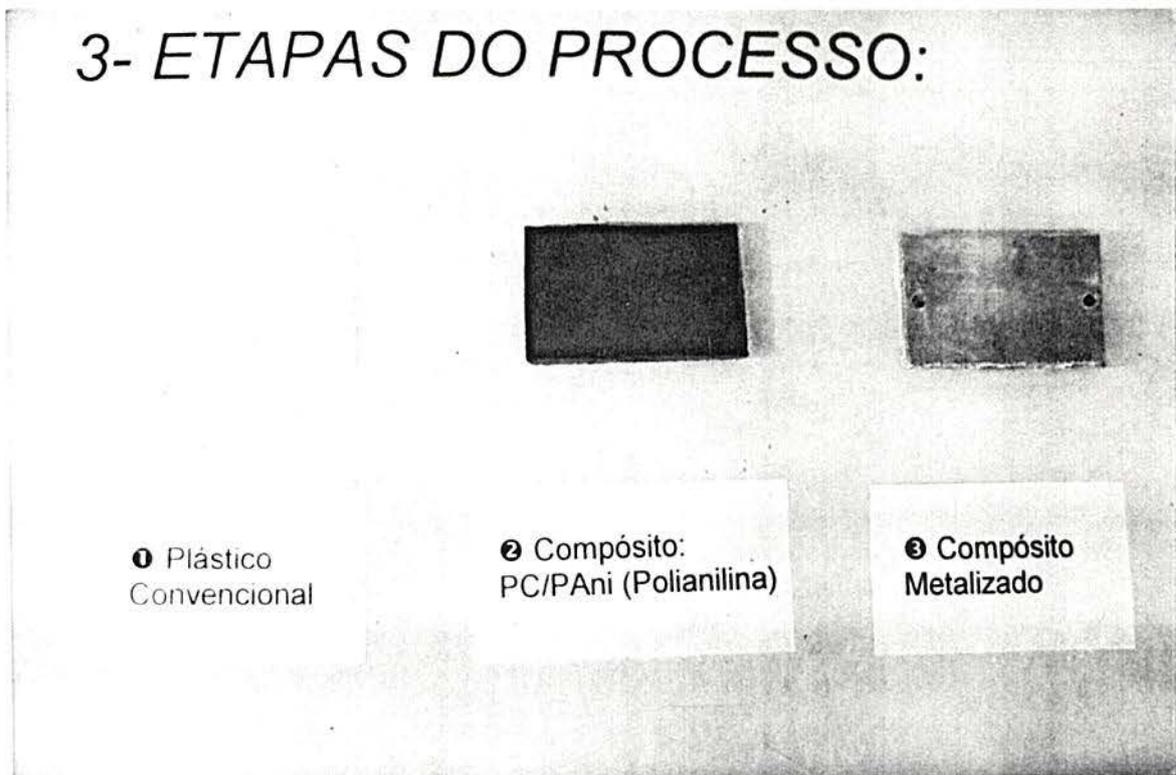
m é a massa da camada de cobre medida experimentalmente através de pesagem,

A é a área do corpo de prova e

e é a espessura da camada de cobre.

A Fotografia 2.2 ilustra as etapas do processo realizadas no procedimento experimental para obtenção de um polímero convencional cobreado com o uso da PAni.

3- ETAPAS DO PROCESSO:



Fotografia 2.2- Etapas do processo de metalização de PC utilizando PANi.

2.3.5 Testes para a Camada Eletrodepositada

2.3.5.1 Teste de Aderência (Norma ABNT P-MB-985)

Este método tem por objetivo avaliar qualitativamente a aderência de uma ou mais camadas de tinta sobre sua base.

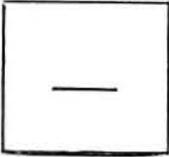
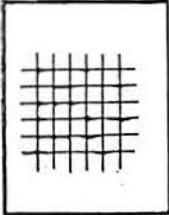
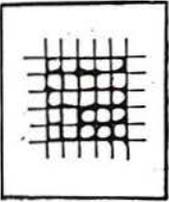
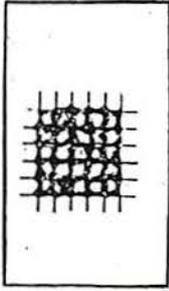
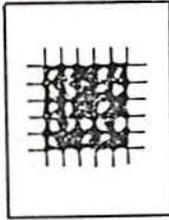
Nesta dissertação ele foi utilizado de modo a obter uma visão inicial do comportamento da camada de cobre eletrodepositada sobre o compósito PANi / PC, bem como avaliar a aderência da PANi sobre o polímero convencional.

Segundo o método, as amostras são cortadas com um dispositivo de corte de um gume, até a base, com seis cortes cruzados em ângulo reto. Após efetuados os cortes em grade, aplica-se uma fita colante pressionando-a bem sobre os cortes. Em seguida a fita é puxada rapidamente. Neste trabalho, os cortes foram feitos imediatamente ou após 12 horas da deposição de cobre.

A avaliação dos resultados é feita segundo um código de corte em grade Gr, verificando a área cortada e ensaiada com uma lupa.

Segundo a norma, caso o depósito apresente alta dureza ou excesso de camada de modo a impedir o corte até a base, o fato deve ser mencionado no relatório juntamente com os resultados obtidos.

Na seqüência encontra-se a descrição dos códigos de corte conforme a norma.

Código do corte em grade	Descrição	Figura
Gr 0	Os cantos dos cortes em grade retos. Sem nenhuma parte destacada.	
Gr 1	Nos cruzamentos dos cortes em grade destacam-se pequenas partes da pintura. A área destacada é cerca de 5% da área quadriculada.	
Gr 2	Nos cruzamentos e/ou ao longo dos cortes. Cerca de 15% da área quadriculada é destacada.	
Gr 3	A pintura destacou-se ao longo dos cortes parcial e/ou total, também há destacamento parcial e/ou total de alguns quadriculados. A área destacada é cerca de 35% da área quadriculada.	
Gr 4	A pintura destacou-se na forma e/ou de alguns quadriculados parcial e/ou total. Cerca de 65% da área quadriculada é destacada.	

2.3.5.2 Teste de Choque Térmico

Este teste, recomendado pela Associação Galvanotécnica da Alemanha [77], tem como objetivo dar também uma idéia da aderência do depósito metálico sobre o substrato. Através

deste teste verifica-se se o metal eletrodepositado suporta uma variação repentina de temperatura.

A amostra metalizada deve ser mergulhada em um banho de água quente de $80^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. Após, a amostra é imediatamente mergulhada em um banho de água fria de $5^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ também durante 1 hora. Este ciclo (banho quente/banho frio) é repetido por, no mínimo, 3 vezes sendo o último banho o banho quente.

As peças não podem flutuar na superfície. Evita-se este problema com o uso de dispositivos apropriados.

Após este teste, o depósito metálico não deve apresentar bolhas ou descascamento, ou seja, deve apresentar a mesma aparência inicial.

2.3.5.3 Teste de Aderência (*Pull-off Test*) (Norma ASTM D-4145)

Esta norma compreende o procedimento e a aparelhagem para avaliar o grau de aderência de um depósito qualquer a um substrato. É um método quantitativo onde mede-se a máxima tensão perpendicular à superfície do depósito que o mesmo é capaz de suportar até que a parte mais fraca do depósito é desprendida do substrato.

A amostra é colada com um adesivo especial, de modo a não interferir nos resultados, a uma peça de alumínio que é conectada à aparelhagem de teste. A força é aplicada numa taxa menor que 1MPa /s .

Dependendo da amostra este teste pode ser destrutivo.

Resultados e Discussão

Capítulo 3

3.1 POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA

3.1.1 Perfil do Potencial de Circuito Aberto

Através das medidas de potencial foi possível acompanhar o andamento das reações de oxidação *in situ*, examinando, desta forma, as possíveis formas intermediárias da polianilina que são formadas durante o percurso da reação de polimerização mediante a comparação das medidas de potencial com os estudos de voltametria cíclica.

As Figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 mostram o perfil do potencial de circuito aberto da polimerização química da anilina conduzida a temperatura de 0 a 5°C e utilizando como agentes oxidantes: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3 nas concentrações de $K = 4,9$ e $K = 2,0$, respectivamente, em HCl 1M.

Nos dois perfis, tendo como agente oxidante o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, observou-se que o potencial, no primeiro estágio da polimerização, atingiu um valor máximo de 0,76 V para $K = 4,9$ e 0,77 V para $K = 2,0$, formando um platô, seguido, em ambos os casos, de um rápido decaimento e de um platô de estabilização. A estabilização do potencial ocorreu em 18 minutos e 21 minutos e meio chegando a valores de 0,5 e 0,48 V para $K = 4,9$ e $K = 2,0$, respectivamente. Portanto, nas concentrações estudadas para o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, não houve diferença significativa no tempo de estabilização do potencial e nos próprios valores de potencial desenvolvidos pela reação de polimerização da anilina.

Para o agente oxidante $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $K = 4,9$, o potencial máximo ficou em 0,75 V, atingindo a estabilização em cerca de 14 minutos e meio em um valor de 0,47 V e, para o mesmo oxidante, porém com $K = 2,0$, o potencial máximo atingido foi de 0,76 V estabilizando-se no potencial de 0,44 V após 26 minutos.

Com o agente oxidante KIO_3 também foram testadas 2 condições. Com o valor de $K = 4,9$, o valor máximo de potencial da reação foi 0,58 V, bem abaixo dos demais, e estabilizou-se em 13 minutos num valor de 0,56 V. Com o valor de $K = 2,0$, o maior valor de potencial foi de 0,65 V e estabilizou-se em 20 minutos e meio também em 0,56 V. Da mesma forma que com os outros agentes oxidantes, antes de chegar ao platô final de estabilização, o potencial da reação mostrou um ligeiro aumento e depois um decaimento.

É importante salientar que este valor de potencial de estabilização de 0,56 V, obtido nas duas concentrações de KIO_3 , foi observado durante o acompanhamento do potencial desenvolvido pela reação por 2 horas.

A Tabela 3.1 mostra os valores de potencial máximo, tempo e potencial de estabilização desenvolvidos na reação em função dos agentes oxidantes nas concentrações correspondentes a $K = 4,9$ e $K = 2,0$.

Tabela 3.1 - Valores de potencial máximo, tempo e potencial de estabilização da reação de polimerização química da anilina em função dos agentes oxidantes $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3 nas concentrações relativas a $K = 4,9$ e $K = 2,0$, dopagem ácida: HCl 1M.

Parâmetros	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		KIO_3	
	4,9	2,0	4,9	2,0	4,9	2,0
Potencial máximo (V)	0,76	0,77	0,75	0,76	0,58	0,65
tempo de estabilização (min)	18	21,5	14,5	26	13*	20,5*
Potencial de estabilização (V)	0,5	0,48	0,47	0,44	0,56*	0,56*

* Valores obtidos pelo acompanhamento do potencial por 2 horas de polimerização.

Verifica-se que nos três agentes oxidantes utilizados, o tempo de estabilização é tão mais longo quanto maior a concentração do agente oxidante.

Apenas para o KIO_3 , o maior valor de potencial máximo é obtido quando o agente oxidante está presente em maior quantidade, ou seja, quando $K = 2,0$. Para os demais agentes oxidantes, a diferença entre os potenciais máximos atingidos pela reação, nas diferentes concentrações de agente oxidante, não é significativa.

Para analisar as possíveis estruturas poliméricas que se formam durante a reação de polimerização da anilina, costuma-se confrontar estes resultados com os estudos de voltametria cíclica [82,83].

Analisando-se o voltamograma apresentado na literatura (vide Figura 1.17, página 29) [14], o segundo processo eletroquímico é atribuído a transição da forma nigranilina (azul) para

a forma pernigranilina (violeta), cujo pico situa-se a cerca de 0,75 V e, para a forma protonada da esmeraldina (verde), é atribuída a faixa de potencial situada entre 0,2 e 0,5 V.

Assim, os valores de potencial máximo encontrados no primeiro estágio de polimerização da anilina com os agentes oxidantes $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,75 a 0,77 V, correspondem aos valores de formação de uma forma intermediária completamente oxidada, a pernigranilina, estando de acordo com o mecanismo de polimerização proposto por Wei *et al.* apresentado na Figura 1.7, página 10.

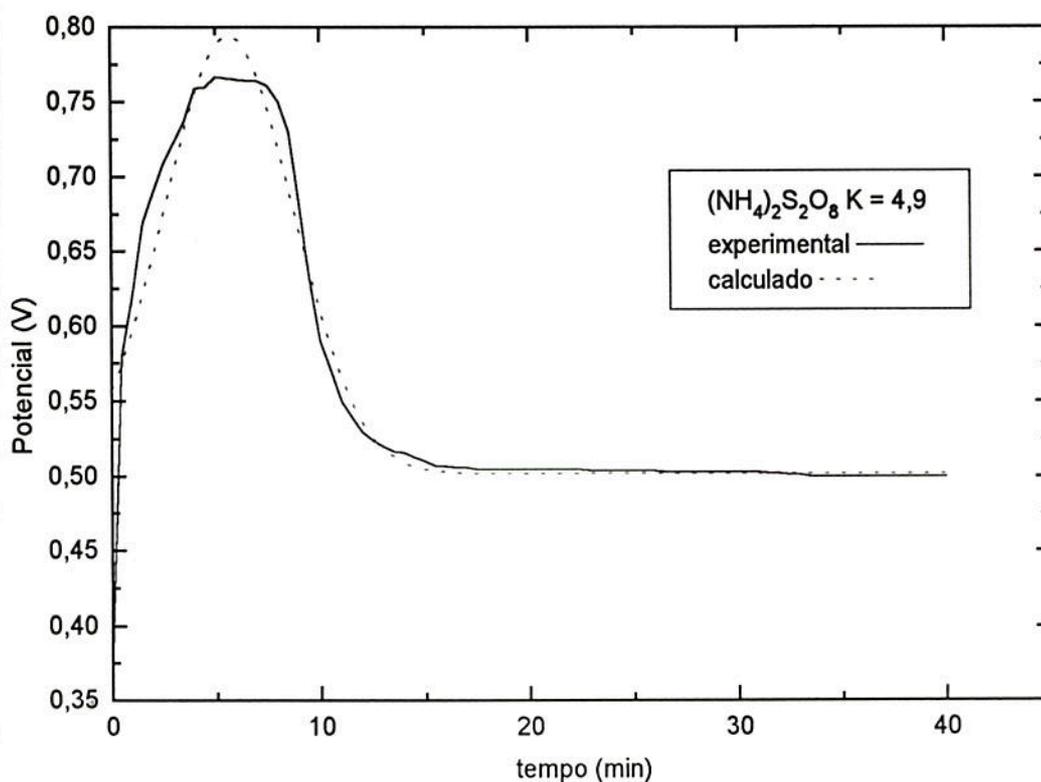


Figura 3.1- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, HCl 1M.

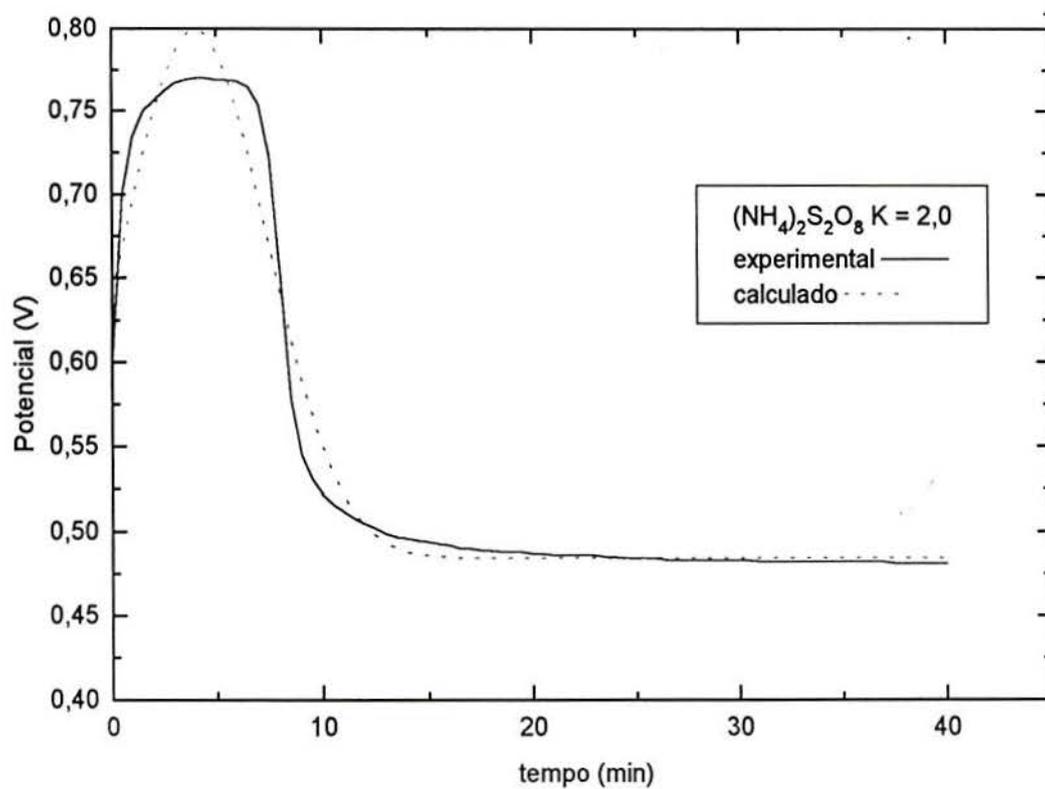


Figura 3.2- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com (NH₄)₂S₂O₈, K = 2,0, HCl 1M.

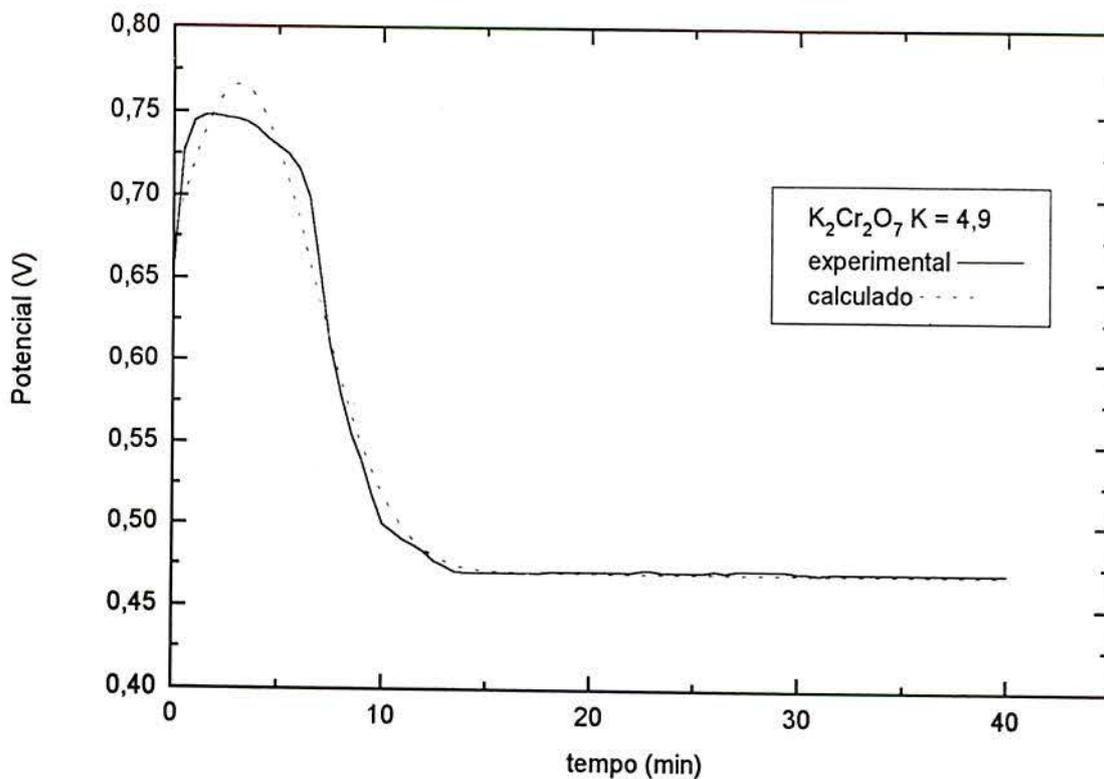


Figura 3.3- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com $K_2Cr_2O_7$, K = 4,9, HCl 1M.

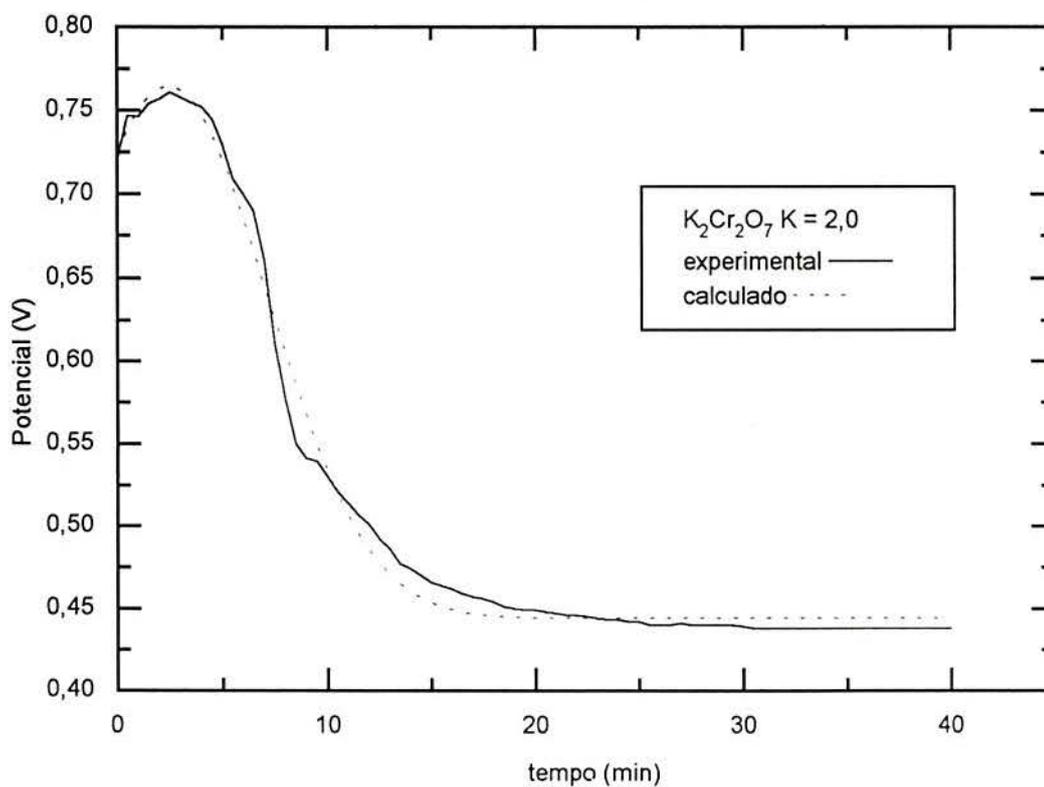


Figura 3.4- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com $K_2Cr_2O_7$, K = 2,0, HCl 1M.

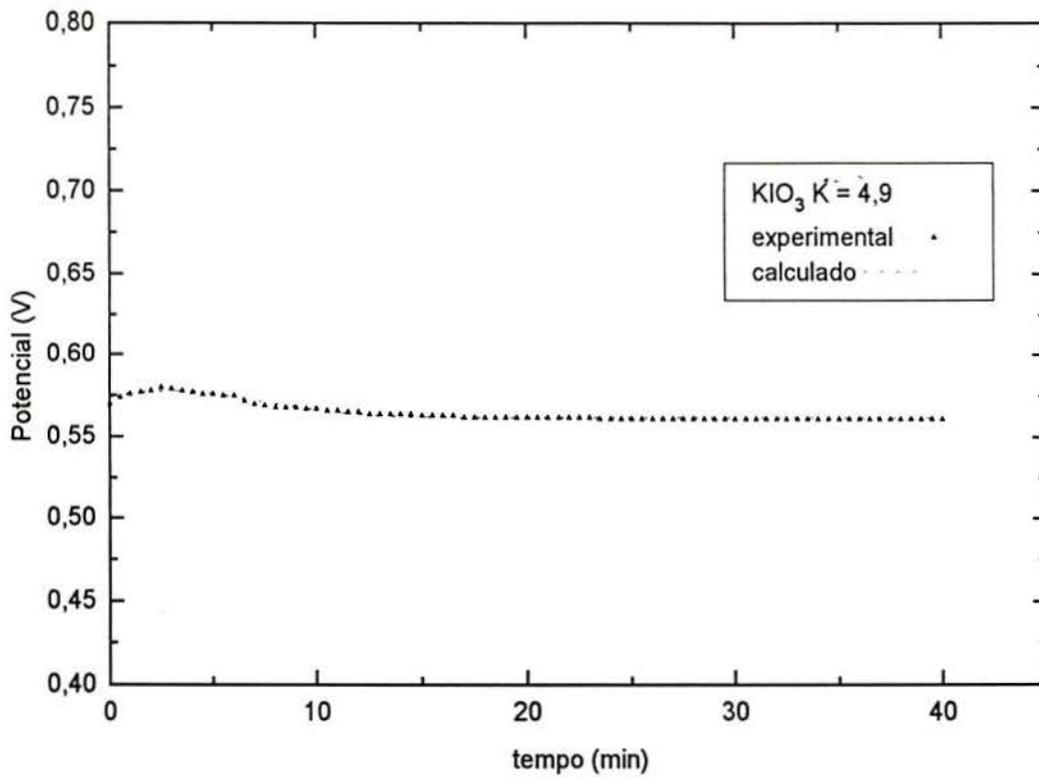


Figura 3.5- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com KIO_3 , $K = 4,9$, HCl 1M.

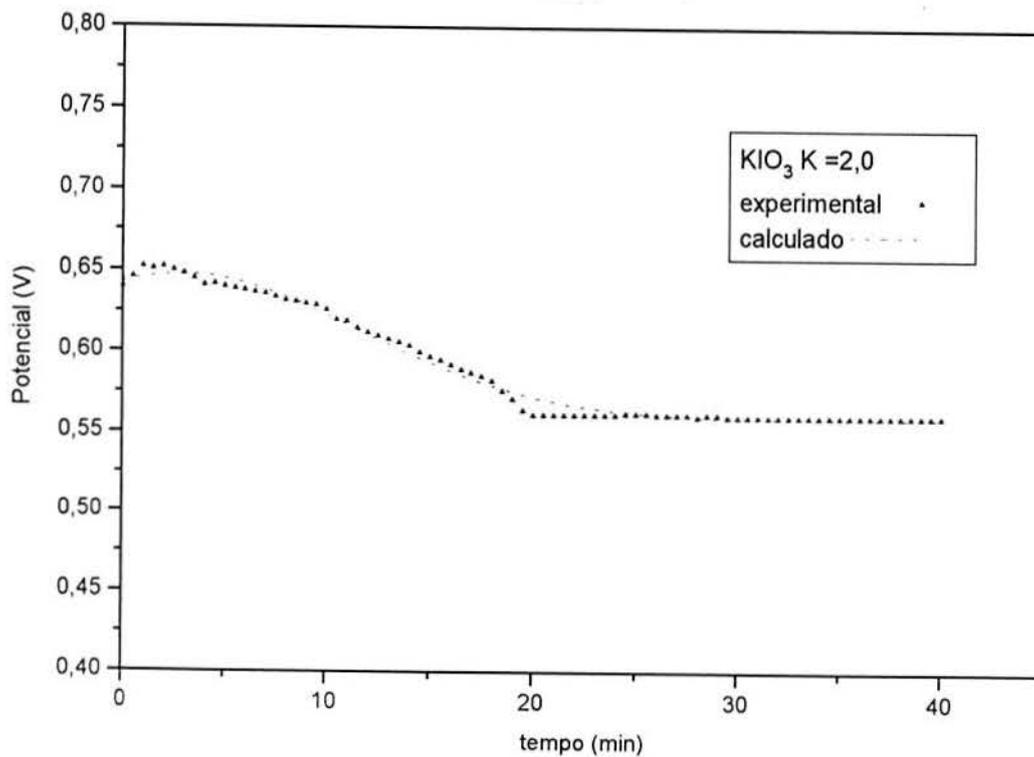


Figura 3.6- Potencial de circuito aberto da reação de polimerização da anilina sintetizada quimicamente com KIO_3 , $K = 2,0$, HCl 1M.

Quando o KIO_3 é utilizado como agente oxidante, os valores de potencial máximo obtidos foram de 0,58 e 0,65 V, valores que correspondem a forma nigranilina que possui nível de oxidação inferior ao da forma pernigranilina.

Outra característica apresentada durante a síntese com KIO_3 é que o potencial de estabilização da reação é o maior, 0,56 V, em relação às reações conduzidas com os demais agentes oxidantes e o valor deste potencial está situado fora da faixa atribuída à formação da forma esmeraldina.

Devido a este resultado duvidoso obtido com o KIO_3 , foi realizada a leitura do potencial da mesma reação após 24 horas e este se encontrou em 0,4 V nas duas concentrações estudadas para este agente oxidante. Isto indica que o potencial abaixa ainda mais após 2 horas decorridas do início da reação de uma forma bastante lenta. Provavelmente o mecanismo de polimerização da anilina com KIO_3 seja diferente do apresentado pelos demais oxidantes.

Quando a anilina é misturada com o agente oxidante num tanque de reação contendo solução ácida e mantida nele por um certo período de tempo, a solução gradualmente torna-se colorida e um precipitado escuro surge. A coloração do solvente é possivelmente devido a formação de oligômeros solúveis [24].

De fato, observou-se experimentalmente, logo após a mistura da anilina com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, o surgimento de uma coloração violácea na solução reacional que é característica de oligômeros solúveis que encontram-se na forma pernigranilina. Na polimerização com o agente oxidante $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, onde o potencial também atinge um valor máximo característico da pernigranilina, a cor inicial da solução é verde, provavelmente mascarada pela coloração dos íons cromo que sofrem redução. Em ambos os casos, o precipitado de PANi (de coloração verde escura) começa a aparecer por volta de 2 minutos após a mistura completa dos reagentes.

Na polimerização com KIO_3 , em ambas as concentrações de agente oxidante, a solução permanece incolor até pouco antes da estabilização do potencial quando a solução então torna-se verde e logo em seguida forma-se um precipitado de cor escura.

Todas estas observações indicam que não há formação da forma pernigranilina na polimerização conduzida com KIO_3 que é comprovadamente o reagente de poder oxidante inferior aos outros dois e, ainda, ele oxida o polímero de maneira não uniforme, como será confirmado pelos estudos de voltametria cíclica do polímero obtido após 2 horas de polimerização, item 3.2.4.

3.1.2 Rendimento da Reação de Polimerização

Para a determinação do rendimento da reação de polimerização, partiu-se de 4 ml de anilina (4,08 g). Logo, a maior massa de íons cloro incorporada ao polímero é 0,7763g que

corresponde a 50% dos moles iniciais de anilina, conforme considerações relatadas no procedimento experimental. Com os parâmetros reacionais: temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas, dopagem ácida: HCl 2M obteve-se os seguintes resultados de rendimento de polimerização, indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Rendimento da reação de polimerização da anilina em função do agente oxidante e sua concentração. Condições experimentais: temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas, dopagem ácida HCl 2M.

(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈			K ₂ Cr ₂ O ₇			KIO ₃		
K	Massa pó de PAni (g)	Rendimento (%)	K	Massa pó de PAni (g)	Rendimento (%)	K	Massa pó de PAni (g)	Rendimento (%)
0,9	4,3269	89	0,9	4,7203	97	0,9	4,2742	88
1,5	2,2671	47	1,8	2,4475	50	1,8	2,0823	43
2,8	1,4712	30	2,3	2,2753	47	2,8	1,8085	37
3,9	1,1131	23	2,8	1,9371	40	3,3	0,9262	19
4,9	0,9679	20	4,9	0,9650	20	4,9	0,6818	14

Observou-se que o rendimento da polimerização da anilina aumenta com o aumento da quantidade de agente oxidante empregado, ou seja, com a diminuição do valor do parâmetro K ou ainda quando a quantidade de agente oxidante aproxima-se do valor estequiométrico onde $K = 1$, o que era esperado. Isto é válido para qualquer um dos agentes oxidantes estudados.

Na Figura 3.7 os dados da Tabela 3.2 são plotados graficamente mostrando o comportamento do rendimento da reação de polimerização em função do tipo e concentração de agente oxidante.

O rendimento da reação, quando o valor de K é próximo de 1, não apresentou um valor próximo de 100% devendo-se levar em conta que o tempo de reação de polimerização utilizado foi de 2 horas na temperatura de 0 a 5°C, além de ter-se assumido, por considerações iniciais, que o polímero encontra-se 50% protonado, o que alteraria principalmente a massa de contraíons Cl⁻ necessária para neutralizar as cargas positivas.

Segundo Neoh *et al.* [36], o rendimento da reação aumenta com o aumento do tempo de polimerização. Por exemplo, quando a reação é conduzida a baixas temperaturas, o rendimento da reação aumenta de 20% em 2 horas para 50% em 5 horas ((NH₄)₂S₂O₈, razão molar anilina/agente oxidante = 1, ou seja, $K = 1,25$).

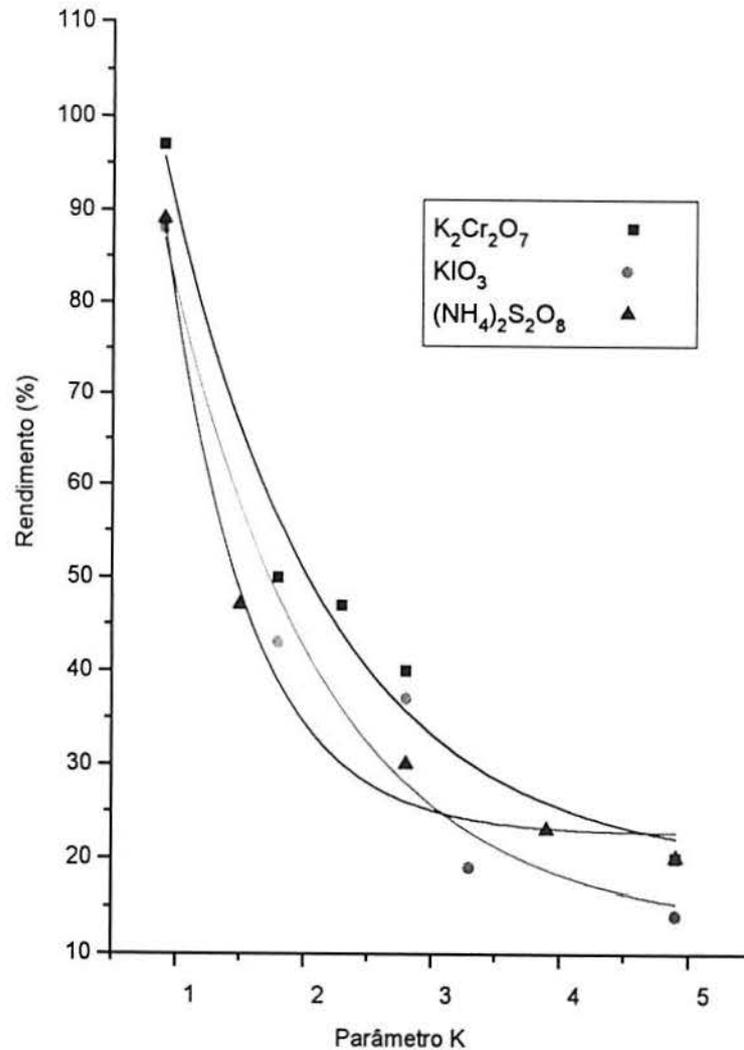


Figura 3.7 - Rendimento da reação de polimerização da anilina em função do tipo $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$ e KIO_3) e concentração de agente oxidante. $T(^{\circ}C) = 0-5$, $t = 2$ horas, HCl 2M.

O rendimento da reação obtido durante o experimento em condições muito próximas a esta (Tabela 3.2), K entre 1,5 e 1,8, apresenta um rendimento de quase 50% em tempo de polimerização de 2 horas, valores coincidentes com os dados experimentais do trabalho de De Paoli *et al.* [52].

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA PANi

3.2.1 Condutividade Elétrica

3.2.1.1 Condutividade do Pó Sintetizado entre 0 e 5°C

As condutividades apresentadas na Tabela 3.3, foram medidas em pós obtidos por

polimerização com HCl 2M e tempo reacional de 2 horas. O valor de $K = 0,6$ foi escolhido para o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ porque, segundo a bibliografia [52], mesmo com valor baixo de K este agente oxidante conduz a obtenção da PANi com um nível de condutividade considerável, ao contrário dos demais oxidantes.

Tabela 3.3- Condutividade do pó da PANi em função dos agentes oxidantes $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3 em diferentes concentrações dos mesmos. Condições experimentais: temperatura: $0-5^\circ\text{C}$, tempo: 2 horas, dopagem ácida HCl 2M.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		KIO_3	
K	Condutividade (S/cm)	K	Condutividade (S/cm)	K	Condutividade (S/cm)
0,6	1,3	0,9	4,1	0,9	0,04
0,9	3,1	1,8	8,3	1,8	2,1
1,5	3,0	2,3	8,5	2,8	3,4
2,8	6,3	2,8	7,3	3,3	4,5
3,9	8,8	4,9	7,7	4,9	5,9

O comportamento da condutividade da polianilina em função dos três oxidantes nas concentrações estudadas não é igual. Assim, com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, após um valor baixo inicial, a condutividade aumenta e mantém-se praticamente igual na faixa de K utilizada no experimento. O maior valor de condutividade foi obtido com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 3,9$, segundo Tabela 3.3. Para a PANi sintetizada com KIO_3 , as condutividades apresentaram um valor inferior aos obtidos a partir dos outros dois agentes oxidantes em todos os valores de K estudados.

Na Figura 3.8 os dados da Tabela 3.3 estão representados graficamente.

Confrontando-se as Figuras 3.7 e 3.8, observa-se um comportamento diferente da concentração de agente oxidante empregada em relação ao rendimento da polimerização e à condutividade do polímero. A diminuição na condutividade em altas concentrações de agente oxidante pode ser explicada pelo aumento na concentração de radicais-cátion que geram cadeias poliméricas de menor comprimento. Por outro lado, a alta concentração de radicais-cátion aumenta a concentração de oligômeros insolúveis, aumentando o rendimento da reação [84].

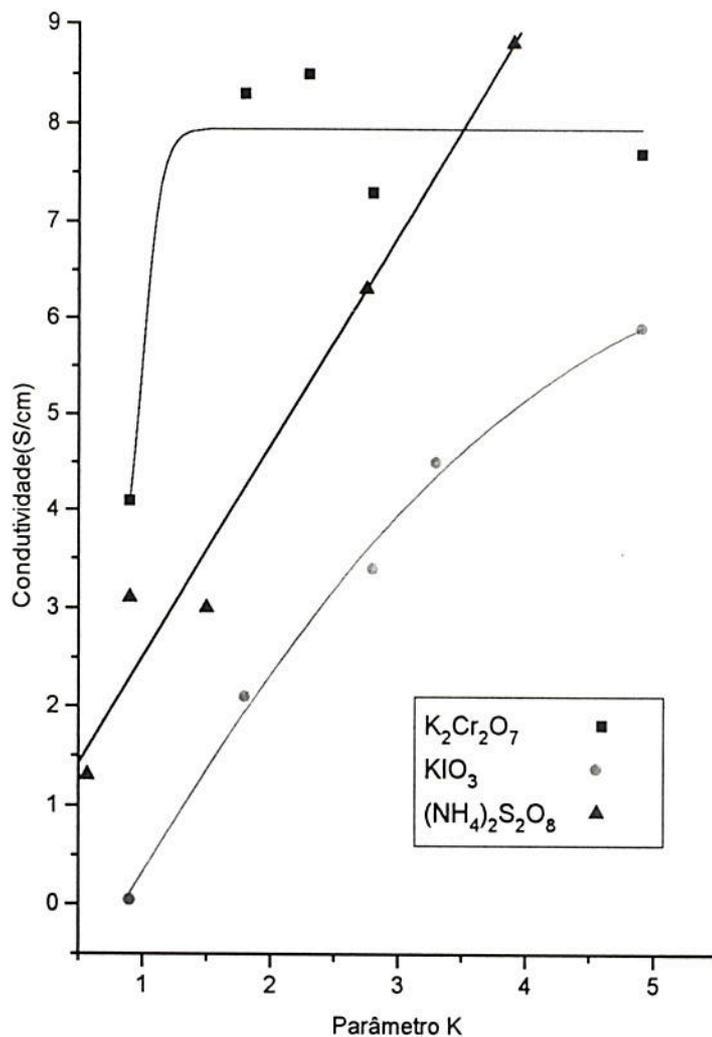


Figura 3.8 - Condutividade da PANi em função do tipo ($(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$ e KIO_3) e concentração de agente oxidante. $T(^{\circ}C) = 0-5$, $t = 2$ horas, HCl 2M.

Pela análise da Tabela 3.4 comprova-se que o comportamento dos valores da condutividade das amostras sintetizadas com $(NH_4)_2S_2O_8$ é uma reta ascendente e, com $K = 4,9$ em HCl 2M, a média do valor de condutividade obtido experimentalmente foi de 9,8 S/cm, através da qual pode-se também analisar a influência da concentração de HCl (1M e 2M) na condutividade do polímero sintetizado quimicamente com $(NH_4)_2S_2O_8$, $K = 4,9$.

Observa-se que a média dos valores da condutividade do pó de PANi sintetizados em HCl 2M são ligeiramente inferiores aos valores obtidos em HCl 1M.

3.2.1.2 Condutividade do Pó Sintetizado entre 20 e 25°C

A síntese de PANi nesta faixa de temperatura foi estudada em dois tempos reacionais: 2 horas e 24 horas em meio HCl 1M e agente oxidante $(NH_4)_2S_2O_8$, $K = 4,9$.

Tabela 3.4- Condutividade do pó de PANi sintetizado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, em função das concentrações de HCl 1M e 2M. Condições experimentais: temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas.

Amostra	Dopagem Ácida	Condutividade (S/cm)
1	HCl 1M	6,4
2	HCl 1M	9,2
3	HCl 1M	9,2
4	HCl 1M	7,9
5	HCl 1M	13,4
6	HCl 1M	15,8
7	HCl 1M	14,5
8	HCl 1M	11,6
9	HCl 1M	15,8
10	HCl 1M	14,5
11	HCl 2M	4,7
12	HCl 2M	5,6
13	HCl 2M	8,1
14	HCl 2M	11,5
15	HCl 2M	9,2
16	HCl 2M	12,4
17	HCl 2M	12,4
18	HCl 2M	8,1
19	HCl 2M	13,4
20	HCl 2M	12,4
Média	HCl 1M	11,8
Média	HCl 2M	9,8

A Tabela 3.5 mostra os resultados dos valores de condutividade obtidos nas condições de temperatura de polimerização de 20-25°C e tempo reacional de 2 e 24 horas.

Observa-se que um tempo mais longo de reação nestas condições permite a síntese da PANi com condutividade superior.

Tabela 3.5- Condutividades do pó de PANi sintetizado com agente oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, em HCl 1M em função do tempo de reação na temperatura de síntese de 20 a 25 °C.

Amostra	Tempo reacional (h)	Condutividade (S/cm)
1	2	$9,2 \times 10^{-2}$
2	2	$8,1 \times 10^{-2}$
3	2	$7,6 \times 10^{-2}$
4	2	$8,5 \times 10^{-2}$
5	24	$3,3 \times 10^{-1}$
6	24	$6,0 \times 10^{-1}$
7	24	$2,2 \times 10^{-1}$
8	24	$7,6 \times 10^{-1}$

Além disto, as condutividades da polianilina sintetizada a temperatura de 20 a 25 °C são 2 ordens de magnitude inferiores as apresentadas pelo material sintetizado na faixa de temperatura de 0 a 5°C, estando de acordo com trabalho de Gospodinova *et al.* [85].

Segundo estes autores, a hidrólise das ligações carbono-nitrogênio imina, que é bastante significativa em valores de pH maiores que 4 e menores que 1,5, acarreta na diminuição do peso molecular do polímero e até mesmo do rendimento da polimerização, conforme reação abaixo:



Como a reação de polimerização é altamente exotérmica enquanto a hidrólise é endotérmica, a taxa de hidrólise diminuirá substancialmente com a diminuição da temperatura. Logo, a diminuição da temperatura reacional resulta num aumento da condutividade do material, uma vez que polímeros com pesos moleculares mais altos apresentam menos defeitos correspondentes aos finais de cadeia, facilitando o processo de condução eletrônica.

Pela análise das Tabelas 3.4 e 3.5 verifica-se que a temperatura de 0-5°C, em meio HCl 1M, e 2 horas de reação mostram-se como as condições mais adequadas a obtenção de polianilinas com valores de condutividades mais elevados.

3.2.1.3 Condutividade do Filme de PANi sobre PC

Todas as medidas foram feitas em filmes sintetizados com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na temperatura

de 0 a 5 °C, tempo reacional de 2 horas.

3.2.1.3.1 Condutividade em Função da Concentração de HCl

As medidas de condutividade do filme de PANi sobre polímeros convencionais não mostraram diferenças significativas em relação ao substrato utilizado (PEAD, PP, ABS, PVC), conforme Tabela 3.6.

Tabela 3.6- Condutividades do filme de PANi sobre diferentes polímeros convencionais (PEAD, PP e ABS). Condições experimentais: temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$ e dopagem ácida: HCl 2M ou 1M.

Amostra	Substrato PC	Dopagem Ácida	Condutividade (S/cm)
1	PEAD	HCl 2M	$9,4 \times 10^{-4}$
2	PEAD	HCl 2M	$6,6 \times 10^{-4}$
3	PEAD	HCl 1M	$1,4 \times 10^{-3}$
4	PEAD	HCl 1M	$1,4 \times 10^{-3}$
5	PP	HCl 2M	$7,5 \times 10^{-4}$
6	PP	HCl 2M	$3,8 \times 10^{-4}$
7	PP	HCl 1M	$7,4 \times 10^{-4}$
8	PP	HCl 1M	$1,5 \times 10^{-3}$
9	ABS	HCl 2M	$6,6 \times 10^{-4}$
10	ABS	HCl 2M	$9,7 \times 10^{-4}$
11	ABS	HCl 1M	$1,5 \times 10^{-3}$
12	ABS	HCl 1M	$9,1 \times 10^{-4}$
13	PVC	HCl 2M	$5,7 \times 10^{-4}$
14	PVC	HCl 2M	$5,2 \times 10^{-4}$
15	PVC	HCl 1M	$6,8 \times 10^{-4}$
16	PVC	HCl 1M	$8,9 \times 10^{-4}$

Portanto, os filmes de PANi sobre os substratos plásticos apresentaram condutividades na faixa de 10^{-4} a 10^{-3} S/cm.

Mesmo nos filmes de PANi pode-se visualizar um sensível aumento na condutividade quando se utiliza HCl na concentração de 1M durante a síntese.

Segundo Ray *et al.* [46], em $\text{pH} = 0$, quando a maior parte da porção reduzida da polianilina foi convertida em radical poli-semiquinona juntamente com a porção oxidada, o polímero apresentaria 1,7% de amins protonadas e 46,5% de iminas protonadas, considerando-se nível de oxidação $(1-y) = 0,5$.

No pH menor que zero, tendo como exemplo uma solução aquosa de HCl 2M, o excesso de íons H^+ pode, após ter protonado os nitrogênios imina, continuar protonando alguns nitrogênios amina a mais os quais sabidamente servem de barreira ao transporte de elétrons [30,46].

Isto pode ser observado mesmo no comportamento do polímero quando submetido a uma voltametria cíclica [14]. Partindo-se do polímero totalmente reduzido, o primeiro pico de oxidação revela uma estrutura com nitrogênios amina protonados na faixa de pH entre -0,2 e -2,12 (1M e 6M, respectivamente) enquanto que, teoricamente, os mesmos não existiriam na faixa de pH de 1 a 4 (Equações (1.6) e (1.8) do item 1.7.3.1, página 30). Entre os valores de pH -0,2 e 1, as equações citadas ocorrem em extensões intermediárias, ou seja, quanto menor o pH , mais protonada está a forma reduzida da PANi.

Porém, o melhor pH a ser utilizado na síntese é o $\text{pH} = 0$, pois em valores de pH maiores há uma diminuição dos nitrogênios imina protonados que são os responsáveis pelo processo de condução eletrônica [46].

Não houve diferença significativa nas medidas de condutividade dos filmes depositados quimicamente sobre os diferentes substratos poliméricos e os tempos de pré-condicionamento não alteraram significativamente os resultados de condutividade do polímero.

3.2.1.3.2 Estudo da Condutividade do Filme em Função do Tipo de Dopagem Ácida

Procurou-se estudar o efeito do dopante ácido sobre a condutividade dos filmes de PANi e para tanto escolheu-se o HClO_4 e o H_2SO_4 , ambos na concentração de 1M.

Em ambos os casos o agente oxidante empregado foi o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, a temperatura reacional foi de $0-5^\circ\text{C}$, o tempo reacional 2 horas e os substratos escolhidos foram o polietileno (PEAD) e o polipropileno (PP).

Na Tabela 3.7 pode-se observar os resultados obtidos na condutividade utilizando HClO_4 na função de dopante.

Utilizando-se o ácido perclórico, todas as condutividades dos filmes das 8 amostras ficaram na ordem de 10^{-3} S/cm mostrando uma ligeira superioridade em relação ao HCl 1M (item 3.2.1.3.1). Novamente não pode-se afirmar precisamente que há influência do substrato, quando convenientemente tratado, na condutividade do filme.

Na Tabela 3.8 encontram-se os dados obtidos experimentalmente com H_2SO_4 .

Tabela 3.7 - Condutividade dos filmes de PANi sobre substratos de PEAD e PP com dopagem ácida de HClO₄ 1M. Condições experimentais: temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas, agente oxidante: (NH₄)₂S₂O₈, K = 4,9.

Amostra	Polímero Convencional	Condutividade (S/cm)
1	PEAD	1,7 × 10 ⁻³
2	PEAD	1,1 × 10 ⁻³
3	PEAD	3,1 × 10 ⁻³
4	PEAD	1,4 × 10 ⁻³
5	PP	1,1 × 10 ⁻³
6	PP	1,2 × 10 ⁻³
7	PP	1,7 × 10 ⁻³
8	PP	1,4 × 10 ⁻³

Tabela 3.8 - Condutividade dos filmes de PANi com dopagem ácida de H₂SO₄. Condições experimentais: temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas e agente oxidante: (NH₄)₂S₂O₈, K = 4,9.

Amostra	Polímero Convencional	Condutividade (S/cm)
1	PEAD	7,17 × 10 ⁻⁴
2	PEAD	9,08 × 10 ⁻⁴
3	PEAD	1,39 × 10 ⁻³
4	PEAD	1,05 × 10 ⁻³
5	PP	9,38 × 10 ⁻⁴
6	PP	9,45 × 10 ⁻⁴
7	PP	1,30 × 10 ⁻³
8	PP	9,20 × 10 ⁻⁴

Os valores de condutividade obtidos com H₂SO₄ foram similares aos obtidos utilizando HCl 1M, porém a condutividade média com HCl 1M é levemente superior.

Analisando as morfologias dos diferentes filmes sintetizados eletroquimicamente com HCl, H₂SO₄ e HClO₄, Vaschetto *et al.* [86] relacionaram a morfologia com a condutividade apresentada pelo polímero. Os filmes sintetizados com HClO₄ apresentam morfologia semelhante a do poliacetileno, ou seja, na forma de fibrilas que permite uma condução por deslocalização de elétrons π muito maior que nos filmes sintetizados a partir de HCl e H₂SO₄

que apresentam uma morfologia granular do tipo "couve-flor". Em princípio, a morfologia na forma de fibrilas apresentaria uma área exposta maior que a morfologia granular, a qual facilitaria a interação dopante-PAni, aumentando assim a condutividade do polímero.

Ainda neste trabalho, as polianilinas sintetizadas eletroquimicamente em HCl e H₂SO₄ não apresentaram grandes diferenças em seus espectros de absorção eletrônica. Porém, a PAni sintetizada com HClO₄ apresenta uma absorção maior, comparando-se filmes de mesma espessura e a um mesmo potencial, atribuída a um crescimento do número de dopantes na matriz polimérica, uma vez que o crescimento da intensidade no espectro de absorção segue a Lei de Beer.

Da mesma forma, Neoh *et al.* [36] observaram que, na PAni sintetizada com HClO₄, existe protonação completa das unidades imina pelo contra-íon ClO₄⁻, enquanto uma pequena quantidade de unidades imina não protonadas é observada na PAni sintetizada com HCl 1M. Sabendo-se que a condutividade da PAni é dependente da protonação dos nitrogênios imina, chega-se a conclusão de que o polímero dopado com HClO₄ apresentará uma maior condutividade.

Brett *et al.* [87] também mostram a existência de um efeito do contra-íon na condutividade apresentada pela PAni. Neste trabalho comprova-se que, a pH = 3,5, amostras de PAni, tendo Cl⁻ e SO₄⁻ como contra-íon, apresentam um *gap* superior a 3 eV, enquanto que a PAni sintetizada com HClO₄ apresenta um *gap* inferior a 3 eV, significando que este polímero possui uma condutividade mais elevada.

Quanto a dopagem realizada com a mistura 2,3 HF : NH₄F não foi possível obter resultados reprodutíveis. Os melhores valores encontrados ficaram na faixa de 1-2 x 10⁻⁴ S/cm. Ao utilizar-se HF sozinho na concentração de 1M a resistência do polímero aumentou muito, provavelmente pelo fato de que o HF é um ácido que apresenta uma constante de ionização mais baixa em relação aos demais ácidos utilizados.

Neste estágio, pode-se chegar a algumas conclusões a respeito da influência do agente oxidante, da dopagem ácida e da temperatura reacional na condutividade da PAni. Quanto maior a concentração de agente oxidante, menor será a condutividade. O agente oxidante que apresentou o maior valor de condutividade foi o (NH₄)₂S₂O₈ na concentração relativa a K = 4,9. Quanto à dopagem ácida, estudada através de filmes poliméricos, os melhores resultados foram obtidos com os ácidos HCl e HClO₄, ambos na concentração de 1M e, em relação a temperatura reacional, as temperaturas mais baixas (0-5°C) foram mais favoráveis à formação de um polímero mais condutor.

3.2.2 Análise por Infra-Vermelho

Através da espectroscopia de infra-vermelho foi possível realizar uma análise qualitativa dos grupos químicos presentes no polímero.

Os espectros de I.V. de amostras de PANi dopadas com HCl 2M e oxidadas com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ encontram-se nas Figuras 3.9 e 3.10, com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nas Figuras 3.11 e 3.12 e com KIO_3 nas Figuras 3.13 e 3.14. Foram realizados espectros em duas concentrações diferentes de cada agente oxidante com o objetivo de verificar possíveis diferenças presentes nos mesmos em função dos valores de condutividade apresentados pelo polímero nas duas concentrações.

Nota-se que os picos obtidos experimentalmente coincidem com os picos característicos da PANi descritos na literatura, ou seja, os picos aparecem próximos aos números de onda estabelecidos.

A Tabela 3.9 mostra os números de onda dos picos descritos na literatura para o espectro de Infra-Vermelho da PANi e sua vibração correspondente.

Tabela 3.9- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi - número de onda e vibração correspondente.

Número de onda (cm^{-1})	Vibração	Referência
3100-3500	Estiramento N-H	32,36,67,68
próximo a 1600	Estiramento =Q= (anel quinóide)	45,67,69
próximo a 1500	Estiramento -B- (anel benzenóide)	45,67,69
próximo a 1240-1300	Estiramento C-N das aminas aromáticas secundárias	45,68,69
próximo a 1140	Banda eletrônica ou banda vibracional do N quinona	58,69
próximo a 820	Deformação angular fora do plano C-H no anel 1,4-dissubstituído	36,45,69

Deve-se destacar que não foram observadas diferenças marcantes entre os espectros da PANi sintetizada com os diferentes agentes oxidantes nas concentrações analisadas.

Os números de onda dos picos de absorção encontrados experimentalmente que representam estas características estruturais do polímero encontram-se na Tabela 3.10 ou podem ser verificados diretamente nos respectivos espectros.

Pela análise da Tabela 3.10 e dos espectros apresentados, verifica-se que a banda próxima a 820 cm^{-1} , característica das cadeias *p*-dissubstituídas, está presente em todos os espectros. Observou-se que, quanto maior o valor de K, esta banda está situada em números de onda menores ($795\text{-}799 \text{ cm}^{-1}$).

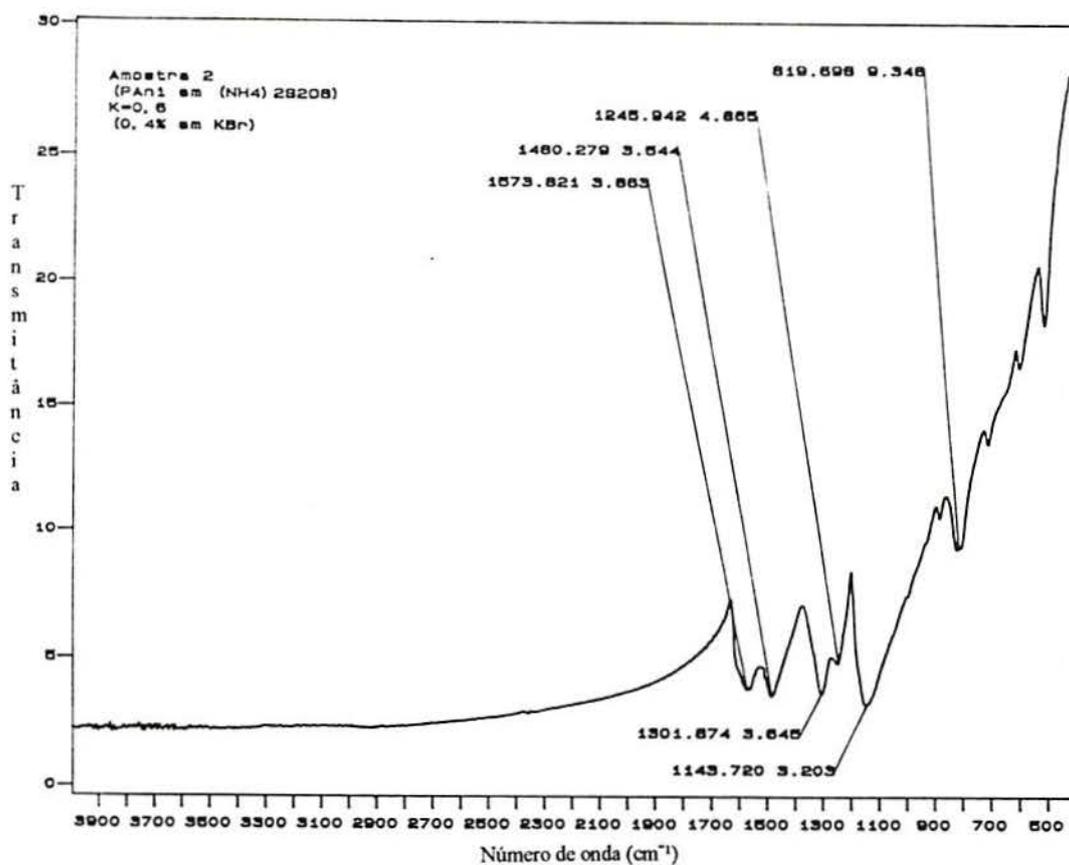


Figura 3.9 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K=0,6, HCl 2M.

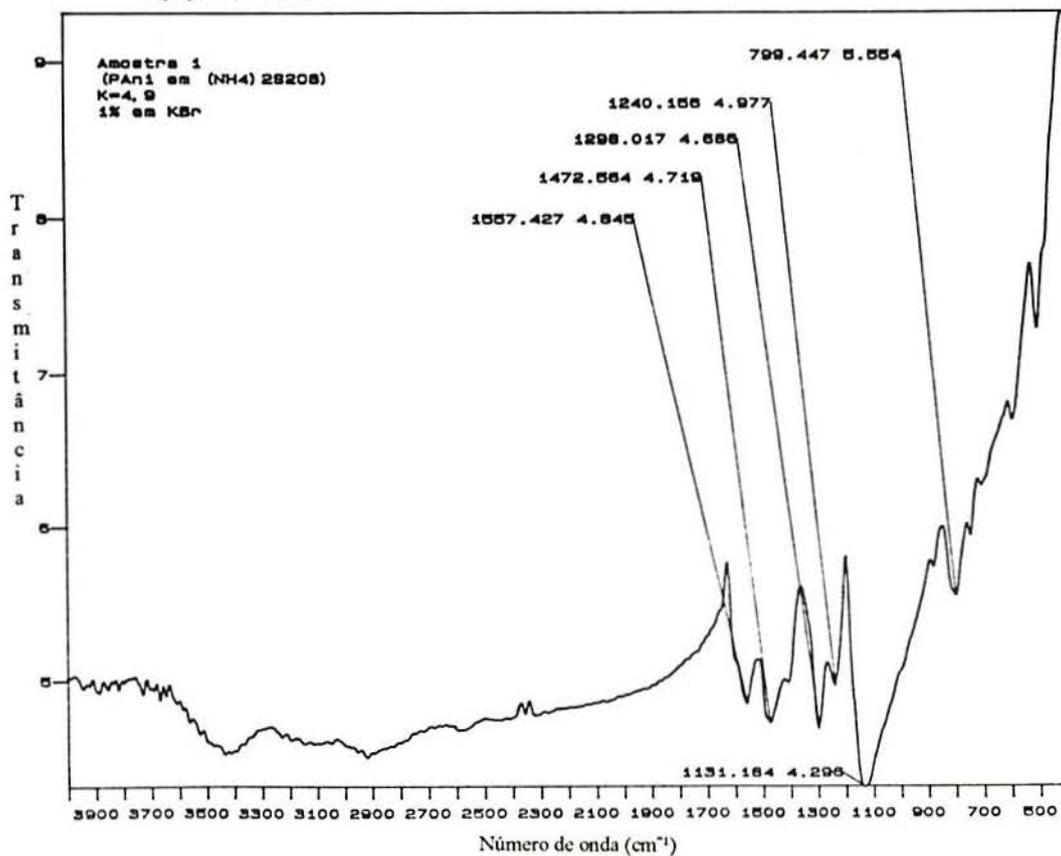


Figura 3.10 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K=4,9, HCl 2M.

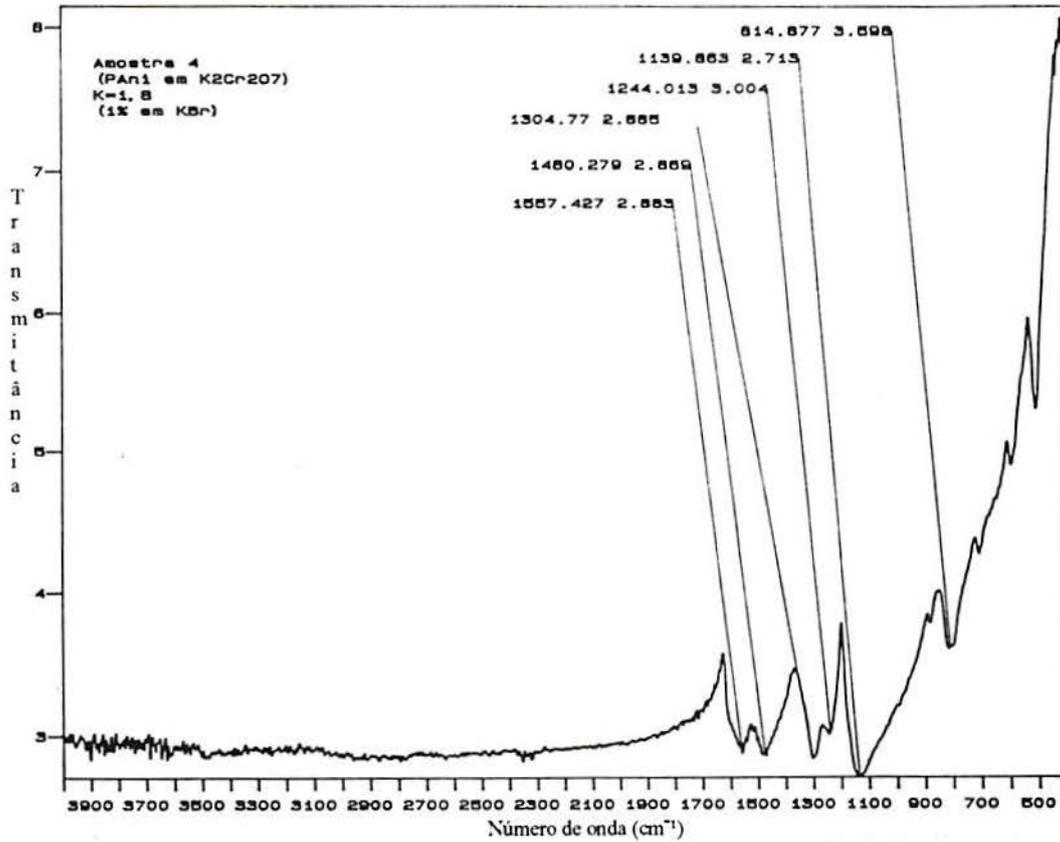


Figura 3.11- Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com K₂Cr₂O₇, K = 1,8, HCl 2M.

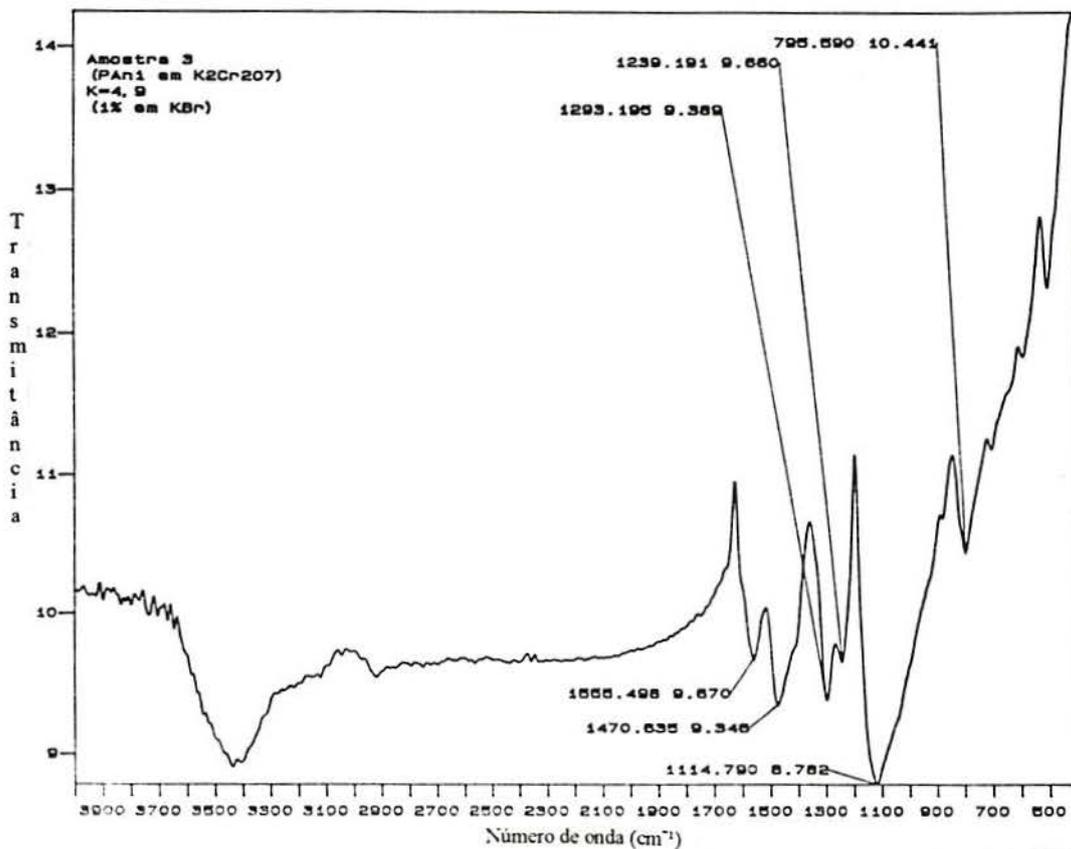


Figura 3.12- Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com K₂Cr₂O₇, K = 4,9, HCl 2M.

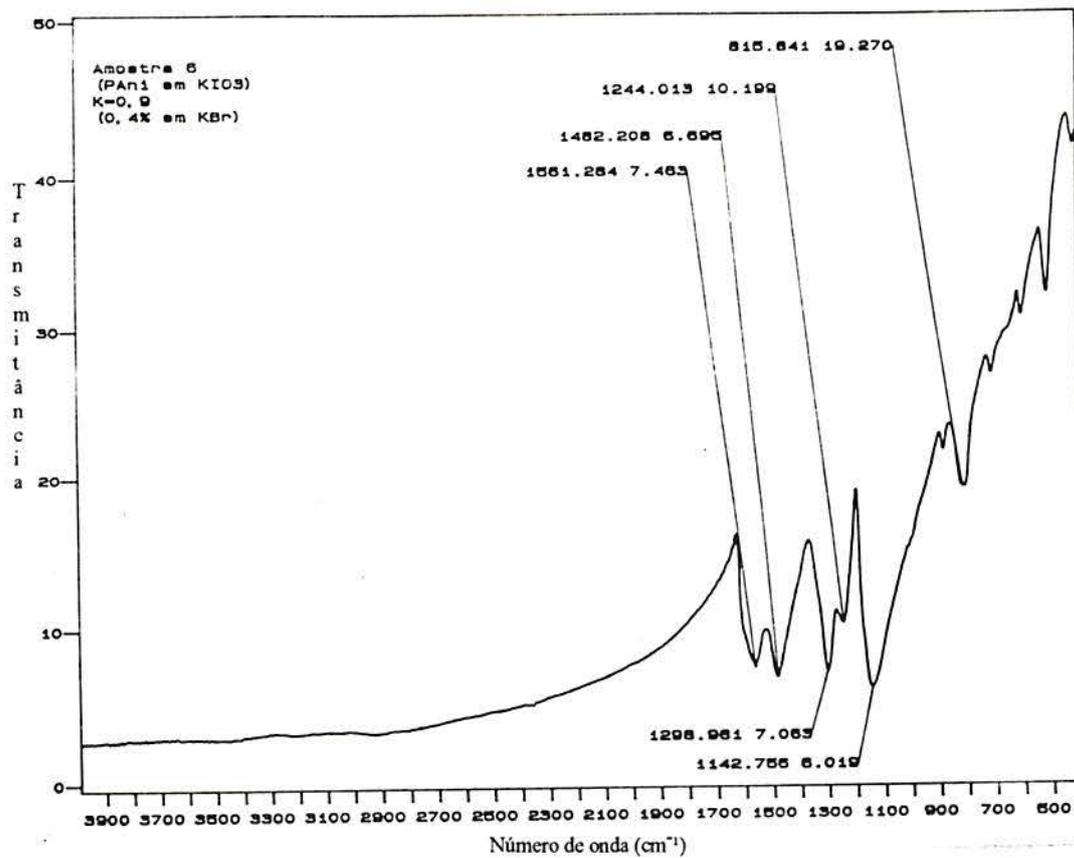


Figura 3.13 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com KIO₃, K = 0,9, HCl 2M.

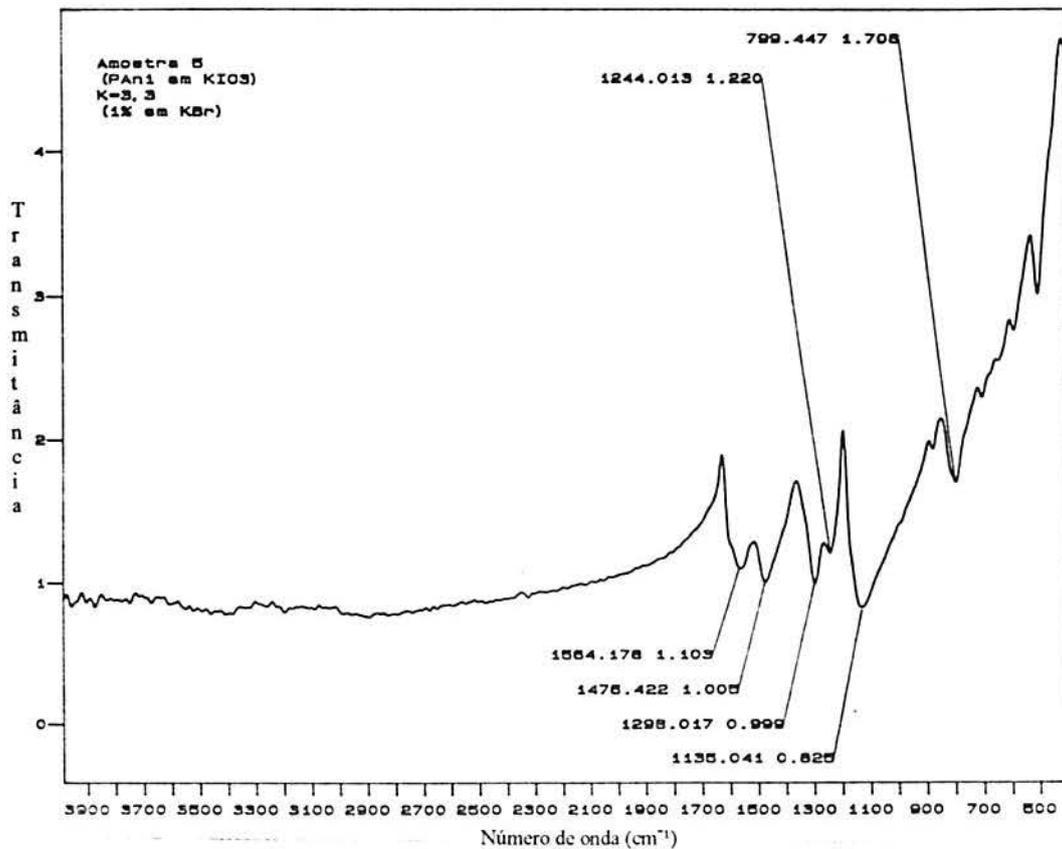


Figura 3.14 - Espectro I.V. da PANi sintetizada quimicamente com KIO₃, K = 3,3, HCl 2M.

A banda próxima a 1140 cm^{-1} , descrita como característica do polímero condutor devido a deslocalização de cargas causada pela protonação [58,69], aparece de forma intensa em todos os espectros da PANi na forma de sal de esmeraldina.

A Figura 3.15 é um espectro de I.V. da PANi na forma base esmeraldina (EB), isto é, na forma desprotonada. Observa-se uma sensível diminuição do pico a 1140 cm^{-1} em comparação aos demais espectros apresentados da PANi dopada.

Tabela 3.10- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi, formas sal de esmeraldina (dopada) e base de esmeraldina (EB), na região próxima a $820\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ com os agentes oxidantes estudados.

BANDAS DE ABSORÇÃO I.V.(picos próximos a $820\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$)							
K	KIO ₃	K	K ₂ Cr ₂ O ₇	K	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	K	EB*
0,9	815 1142	1,8	814 1139	0,6	819 1143	—	—
3,3	799 1135	4,9	795 1114	4,9	799 1131	4,9	820 1140

* Amostra de polianilina sintetizada com (NH₄)₂S₂O₈

As bandas próximas a região de números de onda de $1230\text{ e }1300\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à presença de amins aromáticas [68]. Na Tabela 3.11, as bandas de absorção experimentais desta região encontram-se descritas.

Tabela 3.11- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi, formas sal de esmeraldina (dopada) e base de esmeraldina (EB), na região próxima a $1240\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ com os agentes oxidantes estudados.

BANDAS DE ABSORÇÃO I.V.(picos próximos a $1240\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$)							
K	KIO ₃	K	K ₂ Cr ₂ O ₇	K	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	K	EB*
0,9	1244 1298	1,8	1244 1304	0,6	1245 1301	—	—
3,3	1244 1298	4,9	1239 1293	4,9	1240 1298	4,9	— 1300

* Amostra de polianilina sintetizada com (NH₄)₂S₂O₈

Observa-se que o pico próximo a 1240 é reduzido a um ombro na forma base esmeraldina, Figura 3.15. Nenhuma explicação para esta característica foi encontrada na

literatura. No entanto, ela é encontrada também nos espectros da base esmeraldina apresentados por Dhawan *et al.* [58], o que significa que a desprotonação atinge também, de alguma forma, as amins aromáticas do polímero.

As bandas próximas a 1500 e 1600 cm^{-1} são descritas como representativas dos anéis benzenóides e quinóides, respectivamente. No espectro da PANi na sua forma desprotonada, Figura 3.15, também observa-se um ligeiro deslocamento destas duas bandas: na sua forma dopada, Figura 3.9, estas bandas estão situadas em 1472 e 1557 cm^{-1} e na forma dedopada elas deslocam-se para 1490 e 1580 cm^{-1} , respectivamente.

Pela Tabela 3.12 observa-se que as bandas da amostra EB nesta região estão deslocadas para números de onda maiores em relação a todas as outras amostras de PANi dopada analisadas.

Tabela 3.12- Bandas de absorção de Infra-Vermelho da PANi, formas sal de esmeraldina (dopada) e base de esmeraldina (EB), na região próxima a 1500-1600 cm^{-1} com os agentes oxidantes estudados.

BANDAS DE ABSORÇÃO I.V. (picos próximos a 1500-1600 cm^{-1})							
K	KIO ₃	K	K ₂ Cr ₂ O ₇	K	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	K	EB*
0,9	1482 1561	1,8	1480 1557	0,6	1480 1573	—	—
3,3	1476 1564	4,9	1470 1555	4,9	1472 1557	4,9	1492 1580

* Amostra de polianilina sintetizada com (NH₄)₂S₂O₈.

Na Figura 3.16, os espectros da PANi na forma dopada e dedopada, ambas sintetizadas com (NH₄)₂S₂O₈, podem ser comparados conjuntamente. Nota-se a diferença de intensidades das bandas perto de 1140 cm^{-1} , o desaparecimento do pico próximo a 1240 cm^{-1} na forma de um ombro na PANi dedopada e, apesar de estarmos analisando porcentagens de transmitância muito pequenas para a realização de análises quantitativas, nota-se quase a mesma intensidade dos picos próximos a 1500 e 1600 cm^{-1} na forma dedopada, estando de acordo com o fato de que, através da desprotonação, o polímero aumentaria a quantidade de anéis quinóides [58].

A banda de absorção na faixa de 3100-3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento NH, não aparece, ou melhor, é incorporada pelo espectro inteiro na forma de uma linha de base em forma de curva, como observado em todos os espectros apresentados, devido a alta concentração destes grupamentos na amostra, conforme relatado em Neoh *et al.* [36]. Algum pico de absorção de pequena intensidade que eventualmente aparece nesta região pode ser

consequência do estiramento OH devido a umidade presente na amostra. Este pico aparece próximo a 3400 cm^{-1} , conforme pode ser visto nas Figuras 3.10, 3.12 e 3.15.

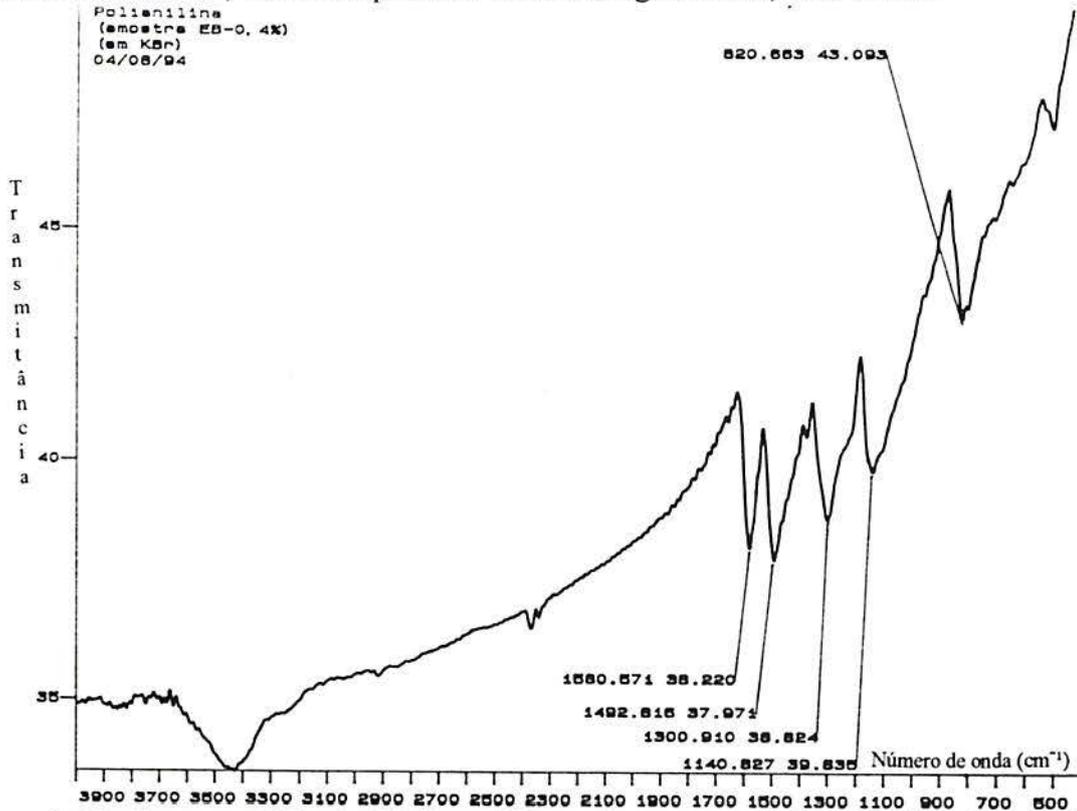


Figura 3.15 - Espectro I.V. da PANi, na forma base esmeraldina (EB), sintetizada quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K 4,9.

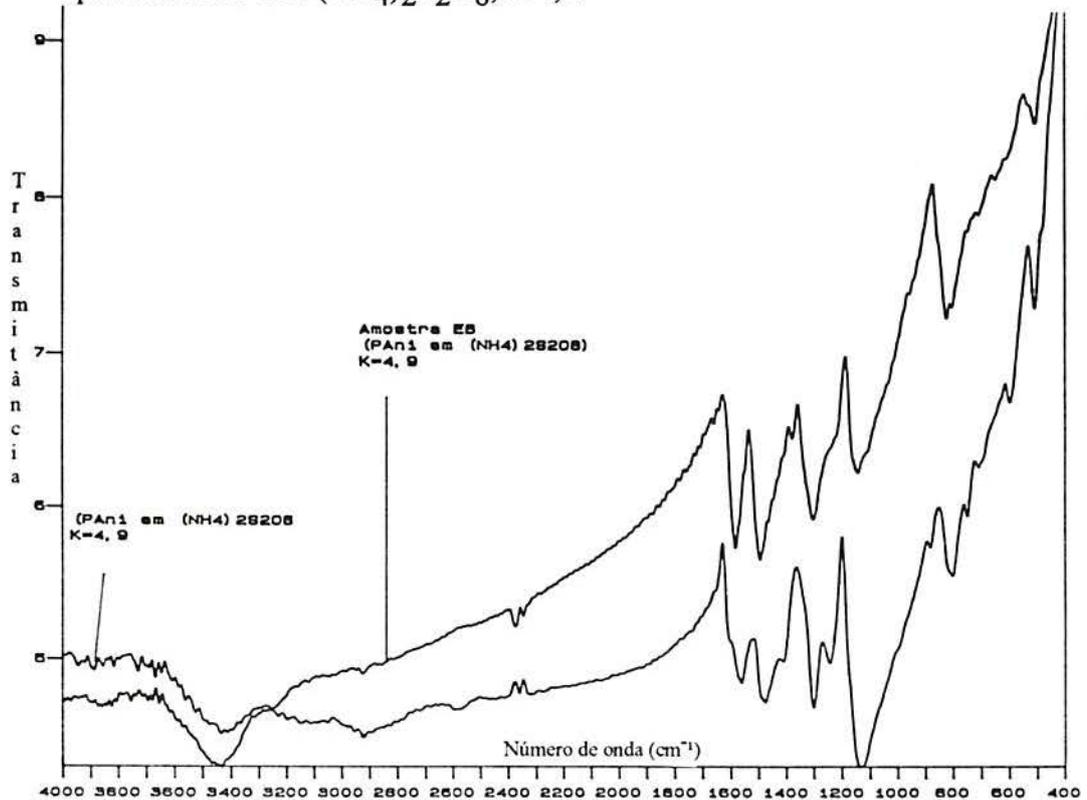


Figura 3.16 - Espectros I.V. da PANi, nas formas base esmeraldina (EB) e sal de esmeraldina (ES), sintetizadas quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K= 4,9.

No Apêndice, encontram-se os espectros de I.V. da região entre 1700 e 600 cm^{-1} , com linha de base alinhada automaticamente.

Pode-se afirmar que, através da técnica de I.V., foi possível obter uma PANi com características semelhantes as encontradas na literatura.

3.2.3 Análise por UV-Visível

A determinação das transições eletrônicas e do estado de oxidação da PANi, de forma qualitativa, foi realizada através da espectroscopia de UV-Visível.

A Tabela 3.13 mostra os comprimentos de onda descritos na literatura e sua transição eletrônica correspondente.

Tabela 3.13 - Bandas de Absorção de Ultra-Violeta da PANi, comprimento de onda e transição eletrônica correspondente.

Comprimento de onda (nm)	Transição eletrônica	Referência
300-350	$\pi - \pi^*$	32,36,37,55
650-850 e perto de 500 em H_2SO_4 concentrado	formação de bipolarons e/ou polarons	32,36,37,55

Na Tabela 3.14 encontra-se esquematizado os comprimentos de onda obtidos experimentalmente nos solventes utilizados para a técnica de Ultra-Violeta e a coloração da solução observada ao dissolver-se a PANi ao solvente.

Os espectros registrados da PANi, nas formas base esmeraldina e sal de esmeraldina, em H_2SO_4 concentrado, Figuras 3.17 e 3.19, respectivamente e em H_2SO_4 a 50% em volume, Figuras 3.18 e 3.20, respectivamente, mostram um comportamento bastante similar entre si e as bandas encontradas experimentalmente coincidem com as descritas na literatura, indicando que há excitação dos elétrons π da banda de valência para a banda de condução com formação de bipolarons e/ou polarons, bem como nos demais espectros que serão comentados a seguir.

Ao dissolver a base esmeraldina e o hidrocloreto de esmeraldina em H_2SO_4 concentrado formou-se uma solução de cor violácea. Nos espectros destas soluções, Figuras 3.17 e 3.19, respectivamente, o pico máximo ocorreu em 575 nm e, em ambos os casos, após este pico há um alongamento até a região do infra-vermelho.

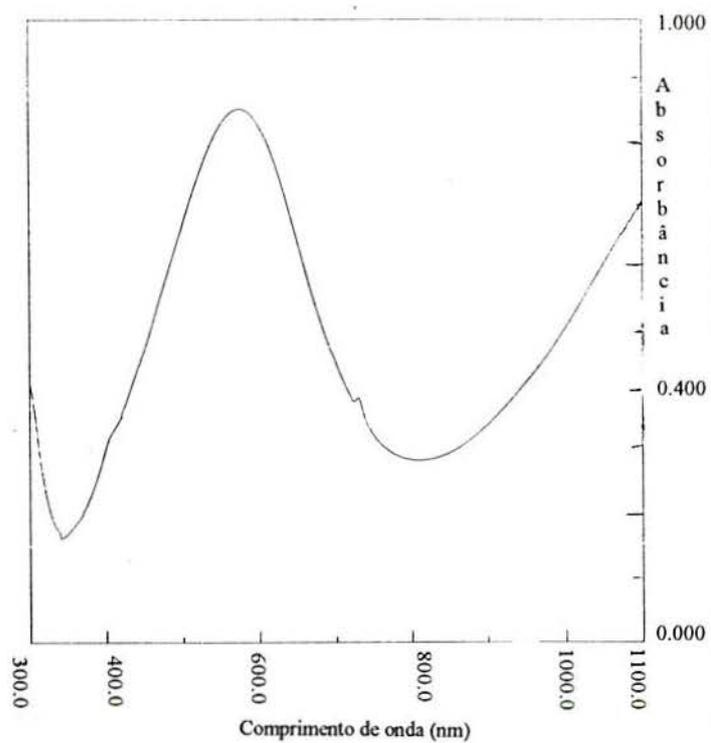


Figura 3.17- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em H₂SO₄ concentrado.

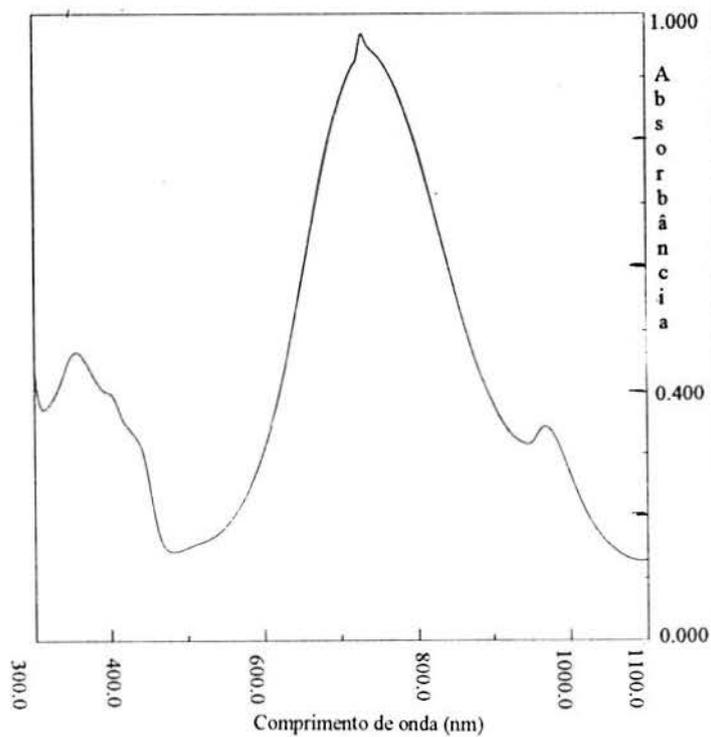


Figura 3.18- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em H₂SO₄ 50% em volume.

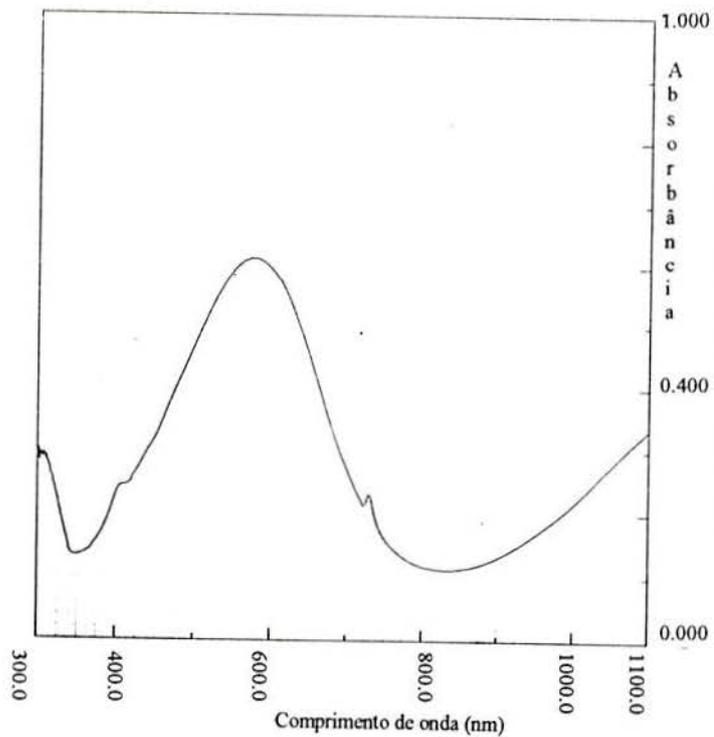


Figura 3.19- Espectro UV-Vis da PANi, na forma sal de esmeraldina (ES), em H₂SO₄ concentrado.

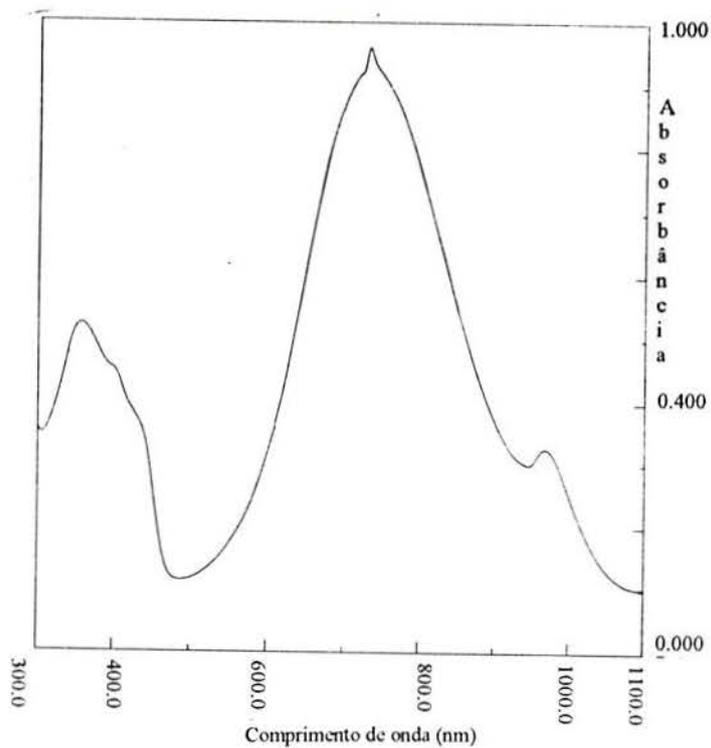


Figura 3.20- Espectro UV-Vis da PANi, na forma sal de esmeraldina (ES), em H₂SO₄ 50% em volume.

Tabela 3.14 - Picos característicos na região UV-Vis e colorações da PANi na sua forma sal de esmeraldina (ES) e/ou base esmeraldina (EB) nos solventes H₂SO₄ concentrado e 50% em volume, DMF e ácido acético 80%. Condições de síntese da PANi: agente oxidante (NH₄)₂S₂O₈, K = 4,9, dopagem ácida HCl 1M, temperatura: 0-5°C, tempo: 2 horas.

Forma da PANi	Solvente	Picos (nm)	Coloração da solução
ES	H ₂ SO ₄ concentrado	próximo a 300 575	Violeta
EB	H ₂ SO ₄ concentrado	próximo a 300 575	Violeta
ES	H ₂ SO ₄ 50%	350, ombro em 400 740, ombro em 960	Verde
EB	H ₂ SO ₄ 50%	350, ombro em 400 740, ombro em 960	Verde
EB	DMF	325 613	Azul
EB	Ácido acético 80%	340, ombro em 400 675 (azul) 340, ombro em 400 790 (verde)	Azul → Verde

A coloração violeta, que aparece nos espectros de ácido sulfúrico concentrado, onde não há água, é devido a coloração dos grupos oxidantes, observando-se que estes se constituem nos espectros em que o pico representativo da formação de polarons e bipolarons encontram-se no menor comprimento de onda em relação aos demais espectros.

Quando dissolve-se a base e o sal de esmeraldina em H₂SO₄ 50% em volume, a solução torna-se verde e os espectros obtidos, Figuras 3.17 e 3.19, respectivamente, tornam-se muito semelhantes àquele apresentado pela amostra de base esmeraldina diluída em ácido acético 80% após 15 horas de estabilização que também apresenta coloração verde, Figura 3.25, excetuando-se um ombro de pequena intensidade próximo a 960 nm.

Já, ao dissolver pequena quantidade de PANi em DMF, Figura 3.21, a solução adquiriu coloração azul, característica da interação PANi-DMF, e seu espectro apresenta um pico a 325 nm de maior intensidade e outro a 613 nm.

A passagem da cor azul, observada na solução inicial de PANi (base esmeraldina) em ácido acético 80%, para a coloração verde, observada na mesma solução já estabilizada, é

devida a um fenômeno de remoção de grupos oxidantes da PANi por hidrólise [8,38], Figura 1.16, página 27. Nas soluções da PANi, em sua forma base esmeraldina e sal de esmeraldina, em ácido sulfúrico 50%, a hidrólise aconteceu de maneira imediata, pois a solução formada logo após a mistura dos reagentes apresenta coloração verde.

A determinação qualitativa do estado de oxidação da PANi foi realizada em ácido acético 80% em uma amostra de hidrocloreto de esmeraldina sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com $K = 4,9$ e posteriormente dedopada. Ao dissolver a polianilina, a solução mostrou-se de coloração azul. O espectro registrado imediatamente após a dissolução da PANi é mostrado na Figura 3.22. O $\lambda_{\text{máximo}}$ encontrado experimentalmente neste espectro foi 675 nm. Na seqüência, os espectros das Figuras 3.23, 3.24, 3.25 e 3.26 foram registrados a 2, 10, 16 e 24 horas após o preparo para acompanhar, desta forma, o deslocamento do pico de $\lambda_{\text{máximo}}$ até sua estabilização.

O espectro realizado após 24 horas de preparo da solução não mostrou nenhum deslocamento em relação ao realizado após 16 horas de preparo, indicando que houve estabilização. Portanto, por volta de 16 horas após o preparo da amostra, o $\lambda_{\text{máximo}}$ estabilizou-se em 790 nm, confirmando-se experimentalmente que as amostras de PANi sintetizadas quimicamente no presente trabalho apresentaram nível de oxidação qualitativo $(1-y) \cong 0,6$, de acordo com trabalhos de MacDiarmid *et al.* [8,38]. Segundo este trabalho, a base esmeraldina apresenta soluções de azul intenso imediatamente após dissolução em ácido acético 80% quando está no seu estado mais oxidado, $(1-y) \cong 0,6$. Já a PANi menos oxidada, $(1-y) \cong 0,4$, forma uma solução de coloração verde logo após a diluição no mesmo ácido.

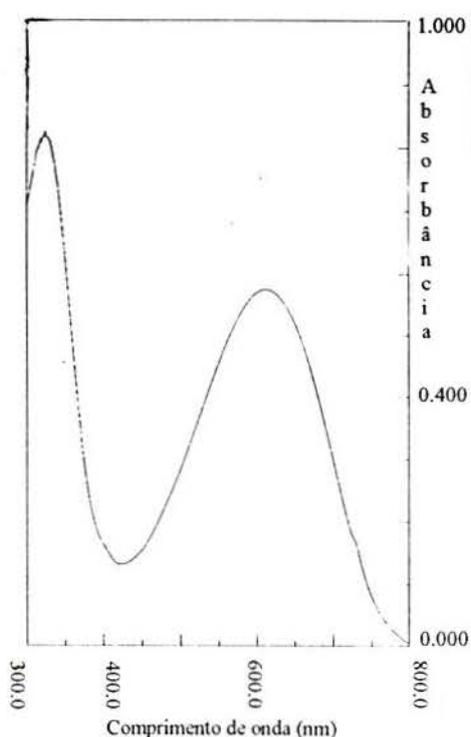


Figura 3.21- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em DMF.

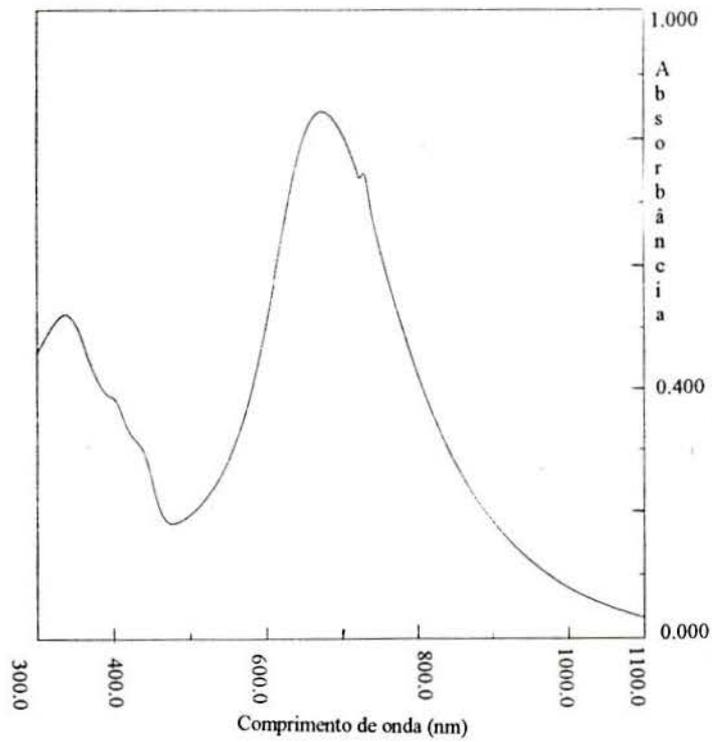


Figura 3.22- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% imediatamente após o preparo.

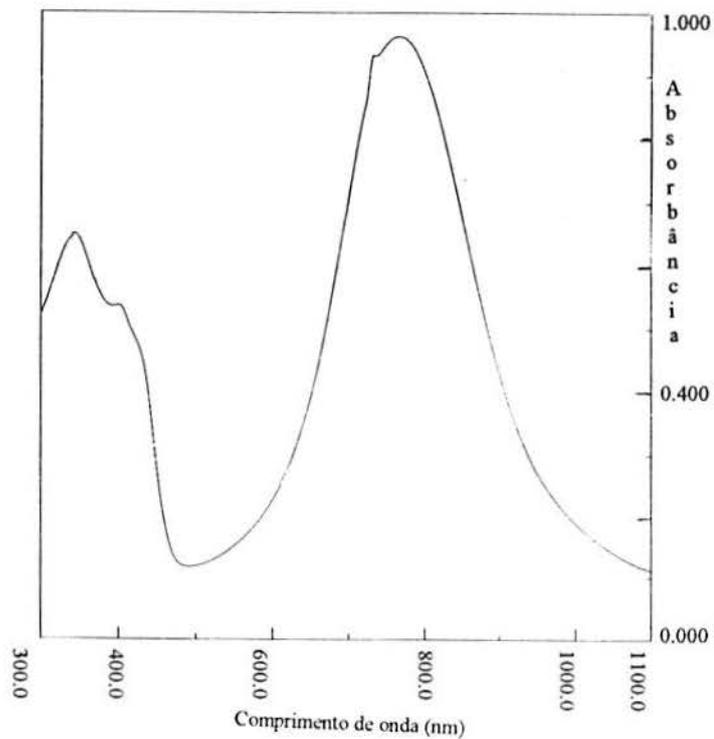


Figura 3.23- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 2 horas após o preparo.

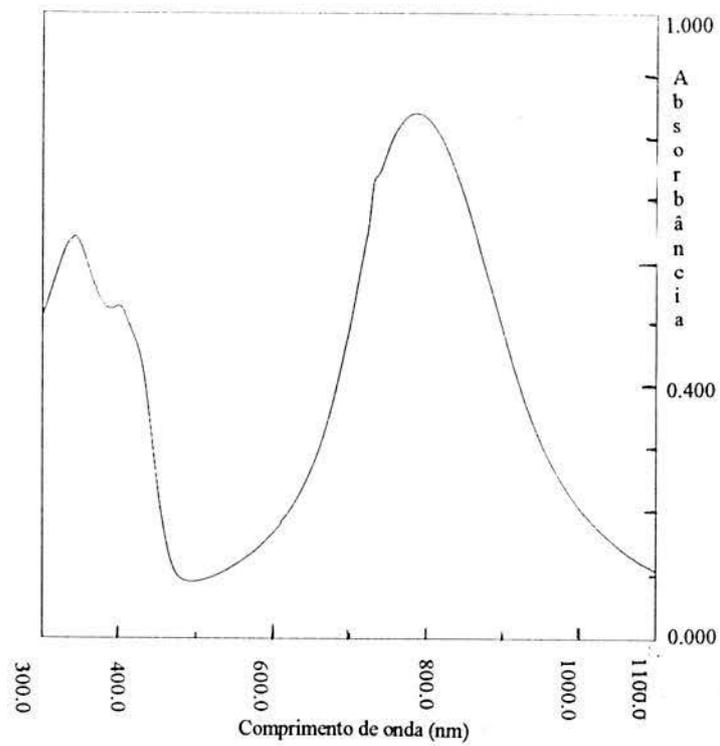


Figura 3.24- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 10 horas após o preparo.

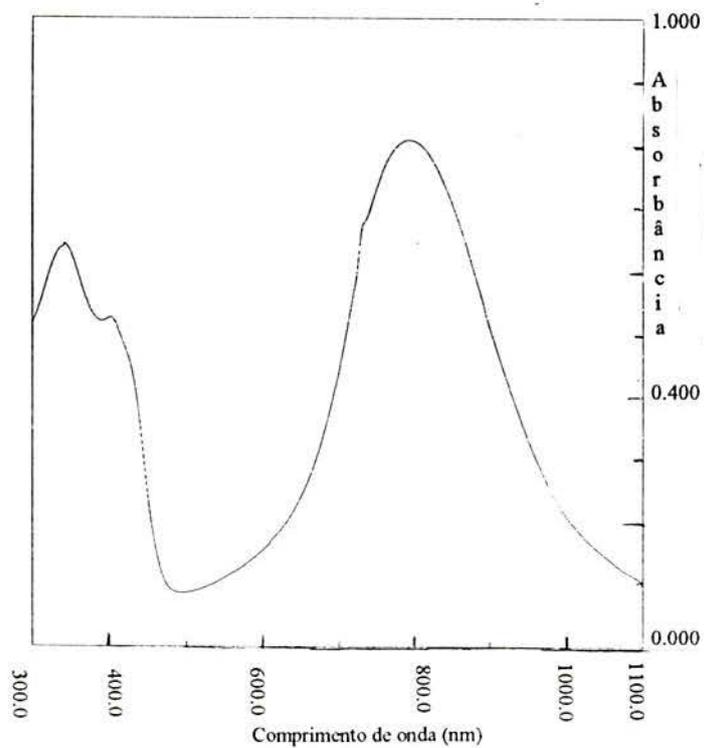


Figura 3.25- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 16 horas após o preparo.

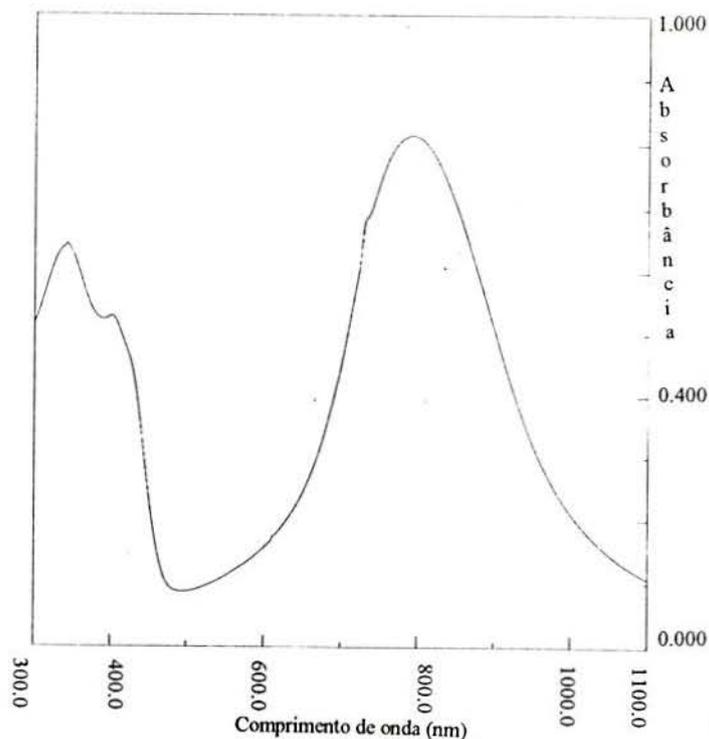


Figura 3.26- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% 24 horas após o preparo.

A Figura 3.27 mostra o deslocamento da primeira curva do espectro registrado logo após a preparação da solução em relação a curva do espectro da solução estabilizada.

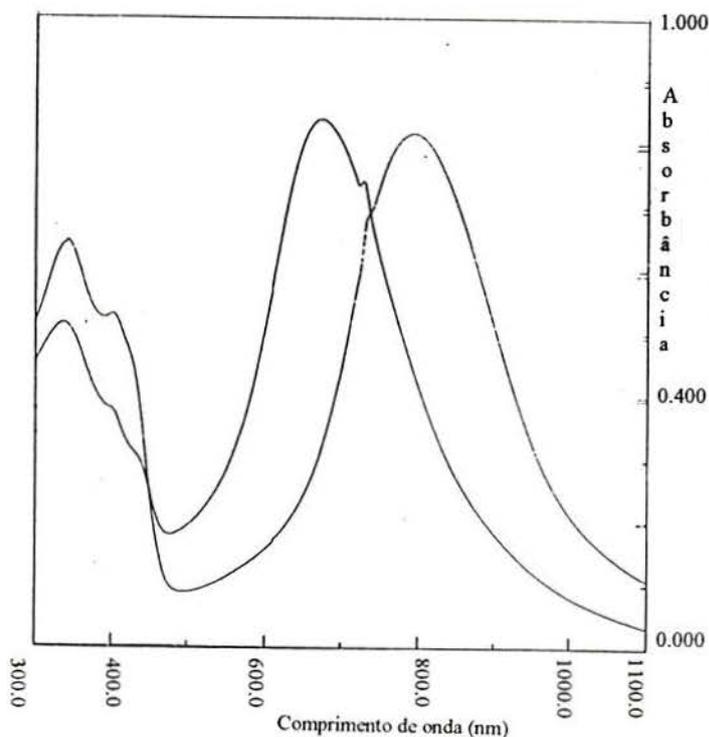


Figura 3.27- Espectro UV-Vis da PANi, na forma base esmeraldina (EB), em ácido acético 80% imediatamente após o preparo e após 16 horas, mostrando o deslocamento do pico de 675 para 790 nm.

Conclui-se portanto que, através de espectroscopia UV-Visível, foi possível identificar as transições eletrônicas da PANi sintetizada neste trabalho e a mesma apresenta um nível de oxidação qualitativo de $(1-y) = 0,6$.

3.2.4 Ensaios Eletroquímicos

As Figuras 3.28, 3.29 e 3.30 mostram os voltamogramas da PANi sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3 , respectivamente, em HCl 1M na temperatura de 0-5°C com tempo reacional de 2 horas na taxa de varredura de 50 mV/s. Na Figura 3.28 ainda pode-se observar o voltamograma da platina, observando-se que a mesma é inerte neste meio e na faixa de potencial aplicada.

Nota-se que os voltamogramas das amostras sintetizadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KIO_3 mostram um pequeno pico entre o primeiro e o segundo picos de oxidação a cerca de 0,5 V, particularmente mais intenso na amostra sintetizada com KIO_3 . Segundo trabalho de Pron *et al.* [51], este pico intermediário manifestado nos voltamogramas é resultado da existência de defeitos de cadeia devido a um processo de oxidação não homogêneo. Na verdade, o segundo pico principal de oxidação deve ser considerado como uma superposição do último pico de oxidação apresentado no voltamograma com o pico de oxidação intermediário que é associado a segmentos poliméricos não-equivalentes.

Na amostra sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ este pico não aparece e pode-se considerá-la, portanto, como a amostra de PANi obtida no seu modo mais puro, enquanto que as amostras sintetizadas com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e principalmente com KIO_3 devem apresentar em sua composição segmentos de polianilina não-estequiométricos.

As Figuras 3.31 e 3.32 mostram os voltamogramas das amostras sintetizadas com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a temperatura ambiente com tempos reacionais de 2 e 24 horas, respectivamente, na velocidade de varredura de 20 mV/s. Nesta temperatura, a amostra sintetizada em 2 horas apresenta os picos bem menos definidos em comparação com a sintetizada em 24 horas. Porém, quando os picos da Figura 3.32 são comparados com os da Figura 3.28 (síntese entre 0 e 5°C em 2 horas), observa-se que os mesmos são semelhantes entre si.

Conclui-se a partir do estudo de voltametria cíclica que a polianilina sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a temperatura baixa (0-5°C) apresenta os picos representativos das reações de oxi-redução mais resolvidos que nas demais condições e, conseqüentemente, gera um polímero de qualidade superior.

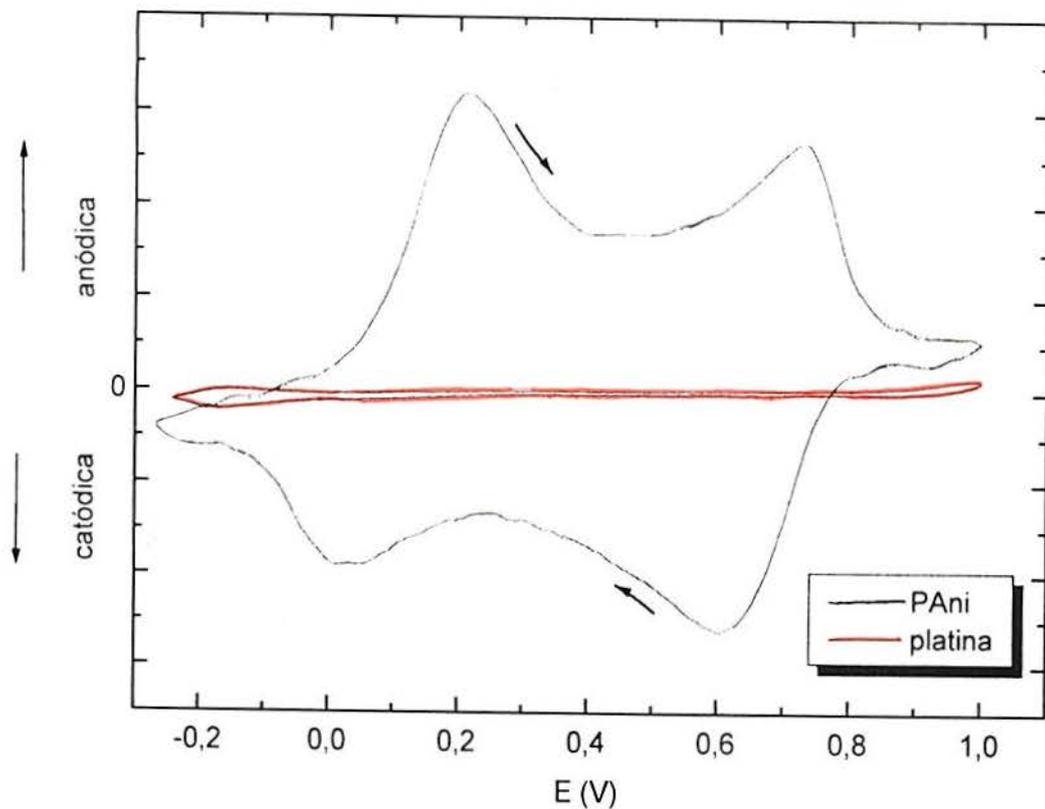


Figura 3.28- Voltamograma da PANi sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, HCl 1M, $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas e da platina em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura: 50 mV/s.

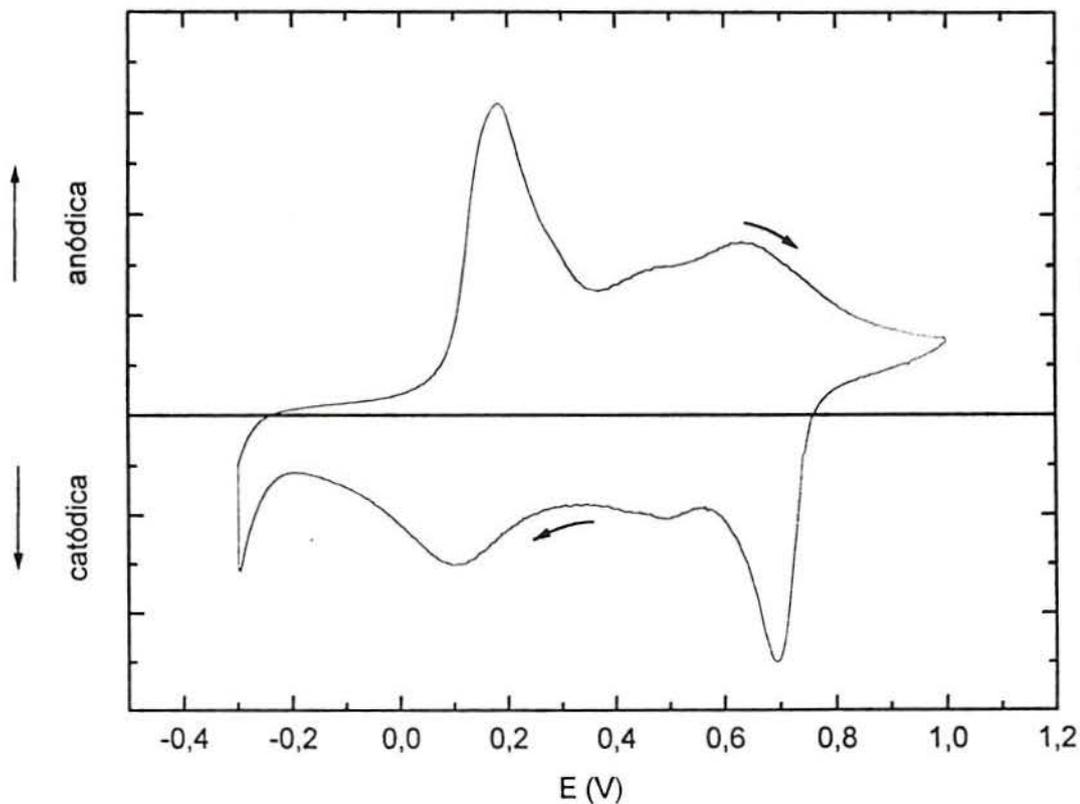


Figura 3.29- Voltamograma da PANi sintetizada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $K = 4,9$, HCl 1M, $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura: 50mV/s.

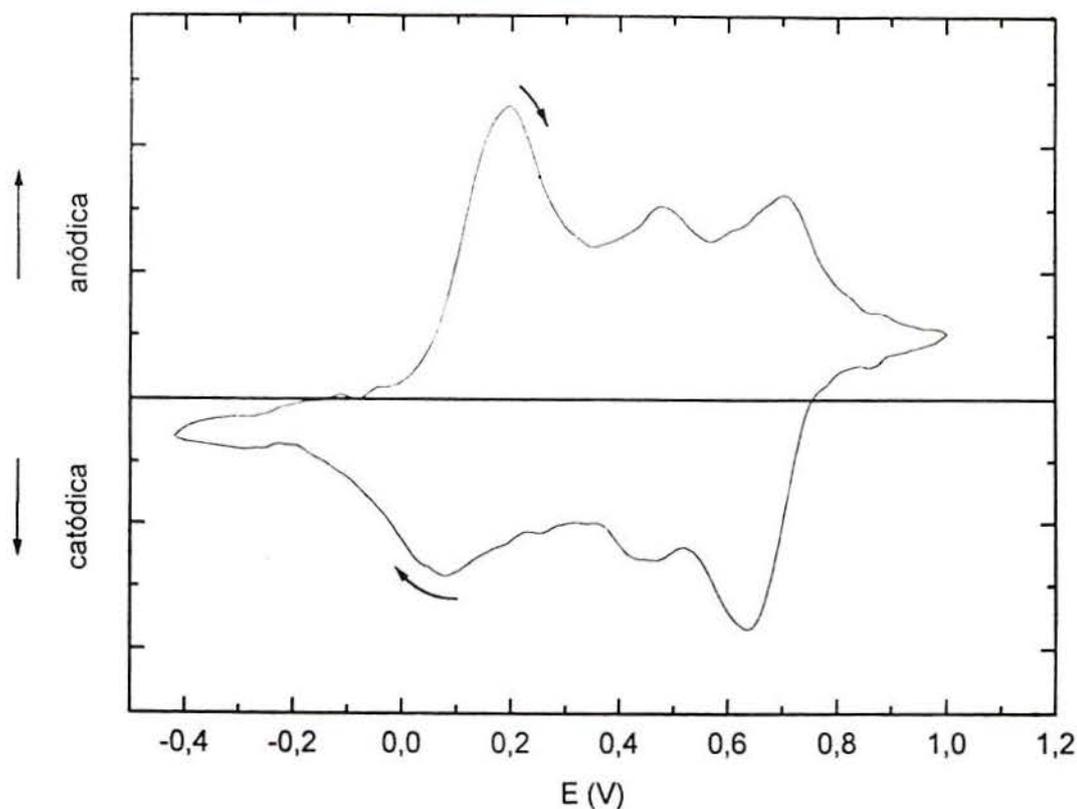


Figura 3.30- Voltamograma da PANi sintetizada com KIO_3 , $K = 4,9$, $\text{HCl } 1\text{M}$, $T(^{\circ}\text{C}) = 0-5$, $t = 2$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura: 50 mV/s .

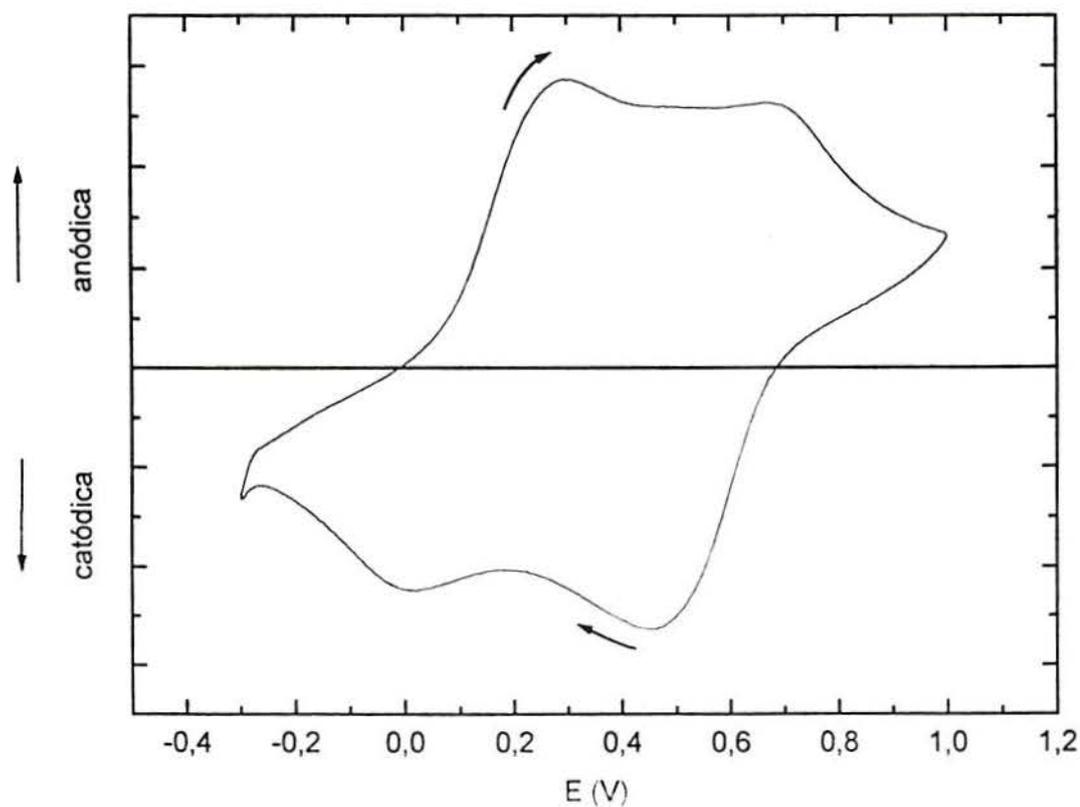


Figura 3.31- Voltamograma da PANi sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K = 4,9$, $\text{HCl } 1\text{M}$, temperatura ambiente, $t = 2$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura 20 mV/s .

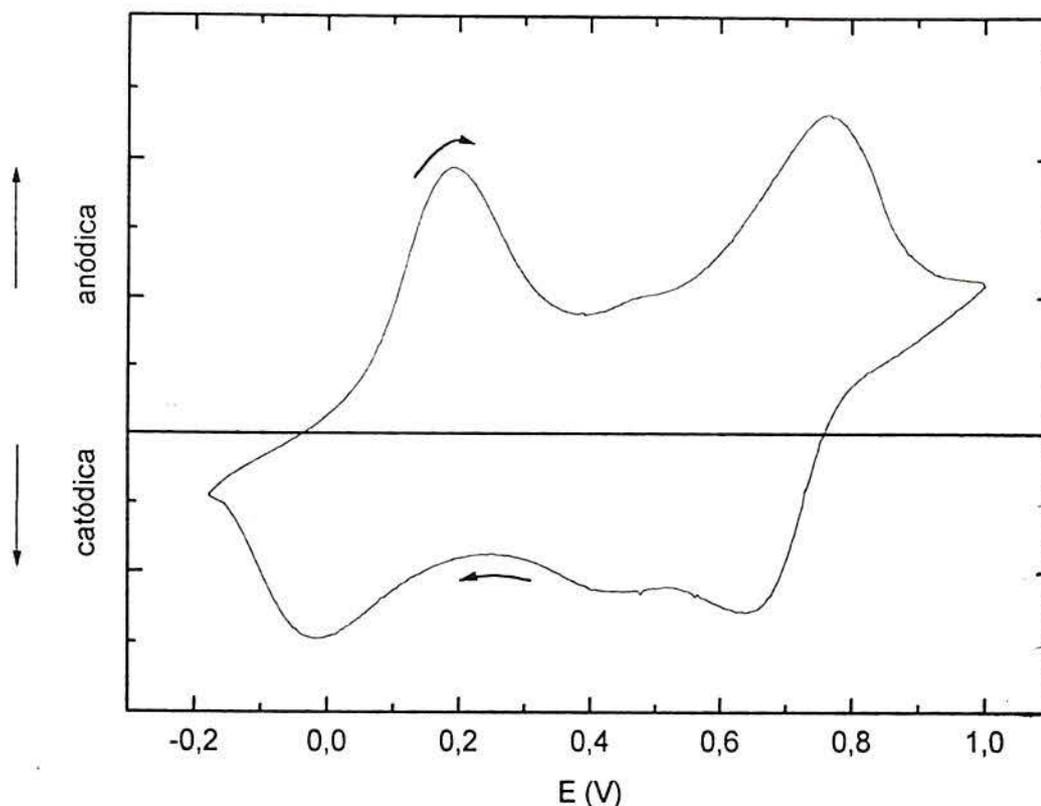


Figura 3.32- Voltamograma da PANi sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K=4,9$, $\text{HCl } 1\text{M}$, temperatura ambiente, $t=24$ horas em solução de $\text{pH} \cong 0$. Velocidade de varredura 20 mV/s .

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura do Compósito PANi/PC

A técnica de MEV foi utilizada na caracterização da morfologia dos filmes de PANi sintetizados quimicamente com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $K=4,9$, e $\text{HCl } 1\text{M}$, bem como na determinação da espessura do filme de PANi sobre substratos de PC.

Pelas micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal do compósito PANi/PP cobreado, observou-se que o filme de PANi não apresenta uma espessura uniforme sobre o substrato de polímero convencional. Sua espessura variou de $4,8$ a $7,4 \mu\text{m}$, conforme pode ser observado na Fotografia 3.1.

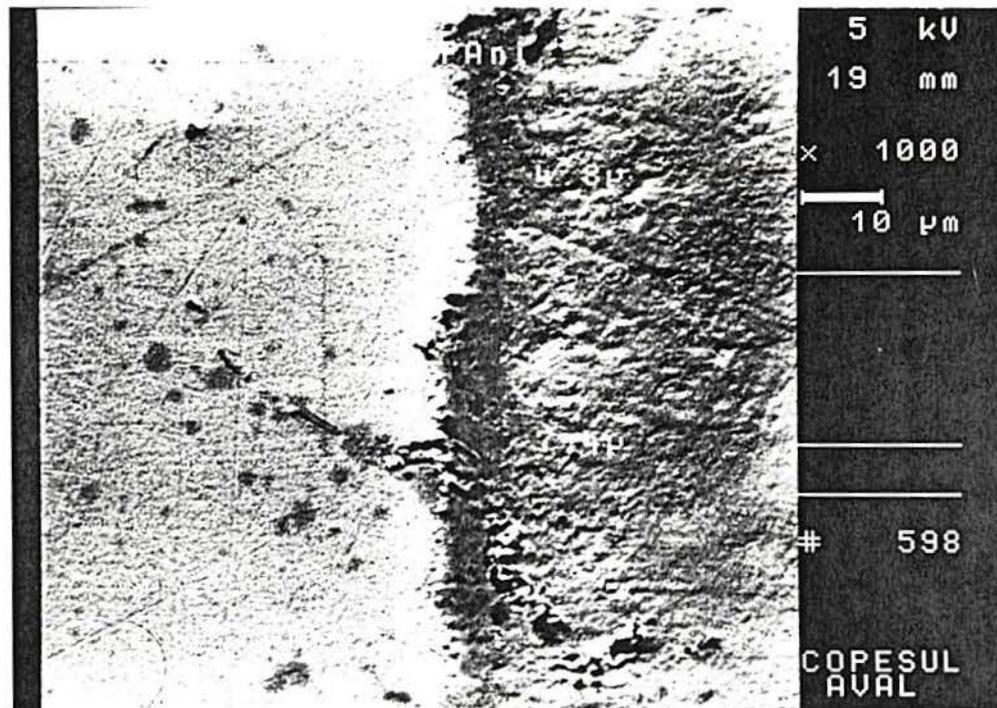
A Fotografia 3.2 mostra a morfologia do substrato de PP e a Fotografia 3.3 apresenta a morfologia deste substrato recoberto com PANi.

Na Fotografia 3.4, que mostra a interface PANi/PP, a morfologia do filme de PANi sobre polipropileno pode ser observada com um aumento maior. A parte superior é o polipropileno não recoberto.

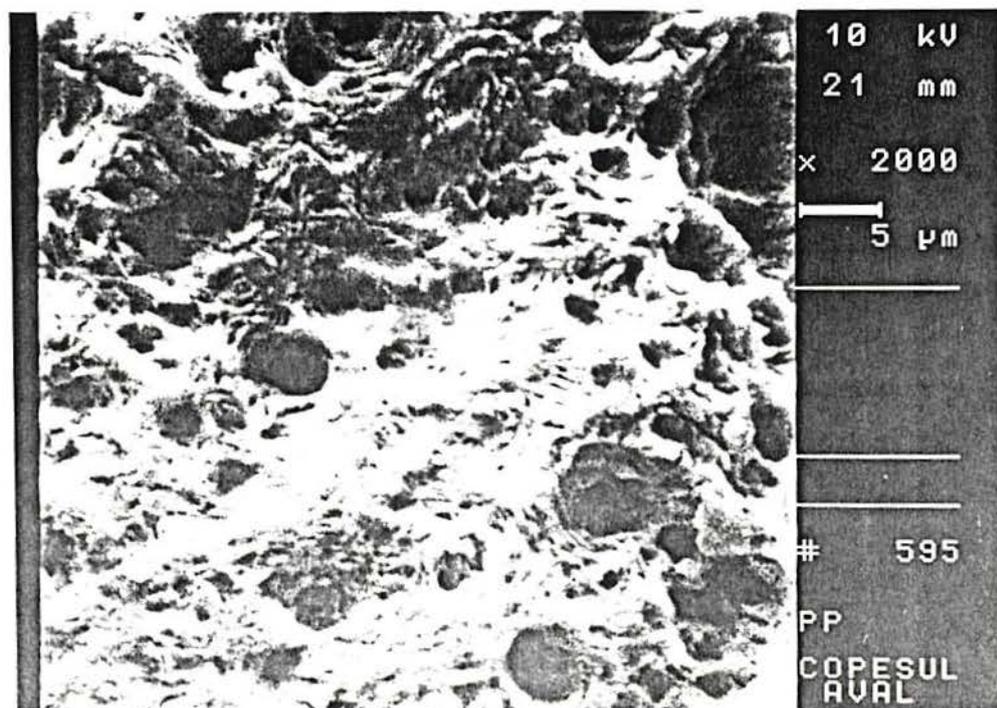
A PANi apresenta uma morfologia granular (na forma de grãos) o que era esperado.

Segundo Chen *et al.* [88], quando a PANi é sintetizada com HCl ou H_2SO_4 em sistema aquoso, esta é a morfologia apresentada. Porém, quando é sintetizada com HBF_4 , também em

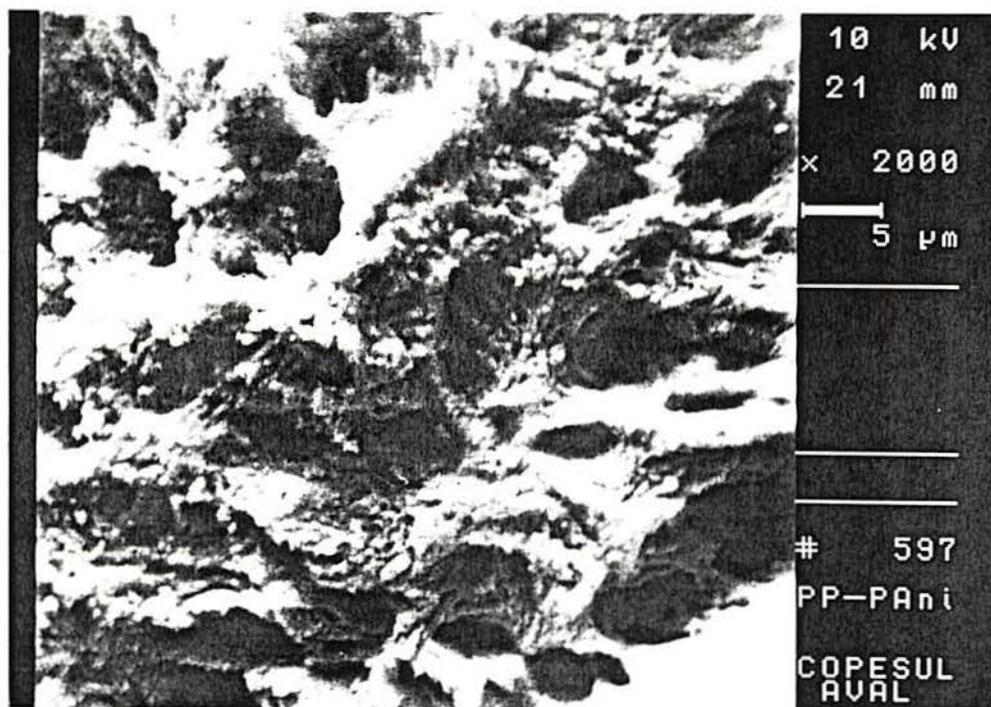
solução aquosa, sua morfologia é fibrilar. Da mesma forma, MacDiarmid *et al.* encontram morfologia fibrilar para a PANi sintetizada em HClO_4 [14].



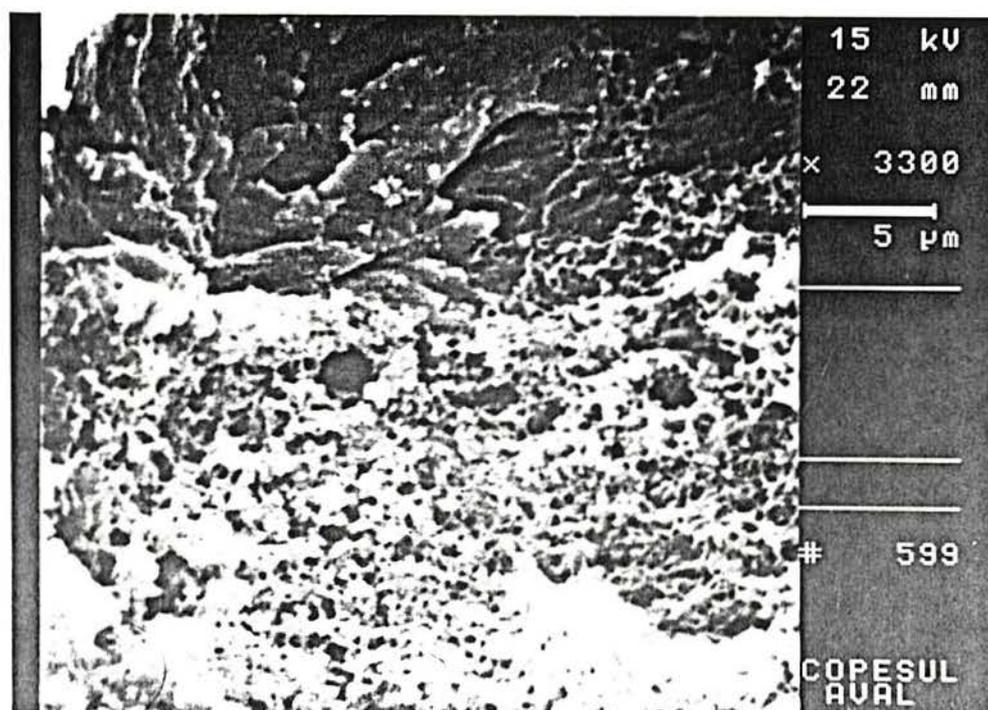
Fotografia 3.1- Micrografia eletrônica de varredura do corte transversal do composto PANi/PC metalizado mostrando espessura da PANi (aumento 1000 vezes).



Fotografia 3.2- Micrografia eletrônica de varredura do PP (aumento 2000 vezes).



Fotografia 3.3- Micrografia eletrônica de varredura do composto PANi/PP (aumento 2000 vezes).



Fotografia 3.4- Micrografia eletrônica de varredura da interface composto PANi/PP (parte inferior) e PP puro (parte superior) (aumento 3300 vezes).

3.2.6 Melhores Condições de Síntese da PANi

Conforme observado através dos estudos de síntese, chega-se a conclusão que as melhores condições para a obtenção da PANi com maior condutividade são:

a) Dopagem ácida: deve ser feita com HClO_4 na concentração de 1M. Na utilização com HCl deve se dar preferência a concentração de 1M sobre a de 2M.

b) Oxidação: o agente oxidante utilizado deve ser preferencialmente o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ na concentração relativa a $K = 4,9$, ou seja, o monômero anilina deve estar em excesso em relação ao agente oxidante numa relação de 4:1 de número de moles.

c) Temperatura: a temperatura de polimerização deve ser baixa ($0-5^\circ\text{C}$).

d) Rendimento: para maior rendimento da reação de polimerização deve-se utilizar quantidades próximas a estequiométrica de monômero e agente oxidante. Como, no presente trabalho, a ênfase foi dada à condutividade, esta condição foi descartada, pois conduz a valores baixos da mesma.

Quanto à caracterização da PANi, comprovou-se através de estudos de I.V. que a mesma apresenta estrutura semelhante a apresentada na Figura 1.10, página 12. Através de espectroscopia UV-Vis determinou-se a presença de polarons no polímero, além de determinar-se qualitativamente o estado de oxidação da PANi como $(1-y) = 0,6$. Por estudos de voltametria cíclica observou-se uma PANi eletroativa e foi comprovado novamente que a melhor faixa de síntese é a de $0-5^\circ\text{C}$. A morfologia da PANi sintetizada com HCl 1M mostrou-se granular.

3.3 METALIZAÇÃO DO COMPÓSITO PANi/PC

Além dos estudos a partir dos quais se buscou encontrar as melhores condições para a síntese da PANi, a metalização do compósito obtido constituía também o objetivo deste trabalho. Todos os testes de metalização foram realizados em compósitos sintetizados com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com $K = 4,9$ e HCl 1M, temperatura reacional $0-5^\circ\text{C}$ e tempo de 2 horas.

3.3.1 Síntese dos Filmes Metálicos

É importante salientar que a aderência dos filmes de PANi sobre os substratos de polímeros convencionais mostrou-se excelente, apresentando grau Gr0, segundo a norma ABNT PMB-985, nas variadas condições de síntese testadas.

As melhores condições de síntese do depósito metálico foram escolhidas em função da densidade de corrente e do tempo de sua aplicação a partir de uma série de testes de avaliação do depósito de cobre formado. O primeiro teste constituiu-se na medida da aderência segundo a norma ABNT P-MB-985, propriedade fundamental considerando-se as aplicações propostas

para o polímero metalizado. Também foram realizadas a análise visual da peça e a determinação da eficiência catódica.

O ABS foi escolhido como o primeiro polímero a ser testado tendo em vista que ele é o polímero atualmente utilizado a nível industrial na metalização de PC pelo método convencional.

Segundo a literatura, a densidade de corrente ideal a ser aplicada para cobreamento de PC pelo método convencional em banho de cobre ácido fica na faixa de 30 a 50 mA/cm² por alguns minutos [89] e utilizando o polipirrol como polímero condutor fica em torno de 35 mA/cm² em tempo de 2 horas [78]. Inicialmente escolheu-se tempos menores com densidades de corrente variadas com o objetivo de analisar a qualidade do depósito metálico formado. Estes resultados estão descritos na Tabela 3.15.

Tabela 3.15- Testes do depósito metálico sobre o compósito PAni/ABS em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PAni: T = 0-5°C, t = 2 horas, agente oxidante: (NH₄)₂S₂O₈, K = 4,9 e dopagem ácida: HCl 1M.

Condições Experimentais		Teste de Aderência (ABNT P-MB-985)			Testes	
j (mA/cm ²)	t (h)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Efc (%)*	Aparência Visual
35	0,5	Gr1	Gr1	Gr1	76	Leve brilho Partes não recobertas
40	0,5	Gr0	Gr1	Gr0	90	Levemente brilhante
45	0,5	Gr1	Gr0	Gr0	85	Laterais muito brilhantes
55	0,5	Gr0	Gr0	Gr0	87	Brilhante Lascas de cobre na lateral
65	0,5	Gr0	Gr0	Gr0	87	Brilhante Lascas de cobre na lateral
75	0,5	Gr0	Gr0	Gr0	79	Sem brilho
35	1	Gr0	Gr1	Gr1	91	Levemente Brilhante
35	2	Gr0	Gr0	Gr0	95	Muito brilhante

* Efc (%) = Eficiência catódica medida na Amostra 1.

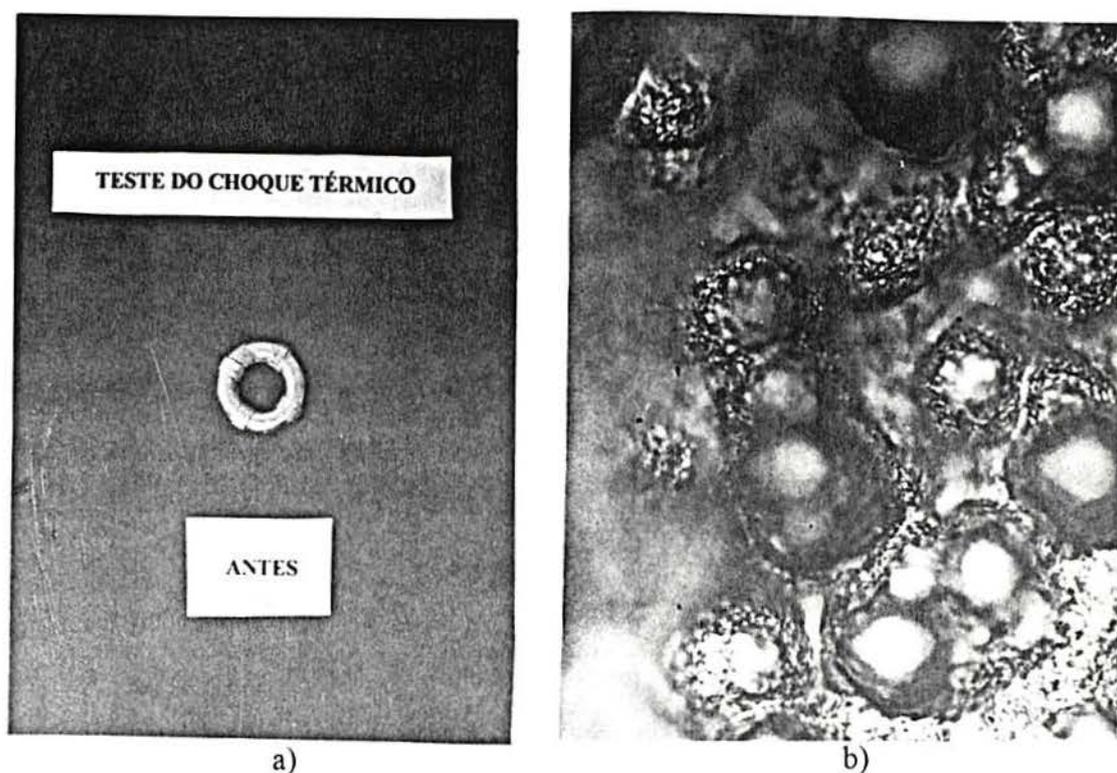
Pelos resultados apresentados na Tabela 3.15 observa-se que, em densidades de corrente elevadas ($j \geq 55 \text{ mA/cm}^2$), a aparência das amostras e a eficiência catódica indicam que a densidade de corrente aplicada não é adequada, conduzindo a depósitos com excesso metálico nas laterais das amostras até as mesmas ficarem sem brilho, apresentando, neste caso, um depósito grosseiro, escuro e pulverulento com eficiência catódica que diminui de 87% em 55 mA/cm^2 para 79% em 75 mA/cm^2 .

Logo, o depósito metálico sobre a PANi procede de maneira semelhante aos depósitos metálicos sobre outros metais, ou seja, em situações de alta densidade de corrente, ocorre a formação de um depósito de estrutura irregular e com tamanho de grão menor [90].

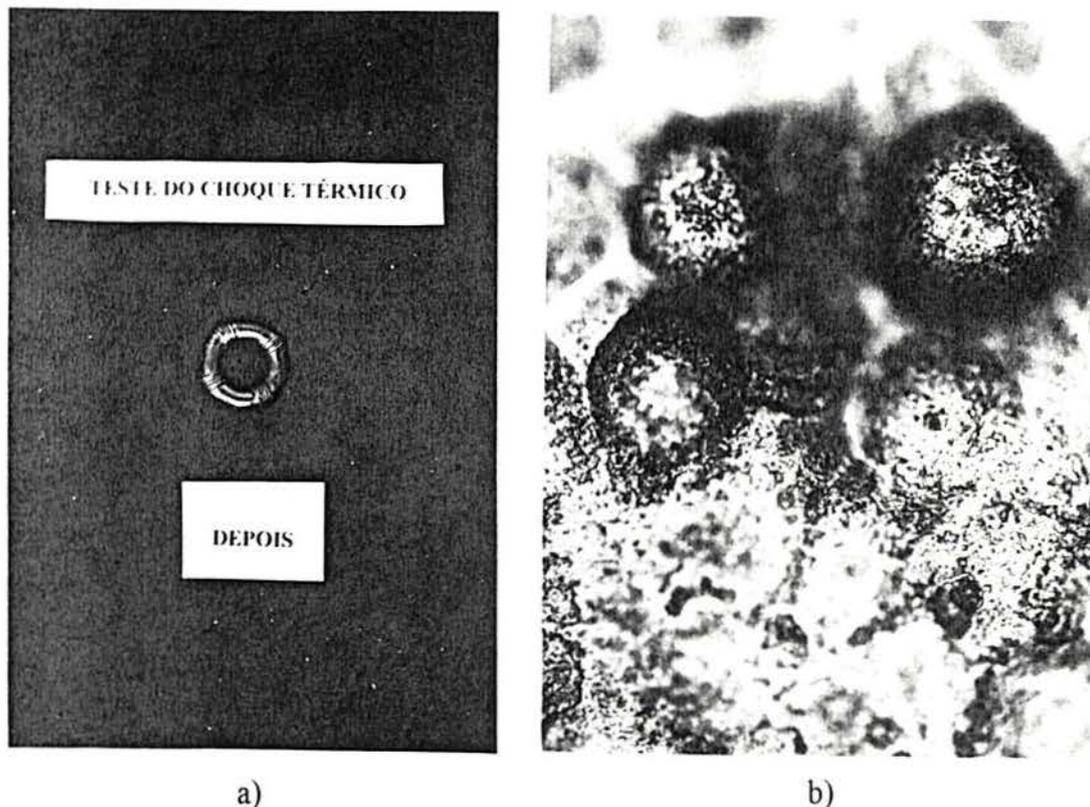
As melhores condições de metalização para o ABS foram de 35 mA/cm^2 em tempos de deposição de 1 e 2 horas, com uma qualidade superior para o tempo de 2 horas, significando que este tempo de 2 horas é necessário para uma eficiência catódica mais elevada e aderência grau Gr0 apresentada por todas as amostras metalizadas sob esta condição.

O teste de choque térmico foi realizado em todas as condições apresentadas na Tabela 3.15, observando-se, deste modo, a aderência do metal eletrodepositado sobre o compósito mediante uma variação repentina de temperatura.

As Fotografias 3.5 e 3.6 referem-se a uma amostra de ABS metalizada utilizando-se a PANi, na condição de 35 mA/cm^2 com tempo de depósito de 2 horas, submetida ao teste de choque térmico.



Fotografias 3.5: a) amostra de ABS metalizada através do uso de PANi nas condições 35 mA/cm^2 em tempo de 2 horas antes do choque térmico, b) - detalhe da morfologia através de microscópio óptico (aumento 500 vezes).



Fotografias 3.6: a) amostra de ABS metalizada através do uso de PANi nas condições 35 mA/cm² em tempo de 2 horas depois do choque térmico, b) - detalhe da morfologia através de microscópio óptico (aumento 500 vezes).

Conforme as Fotografias 3.5 a e b e 3.6 a e b, não houve formação de bolhas e/ou descascamento no depósito metálico após o teste de choque térmico na condição de 35mA/cm² com 2 horas de tempo de deposição, da mesma forma que para as demais condições experimentais de densidade de corrente e tempo testadas. Apenas a amostra deixou de apresentar seu brilho característico e sinais de oxidação podem ser observados. Porém, no que tange a aderência do depósito metálico sobre o composto PANi/PC, pode-se dizer que a variação de temperatura não exerce nenhuma influência.

Tendo em vista os melhores resultados obtidos com ABS seguiram-se os testes para os demais substratos poliméricos, escolhendo-se a faixa de 30 a 45 mA/cm² entre 1 e 2 horas, conforme Tabela 3.16 que mostra os testes de metalização para o composto PANi/PEAD.

Pela análise da Tabela 3.16, observa-se que a condição de 35 mA/cm² com tempo de 2 horas é a condição na qual se obtém a média mais alta da eficiência catódica para as 3 amostras ensaiadas, uma excelente aparência visual das peças e aderência superior em relação as demais amostras metalizadas nas outras condições.

Tabela 3.16- Testes do depósito metálico sobre o compósito PAni/PEAD em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PAni: T = 0-5°C, t = 2 horas, agente oxidante: (NH₄)₂S₂O₈, K = 4,9 e dopagem ácida: HCl 1M.

Condições Experimentais		Teste de Aderência (ABNT P-MB-985)			Testes	
j (mA/cm ²)	t (h)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Efc (%)*	Aparência Visual
30	1	Gr1	Gr1	Gr1	87-88	Parte Brilhante
30	2	Gr1	Gr1	Gr1	90-95	Levemente Brilhante
35	1	Gr0	Gr0	Gr1	93-98	Brilhante
35	2	Gr0	Gr0	Gr0	95-98	Muito Brilhante
45	1	Gr1	Gr1	Gr0	88-92	Brilhante

* Efc (%) = Faixa que compreende a eficiência catódica das 3 amostras

Levando-se em consideração os resultados da Tabela 3.16, foram escolhidas as condições de 35 e 45 mA/cm² nos tempos de 1 e 2 horas. As condições de 30 mA/cm² em tempos de 1 e 2 horas foram descartadas devido a aparência com pouco brilho e a aderência inferior comparando-se com as amostras metalizadas nas demais condições, tanto em testes com ABS quanto em testes com PEAD, Tabelas 3.15 e 3.16, respectivamente.

Na Tabela 3.17 encontram-se os resultados dos testes da camada metálica obtidos tendo como substrato polimérico convencional o PP.

Tabela 3.17- Testes do depósito metálico sobre o compósito PAni/PP em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PAni: T = 0-5°C, t = 2 horas, agente oxidante: (NH₄)₂S₂O₈, K = 4,9 e dopagem ácida: HCl 1M.

Condições Experimentais		Teste de Aderência (ABNT P-MB-985)			Testes	
j (mA/cm ²)	t (h)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Efc (%)*	Aparência Visual
35	1	Gr1	Gr1	Gr2	90-95	Brilhante
35	2	Gr0	Gr0	Gr0	96-98	Brilhante
45	1	Gr1	Gr1	Gr1	89-90	Brilhante
45	2	Gr1	Gr0	Gr0	96-98	Brilhante

*Efc (%) = Faixa que compreende a eficiência catódica das 3 amostras

É importante frisar que nas condições de metalização: 45 mA/cm², 2 horas houve dificuldade de riscar o metal até a base para a realização do teste de aderência devido ao aumento da espessura da camada de cobre.

Pela Tabela 3.17 pode-se comprovar os resultados obtidos anteriormente, ou seja, a condição que vem apresentando o melhor desempenho é a de 35 mA/cm² com tempo de 2 horas.

Na continuação do experimento, a escolha recaiu portanto sobre esta densidade de corrente (35 mA/cm²) que ainda apresenta a vantagem de ser menor em relação a de 45 mA/cm².

Os testes realizados no compósito PANi/PVC metalizado podem ser observados na Tabela 3.18.

Tabela 3.18- Testes do depósito metálico sobre o compósito PANi/PVC em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t). Síntese da PANi: T = 0-5°C, t = 2 horas, agente oxidante: (NH₄)₂S₂O₈, K = 4,9 e dopagem ácida: HCl 1M.

Condições Experimentais		Teste de Aderência (ABNT P-MB-985)			Testes	
j (mA/cm ²)	t (h)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Efc (%)*	Aparência Visual
35	1	Gr1	Gr1	Gr1	93-94	Brilhante
35	2	Gr0	Gr0	Gr0	93-96	Brilhante

* Efc (%) = Faixa que compreende a eficiência catódica das 3 amostras

Após estes dados, onde constata-se que as melhores densidades de corrente foram de 35 e 45 mA/cm², realizou-se um teste de aderência quantitativo do depósito metálico segundo a Norma ASTM D-4541. Os resultados deste teste aparecem na Tabela 3.19.

Todos os filmes metálicos foram depositados sobre a PANi sintetizada naquela que foi considerada sua melhor condição de síntese. Mesmo assim, existem pequenas variâncias nos valores de condutividade de cada amostra. Dentro das mesmas condições experimentais (densidade de corrente e tempo de metalização) foi possível observar uma melhor qualidade do depósito de cobre quando o valor de condutividade da PANi é maior.

Conseguiu-se depositar cobre mesmo utilizando filmes de PANi com resistência superficial de 5 kΩ, porém a qualidade (brilho e aderência) do depósito fica comprometida. Além disto, é necessário um tempo bem maior para que o cobre possa cobrir toda a superfície

do compósito, afetando assim de um modo considerável a eficiência catódica em relação às amostras que apresentam uma faixa de resistência menor.

Tabela 3.19- Teste de Aderência segundo Norma ASTM D-4541. Síntese da PAni: T = 0-5°C, t = 2 horas, agente oxidante: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, K = 4,9 e dopagem ácida: HCl 1M.

Amostra	Condições Experimentais		Substrato Polimérico	Teste ASTM D-4541 Tensão de Ruptura (MPa)
	j (mA/cm ²)	t (h)		
1	35	2	PEAD	0,9
2	35	2	PEAD	0,7
3	35	1	PEAD	0,6
4	45	2	PEAD	0,9
5	35	1	PP	0,5
6	35	1	PP	0,5
7	35	2	PP	1,2
8	35	2	PP	0,9

Da mesma forma que no trabalho de Armes *et al.* [78], observou-se que o cobre inicia seu depósito junto ao fio de cobre, mostrado na Fotografia 2.1, estendendo-se após para toda a superfície do compósito.

No que concerne à eficiência catódica do processo de deposição de cobre sobre outros metais com o uso de banhos comerciais ácidos, encontra-se na literatura que ela chega a 100% [91]. No caso da deposição sobre a PAni, foi utilizado um banho de cobre sem ácido sulfúrico, cuja função é aumentar a condutividade específica do banho [91], o que poderia alterar a eficiência catódica. Mesmo assim conseguiu-se obter depósitos de alta qualidade com eficiências catódicas de 93 a 98% na condição de 35mA/cm² com tempo de deposição de 2 horas.

Em quaisquer condições de ensaio, a eficiência catódica pode ser maximizada através da agitação das peças e/ou do banho com ar comprimido [89]. Embora este procedimento não tenha sido utilizado neste estudo, apresenta-se como alternativa para obtenção de um depósito metálico com um brilho ainda maior e para que a eficiência catódica chegue ainda mais perto de 100%.

Com o objetivo de verificar a influência da resistência da PAni sobre a eficiência catódica, uma amostra de aço comum foi submetida a uma deposição de cobre sob as mesmas condições nas quais o compósito PAni/PC foi testado: densidade de corrente de 35 mA/cm² aplicada por um período de 2 horas em banho de cobre sem ácido sulfúrico e sem movimentação da peça e/ou eletrólito. O valor da eficiência catódica foi de 96%, valor igual ao

encontrado em algumas amostras de compósito PANi/PC metalizado nestas mesmas condições. Uma vez que a eficiência catódica é função apenas da densidade de corrente empregada e não do tempo de deposição, observa-se que, em tempos curtos, a eficiência catódica é influenciada pela resistência da PANi. Porém, em tempo de deposição de 2 horas, a resistência do polímero já não mais interfere nos valores da eficiência catódica, uma vez que a amostra de aço comum também não apresentou um valor de 100% para a mesma.

Os ensaios da ABNT P-MB-985 sempre se mostraram mais favoráveis nesta condição (35 mA/cm², 2 horas), sempre com um código de grade grau Gr0 para todas as amostras de todos os substratos poliméricos (ABS, PEAD, PP e PVC).

Na condição de 35 mA/cm² com 1 hora de depósito, a eficiência catódica diminui um pouco em relação a mesma densidade de corrente com 2 horas de metalização, porém, é o teste de aderência ABNT P-MB-985 que mostra com maior clareza a diferença entre as duas condições. A maior parte das amostras metalizadas na condição de 1 hora (67% das amostras) apresentaram código de grade Gr1, além de ter ocorrido uma amostra com aderência Gr2.

Em 45 mA/cm² com tempo de depósito de 1 hora, a eficiência catódica também é menor, bem como a aderência. Na condição de 45 mA/cm², 2 horas, a eficiência aumenta, porém, mesmo com poucos ensaios realizados nesta condição, uma amostra apresentou aderência grau Gr1.

Não foi observada nenhuma diferença nos resultados dos testes de aderência do cobre sobre o compósito quando os mesmos são realizados imediatamente após a deposição ou após 12 horas da mesma.

O nível de aderência desejado vai depender da utilidade a qual o artefato se destina. Assim sendo, um nível de aderência Gr1 pode ser suficiente para artefatos decorativos, mas insuficiente para placas de circuito impresso. Portanto, o nível de aderência é condicionado às exigências de trabalho para o artefato.

Quanto ao ensaio da norma ASTM D-4541, executado em máquina de ensaios de tração, os melhores resultados também foram obtidos para a condição de 35 mA/cm² por 2 horas. Uma amostra de ABS cobreada pelo método convencional foi inserida junto a esta série de amostras e o resultado foi de uma tensão de ruptura de 1,2 MPa. Valores próximos e este mesmo resultado também foram atingidos pela camada de cobre depositada sobre a PANi.

Através dos resultados de aderência segundo a norma ASTM D-4541 pode-se dizer que o descolamento do filme de cobre se deu por rompimento das ligações na interface PANi/metal, uma vez que o cobre que estava em contato com a PANi não apresentou, após o teste, praticamente nenhum resíduo deste polímero, caracterizando uma interação do tipo adesiva.

A mesma observação foi feita no trabalho de Armes *et al.* [78], no qual em teste de *peel strength* do cobre eletrodepositado sobre polipirrol também foram observadas deficiências nesta interface. Realmente, cada solicitação efetuada sobre um polímero metalizado por meio

de variação de temperatura ou de esforço mecânico como tração, flexão, torção ou choque, põe à prova as forças existentes na camada-limite entre o metal e o polímero, as quais influenciam consideravelmente a aderência do metal sobre o substrato polimérico [77].

Logo, pode-se dizer, através destes resultados, que a PANi sintetizada neste trabalho encontra-se bem aderida ao polímero convencional, uma vez que a força de aderência do filme de PANi sobre o substrato de PC é superior à força de aderência do depósito metálico sobre a PANi, pois o filme de polímero condutor permanece praticamente intacto após o rompimento das forças de interação na interface PANi/cobre.

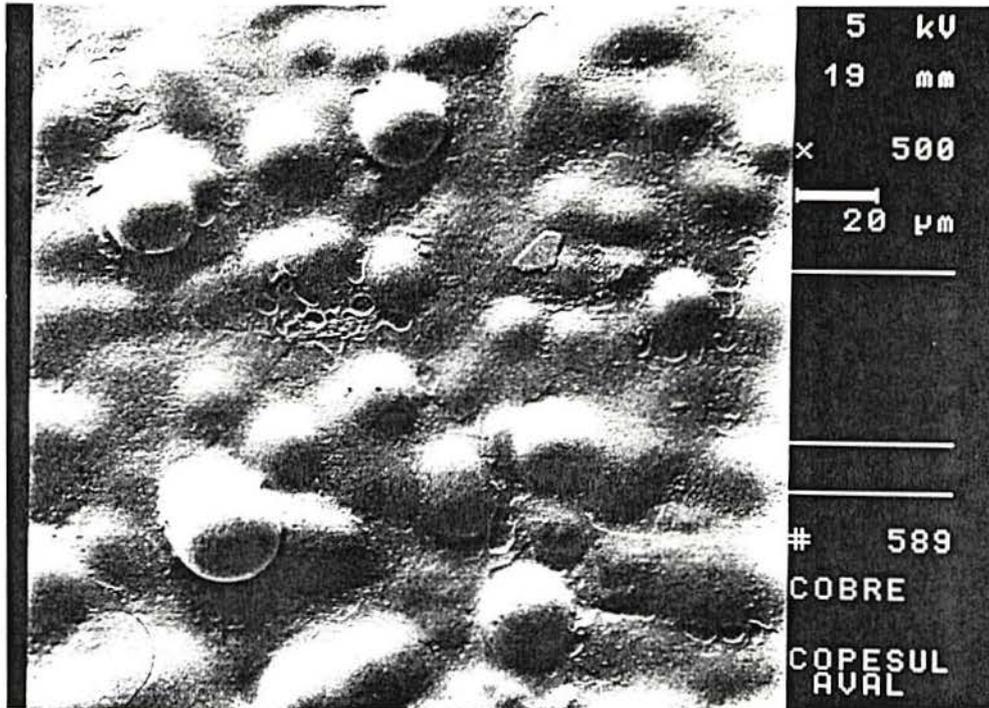
A espessura da camada de cobre pode ser facilmente controlada pela medida da carga elétrica aplicada, obtendo-se depósitos de cobre com 17 μm na condição de 35 mA/cm^2 -1/2 hora e 84 μm na condição de 35 mA/cm^2 -2 horas. Segundo os autores [77] somente com espessuras superiores a 10 μm é que as propriedades da superfície metálica correspondem, não só no aspecto, mas também nas propriedades de dureza, resistência à tração, à flexão e à dilatação as de uma chapa de cobre. Na bibliografia encontra-se dados de espessura da camada de cobre obtida através de banhos de cobre ácido de alguns micrômetros até 150 μm e até mesmo 1 mm, sendo esta última espessura encontrada em cilindros de laminação utilizados nas indústrias de laminação de papel e tecidos [89,90].

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Depósito de Cobre

Na Fotografia 3.7 pode-se observar a morfologia do depósito metálico de cobre sobre a PANi.

A estrutura de grãos finos é representativa do cobre depositado nos banhos de sulfato de cobre, cianeto de cobre e banhos de pirofosfato de cobre [90].

Nota-se que o recobrimento da superfície se dá de maneira uniforme e não há presença de falhas no filme metálico. Portanto, pode-se dizer que há uma certa afinidade química entre a PANi e a camada de cobre, conforme relatado em trabalho de Armes *et al.* [78].



Fotografia 3.7- Micrografia eletrônica de varredura do cobre depositado sobre o composto PA尼/PC (aumento de 500 vezes).

Conclusão

Capítulo 4

Baseado nos resultados obtidos na síntese da PANi sobre substratos poliméricos e posterior metalização dos mesmos, pode-se concluir que:

- o tratamento da superfície do polímero convencional por uma solução fortemente ácida de dicromato permite a obtenção de camadas de PANi extremamente aderentes ao substrato polimérico;

- utilizando-se o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante na concentração $K = 4,9$ (razão molar anilina/agente oxidante $\cong 4$), obtém-se a PANi com as melhores características de condutividade e comportamento eletroquímico;

- pôde-se constatar que os valores de condutividade são nitidamente superiores quando se emprega HCl na concentração de 1M que na concentração 2M, significando que o melhor pH para a síntese da PANi é sem dúvida situado próximo a zero;

- a temperatura reacional para a síntese da PANi deve ser baixa, situando-se na faixa de 0 a 5°C;

- a condutividade dos polímeros obtidos empregando-se HClO_4 como meio reacional é superior àquela apresentada pela PANi sintetizada em presença de HCl ou H_2SO_4 e, no caso do HF 1M sozinho, a condutividade do polímero é inferior aos três ácidos. Quando se empregou HF combinado com NH_4F não foi possível a obtenção de resultados reprodutíveis;

- a PANi na forma de pó apresentou valores de condutividade na faixa de 0,04 a 15,8 S/cm e o filme de PANi sobre os polímeros convencionais na faixa de 10^{-4} a 10^{-3} S/cm, segundo as condições de síntese empregadas (temperatura reacional, tipo e concentração de agente oxidante e meio ácido);

- a análise da estrutura química do polímero obtido por infra-vermelho mostrou uma polianilina com características estruturais quase idênticas às encontradas pela maioria dos autores especializados no assunto. As bandas de absorção próximas a 820, 1140, entre 1240 e 1300, 1500 e 1600 cm^{-1} , que compõem a estrutura química característica do polímero condutor, aparecem nos espectros realizados.

- de modo semelhante, os espectros UV-Vis demonstraram tratar-se de um material com o nível de oxidação esperado para as condições de síntese utilizadas no trabalho ($1-y \approx 0,6$);

- através de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a morfologia da PANi sintetizada sob as condições estudadas é granular.

Após a obtenção da PANi com propriedades adequadas, foi estudada a aplicação das características condutoras deste polímero em um processo de metalização de polímeros convencionais e, no que concerne a etapa de metalização, pode-se fazer as seguintes afirmações:

- a densidade de corrente a ser aplicada durante a deposição está situada entre 35 e 45 mA/cm² e, dentro desta faixa, o valor que apresentou o melhor desempenho no que tange a formação de um depósito de cobre de qualidade superior e também uma maior eficiência do processo catódico é 35 mA/cm² por um período de tempo de 2 horas;

- o tempo de deposição de 2 horas provavelmente pode ser encurtado com o aumento do número e da área dos eletrodos de cobre que funcionam como ânodos num tanque de deposição de maior capacidade (escala piloto/industrial);

- nas condições acima, o depósito de cobre obtido é brilhante e aderente.

Muitas vantagens estão sendo atribuídas a este processo alternativo de metalização de polímeros convencionais, dentre elas salienta-se:

- o processo é ambientalmente viável, uma vez que não utiliza soluções com agentes complexantes e elimina a etapa de depósito de cobre químico, altamente problemática no processo convencional devido a dificuldade de purificação dos efluentes;

- a remoção de refugos é simples e, portanto econômica, apresentando custos 50% abaixo do processo convencional, segundo informações encontradas;

- o processo proposto nesta dissertação consiste de apenas dois únicos passos ativos (pré-condicionamento do polímero convencional e formação da camada polimérica condutora) antes da eletrodeposição, significando uma economia considerável no investimento da produção, no espaço físico necessário para sua implantação, no monitoramento e manutenção das soluções do processo tanto quanto na provisão dos reagentes químicos;

- o processo proposto produz depósitos de Cu de excelente aparência para qualquer um dos plásticos testados (ABS, PEAD, PP e PVC), ao contrário do processo tradicional que utiliza somente o ABS que é um polímero caro. Nas cotações de setembro de 1994, o preço por Kg destes materiais era: PP (homopolímero) R\$ 0,88, PEAD R\$ 1,14, PVC R\$ 1,08 e ABS R\$ 5,50 [92].

A partir do exposto, conclui-se que a maioria dos objetivos propostos no início do trabalho foram atingidos. A PANi sintetizada sobre substratos poliméricos isolantes via oxidação química apresenta bons níveis de condutividade, suficientes para permitir a metalização destes materiais. A reação apresenta porém um rendimento baixo ($\cong 20\%$), devendo sofrer um estudo mais detalhado.

Ainda assim, considera-se que o método de síntese química é muito mais conveniente para produção de PANi em larga escala do que a síntese eletroquímica devido ao baixo custo de reagentes e equipamentos.

Acredita-se que num futuro próximo seja possível produzir polímeros metalizados para usos gerais através do uso da PANi sintetizada quimicamente.

Sugestões para trabalhos futuros

Capítulo 5

1- Melhorar a condutividade do polímero utilizando novos agentes dopantes, como o ácido cânfórsulfônico associado a técnicas de síntese que, segundo informações recentes, além de tornar o polímero solúvel em alguns solventes orgânicos, aumenta sua condutividade através de um mecanismo de dopagem secundária (dopagem-dedopagem-dopagem).

2- Melhorar o rendimento da reação de polimerização pela adição de sais como NaCl ou KCl e catalisadores da reação como o PPDA (*p*-fenilenodiamina), conforme evidências encontradas na literatura.

3- Estudar o mecanismo de polimerização da anilina mais detalhadamente, observando a influência destes sais e do PPDA na taxa de polimerização.

4- Uma vez o polímero ter apresentado níveis maiores de condutividade, otimizar o processo de metalização do compósito PANi/PC, buscando diminuir o tempo de deposição e mantendo a qualidade do depósito formado.

5. Melhorar as propriedades físico-mecânicas da polianilina tornando-a solúvel e processável pela pesquisa de vários agentes dopantes que possibilitem o aparecimento de tais propriedades, de tal forma que a PANi continue como um polímero estável.

6- Testar a formação de blendas e compósitos poliméricos de PANi/PC com outros polímeros ainda não estudados abrindo, assim, um leque de opções que possam suprir as necessidades industriais.

Referências Bibliográficas

1. WNEK, G. E. in *Handbook of Conducting Polymers* Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., (1986), v. 1, cap. 6. p. 205-212.
2. SHIROKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MacDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J.: *Journal of the Chemical Society.D, Chemical Communications* (1977), 578.
3. KANATZIDIS, M.G.: *Chemical Engineering* (1990), **68**, 36.
4. BAÜERLE, P.: *Advanced Materials* (1993), **5**, 879.
5. YEN, C-C.; CHANG, T-C.: *Journal of Applied Polymer Science* (1990), **40**, 53.
6. CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J.: *Synthetic Metals* (1992), **48**, 91.
7. STILWEL, D.E.; PARK, S-M.: *Journal of the Electrochemical Society* (1988), **9**, 2254.
8. ASTURIAS, G.E.; MacDIARMID, A.G.; MacCALL, R.P.; EPSTEIN, A.J.: *Synthetic Metals* (1989), **29**, E-157.
9. ANGELOPOULOS, M.; RAY, A.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: *Synthetic Metals* (1987), **21**, 21.
10. WANG, S.; WANG, F.; GE, X.: *Synthetic Metals* (1986), **16**, 99.
11. ANDREATTA, A.; CAO, Y.; CHIANG, J-C.; HEEGER, A.J.; SMITH, P.: *Synthetic Metals* (1088), **26**, 383.
12. MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: *The secondary doping in polyaniline* (1994) (pre-print).
13. MIN, Y.; XIA, Y.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: *Vapor phase secondary doping of polyaniline* (1994) (pre-print).

14. HUANG, W-S.; HUMPHREY, B.D.; MacDIARMID, A.G.: *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* (1986), **82**, 2385.
15. GENIÈS, E.M.; PIERRE, G.; SANTIER, C.; TSINTAVIS, C. Patente Francesa N° EN 8 307 958 (1983).
16. MENGOLI, G.; MUNARI, M.T.; BIANCO, P.; MUSIANI, M.M.: *Journal of Applied Polymer Science* (1981), **26**, 4247.
17. SATHIYANARAYANAN, S.; DHAWAN, S.K.; TRIVERDI, D.C.; BALAKRISHNAN, K.: *Corrosion Science* (1992), **33**, 12.
18. DUEK, E.R.; De PAOLI, M-A.; MASTRAGOSTINO, M. : *Advanced Materials* (1992), **4**, 287.
19. GOTTESFELD, S.; REDONDO, A.; FELBERG, S.: *Journal of the Electrochemical Society* (1987), **134**, 271.
20. PAUL, E.W.; RICCO, A.J.; WRINGTON, M.S.: *Journal of Physical Chemistry* (1985), **89**, 1441.
21. OYAMA, N.; OHSAKA, T.; SHIMIZU, T.: *Analytical Chemistry* (1985), **57**, 1526.
22. HUANG, W-S.; ANGELOPOULOS, M.; WHITE, J.R.; PARK, J.M.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (1990) **189**, 227.
23. LETHEBY, M.: *Journal of the Chemical Society* (1862), 224, 161.
24. GENIÈS, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.: *Synthetic Metals* (1990), **36**, 139.
25. MELO, C.P.: *Ciência Hoje* (1987), **6**, 38.
26. CHANCE, R.R.; BOUDREAUX, D.S.; BRÉDAS, J-L.; SILBEY, R. in *Handbook of Conducting Polymers* Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., (1986), v. 2, cap. 24. p. 825-855.

27. TRAVERS, J.P.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M.: *Synthetic Metals* (1990), **35**, 159.
28. TOURILLON, G. in *Handbook of Conducting Polymers* Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., (1986), v. 1, cap. 9. p. 325.
29. MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: *Faraday Discussions of the Chemical Society* (1989), **88**, 317.
30. JAVADI, H.H.S.; ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (1988), **160**, 225.
31. NECHTSCHHEIN, M.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; MIZOQUCHI, K.; TRAVERS, J.P.; VILLERT, B.: *Synthetic Metals* (1989), **29**, E-211.
32. CAO, Y.; LI, S.; XUE, Z.; GUO, D.: *Synthetic Metals* (1986), **16**, 305.
33. MOHILNER, D.M.; ADAMS, R.N.; ARGERSINGER Jr., W.J.: *Journal of the American Chemical Society* (1962), **84**, 3618.
34. WEI, Y.; TANG, X.; SUN, Y.: *Journal of Polymer Science- Part A* (1989), **27**, 2385.
35. MICHAELSON, J.; McEVOY, A.; KURAMOTO, N.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1990), **287**, 191.
36. NEOH, K.G.; KANG, E.T.; TAN, K.L.: *Polymer* (1993), **34**, 3921.
37. WUDL, F.; ANGUS Jr., R.O.; LU, F.L.; ALLEMAND, P.M.; VACHON, D.J.; NOWAK, M.; LIU, Z.X.; HEEGER, A.J.: *Journal of the American Chemical Society* (1987), **109**, 3677.
38. RAY, A.; ASTURIAS, G.E.; KERSHNER, D.L.; RICHTER, A.F.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: *Synthetic Metals* (1989), **29**, E 141-150.
39. MacMANUS, P.M.; YANG, S.C.; CUSHMAN, R.J.: *Journal of Chemical Society.D, Chemical Communications* (1985), 1556.

40. MacDIARMID, A.G.; CHIANG, J-C.; RITCHER, A.F.; EPSTEIN, A.J.: *Synthetic Metals* (1987), **18**, 285.
41. REISS, H.: *Synthetic Metals* (1989), **30**, 257.
42. MacDIARMID, A.G.; ASTURIAS, G.E.; KERSHNER, D.L.; MANOHAR, S.K.; RAY, A.; SCHERR, E.M.; SUN, Y.; TANGAND, X.; EPSTEIN, A.J.: *Polymer Preprints* (1989), **147**, 130-1.
43. GENIÈS, E.M.; NOËL, P.: *Synthetic Metals* (1992), **46**, 285.
44. MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M.; ROSSEAU, A.; HANY, P.; TRAVERS, J.P.: *Synthetic Metals* (1988), **25**, 311.
45. FURUKAWA, Y.; UEDA, F.; HYODO, Y.; HARADA, I.; NAKAJIMA, T.; KAWAGOE, T.: *Macromolecules* (1988), **21**, 1297.
46. RAY, A.; RICHTNER, A.F.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: *Synthetic Metals* (1989), **29**, E-151-156.
47. GENIÈS, E.M.; LAPKOWSKI, M.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1987), **220**, 67.
48. FOCKE, W.W.; WNECK, G.E.; WEI, Y.: *Journal of Physical Chemistry* (1987), **91**, 5813.
49. MacDIARMID, A.G.; CHIANG, J-C.; HALPERN, M.; HUANG, W-S.; MU, S-L; SOMASIRI, N.; WU, W.; YANIGER, S.I.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (1985), **21**, 173.
50. TRAVERS, J.P.; MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M.; VILLERET, B.: *Journal de Chimie Physique* (1989), **86**, 77.
51. PRON, A.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M.: *Synthetic Metals* (1988), **24**, 193.
52. RODRIGUES, M.A.; De PAOLI, M-A.: *Synthetic Metals* (1991), **41-43**, 2957.

53. TZOU, K.; GREGORY, R.V.: *Synthetic Metals* (1992), **47**, 267.
54. PRON, A.: *Synthetic Metals* (1992), **46**, 277.
55. De PAOLI, M-A.; DUEK, E.R.; RODRIGUES, M.A.: *Synthetic Metals* (1991), **41- 43**, 973.
56. LI, N.; LEE, J.Y.; ONG, L.M.: *Journal of Applied Electrochemistry* (1992), **22**, 512.
57. GENIÈS, E.M.; HANY, P.; SANTIER, C.: *Journal of Applied Electrochemistry* (1988), **18**, 751.
58. DHAWAN, S.K.; TRIVERDI, D.C.: *Journal of Applied Electrochemistry* (1992), **22**, 563.
59. GONÇALVES, D.; AKCELRUD, L.; FARIA, R.M.: *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros* (1993), São Paulo, SP, 685.
60. ZHANG, M.; LI, C.: *Synthetic Metals* (1991), **44**, 143.
61. VALLIM, M.R.; FELISBERTI, M.I.; De PAOLI, M-A.: *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros* (1993), São Paulo, SP, 574.
62. TRIVERDI, D.C.; DHAWAN,S.K.: *Polymers for Advanced Technologies* (1993), **4**, 335.
63. GENIÈS, E.M.; NOËL, P.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1991), **310**, 89.
64. REISS, H.: *Journal of Physical Chemistry* (1988), **92**, 3657.
65. GENIÈS, E.M.; TSINTAVIS, C.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1986), **200**, 127.
66. LaCROIX, J-C.; DIAZ, A.F.: *Journal of the Electrochemical Society* (1988), **135**, 1457.

67. NEOH, K.G.; KANG, E.T.; TAN, K.L.: *Synthetic Metals* (1991), **40**, 341.
68. TASSI, E.L.; De PAOLI, M-A.: *Polymer* (1992), **33**, 2427.
69. PALANIAPPAN, S.; NARAYANA, B.M.: *Journal of Polymer Science- Part A* (1994), **32**, 2431.
70. BHADANI, S.N.; GUPTA, M.K.; SEN GUPTA, S.K.: *Journal of Applied Polymer Science* (1993), **49**, 397.
71. RUCKENSTEIN, E.; YANG, S.: *Synthetic Metals* (1993), **53**, 283.
72. BHAT, N.V.; JOSHI, N.V.: *Journal of Applied Polymer Science* (1993), **50**, 1423.
73. GOLDIE, W.: *Metallic Coating of Plastics* Middlesex : Electrochemical Publications (1968) v.1, cap. 2,5,6. p. 15-21, 39-52, 59-73.
74. CARTER, V.E.: *Metallic Coatings for Corrosion Control* Londres: Newnes-Butterworth (1977) cap. 3 p. 100/101.
75. GOLDIE, W.: *Metallic Coating of Plastics* Middlesex : Electrochemical Publications (1968) v.2, cap. 19,25,26. p. 255-287, 357-393.
76. KANANI, N.; BRESSEL, B.; MEYER, H.: *Interfinish* (1992), 1260.
77. GALVANOTÉCNICA Prática organizado pela equipe da revista *Galvanotechnik* São Paulo: Polígono (1973) v.2, cap. 5 p. 367-402.
78. GOTTESFELD, S.; URIBE, F.A.; ARMES, S.P.: *Journal of the Electrochemical Society* (1992), **139**, L14.
79. COMBS, D.J.: *Plating and Surface Finishing - Journal of the American Electroplater's* (1981), **68**, 58.
80. SMITS, F.M.: *The Bell System Technical Journal* (1958), 711.
81. MOHLER, J.; KENT, W.: *Metal Finishing* (1979), 77, 45.

82. MacDIARMID, A.G.; MANOHAR, S.K.; MASTERS, J.G.; WEISS, H.; EPSTEIN, A.J.: *Synthetic Metals* (1991), **41-43**, 621.
83. MATTOSO, L.H.C.; MANOHAR, S.K.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.: Anais do 2º Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros, VI International Macromolecular Colloquium (1994), Gramado, RS, 721.
84. GAZZOTI Jr., W.; De PAOLI, M-A.: Anais do do 2º Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros, VI International Macromolecular Colloquium (1994), Gramado, RS, 870.
85. GOSPODINOVA, N.; MOKREVA, P.; TERLEMEZYAN, L.: *Polymer* (1994), **14**, 3102.
86. VASCHETTO, M.E.; RETAMAL, B.A.; AGUIRRE, M.J.; CONTRERAS, M.L.; ZAGAL, J.B.: Anais do 11º Congresso Ibero-Americano de Electroquímica e 9º Simpósio Brasileiro de Electroquímica e Electroanalítica (1994), Águas de Lindóia, SP, 865.
87. BRETT, C.M.A.; OLIVEIRA BRETT, A-M.C.F.; PEREIRA, J.L.C.; REBELO, C.: *Journal of Applied Electrochemistry* (1993), **23**, 332.
88. CHEN, S-A.; LEE, T-S.: *Journal of Polymer Science - Part C* (1987), **25**, 455.
89. GALVANOTÉCNICA Prática organizado pela equipe da revista *Galvanotechnik* São Paulo: Polígono (1973) v.1, cap. 1 e 3. p. 37-39, 247.
90. SAFRANEK, W.: *The properties of Electrodeposited Metals and Alloys* Nova Iorque: American Elsevier Publishing (1974) p. 114-128.
91. LOWENHEIN, F.: *Modern Electroplating* Nova Iorque: John Wiley (1953) cap.7. p. 172-192.
92. QUÍMICA E DERIVADOS São Paulo: QD (1994) n. 320 p. 42.

Apêndice

A seguir encontra-se os espectros I.V. da PANi na região de 600 a 1700 cm^{-1} .

