

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Estudo da Síntese de Polianilina e sua Industrialização*

### Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

### Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Raquel Ferreira da Silva Boaventura



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

## Departamento de Engenharia Química

Orientadores na FEUP: Professor Fernão Magalhães

Professor Adélio Mendes

Orientadores na empresa: Doutor Alejandro Ribeiro

Doutor Paulo Araújo

Fevereiro de 2009

---



*We must become the change we want to see.*

*Mahatma Gandhi*

---

## Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus agradecimentos:

Ao Prof. Doutor Adélio Mendes, orientador da FEUP, pelo seu apoio e pela proposta para trabalhar num tema tão interessante e enriquecedor.

Ao Prof. Doutor Fernão Magalhães, orientador da FEUP, pela sua orientação durante o desenvolvimento da minha tese de mestrado.

Ao Doutor Alejandro Ribeiro da empresa CUF-QI pela orientação, disponibilidade e apoio sempre demonstrados ao longo deste projecto, assim como pelos inestimáveis ensinamentos que me transmitiu.

Ao Doutor Paulo Araújo da CUF-QI, pela orientação.

Aos meus colegas da RCP que tornaram o meu trabalho mais fácil com o seu acolhimento e apoio. Um agradecimento especial ao Leandro Figueiredo pela preciosa ajuda, disponibilidade e amizade.

Aos colegas do LEPAE pelo acolhimento.

Finalmente, um agradecimento especial aos meus pais e irmãos pelo constante apoio e encorajamento e aos meus amigos por estarem sempre presentes.

---

## Resumo

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que tem ganho uma grande importância ao longo dos últimos anos, devidos às suas grandes potencialidades de aplicabilidade.

O objectivo principal deste estudo é a síntese de polianilina e observação do efeito de várias condições experimentais.

Para isso, recorreu-se a dois sistemas de síntese: usando persulfato de amónio (APS) e usando peróxido de hidrogénio com ferro como oxidante ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Para cada um dos sistemas variaram-se diversos parâmetros, de modo a estudar a influência que cada um tem na qualidade do produto final.

A caracterização da polianilina produzida foi efectuada com recurso a dois métodos: a espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) e a espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Com base nos resultados obtidos, pode concluir-se que o sistema APS possibilita a produção de polianilina com valores mais elevados de condutividade.

Efectuou-se um estudo preliminar dos custos de produção verificando-se que o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  é mais vantajoso em termos de custos.

**Palavras-Chave:** Polímeros Condutores; Síntese de Polianilina; Condutividade; EIS; FTIR.

---

## Abstract

Polyaniline (PANI) is a polymer with conductive properties. Due to that extraordinary property, polyaniline has been studied for last 30 years and has good application potential.

The main objective of present work is the synthesise polyaniline and to observe the effect of several experimental conditions on properties of final product (conductivity).

Two systems were used in synthesis: use of ammonium peroxydisulfate (APS) as oxidant and  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant. In each system reaction conditions were studied.

The PANI was characterized using two different methods: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The results suggests that the APS systems origins polyaniline with higher values of conductivities.

A preliminary study was performed in order to obtain production costs. The systems  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  has economical advantages compared to best performing system APS.

**Keywords:** Conductive polymers; Synthesis of Polyaniline; Conductivity; EIS; FTIR.

---

# Índice

Índice .....	i
Notação e Glossário .....	iii
<b>1 Introdução.....</b>	<b>5</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	5
1.2 Contributos do Trabalho.....	9
1.3 Organização da Tese .....	10
<b>2 Estado da Arte .....</b>	<b>11</b>
<b>3 Descrição Técnica.....</b>	<b>13</b>
3.1 Reagentes .....	13
3.2 Procedimento Experimental .....	13
3.3 Caracterização da Polianilina.....	14
3.3.1 Espectroscopia de Impedância Electroquímica .....	14
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR .....	16
<b>4 Apresentação e Discussão de Resultados.....</b>	<b>18</b>
4.1 Estudo da Síntese de Polianilina .....	18
4.1.1 Estudo do Sistema APS .....	18
4.1.2 Estudo do Sistema $Fe^{2+}/H_2O_2$ .....	33
4.2 Estimativa Preliminar de Custos de Produção.....	35
4.2.1 Sistema APS .....	35
4.2.2 Sistema $Fe^{2+}/H_2O_2$ .....	37
<b>5 Conclusões.....</b>	<b>39</b>
<b>6 Avaliação do Trabalho Realizado .....</b>	<b>40</b>
6.1 Objectivos Realizados.....	40
6.2 Limitações e Trabalho Futuro .....	40
6.3 Apreciação final .....	41
Referências .....	43
Anexo 1 Espectroscopia de Impedância Electroquímica .....	45

---

Anexo 2	Diagramas de Nyquist .....	48
Anexo 3	FTIR.....	61
Anexo 4	Espectros de FTIR .....	62
Anexo 5	Perfis de pH e Temperatura para o Sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .....	77
Anexo 6	Ficha de Especificação PANI Comercial.....	81

# Notação e Glossário

## *Letras gregas*

$\sigma$	Condutividade	$S \cdot cm^{-1}$
$\eta$	Rendimento	%

## *Lista de Siglas*

PANI	Polianilina
ANL	Anilina
APS	Persulfato de Amónio
EIS	Espectroscopia de Impedância Electroquímica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
pTSA	Ácido Toluenosulfónico
DBSA	Ácido Dodecilbenzenosulfónico
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

### 1.1.1 Polímeros Condutores

Em 1977 nasceu uma nova classe de materiais poliméricos com a descoberta acidental do poliacetileno electricamente condutor [1]. Com a adição de excesso de catalisador durante a síntese resultou uma substância de brilho metálico que, dopada com iodo, aumentou a sua condutividade eléctrica até  $10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , passando da forma isolante para a condutora [2,3]. O trabalho dos investigadores responsáveis por esta descoberta foi reconhecido no ano 2000, com a atribuição do Prémio Nobel da Química a Alan MacDiarmid, Alan Heeger e Hideki Shirakawa [4].

Este tipo de materiais poliméricos electricamente condutores possui propriedades eléctricas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais, mantendo a leveza, processabilidade e propriedades mecânicas de um polímero convencional [5].

Para que um polímero seja condutor, deve apresentar anéis aromáticos ou insaturações alifáticas conjugadas, possuindo um sistema  $\pi$  conjugado de longo alcance em que os electrões  $\pi$  se movimentam ao longo do sistema, podendo ser adicionados e/ou removidos de modo a formar um ião polimérico, sem a destruição das ligações  $\sigma$ , necessárias para a manutenção da estabilidade da macromolécula [6].

Sendo os polímeros conjugados facilmente oxidados ou reduzidos, utilizando agentes de transferência de cargas (dopantes), polímeros isolantes podem converter-se em polímeros condutores. Os dopantes promovem a oxidação aceitando electrões. Por outro lado se os agentes de transferência de cargas forem dadores de electrões é promovida a redução formando-se um polímero isolante a partir de um condutor [7]. Para além da oxidação química, outro tipo de oxidação de polímeros condutores com grande importância é a oxidação electroquímica.

Existem vários métodos de polimerização para a preparação de polímeros condutores, como a polimerização química, a síntese catalisada enzimaticamente [8] ou a síntese fotoquímica [4, 9].

A condução electrónica dos polímeros pode ser explicada pelo modelo das bandas [10,11]: a banda de valência (BV) é o grupo de  $n$  estados energéticos ocupados de mais baixa energia e a banda de condução (BC) é o grupo de  $n$  estados energéticos desocupados de mais baixa energia, sendo a diferença entre estas bandas a zona proibida (*gap*) [11].

A Figura 1 ilustra as estruturas electrónicas dos materiais isolantes e condutores segundo a teoria das bandas. A zona proibida, *gap*, é larga em materiais isolantes, estando a BV e a BC bastante separadas. Nos materiais semicondutores a *gap* é mais reduzida, permitindo a condução eléctrica pela excitação térmica. Nos metais a diferença entre as bandas é infinitesimal, pelo que se considera nulo o valor da *gap* [11].

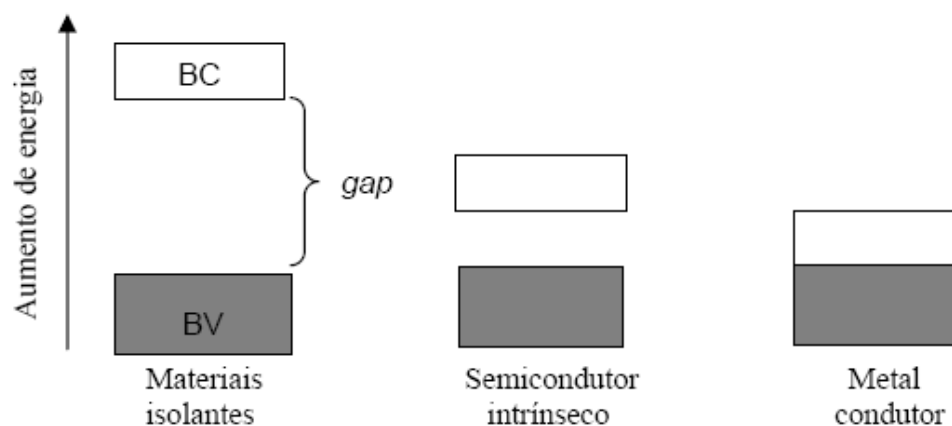


Figura 1 Estrutura electrónica dos metais segundo a teoria das bandas [10].

Nos polímeros intrinsecamente condutores a remoção de um electrão de valência cria uma lacuna, um radical-catião que não deslocaliza totalmente. Este radical-catião, designado polarão, será intermediário entre as bandas de valência e de condução. Pode ocorrer a remoção de um segundo electrão num outro ponto da cadeia formando-se outro polarão, ou onde já houve remoção, formando-se um bipolarão (dicatião) [11]. A Figura 2 representa a estrutura electrónica dos polímeros intrinsecamente condutores.

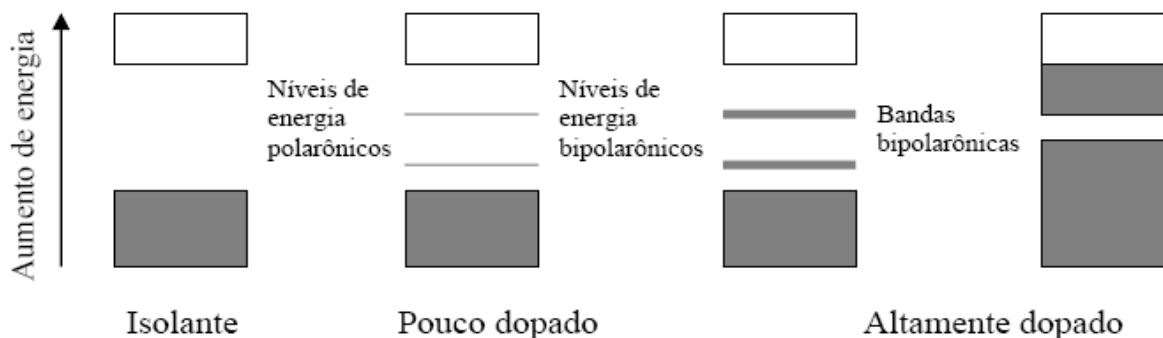


Figura 2 Estrutura electrónica dos polímeros intrinsecamente condutores [10].

Desde a descoberta do poliacetileno electricamente condutor, os polímeros passaram a oferecer mais alternativas para o emprego em novos processos e tecnologias (Figura 3)

nomeadamente em dispositivos electrónicos [12,13], membranas de separação [14,15], inibidores de corrosão [16-18], entre outros. Na Figura 3 representa-se as propriedades e aplicações dos polímeros condutores.

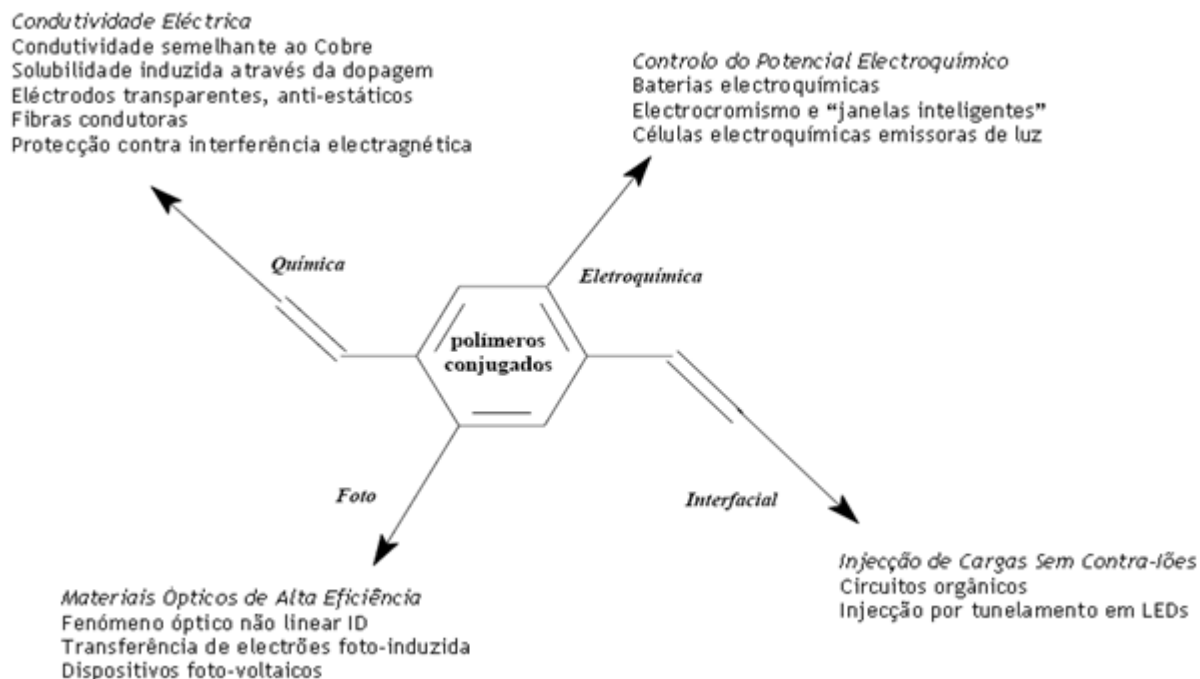


Figura 3 Representação esquemática das propriedades e aplicações dos polímeros condutores [11].

### 1.1.2 Polianilina

A polianilina (PANI) é um dos mais estudados polímeros condutores devido à elevada condutividade electrónica, propriedades de troca de electrões e excelente estabilidade e facilidade de preparação a partir de químicos comuns [19]. A PANI apresenta um bom potencial de aplicabilidade; por esta razão o mecanismo de oxidação da anilina tem sido estudado há mais de três décadas.

A oxidação da anilina em meio aquoso ácido usando persulfato de amónio (APS) como oxidante tornou-se o caminho mais simples amplamente usado para a formação da PANI (Figura 4).

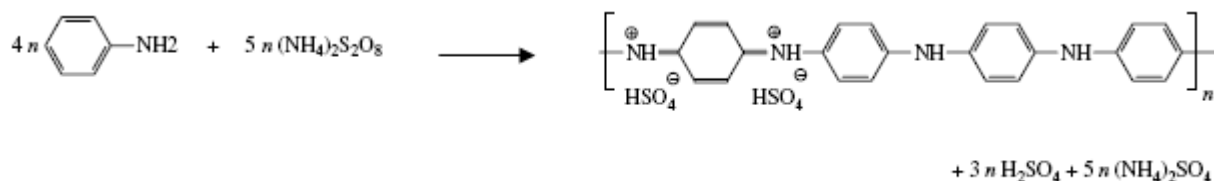


Figura 4 Estequiometria da oxidação da anilina com persulfato de amónio em meio ácido.

A PANI é o único polímero condutor que existe em três formas estáveis de oxidação [4]. A estrutura da polianilina (Figura 5) possui unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y), onde y pode variar entre zero e um.

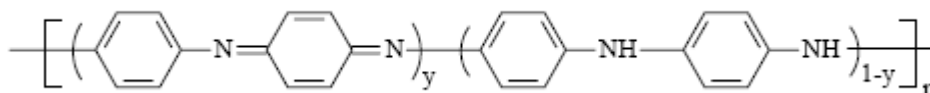


Figura 5 Estrutura da polianilina nos diferentes estados de oxidação [20].

O valor de y determina o estado de oxidação da polianilina:

- y = 0 leucoesmeraldina (isolante)
- y = 0.5 esmeraldina (condutor)
- y = 1 pernigranilina (isolante)

Estes estados de oxidação são afectados pelo pH do meio. As cinco formas comuns podem transformar-se umas nas outras facilmente por reacções de oxidação-redução ou ácido-base (Figura 6). 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 [21].

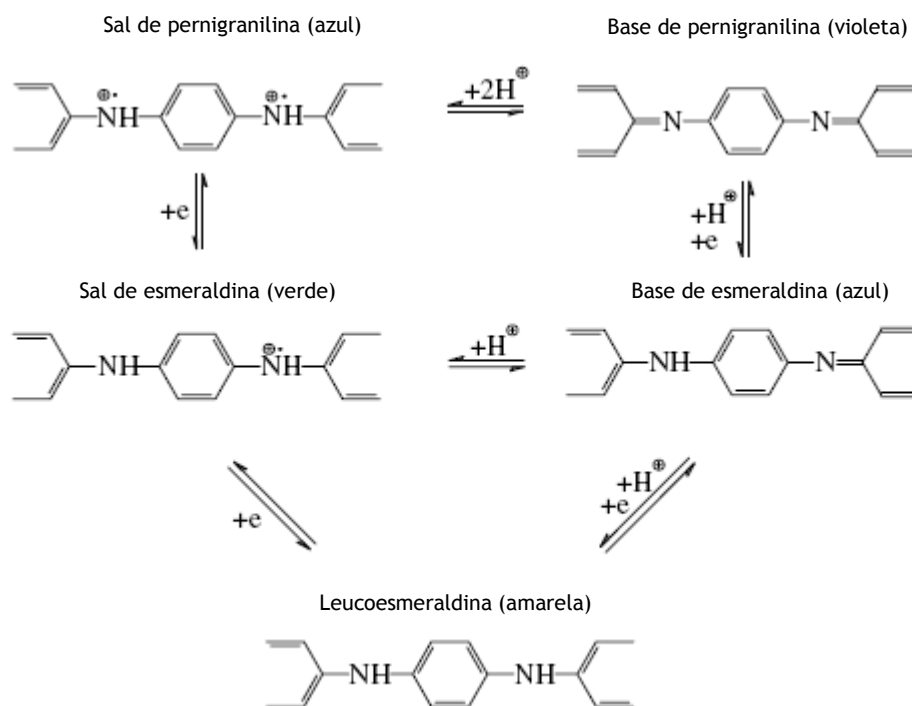


Figura 6 Diferentes formas de polianilina em equilíbrios oxidação-redução e ácido-base.

A PANI é obtida no presente trabalho como sal de esmeraldina protonada, sendo assim designada devido à sua cor verde. Este sal é desprotonado em meio alcalino para se obter a correspondente base de esmeraldina, que é azul e não condutora. A forma oxidada da esmeraldina, pernigranilina, também existe como sal e base, sendo a pernigranilina protonada um importante intermediário da polimerização. A sua cor azul não deve ser confundida com a base de esmeraldina, que tem uma tonalidade diferente. A forma reduzida da esmeraldina, leucoesmeraldina, é a menos importante forma não condutora e amarelada da PANI.

Quando se coloca a base esmeraldina em meio ácido, os azotos imina podem ser protonados totalmente ou parcialmente, ocorrendo uma modificação local da estrutura química, atingindo a condutividade da ordem de  $1-5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para pastilha prensada para um polímero com nível de dopagem máxima de 50% [22]. O sal de esmeraldina é electricamente condutor pois os polarões podem mover-se através das ligações  $\pi$ , sendo deslocalizados. Os pólos são cargas transportadoras de condutividade eléctrica, pelo que a sua concentração e mobilidade determinam a condutividade eléctrica.

Em princípio, se toda a cadeia estiver na forma de sal de esmeraldina, o estado de oxidação de todos os anéis e átomos de azoto deverá ser o mesmo [23,24]. No entanto, estudos recentes sugerem que protonação na PANI não é homogénea, pois há a formação de ilhas condutoras (as regiões onde a cadeia de PANI foi protonada) numa matriz isolante (regiões da cadeia de PANI não protonadas) [23,25].

A PANI desenvolvida no presente trabalho tem como principal objectivo ser incorporada em tintas como agente anticorrosivo. Foi produzida PANI sob diversas condições, sendo a sua condutividade medida recorrendo à técnica de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS) e de análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

## 1.2 Contributos do Trabalho

O principal objectivo deste projecto é a síntese de polianilina com propriedades condutoras com vista à sua incorporação nas tintas como agente anticorrosivo.

A avaliação das polianilinas sintetizadas permitiu desenvolver competências resultantes do contacto com duas técnicas de caracterização de condutividade: a Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS) e a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Para a medição de condutividade recorrendo à técnica EIS foi necessário obter pastilhas prensadas de PANI. Assim foi desenvolvida e otimizada uma técnica para a obtenção das pastilhas.

### 1.3 Organização da Tese

O presente trabalho está organizado em seis capítulos: Introdução, Estado da Arte, Descrição Técnica, Apresentação e Discussão de Resultados, Conclusões e finalmente Avaliação do Trabalho Realizado.

A Introdução procura fazer um enquadramento do projecto, com uma pequena abordagem aos polímeros condutores: a sua descoberta, propriedades mais relevantes, a explicação para as suas excelentes propriedades condutoras e as principais aplicações e importância no mercado. Foi apresentada também uma breve descrição da polianilina: a sua síntese, propriedades, estados de oxidação, capacidades condutoras bem como a principal aplicação para a qual está a ser desenvolvida pela empresa CUF-QI.

O Estado da Arte apresenta um conjunto dos mais importantes estudos científicos sobre a síntese de PANI, bem como patentes dos principais produtores mundiais de polianilina. É de realçar a grande quantidade de estudos efectuados nesta área (apenas no ano de 2008, cerca de mil artigos sobre polianilina foram publicados), sendo apresentados apenas os mais relevantes para este trabalho.

Na Descrição Técnica apresenta-se o procedimento experimental de síntese de polianilina bem como uma descrição pormenorizada dos métodos utilizados para a caracterização das suas propriedades condutoras.

No capítulo de Apresentação e Discussão de Resultados são apresentados os principais resultados obtidos bem como a respectiva análise.

Nas Conclusões apresentam-se as principais conclusões após a realização do trabalho, um resumo dos conhecimentos adquiridos e que contribuem para uma melhor compreensão do tema em estudo.

Finalmente, é apresentada a Avaliação do Trabalho Realizado, onde se analisa os objectivos cumpridos. Por outro lado são analisadas as dificuldades encontradas para realizar os objectivos do projecto e o trabalho futuro a ser desenvolvido com vista a industrialização e comercialização do produto estudado.

## 2 Estado da Arte

Nos últimos anos, o estudo da polianilina tem ganho uma elevada importância. Como referido, as aplicações em diversas áreas justificam este interesse que surgiu relativamente a este polímero.

Assim, existe um grande número de estudos científicos relacionados com a polianilina. Neste capítulo faz-se uma referência aos artigos e patentes considerados mais importantes para o tema deste trabalho, a síntese de polianilina.

Woo-Hyuk Jung *et al* estudaram o controlo da forma das partículas de PANI e a sua condutividade. Foi usado um meio reaccional com água e xileno, Persulfato de Amónio (APS) como oxidante e ácidos orgânicos (pTSA e DBSA) como dopantes. Este estudo concluiu que uma adição lenta de solução de APS usando a polimerização oxidativa levava à produção de PANI com uma condutividade de  $3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , medida em pastilhas prensadas [26].

Chang Su *et al* estudaram o efeito da razão entre as concentrações de APS e anilina (ANL) e da concentração de HCl na morfologia, estrutura da cadeia e nas propriedades eléctricas da polianilina produzida. Estes autores concluíram que para uma razão de concentrações baixa e uma concentração de HCl elevada se obtém polianilina de elevada condutividade ( $1\text{-}10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Por outro lado, através de estudos de FTIR e Ultravioleta-Visível (UV-Vis) mostraram que para uma razão de concentrações elevada e uma baixa concentração de HCl há a presença de oligómeros de anilina, o que resulta num abaixamento da condutividade da PANI [27].

Abdelaziz Rahy *et al* estudaram o uso de hipoclorito de sódio com APS na síntese de polianilina, mostrando que se obtém um comprimento da cadeia de PANI superior relativamente ao uso apenas de APS; concluíram ainda que este método de síntese permite obter PANI com uma condutividade até cerca de  $24.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [28].

No estudo de Shuangxi *et al* mostra-se que um elevado nível de dopagem e um relativamente elevado estado de oxidação podem levar a um valor de condutividade mais elevado. Este estudo relaciona também elevadas condutividades com valores elevados da razão entre a intensidade (nos espectros de FTIR) dos picos referentes aos anéis quinóides e benzenóides [29].

Bi-Zen Hsieh *et al* mostraram no seu estudo que é possível produzir polianilina de elevada condutividade sem a adição de solventes orgânicos, usando dois tipos de dopantes protónicos de DBSA e na presença de ácido sulfúrico [30].

H. V. Rasika Dias *et al* estudaram um método “amigo do ambiente” para produzir PANI de alta qualidade usando um catalisador de cobre, a partir da anilina e de peróxido de hidrogénio. Este estudo mostra que o meio de preparação tem um efeito decisivo na qualidade da PANI. Uma condutividade mais elevada é obtida quando é usado acetonitrilo como solvente, tendo a PANI assim preparada uma condutividade de  $1.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , podendo aumentar até  $4.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  com uma acidificação posterior [31].

Jan Svoboda *et al* estudaram uma nova abordagem para a síntese de polímeros puros. Este estudo centra-se na polimerização catalítica da anilina com um sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Concluiu-se que este processo produz uma polianilina de qualidade inferior relativamente às anteriormente referidas, possivelmente devido aos defeitos introduzidos por reacções secundárias da reacção catalítica [32].

A polimerização da anilina em ácido fenilfosfinico foi estudada por Nicoleta Plescu *et al*, concluindo que é possível sintetizar polianilina com uma condutividade de  $1.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  com APP. O processo com este ácido requer um período de indução oito a 10 vezes superior relativamente a outros ácidos.

Os principais produtores de polianilina são a Dow Chemical Company e a Panipol OY.

O processo da Dow Chemical Company é um processo *batch* de preparação de polianilina efectuado pela mistura de anilina com peróxido de hidrogénio, pelo menos um ácido, pelo menos uma porção da qual façam parte ácido clorídrico ou brometo de hidrogénio e uma porção catalítica de um composto complexo contendo um metal. A tecnologia desta empresa envolve então a utilização de peróxido de hidrogénio como oxidante, utilizando o  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como complexo metálico [33]

A Panipol OY é a maior produtora de polianilina a nível mundial. O método usado consiste na polimerização da anilina num reactor contendo anilina e oxidante. A polimerização dá-se num reactor tubular [34].

## 3 Descrição Técnica

### 3.1 Reagentes

Os principais reagentes usados na preparação da polianilina encontram-se sumariados de seguida:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 97 % distribuído pela Sigma-Aldrich;
- APS a 98 % distribuído pela Sigma-Aldrich;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  fornecido pela Sigma-Aldrich;
- HCl a 33 % fornecido pela CUF-QI;
- ANL fornecida pela CUF-QI;
- $\text{H}_2\text{O}_2$  a 50 % distribuído pela Quimitécnica (Grupo CUF)
- Para comparação foi adquirida PANI comercial Sigma-Aldrich (*emeraldine salt long chain, grafted to lignin*)

### 3.2 Procedimento Experimental

Como exemplo descreve-se de seguida o procedimento experimental referente ao ensaio 5, sendo semelhante para os restantes ensaios (havendo pequenas alterações tendo em conta o que se pretende estudar em cada ensaio).

Adicionou-se 5.6 g de anilina 0.2 M a um meio aquoso, uma solução de ácido sulfúrico 0.1 M, com uma temperatura no reactor de 20 °C. Dissolveu-se 17.46 g de APS 0.25 M em ácido sulfúrico 0.1 M e adicionou-se ao reactor. Monitorizou-se o curso da polimerização exotérmica com recurso a um medidor de pH e temperatura, anotando-se os respectivos valores de minuto a minuto. Efectuou-se a separação ao fim de 1 hora de reacção, filtrando-se por vácuo a mistura reaccional. Lavou-se com água o polímero obtido e secou-se durante 10 horas numa estufa a 50 °C.

A Figura 7 mostra a instalação laboratorial utilizada.



Figura 7 Instalação laboratorial de síntese de polianilina.

### 3.3 Caracterização da Polianilina

#### 3.3.1 Espectroscopia de Impedância Electroquímica – EIS

Os fundamentos básicos desta técnica de caracterização da polianilina encontram-se apresentados no Anexo 1.

Os espectros EIS para as PANI sintetizadas foram obtidos para pastilhas prensadas. A técnica para a obtenção das pastilhas foi sujeita a uma optimização, nomeadamente nas condições de temperatura, pressão, tempo de prensagem e uso de materiais que permitissem um melhor contacto com o eléctrodo.

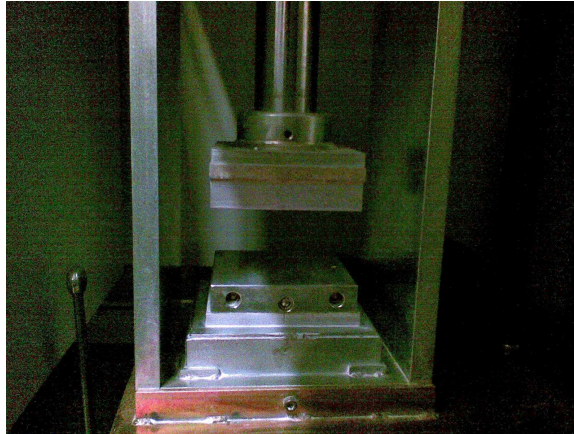
As condições de prensagem das amostras sintetizadas, bem como da PANI comercial da Sigma-Aldrich encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Condições de prensagem das pastilhas de PANI.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	tempo <sub>prensagem</sub> (min)	Área <sub>pastilha</sub> (cm <sup>2</sup> )
120	45	12	3.14

Foi utilizado alumínio na prensagem em ambas as faces da pastilha para melhorar o contacto com o eléctrodo.

As Figuras 8 e 9 apresentam a prensa e molde utilizados para a preparação das pastilhas prensadas.



*Figura 8* Prensa utilizada na prensagem de pastilha de PANI para a obtenção de espectros EIS.



*Figura 9* Molde usado para a preparação das pastilhas prensadas de PANI.

Os ensaios EIS foram realizados num potenciostato modelo IM6ex da marca Zahner, com controlo potencioestático e potencial de circuito aberto. As medições de impedância efectuaram-se numa gama de frequências de 100 mHz a 1 MHz, com uma amplitude de sinal imposto de 10 mV (amplitude suficientemente baixa para garantir uma resposta linear).

A Figura 10 mostra a estação electroquímica e o eléctrodo utilizados.

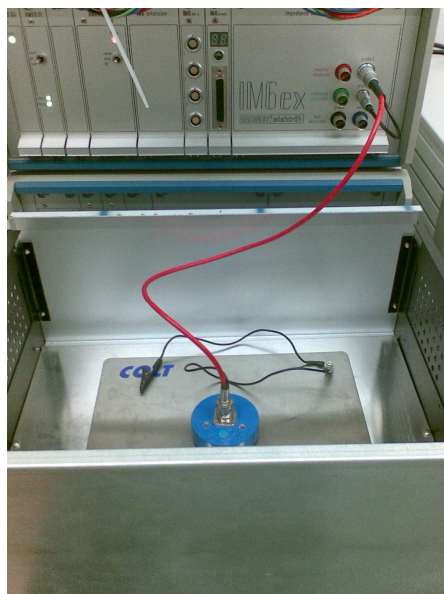


Figura 10 Estação electroquímica para a medição dos espectros EIS.

O ajuste dos ensaios EIS ao circuito eléctrico equivalente foi efectuado com recurso ao *software* Zview.

No Anexo 1 encontra-se o modo de obtenção da resistência da pastilha através do circuito eléctrico equivalente.

A partir do valor da resistência eléctrica da pastilha obtido pelo *software*, podemos calcular a condutividade de cada ensaio pela equação 1:

$$\sigma = \frac{1}{R_f} \frac{e}{A} \quad (1)$$

onde  $R_f$  é a resistência da pastilha,  $e$  é a espessura da pastilha e  $A$  é a área de contacto entre a pastilha e o electrodo.

### 3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

Uma breve abordagem acerca da espectroscopia de infravermelho é apresentada no Anexo 3.

A presença de picos característicos da PANI indica o grau de polimerização bem sucedida nas diferentes condições de polimerização. Os picos situados a um número de onda de cerca de 1580 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados com a distensão da ligação C=C dos anéis quinóide e benzenóide respectivamente [35].

A razão da intensidade entre estas duas bandas de absorção ( $R_{Q/B} = h_Q/h_B$ ) é indicativa do grau de estado de oxidação do polímero, o qual reflecte a quantidade relativa de anéis diimina quinóides (bandas a um número de onda de  $1590\text{ cm}^{-1}$ ) e benzenóides (bandas a um número de onda a  $1495\text{ cm}^{-1}$ ). Tipicamente, quanto mais próximo o valor desta razão de 1, maior será a condutividade da PANI.

O espectrofotómetro de infravermelho usado é baseado na transformada de Fourier, o modelo MB154 da marca *Bomem*. Pode-se ver este equipamento na Figura 11:

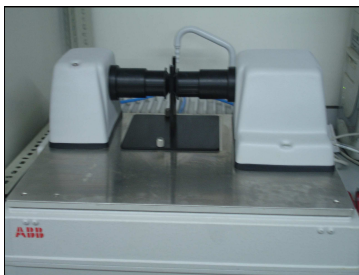


Figura 11 Espectrofotómetro de infravermelho (FTIR).

As pastilhas de PANI para análise no FTIR foram produzidas segundo as condições resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 Condições para a produção de pastilhas de PANI para análises de FTIR

$m_{\text{PANI}}$ (mg)	$m_{\text{KBr}}$ (mg)	Pressão (ton)
1	300	10

A metodologia experimental para a medição das intensidades dos picos encontra-se exemplificada no Anexo 4.

## 4 Apresentação e Discussão de Resultados

### 4.1 Estudo da Síntese de Polianilina

Como referido, foi realizada a síntese de polianilina sob diversas condições, tendo esta sido dividida em dois conjuntos distintos conforme o tipo de oxidante usado: Persulfato de Amónio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  (APS) e Peróxido de Hidrogénio com Ferro ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

#### 4.1.1 Estudo do Sistema APS

A Tabela 3 resume as condições experimentais para a síntese de polianilina usando como oxidante APS, nomeadamente a relação entre a concentração do oxidante e da anilina  $[\text{Ox}]/[\text{ANL}]$ , o ácido utilizado, a concentração de ácido por concentração de anilina  $[\text{Ác}]/[\text{ANL}]$ , o tipo de lavagem, a temperatura de reacção (T), o tempo de adição do oxidante (ta). São mostrados também os resultados para cada ensaio: rendimento da reacção ( $\eta$ ), condutividade ( $\sigma$ ) e ainda a razão entre os anéis quinóide e benzenóide  $R_{\text{Q/B}}$ . Apresenta-se também os valores de condutividade e  $R_{\text{Q/B}}$  para a PANI comercial Sigma-Aldrich.

Os ensaios de 1 a 4 foram ensaios exploratórios com o intuito de se ganhar sensibilidade relativamente ao procedimento e desempenho do equipamento. O ensaio 11 não foi alvo de estudo devido falhas na síntese de polianilina.

Realizou-se o ensaio 5 segundo o procedimento descrito no Procedimento Experimental.

Nos ensaios 6, 7, 8 e 9 estudou-se o efeito da concentração do ácido sulfúrico, usando ácido em diferentes concentrações relativamente ao ensaio 5.

No ensaio 10 utilizou-se uma concentração de anilina superior relativamente ao ensaio 5, pretendendo-se estudar o efeito do excesso de ANL na qualidade da PANI produzida.

No ensaio 12 reproduziu-se o ensaio 5 usando metade da quantidade dos reagentes, pelo que as condições de síntese apresentadas na tabela são semelhantes.

O ensaio 13 pretendia estudar o efeito do tempo de adição do oxidante ao meio reaccional, pelo que relativamente ao ensaio 5 se alterou o tempo de adição para 30 minutos.

Os três ensaios seguintes tinham como objectivo estudar o efeito da lavagem no polímero final obtido. No ensaio 14 foi efectuada a lavagem com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M. Pretendeu-se também estudar a possibilidade da reutilização do ácido sulfúrico da reacção recolhido no

filtrado do ensaio 14, assim como o de lavagem deste mesmo ensaio, para efectuar a lavagem dos ensaios seguintes, 15 e 16.

Nos ensaios 17 e 18 usou-se como ácido o ácido clorídrico (HCl), em diferentes concentrações, pretendendo-se estudar o efeito do ácido na PANI obtida.

Finalmente, pretendeu-se estudar o efeito da temperatura de reacção. Assim, os ensaios 19 e 20 são efectuados a temperaturas de 2 °C e 10 °C respectivamente.

Tabela 3 Condições e resultados para a síntese de PANI usando o sistema APS.

Ensaio	Oxidante	[Ox]/[ANL]	Ácido	[Ác]/[ANL]	Lavagem	T (°C)	ta (min)	η (%)	σ (S·cm <sup>-1</sup> )	R <sub>Q/B</sub>
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> O	20	0.10	91	2.13E-04	0.842
6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25	H <sub>2</sub> O	20	0.10	85	2.78E-07	0.847
7	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.12	H <sub>2</sub> O	20	0.10	82	1.62E-04	0.747
8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	H <sub>2</sub> O	20	0.10	99	2.14E-03	0.881
9	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.00	H <sub>2</sub> O	20	0.10	116	3.16E-04	0.869
10	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.00	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> O	20	0.10	81	7.63E-06	0.916
12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> O	20	0.10	90	1.05E-04	0.830
13	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> O	20	30	93	4.36E-05	0.989
14	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	0.10	96	1.77E-04	0.912
15	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	0.10	95	3.03E-05	0.924
16	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	0.10	95	7.65E-05	0.858
17	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	HCl	0.50	H <sub>2</sub> O	20	0.10	93	6.53E-06	1.267
18	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	HCl	0.50	H <sub>2</sub> O	20	0.10	99	1.37E-04	0.880
19	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> O	2	0.10	95	1.04E-03	0.970
20	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	H <sub>2</sub> O	10	0.10	95	9.94E-04	0.900
S-A									2.80E-03	0.983

#### 4.1.1.1 Efeito da Concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A Figura 12 apresenta o perfil de pH e temperatura para os ensaios 5, 6, 7, 8 e 9.

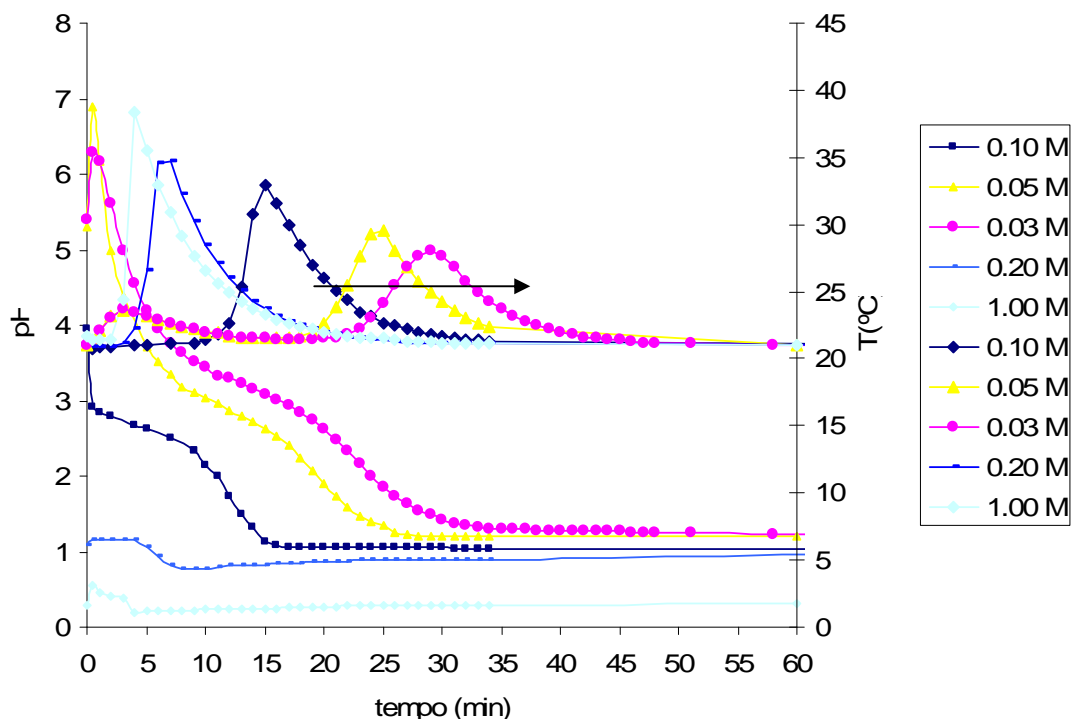


Figura 12 Perfil de pH e temperatura para os ensaios 5 (azul marinho), 6 (amarelo), 7 (rosa), 8 (azul forte) e 9 (azul claro).

Analisando a figura, verifica-se que a concentração de ácido neste sistema é um factor crucial para a reacção, sendo o perfil de pH e temperatura muito sensível a esta variação.

Analisando o perfil para os vários ensaios verifica-se que aumentando a concentração de ácido, a temperatura aumenta mais rapidamente. Também a intensidade do pico de temperatura varia com a concentração de ácido. Esta intensidade dos picos e os seus tempos de propagação podem ser um factor importante na qualidade da PANI produzida, uma vez que uma polimerização mais lenta é menos propícia ao aparecimento de defeitos no polímero.

No perfil de pH para o ensaio 9, no qual se usou uma concentração de ácido de 1.0 M, verifica-se que a variação é muito pouco significativa. Isso deve-se ao facto de a concentração do ácido ser muito elevada, sendo o pH muito baixo desde o início da reacção. Por esse motivo, o aparecimento do pico de temperatura dá-se praticamente instantaneamente.

No ensaio 7, no qual se usou ácido com concentração 0.03 M, verifica-se que este foi o mais lento no aparecimento do pico de temperatura. Esta demora relativamente aos outros ensaios explica-se pelo facto de o pH ainda não ser suficientemente baixo para se dar a propagação da polimerização e, conseqüentemente, o aumento da temperatura de reacção. Há uma variação de pH ao longo do tempo uma vez que a reacção gera ácido sulfúrico como

produto de reacção, dando-se a propagação apenas quando essa formação de ácido leva a um pH favorável ao crescimento da cadeia.

Na primeira etapa da polimerização dá-se a formação de núcleos pela reacção entre o oxidante e a anilina. Em meios com um pH suficientemente baixos, estes núcleos formam um centro de iniciação que levam à etapa de propagação (crescimento da cadeia de polímero). Esta etapa leva então a um aumento de temperatura do meio reaccional (reacção muito exotérmica). Estas fases de polimerização encontram-se esquematizadas na Figura 13.

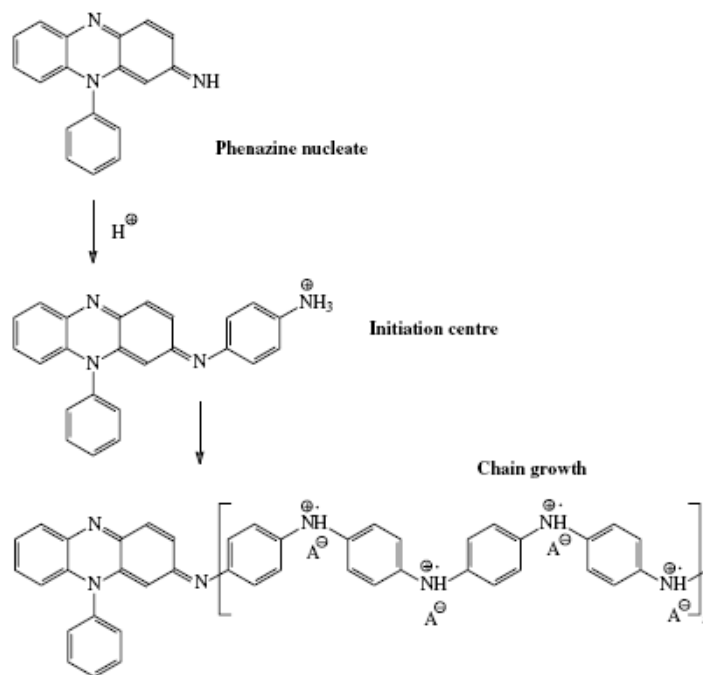


Figura 13 Transformação de núcleos em centro de iniciação (passo limitante da oxidação da anilina) e consequente crescimento da cadeia de polímero de PANI [24].

Com a etapa de terminação vem um abaixamento da temperatura do meio reaccional.

No entanto, de forma a confirmar o fim da etapa de propagação recorreu-se a análises de HPLC. A terminação dá-se com consumo de todo o oxidante. No entanto, na impossibilidade de medir a quantidade de APS no meio, mediu-se a quantidade de anilina (usada em razão estequiométrica com o oxidante, pelo que teoricamente se esgota simultaneamente).

Realizou-se este estudo para o ensaio 6, retirando-se amostras do meio reaccional aos minutos 11, 25 e 35 de reacção.

A Figura 14 apresenta o espectro de HPLC para a amostra retirada ao minuto 11, como exemplo.

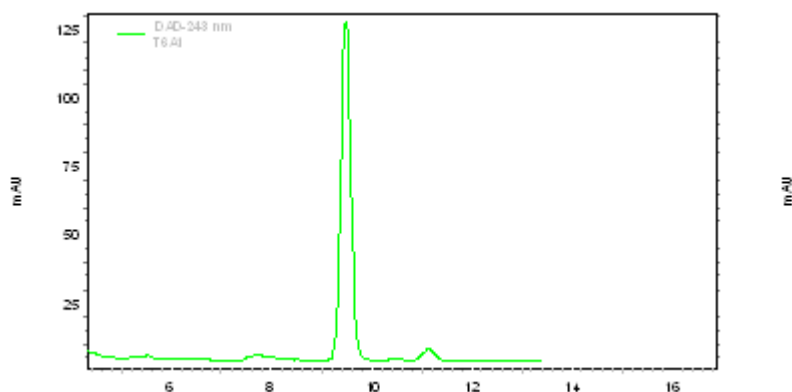


Figura 14 Espectro de HPLC para amostra 6 retirada do meio reaccional ao fim de 11 minutos de reacção.

A partir dos espectros de HPLC foi possível obter a conversão da anilina: a Figura 15 mostra a conversão de anilina bem como a temperatura ao longo da reacção.

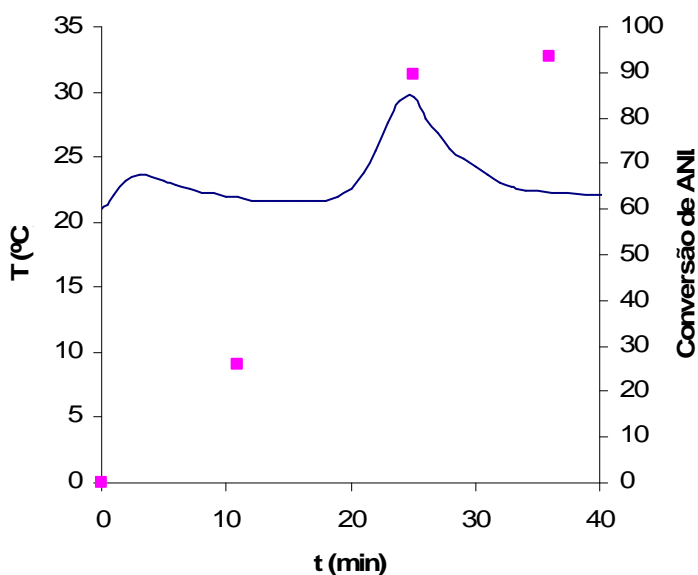


Figura 15 Conversão de anilina e temperatura ao longo do tempo de reacção.

Ao fim de 11 minutos de reacção a quantidade de anilina no meio reaccional é ainda muito elevada uma vez que a reacção ainda se encontra na fase de iniciação, enquanto que

ao minuto 25 a reacção se encontra no fim da propagação pelo que a conversão de anilina já se deu praticamente toda.

Esgotados 35 minutos de reacção, a conversão de anilina é de 95 % segundo o estudo por HPLC, no entanto o valor real é de 85 % como mostra a Tabela 3. Apesar de as amostras retiradas do meio reaccional serem neutralizadas com soda, a anilina continua a reagir. A neutralização pára efectivamente a produção de PANI, no entanto continua a existir oxidante na amostra pelo que este continua a reagir com a anilina formando outros compostos. Devido a esta discrepância de valores a técnica de estudo de conversão de anilina ao longo da reacção não foi efectuada para os restantes ensaios.

Analisando o rendimento de reacção dos ensaios em estudo verifica-se que, tal como esperado, são elevados. As variações de rendimento entre os ensaios podem ser justificadas devido a perdas na filtração, na secagem e pesagens ou ainda devido a uma maior ou menor humidade das amostras.

A condutividade da PANI obtida para os ensaios de 5 a 9 encontra-se na Tabela 3, assim como o valor da PANI comercial (Anexo 6). Analisando o valor de condutividade obtido,  $2.80E-03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , verifica-se que este é muito inferior relativamente ao apresentado na ficha de especificação do produto,  $4-6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Desconhece-se o modo de medição usado para a caracterização da condutividade do produto comercial, pelo que esta pode não ter sido efectuada com recurso a pastilhas prensadas. É de realçar que a PANI comercial é dopada com um ácido orgânico, pelo que a estrutura dos polímeros não é semelhante (a PANI produzida no presente trabalho é um homopolímero enquanto que a PANI comercial é um copolímero ramificado). Dadas as diferenças dos valores de condutividade obtidas inicialmente relativamente ao valor fornecido pelo distribuidor de polianilina comercial procurou-se uma optimização das condições de prensagem que levasse à obtenção dos melhores resultados possível, dado o tempo disponível.

As melhorias nos valores de condutividade após a optimização foram visíveis mas será necessário mais tempo e recursos para melhorar a metodologia de preparação de amostras.

Convém referir que as medições são reprodutíveis, servindo para efectuar uma comparação relativa entre os diferentes ensaios.

O diagrama de Nyquist obtido para a PANI comercial, bem como o respectivo ajuste obtido pelo Software Zview, encontra-se representado na Figura 16.

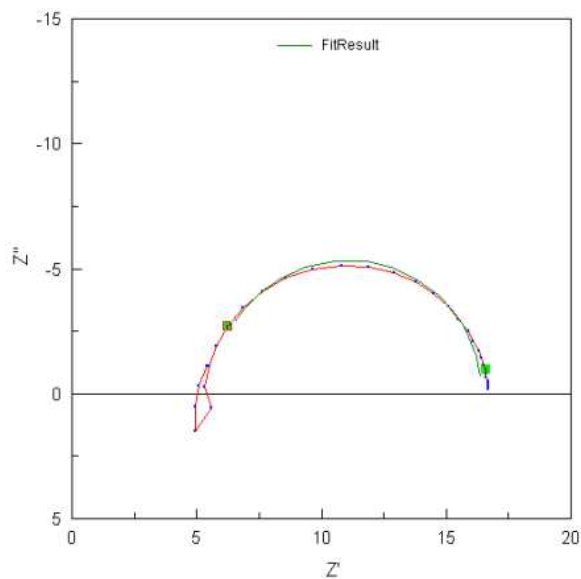


Figura 16 Diagrama de Nyquist para a PANI Sigma-Aldrich e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

Comparando as condutividades obtidas para os ensaios 5 a 9 verifica-se que não se obtém ainda uma relação entre a condutividade da PANI e a concentração do ácido usado na síntese.

A condutividade obtida para o ensaio 6 é muito inferior relativamente ao ensaio 7 embora a concentração de ácido seja superior. O diagrama de Nyquist para o ensaio 6 encontra-se na Figura 17.

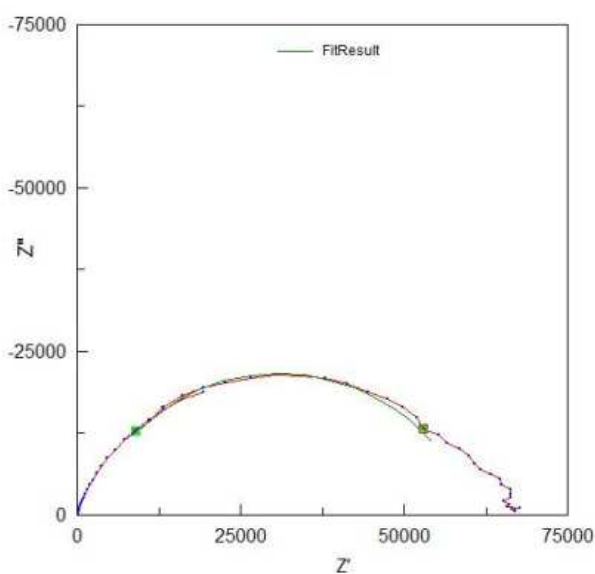


Figura 17 Diagrama de Nyquist para a PANI obtida no ensaio 6 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

Aumentando a concentração de ácido de 0.1 M (ensaio 5) para 1.0 M (ensaio 9), não se verifica um aumento significativo de condutividade, mantendo-se os valores na mesma ordem de grandeza.

Verifica-se que no ensaio 8, com uma concentração de ácido de 0.2 M, se obtém um valor de condutividade da mesma ordem de grandeza que a PANI Sigma-Aldrich, pelo que é razoável considerar a PANI obtida sob estas condições como tendo uma qualidade semelhante à PANI comercial em termos de condutividade.

Os diagramas de Nyquist referentes a este ensaio, bem como do ensaio 5, 7 e 9 encontram-se no Anexo 2.

Além da técnica de EIS utilizou-se uma técnica de espectroscopia de infravermelho para obter uma indicação da condutividade.

Os espectros de infravermelho não permitem a leitura directa da condutividade das amostras, no entanto permitem tirar ilações sobre a condutividade através da razão  $R_{Q/B}$  e comparar as diferentes amostras.

O espectro relativo ao ensaio 5 encontra-se na Figura 18.



Figura 18 Espectro de infravermelho para o ensaio 5.

A metodologia de medição da intensidade dos picos encontra-se no Anexo 4.

Analisando os valores de  $R_{Q/B}$  dos ensaios 5-9, verifica-se que existe uma tendência entre o aumento de concentração de ácido e a razão  $R_{Q/B}$ . Verifica-se que a razão mais elevada corresponde ao ensaio 9, que tem uma maior concentração de ácido.

Verifica-se que a razão para a PANI comercial é significativamente melhor relativamente a estes ensaios.

É de realçar que esta técnica tem diversas limitações. Os espectros obtidos são por diversas vezes de difícil leitura. Do mesmo modo, as bandas características são difíceis de identificar ou apresentam picos muito largos dificultando a medição da altura dos mesmos.

Os espectros de infravermelho obtidos para todos os ensaios encontram-se no Anexo 4.

#### 4.1.1.2 Efeito da razão [APS]/[ANL]

A Figura 19 apresenta o perfil de pH e temperatura dos ensaios 5 (com razão entre as concentrações de APS e ANL de 1.25) e 10 (com razão entre as concentrações de APS e ANL de 1.00)

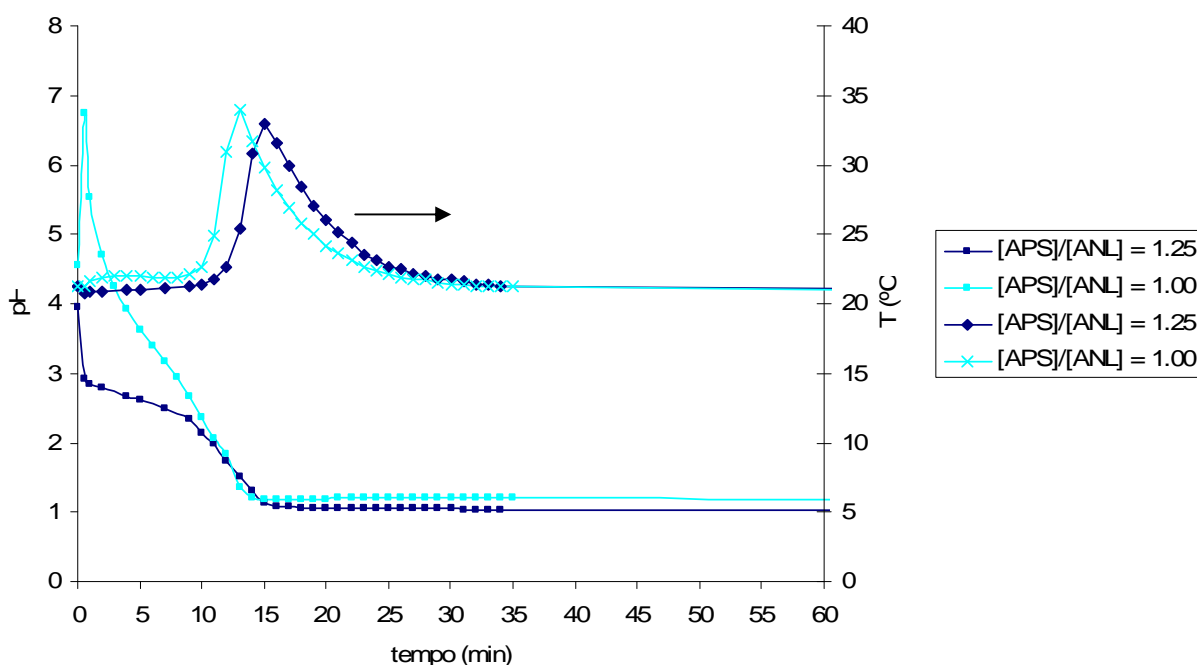
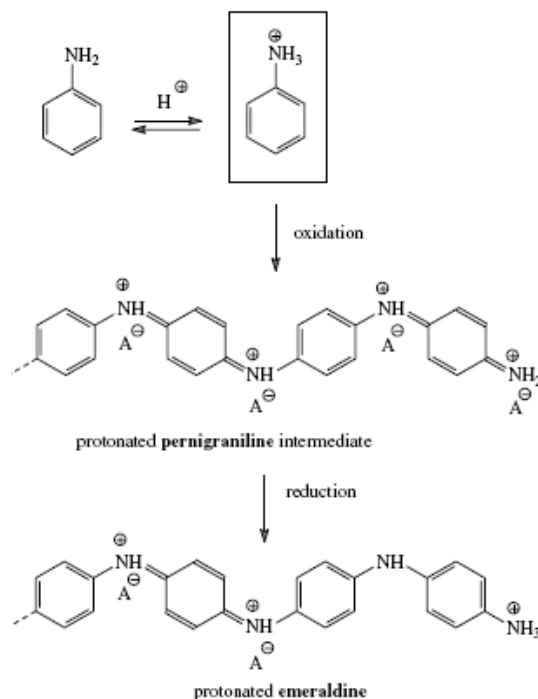


Figura 19 Perfil de pH e temperatura para razões entre a concentração de APS e ANL de 1 (ensaio 10) e 1.25 (ensaio 5).

Analisando a figura verifica-se que inicialmente, no ensaio 10, o pH do meio é muito elevado. Isso deve-se ao facto de se usar excesso de anilina, que é uma base. O pH vai descer à medida que há a formação de ácido pela reacção, dando-se o pico de temperatura quando o pH chega a cerca de 2.5.

A vantagem do uso de excesso de anilina reside no facto de esse excesso garantir que toda a pernigranilina se transforma em sal de esmeraldina. A Figura 20 esquematiza a polimerização da anilina.



*Figura 20* Polimerização da anilina. O crescimento da cadeia de PANI dá-se na forma de pernigranilina protonada. No fim da oxidação esta é reduzida por excesso de anilina à forma de esmeraldina sal.

Analisando a Tabela 3, verifica-se que a condutividade para o ensaio 10 (usa anilina em excesso) é significativamente mais baixa do que a condutividade para o ensaio 5.

Relativamente à razão  $R_{Q/B}$ , esta é maior para a PANI produzida no ensaio 10 relativamente à PANI do ensaio 5. Este resultado é esperado uma vez que o excesso de anilina garante a conversão da pernigranilina em sal de esmeraldina, não havendo explicação para os resultados da condutividade.

Os espectros EIS e FTIR de ambos os ensaios encontram-se nos Anexos 2 e 4 respectivamente.

#### 4.1.1.3 Efeito da diluição dos reagentes

Com o ensaio 12 pretende-se estudar o efeito da diluição dos reagentes no produto final.

Os perfis de pH e temperatura referentes aos ensaios 5 e 12 encontram-se na Figura 21.

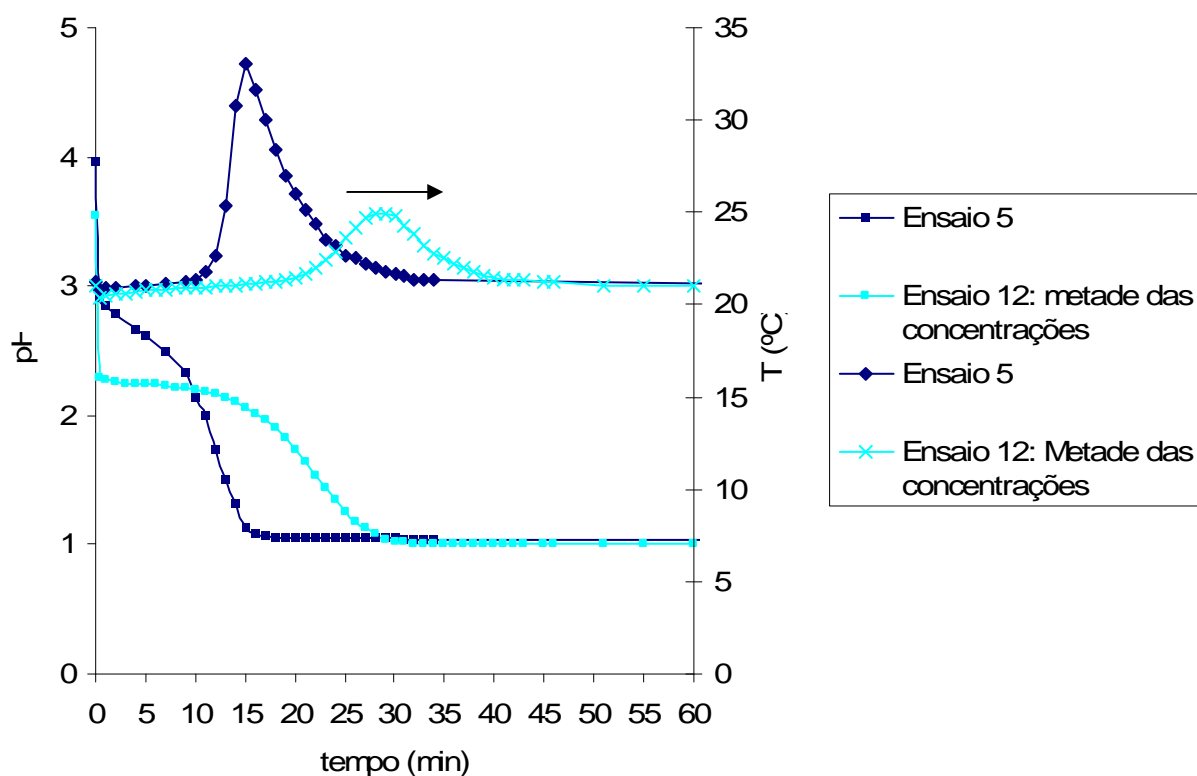


Figura 21 Perfil de pH e temperatura para o ensaio 5 e o ensaio 12, com metade das concentrações dos reagentes relativamente ao ensaio 5.

Este estudo pretende ver o efeito dos reagentes na cinética de reacção. Uma polimerização mais lenta pode produzir um polímero de qualidade superior.

Verifica-se que a reacção é mais lenta e menos exotérmica. O rendimento de ambas as reacções é semelhante, e as condutividades encontram-se na mesma ordem de grandeza. Também a diferença entra as razões  $R_{Q/B}$  é pouco significativa.

Tendo sempre em consideração as limitações de ambas as técnicas de caracterização, podemos considerar que a diluição dos reagentes não se traduz num aumento de qualidade à PANI produzida.

Os espectros EIS e FTIR de ambos os ensaios encontram-se nos Anexos 2 e 4 respectivamente.

#### 4.1.1.4 Efeito do Tempo de Adição do Oxidante

A Figura 22 apresenta o perfil de pH e temperatura para o ensaio 5, com um tempo de adição de oxidante de 0.1 minutos, e para o ensaio 13, com um tempo de adição de oxidante de 30 minutos.

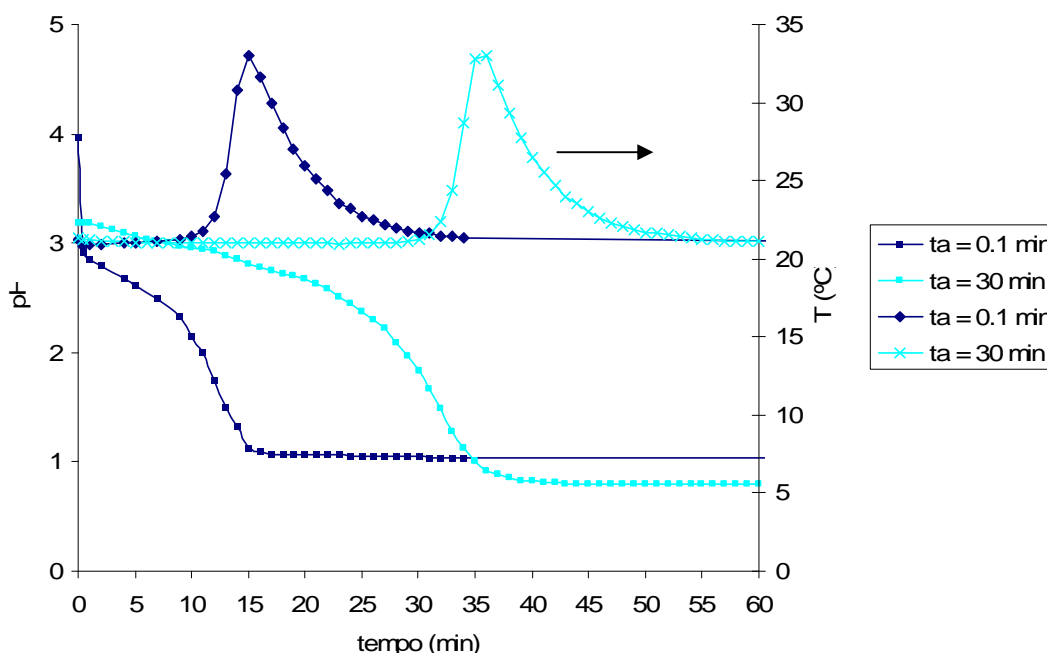


Figura 22 Perfil de pH e temperatura para o ensaio 5 e o ensaio 13, com tempos de adição de oxidante de 0.1 e 30 minutos respectivamente.

Analisando a cinética de ambos os ensaios verifica-se que adicionando o oxidante mais lentamente, a fase de propagação demora mais tempo a iniciar-se.

No entanto, a intensidade e largura do pico de temperatura são muito semelhantes, tendo a reacção terminado ao fim de 1 hora para ambos os casos.

Analisando a condutividade e a razão  $R_{Q/B}$ , verifica-se que os resultados são contraditórios. A condutividade para o ensaio 13 é bastante inferior à condutividade para o ensaio 5, no entanto o seu valor de  $R_{Q/B}$  é superior e muito próximo de 1.

Mais uma vez se ressalva as limitações inerentes a ambos os métodos de caracterização do polímero.

Os espectros EIS e FTIR de ambos os ensaios encontram-se nos Anexos 2 e 4 respectivamente.

#### **4.1.1.5 Efeito da Lavagem da PANI com Ácido**

Com o ensaio 14 pretendeu-se estudar o efeito da lavagem na qualidade da PANI obtida. Assim, este ensaio é idêntico ao ensaio 5, tendo a lavagem sido feita com ácido sulfúrico com concentração de 0.1 M.

Observando a condutividade para ambos os ensaios, pode-se concluir que o efeito da lavagem não será significativo, tendo em conta a semelhança dos valores. Já a razão  $R_{Q/B}$  aumentou bastante relativamente à lavagem com água do ensaio 5, pelo que esta técnica nos dá indicação de uma maior condutividade para o ensaio 14.

Relativamente aos ensaios 15 e 16 pretendeu-se estudar a possibilidade de reutilização de ácido de polimerizações anteriores para a lavagem das polianilinas obtidas nas reacções seguintes.

Assim, a lavagem da PANI produzida no ensaio 15 foi efectuada com ácido recuperado do filtrado do ensaio 14, e no ensaio 16 foi efectuada com ácido recuperado da lavagem do ensaio 14.

Analisando as condutividades, verifica-se que usando ácido não reutilizado (ensaio 14) a condutividade é superior relativamente aos ensaios cuja lavagem é efectuada com ácido recuperado (ensaios 15 e 16), sendo o ensaio 15 o pior dos três. No entanto, o grau de deslocalização para o ensaio 15 é ligeiramente superior ao ensaio 5 de lavagem com água e significativamente superior ao ensaio 16.

Não é possível, dados os resultados, relacionar os efeitos da lavagem com a condutividade.

Os espectros EIS e FTIR de ambos os ensaios encontram-se nos Anexos 2 e 4 respectivamente.

#### **4.1.1.6 Efeito do Tipo de Ácido**

Nos ensaios 17 e 18 o ácido usado na síntese de PANI foi o HCl. A Figura 23 apresenta os perfis de temperatura e pH para o ensaio 5 (com  $H_2SO_4$  0.1 M) e para o ensaio 17 (com HCl 0.1 M).

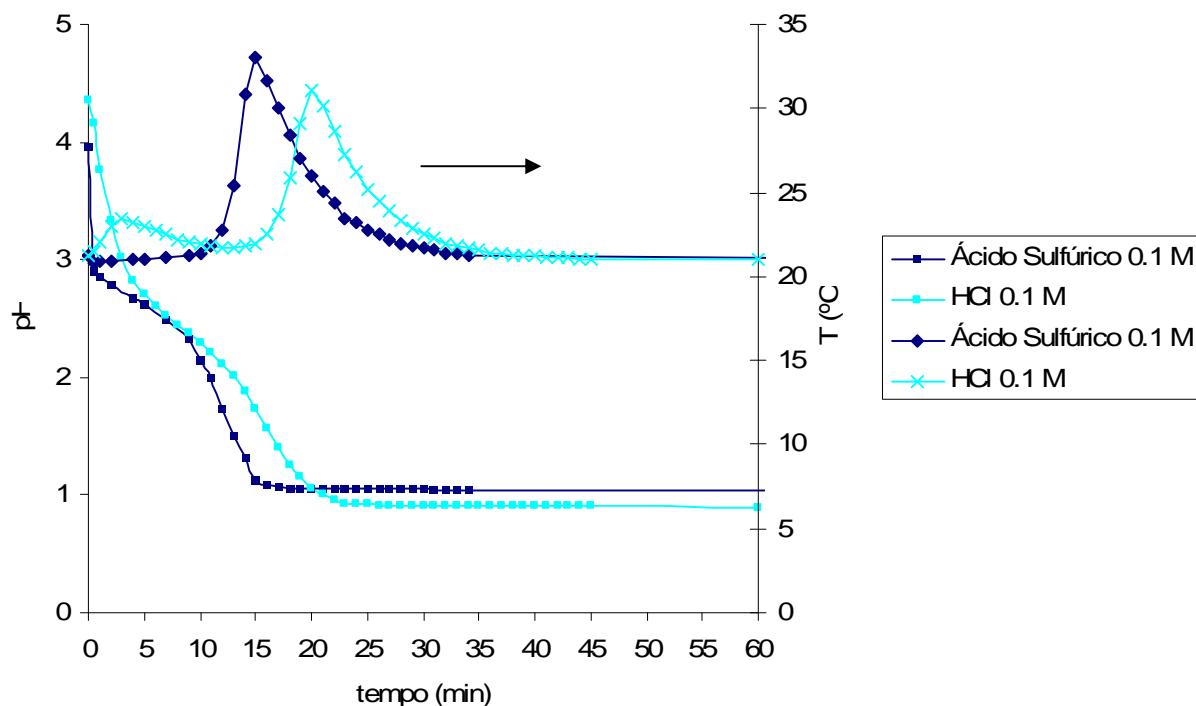


Figura 23 Perfis de pH e temperatura para o ensaio 5, usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, e para o ensaio 17, usando HCl 0.1 M.

O uso de HCl na síntese origina um ligeiro atraso na propagação da polimerização, sendo a intensidade do pico de temperatura mais baixa.

Verificou-se que a condutividade da PANI produzida no ensaio com HCl 0.1 M é significativamente inferior ao ensaio com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, concluindo-se que para um sistema que usa como oxidante APS o melhor ácido é o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Relativamente ao valor de  $R_{Q/B}$  do ensaio 17, verificou-se que este é superior a 1. Pode-se explicar este valor devido à difícil determinação das intensidades dos picos.

Passando à análise de condutividade do ensaio 18, verificou-se que usando uma concentração de HCl de 1.0 M aumenta significativamente relativamente ao ensaio 17, estando na mesma ordem de grandeza do ensaio 5, embora apresentando um valor de cerca de metade deste. Mais uma vez esta comparação relativa não é corroborada pelo método de infravermelho. Pela análise da razão das intensidades  $R_{Q/B}$  das amostras verificou que o ensaio 18 apresentará uma condutividade superior ao ensaio 5.

Não é possível tirar ilações relativamente à condutividade com a caracterização efectuada.

Os espectros EIS e FTIR dos ensaios 17 e 18 encontram-se nos Anexos 2 e 4 respectivamente.

#### 4.1.1.7 Efeito da Temperatura

A figura seguinte mostra o perfil de temperaturas e pH para sínteses efectuadas a diferentes temperaturas.

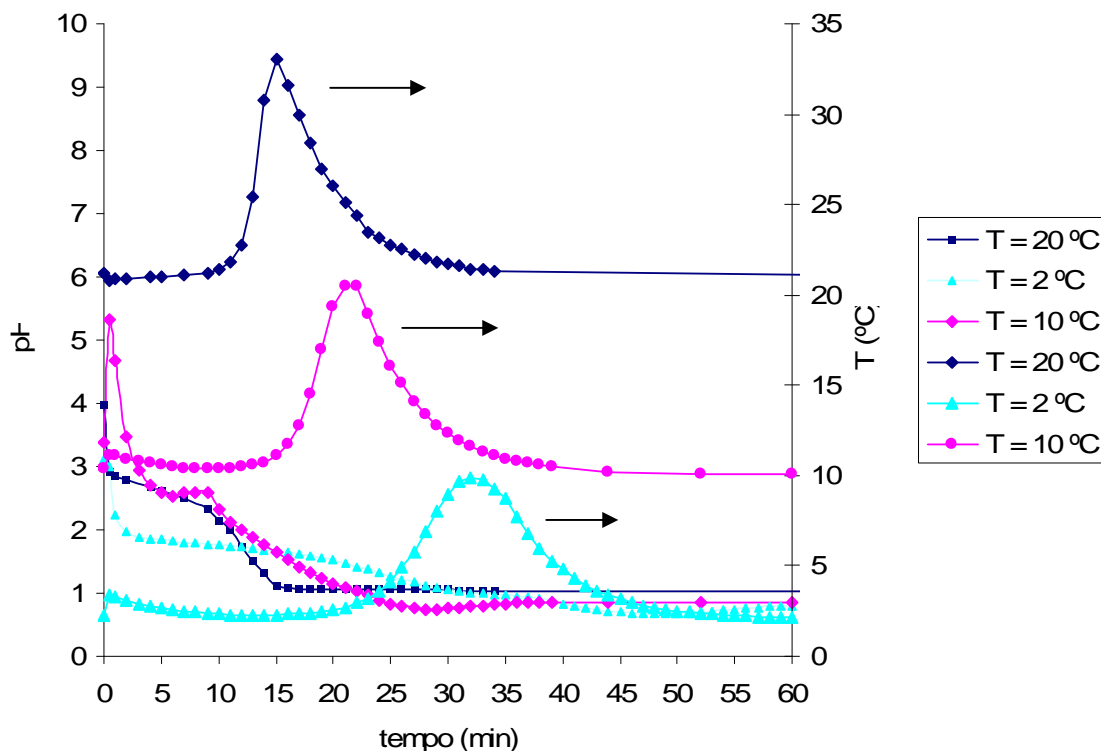


Figura 24 Perfis de pH e temperatura do ensaio 5 a 20 °C, do ensaio 19 a 2 °C e do ensaio 20 a 10 °C.

A diminuição da temperatura de reacção leva a uma diminuição da intensidade do pico de temperatura. A tempo que demora a dar-se a propagação da polimerização é superior, não sendo no entanto significativa.

Analisando os valores de condutividade, verifica-se que o ensaio 19 (efectuado a uma temperatura de 2 °C) apresenta um valor satisfatório, uma vez que se encontra na mesma ordem de grandeza da condutividade obtida pelo mesmo método para a PANI comercial. Também o valor de  $R_{Q/B}$  é mais próximo de 1, comparando com os ensaios a 20 °C (ensaio 5) e 10 °C (ensaio 20), sendo apenas ligeiramente inferior ao valor da PANI comercial. Este valor era esperado uma vez que uma propagação mais lenta e com um maior controlo de

temperatura leva a uma produção de cadeia com menor introdução de defeitos, que leva a uma condutividade mais elevada.

O abaixamento da temperatura para 10 °C levou também a um aumento de condutividade e a um valor de  $R_{Q/B}$  de superior relativamente ao ensaio a 20 °C.

É assim razoável concluir que a temperatura é um factor de grande importância para a obtenção de polianilinas de condutividade mais elevada.

Os espectros EIS e FTIR dos ensaios 19 e 20 encontram-se nos Anexos 2 e 4 respectivamente.

#### 4.1.2 Estudo do Sistema $Fe^{2+}/H_2O_2$

A Tabela 4 resume as condições experimentais para a síntese de polianilina usando como oxidante  $H_2O_2$  na presença de Ferro, nomeadamente a relação entre a concentração do oxidante e da anilina  $[Ox]/[ANL]$ , o ácido utilizado, a concentração de ácido por concentração de anilina  $[Ác]/[ANL]$ , a temperatura de reacção (T), o tempo de adição do oxidante (ta) e tempo de reacção (tr). São mostrados também os resultados para cada ensaio: condutividade ( $\sigma$ ) e ainda a razão entre os anéis quinóide e benzenóide  $R_{Q/B}$ . Apresenta-se também os valores de condutividade e  $R_{Q/B}$  para a PANI comercial Sigma-Aldrich.

Utilizou-se para todos os ensaios deste conjunto uma razão entre as concentrações de Ferro e  $H_2O_2$  de 160 [36].

Os dois primeiros ensaios usando  $H_2O_2$  como oxidante pretendiam estudar a qualidade da PANI produzida para um maior ou menor tempo de reacção (ensaios 21 e 22). É de realçar que para este oxidante a reacção é significativamente mais demorada relativamente ao oxidante anterior, APS.

Após a filtração do ensaio 22 verificou-se que a reacção ainda não tinha terminado, pelo 24 horas após a primeira filtração procedeu-se à filtração do efluente obtido, tendo-se obtido a PANI 22 F2.

No ensaio 24 usaram-se os mesmos valores de razão da concentração de oxidante e concentração de anilina e de razão de concentração de ácido e concentração de anilina, aumentou-se as concentrações de reagentes relativamente ao ensaio 23. Deve-se ter em conta que a temperatura de reacção não foi semelhante para ambos os ensaios.

À semelhança do ensaio 22, procedeu-se à recuperação de sólidos produzidos no filtrado da primeira filtração. Efectuou-se a segunda filtração ao fim de 19 horas para ambos os ensaios (PANI 23 F2 e 24 F2).

O ensaio 25 pretende verificar o efeito do tempo de adição relativamente ao ensaio 24.

Efectuou-se a recuperação da PANI produzida no filtrado da primeira filtração ao fim de 65 horas, sendo este produto designado 25 F2.

No ensaio 26 usou-se como ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com concentração 0.1 M. Tal como nos ensaios anteriores, efectuou-se a filtração do efluente 18 horas após o fim da primeira filtração tendo sido obtida a PANI 26 F2.

Finalmente, no ensaio 27 reproduziu-se o ensaio 25 sendo a filtração do meio reaccional efectuada ao fim de 20 horas e 30 minutos.

Efectuou-se a secagem de todas as amostras de PANI durante 10 horas a uma temperatura de 50 °C.

*Tabela 4* Condições e resultados para a síntese de PANI usando o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Ensaio	Oxidante	[Ox]/[ANL]	Ácido	[Ác]/[ANL]	T (°C)	ta (min)	tr (min)	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> )	R <sub>Q/B</sub>
21	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.25	HCl	5.00	25	90	210	2.49E-04	0.966
22	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.25	HCl	5.00	25	26	60	9.47E-05	0.871
22 F2								1.21E-06	0.910
23	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.25	HCl	1.50	20	60	250	3.83E-06	0.789
23 F2								7.50E-05	0.872
24	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.25	HCl	1.50	10	90	340	1.79E-05	0.890
24 F2								8.89E-06	0.816
25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.25	HCl	1.50	10	270	340	1.46E-05	0.810
25 F2								1.52E-05	1.111
26	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.50	10	270	340	2.69E-07	0.488
26 F2								6.55E-07	0.748
27	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.25	HCl	1.50	10	270	1230	9.10E-06	0.831
S-A								2.80E-03	0.983

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que este sistema necessita de maiores concentrações e tempos mais longos para se dar a polimerização completa.

Ao longo da reacção a temperatura teve uma variação média de 2 °C. Por sua vez o pH, não varia uma vez que neste mecanismo não há formação de ácido, pelo que a acidez do meio é sempre a mesma ao longo da polimerização. Os gráficos de temperatura e pH referentes aos ensaios 21 a 26 encontram-se no Anexo 5.

Analisando a Tabela 4 verifica-se que o ensaio 21 com um tempo de adição de oxidante superior ao ensaio 22, apresenta um valor de condutividade superior. Também o valor de  $R_{Q/B}$  é mais próximo de 1. Estes resultados eram esperados uma vez que o  $Fe^{2+}$  induz a decomposição do  $H_2O_2$  em radicais  $\dot{O}H$ , os quais levam à polimerização da anilina. Este radical é muito instável, sendo necessário adicionar lentamente o oxidante de modo que este radical reaja lentamente com a anilina. Caso se adicione o oxidante muito rapidamente, forma-se todo o radical simultaneamente podendo uma certa quantidade degradar-se em água antes de reagir com a anilina [28]. Deste modo, conclui-se que o tempo de adição é crucial para o desempenho do produto obtido usando este sistema.

Examinando os resultados de condutividade e  $R_{Q/B}$  obtidos para os ensaios 23 e 24 verifica-se que o primeiro apresenta resultados piores. Tal era esperado, na medida em que a síntese foi efectuada em condições mais desfavoráveis: menores concentrações e uma temperatura mais elevada.

Usando o  $H_2SO_4$  obtém-se resultados piores do que usando HCl. A condutividade das amostras 26 e 26 F2 são ambas muito baixas, sendo a razão  $R_{Q/B}$  significativamente abaixo de 1.

Finalmente, verifica-se que um tempo de reacção significativamente mais longo (ensaio 27) não resultou numa melhoria da qualidade da PANI obtida, o que se poderá justificar por reacções secundárias que introduzem defeitos na PANI produzida [28].

## 4.2 Estimativa Preliminar de Custos de Produção

### 4.2.1 Sistema APS

A Figura 25 apresenta uma proposta de instalação para a produção de polianilina usando o sistema APS, usando  $H_2SO_4$  0.1 M.

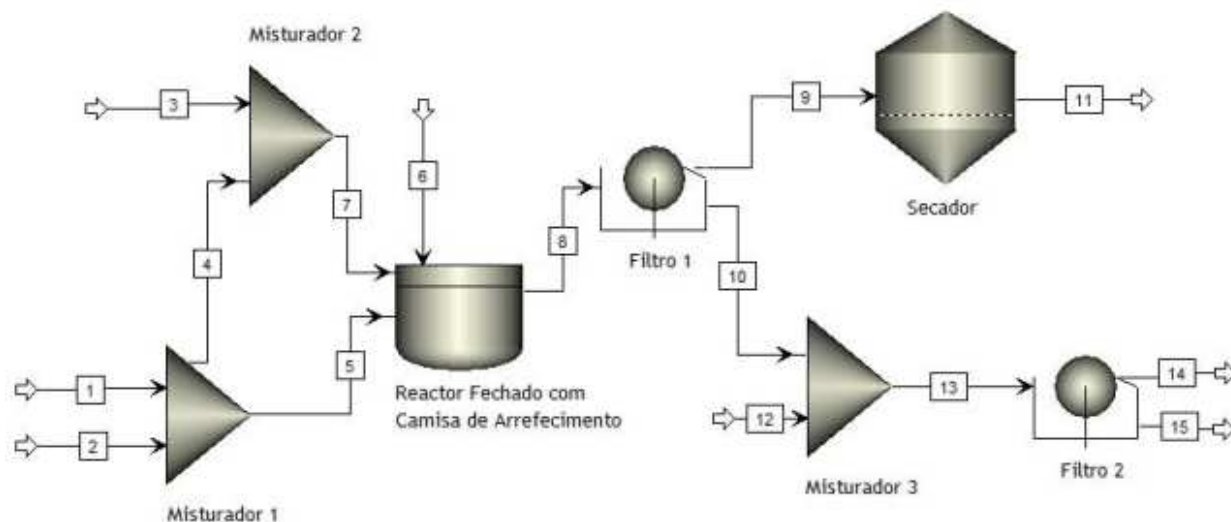


Figura 25 Proposta de instalação industrial para a produção de PANI usando o sistema APS.

Legenda das correntes:

1- $H_2SO_4$ , 2 -  $H_2O$ , 3-  $(NH_4)_2S_2O_8$ , 4 - Solução de  $H_2SO_4$  0.1 M, 6 - ANL, 7- Solução de  $(NH_4)_2S_2O_8$ , 5 - Solução de  $H_2SO_4$  0.1 M, 8 - PANI + Subprodutos, 9 - PANI húmida, 10 - Filtrado, 12 - Carvão activado, 13 - Filtrado + Carvão activado, 14 - Carvão activado + orgânicos, 15 -  $H_2SO_4$ , 11- PANI seca.

Considerando como base 1 tonelada de polianilina e que são produzidas 100 toneladas por ano, os custos directos de produção apresentam-se na Tabela 5.

Tabela 5 Custos directos de produção de PANI a partir do sistema APS.

		Consumo		Custo	
		un./tPANI	un./ano	€/un.	€/ano
MATÉRIAS PRIMAS (t)	Ácido sulfúrico	0.57	57.15	117.00	6686
	Persulfato de amónio	3.29	329.01	1400.00	460610
	Anilina	1.05	105.26	845.00	88947
	Soda	0.45	45.00	400.00	18000
GASTOS GERAIS	Energia eléctrica (kW h)	1.58	157.50	0.06	9
	Carvão activo (Kg)	565.17	56516.52	2.15	121511
	Água desmineralizada (m <sup>3</sup> )	113.03	11303.30	1.10	12434
	Material de Embalagem	-	-	-	2380
				<b>TOTAL</b>	<b>710576</b>

#### 4.2.2 Sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

A Figura 26 apresenta uma proposta de instalação para a produção de polianilina usando o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , usando HCl 0.1 M.

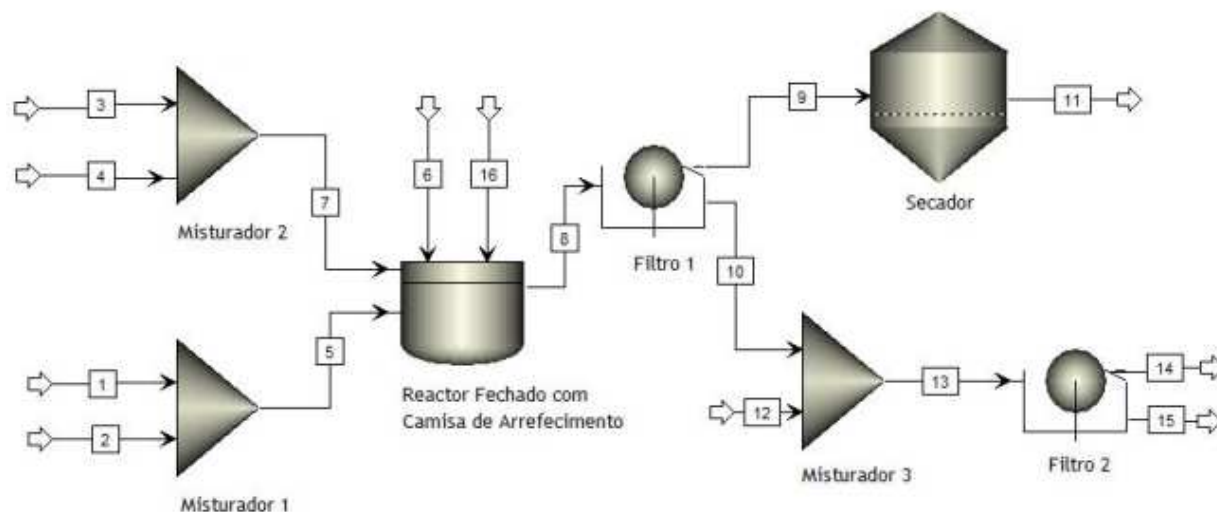


Figura 26 Proposta de instalação industrial para a produção de PANI usando o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Legenda das correntes:

1-HCl, 2 -  $\text{H}_2\text{O}$ , 3-  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4 -  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 - ANL, 7- Solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 - Solução de HCl 0.1 M, 8 - PANI + Subprodutos, 9 - PANI húmida, 10 - Filtrado, 12 - Carvão activado, 13 - Filtrado + Carvão activado, 14 - Carvão activado + orgânicos, 15 - HCl, 16-  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 11- PANI seca.

Considerando como base 1 tonelada de polianilina e que são produzidas 100 toneladas por ano, os custos directos de produção apresentam-se na Tabela 6.

Tabela 6 Custos directos de produção de PANI a partir do sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

		Consumo		Custo	
		un./tPANI	un./ano	€/un.	€/ano
MATÉRIAS PRIMAS	Ácido clorídrico (t)	2	179	50	8950
	$\text{H}_2\text{O}_2$ (t)	4	394	500	197000
	Anilina (t)	1	105	845	88725
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (kg)	0.02	2	20	40
	Soda (t)	1	135	400	54000
GASTOS GERAIS	Energia eléctrica (kW h)	2	158	0.06	9
	Carvão activo (Kg)	113	11300	2	24295
	Água desmineralizada ( $\text{m}^3$ )	23	2260	1	2486
	Material de Embalagem	-	-	-	2380
				<b>TOTAL</b>	<b>377885</b>

## 5 Conclusões

O principal objectivo do presente trabalho residiu essencialmente na pesquisa e teste de condições de síntese de polianilina na forma sal de esmeraldina. Também se analisou a influência da variação de diversas condições experimentais na condutividade.

Para a obtenção dos valores de condutividade das diversas polianilinas sintetizadas recorreu-se a duas técnicas distintas: a espectroscopia de impedância electroquímica e a espectroscopia de infravermelho.

Verificou-se que os métodos de caracterização utilizados (EIS e FTIR) não fornecem nas condições em que as amostras foram preparadas e os testes efectuados, os resultados esperados havendo uma diferença nos valores de condutividade para a PANI comercial ( $2.80E-03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) medido no presente trabalho e  $4-6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  fornecido pelo distribuidor da PANI). Servem no entanto os valores de condutividade para uma comparação relativa entre os ensaios e para efectuar considerações acerca do caminho para a obtenção de PANI com boa condutividade.

Assim, é razoável considerar o sistema APS como o mais eficiente na produção de polianilina condutora do que o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . No sistema APS a concentração de ácido e temperatura da reacção são os parâmetros que mais influenciam a condutividade.

Foi efectuado um estudo preliminar dos custos de produção para um ensaio de cada um dos oxidantes, verificando-se que o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  é claramente mais vantajoso em termos de custos.

## 6 Avaliação do Trabalho Realizado

### 6.1 Objectivos Realizados

Após a realização deste trabalho os seguintes objectivos foram atingidos com sucesso:

- Síntese de polianilina e observação do efeito de várias condições experimentais;
- Estudo de dois sistemas de oxidantes usando diferentes ácidos;
- Monitorização da reacção através de perfis de pH e temperatura e HPLC;
- Implementação de métodos para determinar condutividade da polianilina sintetizada.
- Apresentação de diagramas processuais adequados para o fabrico de polianilina e uma análise económica dos custos desse fabrico.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Como já foi referido, a principal limitação no presente trabalho prendeu-se com a obtenção das condições óptimas de prensagem das pastilhas para a análise EIS. Embora se tenha chegado a condições consideradas satisfatórias, é necessário um estudo mais aprofundado deste campo.

Relativamente ao trabalho futuro a realizar, os tópicos de estudos são diversos. É pertinente o estudo da cinética da polimerização usando diferentes oxidantes dos usados neste trabalho, bem como a determinação do desempenho do reactor.

É ainda necessário um planeamento de experiências para o estudo da influência das diversas condições operatórias na qualidade da polianilina, que satisfaça os requisitos do cliente. Este ponto é importante, na medida em que dependendo da aplicação para a qual se destina a polianilina, pode não ser necessário um elevado desempenho ao nível da condutividade.

Relativamente ao processo de separação da polianilina sintetizada, é importante o levantamento sobre os processos existentes na literatura usados para separar a polianilina da mistura reaccional.

Um tema de grande importância nesta área é a avaliação sobre o tipo de efluentes gerados e o seu meio de tratamento.

Por fim, será necessário um estudo aprofundado de mercado, com uma análise de custos que englobe todos os custos envolvidos na implementação de uma unidade industrial.

### **6.3 Apreciação final**

O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese revelou-se extremamente enriquecedor a vários níveis. Houve o contacto com a indústria bem como com técnicas com as quais ainda não tinha trabalhado, permitindo um grande acréscimo de conhecimentos, e que complementaram o meu percurso académico.

Uma vez que este trabalho tinha uma forte componente exploratória, constituiu um enorme desafio principalmente na identificação das limitações inerentes aos estudos que se pretenderam efectuar. Considero que foram dados passos importantes para o conhecimento completo de todas as problemáticas envolvidas e qual o caminho seguir.



## Referências

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G MacDiarmid, C.K. Chiang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 578,1977.
- [2] A. J. Epstein, *Polym. Org. Electronic Mat. Appl.*, 22, 1997.
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett*, 39, 1977.
- [4] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. Kane Maguire, *Conductive Electractive Polymers: Intelligent Materials Systems*, Second Edition, 2003.
- [5] P. C. Rodrigues, *Síntese, Caracterização e Correlações Estrutura/Propriedade de Redes Mistas de Polianilina/Poliuretano com Arquitetura Molecular Pré Desenhada*, Tese de Doutorado, 2003.
- [6] L. H. C. Mattoso, *Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e Seus Derivados*, Tese de Doutorado, 1993.
- [7] I. Sapurina, J. Stejskal, Review, *Prog. Polym Sci*, 2008.
- [8] J. S. Dordick, *Enzyme Microb. Technol*, 11, 1989.
- [9] S. Uemura, T. Shimakawa, K. Kusabuka; T. Nakahira, *J. Mater. Chem.*, 11, 2001.
- [10] J. R. Jesus, *Obtenção e Avaliação das Propriedades Físico-Químicas de Membranas Poliméricas SPEEK/PANI de Condução Mista*, Tese de Doutorado, 2005.
- [11] A. J. Heegar, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 2001.
- [12] J. M. Kim, S. M. Chang, H. W. Lee, Y. S. Kwon, Y. H. Oh, *Synth. Met.*, 85, 1997.
- [13] B. P. Belle, G. Hagen, S. Sunde, R. Odegard, *Synth. Met*, 54, 1993.
- [14] D. Zhou, H. Zhao, W. E. Price, *J. Membr. Sci.*, 88, 1995.
- [15] H. Zhao, W. E. Price, C. O. Too, *J. Membr. Sci*, 119, 1996.
- [16] D. W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, 13, 1985.
- [17] A. Akelah, *J. Mater. Sci*, 21, 1986.
- [18] V. Gonçalves, *Uso de Polímeros Condutores na Protecção Catódica de Estruturas de Aço*, Tese de Mestrado Integrado, 2008.
- [19] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym Sci*, 1998.
- [20] A. G. MacDiarmid, Nobel Prize 2000 Lecture - Synthetic Metals, *Curr. Appl. Phys*, 1, 2001.

- 
- [21] G. Min, *Synth. Met.*, 102, 1999.
- [22] R. S. Kohlman, A. Zibold, D. B. Tanner, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1997.
- [23] A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160, 1988.
- [24] J. P. Travers, F. Genoud, C. Menardo, *Synth. Met.*, 35, 1990.
- [25] W. A. Gazoti, R. Faez, M-A De Paoli, *European Polymer Journal*, 35, 1999.
- [26] W-H Jung, Y. M. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, 209, 2008.
- [27] C. Su, G. Wang, F. Huang, *J. Mater Sci*, 43, 2008.
- [28] A. Rahy, M. Sakrout, S. Manohar, *Chem. Mater.*, 20, 2008.
- [29] C. Zhou, J. Han, R. Guo, *Macromolecules*, 41, 2008.
- [30] B-Z H., H-Y Chuang, L. Chão, *Polymer*, 49, 2008.
- [31] H. V. Rasika Dias, R. M. Gamini Rajapakse, *J. Mater. Chem.*, 17, 2008.
- [32] J. Svoboda, M. Bláha, *Acta Chim. Slov.*, 53, 2006.
- [33] PCT, The Dow Chemical Company, Process For Preparing Polianiline, 1998.
- [34] PCT, Panipol OY, A Method and Apparatus for Preparing Polianiline, 2000.
- [35] S. Xing, H. Zheng, G. Zhao, *Synthetic Metals*, 158, 2008.
- [36] J. S. Fernandes, *Introdução à Espectroscopia de Impedância Electroquímica*, 2007.
- [37] L. A. Figueiredo, *Estudo da Estabilidade de Revestimentos com Polímeros Fluorados em Moldes de Espumas de Poliuretano*, Tese de Mestrado Integrado, 2008.

# Anexo 1 Espectroscopia de Impedância Electroquímica [36]

A técnica da impedância electroquímica consiste na aplicação de uma pequena perturbação ao sistema em estudo, sob a forma de uma onda sinusoidal de potencial

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2)$$

em que  $V_0$  é a amplitude e  $\omega$  a frequência angular, registando a resposta de corrente do sistema

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (3)$$

em que  $I_0$  é a amplitude do sinal de corrente e  $\Phi$  a diferença de fase entre os dois sinais.

A impedância,  $Z$ , do sistema, será:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0}{I_0} \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (4)$$

A impedância do sistema pode ser representada como um vector  $\vec{Z}$  que corresponde à divisão do vector  $\vec{V}$  pelo vector  $\vec{I}$  e que, portanto, apresenta um modulo  $|\vec{Z}| = |\vec{V}| / |\vec{I}|$  e um ângulo de fase  $\theta = (\omega t) - (\omega t + \Phi) = -\Phi$ . Este vector pode ainda ser tratado como um número complexo, da forma:

$$Z = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (5)$$

$$\text{Com } |Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \quad (6)$$

$$\text{tag } \theta = \frac{Z_{imag}}{Z_{real}} \quad (7)$$

Num ensaio de espectroscopia de impedância electroquímica efectua-se a determinação da impedância do sistema ao longo de uma vasta gama de frequências. Os resultados obtidos para os vários valores de frequência da perturbação imposta podem ser representados num diagrama de coordenadas rectangulares  $Z_{real}$  e  $Z_{imag}$ , designado por diagrama de Nyquist. No entanto, para sistemas de maior complexidade, onde os valores de impedância se distribuem por várias ordens de grandeza, torna-se mais útil a representação em coordenadas polares (magnitude  $\log |Z|$  e ângulo de fase  $\theta$  em função de  $\log \omega$ ),

normalmente designada por diagramas de Bode e onde a frequência  $\omega$  aparece como variável independente.

Na análise dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica pode ser usada a abordagem utilizando o conceito de ‘circuito equivalente’, uma vez que qualquer célula electroquímica pode ser representada por um modelo eléctrico (conjunto eléctrico formado por resistências, condensadores e indutores).

Esta analogia é uma das principais vantagens da impedância electroquímica, tornando possível a caracterização de um sistema electroquímico através do seu ‘circuito eléctrico equivalente’.

Analisando o espectro de impedância das amostras de PANI sintetizadas, verificou-se que este tinha uma forma semelhante dos diagramas de Nyquist e Bode para uma associação de uma resistência ( $R_s$ ) em série com um circuito resistência - condensador paralelo.

No entanto, os semicírculos obtidos apresentam uma depressão. Esta pode ser explicada através de um elemento semelhante a um condensador mas cujo ângulo de fase, embora também constante, é diferente de  $90^\circ$ . Este elemento, denominado elemento de fase constante (CPE), apresentará uma resposta do género:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (8)$$

A simplicidade matemática deste modelo e o facto de se apresentar como um elemento autónomo num circuito levaram a que fosse amplamente aceite para o ajuste de resultados experimentais.

Assim, o circuito equivalente utilizado na modelização dos espectros EIS está representado na figura seguinte.

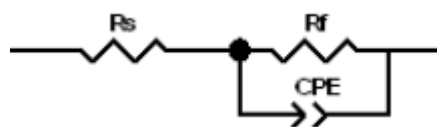


Figura 27 Circuito equivalente para a modelização dos espectros EIS.

A resistência  $R_s$  corresponde à contribuição de resistências externas à amostra, que neste caso estão relacionadas com o melhor ou pior contacto entre o eléctrodo e a pastilha analisada.  $R_s$  será tão mais pequena quanto melhor for o contacto entre o eléctrodo e a pastilha.

A resistência  $R_f$  é a resistência da pastilha à passagem de electrões, que será tão mais baixa quanto mais condutora for a amostra.

O elemento CPE corresponde um condensador não puro, representando a acumulação de electrões junto ao eléctrodo (com os valores de  $n$  entre 0.8 e 1).

## Anexo 2 Diagramas de Nyquist

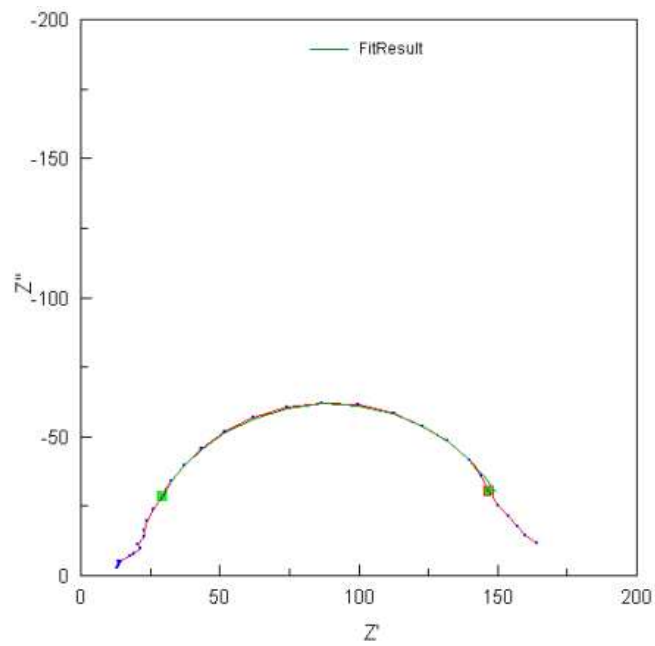


Figura 28 Diagrama de Nyquist para o ensaio 5 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

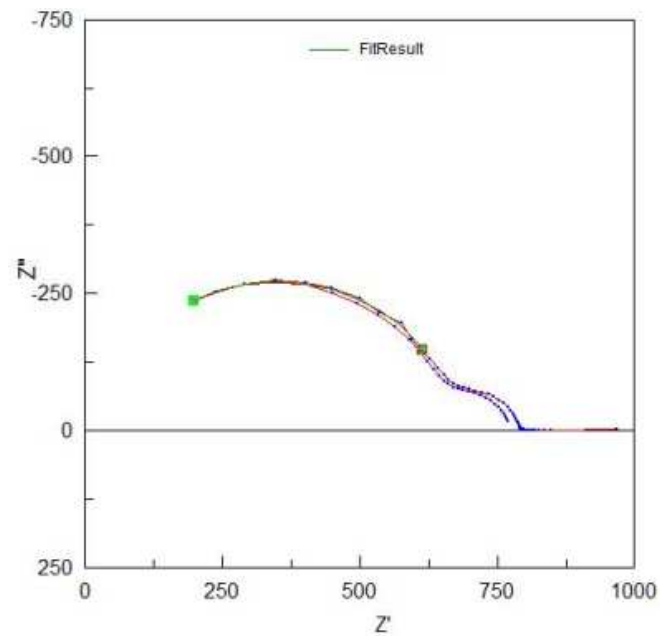


Figura 29 Diagrama de Nyquist para o ensaio 7 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

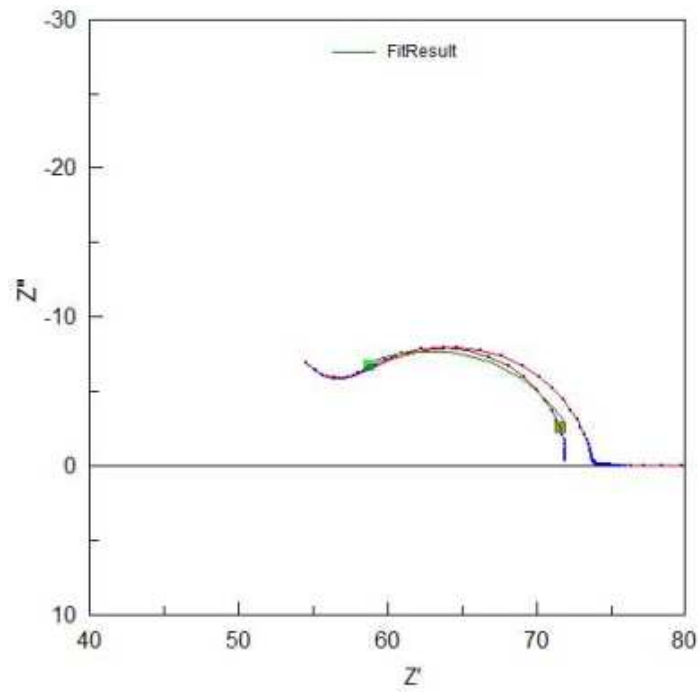


Figura 30 Diagrama de Nyquist para o ensaio 8 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

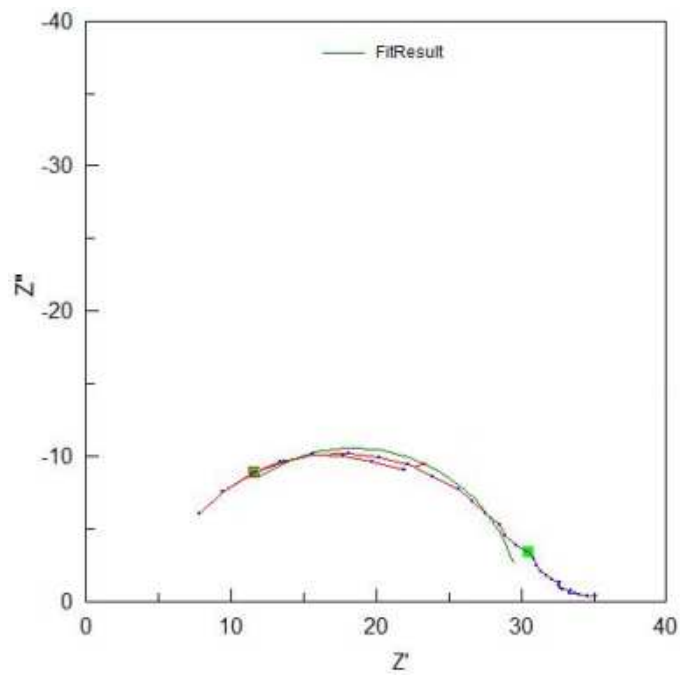


Figura 31 Diagrama de Nyquist para o ensaio 9 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

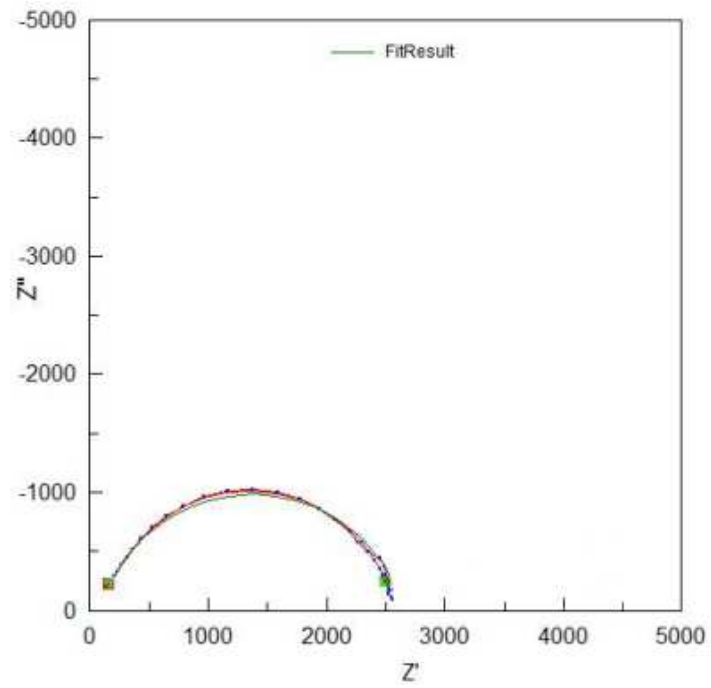


Figura 32 Diagrama de Nyquist para o ensaio 10 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

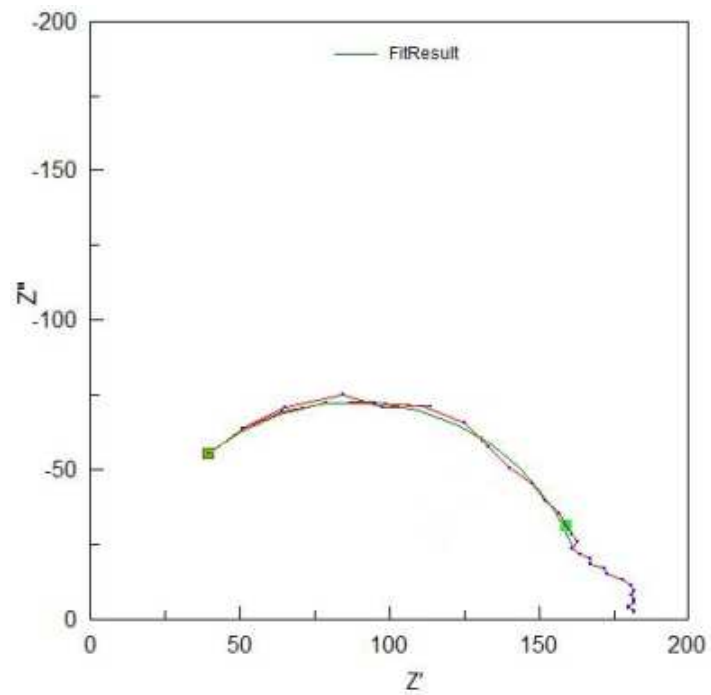


Figura 33 Diagrama de Nyquist para o ensaio 12 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

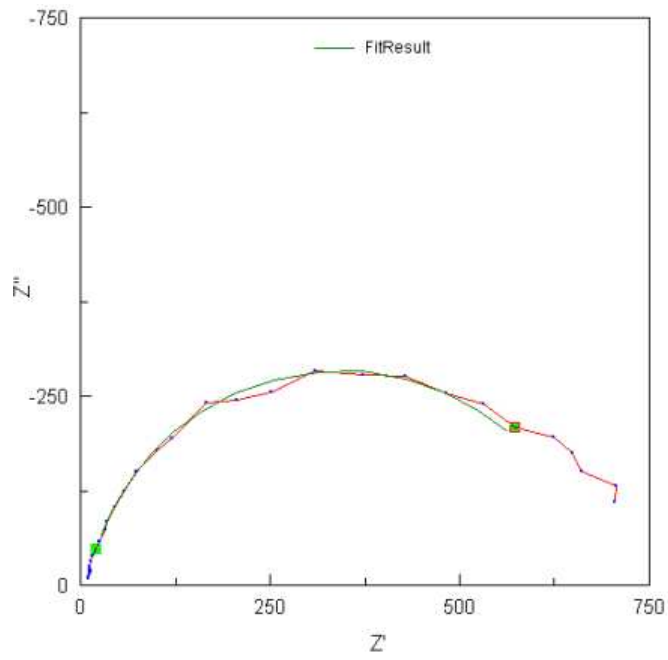


Figura 34 Diagrama de Nyquist para o ensaio 13 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

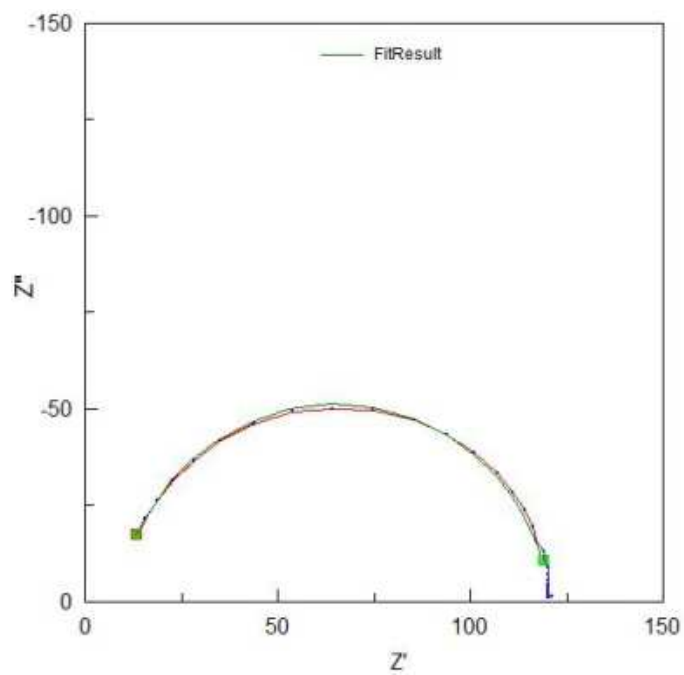


Figura 35 Diagrama de Nyquist para o ensaio 14 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

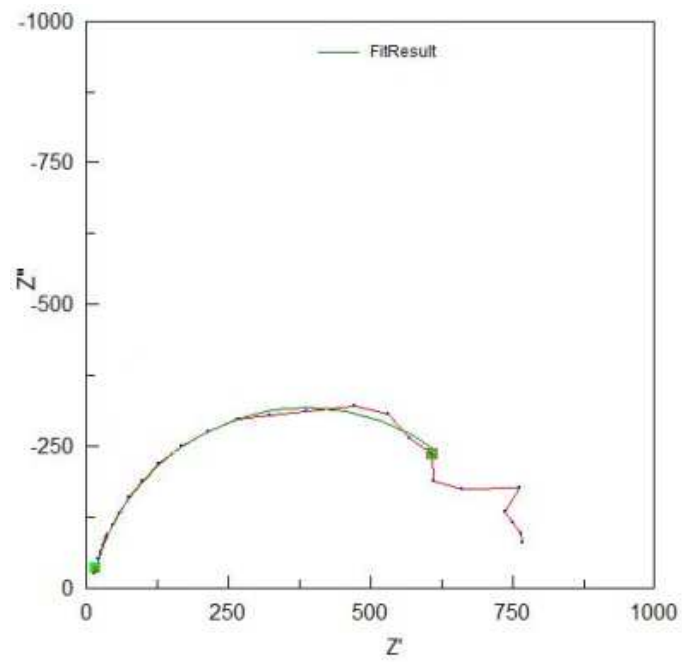


Figura 36 Diagrama de Nyquist para o ensaio 15 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

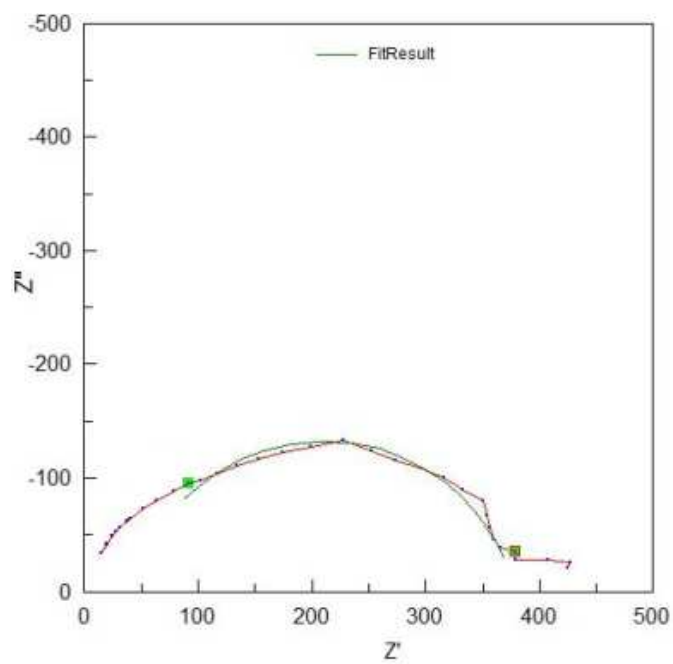


Figura 37 Diagrama de Nyquist para o ensaio 16 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

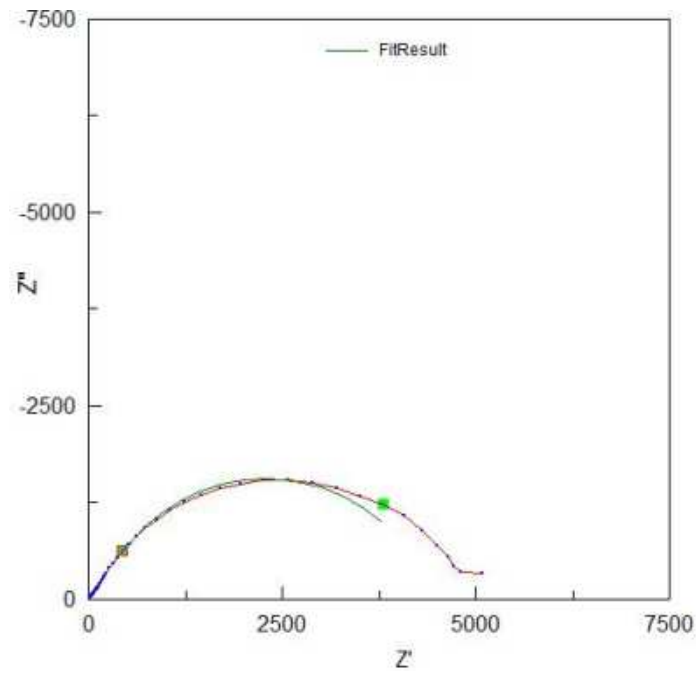


Figura 38 Diagrama de Nyquist para o ensaio 17 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

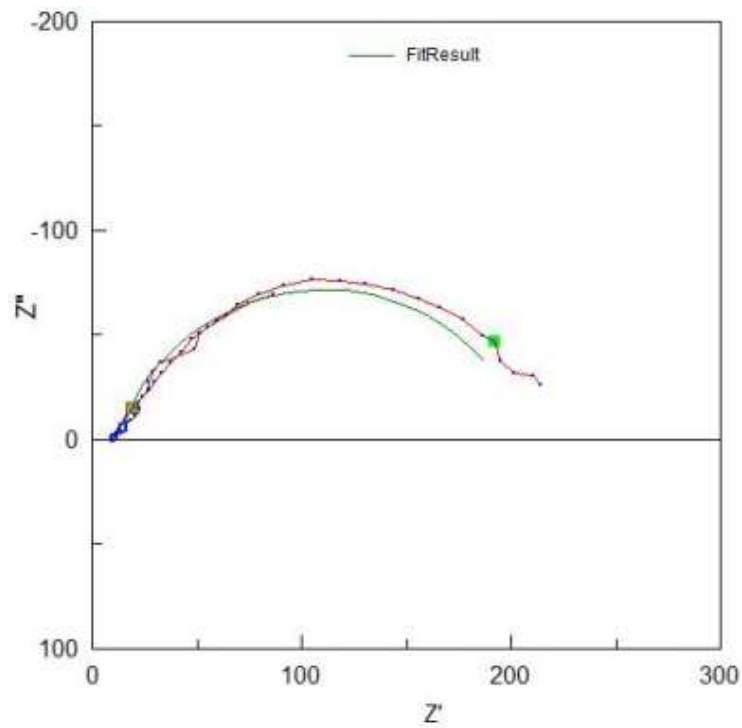


Figura 39 Diagrama de Nyquist para o ensaio 18 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

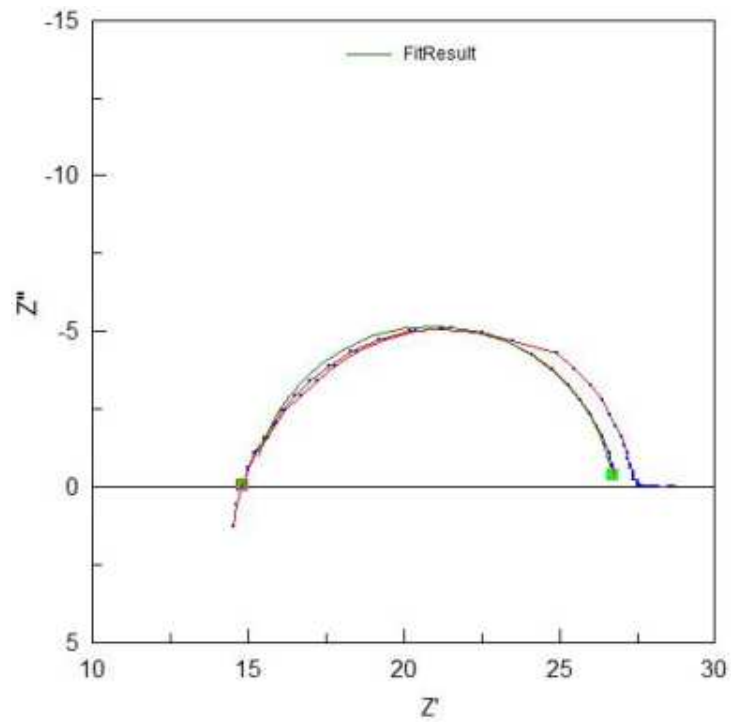


Figura 40 Diagrama de Nyquist para o ensaio 19 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

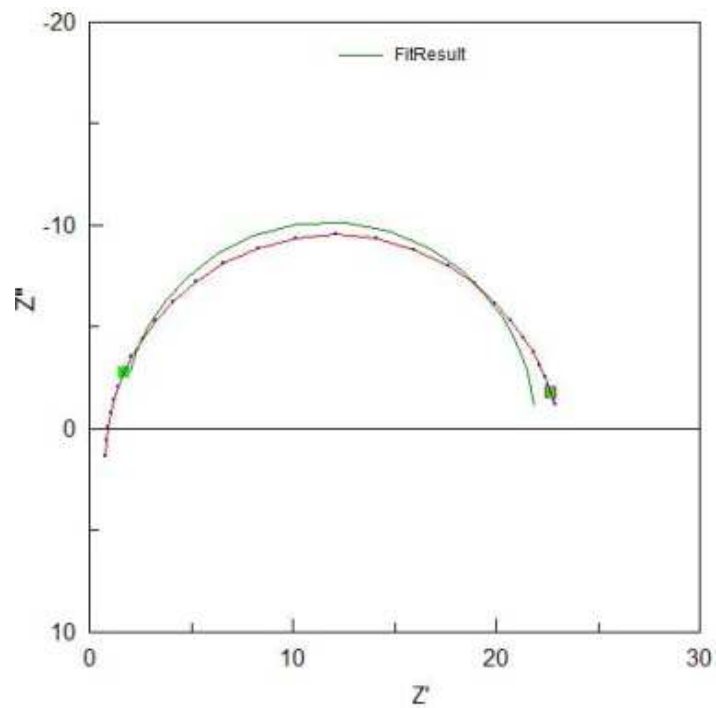


Figura 41 Diagrama de Nyquist para o ensaio 20 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

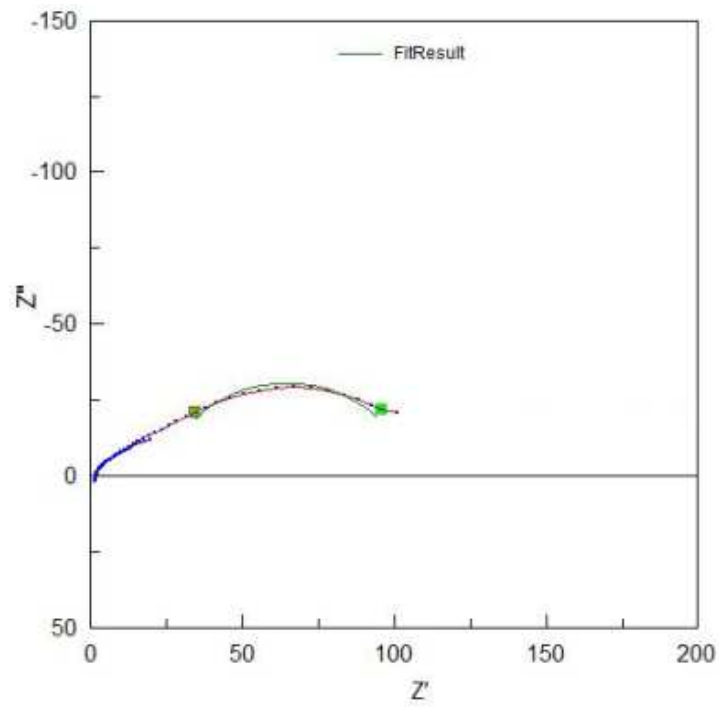


Figura 42 Diagrama de Nyquist para o ensaio 21 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

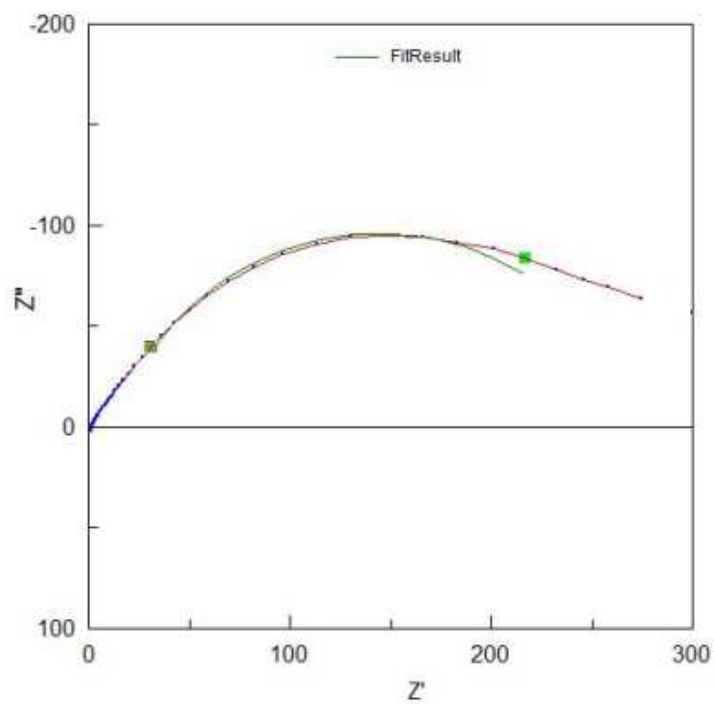


Figura 43 Diagrama de Nyquist para o ensaio 22 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

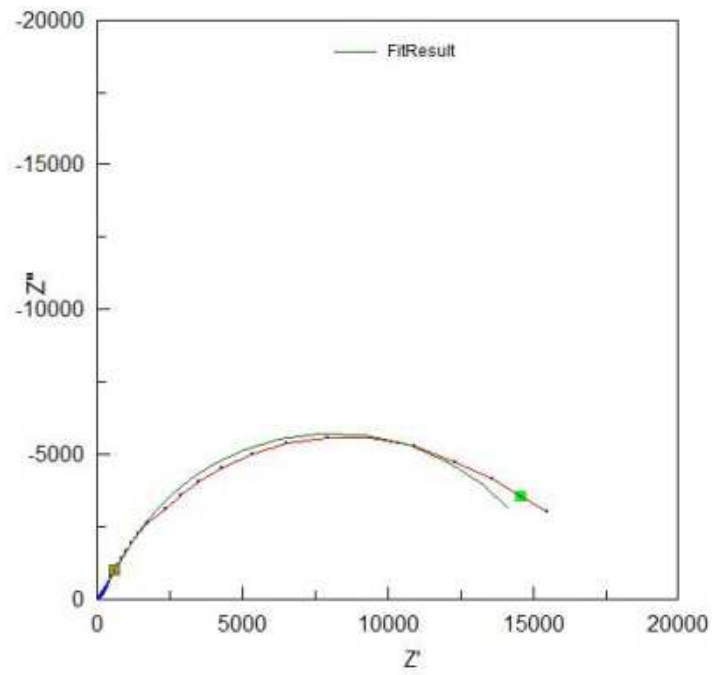


Figura 44 Diagrama de Nyquist para o ensaio 22 F2 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

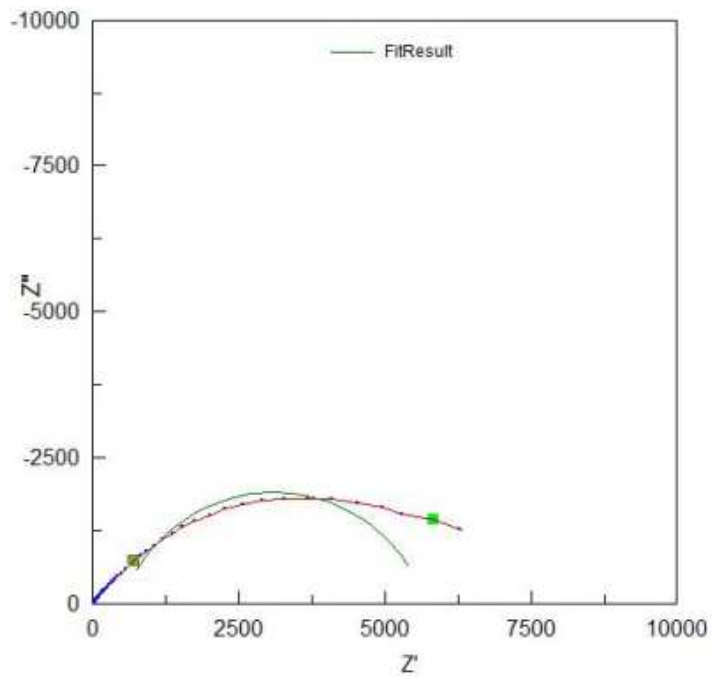


Figura 45 Diagrama de Nyquist para o ensaio 23 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

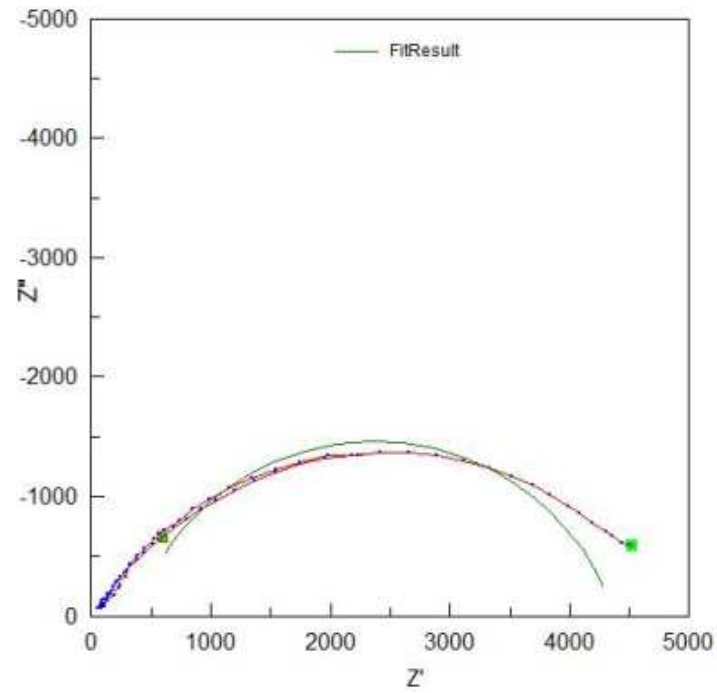


Figura 46 Diagrama de Nyquist para o ensaio 23 F2 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

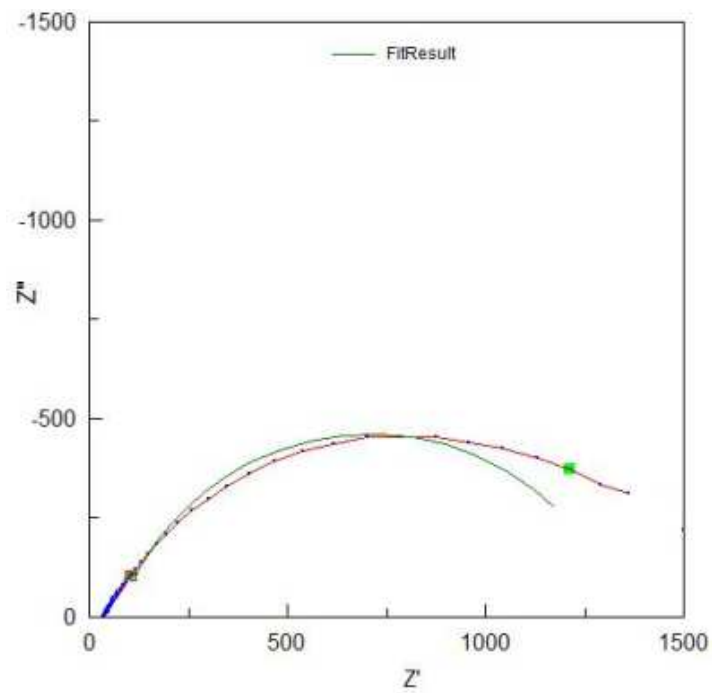


Figura 47 Diagrama de Nyquist para o ensaio 24 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

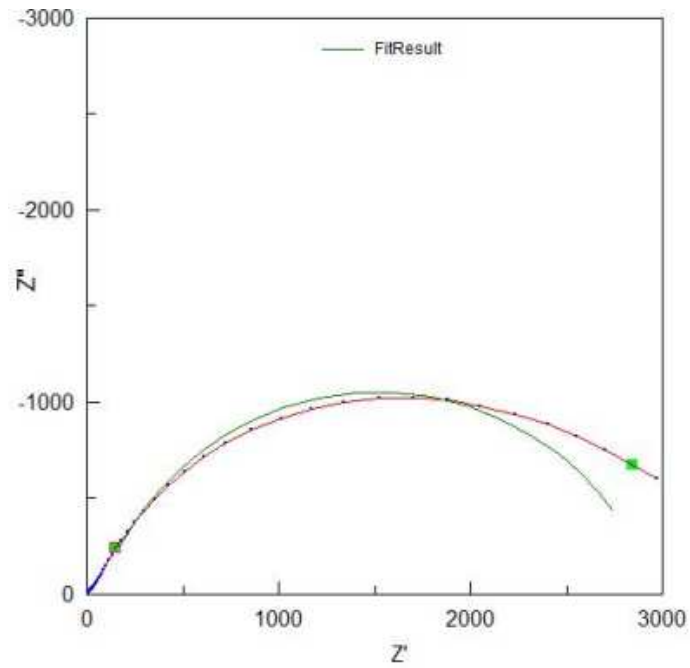


Figura 48 Diagrama de Nyquist para o ensaio 24 F2 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

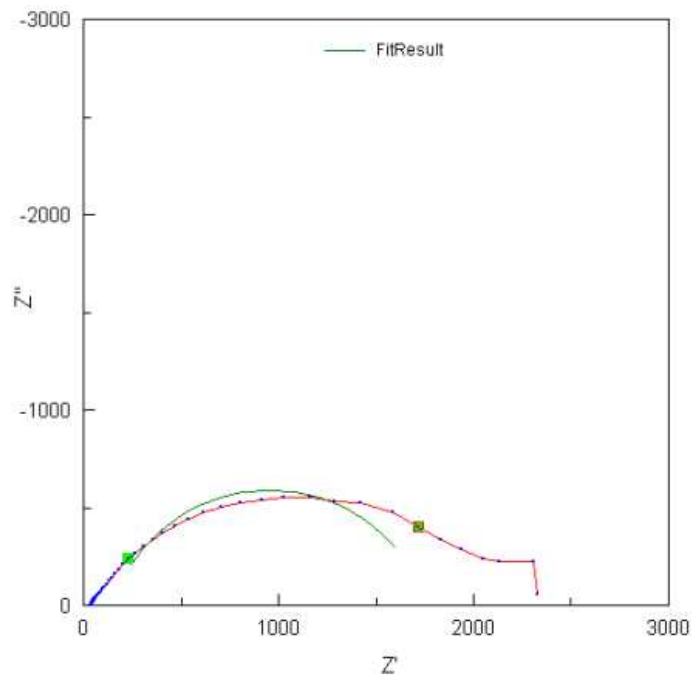


Figura 49 Diagrama de Nyquist para o ensaio 25 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

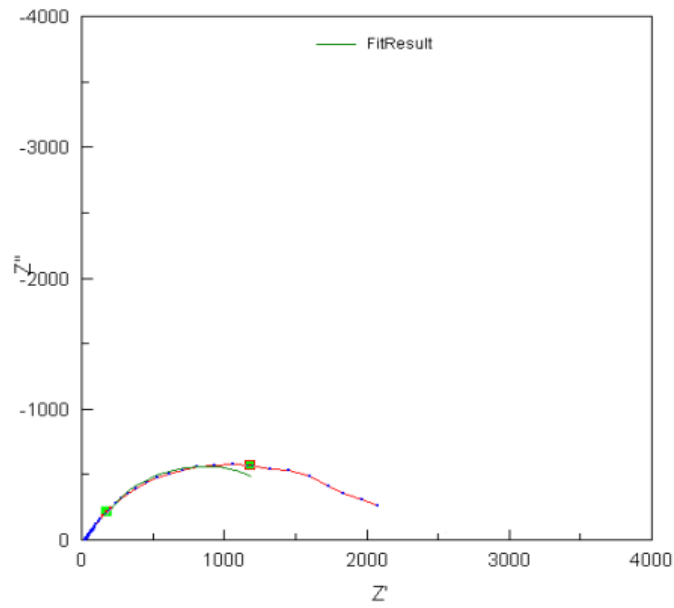


Figura 50 Diagrama de Nyquist para o ensaio 25 F2 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

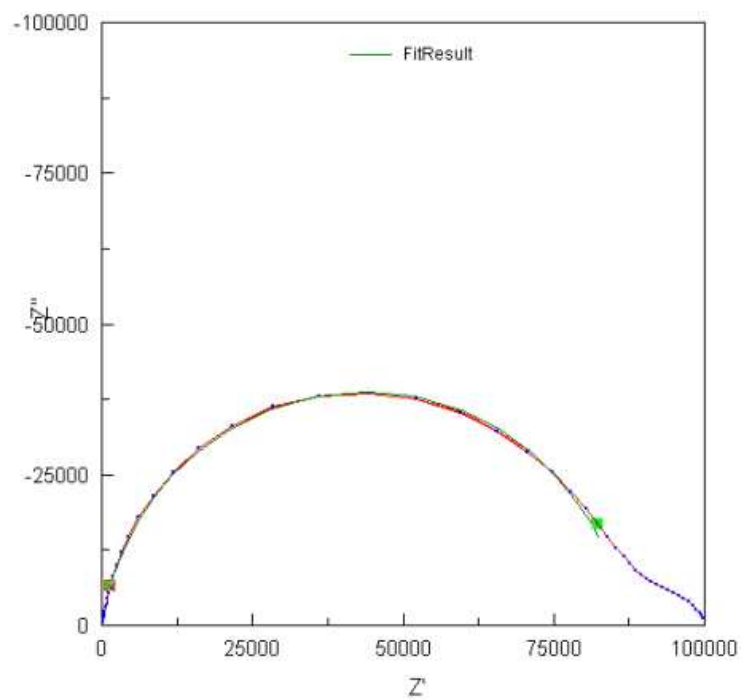


Figura 51 Diagrama de Nyquist para o ensaio 26 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

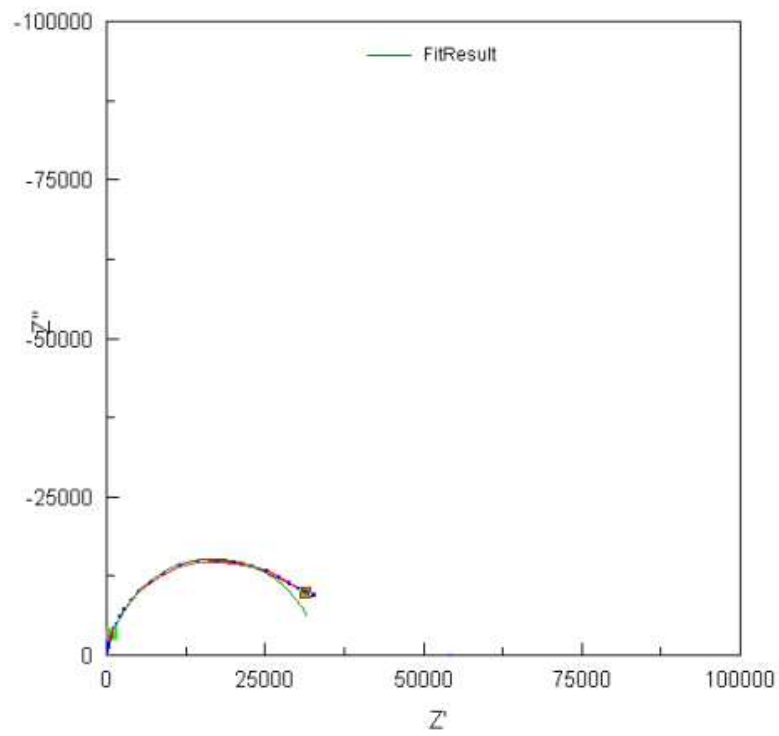


Figura 52 Diagrama de Nyquist para o ensaio 26 F2 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

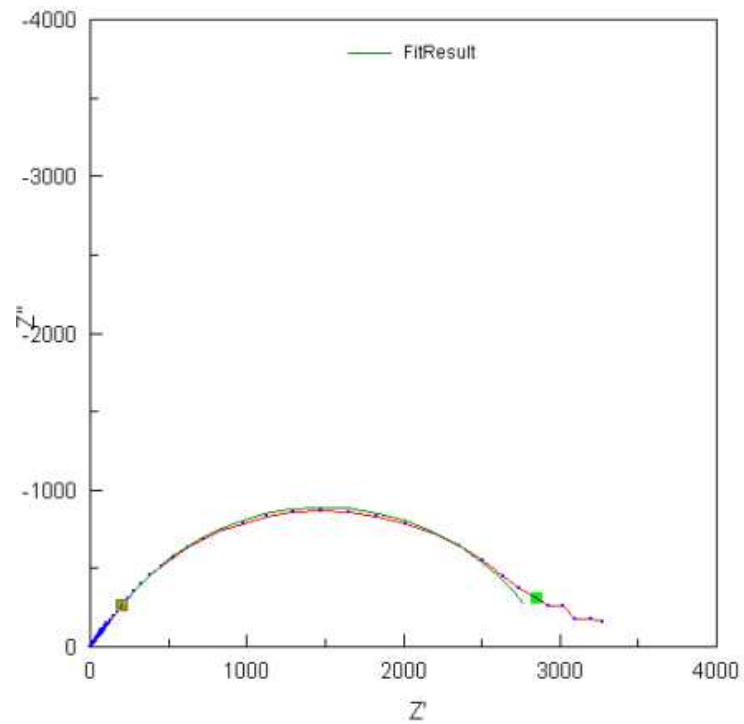


Figura 53 Diagrama de Nyquist para o ensaio 27 e respectivo ajuste ao circuito equivalente.

## Anexo 3 FTIR

A espectroscopia no infravermelho representa uma técnica instrumental simples e rápida que permite evidenciar a presença de vários grupos funcionais. A espectroscopia de infravermelho depende da interação de moléculas ou átomos com a radiação electromagnética (número de onda entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ ).

A radiação infravermelha provoca o aumento da amplitude de vibração das ligações covalentes entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos. Assim, a absorção da energia infravermelha por uma molécula orgânica será característica dos tipos de ligações e dos átomos presentes nos grupos funcionais específicos da molécula. Essas vibrações são quantificadas, e enquanto ocorrem, os compostos absorvem a energia de infravermelho em regiões particulares do espectro.

Os espectrofotómetros de infravermelho mais utilizados são os espectrofotómetros baseados na transformada de Fourier. O seu princípio de funcionamento baseia-se numa fonte de infravermelho emissora de radiação, a qual é enfraquecida à medida que atravessa a amostra. Esta redução está associada à excitação das vibrações moleculares. A radiação residual é medida com um detector e electronicamente convertida num espectro [37].

## Anexo 4 Espectros de FTIR

Nos espectros seguintes (Figura 54 e 55) mostram-se os picos correspondentes as ligações C=C dos anéis quinóide e benzenóide do ensaio 12. Através do Software fornecido com o equipamento obteve-se a intensidades das bandas. A razão da intensidade entre estas duas bandas de absorção é  $R_{Q/B}$ .

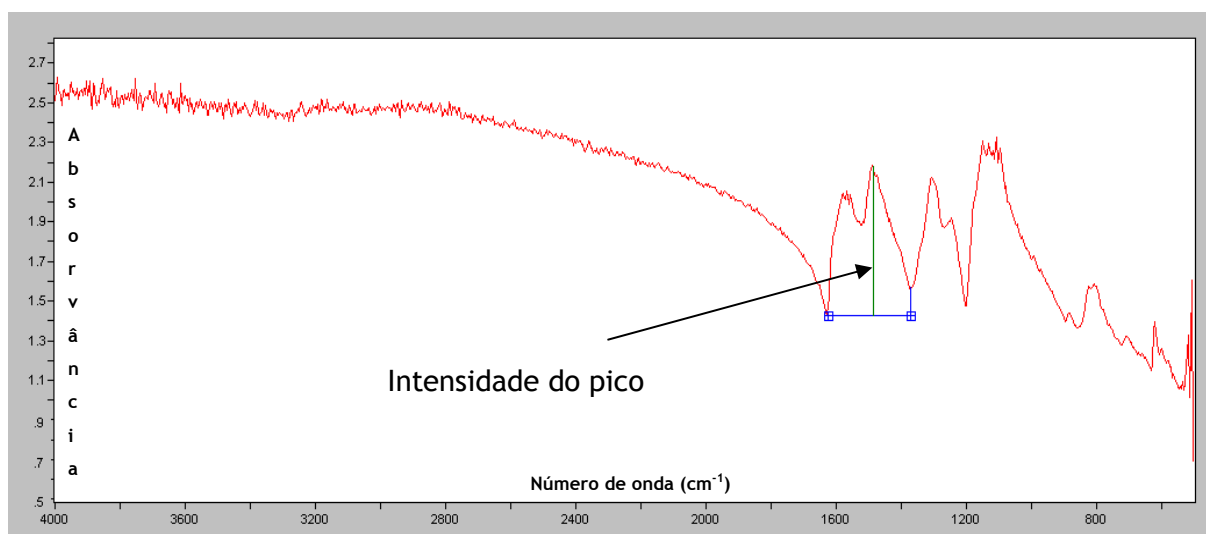


Figura 54 Medição da intensidade da banda correspondente à ligação C=C do anel Benzenóide, para o espectro correspondente ao ensaio 12.

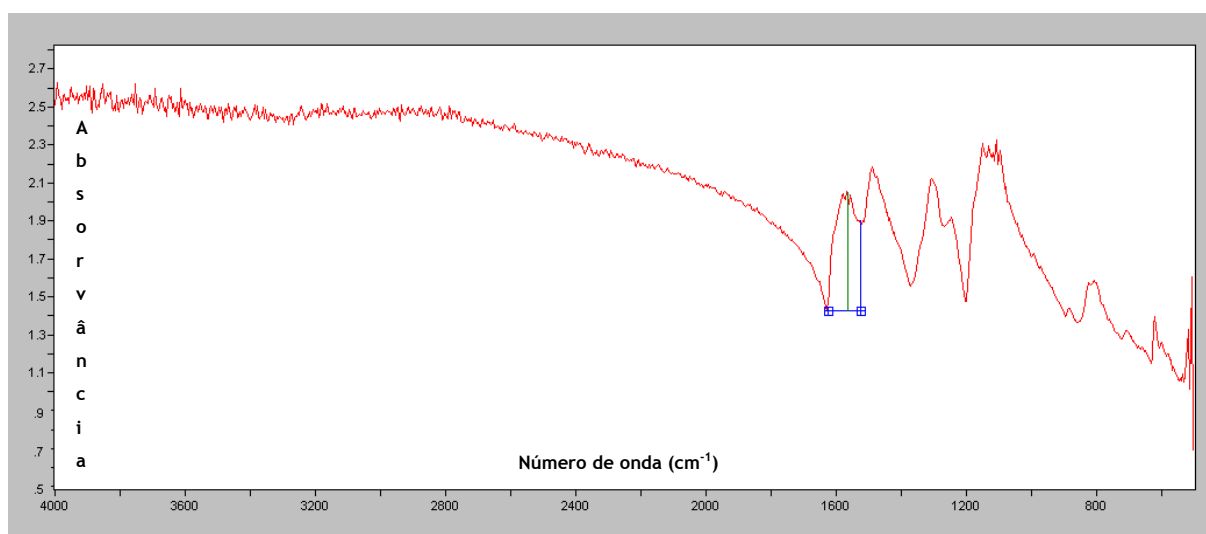


Figura 55 Medição da intensidade da banda correspondente à ligação C=C do anel Quinóide, para o espectro correspondente ao ensaio 12.

Para os restantes ensaios apresentam-se os espectros de FTIR.

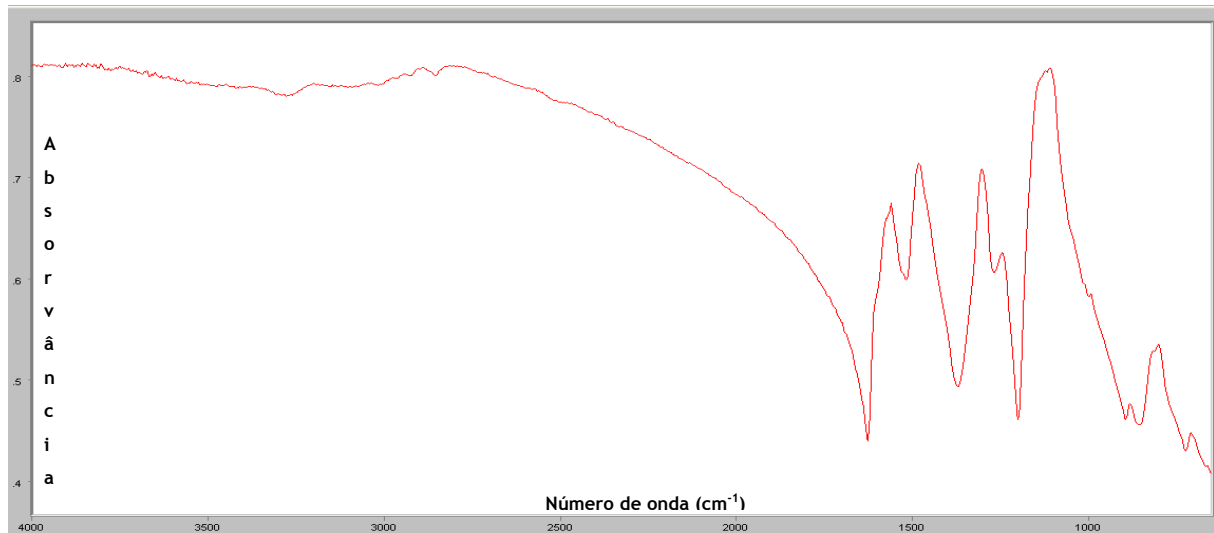


Figura 56 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 5.

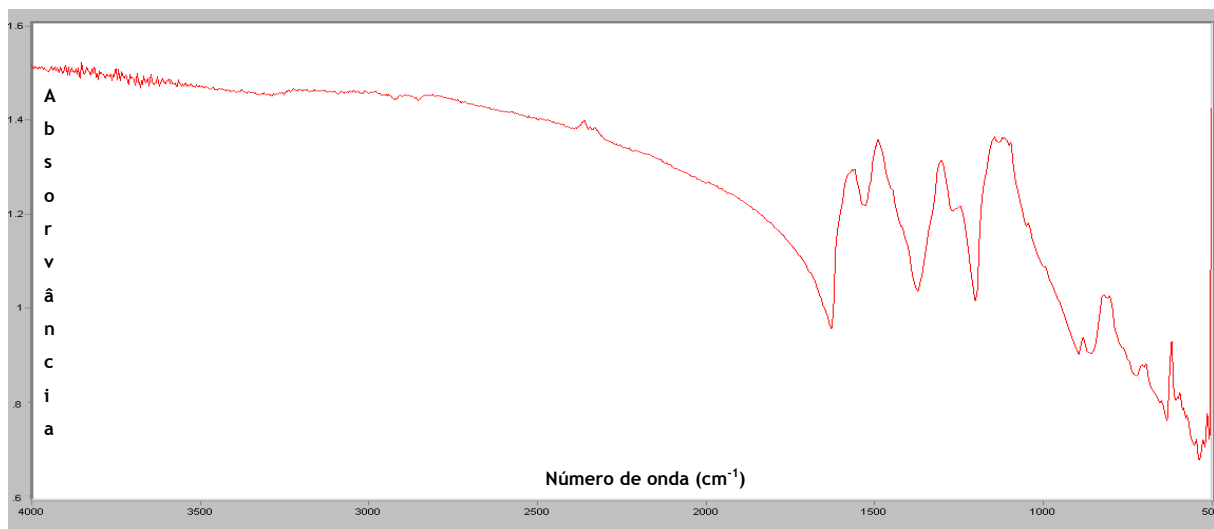


Figura 57 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 6.

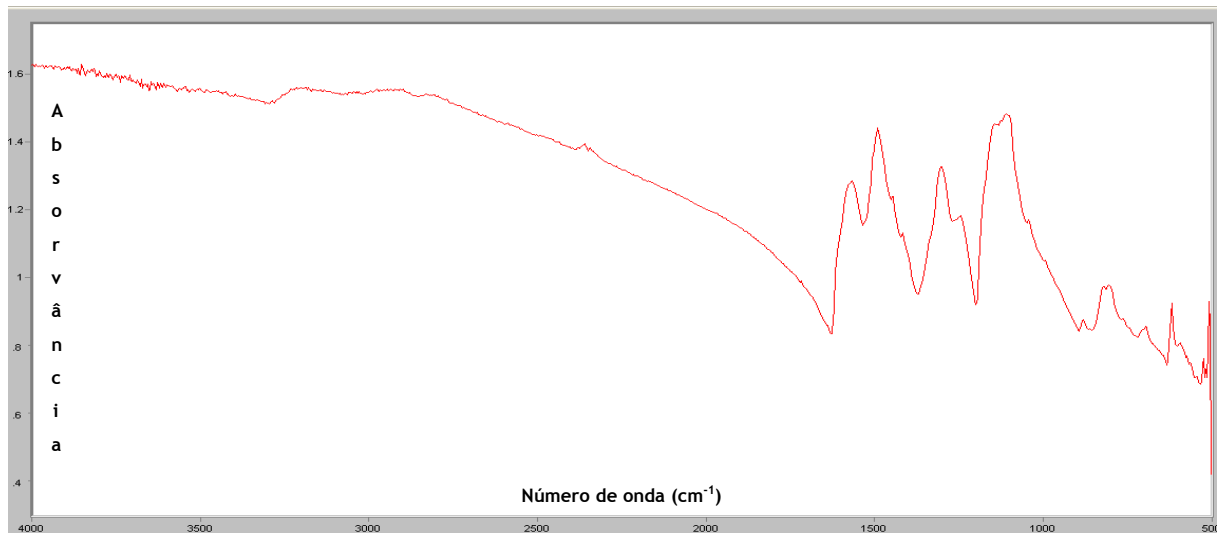


Figura 58 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 7.

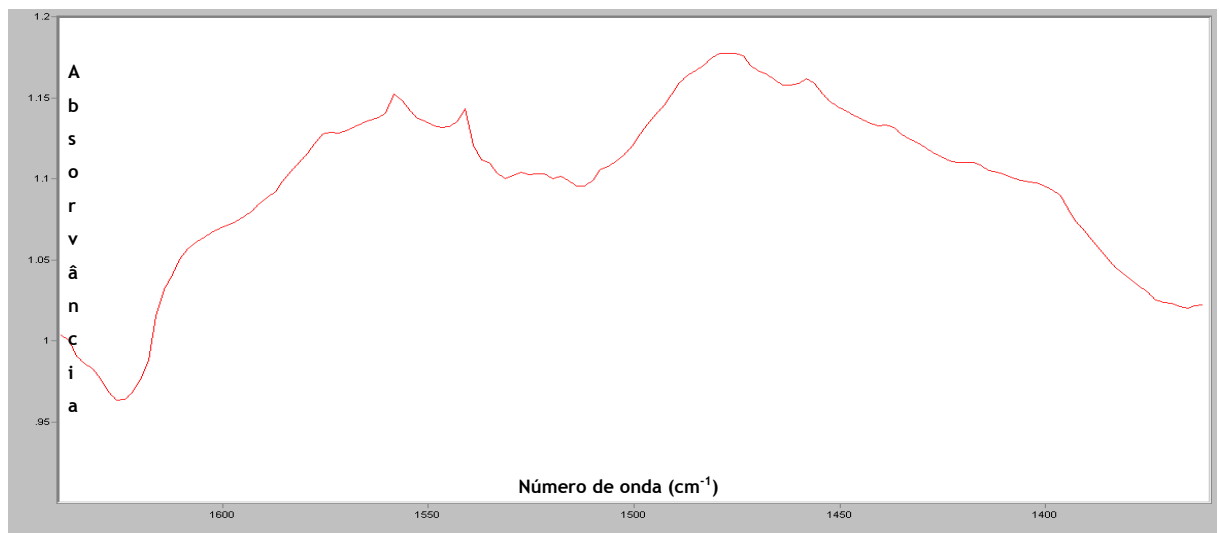


Figura 59 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 8.



Figura 60 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 9.

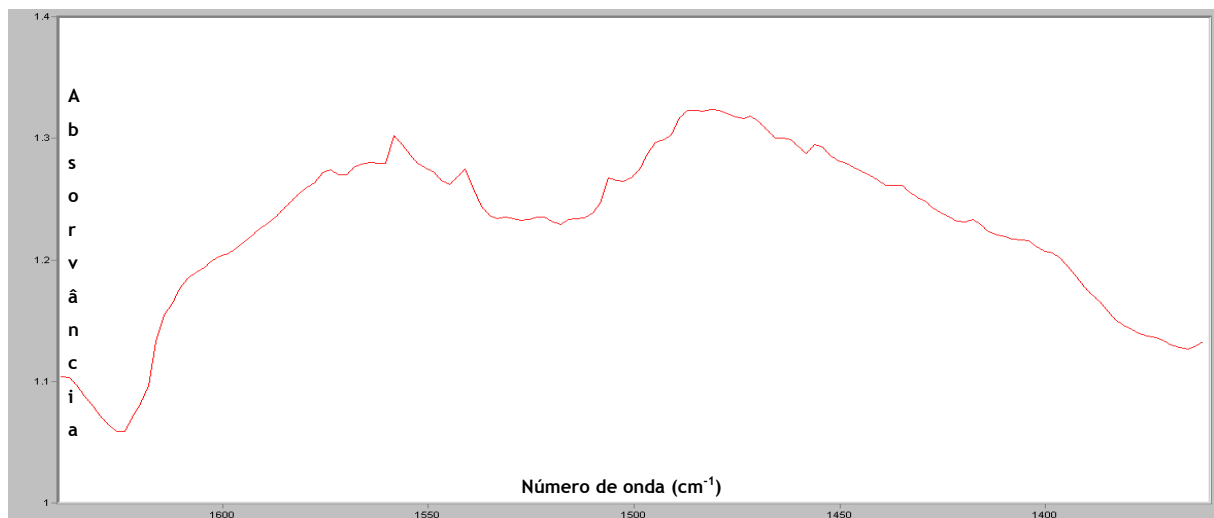


Figura 61 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 10.



Figura 62 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 12.

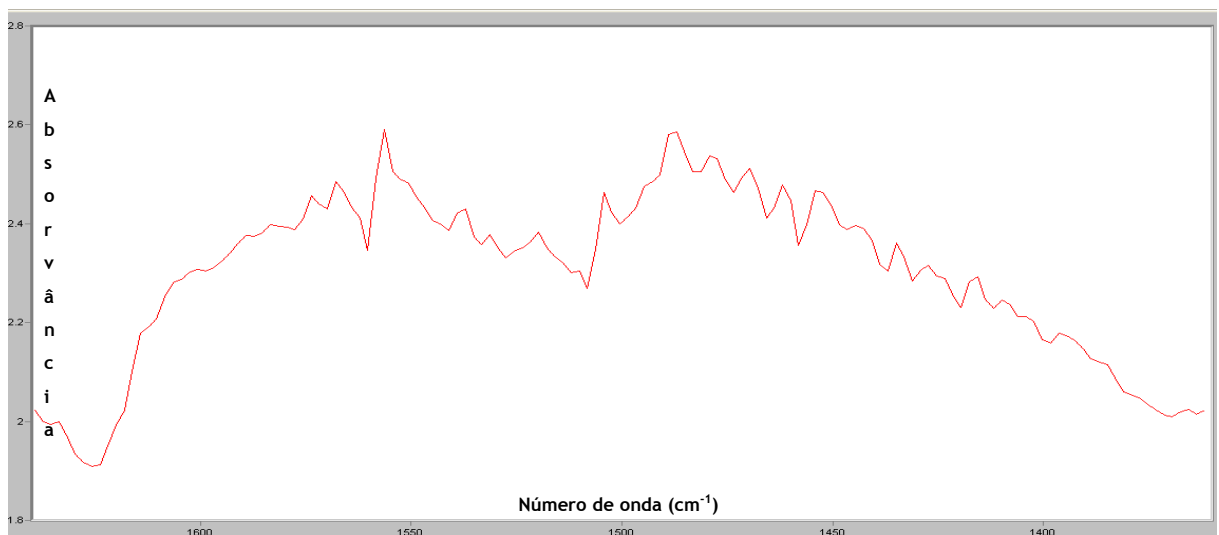


Figura 63 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 13.

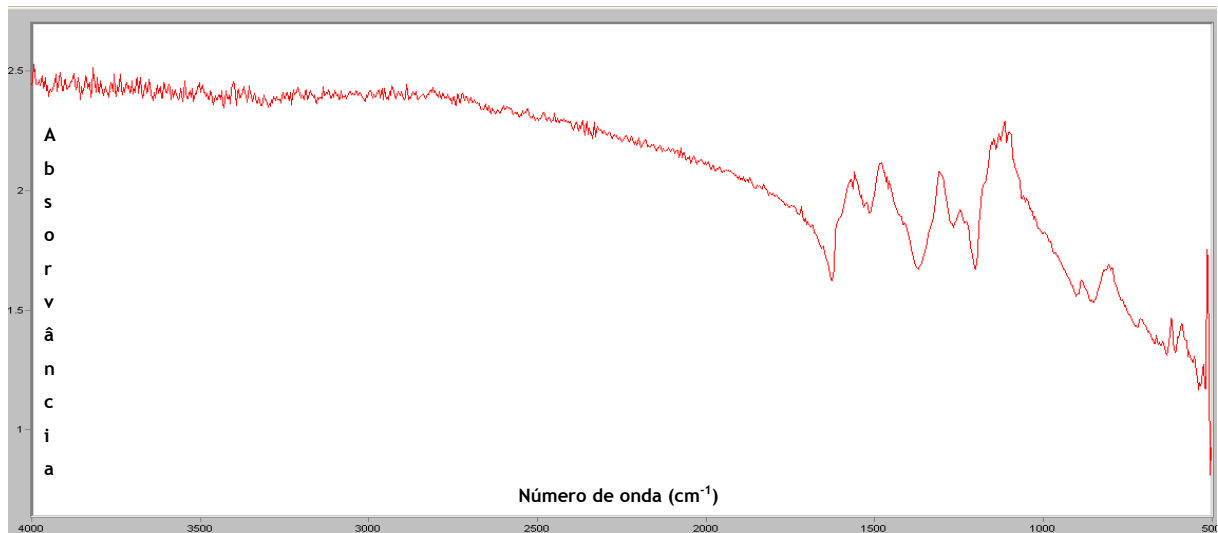


Figura 64 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 14.

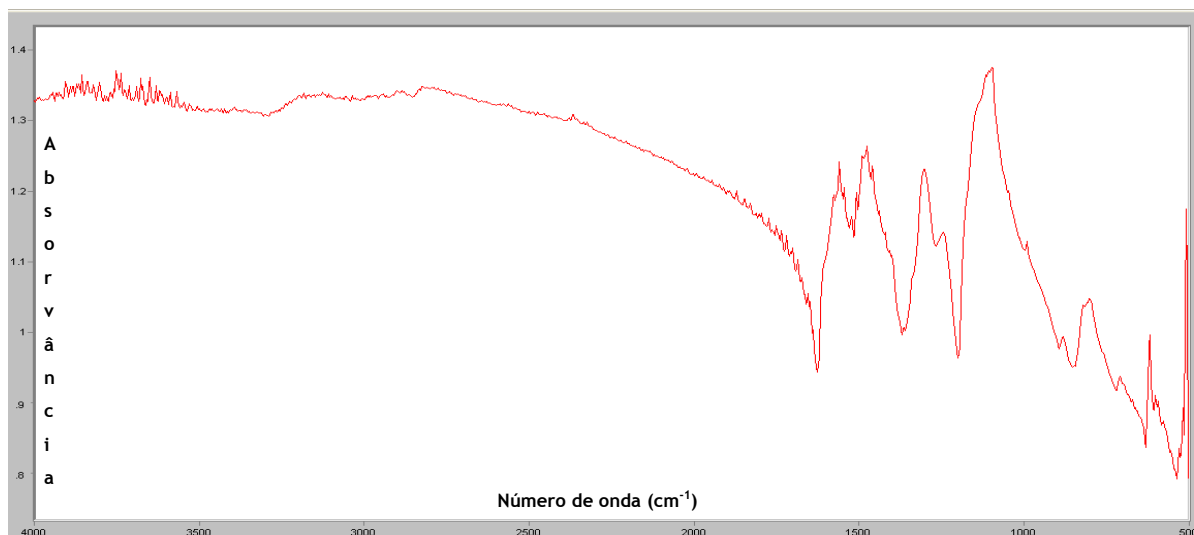


Figura 65 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 15.



Figura 66 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 16.

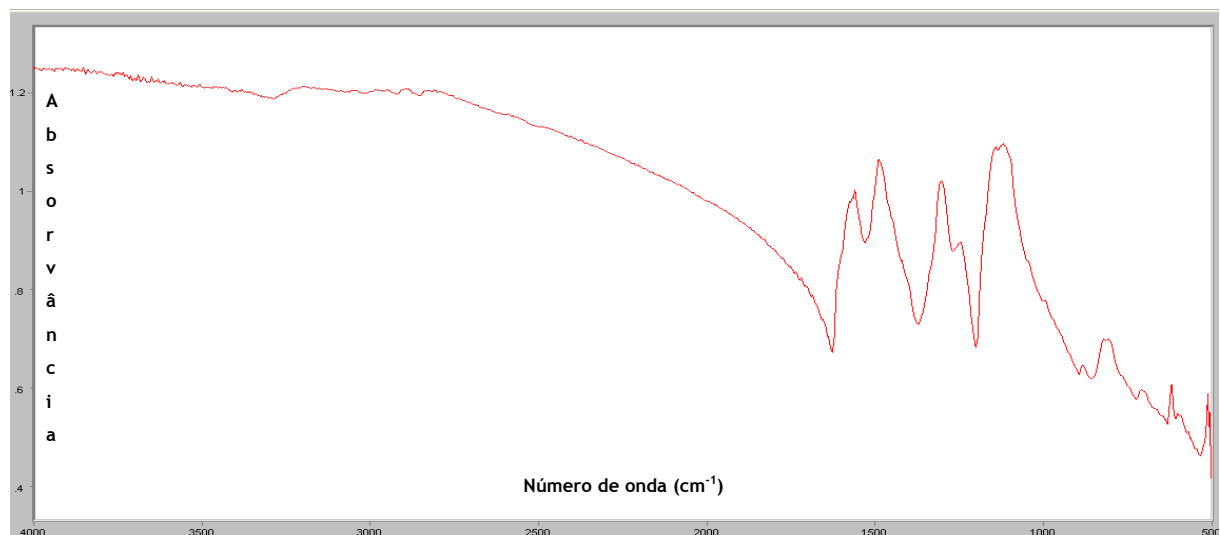


Figura 67 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 17.



Figura 68 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 18.

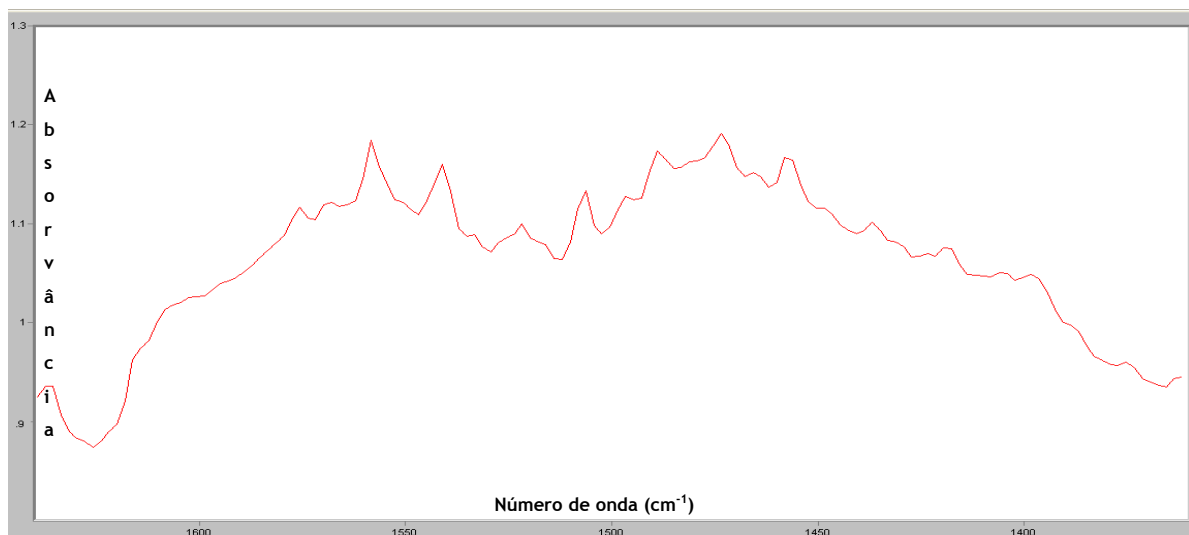


Figura 69 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 19.



Figura 70 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 20.



Figura 71 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 21.



Figura 72 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 22.

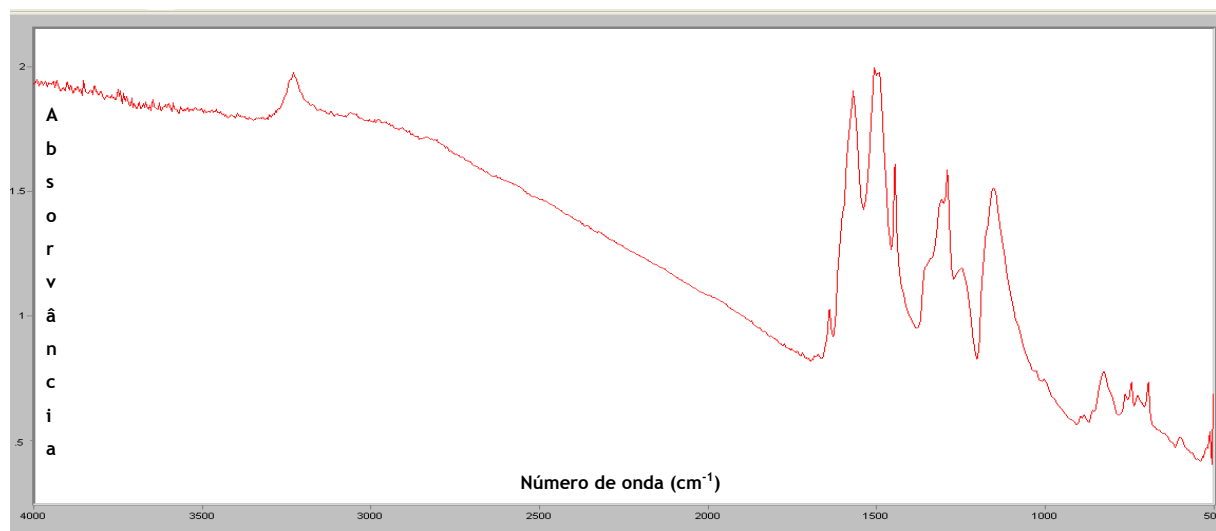


Figura 73 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 22 F2.



Figura 74 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 23.

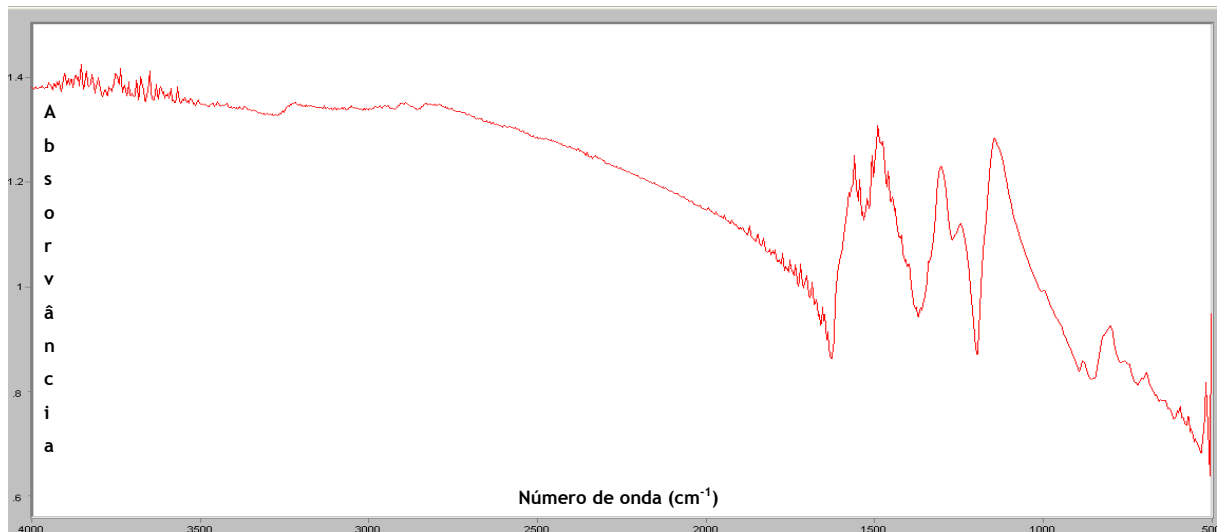


Figura 75 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 23 F2.



Figura 76 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 24.



Figura 77 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 24 F2.



Figura 78 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 25.

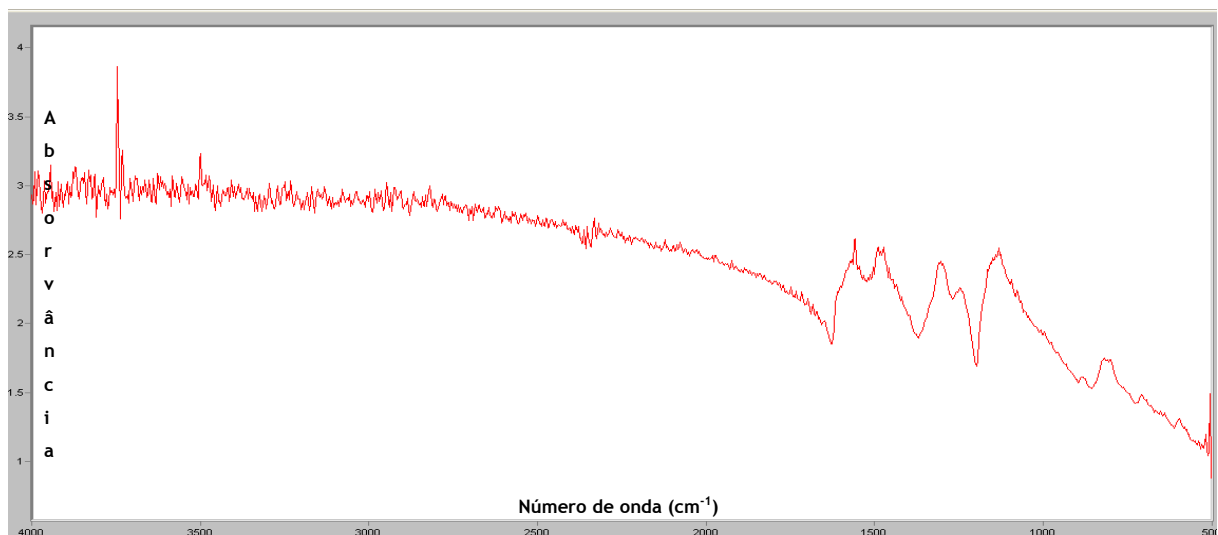


Figura 79 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 25 F2.

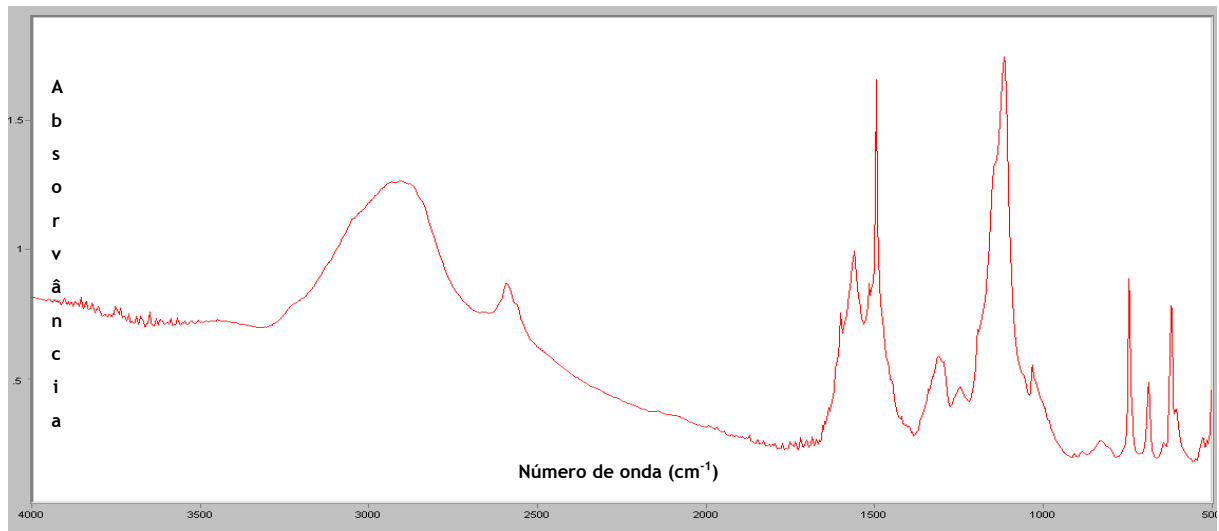


Figura 80 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 26.

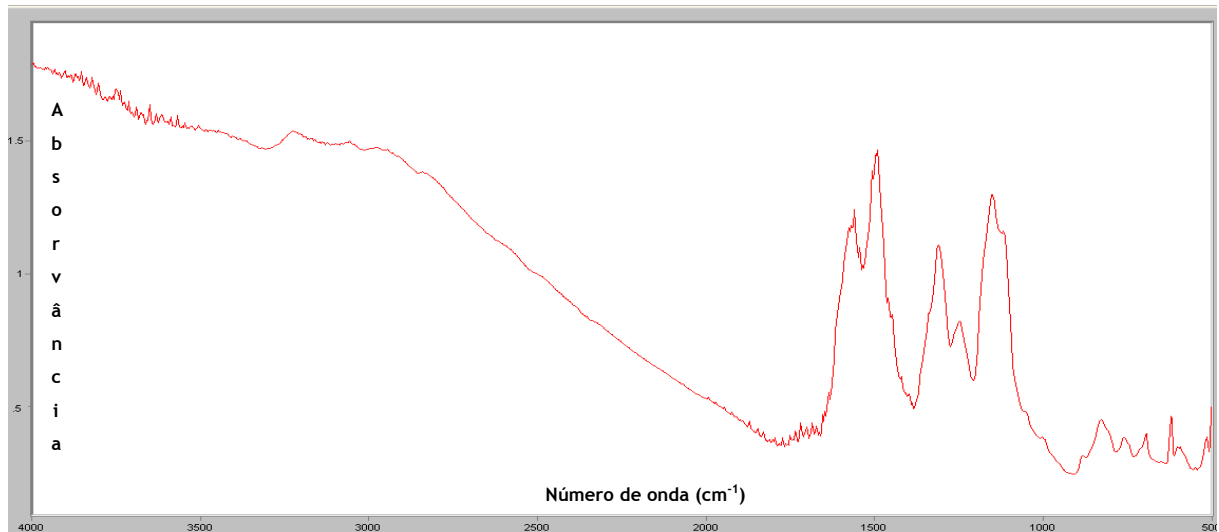


Figura 81 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 26 F2.

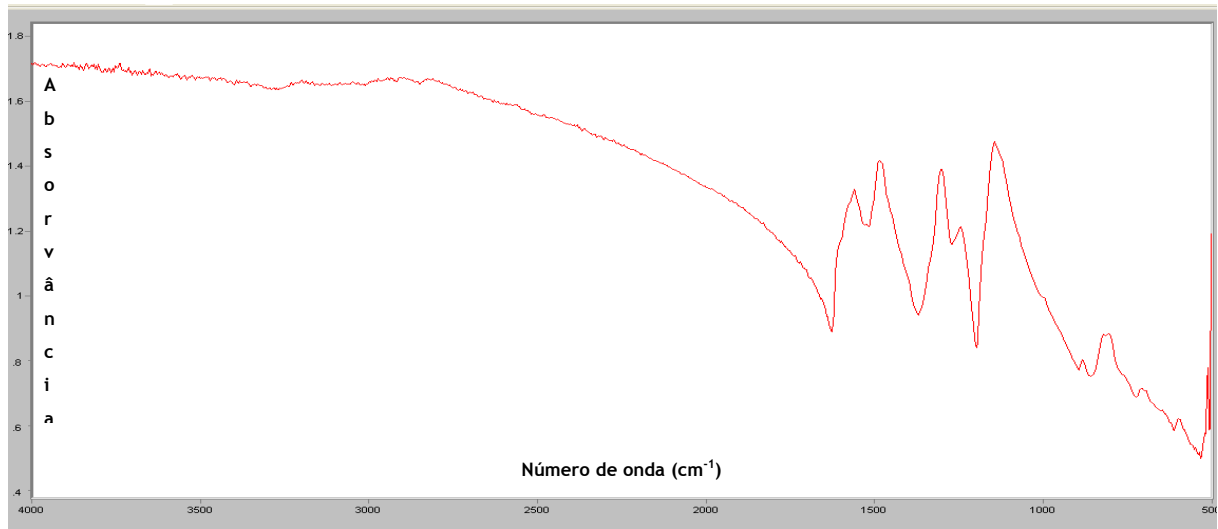


Figura 82 Espectro de infravermelho correspondente ao ensaio 27.

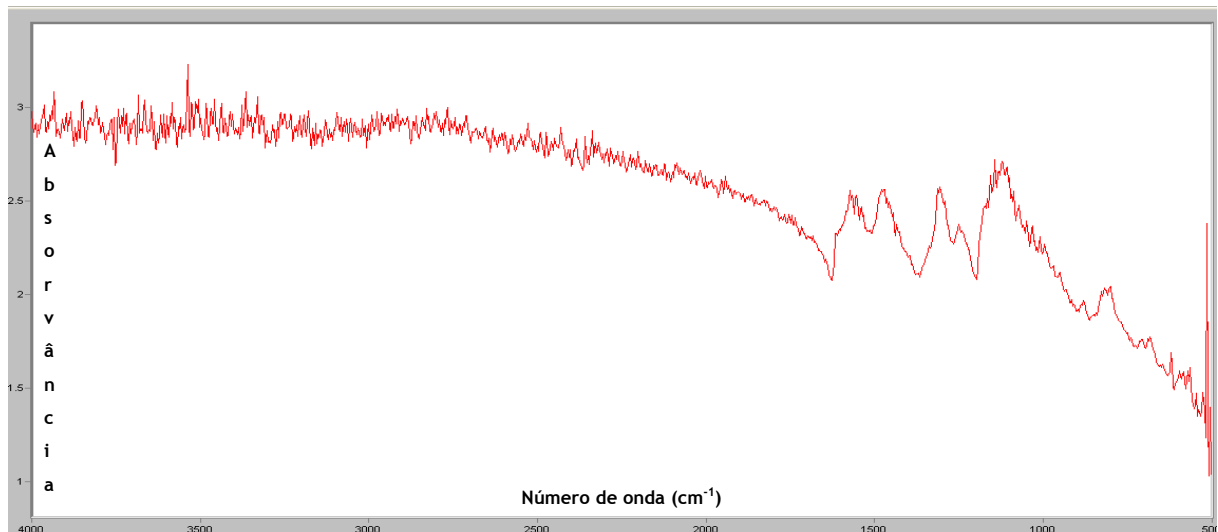


Figura 83 Espectro de infravermelho correspondente à PANI comercial Sigma-Aldrich.

## Anexo 5 Perfis de pH e Temperatura para o Sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Apresentam-se de seguida os perfis de pH e temperatura para os ensaios referentes ao sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Os valores de pH apresentados nas figuras seguintes apresentam valores negativos. Tal deve-se ao facto de a acidez apresentar valores muito baixos e o medidor de pH não ter sensibilidade para a medição.

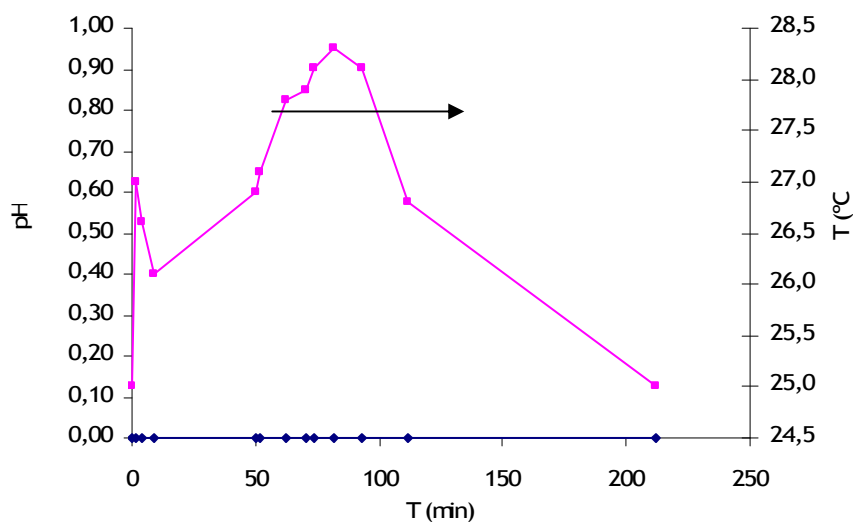


Figura 84 Perfis de pH e temperatura ao longo da reacção para o ensaio 21.

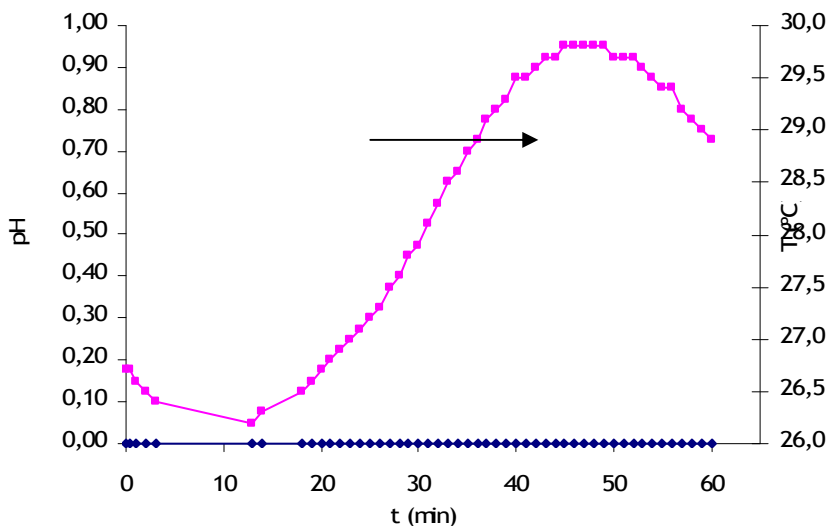


Figura 85 Perfis de pH e temperatura ao longo da reacção para o ensaio 22.

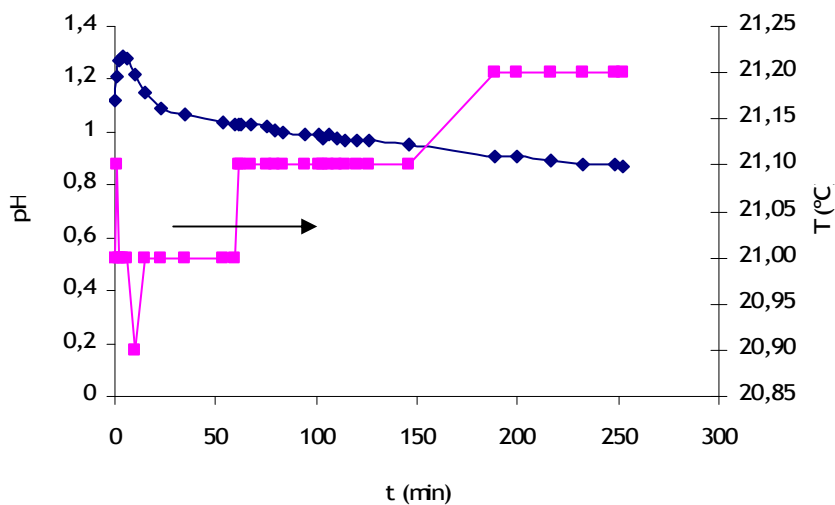


Figura 86 Perfis de pH e temperatura ao longo da reacção para o ensaio 23.

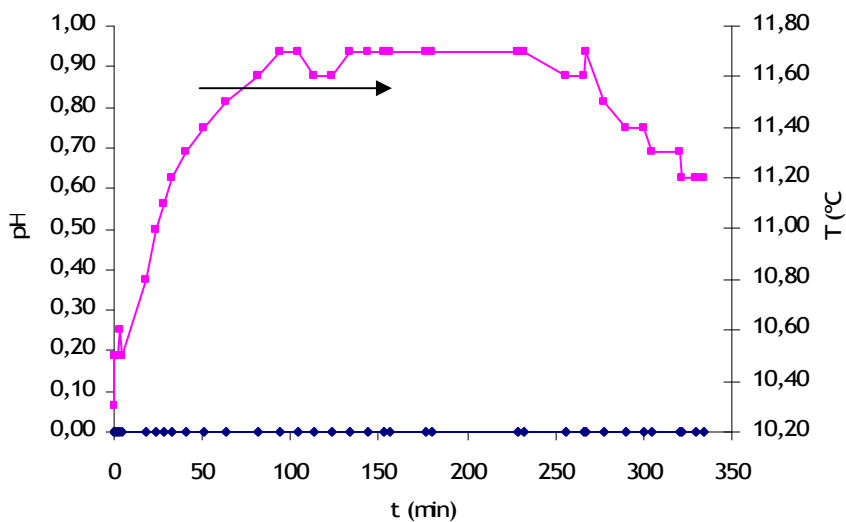


Figura 87 Perfis de pH e temperatura ao longo da reacção para o ensaio 24.

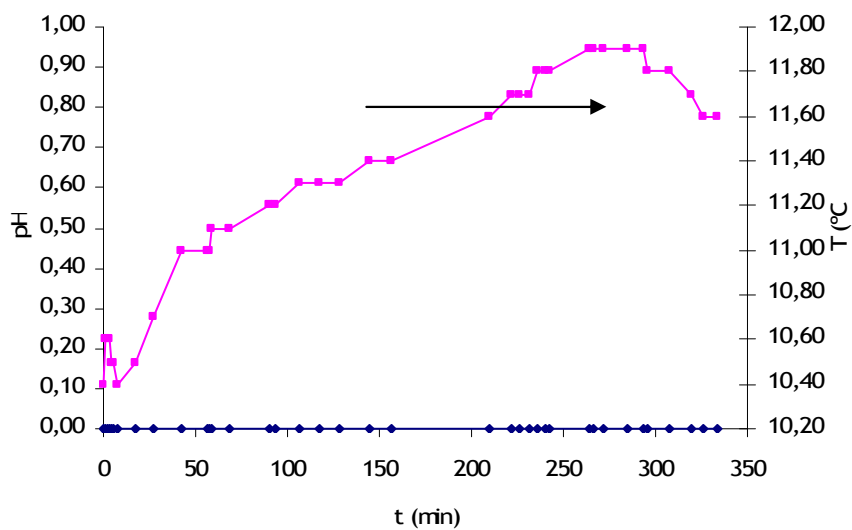


Figura 88 Perfis de pH e temperatura ao longo da reacção para o ensaio 25.

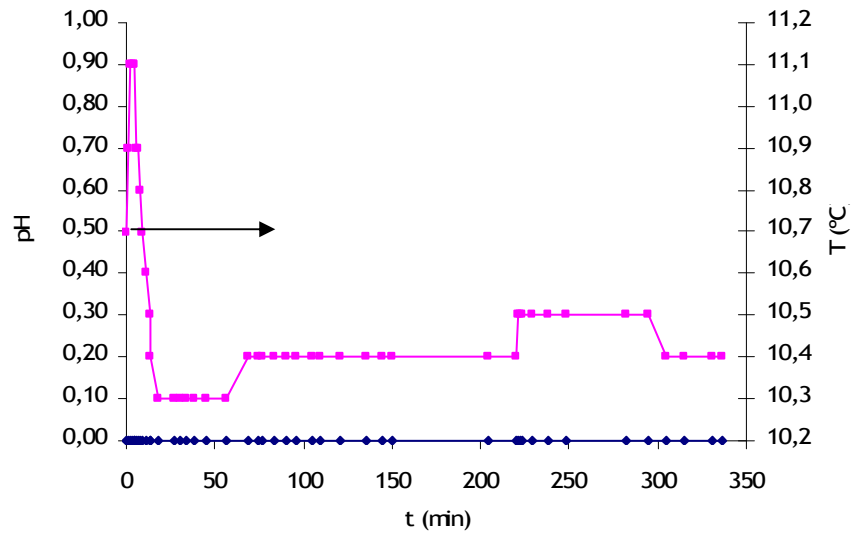


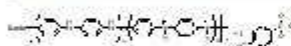
Figura 89 Perfis de pH e temperatura ao longo da reação para o ensaio 26.

# Anexo 6 Ficha de Especificação PANI Comercial

©www.sigma-aldrich.com

## 561134 Polyaniline (emeraldine salt) long chain, grafted to lignin

Aldrich powder



CAS Number 335349-50-3  
MDL number MFCD03458090

[Expand/Collapse All](#)

### Price and Availability

Product Number	Your Price EUR	Available to Ship	Quantity	Actions
561134-2G	28.50	07.11.2008	<input type="text"/>	
561134-10G	89.70	07.11.2008	<input type="text"/>	

### Descriptions

**Chem/Phys Resistance** Stable at 300°C for 30 mins. Insoluble in most solvents. Dispersible over a wide pH range in water and polar, protic organic solvents including isopropanol, DMSO, DMF, and NMP.

**Features and Benefits** Inherently conductive polymer. Redox active up to a pH of 9.

**Other Notes** Shake well before use.

**Packaging** 2, 10 g in glass btl

**Application** Additive in polymer blends and liquid dispersions for corrosion resistant coatings; antistatic fabrics, coatings, and packaging; conductive inks and adhesives; printed circuit boards; radar and microwave absorption; EMI/RFI shielding; sensors.

### Properties

form	powder
contains	ligno-sulfonic acid and para-toluene sulfonic acid as dopant
particle size	2-3 µm
pH	1.9 (5 wt. % in H <sub>2</sub> O)
conductivity	4-8 S/cm

### Safety

Hazard Codes	<a href="#">Xi</a>
Risk Statements	<a href="#">37/38-41</a>
Safety Statements	<a href="#">22-26-36</a>
WGK Germany	3

### Related Categories

[... Conducting Polymers and Monomers > Polyanilines and Polyaniline Dopants](#)

Figura 90 Ficha de especificação da PANI distribuída pela Sigma-Aldrich.