



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JÉSSICA SOBRINHO LOPES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI COM ADIÇÃO DE PÓ DE
DESPOEIRAMENTO**

**MARABÁ
2018**

JÉSSICA SOBRINHO LOPES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI COM ADIÇÃO DE PÓ DE
DESPOEIRAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais,
Campus de Marabá, Universidade
Federal do Sul e Sudeste do Pará.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Camila dos Santos Torres

MARABÁ
2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Lopes, Jéssica Sobrinho

Síntese e caracterização da PANI com adição de pó de despoeiramento / Jéssica Sobrinho Lopes; orientadora, Camila dos Santos Torres. — 2018.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2018.

1. Polímeros. 2. Polímeros condutores. 3. Condutividade elétrica. 4. Engenharia de materiais. I. Torres, Camila dos Santos, orient. II. Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. III. Título.

CDD: 22. ed.: 620.192

Elaborado por Nádia Lopes Serrão
Bibliotecária-Documentalista CRB2/575

JÉSSICA SOBRINHO LOPES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI COM ADIÇÃO DE PÓ DE
DESPOEIRAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Engenharia
de Materiais da Universidade Federal do
Sul e Sudeste do Pará em cumprimento
as exigências para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 09/03/2018

CONCEITO: Excelente.

BANCA EXAMINADORA

Camila Torres

Profa. Dra. Camila dos Santos Torres
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Orientador)

Lygia Maria Policarpio Ferreira

Profa. Dra. Lygia Maria Policarpio Ferreira
(FAGEO – UNIFESSPA – Membro)

Dedico à minha família.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus por mais esta realização.

À minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim, por sua paciência, compreensão e apoio incondicional para comigo durante este trajeto. Mãe, seu amor, cuidado, dedicação e puxões de orelha foram o que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir.

À minha orientadora Camila Torres, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pela sua paciência, correções e incentivo na orientação que tornaram possível a conclusão desta monografia.

À professora Maricely Uria, por seus ensinamentos, paciência e confiança ao longo das supervisões das minhas atividades mediante ao tempo de iniciação científica.

Ao professor Silvio da Mota e de sua orientada de mestrado, Jhuliana Santanna, pelo tempo disponível e paciência através da caracterização dos meus materiais pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As minhas amigas, Ana Carolina, Brenda Samira, Hárta Silva e Naiana Carvalho pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas.

Por fim, agradeço a todos de coração, os que foram aqui mencionados e os que não, porque não dá para falar de todos em particular, mas todos foram importantes para meu percurso.

RESUMO

A busca por melhoramento e aplicações para os polímeros condutores vem sendo um grande foco de pesquisa na atualidade, devido a sua importância científica e também potencial em aplicações tecnológicas. Dentre esses polímeros a PANi é a mais estudada, devido à sua ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese. Neste panorama o presente trabalho evidencia a síntese e caracterização da polianilina (PANi) dopada em um meio reacional contendo ácido clorídrico (HCl) e desdopada em meio alcalino utilizando hidróxido de amônio (NH₄OH). A análise da influência da adição de 10% de pó de despoeiramento (PDS) sobre as propriedades condutivas da PANi, mostrou um aumento de $113,91 \times 10^3$ S/cm para 3190×10^3 S/cm. Os materiais (PDS, PANi à verde e PANi com adição de PDS), foram caracterizados quanto ao tamanho de partícula por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização química da PANi foi realizada por espectroscopia de infravermelho no qual apresentaram bandas características atribuídas a 1560 cm^{-1} relacionadas às duplas ligações C=C do anel quinóide e 1480 cm^{-1} relacionada às ligações duplas C=C no anel benzoico da cadeia da PANi.

Palavras-chave: Polímeros condutores, Condutividade elétrica, Síntese, Polianilina, PDS.

ABSTRACT

The search for improvement and applications for conductive polymers has been a major focus of research at the present time, due to its scientific importance and also potential in technological applications. Among these polymers, PANi is the most studied, due to its wide range of electrical conductivity, electrochemical properties, associated with chemical stability under environmental conditions and ease of synthesis. In this scenario the present work evidences the synthesis and characterization of polyaniline (PANi) doped in a reaction medium containing hydrochloric acid (HCl) and dedopada in alkaline medium using ammonium hydroxide (NH₄OH). Analysis of the influence of the addition of 10% of dedusting powder (PDS) on the conductive properties of PANi showed an increase of 113.91×10^3 S/cm to 3190×10^3 S/cm. The materials (PDS, PANi in green and PANi with addition of PDS) were characterized by particle size by scanning electron microscopy (SEM). The chemical characterization of PANi was performed by infrared spectroscopy in which characteristic bands attributed to 1560 cm^{-1} related to the double bonds C=C of the kinetic and 1480 cm^{-1} related to the double bonds C=C in the benzoic ring of the PANi.

Keywords: Conductive polymers, Electric conductivity, Synthesis, Polyaniline, PDS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais. 20	
Figura 2 – Estrutura dos principais polímeros condutores. 22	
Figura 3 – Esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores. 23	
Figura 4 – Estrutura eletrônica de polímeros que suportam defeito do tipo polarons e bipolarons. 24	
Figura 5 – Modelo esquemático para um polaron e bipolaron para a polianilina. 25	
Figura 6 – Estrutura da unidade monomérica da PANi, onde y representa o grau de oxidação da PANi: $y = 1$ (leucoesmeraldina), $y = 0,5$ (base esmeraldina) e $y = 0$ (pernigranilina). 30	
Figura 7 – Diferentes formas de polianilina em equilíbrios oxidação-redução e ácido-base. 30	
Figura 8 – Representação esquemática do mecanismo de polimerização da PANi. 32	
Figura 9 – Dopagem protônica da base esmeraldina (BE) para sal de esmeraldina (SE). 34	
Figura 10 – Estrutura da PANi base de esmeraldina. 34	
Figura 11 – Esquema de aparelhagem usada em destilação simples. 39	
Figura 12 – Diagrama esquemático da síntese química da polianilina usando a metodologia 1. 41	
Figura 13 – Diagrama esquemático da síntese química da polianilina usando a metodologia 2. 42	
Figura 14 – Prensa hidráulica uniaxial. 44	
Figura 15 – Equipamentos utilizados na caracterização morfológica da PANi, espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplado a microscópio eletrônico de varredura (MEV). 45	
Figura 16 – Agilent Cary® 630-FTIR Stectrometer. 45	
Figura 17 – Anilinas destiladas, onde (a) é resultado da primeira destilação e (b) resultado da segunda destilação. 47	
Figura 18 – Aspecto da PANi obtida nas sínteses, onde, (a) PANi antes do processo de secagem e (b) PANi após a secagem. 49	
Figura 19 – PANi: (a) sal de esmeraldina e (b) base esmeraldina. 49	

Figura 20 – Estágios de coloração da PANi na obtenção do sal de esmeraldina, (a) amarelo claro, (b) levemente verde, (c) azulado e por fim (d) verde.	50
Figura 21 – Mudança na coloração de (a) sal de esmeraldina, verde, para (b) base esmeraldina, azul.	50
Figura 22 – Imagem do MEV-EDS a partir do pó de despoeiramento de sinterização.	51
Figura 23 – Imagem de MEV da morfologia da PANi, a) desdopada e b) dopada, aumento de x250.	52
Figura 24 – Imagem de MEV da morfologia da PANi, a) desdopada e b) dopada, aumento de x500.	53
Figura 25 – Imagem de MEV da PANi desdopada (a) e dopada (b) com aumento de x500.	53
Figura 26 – Imagem de MEV da PANi dopada, onde o retângulo verde indica a região rugosa e o retângulo vermelho indica a região formada por partículas de formatos irregulares.	54
Figura 27 – Imagem de FTIR da PANi 1 (PANi-NH ₄ OH).	55
Figura 28 – Imagem de FTIR da PANi 2 (PANi-HCl).	55
Figura 29 – Imagem de FTIR da PANi 3 (PANi-NH ₄ OH).	55
Figura 30 – Imagem de FTIR da PANi 1 após adição de PDS (PANi-NH ₄ OH).	57
Figura 31 – Imagem de FTIR da PANi 2 após adição de PDS (PANi-HCl).	57
Figura 32 – Imagem de FTIR da PANi 3 após adição de PDS (PANi-NH ₄ OH).	57

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Alguns polímeros condutores, suas condutividades máximas e tipo de dopagem.	21
Tabela 2 – Relações entre propriedades e aplicações para polímeros condutores.	26
Tabela 3 – 60% aço por conversor e 40% por aciaria elétrica e (**) 80 e 20% respectivamente; (***) Pós e lamas p/ prod. Gusa = 16,9 kg/t e para aciaria = 16 Kg/t.37	
Tabela 4 – Polianilinas obtidas através dos métodos de sínteses apresentados neste trabalho.	42
Tabela 5 – Dados referentes à conformação das amostras de PANi.	43
Tabela 6 – Quantidade de PANi produzida em cada amostra.	48
Tabela 7 – Valores de condutividade para as amostras de Panis.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLO

ICP	Polímeros intrinsecamente condutores
Si	Silício
Hg	Mercúrio
C	Carbono
Π	Pi
PA	Poliacetileno
PPP	Poliparafenileno
PPV	Poliparavinileno
PPY	Polipirrol
PT	Politiofeno
PAni	Polianilina
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
ME	Materiais eletrocromicos
PAN	Poliacrilonitrila
PAni-BE	Polianilina na forma base esmeraldina
PAni-PEN	Polianilina na forma pernigranilina
PAni-LEB	Polianilina na forma base leucoesmeraldina
PAni-ES	Polianilina na forma sal de esmeraldina
HCl	Ácido clorídrico
DBSA	Ácido dodecilbenzenossulfônico
CSA	Ácido canforsulfônico
BE	Base esmeraldina
SE	Sal de esmeraldina
Ω	Ohm
P	Condutividade elétrica
SEMA	Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Pará
UNIFESSPA	Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
Zn	Zinco
PDS	Pó de despoejamento da sinterização
PAni-HCl	Polianilina dopada

PAni-NH₄OH

MEV

EDS

FTIR

Polianilina desdopada

Microscopia eletrônica de varredura

Espectroscopia de dispersão de energia

Espectroscopia no infravermelho por transformada de
Fourier

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO	18
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
3.1. POLÍMEROS CONDUTORES.....	19
3.1.1. Condução elétrica de polímeros condutores	20
3.1.2. Dopagem	21
3.1.3. Modelos de condutividade dos polímeros	22
3.1.4. Aplicação de polímeros condutores	25
3.2. POLIANILINA.....	28
3.2.1. Estrutura química	29
3.2.2. Síntese da PANi	31
3.2.3. Dopagem da PANi	32
3.2.4. Condutividade	35
3.3. REJEITO SIDERÚRGICO.....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. DESTILAÇÃO DA ANILINA.....	39
4.2. SÍNTESE QUÍMICA E DOPAGEM DA PANI	40
4.3. PÓ DE DESPOEIRAMENTO DA SINTERIZAÇÃO (PDS).....	43
4.4. CONFORMAÇÃO MECÂNICA.....	43
4.5. CARACTERIZAÇÃO.....	44
4.5.1. Caracterização morfológica da PANi através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
4.5.2. Caracterização por espectroscopia no infravermelho	45
4.5.3. Resistividade	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. DESTILAÇÃO	47

5.2. SÍNTESE	48
5.3. CARACTERIZAÇÃO.....	51
5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
5.3.1.1. <i>Pó de despoejamento de sinterização (PDS)</i>	51
5.3.1.2. <i>Polianilina</i>	52
5.3.1.3. <i>PAni reforçada com 10% de PDS</i>	53
5.3.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	54
5.4. CONDUTIVIDADE.....	58
6. CONCLUSÃO.....	60
7. BIBLIOGRAFIA	61

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são usualmente conhecidos por sua elevada resistividade elétrica, uma consequência básica das ligações covalentes saturadas ao longo de suas cadeias. Entretanto, há algumas décadas, foi observado que compostos poliméricos com ligações conjugadas permitem um aumento de até 15 ordens de grandeza na condutividade elétrica, quando submetidos a processos de dopagem química ou eletroquímica, ou seja, dependendo do grau de dopagem, estes polímeros podem apresentar valores de condutividade elétricas distintas que vão desde isolantes até condutores (MELLO, 1987). Esta classe de materiais poliméricos foi denominada de polímeros condutores (BALDISSERA, 2008).

Por muito tempo, as tentativas para obter um polímero condutor foram frustradas. Somente no início da década de 70, uma classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade, embora a ideia de que sólidos orgânicos apresentassem alta condutividade elétrica, comparável à dos metais, tenha sido proposta há mais de meio século (FAEZ et. al, 2000).

A polianilina (PAni) e polímeros derivados da anilina tem recebido grande atenção nos últimos anos. A PAni é sem dúvida o polímero condutor que tem sido mais extensivamente estudado, devido principalmente, às suas propriedades físico-químicas, características mecânicas e elétricas (PASCHOALIN et al, 2009), possibilitando assim varias aplicações tecnológicas que já vem sendo desenvolvidas inclusive industrialmente (MATTOSSO, 1996).

A lavra, classificação, manuseio e transporte do minério de ferro geram uma quantidade elevada de partículas finas e ultrafinas cuja aplicação direta na indústria siderúrgica é impraticável. Quando a quantidade desses finos produzidos na planta ultrapassa a quantidade exigida para seu retorno ao processo, faz-se necessário propor alternativas viáveis para sua reutilização, evitando assim o seu descarte e posteriores danos ao meio ambiente (SANTOS et al, 2016). Esse material foi utilizado com o proposito de avaliar sua influência à condutividade elétrica das polianilinas produzidas.

Por sua vez, o presente trabalho estuda a obtenção da PAni pela síntese química convencional, para fins de obter a PAni no estado dopado com ácido clorídrico (HCl), e desdopado, com hidróxido de amônio (NH₄OH), utilizando diferentes proporções de reagentes e tempo de cura, com intuito de comparar a quantidade de produto gerado.

Também foi realizada a confecção de pastilhas de PANi com incorporação de 10% de pó de despoejamento da sinterização.

Os materiais obtidos pelas sínteses foram caracterizados antes e depois da adição do pó de despoejamento através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo a síntese química da polianilina nos estados, dopado com ácido clorídrico (HCl) e desdopado com hidróxido de amônio (NH₄OH).

Os objetivos específicos são:

- Síntese química da PANi por diferentes métodos, para efeito de comparação de rendimento e tempo de processamento;
- Comparação da morfologia e estrutura das partículas de PDS e da PANi nos diferentes estados de oxidação, dopado e desdopado;
- Avaliar a influência da adição de PDS nas propriedades condutivas da polianilina.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

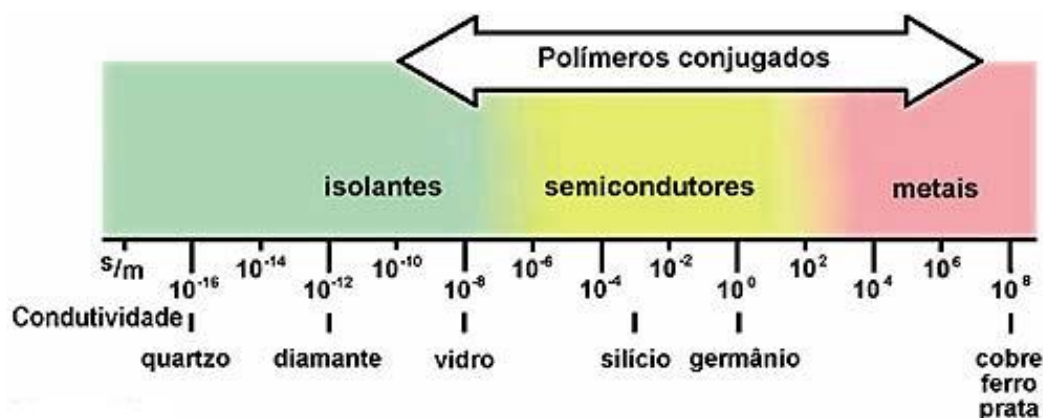
3.1. POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros são materiais amplamente utilizados em todas as áreas da ciência e podem ser aplicados na área da medicina, biologia, farmácia, engenharia, química, entre outras. Esta vasta utilização é devida à versatilidade que estes materiais podem apresentar, relacionada com a variedade de estruturas químicas que podem ser conseguidas através de síntese química ou eletroquímica (GOMES; OLIVEIRA, 2009).

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP – *intrinsically conducting polymers*) têm atraído à atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta, tanto pela importância científica em se entender este novo fenômeno como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas (BISCUOLA, 2006). Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados metais sintéticos (*synthetic metals*) (MATTOSO, 1996).

Quando os polímeros são requeridos para aplicações industriais, usualmente o interesse é direcionado para suas propriedades isolantes. Historicamente os plásticos vieram para substituir os isolantes feitos à base de papel, graxas ou ainda à base de óleos. Ainda hoje quando queremos um condutor acabamos por utilizar um metal, porém, recentemente têm-se mostrado que polímeros orgânicos podem ter uma ampla aplicação neste sentido, apesar de ainda não apresentarem um alto grau de condutividade e estabilidade como os metais. A condutividade de materiais poliméricos já se encontra acima da de semicondutores como Si (10^{-2} S/cm), e próxima a metais pouco condutores como Hg (10^{-4} S/cm) (DE PAOLI; MENESCAL, 1986; RIBAS, 2004), e por isto acabaram por receber a denominação de metais sintéticos (MACDIARMID, 2002; RIBAS, 2004). A Figura 1 mostra a escala de condutividade para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais.

Figura 1 – Escala de condutividade onde se compara os valores apresentados para polímeros condutores e materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais.



Fonte: Adaptado de (ZOPPI; DE PAOLA, 1993).

Dependendo do grau de dopagem, os polímeros podem adquirir condutividade variada dentro de uma faixa de valores que vai de 10^{-10} a 10^4 S/cm, aumentando assim a gama de aplicações tecnológicas (MELLO, 1987).

Os polímeros condutores são materiais que tem características de serem orgânicos com a condutividade dos metais isolantes, e que, quando expostos a determinados agentes químicos oxidantes ou redutores (processo de dopagem), têm a sua condutividade aumentada em várias ordens de grandeza atingindo os valores da condutividade dos metais (ZOPPEI, 1999).

3.1.1. Condução elétrica de polímeros condutores

Os polímeros condutores são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas, permitindo o fluxo de elétrons em condições específicas. Os elétrons π podem se movimentar livremente pelos segmentos conjugados, que atuam de maneira similar a uma “auto estrada” na condução dos portadores de carga (AUGUSTO, 2009). Ou seja, os orbitais π podem, facilmente, receber (redução) ou doar elétrons (oxidação) formando um íon polimérico, sem destruir as ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula (CHIANG et al, 1977).

A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor. Esses agentes são chamados de “dopantes” em analogia com a dopagem dos semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar a até 50% da massa total do composto.

Nos semicondutores inorgânicos, a condutividade só é alcançada pela inserção de elementos (dopantes) que possam doar ou receber elétrons a fim de proporcionar um fluxo de elétrons e assim gerar portadores de corrente elétrica (FAEZ et al, 2000; GOMES; OLIVEIRA, 2009). A Tabela 1 apresenta valores de condutividades máximas e tipo de dopagem de alguns polímeros.

Tabela 1 – Alguns polímeros condutores, suas condutividades máximas e tipo de dopagem.

Polímero condutor	Condutividade máxima (S/cm²)	Tipo de dopagem
Poliacetileno (PA)	200 – 1000	<i>n, p</i>
Poliparafenileno (PPP)	500	<i>n, p</i>
Poliparavinileno (PPV)	1 – 1000	<i>P</i>
Polipirrol (PPY)	40 – 200	<i>P</i>
Politiofeno (PT)	10 – 100	<i>P</i>
Polianilina (PAni)	5	<i>P</i>

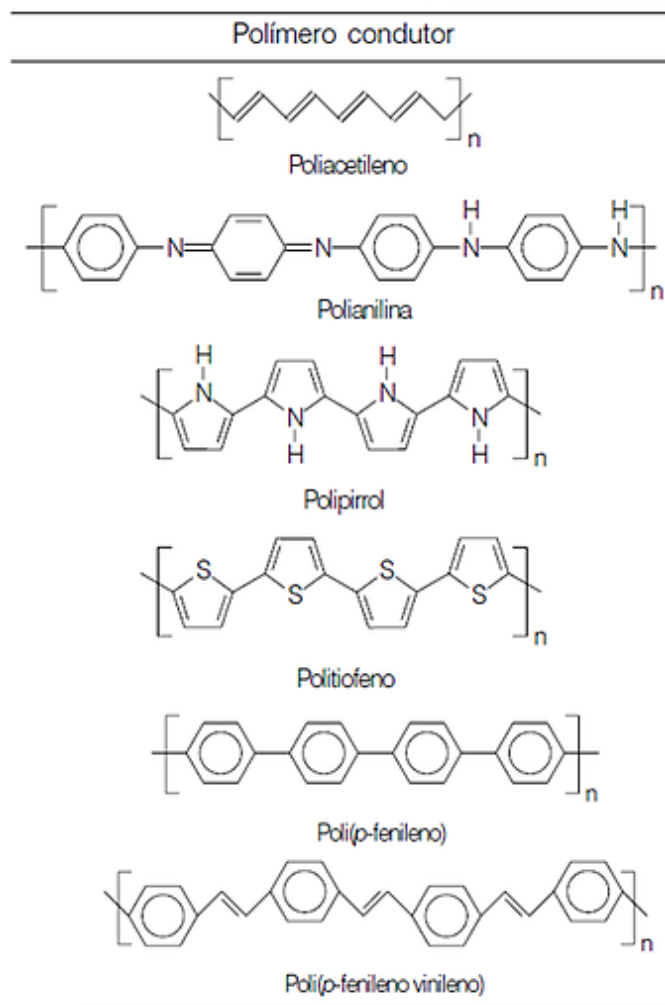
Fonte: Adaptado de (AUGUSTO, 2009).

3.1.2. Dopagem

A dopagem é o processo pelo qual o polímero passa do estado isolante para condutor. A dopagem ocorre através de métodos químicos de exposição direta do polímero à agentes de transferência de carga (dopantes), em fase gasosa ou em solução, ou ainda por oxidação ou redução eletroquímica. Na dopagem de um polímero, ao contrário de um semicondutor, as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas vizinhanças e a interação impureza/cadeia gera os chamados defeitos carregados localizados (polarons e bipolarons), responsáveis pelo aumento da condutividade (HANSEN, 2011; MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014).

O processo de dopagem modifica quimicamente a estrutura polimérica resultando em mudanças acentuadas nas propriedades físicas destes materiais. Já as propriedades condutoras se dão por meio da estrutura conjugada dos polímeros (SOUZA, 2016).

As estruturas dos principais polímeros condutores são mostradas na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura dos principais polímeros condutores.

Fonte: FAEZ, 2000.

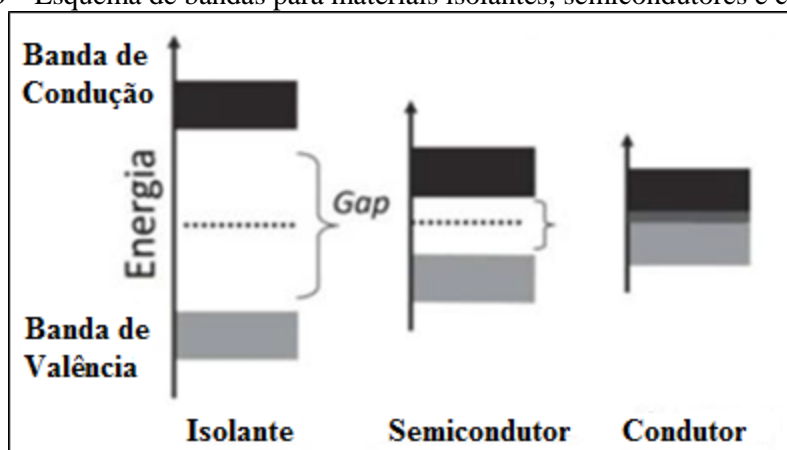
A consequência da ocorrência de reações de oxidação ou redução na cadeia polimérica é a formação de cargas deslocalizadas que podem ser positivas ou negativas, as quais são balanceadas pela incorporação de contra-íons (ânions ou cátions) denominados de dopantes (MEDEIROS et al, 2012; MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014).

3.1.3. Modelos de condutividade dos polímeros

O modelo de bandas estende a teoria dos orbitais moleculares para um número grande ou infinito de átomos, este sistema é característico de um sólido. Os orbitais da espécie em questão possuem a princípio uma mesma quantia de energia, sendo que estas interagem entre si, e assim separando-se por pequenas quantias de energia, formando grandes aglomerados de níveis que recebem o nome de banda (FERREIRA, 2008).

O modelo de bandas foi o primeiro modelo usado para explicar a condutividade dos polímeros condutores assumindo que os elétrons procedentes na dopagem, eram removidos da banda de valência e adicionados à banda de condução. Segundo esse modelo os elétrons podem ocupar dois níveis eletrônicos: os níveis ocupados de mais alta energia constituem a banda de condução (BC), e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia constituem a banda de valência (BV). Estes dois níveis de energia estão separados por uma faixa de energia proibida, a qual é chamada de *gap* (FILHO, 2009). A largura do *gap* determina as propriedades elétricas intrínsecas do material (MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014). A Figura 3 mostra um esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Figura 3 – Esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

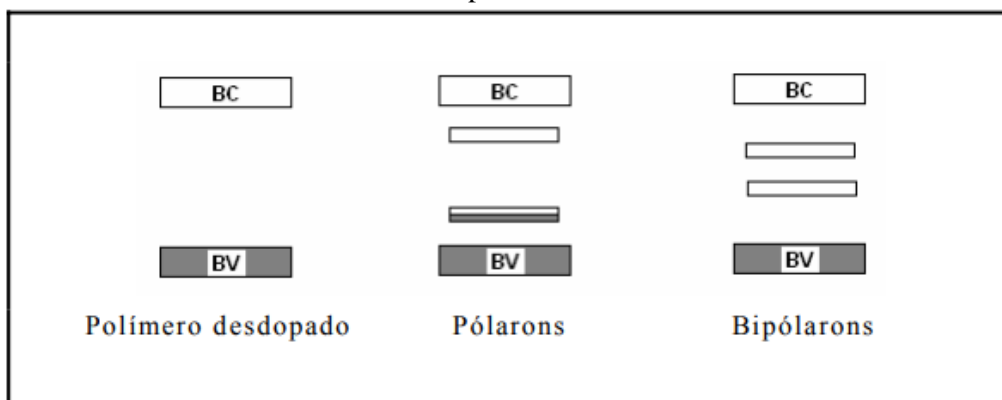


Fonte: MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014.

Para explicar a condutividade no caso dos poli-aromáticos foi proposto então um novo modelo teórico que se baseia na formação de dois novos tipos de defeitos estruturais: polaron e bipolarons (BARROS, 2006).

A remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico, denominado polaron, que por sua vez origina a uma carga localizada na cadeia polimérica, consequentemente ocasionando uma distorção da cadeia, da forma aromática para quinoide (FERREIRA, 2008; FILHO, 2009). A presença de polarons na cadeia introduzida gera dois novos níveis eletrônicos localizados na região do *gap*, um estado polaron ligante semipreenchido localizado acima da banda de valência e um estado polaron antiligante vazio localizado acima da banda de condução (Figura 4) (BARROS, 2006).

Figura 4 – Estrutura eletrônica de polímeros que suportam defeito do tipo polarons e bipolarons.



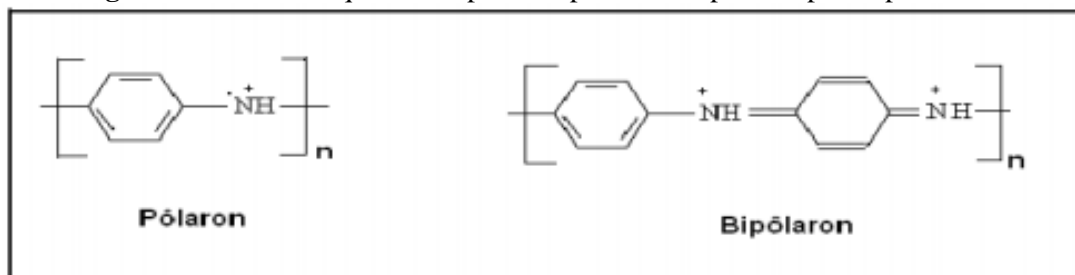
Fonte: BARROS, 2006.

Quando um segundo elétron é retirado de um polímero já oxidado, podem ocorrer duas situações: o elétron pode ser retirado de segmentos diferentes da cadeia, criando outro polaron, ou o elétron pode ser retirado de um polaron já existente, formando um dicátion radical, que é chamado de bipolaron (FILHO, 2009). A criação de um bipolaron origina um par de cargas positivas que levariam a formação de níveis eletrônicos no *gap* que estariam mais afastados da banda de valência. Esses níveis de bipólaron formados, por sua vez, estariam completamente desocupados (Figura 4) (BARROS, 2006).

A energia necessária para a criação de um bipolaron é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois pólarons independentes. Entretanto, a formação de um bipolaron leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um bipolaron é termodinamicamente mais estável que dois polarons. Tanto um polaron quanto, um bipolaron podem se mover pela cadeia polimérica por um rearranjo das ligações duplas e simples que pode ocorrer em um sistema conjugado, quando exposto a um campo elétrico (FILHO, 2009).

Diferentemente do processo de condução que ocorre nos semicondutores inorgânicos, os portadores de cargas não são elétrons ou vacâncias localizados no interior das bandas, mas sim defeitos estruturais carregados ao longo da cadeia polimérica (FERREIRA, 2008). Segundo Giro (2000), a alternância das ligações simples e duplas entre os carbonos dos polímeros conjugados formam um sistema de elétrons π necessários para o transporte de elétrons nesses materiais. O mecanismo de ressonância, e transmissão do defeito estrutural pela cadeia (SILVEIRA, 2011), pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Modelo esquemático para um polaron e bipolaron para a polianilina.



Fonte: MIQUELINO, 1991.

3.1.4. Aplicações

Desde a sua descoberta no final da década de 70 várias aplicações foram propostas para serem desenvolvidas com os polímeros condutores, de modo que, as aplicações inicialmente sugeridas já são uma realidade hoje, e muitas outras estão bem próximas de se concretizar (ROTH; GRAUPNER, 1993; BARROS, 2006). Uma das primeiras aplicações propostas consistiu em utilizar estes polímeros como eletrodos reversíveis em baterias recarregáveis, cujo princípio são os processos de redução e oxidação eletroquímicos (ARBIZZANI; MASTROGOSTINO; SCROSATI, 1997; BARROS, 2006). Com isto baterias de lítio-polímero, principalmente com polipirrol e PANi, já podem ser encontradas no mercado apresentando vantagens específicas; como compatibilidade ambiental e baixo custo (BARROS, 2006).

Além de baterias, os polímeros condutores são apresentados como materiais potenciais para coberturas antiestáticas, eletrocatalisadores, dispositivos eletrônicos, sensores e etc (ZOPPI; DE PAOLI, 1993). Os polímeros condutores podem ser utilizados em muitas aplicações, mas só conseguem entrar no mercado quando oferecerem vantagens aos compostos já existentes (MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014). A Tabela 2 apresenta algumas relações entre propriedades e aplicações para polímeros condutores.

Materiais eletrocromáticos (ME) utilizando polímeros condutores também têm atraído muito interesse ultimamente. Polipirrol, politiofeno, PANi e seus derivados e alguns outros polímeros condutores têm sido largamente estudados devido a suas propriedades eletrocromáticas, isto é, a capacidade de mudar persistente e reversivelmente sua cor de acordo com estímulos eletroquímicos (BARROS, 2006).

Tabela 2 – Relações entre propriedades e aplicações para polímeros condutores.

	Dispositivo Eletrocromico	Sensores	Baterias	Capacitores	Condutores de força	Recobrimento de fios elétricos	Prot. Interf. Eletromagnética	Dispositivos Fotovoltaicos	Fotocondutores	Cobertura Antiestática	Polímeros Piezelétricos
Condutividade	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Uniformidade do filme	x					x	x				
Morfologia (área superficial porosidade)		x	x								
Propriedades Elásticas										x	x
Propriedades Ópticas (absorção)	x							x			
Tensão Superficial		x									
Reversibilidade	x		x								
Permeabilidade		x								x	
Seletividade à íons		x									
Densidade de Energia			x	x							
Densidade de Potência			x	x							
Potencial ajustável (termodinâmica)	x										
Tempo de resposta (cinética)	x										
Difusão	x	x	x	x	x			x	x		
Propriedades Dielétricas				x							x
Capacidade de Auto-Descarga			x	x						x	
Degradabilidade	x		x	x	x					x	
Uniformidade na condutividade					x	x					
Uniformidade na dispersão	x						x			x	
Processabilidade Mecânica						x				x	

Fonte: Adaptado de (RIOS, 2007).

Filmes eletrocromicos servem para controlar a luminosidade e a troca de calor com o ambiente externo. Várias aplicações têm sido propostas para os dispositivos eletrocromicos, sendo que as mais visadas estão na área de arquitetura como, claraboias

decorativas, vidros privativos ou de divisórias, com resultados bem mais eficientes do que os vidros fumê ou espelhados, capazes de isolar a luz, mas não o calor (RIOS, 2007). Também podem ser utilizados para formação de imagens e mostradores eletrônicos, janelas inteligentes e sistemas militares de camuflagem (BARROS, 2006).

Revestimentos estratégicos de ICP para a proteção à corrosão metálica têm-se destacado, pois a corrosão metálica é um grave problema tecnológico que causa despesas anuais no mundo todo (MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014). Atualmente, a preocupação mundial não é exclusivamente com gastos financeiros para manutenção de materiais metálicos, mas também há preocupação quanto aos métodos de recobrimento empregados para proteção anticorrosiva principalmente a cromatação. Cromatos e dicromatos são extremamente prejudiciais ao meio ambiente e podem provocar tumores carcinogênicos aos seres humanos (TORRESI; TORRESI, 2018).

Quanto à aplicação de polímeros condutores na saúde e no bem estar do ser humano e planeta, tem-se a aplicação desses materiais em complexos macroporosos que são desenvolvidos com o intuito de absorver metais pesados de organismos intoxicados, sendo o mercúrio um dos mais estudados. Há ainda o uso de tais complexos em tratamento de água com alta toxicidade devido aos resquícios fenólicos (COUTO, 2018).

Polímeros condutores também podem ser utilizados na produção de supercapacitores, que são condensadores eletroquímicos com uma extraordinária capacidade de armazenamento de energia quando comparado a capacitores comuns de grande aplicação em aparelhos e veículos elétricos, em proteção de memória de computadores e aparelhos de comunicação. Os supercapacitores feitos com polímeros condutores custariam muito menos e teriam o mesmo desempenho dos supercapacitores comerciais (CAPUCCI, 2012; MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014).

Os polímeros condutores podem ser utilizados como músculos artificiais, alguns podem estender ou contrair (dependendo do potencial elétrico aplicado), como um músculo natural. Estes músculos podem servir como mecanismos de propulsão alternativos, ou mesmo como substituto de músculos humanos lesados. Um dos polímeros mais utilizados como músculo artificial é a poliacrilonitrila (PAN), fibras deste polímero, no estado sólido, contraem ou expandem em função do pH do meio externo ou do potencial aplicado (HENRIQUES, 2018).

Na área de fontes alternativas de energia, os polímeros condutores são estudados para uso como componentes ativos de células fotovoltaicas. Eles substituem o silício, normalmente utilizado nestes dispositivos, cuja função é transformar energia luminosa

em corrente elétrica. Neste caso a eficiência de conversão dos polímeros seria inferior a do silício, porém com custo financeiro e energético seria muito menor (MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014; SANTOS, 2018).

O principal problema enfrentado por estes polímeros em aplicações comerciais é a dificuldade de se conciliar boa estabilidade química, alta condutividade elétrica e resistência mecânica em um mesmo material, porém com o uso das técnicas de síntese e manipulação orgânicas desenvolvidas, acredita-se que boa parte destes problemas possa ser resolvida. Vários dispositivos eletrônicos têm sido desenvolvidos em laboratório ou encontrados em escala comercial, como é o caso das baterias de polianilina, que possuem uma alta densidade de energia elétrica acumulada e são mais leves que as baterias metálicas. Outro fator é que os polímeros condutores ainda não são largamente explorados comercialmente e poucos são os exemplos de sua utilização comercial (SANTOS, 2018).

3.2. POLIANILINA

Entre os polímeros condutores, a polianilina (PAni), tem atraído grande atenção devido as suas propriedades singulares como, por exemplo, baixo custo do monômero, dopagem, alto rendimento, sua ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e ópticas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese, têm feito dela o polímero condutor mais estudado nos últimos 100 anos (MAGALHÃES et al, 2011; MARTINS; MARIANO; HULLER, 2014). Agentes protonantes, conferem ao polímero solubilidade em solventes orgânicos e compatibilidade com alguns polímeros convencionais na obtenção de blendas. Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido (MAGALHÃES et al, 2011).

Em 1910, Green e Woodhead (1910) publicaram um dos primeiros estudos sobre a polimerização da anilina. Os autores relataram a polimerização oxidativa da PAni utilizando ácidos minerais e diversos oxidantes, como persulfatos, dicromatos, cloratos e determinação do estado de oxidação da cadeia formada através de titulação redox com cloreto de titânio. Embora conhecida durante muitos anos, as propriedades condutoras da PAni só foram descobertas quando se aplicou o conceito de dopagem estabelecido para semicondutores inorgânicos aos polímeros (RODRIGUES, 2004).

As propriedades elétricas, rendimento e estrutura da PANi podem ser alteradas por diferentes fatores. O tipo de síntese adotada, percentual de oxidação da molécula, pH da solução durante a síntese, umidade, temperatura de trabalho, o tipo de ácido utilizado como dopante e o grau de protonação atingido no processo de dope, geram mudanças na PANi ocasionando assim variações na resistência elétrica do polímero (SILVEIRA, 2011). Devido a todas essas variantes, a condutividade elétrica da PANi pode ir de valores muito baixos (caracterizando um material isolante) a valores próximos aos de alguns metais. Tais propriedades possibilitam vasta aplicação para a PANi, porém cada fim exige características peculiares do material que devem ser observadas (BHADRA, 2009).

3.2.1. Estrutura química

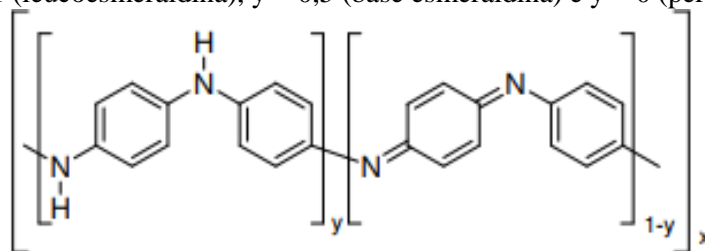
A PANi engloba uma família de compostos onde anéis de caráter aromático ou quinona (anéis de seis átomos de carbono C_6H_4) são conectados entre si por átomos de nitrogênio. O fato do nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com o comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado. É um polímero linear conformado de anilina, que pode existir em um número de estados de oxidação, os seus anéis podem existir nas formas benzenóides assim como quinóides (PADILLA, 2011; FARIA, 2016).

A Figura 6 mostra a estrutura da unidade monomérica da PANi, onde y representa o grau de oxidação, que pode variar de 1 (polímero completamente reduzido) a zero (polímero completamente oxidado) (VICENTINI, 2006; FILHO, 2009; SANTANA, 2012). A quantidade de unidades repetitivas é representada por y para a porção do polímero onde o monômero é reduzido e contém dois anéis aromáticos benzenóide, e $(y-1)$ para a porção oxidada que possui um anel benzenóide e um quinóide, nos quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema (SOUZA, 2016).

A PANi apresenta diversos estados de oxidação possíveis. A base esmeraldina (PANi-BE), que é conhecida como a forma 50% oxidada da polianilina, sendo $y = 0,5$, nessas condições a polianilina torna-se semicondutora. A polianilina na forma pernigranilina (PANi-PEN) apresenta $y = 0$, e está totalmente oxidada, e tem condutividade comparável a dos isolantes elétricos. Entretanto, quando $y = 1$, a PANi

apresenta-se na forma reduzida como base leucoesmeraldina (PAni-LEB), mantendo seu comportamento semelhante ao dos isolantes. A PAni 50% oxidada é mais estável e é a única forma redox que se torna condutora no estado dopado. Na forma isolante (PAni-BE), a PAni pode reagir com ácidos fortes como o HCl, por exemplo, resultando assim na forma sal esmeraldina (PAni-ES), condutora (DE CASTRO, 2004; VICENTINI, 2006).

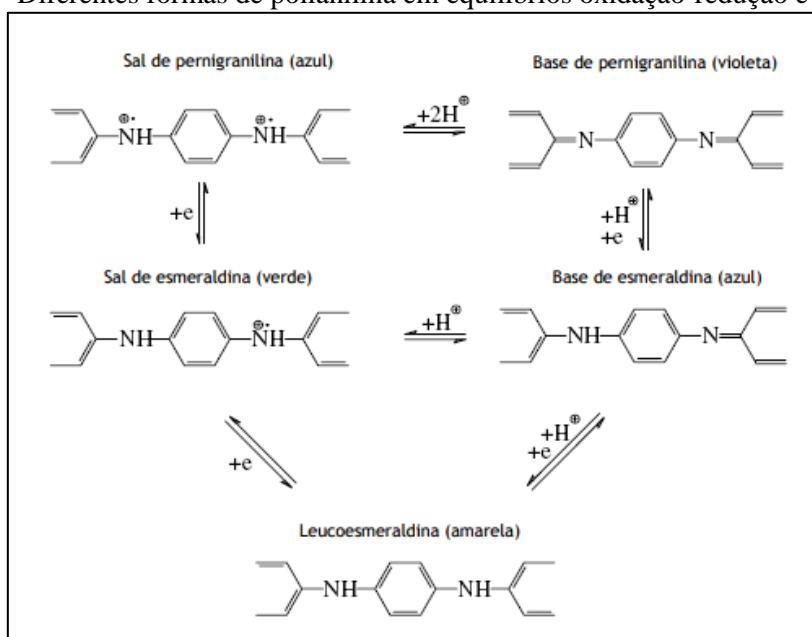
Figura 6 – Estrutura da unidade monomérica da PAni, onde y representa o grau de oxidação da PAni: $y = 1$ (leucoesmeraldina), $y = 0,5$ (base esmeraldina) e $y = 0$ (pernigranilina).



Fonte: BOAVENTURA, 2009.

As alterações no polímero são acompanhadas por mudanças de cor, sendo a leucoesmeraldina amarela, a base de esmeraldina azul, o sal de esmeraldina verde, a base de pernigranilina violeta e o sal de pernigranilina azul (RODRIGUES, 2004; BOAVENTURA, 2009). A Figura 7 mostra as diferentes formas de polianilina em equilíbrios oxidação-redução e ácido-base.

Figura 7 – Diferentes formas de polianilina em equilíbrios oxidação-redução e ácido-base.



Fonte: MIQUELINO, 1991.

3.2.2. Síntese da PANi

A PANi pode ser sintetizada tanto na forma de pó, empregando um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes, que ocorre pela oxidação eletroquímica do monômero (anilina), sobre eletrodos de materiais inertes (FILHO, 2009). Entretanto, a síntese por oxidação química é o método mais utilizado quando se deseja obter grandes quantidades de polianilina, uma vez que a quantidade de produto da síntese não é limitada pela área dos eletrodos. Com o crescente aumento do interesse pela PANi, inclusive o industrial, a síntese por oxidação química é o método mais viável para a sua obtenção em grande escala (SOUSA et al, 2003).

A síntese química convencional é feita utilizando uma grande variedade de agentes oxidantes, por exemplo, persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), dióxido de manganês (MnO_2), iodato de potássio (KIO_3), sulfato cérico ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), vanadato de sódio (Na_3VO_4), ferricianeto de potássio ($\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e, mais recentemente, peróxido de benzoíla ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$) em solvente apolar. O persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi, pois apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos da PANi e os produtos da sua redução são de fácil tratamento e baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais de metais leves e ácidos inorgânicos (BARROS, 2006).

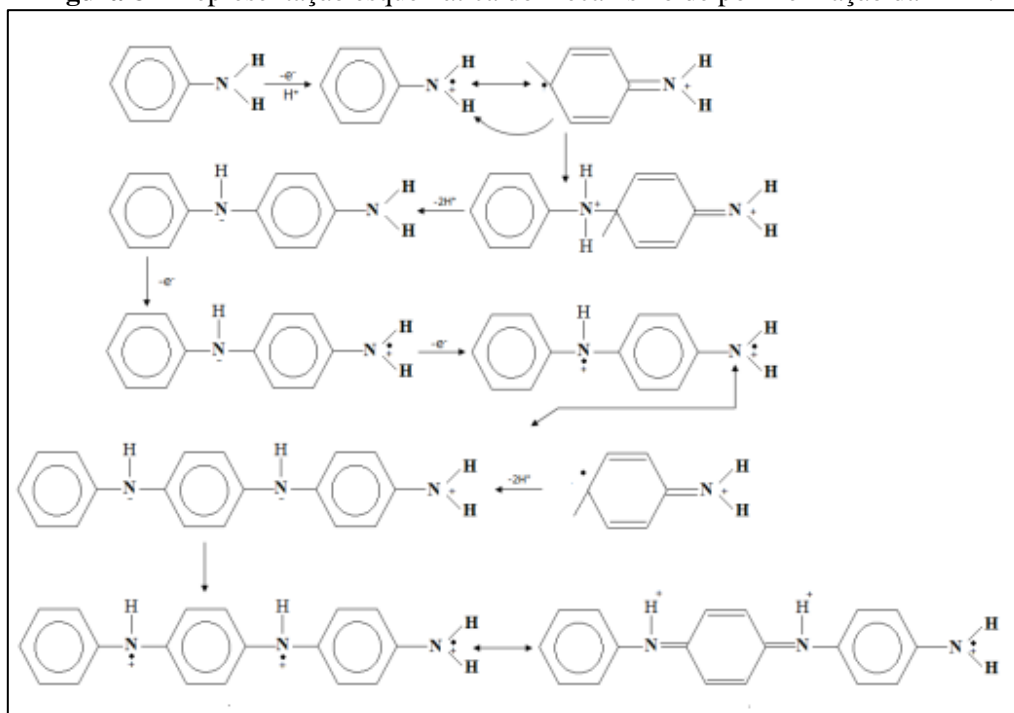
A polimerização da PANi em meio ácido ocorre a partir da oxidação do monômero, por meio da remoção de um elétron do par isolado do nitrogênio, formando um radical cátion. Um dos mecanismos propostos para a polimerização da PANi está esquematizado na Figura 8 (OLIVEIRA, 2015).

Algumas vantagens que a síntese eletroquímica possui sobre a síntese química convencional, é que a mesma não necessita de agente oxidante e catalisador, é de fácil caracterização por técnicas espectroscópicas e é obtida diretamente na forma de filmes finos com um polímero de maior grau de pureza. Porém, a síntese química convencional tem sido a mais utilizada no estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas (MARTINS; MARIANO, HULLER, 2014; FILHO, 2009).

A síntese da PANi por oxidação eletroquímica é realizada em meio ácido contendo altas concentrações de anilina e pode ser feita mediante um potencial estático, geralmente um valor entre 0,7 V e 1,2 V ou por voltametria cíclica, com o potencial entre -0,2 V e 1,2 V com velocidades de varredura variando entre 10 e 100 mV/s

(ZOPPEI, 1999; CAPUCCI, 2012). Existem algumas variações desta técnica, sendo elas diferenciadas pela diferença do potencial e corrente elétrica pelo tempo. Podemos citar entre os tipos: a galvanostática (corrente constante); potenciostática (potencial constante); e potenciodinâmica, na qual a síntese é realizada durante a varredura de potencial (MAIA, 1998).

Figura 8 – Representação esquemática do mecanismo de polimerização da PANi.



Fonte: OLIVEIRA, 2015.

3.2.3. Dopagem da PANi

O mecanismo de dopagem pode ser de dois tipos: dopagem *p*, e dopagem *n*. A dopagem *p* ocorre através da retirada de elétrons da cadeia polimérica, em um circuito externo, e a incorporação de um ânion, oriundo da solução, no filme polimérico. Já no mecanismo de dopagem eletroquímica do tipo *n* ocorre o inverso. Os elétrons são transportados para dentro da cadeia polimérica através de um circuito externo, e a inserção do cátion (proveniente da solução) no polímero ocorre de forma a manter a carga geral neutralizada (CATHARINO, 1999).

A dopagem dos polímeros condutores é feita através de redução ou oxidação da cadeia polimérica, podendo ser realizada com ácidos inorgânicos como, ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄); e ácidos orgânicos

funcionalizados, como ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) e ácido canforsulfônico (CSA) (VICENTINI, 2006; RODRIGUES, 2004). A PANi possui uma dopagem diferenciada, do tipo não-redox, obtida através da protonação da cadeia, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os átomos de nitrogênios destas espécies podem estar totalmente ou parcialmente protonados (RODRIGUES, 2004; PADILLA, 2011).

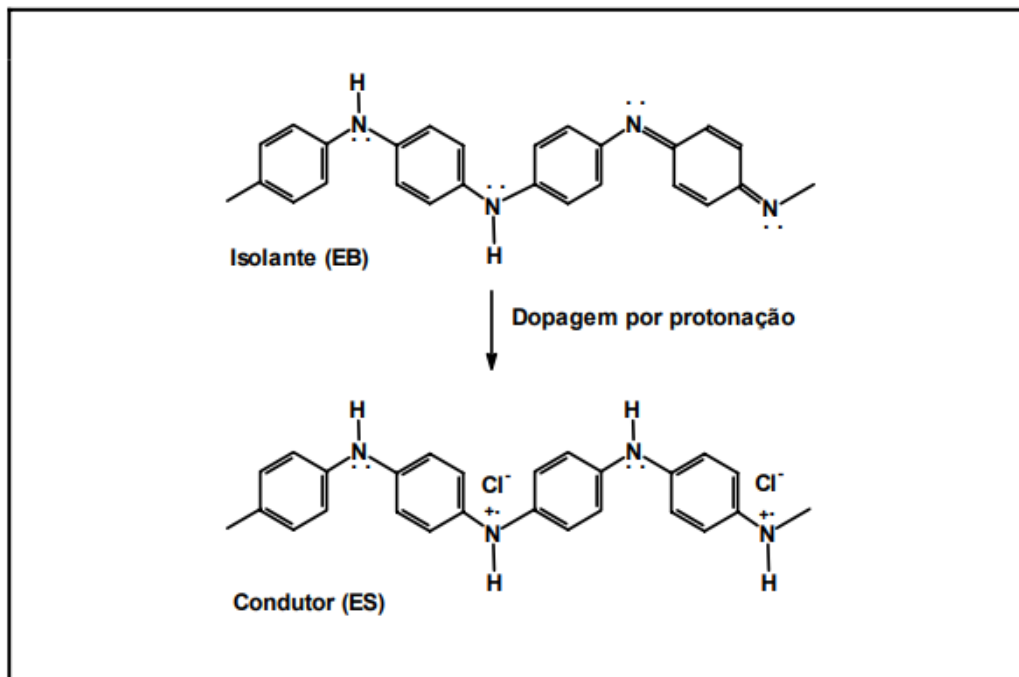
A Figura 9 mostra a dopagem, onde pode ser observada a formação dos defeitos do tipo polaron e bipolaron na cadeia polimérica durante este processo (OLIVEIRA, 2015).

Quanto às propriedades físico-químicas da PANi, pode-se afirmar que são fortemente influenciadas pelo tipo de dopante, seja orgânico, inorgânico ou poliácido. Izumi et al (2006) concluiu que a dopagem pode não somente aumentar a condutividade, mas também modificar sua solubilidade com diversos solventes, e a estrutura cristalina e suas propriedades mecânicas. Além da dopagem com ácidos, têm sido muito comum a dopagem da polianilina com diversos metais, tais como ferro, cobalto, gálio, estanho e alumínio (FILHO, 2009).

A PANi pode ser considerada não somente como uma base de Brönsted, mas também como uma base de Lewis e pode ser dopada com ácidos de Lewis. Portanto, a PANi, quando dopada com metais de transição, doa elétrons para o grupo metálico. Isto pode acontecer tanto nos grupos iminas ou aminas na estrutura da polianilina (MARTINS, MARIANO, HULLER, 2014).

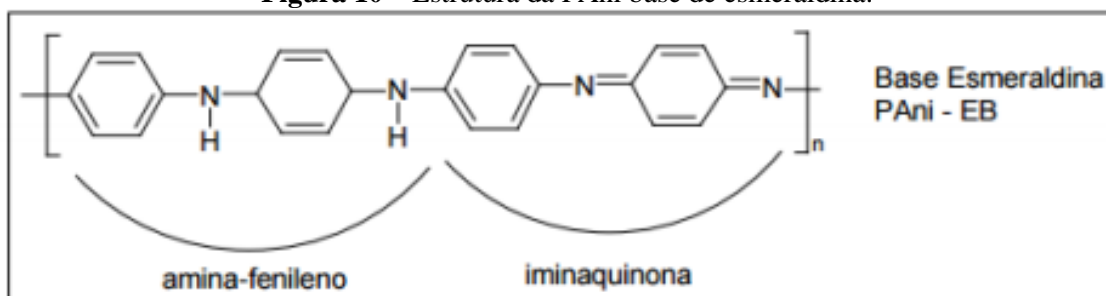
A base esmeraldina, que é a forma não oxidada da PANi, é isolante. Quando reage com ácido, ela é convertida para sal esmeraldina, que é a forma condutora, essa transição envolve um novo tipo de dopagem dentro da classe dos polímeros condutores. A reação de protonação ocorre através dos nitrogênios amina da base esmeraldina (de cor azul), onde o ânion do ácido dopante age como contra-íon, neutralizando as cargas positivas dos prótons (Figura 9) (BARROS, 2006). Neste estado, onde há duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e a iminaquinona (Figura 10), a PANi se apresenta como polímero condutor. A estrutura da PANi, tem a fórmula geral $[(-B-NH-B-NH-)_Y(-B-N=Q=N-)_1-Y]_X$, onde B e Q representam as formas benzenóide (aromática ou amina) e quinoide (ou imina) respectivamente. A forma quinoide apresenta a fórmula geral com grupos $(-N=)$ e a forma benzenóide $(-NH-)$ (FILHO, 2009; SOUZA, 2016).

Figura 9 – Dopagem protônica da base esmeraldina (BE) para sal de esmeraldina (SE).



Fonte: BARROS, 2006.

Figura 10 – Estrutura da PANi base de esmeraldina.



Fonte: SOUZA, 2016.

A protonação que ocorre preferencialmente nos átomos de nitrogênio imínicos (dopagem do tipo n) através da reação com ácido clorídrico provoca o aumento da condutividade da polianilina. Esse aumento pode ocorrer devido à formação de uma estrutura π -deslocalizada altamente simétrica no sal de esmeraldina, pois seus elétrons estão fracamente ligados. Esse sistema é energeticamente favorecido quando existe uma distribuição aleatória dos anéis quinóides e benzenóides (SOUZA, 2016).

O sal esmeraldina é a forma da PANi que exibe os maiores valores de condutividade (10 a 10^3 S/cm) podendo apresentar até o caráter metálico. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, mas não formam espécies condutoras (DE CASTRO, 2004).

3.2.4. Condutividade

Quando se trabalha com polianilina, um polímero condutor, tem-se a necessidade de estudar suas propriedades em relação à condução de corrente elétrica. Estas são propriedades muito importantes tanto para o meio acadêmico, quanto para o meio tecnológico. O comportamento elétrico de um sistema químico depende de diversos fatores que são altamente interligados e que podem possuir tempos de respostas distintos para qualquer tipo de excitação sofrida pelo sistema. Um dos parâmetros físicos de maior importância para o estudo das características condutoras dos materiais é a resistividade elétrica (ρ), que é uma característica ou propriedade física de cada material (FILHO, 2009; GIROTTO; SANTOS, 2002).

A resistência mede a dificuldade que elétrons têm em fluir ao longo de determinado objeto. Ela representa um conceito similar ao atrito observado por um objeto que se move ou é movido sobre uma superfície. A resistência é medida em ohm.m ($\Omega.m$) — 1 ohm é igual a 1 volt de diferença elétrica por 1 ampère de corrente. Ela pode ser mensurada com o auxílio de um multímetro ou ohmímetro analógico ou digital (HENDERSON, 1996).

Medindo a resistência com o multímetro, consegue-se obter a resistividade do material. Resistividade, também conhecida como resistência elétrica específica é uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica. Varia de acordo com cada material e pode ser calculada pela Equação 1 (BISQUOLO, 2018).

$$\rho = \frac{RL}{A} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

ρ = resistividade elétrica ($\Omega.m$);

L = comprimento do fio (m);

A = secção transversal do fio (m^2);

R = resistência (Ω)

Assim, quanto maior a resistência, maior resistividade do material (BISQUOLO, 2018). Por conseguinte, é possível calcular a condutividade elétrica do material (σ), que

é o inverso da resistividade, pela Equação 2 (HALLIDAY, 1994; FILHO, 2009). A sua unidade no SI é $\Omega.m^{-1}$, também muito empregado S.m⁻¹ (S – Seimens é o inverso de ohms).

$$\sigma = \left(\frac{AR}{L}\right)^{-1} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde A é a área da seção transversal, R a resistência da amostra e L a espessura do material.

3.3. REJEITO SIDERÚRGICO

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas nas suas diversas etapas de processamento. Os resíduos podem ser classificados em três grupos: resíduos recicláveis, contendo ferro em quantidades de 25 a 85% em peso, resíduos carboquímicos e escórias. Em uma usina integrada brasileira, cada tonelada de aço gera cerca de 200 kg de resíduos sólidos ricos em ferro (SOBRINHO, TENÓRIO, 2000; RIBEIRO, 2010; SANTOS, 2016).

Os principais resíduos recicláveis numa usina siderúrgica integrada são: pós da sinterização, pós e lamas de alto-forno, lamas de aciaria, carepas de lingotamento contínuo, carepas de escarfagem, lamas de laminação e os finos de coque. A recuperação dos teores metálicos contidos nestes resíduos passou a ser muito importante tanto pelos limites impostos pelas legislações ambientais, quanto do ponto de vista econômico, já que substituem, em parte, matérias-primas geralmente empregadas no processo (TAKANO et al, 2000). A Tabela 3 apresenta a quantidade de resíduos siderúrgicos gerados por ano.

Independentemente do tipo de forno e do processo utilizado, a fabricação de aço é sempre acompanhada pela emissão de uma grande quantidade de pó, o qual é carregado pelos gases de exaustão, principalmente em processos que utilizam sucata de aço como matéria-prima (DA SILVA, 2013).

O pó de despoeiramento é classificado, de acordo com a norma NBR 17 10004 (ABNT, 2004), como resíduo sólido perigoso, classe I, pois pode conter elementos tóxicos como cromo hexavalente, chumbo e cádmio. A Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Pará (SEMA) exige que este tipo de resíduo seja estocado em locais

adequados, ou seja, locais cobertos e protegido das intempéries. Logo, devido à grande quantidade gerada de pó, torna-se importante o estudo de alternativas de reciclagem, ao invés de dispor o resíduo em aterros industriais (DA SILVA, 2013).

Tabela 3 – 60% aço por conversor e 40% por aciaria elétrica e (***) 80 e 20% respectivamente; (***) Pós e lamas p/ prod. Gusa = 16,9 kg/t e para aciaria = 16 Kg/t.

RESÍDUOS	MUNDO		BRASIL
	Kg/t gusa ou aço	Milhões de t/ano	Milhões de t/ano
Recicláveis	43	30	1,2
Poeira de alto-forno	1 a 2 (***)	0,5 a 1,0	0,2 a 0,04
Lama de alto-forno	<1 (***)	~ 0,2	~ 0,001
Poeira de sinterização	15	7	0,3
Finos de coque	-----	-----	-----
Lama grossa do conversor	5 a 6	2,5	0,1
Lama fina do conversor	17	8	0,34
Carepas	10 a 20	7	0,3
Poeira de aciaria elétrica	15	4,6	0,07
Escória de alto-forno	150 a 350	140	6,0
Escória do conversor	100	47 (*)	2,0 (**)
Escória do lingotamento contínuo	30 a 35	17 (*)	0,7 (**)
Escória da aciaria elétrica	15	5 (*)	0,075

Fonte: Adaptado de (FAY, 2006).

Os compósitos de polianilina com óxidos de ferro têm sido amplamente estudados em virtude de suas propriedades magnéticas e da perspectiva de aplicação na área tecnológica (WU et al, 2007; DE ARAÚJO, 2011). Como consequência vários grupos de pesquisa passaram a sintetizar estes compósitos, modificar as notas de síntese e estudar suas características magnéticas e condutoras (WAN; LI, 1998; TANG et al, 1999; DENG et al, 2002; XUE et al, 2006; WU et al, 2007; AI; JIANG, 2009).

Reddy *et al* (2007), também propuseram um mecanismo para a formação de nanocompósito de polímeros condutor conectados a nanopartículas inorgânicas através de silanos (compostos de fórmula química $\text{SiH}_2\text{n} + 2$ ou derivados em que radicais

orgânicos substituem os hidrogênios). Em 2008 o mesmo grupo sintetizou nanocompósitos de PANi-Fe₃O₄ via oxidação da anilina com persulfato de amônio na presença de ácidos orgânicos ou inorgânicos. Foi observado que os compósitos apresentam diferentes cristalinidades e valores de condutividades e magnetização de saturação, dependendo dos ácidos dopantes (ácidos canforsulfônico, *p*-toluenosulfônico ou clorídrico) (REDDY; LEE; GOPALAN, 2008; DE ARAÚJO, 2011).

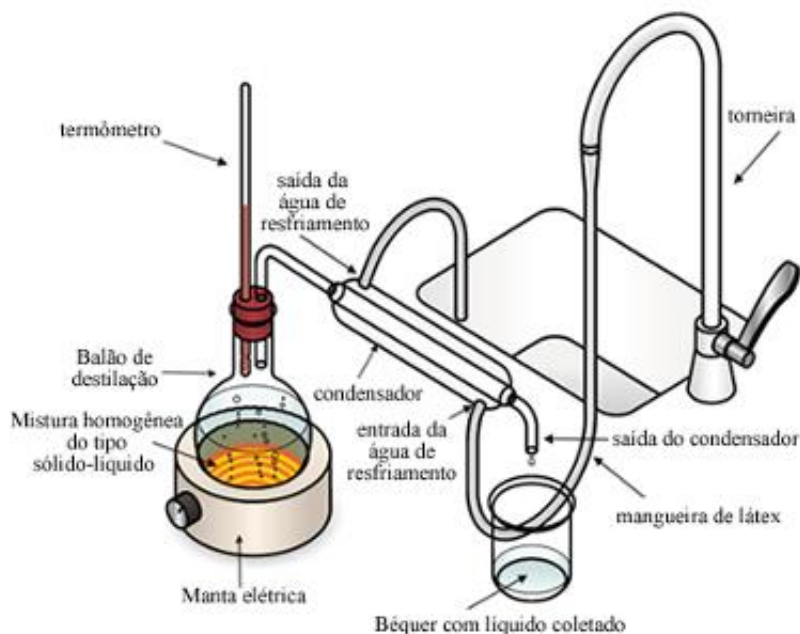
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. DESTILAÇÃO DA ANILINA

A purificação de substâncias é um processo muito importante em laboratórios de química e indústrias. Os compostos orgânicos nem sempre são obtidos na sua forma pura, sendo frequentemente acompanhados de impurezas. Um dos processos utilizados na purificação de compostos orgânicos líquidos é a destilação, na qual a técnica baseia-se nas diferenças entre temperaturas de ebulição das substâncias (MANO, 2009).

O processo de destilação da anilina foi adaptado de Hoshiko (2011), destilação simples, onde, o balão de destilação foi preparado contendo aproximadamente 100 ml de anilina impurificada (oxidada); pó de zinco, que auxilia na redução da anilina oxidada, o zinco tem um potencial de redução muito negativo, a anilina um caráter mais nobre, então ela se reduz enquanto o zinco oxida; e alguns cacos de porcelana, para evitar ebulição tumultuosa e superaquecimento. O aquecimento do balão se deu utilizando uma manta térmica e o resfriamento do condensador por água circulante, como mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema de aparelhagem usada em destilação simples.



Fonte: ROCHA, 2018.

A fim de se obter uma anilina com qualidade superior, foram realizadas duas destilações sucessivas (bidestilação). A anilina bidestilada foi armazenada em um vidro escuro e mantida em refrigeração até o momento de uso.

4.2. SÍNTESE QUÍMICA E DOPAGEM DA PANI

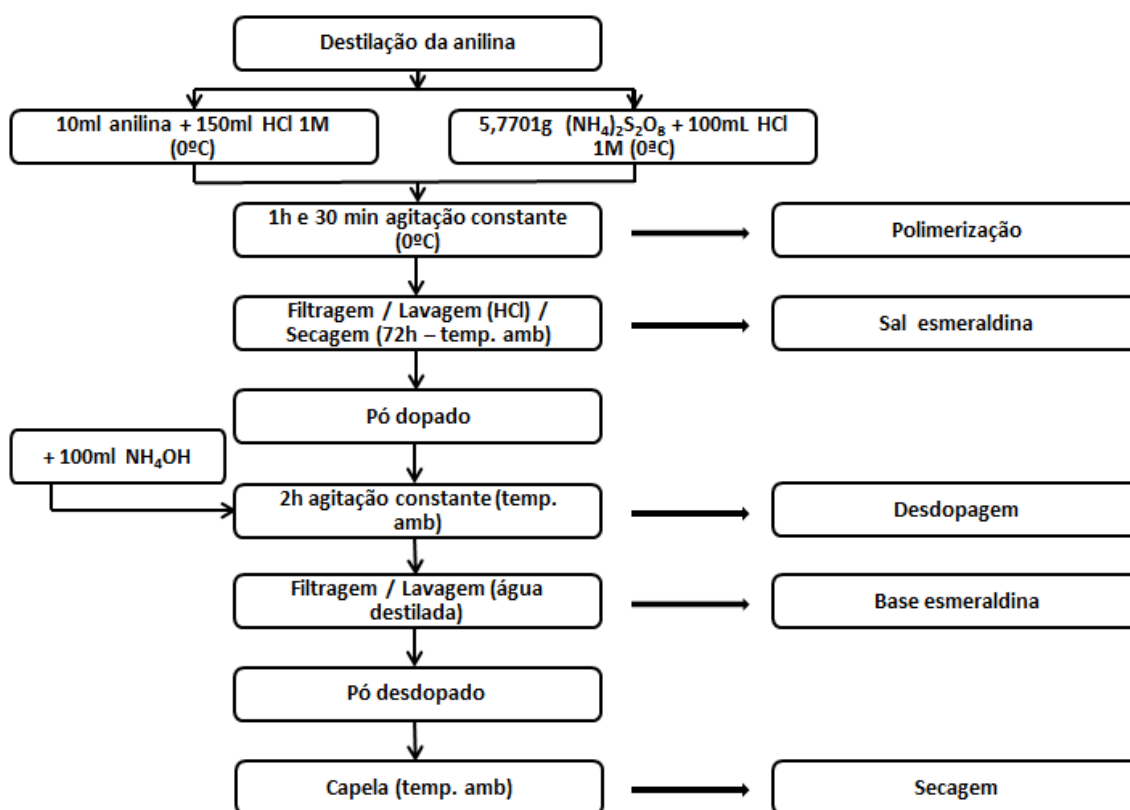
A síntese química da polianilina se deu no Laboratório de Química Geral e Inorgânica, nas dependências da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA), onde foram utilizados persulfato de amônio Dinâmica[®] ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) bidestilada com pó de zinco. Ácido clorídrico (HCl) para a dopagem e hidróxido de amônio (NH_4OH) para a desdopagem.

Metodologia 1: A síntese da PANi foi feita de acordo com o método proposto por Devendrappa, Rao e Prasad (2006), que utilizaram a razão molar de agente oxidante por monômero de 0,25.

Neste método, é feita a preparação inicial do agente oxidante persulfato de amônia, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (cromaline), onde uma massa de 5,7701 g foi dissolvido em 100 ml de HCl 1,0 mol/L, e em seguida foi separado uma alíquota de 10 ml de anilina bidestilada, sendo a mesma adicionada em 150 ml da solução de HCl 1,0 mol/L e colocada em banho de gelo até estabilização a 0°C. O agente oxidante foi adicionado lentamente à anilina, sob agitação constante por uma hora e meia. Após este tempo, filtrou-se o precipitado que posteriormente foi lavado com HCl e seco por 72 horas a temperatura ambiente na capela. O produto obtido é uma PANi dopada (PANi-HCl).

O processo de desdopagem da PANi (PANi- NH_4OH) consistiu, após secagem da PANi-HCl, acrescentar hidróxidos de amônia, NH_4OH 0,1 mol/L sob agitação à temperatura ambiente por duas horas. Filtrou-se e secou-se a temperatura ambiente na capela. A Figura 12 mostra um diagrama esquemático que melhor exemplifica essa metodologia.

Figura 12 – Diagrama esquemático da síntese química da polianilina usando a metodologia 1.

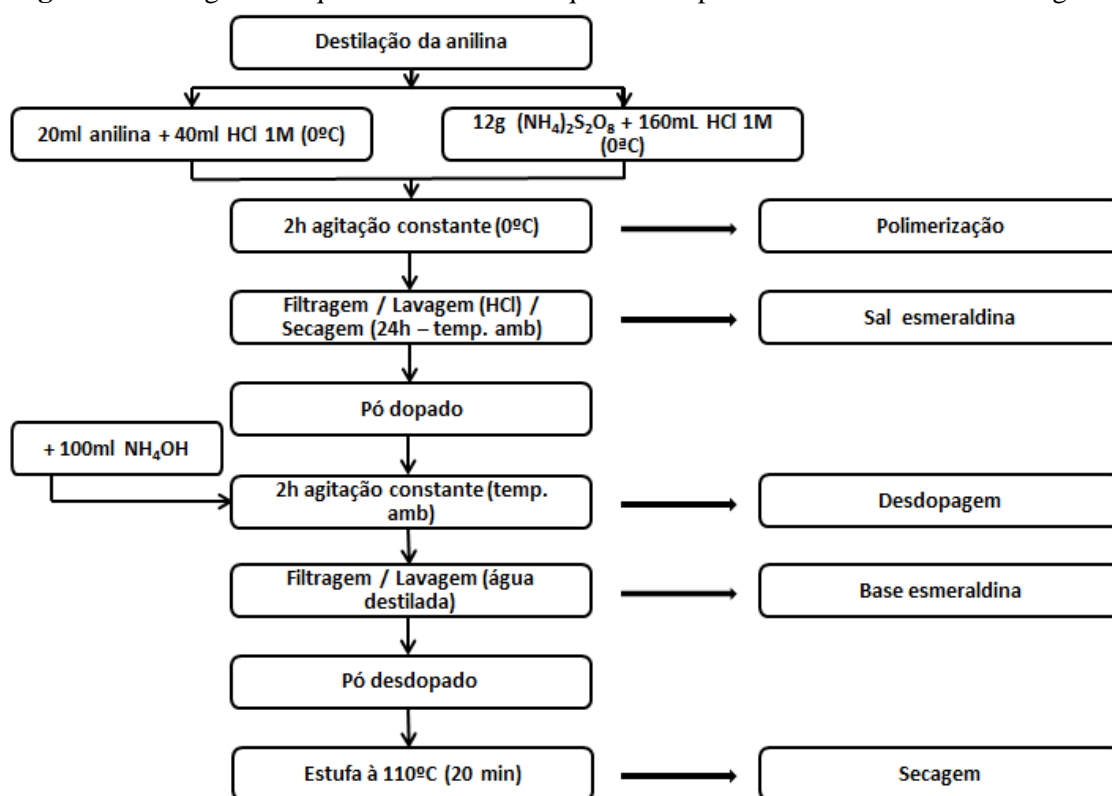


Fonte: AUTOR, 2018.

Metodologia 2: A PANi dopada (PANi-HCl) foi sintetizada quimicamente segundo uma adaptação da metodologia proposta por Gomes e Oliveira (2009) utilizando o monômero previamente destilado numa relação molar monômero/oxidante de 4:1. Dissolveu-se 20 mL da anilina previamente destilada em 40 mL de uma solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ em um balão de 250 mL. Durante a dissolução o balão foi mantido dentro de um recipiente contendo gelo e sal grosso sob temperatura de aproximadamente 0°C. Separadamente, dissolveu-se 12g de (NH₄)₂S₂O₈ em 160 mL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. A solução de (NH₄)₂S₂O₈ foi adicionada lentamente e cuidadosamente ao balão contendo a anilina sob agitação, mantendo a agitação por mais 2 horas. O meio reacional mudou de coloração, passando por tons de vinho, roxo e azul até a formação de um sólido que se depositou no fundo do balão. O precipitado (cloreto de poliesmeraldina) foi filtrado, lavado com uma solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹, filtrado novamente e depositado em placas de petri para a secagem total do material à temperatura ambiente por 24 horas em capela. Nessas condições o polímero obtido está em sua forma dopada (PANi-HCl) pouco solúvel em água.

A desdopagem da PAni-HCl foi feita por tratamento da mesma com NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação, durante 2 horas. Em seguida a PAni foi lavada com água destilada e filtrada. O precipitado de PAni desdopada (PAni- NH_4OH) foi levada à estufa a 110°C por 20 min e, a seguir, colocada para secar à temperatura ambiente por 24 horas na capela. A Figura 13 mostra um diagrama esquemático que melhor exemplifica essa metodologia.

Figura 13 – Diagrama esquemático da síntese química da polianilina usando a metodologia 2.



Fonte: AUTOR, 2018.

A Tabela 4 apresenta a nomenclatura utilizada para as polianilinas obtidas neste trabalho segundo os métodos apresentados acima.

Tabela 4 – Polianilinas obtidas através dos métodos de sínteses apresentados neste trabalho.

	Método de obtenção	Característica
PAni 1	Metodologia 1	Desdopada
PAni 2	Metodologia 1	Dopada
PAni 3	Metodologia 2	Desdopada

Fonte: AUTOR, 2018.

As PANis obtidas foram maceradas utilizando almofariz e pistilo de porcelana e, em seguida passadas em peneira de forma a apresentarem a granulometria adequada de 100 mesh Tyler (149 μm).

4.3. PÓ DE DESPOEIRAMENTO DA SINTERIZAÇÃO (PDS)

O rejeito utilizado para análise do aumento da condutividade da polianilina foi o pó de despoeiramento da sinterização (PDS), proveniente da Siderúrgica Norte Brasil S.A., localizada no Distrito Industrial da cidade de Marabá, Pará, doado pelo ex aluno da UNIFESSPA, Danilo Marciano.

O rejeito foi seco e em seguida passado em peneira de forma a apresentarem a granulometria de 100 mesh Tyler (149 μm).

4.4. CONFORMAÇÃO MECÂNICA

Após a secagem a polianilina apresentou aspecto de um pó fino e esverdeado, no caso da polianilina dopada (PAni-ES), e aspecto azulado para a polianilina desdopada (PAni-BE). A confecção dos corpos de prova se deu no Laboratório de Cerâmica, nas dependências da UNIFESSPA, onde se utilizou uma matriz metálica circular de 31,0 mm de diâmetro, na qual foi aplicada uma pré-carga de ½ ton (4,0833 MPa) por 5 segundos e em seguida uma carga de 3 ton (24,5 MPa) por 15 segundos, com auxílio de uma prensa hidráulica uniaxial (Figura 14), com objetivo de proporcionar uma maior densificação.

É realizada compactação inicial para o material à verde e para efeito de comparação uma compactação posterior à adição de 10% do PDS. Na Tabela 5 encontram-se dados referentes a essas conformações.

Tabela 5 – Dados referentes à conformação das amostras de PAni.

	Massa 1	Espessura 1	Massa 2	Massa do PDS adicionado	Espessura 2
PAni 1	0,929 g	1,75 mm	0,899 g	0,09 g	1,5 mm
PAni 2	1,800 g	2,85 mm	1,600 g	0,160g	2,6 mm
PAni 3	1,800 g	2,7 mm	1,605 g	0,160 g	2,6 mm

Fonte: AUTOR, 2018.

Figura 14 – Prensa hidráulica uniaxial.



Fonte: AUTOR, 2018.

4.5. CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

4.5.1. Caracterização morfológica da PANi através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Tais parâmetros foram realizados com o auxílio do equipamento MEV da HITACHE[®], modelo TM 3000, Figura 15. Foi ainda utilizada a técnica de Espectrometria Dispersiva de Energia (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*), para a realização de análises químicas semi-quantitativas, Figura 15. Ambos os aparelhos estão localizados no Laboratório de Caracterização Estrutural, da UNIFESSPA.

Figura 15 – Equipamentos utilizados na caracterização morfológica da PANi, espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplado a microscópio eletrônico de varredura (MEV).

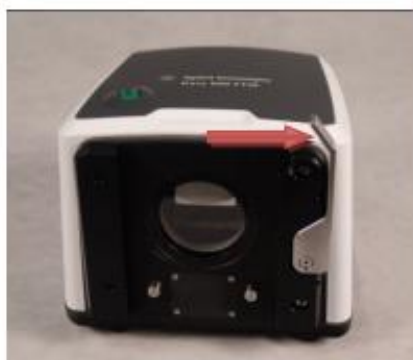


Fonte: AUTOR, 2018.

4.5.2. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

As análises de caracterização dos materiais por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas da UNIFESSPA, utilizando equipamento Agilent Cary® 630-FTIR Spectrometer com aplicação direta na amostra (Figura 16).

Figura 16 – Agilent Cary® 630-FTIR Spectrometer.



Fonte: AGILENT CARY®, 2018.

4.5.3. Resistividade

Para a medida de resistência das amostras foi utilizado um multímetro digital Brasfort® 8522. O multímetro é configurado para mensurar valores com unidade ohm

(Ω), as duas pontas deste ficaram em contato com a amostra de PANi conformada onde foi-se aferindo a escala para a mais adequada.

Em cada amostra foram aferidas cinco tentativas, nas quais os terminais permaneciam 10 segundos em contato com a pastilha prensada e no fim de cada tempo era anotado o valor correspondente, para o valor final foi retirado uma média dos valores obtidos nas cinco tentativas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DESTILAÇÃO

Segundo Lorena (2018), a anilina é um composto que varia do incolor ao levemente amarelado, mas pode sofrer algumas reações, algumas delas até mesmo espontâneas como a oxidação que ocorre ao se deixar o frasco de anilina aberto, fazendo com que ela adquira uma coloração que vai do amarelo escuro ao marrom. O que possivelmente aconteceu com a anilina disponível no laboratório para realização deste trabalho, já que a mesma se encontrava com uma coloração levemente marrom. Em vez de fazer o descarte, apenas pela perda das características físico-químicas do produto, foi adotada a sugestão de Rezende (2002), Imbroisi (2002) e Mueller (2001), que esses materiais podem ser também tratados, recuperando sua qualidade, o que representa economia de recursos financeiros e de recursos naturais; para isso foram necessárias duas destilações sucessivas. A Figura 17(a) mostra o resultado da primeira destilação, onde se alcançou um tom de amarelo e a Figura 17(b) mostra o resultado da segunda destilação, com produto final um tom mais claro de amarelo, quase incolor.

Figura 17 – Anilinas destiladas, onde (a) é resultado da primeira destilação e (b) resultado da segunda destilação.



Fonte: AUTOR, 2018.

A purificação foi realizada para remover impurezas que podem interferir em uma aplicação particular do reagente.

5.2. SÍNTESE

A PAni 1, desdopada foi obtida pela metodologia 1, utilizando só metade da quantidade de reagentes propostos, por ser o experimento de teste, proporcionou obtenção de 0,93 g de PAni. Já a PAni 2, dopada, também realizada pela metodologia 1, com toda a quantidade proposta, rendeu 5,059 g. Apesar da PAni 1 ter utilizado somente metade dos reagentes propostos, a diferença em relação a quantidade de produto da PAni 2, também obtida pela mesma metodologia, foi muito grande, isso pode ser devido ao fato de que para a obtenção da PAni desdopada é necessário mais uma imersão em NH_4OH , filtragem e secagem, todos esses processos podem resultar em perda do produto, o que poderia justificar essa discrepância alta no rendimento por este método. A PAni 3, elaborada pela metodologia 2, se mostrou bastante produtiva, utilizando a quantidade proposta a produção foi de 15,45 g, logo, mais rendável que a metodologia 1. A Tabela 6 exemplifica a quantidade de PAni produzida em cada amostra.

Tabela 6 – Quantidade de PAni produzida em cada amostra.

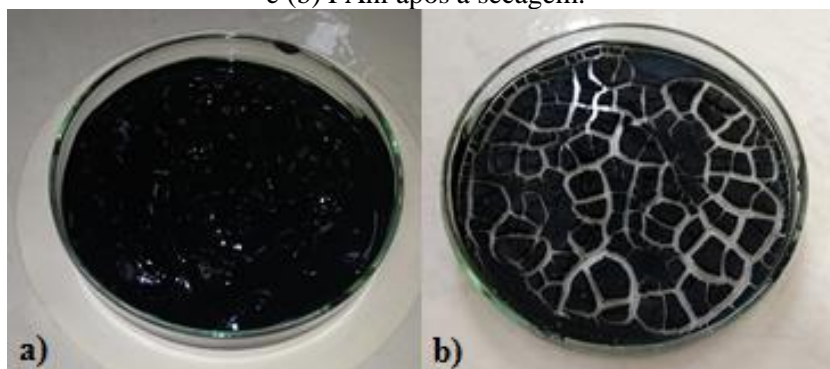
	Método de obtenção	Característica	Produto
PAni 1	Metodologia 1	Desdopada	0,93 g
PAni 2	Metodologia 1	Dopada	5,059 g
PAni 3	Metodologia 2	Desdopada	15,45 g

Fonte: AUTOR, 2018.

Devendrappa, Rao e Prasad (2006) falam que a secagem do material pode ser realizada em 72h, porém foram necessárias 312h (13 dias) para secagem total do material dopado, e mais 3 dias para secagem após a desdopagem.

Apesar de só a PAni 3 ser obtida pela metodologia 2 e esta ser desdopada, sendo necessário primeiro confeccionar a PAni dopada para depois desdopa-la, torna possível assim estimar o tempo de secagem tanto do material dopado, como o desdopado, os quais se mostraram menores que o tempo de Gomes e Oliveira (2009), sendo de 20h e 12h, respectivamente. A Figura 18(a) mostra o aspecto da PAni antes do processo de secagem e a Figura 18(b) mostra a PAni após a secagem.

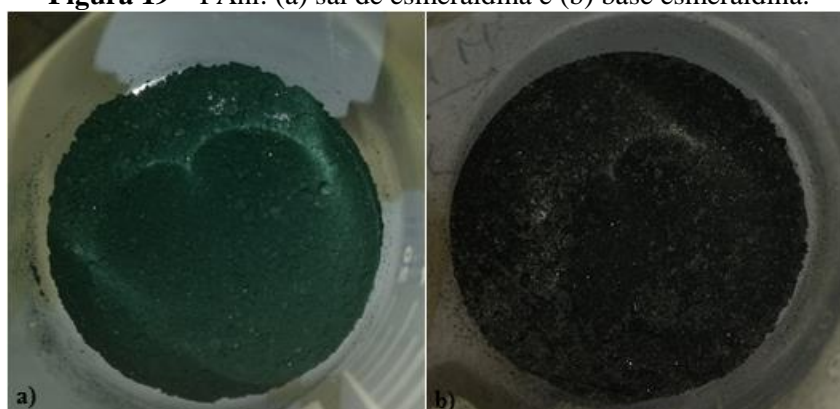
Figura 18 – Aspecto da PANi obtida nas sínteses, onde, (a) PANi antes do processo de secagem e (b) PANi após a secagem.



Fonte: AUTOR, 2018.

A forma base esmeraldina reage com ácidos fornecendo a forma condutora sal esmeraldina. Dentre todas as formas possíveis de estado de oxidação e protonação da PANi, somente é condutora a forma oxidada e protonada, conhecida como sal esmeraldina. Além da alta condutividade elétrica a polianilina possui outra propriedade interessante que é a variação da cor em função do potencial e do pH (MARTINS, MARIANO, HULLER, 2014). Em acordo com Martins, Mariano e Huller (2014), as PANis confeccionadas neste trabalho, foram dopadas, em meio ácido, sal de esmeraldina (PANi-ES), com coloração verde escuro, mostrado na Figura 19(a), e em meio alcalino à PANi desdopada, base esmeraldina (PANi-EB), com coloração azul escuro, como na Figura 19(b).

Figura 19 – PANi: (a) sal de esmeraldina e (b) base esmeraldina.

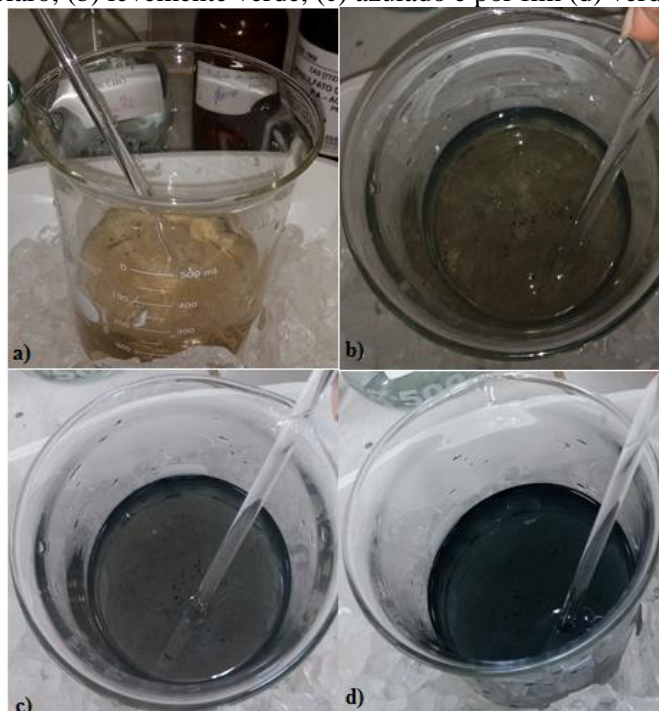


Fonte: AUTOR, 2018.

Devido ao pH, o processo de obtenção do sal de esmeraldina sujeitou a solução da PANi à uma série de mudanças na coloração durante agitação constante, como

ilustrado na Figura 20, onde a PANi inicia em (a) com coloração levemente amarelado e passando para um tom claro de verde em (b), posteriormente adquirindo um tom de azul em (c) e por fim prevalecendo a cor verde escuro (d), característica do sal de esmeraldina.

Figura 20 – Estágios de coloração da PANi na obtenção do sal de esmeraldina, (a) amarelo claro, (b) levemente verde, (c) azulado e por fim (d) verde.



Fonte: AUTOR, 2018.

No processo de desdopagem da PANi-ES, ao ser sujeita à meio alcalino sofre uma nova mudança de coloração, Figura 21, de (a) verde (sal de esmeraldina) para (b) azul (cor característica da base esmeraldina), em decorrência da mudança de pH do meio.

Figura 21 – Mudança na coloração de (a) sal de esmeraldina, verde, para (b) base esmeraldina, azul.



Fonte: AUTOR, 2018.

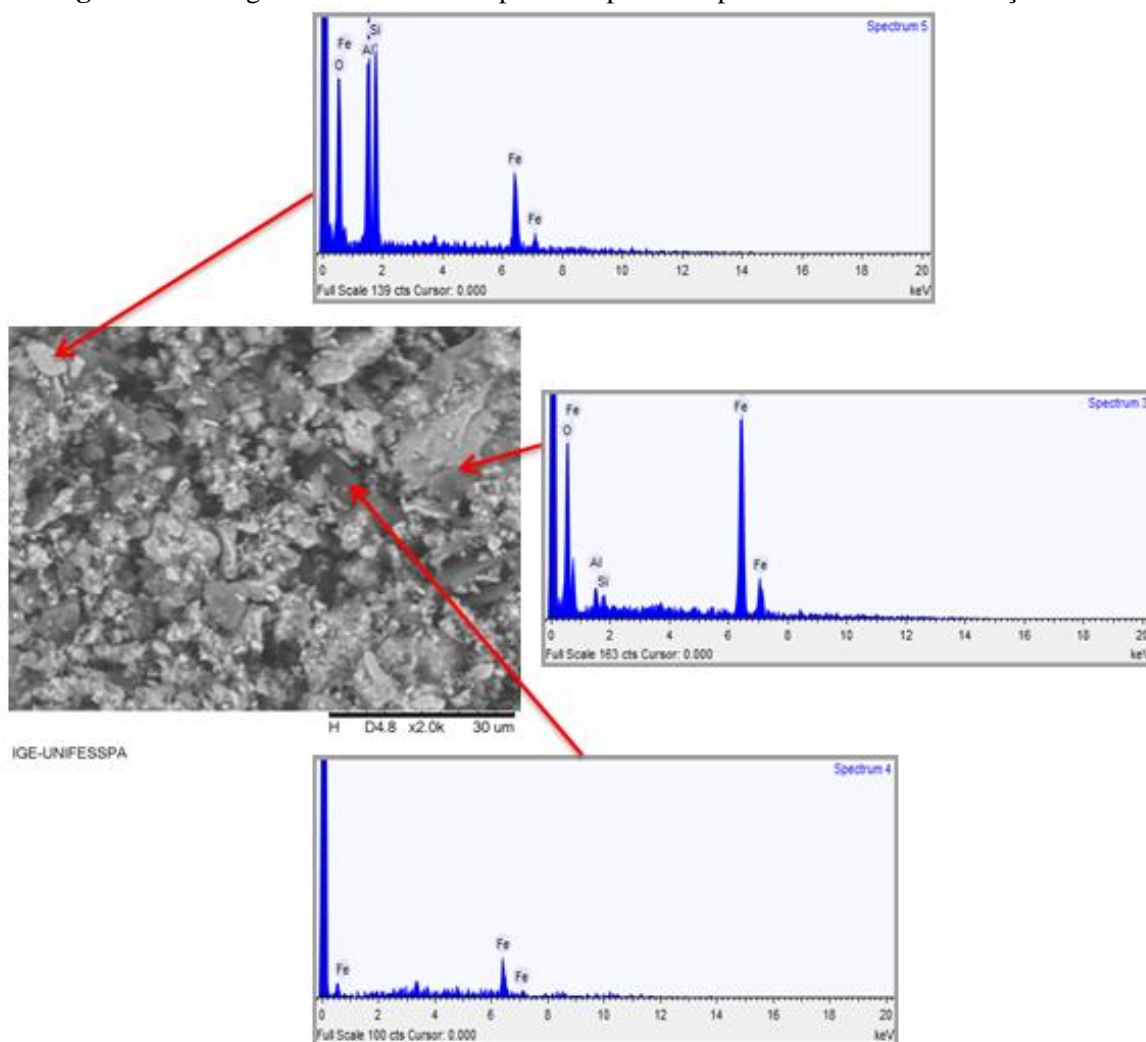
5.3. CARACTERIZAÇÃO

5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

5.3.1.1. Pó de despoeiramento de sinterização (PDS)

Observa-se pela Figura 22 que, morfologicamente, o pó de despoeiramento de sinterização é caracterizado por partículas de formatos irregulares e pontiagudas. Aparentemente apresenta três fases características, ambas contendo ferro: uma de coloração clara (branco); outra fase cinza claro; e a última, uma fase escura.

Figura 22 – Imagem do MEV-EDS a partir do pó de despoeiramento de sinterização.

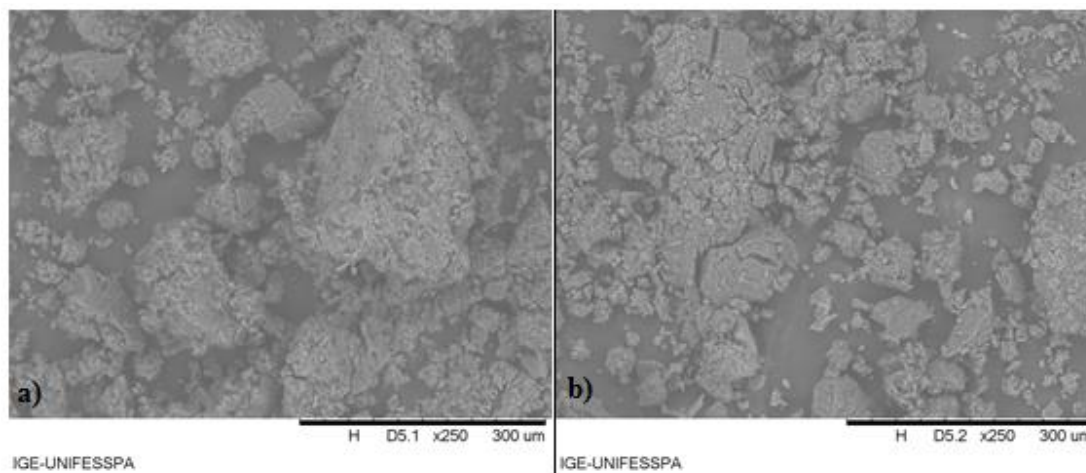


Fonte: AUTOR, 2018.

5.3.1.2. Polianilina

A Figura 23 ilustra a formação da PANi com aglomerados de partículas de diâmetro distintos, a PANi desdopada com NH_4OH , Figura 23(a); e a PANi dopada com HCl, Figura 23(b).

Figura 23 – Imagem de MEV da morfologia da PANi, a) desdopada e b) dopada, aumento de x250.

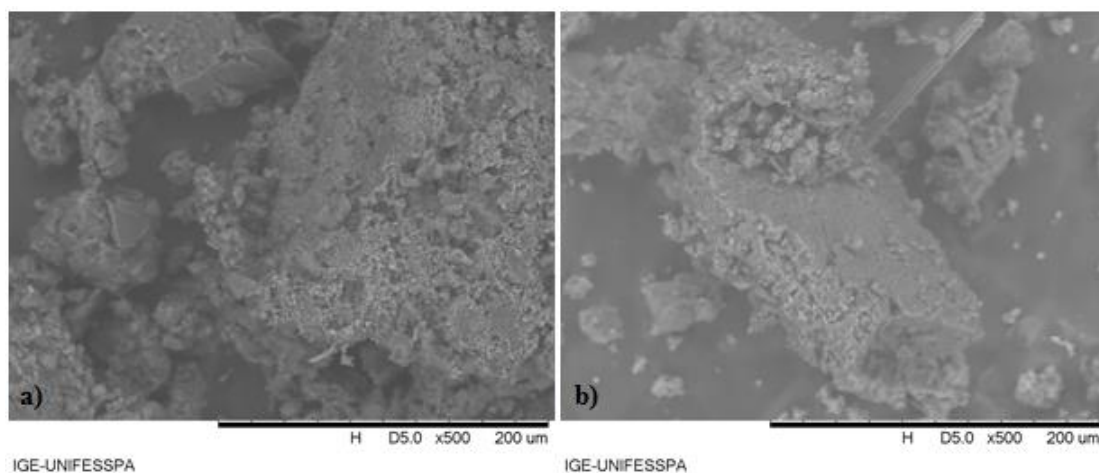


Fonte: AUTOR, 2018.

Sabe-se que a morfologia do polímero obtido durante a sua polimerização oxidativa depende principalmente do pH no sistema de reação, dos reagentes envolvidos, bem como suas concentrações molares (HOSHIKO, 2011). É conhecido que reagentes em concentrações molares mais baixas favorecem a formação de produtos com morfologia de nanofibras na síntese química oxidativa da polianilina (DEVENDRAPPÁ; RAO; PRASAD; 2006). Por conseguinte, neste trabalho a utilização de reagentes com concentrações molares altas ocasionaram tanto a PANi dopada, quanto a desdopada, morfologia caracterizada como granular, de dimensões distintas.

Outro fator que afeta a morfologia da PANi é a temperatura, temperaturas mais baixas de síntese podem diminuir a taxa de polimerização, favorecendo desse modo, a formação de agregados poliméricos maiores, como observado na Figura 24. Esse fato é confirmado por Freitas (2016), que fala que a diminuição da temperatura também provoca uma polimerização mais lenta com menos ponto de nucleação, polimerização realizada a 0°C , como a realizada nesta monografia.

Figura 24 – Imagem de MEV da morfologia da PANi, a) desdopada e b) dopada, aumento de x500.



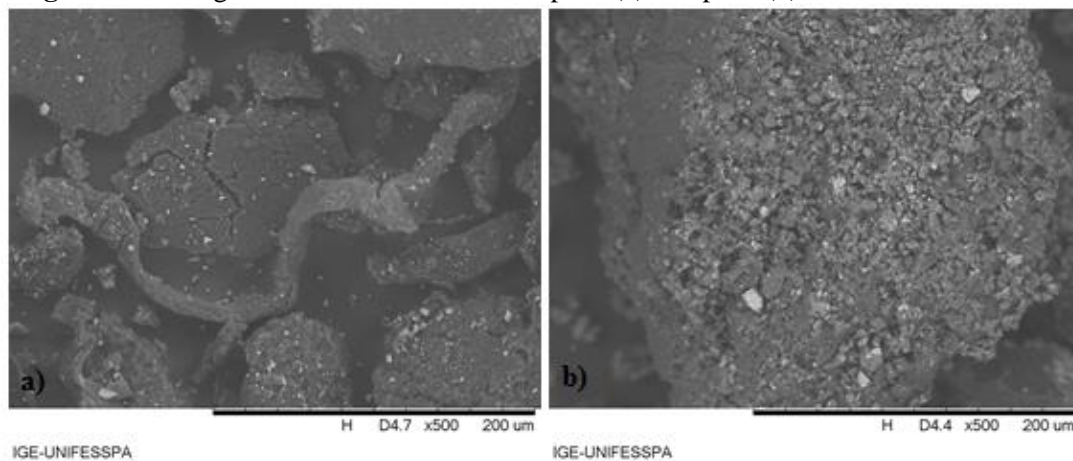
Fonte: AUTOR, 2018.

A PANi desdopada tem menor teor de cloro que a PANi dopada. Essa mudança de composição é devido ao fato de que a PANi desdopada, é submetida a uma agitação com hidróxido de amônio, em contato com cloro e seus compostos podem resultar na liberação de gás cloroamina (TOTAL QUÍMICA, 2018).

5.3.1.3. PANi reforçada com 10% de PDS

O rejeito se mostra principalmente através das inclusões brancas presentes no material, uma vez que análise em EDS dessa região indica a presença de ferro. A Figura 25 mostra nitidamente a adição de rejeito, PDS, na PANi desdopada (a) e PANi dopada (b).

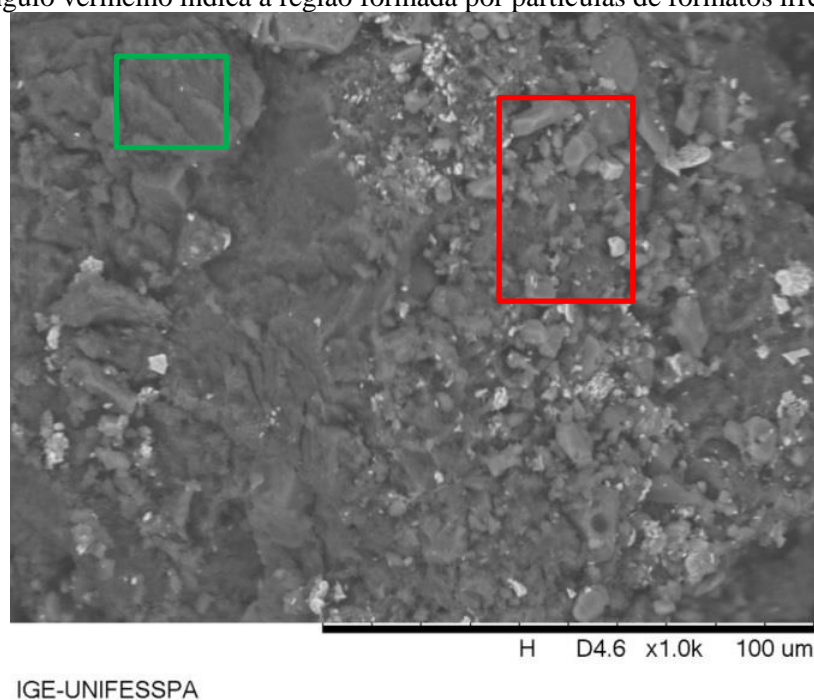
Figura 25 – Imagem de MEV da PANi desdopada (a) e dopada (b) com aumento de x500.



Fonte: AUTOR, 2018.

A Figura 26 apresenta uma imagem da PANi dopada com maior ampliação, onde é possível observar duas regiões, uma mais rugosa e escura (retângulo verde), e outra formada por partículas de formatos irregulares com algumas partes claras (retângulo vermelho). A análise elementar nos revelou que a região rugosa é provavelmente hematita (Fe_2O_3), devido à presença de ferro. Estando de acordo com a literatura, indicando que há átomos de Fe fora da cadeia polimérica na forma de Fe_2O_3 , os quais não interagiram com o polímero. Quanto à região formada por partículas de formatos irregulares, em analogia ao trabalho de Filho (2009), à relação estequiométrica não é seguida, demonstrando terem ocorrido interações dos átomos de ferro com a matriz, fato este reforçado seguindo a linha de pensamento de Zanotto et al (2017), para ao qual a região formada por partículas de formatos irregulares corresponde ao híbrido PANi-PDS o qual tem estrutura de aglomerados, o PDS aparece como regiões de maior contraste, ou seja, bem definidos, evidenciando a incorporação da fase inorgânica na matriz polimérica.

Figura 26 – Imagem de MEV da PANi dopada, onde o retângulo verde indica a região rugosa e o retângulo vermelho indica a região formada por partículas de formatos irregulares.



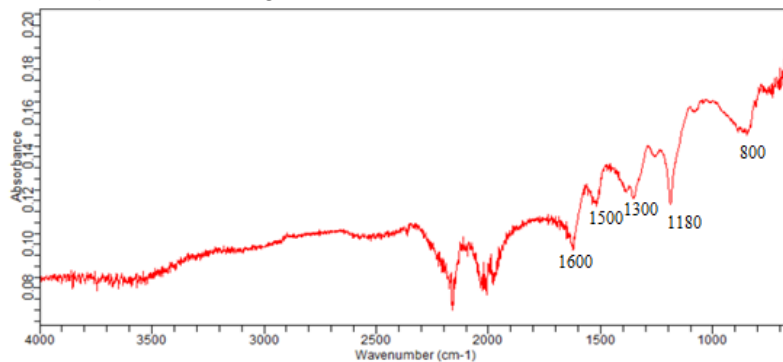
IGE-UNIFESSPA

Fonte: AUTOR, 2018.

5.3.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

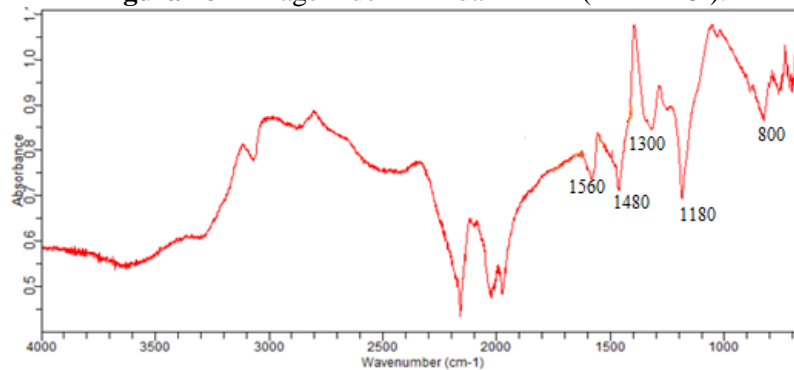
Analisando os espectros das PANis puras, observa-se picos relativos aos modos de vibração das ligações entre carbono e nitrogênio presentes podem ser observados em 1300 e 1180 cm^{-1} , bandas atribuídas aos modos de vibrações C-N nos agrupamentos quinoides e benzoides, respectivamente. As Figuras 27, 28 e 29, retratam os espectros de infravermelho para a PANi 1 (PANi- NH_4OH), PANi 2 (PANi- HCl) e PANi 3 (PANi- NH_4OH), respectivamente.

Figura 27 – Imagem de FTIR da PANi 1 (PANi- NH_4OH).



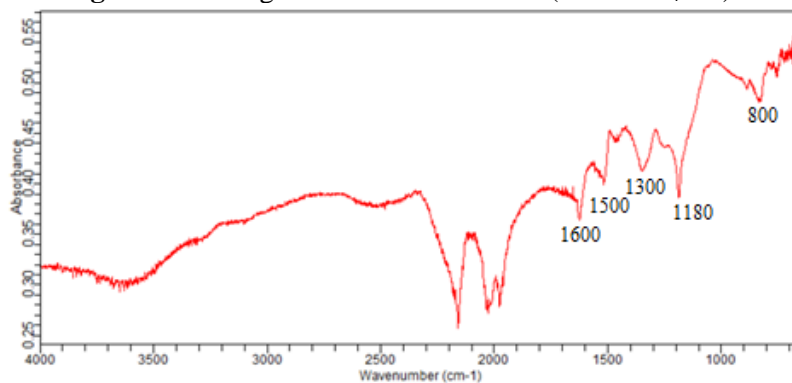
Fonte: AUTOR, 2018.

Figura 28 – Imagem de FTIR da PANi 2 (PANi- HCl).



Fonte: AUTOR, 2018.

Figura 29 – Imagem de FTIR da PANi 3 (PANi- NH_4OH).



Fonte: AUTOR, 2018.

O pico em 800 cm^{-1} corresponde às vibrações de C-H dentro e fora do plano (MIQUELINO, 1991; KAN, 2006). As bandas em torno de 1560 cm^{-1} estão relacionadas às duplas ligações C=C do anel quinóide da PANi, enquanto o modo de vibração correspondente ao pico 1480 cm^{-1} está relacionado às ligações duplas C=C no anel benzoico da cadeia da PANi (TANG et al, 2010; HANSEN, 2011). Em ambas os três espectros, os picos de 800 , 1180 e 1300 cm^{-1} estão de acordo com a literatura, já as bandas referentes ao estiramento das ligações nos anéis quinoide e benzenóide divergiram para a PANi 1 e PANi 2 (PANi-NH₄OH), onde as bandas referentes aparecem deslocadas para regiões de números de onda mais elevado, 1600 e 1500 cm^{-1} respectivamente, fato observado também por Gomes (2009). A PANi-HCl possui menores valores quanto à esses estiramento devido à criação de cargas positivas na cadeia do polímero, evidenciando um comportamento característico de polímero dopado, Baldissera (2008).

Diferentes agentes dopantes definem diferentes densidades de grupos benzoides e quinoídes na matriz de polianilina e pode estar associado com a eletronegatividade dos contraíons. Os contraíons com maior eletronegatividade podem induzir na matriz polimérica maiores quantidades de fases cristalinas e assim, proporcionar diferentes densidades de acordo com o dopante empregado. O contraíon Cl⁻ não é detectado pelas análises de FTIR (SILVEIRA, 2011).

As bandas localizadas por volta de 1150 - 1800 cm^{-1} podem estar relacionadas à eletronegatividade dos polímeros, pois a condutividade aumenta quando a cadeia possui mais unidades benzoides e quinoídes alternantes quando se utiliza HCl como agente dopante (CAO et al, 1986).

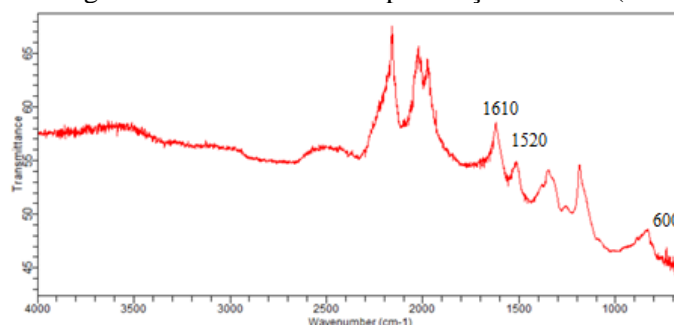
Uma característica importante e que pode ser examinada por FTIR é o estado de oxidação do polímero, o qual pode ser determinado a partir da relação entre a intensidade das bandas em torno de 1560 cm^{-1} (estiramento das ligações C=C dos anéis quinoídes) com a intensidade das bandas em torno de 1480 cm^{-1} (estiramento das ligações C=C dos anéis benzenóide). As estruturas benzenoides predominam nos estados reduzidos enquanto que as estruturas quinoídes predominam nos estados oxidados (NALWA, 1997; TANG et al, 2010; HANSEN, 2011).

O espectro do polímero PANi-HCl (Figura 28), mostra que as bandas em torno de 1560 e 1480 cm^{-1} apresentam praticamente a mesma intensidade, com as bandas em torno de 1480 cm^{-1} levemente mais intensas que para as PANis-NH₄OH. Isto indica que os polímeros não estão no estado totalmente oxidado, mas sim parcialmente oxidados e

parcialmente reduzidos (HANSEN, 2011). Este fato está de acordo com o esperado, já que a PANi-HCl foi sintetizada em meio ácido na sua forma verde condutora, sal esmeraldina.

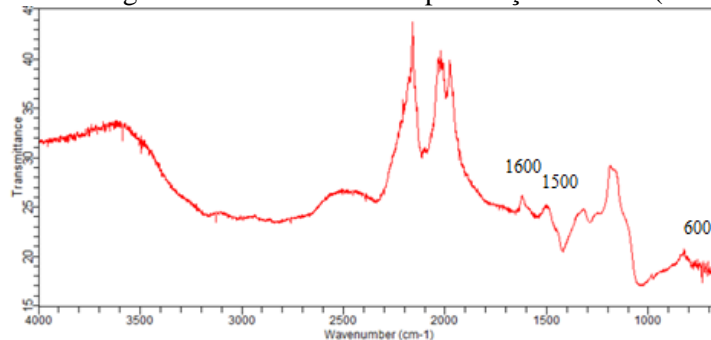
Após a adição do PDS os espectros de FTIR mostram que os picos relativos aos nitrogênios quinoides e benzenoides aparecem deslocados para regiões de comprimento de onda mais elevado, aproximadamente 1520 e 1610 cm^{-1} para as PANis- NH_4OH (Figuras 30 e 32); e 1500 e 1600 cm^{-1} para a PANi-HCl (Figura 31), respectivamente.

Figura 30 – Imagem de FTIR da PANi 1 após adição de PDS (PANi- NH_4OH).



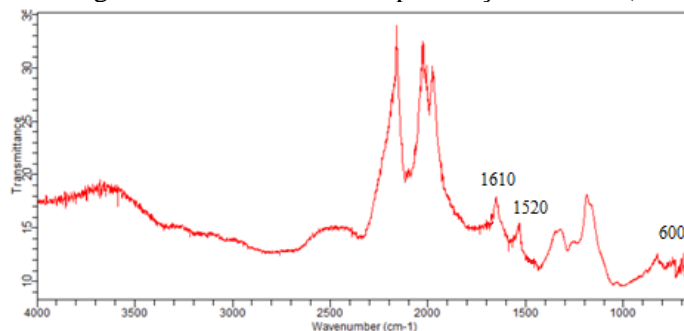
Fonte: AUTOR, 2018.

Figura 31 – Imagem de FTIR da PANi 2 após adição de PDS (PANi-HCl).



Fonte: AUTOR, 2018.

Figura 32 – Imagem de FTIR da PANi 3 após adição de PDS (PANi- NH_4OH).



Fonte: AUTOR, 2018.

Segundo Pereira (2016), isto se deve aos íons ferro presentes no PDS, porque estes ocuparam em sua maior parte os nitrogênios amínicos, que indicam que pode existir uma interação entre a cadeia polimérica e as partículas de ferro. As Figuras 30, 31 e 32 mostram os espectros de infravermelho para a PAni 1 (PAni- NH₄OH), PAni 2 (PAni- HCl) e PAni 3 (PAni- NH₄OH), respectivamente, após a adição de PDS.

Observa-se nos três espectros a presença de um novo pico, em aproximadamente 600 cm⁻¹, relativo à torção do anel aromático e característico do modo vibracional Fe-O da magnetita pura. Portanto, uma mudança na cadeia polimérica, que foi comprovada pelas imagens de FTIR.

5.4. CONDUTIVIDADE

Medidas de resistência e condutividade elétrica em sólidos poliméricos na forma de pó são difíceis de serem realizadas. Algumas tentativas foram feitas neste trabalho, utilizando-se amostras prensadas e medidas diretamente no multímetro, mas a variação observada foi muito grande. À medida que os terminais eram levemente pressionados na amostra, observava-se uma brusca mudança na resistência, e logicamente na condutividade dos materiais.

Os cálculos da condutividade foram feitos de acordo com a Equação 2, onde **A** é a área da pastilha prensada, valor fixo de 75,5 cm², **R** a resistência das amostras, medida diretamente no multímetro e **L** é a espessura da amostra.

Não foi possível medir a condutividade da polianilina desdopada (PAni-EB), fato também observado por Baldissera (2008), segundo o qual, significa que este polímero tem condutividade menor que 10⁻¹⁰ S/cm. Já a condutividade da PAni dopada foi facilmente medida, isto comprova a alta condutividade do material.

A PAni 2 (PAni-ES) atingiu valores de condutividade da ordem de 10³ S/cm, como revela a Tabela 7, outro fato que comprova a alta condutividade desta forma da PAni, o que está de acordo com a literatura (MATTOSO, 1996; FAEZ; REIS; DE FREITAS, 2000).

Tabela 7 – Valores de condutividade para as amostras de Panis.

	Condutividade antes da adição de PDS (S/cm)	Condutividade depois da adição de PDS (S/cm)
PAni 1 (PAni-BE)	-	$38,82 \cdot 10^3$
PAni 2 (PAni-ES)	$113,91 \cdot 10^3$	$3190 \cdot 10^3$
PAni 3 (PAni-BE)	-	$1330 \cdot 10^3$

Fonte: AUTOR, 2018.

Foram observados que a polianilina dopada (PAni-ES) apresentou $113,91 \cdot 10^3$ S/cm de condutividade antes da adição do PDS, e $3190 \cdot 10^3$ S/cm para após a adição do rejeito. Possivelmente a adição do PDS, que é rico em ferro, é o responsável por este aumento na condutividade PAni.

Ao adicionar PDS nas PANis desdopadas foi possível medir a condutividade destas, onde a PAni 1 apresentou condutividade de $38,82 \cdot 10^3$ S/cm e a PAni 3 $1330 \cdot 10^3$ S/cm. Esta diferença de condutividade se dá por conta da quantidade de material prensado, sendo que a menor quantidade da PAni 1 em relação a PAni 3, influencia nas medidas de resistência e, conseqüentemente, nas medidas de condutividade.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram realizadas síntese da polianilina no seu estado dopado e desdopado, por duas metodologias. A metodologia 2 apresentou resultados bastantes similares à PANi obtida pela metodologia 1, porém seu rendimento foi maior.

A PANi desdopada (PANi-NH₄OH) se mostrou diferente da PANi dopada (PANi-HCl) nos principais aspectos mencionados pela literatura, cor e condutividade, sendo a PANi-HCl verde e condutora, e PANi-NH₄OH azul e isolante.

As técnicas utilizadas na caracterização das PANis mostraram resultados com boa concordância com os dados da literatura, mostrando serem adequadas para sua caracterização.

O PDS mostrou uma boa interação com a cadeia polimérica da PANi, que foi comprovada com as técnicas de MEV e FTIR. Os resultados do FTIR revelam que os íons ferro presentes no PDS ocuparam em sua maior parte os nitrogênios amínicos da PANi, tal como descrito na literatura. No MEV a formação do híbrido PANi-PDS é caracterizado pela estrutura de aglomerados, localizado na região formada por partículas de formatos irregulares.

A adição de PDS na matriz polimérica se mostrou bastante efetiva, aumentando a condutividade da PANi-HCl (PANi 2) de $113,91 \cdot 10^3$ S/cm para $3190 \cdot 10^3$ S/cm. As PANis-NH₄OH não geraram valor de condutividade antes da adição do rejeito, por serem isolantes, mas após adição de PDS, apresentaram valores de condutividade de $38,82 \cdot 10^3$ S/cm, para PANi 1 e $1330 \cdot 10^3$ S/cm, para a PANi 3. Resultados obtidos em decorrência da presença do ferro contido no PDS.

7. BIBLIOGRAFIA

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas): NBR 10.004. **Resíduos Sólidos Classificação**. Segunda Edição. 2004.

AI, L-H., JIANG, J., J. **Alloys Compd.** 487 (2009) 735.

AGILENT CARY®. **Agilent Cary® 630-FTIR Spectrometer**. Disponível em: https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-8570EN_Cary_630_Bro.pdf.

Acessado em: 20 de Janeiro de 2018.

ARBIZZANI, C., MASTROGOSTINO, M., SCROSATI, B. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**. Vol 4, John Wiley & Sons, ch. 11, 595, 1997.

AUGUSTO, T. **Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina**. 2009, 2p. Trabalho de conclusão - Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo.

BALDISSERA, A.F. **Desenvolvimento de tinta antifouling não-convencional para proteção de embarcações e estruturas metálicas**. Tese de doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS, Porto Alegre, 2008.

BARROS, R.A. **Síntese, caracterização e aplicação de polianilina através de uma nova rota fotoquímica**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

BISCUOLA, M.A. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos luminescentes híbridos**. Dissertação de mestrado em física, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

BISQUOLO, P.A. **Lei de ohm: resistência elétrica, resistividade e leis de ohm**. Disponível em: <https://educacao.uol.com.br/disciplinas/fisica/leis-de-ohm-resistencia-eletrica-resistividade-e-leis-de-ohm.htm>. Acessado em: 23 de Janeiro de 2018.

BHADRA, S.A. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, **Progress in Polymer Science**. [S.l], v. 34, p. 783-810, 2009.

BOAVENTURA, R.F.S. **Estudo da síntese de polianilina e sua industrialização.** Tese de mestrado, Faculdade Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.

CAO, Y., LI, S., XUE, Z., GUO, D. Spectopic and eletrcial characterization of some aniline oligomers and polyaniline. **Synthetic Metals**, vol. 16, p. 305-325, 1986.

CAPUCCI, H. G. **Investigação da Influência de 2,5-Dimercapto-1,3,4-Tiadiazolnas Propriedades Eletroquímicas de Polipirrol e Nanotubos de Carbono.** 2012. Dissertação de Pós-Graduação – Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia.

CATHARINO, S.C.R. **Dispositivo de armazenamento de energia utilizando Polianilina e Eletrólito Polimérico.** 116 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CHIANG, C.K., FINCHER, C.R, PARK, Y.W, HEEGER, A.J., SHIRAKAWA,H., **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene.** Physical Review Letters, v. 39, n.17, p. 1098-1101, 1977.

COUTO, S.M. **Polímeros condutores: A atraente viabilidade de polímeros condutores apesar dos estudos recentes na área.** Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2015/10/13/polimeros-condutores/>. Acessado em: 19 de Janeiro de 2018.

DA SILVA, A.R. **Incorporação de pó de despoiramento em cerâmica vermelha.** UFPA, Marabá, 2013.

DE ARAÚJO, A.C.V. **Síntese de nanopartículas de Fe₃O₄, nanocompósitos de Fe₃O₄ com polímeros e materiais carbonáceos.** Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

DE CASTRO, E.G. **Híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre polímeros condutores e géis de polifosfato de alumínio.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2004.

DENG, J., DING, X., ZHANG, W., ET AL. **Polymer.** 43 (2002) 2179.

DE PAOLI, M.A., MENESCAL, R.K., **Polímeros Orgânicos Condutores de Corrente elétrica;** Uma revisão. Química Nova, 9, n. 2, 1986.

DEVENDRAPP, H., RAO, U.V.S., PRASAD, M.V.N.A. **Study of DC conductivity and battery application of polyethylene oxide/polyaniline and its composites.** Journal Power Sources, 2006, 368-374.

FAEZ, R., REIS, C., DE FREITAS, P.S., et. al. **Polímeros condutores.** Química Nova Escola, n. 11, p. 13-18, maio de 2000.

FARIA, D.W. **Preparo de amostra empregando a polianilina como material adsorvente.** Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.

FAY, L. **Aproveitamento de resíduos siderúrgicos para a fabricação de elementos construtivos para alvenarias na construção civil.** Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FERREIRA, A.O. **Materiais Híbridos Condutores Elétricos de SBR-PAni-Argila Obtidos por Polimerização in situ.** 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José Dos Campos, 2008.

FREITAS, T.V. **Síntese de nanoestruturas de polianilina pelo método de polimerização interfacial.** Universidade Federal de Mato Grosso, Barra do Garças, 2016.

FILHO, Y.F. **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III).** Dissertação para obtenção do grau de mestre em Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

GIRO, R. **Estudo da estrutura eletrônica de copolímeros de polianilina.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, 2000.

GIROTTO, E.M., SANTOS, I.A. **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetua-las corretamente.** Química Nova, vol. 25, n. 4, 639-647, 2002.

GOMES, E.C., OLIVEIRA, M.A.S., **Alterações na estrutura da polianilina dopada (PAni-HCl) devido ao processo de desdopagem.** ITA, São José dos Campos, SP. 2009.

GREEN, A.G., WOODHEAD, A.E. **Aniline-black and allied compounds**. Part I. J. Chem. Soc. (Trans) 97 (1910) 2388-2403.

HALLIDAY, D., RESNICK, R. **Fundamentos de física**. Vol. 3, 3ª LTC Editora, Rio de Janeiro, 1994.

HANSEN, B. **Metodologia para produção de biossensores amperométrico enzimáticos utilizando polímeros condutores: caso polianilina**. Dissertação para obtenção do título de mestre em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais, Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, 2011.

HENDERSON, T. **Electrical resistance: Resistance, Lesson 3**. (1996) Disponível em: <http://www.physicsclassroom.com/class/circuits/Lesson-3/Resistance>. Acessado em: 23 de Janeiro de 2018.

HOSHIKO, L.N., POSTAL, V. Reatividade de compostos orgânicos: **Purificação da anilina**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

HENRIQUES, B.M.G. **Polímeros condutores**. Disponível em: <https://pt.scribd.com/doc/53292427/Polimeros-Condutores-final>. Acessado em: 19 de Janeiro de 2018.

IZUMI, C.M.S., CONSTANTINO, V.R.L, FERREIRA, A.M.C., ET AL. Spectroscopic Characterization of Polyaniline Doped With Transition Metal Salts, **Synthetic Metals**, 156, (2006), 654-663.

IMBROISI, D. **Gerenciamento Ambiental de Resíduos**. 2º Encontro Nacional de Segurança em Laboratórios Químicos, UFRGS, Porto Alegre, setembro de 2002.

KAN, Jinqing *et al*; Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and samarium chloride, **European polymer journal**, [S.I], v. 42, p. 2004-2012, 2006.

LORENA, S. **Anilina**. Disponível em: <https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/anilina/>. Acessado em 06 de Fevereiro de 2018.

MACDIARMID, A.G., **Synthetic Metals: a Novel Role for Organic Polymers**, *Synthetic Metals*, 125, p. 11-22, 2002.

MAIA, D.J. **Intercalação de Polianilina em Composto Lamelar e suas Propriedades eletro-e Fotoeletroquímicas**. 123 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

MAGALHÃES, G.S.L, SOUTHGATE, E.F, ALHADEFF, E.M, ET AL. **Síntese e caracterização de polianilina para construção de biossensor eletroquímico**. Escola de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

MANO, V. **Experimentos em química orgânica**. Universidade Federal de São João del Rei, Minas Gerais, 2009.

MARTINS, A.P., MARIANO, D., HULLER, J. **Polímeros condutores**. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.

MATTOSO, L.H.C., **Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades**. Química Nova, v. 19, n. 4, 1996.

MELLO, C.P., **Polímeros condutores**. Ciência hoje, v. 6, n. 36, p. 40-47, 1987.

MEDEIROS, E, S; OLIVEIRA, J, E; CONSOLIN, F, N; PATERNO, L, G; MATTOSO, L, H, C. **Uso de Polímeros Condutores em Sensores**, p. 65-66, 2012.

MIQUELINO, F.L.C. **Comportamento fotoeletroquímico da polianilina**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1991.

MUELLER, C. C. **Manual de Economia do Meio Ambiente**, versão preliminar, Brasília: NEPAMA/ECO/UnB, 2001.

NALWA, H.S. Handbook of organic conductive molecules and polymers: vol. 2 **Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties**, 1997.

OLIVEIRA, L.R. **A influência do aquecimento na estrutura semicristalina da polianilina sal de esmeraldina (PANI-ES)**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.

PADILLA, R.M.A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2011.

PASCHOALIN, R.T., STEFFENS, C., MANZOLI, A., et al. **Caracterização dos filmes finos de polianilina obtidos por polimerização in-situ sobre PET em diferentes temperaturas de síntese.** São Carlos, São Paulo, 2009.

PEREIRA, E.H., DA SILVA, T.L., TORO, M.J.U. **Estudo da influencia de sais de ferro e alumínio na condutividade de poli(anilina-formaldeído).** UNIFESSPA, Marabá, 2016.

REDDY, B.S.R., DAS, K., PABI, S.K. ET AL. Mechanical–thermal synthesis of Al–Ce/Al₂O₃ nanocomposite powders, **Materials Science and Engineering A.** 2007a, 445–446, (341–346).

REDDY, K.R., LEE, K.P., GOPALAN, A.I., KANG, H-D. **React. Funct. Polym.** 67 (2007b) 943.

REDDY, K.R., LEE, K.P., GOPALAN, A.I. **Colloids Surf.** 320 (2008) 49.

REZENDE, M.O.O. Informação pessoal - 1st **International Symposium on Residue Management in Universities.** UFSM, 2002.

RIBAS, M.R. **Aplicação de métodos de mecânica-quântica em polímeros orgânicos semicondutores.** Dissertação de mestrado em química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

RIBEIRO, M.M. **Material particulado da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha.** Tese de doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2010.

RIOS, E. C. **Dispositivo Eletrocromico Baseado No Poli(3-Metiltiofeno).** 2007. Dissertação de Pós-Graduação - Universidade Federal do Paraná – Setor de Ciências Exatas, Curitiba.

RODRIGUES, P.C. **Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química para obtenção do título de Doutor em Ciências, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

ROCHA, J. **Destilação**. Disponível em: <http://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-geral/destilacao.htm>. Acessado em: 03 de Fevereiro de 2018.

ROTH, S., GRAUPNER, W. **Synth. Met.** Pag 55-57, 1993.

SANTANA, A.T. **Polímeros condutores: estudo e utilização de polímeros condutores**. Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, D.M.S., GONÇALVES, S.S., MOCBEL, E.B.B. ET AL. **Análise da viabilidade da incorporação do pó de despoejamento siderúrgico em cerâmica vermelha**. UNIFESSPA, Marabá, PA, 2016.

SANTOS, F. L. Polímeros Condutores. **Unicap**. Disponível em: <http://www.unicap.br/Chico/polimeros1.htm>. Acesso em: 19 de Janeiro de 2018.

SILVEIRA, F.Z. **Efeito de diferentes dopantes da polianilina nas características sensoras ao gás amônia**. Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

SOBRINHO, P. J. N.; TENÓRIO, J. A. S. **Geração de Resíduos Durante o Processo de Fabricação de Ferro e Aço**. In: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 55, 2000, Rio de Janeiro, Anais: Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2000. p. 2607-2617.

SOUSA, R.A, ARAÚJO O.A, FREITAS, P.S, ET AL. **Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, vol. 26, nº 6, São Paulo, 2003.

SOUZA, V.S. **Nanocompósito formado por polianilina e óxido de cobre II: caracterização estrutural e morfológica**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

TAKANO, C. *et al.* **A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2000.

TANG, B.Z., GENG, Y., LAM, J.W.Y., ET AL. **Chem. Mater.** 11 (1999) 1581.

TANG, Y., PAN, K., WANG, X. ET AL. Enhancing electrochemical and electrocatalytic activities of polyaniline via co-doping with poly(styrene sulfonate) and gold. **Journal of electroanalytical chemistry**, 639 (2010) 123-1484.

TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C. **Proteção à Corrosão Utilizando Blendas de Polímeros Condutores Eletrônicos.** Iq Usp. Disponível em: <http://www.iq.usp.br/rtorresi/portugues/interesse/protecao.htm>. Acesso em: 19 de Janeiro de 2018.

TOTAL QUÍMICA. **Hidróxido de amônio (NH₄OH).** Disponível em: <http://www.totalquimica.com.br/seguranca-hidroxido-de-amonio-nh4oh/>. Acessado em: 13 de Fevereiro de 2018.

VICENTINI, D.S. **Preparação e caracterização de blendas de polianilina/poliuretano termoplástico condutoras de eletricidade.** Dissertação para obtenção do grau de mestre em Ciências e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VENANCIO, E.C., WANG, P.C., MACDIARMID, A.G. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline, **Synthetic Metals**. vol. 156, pp. 358-359, 2006.

XUE, W., FANG, K., QIU, H., ET AL. *Synth. Met.* 156 (2006) 506.

WAN, M., LI, J., J. **Polym. Sci.: Part A; Polym. Chem.** 36 (1998) 2799.

WANG, P.C., VENANCIO, E.C., SARNO, D.M., ET AL. Simplifying the reaction system for the preparation of polyaniline nanofibers: Re-examination of template-free oxidative chemical polymerization of aniline in conventional low-pH acidic aqueous media, **Reactive & Functional Polymers**. Vol. 69, pp. 213-217, 2009.

WU, Y., XING, S., JING, S., ZHOU, T., ZHAO, C. **e-Polymers**. 103 (2007) 1.

ZANOTTO, C., RATUCHNE, F., MELQUÍADES F.L., ET AL. **Síntese, caracterização e estudo eletroquímico de material híbrido baseado em polianilina com Fe₃O₄.** Revista virtual de química, 2494-2505, 2017.

ZOPPEI, T.R., **Polianilina: Síntese, filme, dopagem e condução DC** [Dissertação de mestrado]. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

ZOPPI, R.A., DE PAOLI, M.-A. **Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais**. Química Nova, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.