

Mestrado Integrado em Engenharia Química

**OPTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE  
POLIANILINA CONDUTORA**

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

**Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial**

Gilberto Tavares da Silva

CUF-SGPS



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**



**Departamento de Engenharia Química**

Orientador na Faculdade: **Fernão D. Magalhães**

Orientador na Empresa: **Alejandro Ribeiro**

**Julho de 2009**

---



## Agradecimentos

Ao Dr. Alejandro Ribeiro, pela disponibilidade demonstrada durante o projecto e pela paciência para ajudar em todos os momentos necessários, na empresa.

Ao Professor Dr. Fernão Magalhães pela orientação do projecto e tempo disponibilizado para auxiliar, na faculdade.

Ao Professor Dr. Adélio Mendes, pela ajuda na orientação do projecto.

À Raquel Boaventura pelo apoio prestado e disponibilidade para ajudar.

À Marta Boaventura pela ajuda no laboratório.

E, por fim, mas não em último, gostaria de agradecer à minha família pelo apoio, não só no projecto, mas ao longo de toda a vida, nunca impondo barreiras.

Muito obrigado a todos.

---

## Resumo

Este trabalho envolve a optimização de um processo de produção de polianilina condutora, sendo este um produto com amplas aplicações devido às suas características condutoras, não estando a sua produção ainda implementada em Portugal. Neste trabalho dá-se continuação ao projecto de produção de PANi, tentando melhorar alguns aspectos do mesmo.

Ao longo do trabalho são efectuadas polimerizações a temperaturas negativas e analisa-se a condutividade dos produtos obtidos, de forma a avaliar as diferenças entre os mesmos conforme a temperatura de polimerização utilizada. É também analisado o efluente resultante das polimerizações e é proposto um método de tratamento para o respectivo efluente.

No trabalho é feito um estudo da reprodutibilidade do processo de polimerização, através da análise da condutividade de várias amostras obtidas nas mesmas condições operatórias. Posteriormente é feita uma comparação entre a reprodutibilidade a 20°C e a -15°C.

Além dos estudos anteriores, é feito dimensionamento do processo para nível industrial, tendo em conta as condições de operação pretendidas e tendo como objectivo de produção 100 ton/ano de PANi condutora.

Por fim, é feita a análise do investimento necessário efectuar, tanto a nível de equipamentos, como a nível de consumos de reagentes para atingir o objectivo de produção proposto.

Deste modo, foi possível concluir que, à medida que se decresce a temperatura de polimerização, os tempos da mesma vão aumentando, o produto torna-se mais facilmente manuseável, verificando-se que as condutividades não são alteradas significativamente com a alteração da temperatura ( $3,13 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a -5°C,  $3,72 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a -10°C e  $3,64 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a -15°C).

Foi também possível concluir que na reprodutibilidade, obtêm-se melhores resultados para temperaturas positivas, a nível da monitorização das temperaturas da reacção, talvez devido à maior dificuldade em controlar temperaturas mais negativas. Tendo em conta as condutividades verificou-se que para as temperaturas negativas se obtêm resultados mais coerentes, provavelmente devido ao método usado não ser o mais adequado.

Em relação ao dimensionamento e análise do investimento do processo, verificou-se que, devido à baixa necessidade de produção (industrialmente), as imposições espaciais não serão elevadas, assim como o investimento, o qual será de aproximadamente 154000€ em equipamentos e de 1,41 M€ em reagentes, para a reacção a -10°C e 1,33 M€ para a polimerização a 20°C (anualmente).

**Palavras-chave:** Polianilina, Condutividade, Reprodutibilidade, Dimensionamento.

---

## Abstract

This work involves the optimization of a process for the manufacture of conductive polyaniline, which is a product with wide applications due to its conducting properties, not yet implemented its production in Portugal. In this work is given a continuation to the study of the production of PAni, trying to improve some aspects of the Project in cause. Throughout the work are carried out polymerizations at negative temperatures and the electrical conductivity of the products obtained is analyzed, in order to evaluate the differences between them as the negative temperature is increased in the polymerization. The effluent from the polymerizations is also analyzed and it is proposed a method for the treatment of the residues.

In this work is done a study of the reproducibility of the polymerization, by examining the conductivity of several samples under the same conditions. Subsequently a comparison is made between the reproducibility of 20°C and -15°C.

In addition to the previous studies, the design process is done to the industry level, taking into account the desired operating conditions and with the aim of producing 100 tons per year of conductive PAni.

Finally, in this project is done na analysis of the investment of both equipment and level of consumption of reagents to achieve the objective of production proposed.

Thus, it was possible to conclude that, as the temperature of polymerization decreases, the times of reaction increase, the product becomes more easily manageable, noting that the conductivities do not change significantly with the change of temperature ( $3,13 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1} \text{ a } -5^\circ\text{C}$ ,  $3,72 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1} \text{ a } -10^\circ\text{C}$  e  $3,64 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1} \text{ a } -15^\circ\text{C}$ ).

It was also possible to conclude in the reproducibility theme that better results are obtained for positive temperatures, when monitoring the temperature of reaction perhaps due to greater difficulty in controlling more negative temperatures. Taking in consideration the conductivities, it was found that for negative temperatures more consistent results are obtained, probably due to the method used in the evaluation of the conductivity. In the design and analysis of the process investment it was found that due to the low need of production (manufacturing), the space necessary for the implement of the process won't be commanding and the investment in equipment will be approximately 154000 €. The investment in raw materials will be near 1,41 M€ for the polymerization at -10°C and 1,33 M€ for the polymerization at 20°C. (annually).

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	3
1.3	Organização da Tese .....	4
<b>2</b>	<b>Estado da Arte .....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Descrição Técnica e Discussão dos Resultados .....</b>	<b>9</b>
3.1	Descrição técnica .....	9
3.1.1	Síntese de polianilina.....	9
3.1.2	Medição de condutividades.....	12
3.1.3	Análise SEM (Scanning Electron Microscopy) .....	16
3.2	Discussão dos resultados.....	17
3.2.1	Síntese de PANi .....	17
3.2.2	Análise de condutividade .....	19
3.2.3	Reprodutibilidade da síntese.....	23
3.2.4	Análise TOC do efluente .....	27
3.2.5	Dimensionamento do processo.....	28
3.2.6	Análise do investimento .....	38
<b>4</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>44</b>
5.1	Objectivos Realizados.....	44
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	44
5.3	Limitações e Trabalho Futuro .....	44
5.4	Apreciação final .....	45
Anexo 1	Cinética da polimerização da anilina.....	49
Anexo 2	Espectroscopia de Impedância Electroquímica <sup>[14]</sup> .....	53
Anexo 3	Medição de condutividade.....	56
Anexo 4	Diagramas de Nyquist e respectivas curvas de ajuste. ....	62

<b>Anexo 5</b>	<b>Ficha de especificações da PAni fornecida pela Sigma-Aldrich .....</b>	<b>71</b>
<b>Anexo 6</b>	<b>Análise do investimento .....</b>	<b>72</b>

# Notação e Glossário

## *Lista de Siglas*

PAni	Polianilina
APS	Persulfato de amónio
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
NMR	Nuclear magnetic resonance
ANL	Anilina
SEM	Scanning electron microscopy
TOC	Total organic carbon



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Os polímeros são uma classe de materiais em crescente expansão, cuja importância é notória no desenvolvimento económico da sociedade actual.

Estes materiais têm aplicações alargadas, desde o fabrico de peças, até à sua incorporação noutros materiais, de forma a melhorar as suas características.

Durante bastante tempo os polímeros foram considerados materiais isolantes eléctricos. Contudo, hoje em dia, sabe-se que, além dos isolantes, existe uma outra classe de polímeros denominada de polímeros condutores, com variadas aplicações e em franca ascensão. Estes polímeros são macromoléculas que possuem na sua estrutura um extenso sistema de ligações  $p$  conjugadas e tornam-se condutores eléctricos a partir de um processo denominado de dopagem.

De entre estes polímeros condutores pode-se destacar a Polianilina (PAni), a qual apresenta propriedades com elevado interesse, como a sua condutividade, estabilidade ambiental, reacções com elevado rendimento e baixo custo do seu monómero.

A Polianilina resulta da polimerização da anilina em meio ácido, na presença de um oxidante, podendo-se melhorar as suas características pela adição de dopantes. Este polímero foi primeiramente relatado em 1862 com o nome de negro de anilina estando, actualmente, bem estabelecido no mercado. <sup>[1]</sup>

Assim, a PAni pode existir em várias formas, as quais diferem nas suas propriedades físicas, dependendo do seu estado de oxidação. Deste modo, pode existir PAni na forma de leucoesmeraldina, completamente reduzida (quando  $1-y=0$ ), na forma de pernigranilina, completamente oxidada ( $1-y=1$ ) e na forma de esmeraldina ( $1-y=0,5$ ), sendo esta última a mais estável e a que exhibe maior condutividade eléctrica, quando submetida a protonação (conhecida como sal de esmeraldina). <sup>[2]</sup>

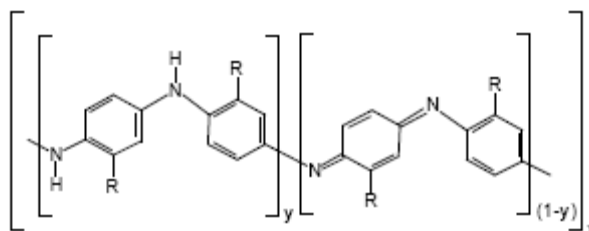


Figura 1 - Esquema genérico dos estados oxidados e reduzidos da PAni. <sup>[2]</sup>

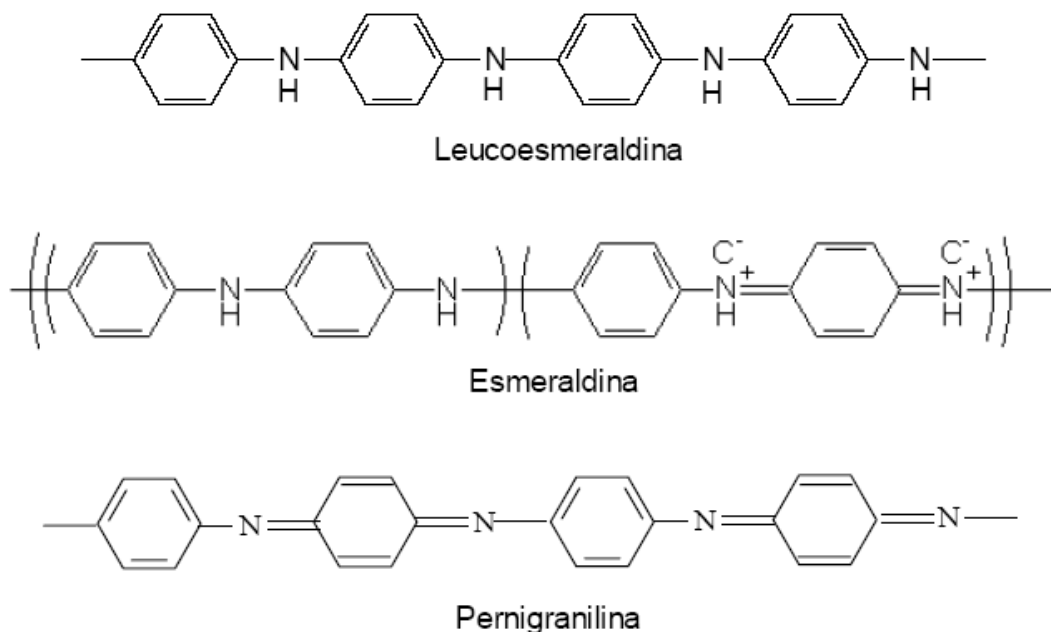


Figura 2 - Estruturas da PAni nos seus principais estados de oxidação <sup>[3]</sup>

De entre os estados possíveis da PAni, o que demonstra maior interesse é aquele no qual o polímero apresenta características de semicondutor, ou seja, o estado de sal de esmeraldina. Quando a Polianilina se encontra neste estado, como já foi referido anteriormente, apresenta uma maior condutividade eléctrica, aumentando deste modo a sua gama de aplicabilidade.

Pela sua condutividade, a PAni pode ser usada como plástico condutor, em revestimentos condutores, adesivos ou em tintas. Neste trabalho, incidiu-se particularmente no último tipo de aplicação referido, no qual a PAni é incorporada numa tinta com o intuito de melhorar as características anti-corrosivas da mesma.

Outro factor a ter em conta na produção de Polianilina é a sua solubilidade, que deve ser a mais alta possível, de forma a facilitar a sua incorporação noutros materiais. Contudo, a PAni, na sua forma original não apresenta uma boa solubilidade, sendo necessária a introdução de substâncias na sua constituição denominadas de dopantes.

Por fim, devido ao crescente alarmismo e constante alteração das condições atmosféricas, é necessário ter em consideração o efluente gerado na produção do polímero. Para isso é necessário caracterizar o tipo de efluente resultante e propor um possível tratamento para o mesmo, de modo a minimizar o seu impacte na natureza.

Deste modo, o principal objectivo deste trabalho incide na produção de Polianilina, cuja condutividade seja suficientemente elevada, de modo a promover uma melhor eficácia das tintas, na protecção de materiais contra a corrosão.

É necessário ainda referir, que este trabalho surge no seguimento de um trabalho anterior realizado por Raquel Boaventura, cujo tema se encontra relacionado com a implementação de um processo de produção de PANi, mais concretamente na iniciação do mesmo. Deste modo, o trabalho realizado não se refere à iniciação de um processo de produção, mas sim à optimização do mesmo.

## 1.2 Contributos do Trabalho

Este trabalho incide no estudo da polimerização de polímeros condutores, nomeadamente a Polianilina. Estes produtos, apesar de terem grande importância industrial a nível mundial, a título nacional não se apresentam como produtos importantes para o desenvolvimento da economia portuguesa.

Deste modo, apresenta-se neste projecto uma ideia que visa o aproveitamento de recursos no seio da CUF - Químicos Industriais, com o objectivo de obter um produto, cujas características podem ser vantajosas, estudando-se deste modo, a viabilidade da sua aplicação no mercado português.

Relativamente aos recursos usados, é importante referir que, na produção de Polianilina, praticamente não se usam recursos externos à empresa, trazendo, assim, vantagens óbvias para a empresa.

Outro aspecto inovador que se encontra neste projecto consiste na produção de PANi, usando condições operatórias pouco usuais, principalmente o uso de temperaturas negativas de polimerização as quais podem trazer aspectos positivos às características do produto. Através de literatura consultada, foi possível verificar que, PANi sintetizada a temperaturas negativas apresenta uma melhor estabilidade do produto, maior peso molecular e eficiência da reacção.

Deste modo, a principal novidade deste trabalho encontra-se no facto de se terem efectuado polimerizações a temperaturas negativas em meio aquoso, o que não é usualmente encontrado em estudos já publicados.

Por fim, outra novidade presente no trabalho efectuado consiste no uso de cloreto de sódio, em detrimento do frequentemente encontrado cloreto de lítio, por forma a evitar o congelamento da mistura reaccional. O uso de cloreto de sódio é mais proveitoso, uma vez que é uma substancia menos dispendiosa e evita uma maior preocupação no tratamento de efluente.

### 1.3 Organização da Tese

O trabalho encontra-se organizado da seguinte forma: Introdução, Estado da arte, Descrição técnica e discussão dos resultados, Conclusões e Avaliação do trabalho realizado.

No capítulo da introdução faz-se uma breve apresentação do produto e do grupo de materiais em que se insere, abordando, de uma maneira geral, os polímeros condutores. Neste capítulo faz-se, também, referência ao tipo de polianilina produzida e às suas características moleculares.

No capítulo do estado da arte são referidos os principais promotores do desenvolvimento do estudo da polianilina, bem como os principais produtores mundiais e respectivas patentes criadas pelos mesmos.

Quanto ao terceiro capítulo, este é considerado o de maior importância, uma vez que, nele se encontra o cerne do trabalho, ou seja, os resultados do estudo efectuado e respectiva análise do mesmo.

Relativamente ao capítulo Conclusões, como o próprio nome indica, neste capítulo são descritas as principais conclusões retiradas do trabalho efectuado.

Por fim, encontra-se a Avaliação do trabalho realizado, que consiste na análise dos objectivos propostos e respectiva realização. Neste capítulo são também analisadas as dificuldades encontradas no cumprimento dos mesmos.

## 2 Estado da Arte

A polianilina, como já referido anteriormente, é um polímero, cujo interesse tem vindo a crescer exponencialmente nos últimos anos, devido às suas características específicas, de entre as quais se pode salientar a sua condutividade.

Um factor representativo do desenvolvimento do seu estudo é a quantidade de artigos e patentes publicados, os quais contribuem enormemente para a transferência de informação. Neste capítulo estão descritos alguns desses estudos, mais relevantes para o tema da optimização do processo de síntese de polianilina condutora.

Assim, o autor Jussila e alguns colaboradores <sup>[4]</sup> criaram uma patente com um novo método de preparação de polianilina em meio aquoso, contendo anilina e oxidante. A polimerização é efectuada num reactor tubular, o qual apresenta misturadores estáticos, podendo-se apresentar associações de vários reactores em paralelo. Esta patente é importante porque foi a primeira a ter em conta os factores de mistura da reacção em paralelo com o controlo da temperatura da mesma. Para além disso, explicita várias conformações possíveis numa instalação para produção de PANi, não mantendo um modelo rígido.

Relativamente às quantidades a usar na mistura reaccional, Chang Su e colaboradores <sup>[5]</sup> estudaram a razão entre as concentrações de anilina e oxidante (APS) e a concentração de HCl, e o seu efeito na estrutura da cadeia e nas propriedades eléctricas da polianilina. Chegaram à conclusão que, para uma razão de concentrações baixa e concentração de HCl elevada, se obtém polianilina de elevada condutividade ( $1-10 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Através de estudos de FTIR e UV-Vis mostraram que, para uma razão de concentrações elevada e uma baixa concentração de HCl, existem oligómeros de anilina, resultando na diminuição da condutividade do produto.

Ainda assim, num artigo publicado em 2002 pela IUPAC <sup>[6]</sup>, oito investigadores de várias instituições, em diferentes países, seguiram o mesmo protocolo de preparação de polianilina condutora, que o usado por Chang Su. Neste procedimento, usaram como reagentes anilina, persulfato de amónio e ácido clorídrico. As experiências foram realizadas em meio aquoso, à temperatura ambiente, tendo sido feitas análises de condutividades dos produtos obtidos. Os autores chegaram à conclusão que, a condutividade da PANi pode ser afectada pelas condições de preparação das amostras, pelo tempo de armazenamento e pela temperatura de polimerização.

Algum tempo depois, os investigadores Dayane Silva e Olacir Araújo <sup>[1]</sup> publicaram um artigo onde avaliaram o teor de anilina em resíduos provenientes da síntese de PANi. A síntese foi efectuada, usando persulfato de amónio como oxidante e ácido clorídrico como dopante. Foi

feito um estudo da influência dos parâmetros de síntese: concentração inicial de anilina, razão molar ácido/anilina e razão molar oxidante/anilina, com o intuito de minimizar a concentração de anilina nos resíduos. Deste modo, os autores chegaram à conclusão que, o aumento da quantidade de oxidante favorece o processo de polimerização. Chegaram também à conclusão que, o aumento da concentração inicial de anilina favorece a formação de cadeias poliméricas maiores, aumentando a conjugação e, conseqüentemente, diminuindo o *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, favorecendo a condutividade da PAni.

Tendo em conta o efeito da temperatura na polimerização da anilina, o investigador Adams em conjunto com outros investigadores <sup>[7]</sup> publicaram um estudo, onde descrevem a polimerização química oxidativa de anilina em solução de ácido clorídrico a temperaturas negativas. Neste artigo os autores referem que polianilina de alto peso molecular, pode ser sintetizada a baixas temperaturas, tipicamente entre -25°C e -30°C, tendo-se que usar um soluto inerte (tipicamente cloreto de lítio), para promover a mobilidade do meio reaccional. Estes investigadores puderam concluir que, para produzir PAni a temperaturas negativas, é necessário usar um sal como o cloreto de lítio para evitar o congelamento da mistura reaccional. Puderam concluir que, ambas as condições de temperaturas negativas, como o uso de sais para evitar o congelamento, favorecem a produção de um polímero com maior peso molecular. Concluíram também que, o pH óptimo deve rondar 0,5 - 0,8, daí o uso de ácido como dopante para diminuir o pH da mistura.

Ainda relacionado com o tema do uso de temperaturas negativas na polimerização, Konyushenko e outros investigadores <sup>[8]</sup> observaram que a polimerização da anilina se processa, não só para misturas líquidas, a 20°C ou -5°C, mas também em gelo a -24°C. Neste artigo, os autores estudaram o uso dum ácido forte e dum ácido fraco na síntese de polianilina, usando como oxidante o persulfato de amónio. Deste estudo, os autores concluíram que, a polimerização de anilina com APS se processa bem, também no estado sólido da mistura reaccional. Concluíram também que, uma diminuição da temperatura provoca um ligeiro aumento da condutividade da PAni e maior peso molecular do polímero. Verificaram ainda que, os nanotubos obtidos a estas temperaturas apresentam a mesma morfologia, tanto no estado sólido como no estado aquoso.

Noutro artigo relacionado com o efeito da temperatura na PAni obtida, os autores Yilmaz e Küçükyavuz <sup>[9]</sup> estudaram a influência da temperatura, desde 25°C até -25°C, nas características da polianilina resultante, nomeadamente o seu peso molecular, cristalinidade, condutividade eléctrica e propriedades térmicas e morfológicas. Neste trabalho anilina foi oxidada em meio aquoso com persulfato de amónio como oxidante e ácido clorídrico de concentração 1M. Foi usado cloreto de lítio para evitar o congelamento. Assim, os

investigadores verificaram que, à medida que se diminui a temperatura reaccional, o peso molecular do polímero aumenta, aumentando também a sua cristalinidade. Com esta variação os autores verificaram ainda que, a estabilidade térmica da PANi, também aumenta com a diminuição da temperatura da polimerização.

Em relação ao tema de condutividades, Zhang <sup>[10]</sup> dá a conhecer a influência da pressão e do tempo de prensagem usados na preparação de pastilhas de polianilina. Neste artigo é possível verificar a alteração dos valores de condutividade da polianilina, com a alteração das condições de preparação das pastilhas para análise, ou seja, é possível verificar que, à medida que se aumenta a pressão aplicada às amostras de PANi, aumenta a condutividade da mesma, até um valor óptimo de pressão, a partir do qual começa a diminuir. Em relação ao tempo de prensagem, verifica-se o mesmo fenómeno, ou seja, existe um valor de tempo de prensagem óptimo.

Ainda no tópico de condutividades, Van der Pauw <sup>[11]</sup> propõe, num artigo, um método para analisar a resistividade de amostras com formas e tamanhos arbitrários. A partir do valor de resistividade de uma amostra, é possível determinar a sua condutividade.

Para além dos artigos anteriores, Jacosalém e alguns colaboradores <sup>[12]</sup> avaliam, no seu artigo, a condutividade de uma amostra de polianilina dopada com ácido clorídrico, através do método das quatro pontas. Foi possível verificar que, o método das 4 pontas é um método adequado à análise de condutividades de amostras de PANi.

Continuando nas medidas de condutividades, os investigadores Giroto e Santos <sup>[13]</sup> descrevem os métodos mais usados para determinar a resistividade eléctrica DC em materiais sólidos. Neste artigo encontra-se um pequeno resumo de conceitos fundamentais relacionados com a resistividade eléctrica em materiais. Neste artigo é possível verificar que, apesar de existirem vários métodos possíveis para análise de condutividades, no caso da PANi, o método mais favorável deverá ser o método das 4 pontas.

Fernandes <sup>[14]</sup>, na sua dissertação para obtenção do grau de doutor em engenharia química, dá uma introdução à temática de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), como forma de análise da resistividade de um sistema condutor. A partir da análise de resistividade é possível obter o valor de condutividade de um sistema condutor.

Arromba de Sousa em conjunto com outros investigadores <sup>[15]</sup> infere no tratamento de resíduos, onde estudam métodos convenientes de tratamento dos resíduos resultantes da produção de polianilina. Os autores estudaram, também, a melhor opção de descarga dos respectivos resíduos, chegando à conclusão que, a adsorção de matérias tóxicas presentes nos resíduos, pode ser efectuada mediante o uso de carvão activado. Foram testados outros tipos de tratamento do efluente, os quais não se mostraram eficientes.

Relativamente à cinética da reacção de polimerização da anilina, Gill e outros colaboradores <sup>[16]</sup> estudaram os parâmetros cinéticos relativos à polimerização da anilina a 5°C e 25°C. Neste estudo compararam-se os parâmetros cinéticos a temperaturas diferentes e com o uso de dois oxidantes diferentes. Para analisar os parâmetros foi usada espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), a qual se mostrou ser uma técnica conveniente para analisar a cinética da polimerização da anilina. Noutro artigo acerca da cinética da polimerização em causa, Fu e Elsenbaumer <sup>[17]</sup> fazem um estudo dos parâmetros cinéticos da polimerização de anilina com persulfato de amónio como oxidante, em vários meios ácidos aquosos, diferentes concentrações e razões oxidante/anilina. Este estudo foi efectuado com base em calorimetria, o qual se mostrou, assim como o método NMR, adequado à análise cinética da reacção em questão.

Ainda no tema relativo à cinética reaccional, o investigador Gomes de Souza, com o apoio de outros investigadores, <sup>[18]</sup> descreve, no seu artigo, um método para determinar as constantes cinéticas em polimerizações de anilina, na presença de ácido sulfúrico.

Ahmed <sup>[19]</sup> investigou, também, a polimerização de anilina, mas na presença de ácido clorídrico. Neste trabalho está evidenciado o estudo dos parâmetros referentes à cinética da polimerização oxidativa da anilina, através da análise da absorvância.

Finalmente, Wei com outros colaboradores <sup>[20]</sup> publicaram um estudo, onde apresentam um método conveniente para determinar a taxa de formação na polimerização electroquímica da anilina em meio aquoso ácido.



## 3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

### 3.1 Descrição técnica

#### 3.1.1 Síntese de polianilina

No processo de síntese de polianilina podem-se usar vários métodos de produção, como foi possível verificar através da literatura consultada para concluir este trabalho. Assim, pode-se produzir PANi através de métodos electroquímicos, químicos, enzimáticos, plasma, entre outros processos especiais.

No que diz respeito à polimerização química, esta pode subdividir-se em vários tipos, sendo a polimerização química por solução, o tipo mais usado. <sup>[23]</sup>

Neste trabalho, optou-se pela polimerização química por solução, devido ao aproveitamento dos recursos disponíveis na empresa e devido ao facto de, por ser produzida em solução, a PANi resultante deste método apresenta-se mais facilmente processável para posteriores aplicações.

Relativamente às condições operatórias usadas neste trabalho, é importante explicar o porquê do uso de temperaturas negativas e quais os efeitos que estas condições têm nas propriedades da polianilina.

Deste modo, e por pesquisa em literatura existente, verificou-se que a PANi, conforme o decréscimo da temperatura de polimerização, tem uma alteração significativa das suas propriedades físicas, nomeadamente o seu peso molecular, cristalinidade e morfologia das partículas de polianilina. <sup>[7],[8],[9]</sup>

Em relação ao peso molecular, foi possível verificar que, à medida que diminui a temperatura de reacção, aumenta o seu valor. Verificou-se que a cristalinidade varia do mesmo modo que o peso molecular. <sup>[7],[9]</sup>

No que diz respeito à morfologia das partículas de PANi, verifica-se que esta muda de uma morfologia em pó, para uma morfologia tubular, à medida que diminui a temperatura de polimerização. <sup>[9]</sup>

Um ponto importante referir, é o facto da estabilidade do polímero aumentar com a diminuição da temperatura. <sup>[9]</sup>

É ainda importante referir que, a condutividade do produto não se altera significativamente com a alteração da temperatura de polimerização, o que indica que é independente do peso molecular. <sup>[7],[9]</sup>

Por fim, na síntese de polianilina, como em qualquer outro processo reaccional, é fulcral ter em consideração a cinética da reacção em questão, nomeadamente todos os parâmetros envolvidos na mesma, como a velocidade de reacção e as constantes cinéticas características. No anexo 1 encontra-se descrita a cinética da polimerização da anilina deste processo.

### 3.1.1.1 Reagentes

Neste trabalho, mais concretamente na polimerização da anilina, usaram-se os seguintes reagentes:

- Ácido clorídrico (HCl) a 34%, proveniente da CUF-QI;
- Anilina, proveniente da CUF-QI;
- APS ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) a 98%, fornecido pela Sigma-Aldrich;
- Salmoura concentrada, proveniente da CUF-QI;
- Polianilina (*emeraldine salt long chain, grafted to lignin*), fornecida pela Sigma-Aldrich, para comparação.
- Carvão activado.

### 3.1.1.2 Procedimento experimental

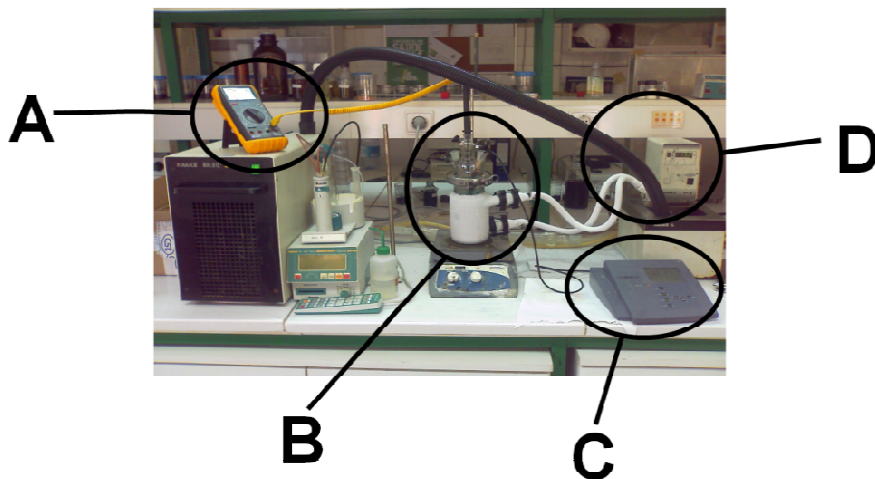
Em relação ao procedimento experimental, é necessário referir que este é semelhante para todos os ensaios.

1. Controlar a temperatura do reactor (conforme os ensaios efectuados, utilizaram-se as temperaturas de 20 °C, -5 °C, -10 °C e -15 °C);
2. Medir 228,2 mL de água desionizada e introduzir no reactor;
3. Introduzir 16,2 g de HCl 0,5 M ao meio aquoso, no reactor;
4. Introduzir 5,59 g de Anilina;
5. Pesar 17,46 g de APS 0,25 M e introduzir no reactor;
6. Monitorizar a evolução da reacção, através da alteração da temperatura no reactor, uma vez que é fortemente exotérmica;
7. Conforme a temperatura usada, o tempo de reacção vai ser diferente, ou seja, para temperaturas menores é necessário esperar mais tempo pelo fim da reacção e vice-versa;

8. Filtrar o produto obtido, com bomba de vácuo;
9. Lavar o produto com 300 mL de água;
10. Filtrar novamente o produto.
11. Deixar secar em estufa durante algum tempo.

NOTA: É importante referir que, para as polimerizações a temperaturas negativas, é necessário usar salmoura, de modo a evitar o congelamento do meio aquoso. Assim, no segundo passo do procedimento experimental, introduz-se no reactor 228,2 mL de salmoura em detrimento da água desionizada. O procedimento experimental evidenciado anteriormente foi proposto pelo orientador na empresa em conjunto com o autor, podendo ser flexível conforme as quantidades a produzir e possíveis alterações que se pretendam introduzir no produto.

Na figura 3 apresenta-se a montagem laboratorial usada na polimerização da anilina.



- A - Termómetro;
- B - Reactor encamisado;
- C - Medidor de pH;
- D - Banho termostatizado.

**Figura 3** - Esquema da montagem laboratorial de síntese de polianilina.

Para além do procedimento experimental descrito anteriormente, descreve-se de seguida o procedimento referente ao tratamento do efluente resultante:

1. Recolher duas amostras de efluente de 100 mL;
2. Juntar a uma das amostras carvão activado na proporção de 0,5%;
3. Agitar a solução e deixar repousar durante cerca de 5 min;
4. Filtrar a solução com auxílio de um filtro de Buchner e uma bomba de vácuo;
5. Armazenar a solução resultante;
6. Analisar as duas amostras de efluente, nomeadamente o resultado de TOC e comparar os valores.

Para o tratamento de efluente considerou-se o uso de carvão activado, baseando-se num artigo que considerou o uso do mesmo. Contudo, alterou-se o procedimento em relação à quantidade de carvão a usar uma vez que, no referido artigo, a quantidade usada seria desmesuradamente elevada. <sup>[15]</sup>

### 3.1.2 Medição de condutividades

Neste capítulo é feita uma descrição do procedimento usado para analisar a condutividade das amostras de PANi, desde a preparação das pastilhas de polianilina (condições de prensagem) até à análise em concreto da condutividade, através do método EIS.

Na preparação das pastilhas de polianilina seguiram-se como condições de prensagem, as descritas na tabela 1:

Tabela 1 - Condições de prensagem da polianilina. <sup>[10]</sup>

Condições de prensagem	Valores
Pressão (MPa)	70
Temperatura (°C)	temp. amb. (≈25°C)
Tempo de prensagem (min.)	3
Diâmetro da pastilha (mm)	20
Espessura da pastilha (mm)	≈1,5

A condutividade da PANi depende na capacidade de transportar carga pelos portadores através do polímero e na sua capacidade para saltar através das cadeias do polímero. Deste modo, a condutividade da polianilina é o somatório da condutividade entre cadeias ( $\sigma_B$ ) e da condutividade dentro das mesmas ( $\sigma_H$ ):

$$\sigma = \sigma_B + \sigma_H \quad (\text{Eq.1})$$

Anteriormente era aceitável dizer que, à medida que se aumentava a pressão, a condutividade aumentaria devido à remoção dos espaços dentro das pastilhas. Deste modo, suponha-se que as condutividades inter e intra-cadeia seriam afectadas do mesmo modo.

Contudo, verifica-se que com o aumento da pressão até um certo valor, a condutividade aumenta, devido à eliminação dos espaços, promovendo um melhor contacto dentro das pastilhas. A partir desse valor a condutividade decresce devido, talvez, ao aumento da cristalinidade e com isto a diminuição da condutividade inter-cadeia. <sup>[10]</sup>

Nas condições de prensagem usou-se 70 MPa, uma vez que se verificou que à medida que aumenta a pressão, na gama de 35-70 MPa, a condutividade das amostras aumenta.

Contudo, se continuar a aumentar a pressão, verifica-se que o valor de condutividade diminui. Conclui-se, deste modo, que a pressão óptima de operação será de 70 MPa.

Em relação ao tempo de prensagem, verifica-se que, do mesmo modo que para a pressão, à medida que aumenta o tempo aumenta a condutividade da pastilha. Isto pode ser explicado com base na teoria atrás descrita, na qual se pode afirmar que, com o aumento do tempo de prensagem, os espaços vazios nas pastilhas são eficientemente ocupados, até um certo valor, aumentando a condutividade da amostra. A partir desse valor, a condutividade da polianilina decresce devido à alteração da cristalinidade da pastilha.

Deste modo, usou-se como tempo de prensagem 3 minutos, uma vez que se verifica que, para um intervalo de 1 a 3 minutos a condutividade aumenta e que, a partir de 3 minutos se verifica um decréscimo da mesma. <sup>[10]</sup>

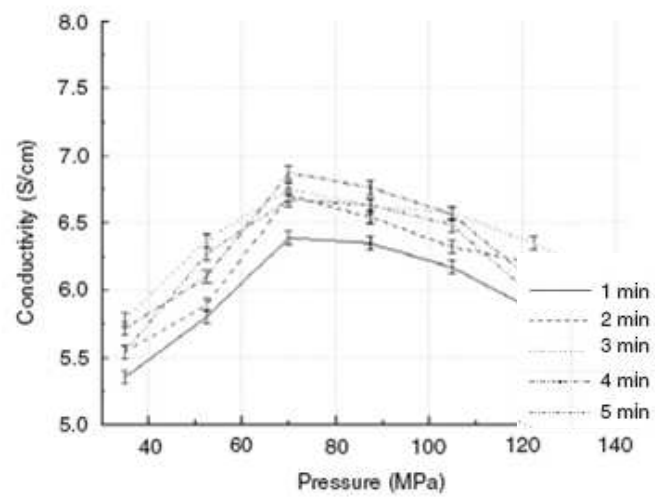


Figura 4 - Gráfico da alteração da condutividade da PANi com a pressão. [10]



Figura 5 - Molde usado na prensagem das pastilhas. [22]



Figura 6 - Prensa usada na preparação das amostras. [22]

Para analisar a condutividade das pastilhas de polianilina fez-se uso de espectroscopia de impedância electroquímica. (anexo 2)

É importante referir que se usou polianilina comercial, fornecida pela *Sigma-Aldrich*, como base de comparação.

  também necessário referir que se usou alumínio para cobrir as pastilhas de PANi, com o objectivo de promover um melhor contacto entre o eléctrodo e a polianilina.

As análises de impedância foram feitas com um potenciostato *Zahner IM6ex*, com potencial de circuito aberto. Para efectuar as medições de impedância usou-se uma gama de frequência de 100 mHz a 100 kHz, com amplitude de sinal de 10 mV.

Após obtidos os valores de impedância foi necessário traduzi-los em termos de condutividades. Para fazer o ajuste, utilizou-se o software *Zview*, usando como circuito eléctrico equivalente, uma resistência (R1) em série com uma resistência (R2) e um condensador (C1) em paralelo:

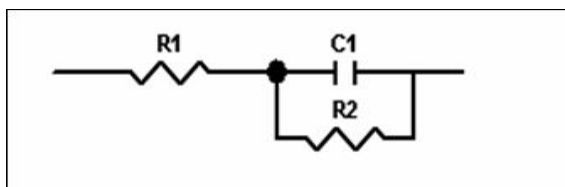


Figura 7 - Circuito equivalente para a polianilina

Depois de obtidas as resistências de cada pastilha foi necessário transformar esses valores em condutividades, através da equa o 2:

$$\sigma = \frac{L}{R_f A_p} \quad (\text{Eq.2})$$

Em que:

$\sigma$  - Condutividade ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ );

$R_f$  - Resistência (ohm);

L - Espessura da pastilha (cm);

$A_p$  - área da pastilha ( $\text{cm}^2$ ).

Um ponto importante a ter em conta no capítulo de análise de condutividades, é o facto de, apesar de ser possível medir a condutividade da PANi através do método de EIS, este não é o método mais apropriado para este tipo de medições, existindo outros métodos

mais adequados a este procedimento, como por exemplo o método das 4 pontas ou *4 probe method*.

No anexo 3 encontram-se descritos vários métodos de medição de condutividade e os fundamentos teóricos em que se baseiam.

### **3.1.3 Análise SEM (Scanning Electron Microscopy)**

Neste trabalho pretendeu-se efectuar uma análise da morfologia das partículas de polianilina, com recurso à microscopia electrónica de varrimento, de modo a possibilitar a comparação das amostras sintetizadas a temperaturas diferentes. Contudo, devido a limitações de disponibilidade de equipamento, até ao momento da entrega do trabalho, não foi possível completar a análise.

Ainda assim, com recurso a artigos já publicados, é possível verificar a diferença morfológica entre a PAni obtida a temperaturas diferentes. <sup>[9]</sup>

Deste modo, espera-se obter, para as amostras a temperaturas mais elevadas, uma morfologia em pó enquanto que, para as amostras a temperaturas mais baixas, se devem verificar partículas de PAni em forma de pequenos tubos bem definidos. <sup>[9]</sup>



## 3.2 Discussão dos resultados

### 3.2.1 Síntese de PANi

Deste trabalho foi possível verificar os seguintes resultados, em relação à polimerização a temperaturas negativas:

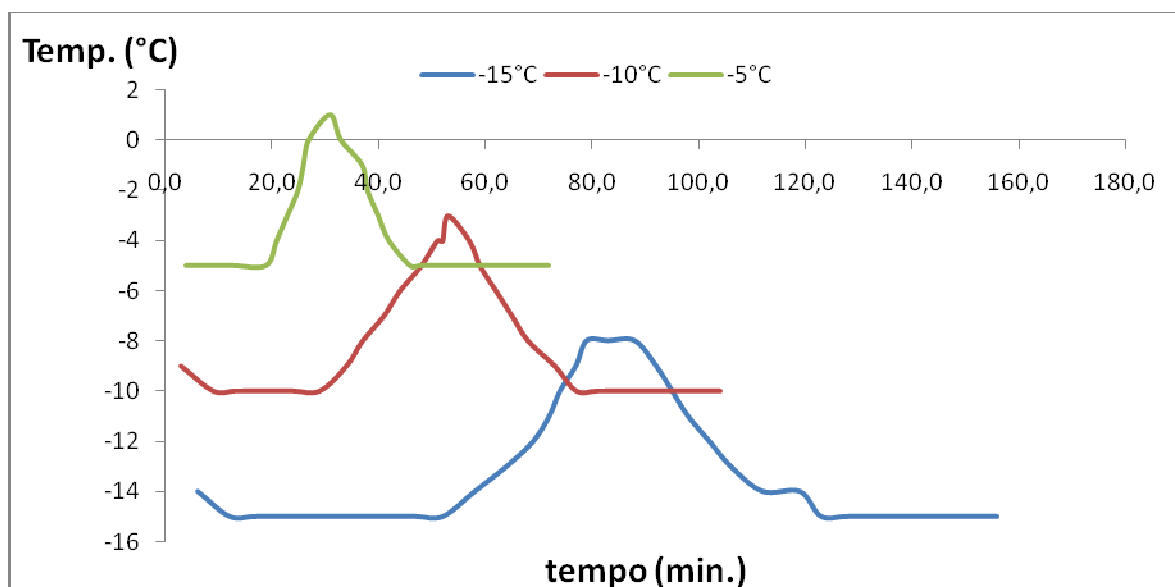


Figura 8 - Perfil de temperatura dos ensaios realizados a temperaturas negativas.

Na figura 8 é possível verificar a alteração nos tempos de polimerização, conforme se diminui a temperatura de reacção.

Da análise do gráfico da figura 8 é possível verificar que, à medida que se diminui a temperatura de polimerização, os tempos de reacção aumentam gradualmente.

Comparando os perfis das diferentes temperaturas, verifica-se que a área abaixo das curvas vai aumentando conforme a diminuição da temperatura.

A nível da altura dos picos dos perfis de temperatura verifica-se que, à medida que se diminui a temperatura, a amplitude dos mesmos vai aumentando, passando de uma amplitude de 6°C para a reacção a -5°C, para uma amplitude de 8°C para a reacção a -15°C. Assim, pode-se verificar o poder exotérmico da reacção de polimerização da anilina, para a qual é necessário ter em consideração o controlo da sua temperatura de reacção, de modo a evitar quaisquer problemas de *runaway*, daí o interesse em promover a polimerização a temperaturas baixas.

Nos perfis de temperatura é possível verificar, para as reacções a -10°C e -15°C, que existe uma pequena variação da temperatura no início da reacção, que pode ser

explicada pelo facto de, à medida que se diminui a temperatura, ser mais difícil impor as condições pretendidas à reacção, apesar de não ser uma condicionante.

É importante referir que (como se vai verificar mais à frente), se optou pela temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  para fazer a análise de reprodutibilidade e comparar com a reacção a  $20^{\circ}\text{C}$ . Escolheu-se esta temperatura por não ter um tempo de polimerização tão elevado quanto a reacção a  $-15^{\circ}\text{C}$ , apresentar os pontos positivos da reacção a temperaturas negativas (não tanto verificados à temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$ ) e não ter as condicionantes inerentes ao controlo da temperatura a  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Com o objectivo de melhor caracterizar as polimerizações a temperaturas negativas, procedeu-se à análise das suas condutividades e das massas de polímero obtidas para cada uma das reacções.

Na tabela 2 encontram-se descritos os resultados referentes às reacções a temperaturas negativas e da amostra de PAni da empresa Sigma-Aldrich.

**Tabela 2** - Comparação dos valores de condutividade e massa obtidos para os ensaios a temperaturas negativas.

Ensaio	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Condutividade ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Massa obtida (g)
T_29	-15	$3,65 \times 10^{-3}$	6,693
T_30	-10	$3,72 \times 10^{-3}$	6,272
T_31	-5	$3,13 \times 10^{-3}$	6,012
T_32	-15	$3,64 \times 10^{-3}$	6,687
SA	-	$2,57 \times 10^{-4}$ *	-
SA [22]	-	$2,80 \times 10^{-3}$	-

\* A condutividade especificada pela Sigma-Aldrich indica um valor de  $4\text{-}6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (anexo 5)

Comparando os resultados obtidos, nomeadamente da condutividade, é possível verificar que, apesar de diferirem ligeiramente, os valores não estão muito diferenciados, o que pode indicar que a condutividade não se altera significativamente com a temperatura.

Ainda assim, é necessário referir que os valores se encontram bastante desviados do que se esperaria, ou seja, o objectivo deste trabalho seria obter polianilina com condutividade equivalente à PAni comercial, cujo valor se encontraria entre  $4$  a  $6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , segundo a informação fornecida pela empresa.

No entanto, através do método de análise de condutividade usado, foi possível verificar que o valor da amostra da empresa Sigma-Aldrich é aproximado dos valores de condutividade das amostras obtidas laboratorialmente.

Assim, é possível concluir que o problema nas análises de condutividade se encontrará, não na PAni sintetizada, mas sim no método de análise.

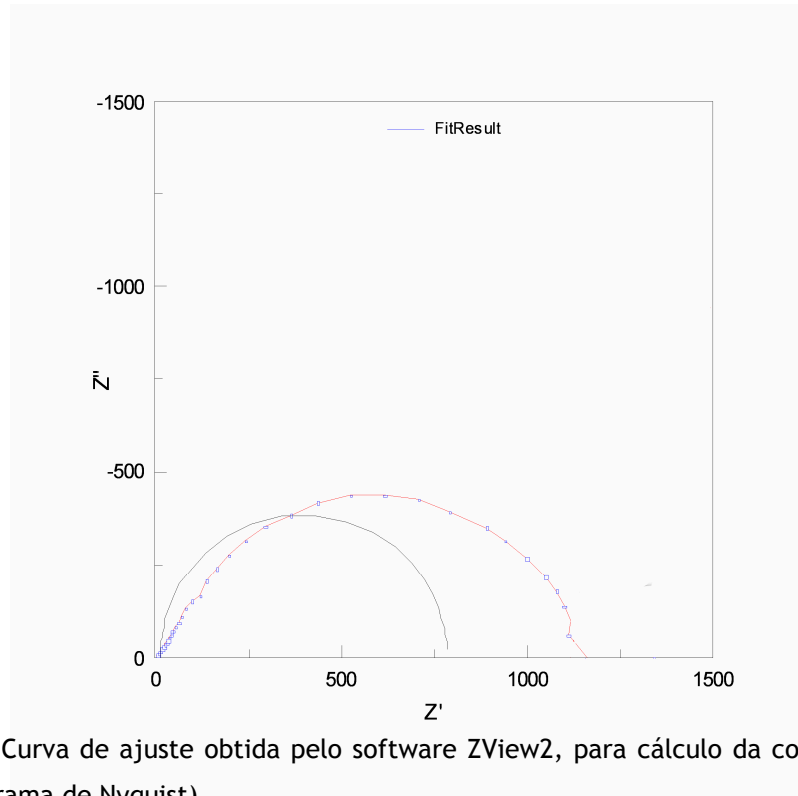
Na tabela 2 observa-se que, os valores de condutividade da amostra SA e das restantes amostras sintetizadas a temperaturas negativas apresentam ordem de grandeza diferente. A discrepância observada pode dever-se ao facto das condições de prensagem das pastilhas de PAni serem mais favoráveis para PAni obtida a temperaturas mais baixas que para temperaturas mais elevadas, aquando da análise de condutividade pelo método de EIS, o qual é bastante sensível a eventuais diferenças nas pastilhas.

Um outro ponto importante que se verifica na tabela anterior é a diferença entre o valor de condutividade da amostra SA e da amostra SA obtida pela Raquel Boaventura na sua tese de mestrado. Esta diferença poderá dever-se às diferenças no tratamento das pastilhas de PAni e nas condições de prensagem das mesmas para análise em EIS.

Relativamente às massas de produto obtido para cada temperatura, é possível verificar que os valores diferem ligeiramente entre si, ainda que se considere que a eficiência da reacção seja aproximadamente a mesma, independentemente da temperatura de reacção. Estas diferenças podem ser explicadas devido às perdas de carga inerentes ao processo usado, nomeadamente na passagem do produto, do reactor para o tratamento final (lavagem e filtração). Ainda em relação às massas pesadas é possível verificar que a massa de PAni pesada apresenta um valor superior à massa de anilina introduzida no meio reaccional. Este facto pode dever-se à existência de impurezas presentes no produto final, nomeadamente a existência de sal resultante da salmoura introduzida para evitar o congelamento do meio reaccional.

### **3.2.2 Análise de condutividade**

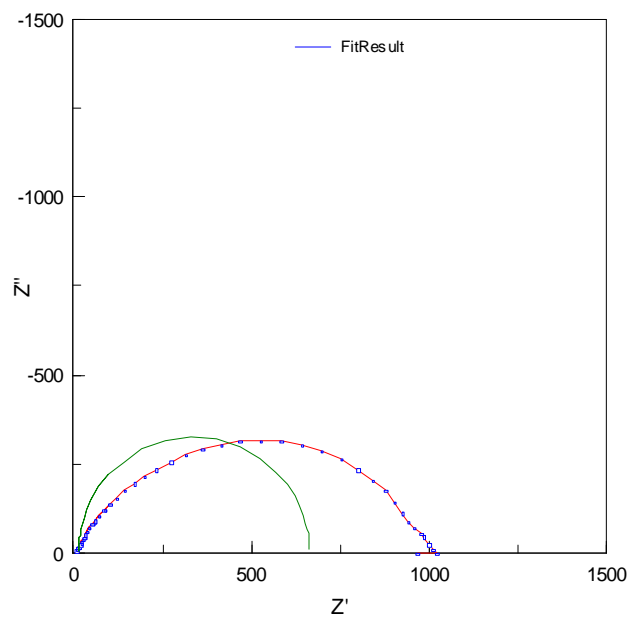
Nas figuras 9,10,11,12 e 13, apresentadas de seguida, estão representados os diagramas de Nyquist, relativos às análises dos ensaios a temperaturas negativas. Nas respectivas figuras encontram-se também representadas as curvas de ajuste aproximadas ao circuito equivalente da polianilina.



**Figura 9** - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade do ensaio T\_29 (Diagrama de Nyquist).

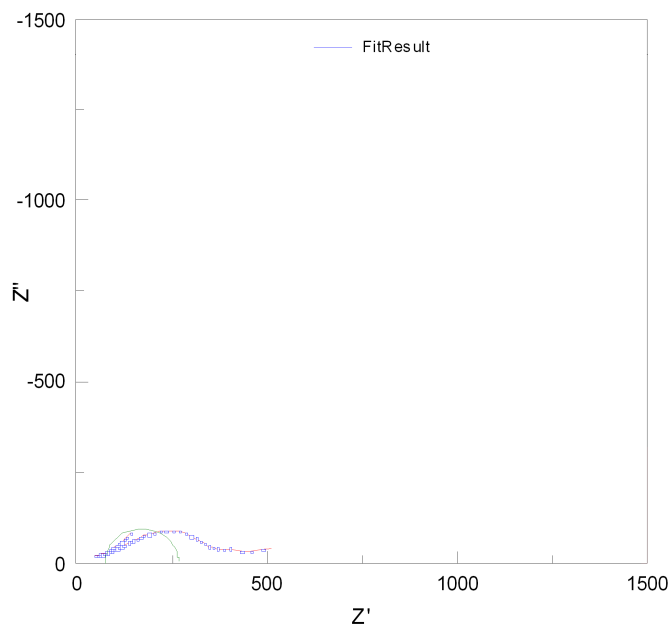
Pela análise da figura 9 é possível verificar a curva característica da polianilina analisada (curva a vermelho), denotando-se uma curva aproximada à que se pretendia obter.

Relativamente à curva de ajuste obtida, é possível notar que se afasta ligeiramente da curva obtida experimentalmente, como seria de esperar. Uma vez que se trata de um ajuste, considera-se o valor mais aproximado como correcto.



**Figura 10** - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade do ensaio T\_30 (Diagrama de Nyquist).

Analisando a figura 10, é possível verificar que, como para a figura 9, se obteve uma curva bem definida do sistema característico da PANi, com a respectiva curva de ajuste associada, mais uma vez algo afastada da curva experimental, como o esperado.

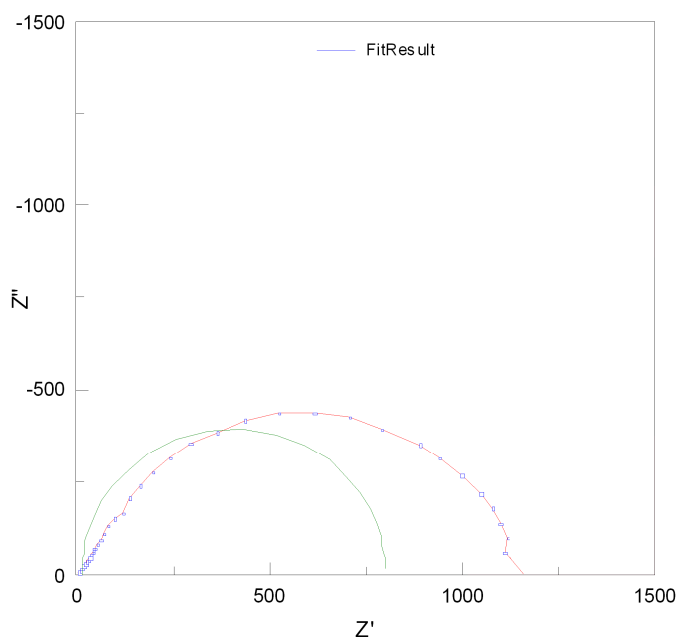


**Figura 11** - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade do ensaio T\_31 (Diagrama de Nyquist).

Na figura 11 verifica-se que a curva experimental não se encontra bem definida como para os dois ensaios anteriores, verificando-se a curva de ajuste ligeiramente afastada da experimental.

Esta alteração da configuração da curva pode ser devida ao facto da dificuldade na medição da condutividade das amostras de PANi através do método de EIS.

Foi possível verificar ao longo do trabalho que, para amostras de polianilina sintetizadas a temperaturas mais elevadas, aumenta o grau de dificuldade na medição de condutividade, talvez pela maior dificuldade de produção de pastilhas a estas temperaturas.



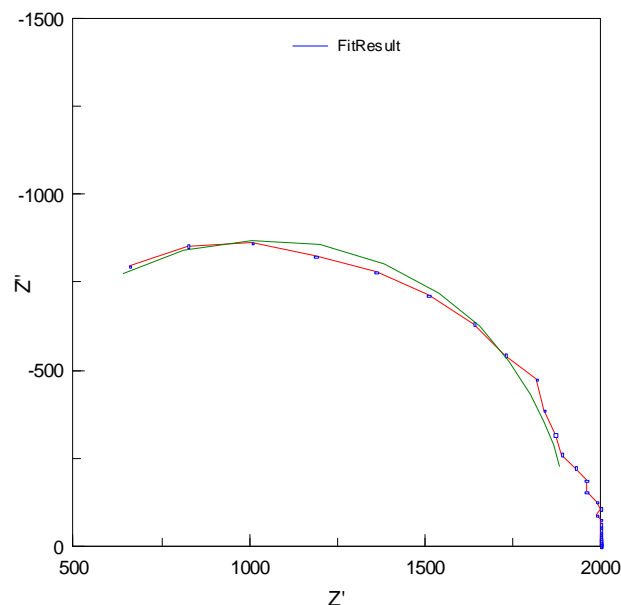
**Figura 12** - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade do ensaio T\_32 (Diagrama de Nyquist).

Nesta figura 12 estão representadas as curvas experimental e de ajuste para o ensaio T\_32, referente à temperatura de  $-15^{\circ}\text{C}$ . Verifica-se, uma vez mais, uma curva experimental bem definida com a respectiva curva de ajuste.

Este ensaio é uma repetição do ensaio T\_29 e, ao fazer-se uma comparação entre os dois, verifica-se que os resultados se encontram bastante aproximados.

Fazendo uma comparação geral dos resultados dos diagramas de Nyquist para os ensaios a temperaturas negativas, verifica-se que, à medida que se diminui a temperatura de polimerização, a área abaixo da curva experimental vai aumentando gradualmente.

Foi possível verificar que, para temperaturas menores, o manuseamento da PAni, mais concretamente na produção de pastilhas para análise de condutividade em EIS, se torna mais simples e a análise de condutividade mais eficaz.

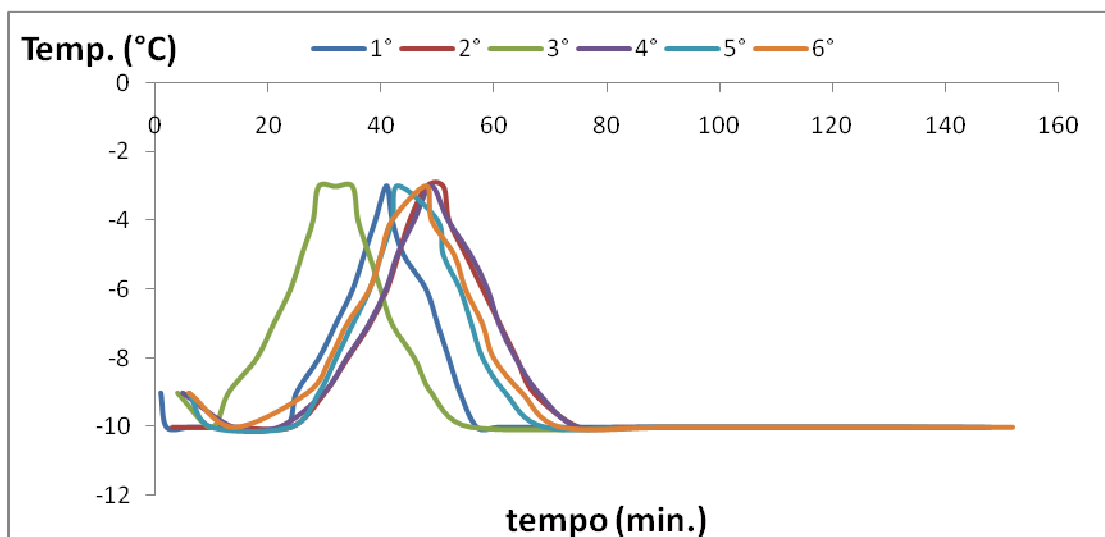


**Figura 13** - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade do ensaio da PANi fornecida pela Sigma-Aldrich (Diagrama de Nyquist).

No gráfico da figura 13 encontram-se as curvas experimental e de ajuste referentes ao ensaio SA, cuja PANi foi fornecida pela Sigma-Aldrich. Neste ensaio verifica-se que as duas curvas são bastante aproximadas. Verifica-se também que a área abaixo das mesmas é mais elevada que para os ensaios efectuados para as amostras laboratoriais.

### 3.2.3 Reprodutibilidade da síntese

Neste capítulo estão descritos os resultados relativos à análise da reprodutibilidade da síntese de PANi, fazendo-se uma comparação da polimerização a 20°C com a polimerização a -10°C.



**Figura 14** - Perfil de temperatura ao longo da reacção, para os vários ensaios realizados a -10°C.

Pela figura 14, relativa à monitorização das reacções a  $-10^{\circ}\text{C}$ , é possível verificar que as curvas apresentam um ligeiro desvio entre elas, apesar de se encontrarem aproximadas.

Mais uma vez é possível notar uma variação da temperatura no início das reacções. No entanto, verifica-se que a temperatura acaba por estabilizar antes do início da curva, não se podendo considerar uma condicionante.

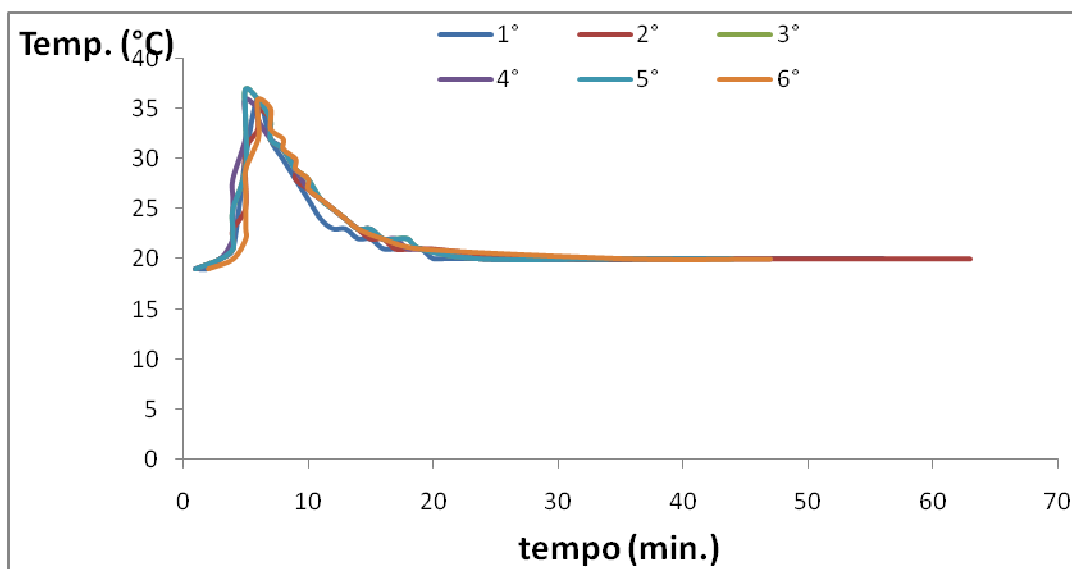


Figura 15 - Perfil de temperatura ao longo da reacção, para os vários ensaios realizados a  $20^{\circ}\text{C}$ .

Da análise da figura 15 é possível notar que as curvas apresentam algumas oscilações de temperaturas ao longo do tempo. Estas oscilações podem ser devidas ao facto da polimerização, a esta temperatura, se dar mais rapidamente (como foi possível verificar no estudo das reacções a diferentes temperaturas), que para temperaturas negativas, sendo mais difícil a monitorização da reacção ao longo do tempo.

Outro facto que se verifica é a inexistência da variação da temperatura no início da reacção, como o verificado para a temperatura negativa, facto este explicado pela maior facilidade de controlo para esta temperatura.

Para estas polimerizações a temperatura positiva, verifica-se que, na análise da sua reprodutibilidade, as curvas se apresentam bastante aproximadas, mais uma vez explicado pela maior facilidade de controlo da temperatura das reacções.

Fazendo uma comparação da reprodutibilidade entre a polimerização a temperatura negativa e a temperatura positiva, conclui-se que se obtém uma melhor reprodutibilidade a temperaturas positivas que a temperaturas negativas, como é possível verificar pela comparação das figuras anteriores. O acontecimento anterior pode ser devido à maior



facilidade em controlar temperaturas positivas que negativas, o que indica que durante a polimerização a temperaturas negativas o processo é, possivelmente mais instável, não implicando que o produto final seja influenciado pela estabilidade durante a reacção.

Ainda assim, a diferença verificada nas curvas pode, também ser devida à concentração de HCl na mistura reaccional, ou seja, uma pequena oscilação na medição de HCl adicionado à solução provocará uma alteração significativa na monitorização da reacção [22]. Relativamente aos ensaios a 20 °C este efeito não é tão notado devido à velocidade de reacção mais elevada, cujo efeito poderá ocultar a alteração pelo ácido nas curvas.

Comparando os gráficos de reprodutibilidade a diferentes temperaturas é possível verificar que a amplitude de temperatura das curvas é mais elevada para o caso a 20 °C, possivelmente pelo controlo deste factor não ser tão significativo como para -10 °C.

Nas tabelas 3 e 4, apresentadas de seguida, encontram-se os resultados relativos aos seis ensaios de reprodutibilidade efectuados para as temperaturas de -10 °C e 20 °C.

Tabela 3 - Comparação dos valores de condutividade e massa obtidos, para os ensaios a -10 °C.

Ensaio	Temp. (°C)	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )	Massa obtida (g)
1	-10	1,12×10 <sup>-2</sup>	7,118
2	-10	1,15×10 <sup>-2</sup>	6,862
3	-10	3,69×10 <sup>-4</sup>	7,123
4	-10	5,27×10 <sup>-3</sup>	6,674
5	-10	2,11×10 <sup>-3</sup>	7,178
6	-10	7,17×10 <sup>-3</sup>	6,512
Média*	-10	1,59×10 <sup>-3</sup>	6,911

\* Quanto à condutividade, a média refere-se à análise depois de misturadas todas as análises de reprodutibilidade.

Na tabela 3 é possível denotar resultados relativos à condutividade e massa de cada amostra a -10 °C.

Comparando os resultados de condutividade, é possível verificar que os valores apresentam algumas variações, não muito significativas. Estas diferenças podem dever-se

ao método de análise usado, o qual, como já mencionado anteriormente, não será o mais adequado para este tipo de produto.

Relativamente à massa de PANi obtida, observaram-se algumas diferenças entre os valores dos diferentes ensaios. Este facto pode ser explicado, tendo por base o efeito da perda de carga durante a transferência do produto, do reactor para o sistema de filtração, e deste para os recipientes de armazenamento de produto. Mais uma vez é possível verificar que a massa de produto é superior à massa de anilina introduzida. Como foi explicado anteriormente, este facto pode dever-se à existência de impurezas presentes no produto final, nomeadamente a existência de sal resultante da salmoura introduzida para evitar o congelamento do meio reaccional.

Tabela 4 - Comparação dos valores de condutividade e massa obtidos, para os ensaios a 20°C.

Ensaio	Temp. (°C)	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )	Massa obtida (g)
1	20	$1,88 \times 10^{-4}$	7,358
2	20	$7,15 \times 10^{-5}$	5,550
3	20	$5,14 \times 10^{-3}$	7,119
4	20	$1,59 \times 10^{-4}$	6,652
5	20	$6,17 \times 10^{-5}$	6,749
6	20	$4,74 \times 10^{-5}$	6,452
Média*	20	$2,14 \times 10^{-3}$	6,647

Assim, é possível verificar que o desvio padrão das condutividades obtidas para os ensaios a 20°C é de  $1,88 \times 10^{-3}$  e para os ensaios a -10°C é de  $4,19 \times 10^{-3}$ .

É possível observar que para ambas as temperaturas, os valores de condutividade apresenta-se com diferenças significativas, como já verificado anteriormente. Estas diferenças não implicam necessariamente que as amostras de PANi não sejam reproduzíveis. Estas variações podem ser devidas à sensibilidade do método EIS em relação às pastilhas e a forma como são produzidas, nomeadamente as condições de prensagem e com isso a promoção do contacto entre o alumínio e a polianilina.

Ainda em relação às condutividades, foi possível analisar que os valores para 20°C são consideravelmente menores que para os ensaios a -10°C, não sendo isto um indicador de que a condutividade será menor para uma temperatura maior. Esta diferença de valores

poderá ser devida, como já analisado anteriormente, às dificuldades de tratamento das amostras para análise de condutividade.

Em termos de massa de polímero obtida, verifica-se uma variação da mesma, devida, possivelmente, a perdas de carga relativas com o manuseamento do produto.

De modo a melhor compreender as diferenças de condutividades entre amostras sintetizadas em condições semelhantes, fizeram-se três ensaios de condutividade a três pastilhas produzidas nas mesmas condições operatórias e repetiu-se três ensaios a uma dessas pastilhas. Os resultados encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 - Valores de condutividade

Ensaio	Condutividade ( $S.cm^{-1}$ )
Rep_1	$6,12 \times 10^{-3}$ ; $6,15 \times 10^{-3}$ ; $6,27 \times 10^{-3}$
Rep_2	$7,95 \times 10^{-3}$
Rep_3	$2,16 \times 10^{-2}$

A partir da tabela 5 é possível verificar que, para ensaios de condutividade efectuados à mesma pastilha, os valores encontram-se bastante aproximados, enquanto que, comparando os valores de condutividade de pastilhas diferentes, se verifica uma oscilação dos mesmos.

Assim, é possível concluir que o problema nas diferenças de valores de condutividades (em amostras sintetizadas em condições semelhantes), estará nas pastilhas de PAni analisadas e não no método EIS. Deste modo, verifica-se que pequenas alterações nas pastilhas implicam oscilações consideráveis nos valores de condutividade.

Os diagramas de Nyquist relativos às análises de reprodutibilidade encontram-se no anexo 4.

### 3.2.4 Análise TOC do efluente

Neste trabalho fez-se a análise do efluente resultante utilizando o ensaio T\_30, antes e após tratamento do mesmo.

Deste modo, obtiveram-se os resultados de TOC (*Total Organic Carbon*) representados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores de TOC obtidos para o ensaio T\_30.

Amostra	TOC (mg/L)
Inicial	267
Final	70

Obs: A amostra inicial refere-se à amostra de efluente sem tratamento com carvão activado a 0,5% e a amostra final refere-se à amostra de efluente tratada com carvão activado.

A partir dos resultados obtidos do tratamento do efluente gerado no ensaio T\_30 a  $-10^{\circ}\text{C}$ , foi possível concluir que um simples tratamento com carvão activado será suficiente para tratar os resíduos líquidos.

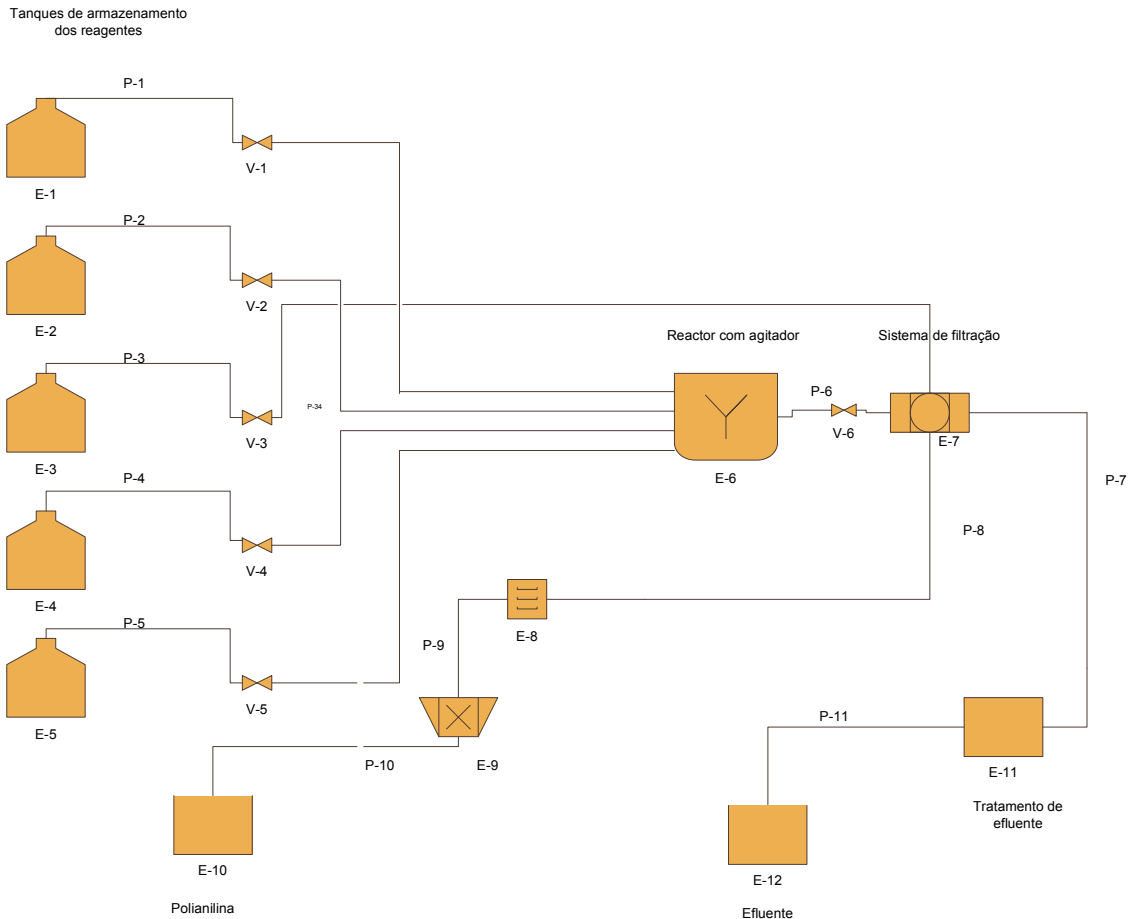
Verificou-se que, com apenas 0,5% de carvão é possível tratar eficazmente o efluente. No entanto, provavelmente, com menor percentagem que a usada, será do mesmo modo viável o seu tratamento.

Relativamente aos padrões legais (4000 mg/L) de emissão em Portugal, verifica-se que o efluente se encontra dentro destes limites, mesmo antes de ser tratado. Ainda assim, é conveniente ter um sistema de tratamento, devido à flexibilidade do processo, ou seja, se se quiser introduzir algumas alterações no processo para melhoramento do produto, o valor de TOC poderá aumentar de intensidade.

É, no entanto, importante referir que estes limites só se impõem a este projecto caso se considere um processo isolado da empresa, ou seja, se se considerar que se trata de um processo integrado numa indústria já implementada, é necessário ter em consideração que o efluente resultante do processo será diluído nos restantes efluentes industriais, diminuindo a sua concentração de TOC.

### 3.2.5 Dimensionamento do processo

Neste trabalho foi efectuado o dimensionamento do processo de produção de polianilina condutora, nomeadamente os tanques de armazenamento de reagentes e produtos, tubagens, reactor de polimerização, sistema de filtração e do sistema de tratamento final do produto. Na figura 16 encontra-se esquematizado o processo referido.



**Figura 16** - Diagrama do processo de produção de PAni.

No diagrama da figura 16   possível identificar os tanques de armazenamento de reagentes do lado direito, com as respectivas válvulas de corte associadas a cada um deles para o caso de serem necessárias operações de manutenção. Seguidamente encontra-se o reactor de polimerização encamisado, para promover o controlo da temperatura do meio reaccional e dotado de um agitador.   necessário referir que a tubagem de ligação dos reagentes ao reactor não confluir o numa só tubagem, tendo entradas distintas no reactor, de modo a evitar a mistura de reagentes antes de se encontrarem no reactor. Imediatamente a seguir ao reactor   necessário existir uma válvula de corte, mais uma vez para operações de manutenção e para o caso de existir alguma emergência.

Após o reactor encontra-se o sistema de filtração do produto, responsável pela separação do produto sólido, do produto líquido.

A partir do sistema de filtração, o produto é separado do efluente, seguindo para uma lavagem final com água destilada, sendo previamente filtrado novamente.

Todo o efluente resultante vai ser transportado até a um sistema de tratamento por adsorção, com carvão activado, sendo posteriormente transportado até um tanque de armazenamento, ou então descarregado directamente nas águas residuais.

Quanto ao produto, após a última filtração, este vai sofrer um tratamento final, que consiste numa secagem em estufa a cerca de 50°C durante algumas horas, passando, em seguida para um triturador onde será transformado em pó. Finalmente, a PANi será armazenada num tanque de armazenamento.

Este processo poderá sofrer alterações configuracionais, caso seja desejável incluir um tanque de comonomero, o qual será usado na polimerização para obter um produto com melhores características, como por exemplo melhor solubilidade. Contudo, é importante ter em conta que, se se pretender a introdução do referido comonomero, será necessário fazer um estudo mais aprofundado da cinética da reacção que, por sua vez, alterará a configuração do reactor.

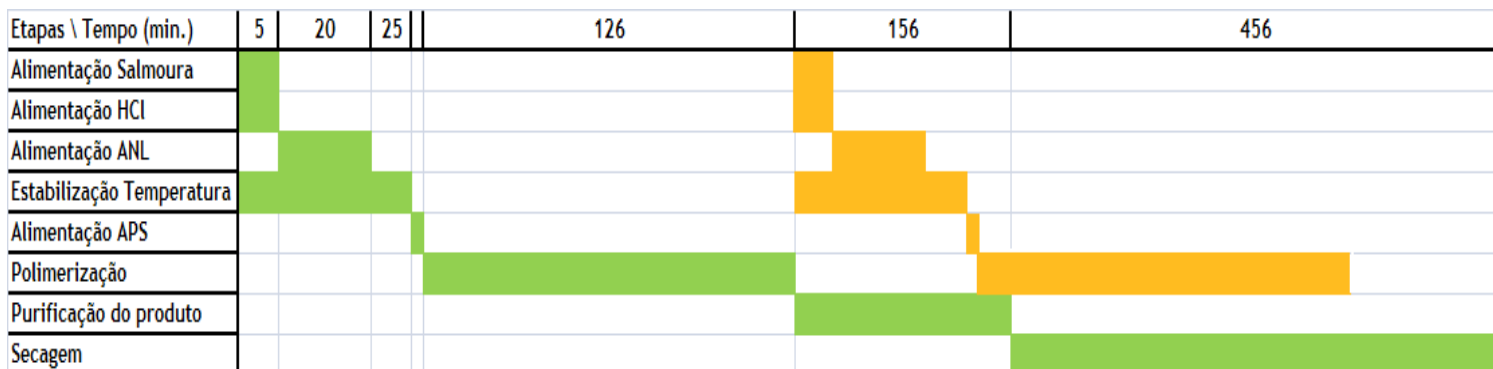


Figura 17 - Diagrama de Gantt do processo.

Na figura 17 estão evidenciadas as etapas do processo e a duração de cada uma delas, para cada ciclo, através de um diagrama de Gantt. Na figura 17 é possível notar a verde o primeiro ciclo e a laranja um segundo ciclo. Observa-se que, a partir do momento em que a polimerização termina, pode-se iniciar um novo ciclo de produção, enquanto se efectua o tratamento final do produto.

Tabela 7 - Descrição dos equipamentos do processo de produção de PAni.

Designação	Equipamento
E-1	Tanque de armazenamento de Salmoura
E-2	Tanque de armazenamento de HCl
E-3	Tanque de armazenamento de Água
E-4	Tanque de armazenamento de APS
E-5	Tanque de armazenamento de Anilina
E-6	Reactor agitado
E-7	Filtro
E-8	Estufa
E-9	Triturador
E-10	Tanque de armazenamento de produto
E-11	Tanque de carvão activado
E-12	Tanque de armazenamento de efluente

### 3.2.5.1 Reactor

Tabela 8 - Tabela estequiométrica

Espécie	Entrada	Variação	Saída
ANL	$N_{ANLO}$	$-N_{ANLO}X$	$N_{ANLO}(1-X)$
APS	$N_{APSO}$	$-N_{ANLO}X$	$N_{ANLO}(1,25-X) *$
PAni	-	$+N_{ANLO}X$	$N_{ANLO}X$

\* Sabendo que  $APS/ANL=1,25$

Uma vez que:

$$-\frac{d[ANL]}{dt} = k_1[ANL][APS] + k_2[ANL][PAni] \quad (\text{Eq. 3})$$

E sabendo os parâmetros cinéticos  $k_1$  e  $k_2$  fica:

$$-r = k_1 [C_{ANL0} (1 - X)] [C_{ANL0} (1,25 - X)] + k_2 [C_{ANL0} X] [C_{ANL0} (1 - X)] \quad (\text{Eq. 4})$$

Partindo da equa o de modela o de um reactor perfeitamente agitado [24]:

$$V = \frac{F_{ANL0} X}{-r} \quad (\text{Eq. 5})$$

E substituindo a equa o 4 na equa o anterior fica:

$$V = \frac{F_{ANL0} X}{k_1 [C_{ANL0} (1 - X)] [C_{ANL0} (1,25 - X)] + k_2 [C_{ANL0} X] [C_{ANL0} (1 - X)]} \quad (\text{Eq. 6})$$

A partir da equa o 6 pode-se determinar o volume de reactor necessário, substituindo os valores na mesma.

O valor de  $F_{ANL0}$  pode ser determinado tendo em conta o valor que se pretende de produto de 100ton/ano, tendo o valor de 8,95 mol/min (valor para efeito de cáculo). Quanto   concentra o inicial de anilina ( $C_{ANL0}$ ) sabe-se que tem o valor de 0,20 M. A conversão ( $X$ ) pode ser considerada com o valor de cerca de 98%. Os valores das constantes cinéticas foram retirados de um artigo, como já foi referido anteriormente, tendo os valores de  $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $0,37 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , para  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente.

Deste modo, o reactor terá um volume de aproximadamente  $30 \text{ m}^3$ , sendo constituído por um agitador incorporado e tendo como material de constru o vidro, de modo a prevenir quaisquer reac es paralelas entre os reagentes e a sua constitu o.

Com o objectivo de controlar a temperatura de reac o considerou-se o uso de uma camisa   volta do reactor.





Figura 18 - Esquema do reator encamisado.

### 3.2.5.2 Tanques de armazenamento:

Relativamente ao tanque de armazenamento de anilina, tendo em conta que o consumo por cada polimerização será de 28 kg, em cada turno diário se efectuam 2 polimerizações e considerando o tempo máximo de uma semana, de armazenamento da anilina, o tanque terá que ter a capacidade de 275 dm<sup>3</sup>.

Quanto ao tanque de armazenamento de oxidante, partindo das relações laboratoriais entre os reagentes, vai ser necessário cerca de 82 kg de oxidante por polimerização. Tendo em conta as condições descritas no parágrafo anterior, verifica-se que será necessário um tanque com cerca de 1,30 m<sup>3</sup> de capacidade.

Em relação ao tanque de salmoura, partindo do princípio que os constituintes terão a mesma concentração a nível industrial como a nível laboratorial, pode-se estabelecer a relação entre a quantidade de anilina e salmoura necessária, a qual será de aproximadamente 9 m<sup>3</sup>.

Para o tanque de ácido clorídrico, pode-se partir do mesmo princípio anterior. Deste modo, o tanque referente ao armazenamento de HCl terá que ter o volume mínimo de 690 dm<sup>3</sup>.

Quanto ao tanque de água desionizada, usada na lavagem do produto, será necessário ter um tanque de armazenamento de cerca de 15 m<sup>3</sup>.

Em relação aos tanques de armazenamento é importante referir que, caso se pretenda um projecto integrado na empresa, estes equipamentos deixarão de ser necessários uma vez que, o abastecimento de reagentes se fará directamente de fontes exteriores.

### 3.2.5.3 Filtro

Em relação ao dimensionamento do sistema responsável pela separação do produto, do restante efluente, seguiram-se algumas indicações propostas na literatura.

No dimensionamento do filtro E-7 foi necessário ter em conta o caudal usado, as características da mistura e, também, qual o tipo de filtro a ser usado. Deste modo, considerou-se o uso de um filtro de pressão Nutsche, o qual é uma versão industrial do típico funil de Buchner laboratorial. <sup>[24]</sup>

Este filtro tem a particularidade de, para além de proceder à filtração do produto, também é capaz de proceder à lavagem do bolo resultante, o que evita o uso de um sistema de lavagem de produto associado ao processo, como é o caso do processo em causa neste trabalho. <sup>[25]</sup>

Este equipamento tem a vantagem de ocupar pouco espaço e ser adequado a um processo que inclua operações de tratamento do produto após a filtração do mesmo. Outra vantagem consiste no facto de ser adequado no caso de manuseamento de substâncias nocivas ou perigosas. <sup>[25]</sup>

Como desvantagens é necessário ter em conta que este equipamento não é adequado para partículas que não se separem bem do meio filtrado e não é adequado para processos em contínuo. <sup>[25]</sup>

No esquema da figura 19 encontra-se a sequência operatória de um sistema de filtração do tipo Nutsche:

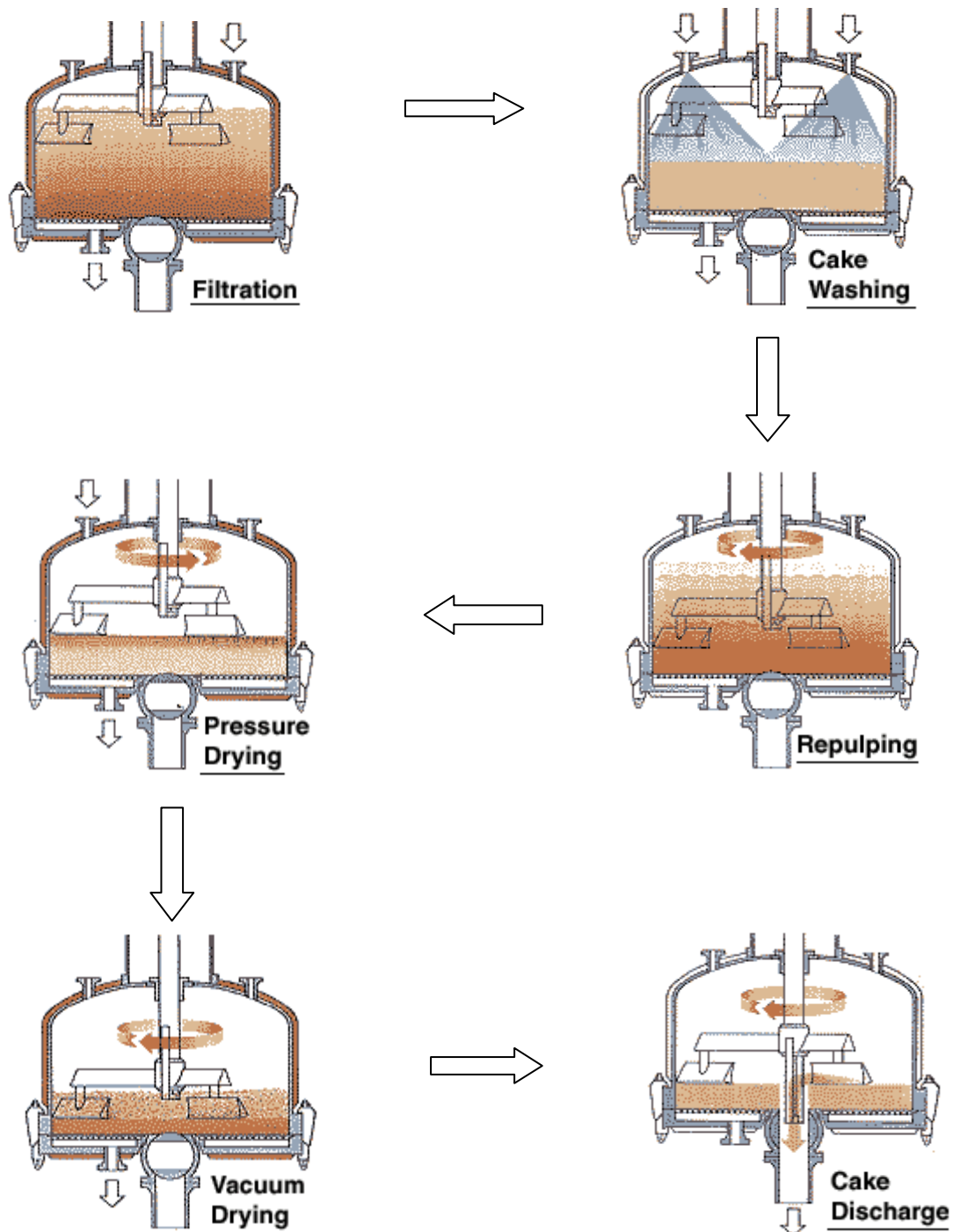


Figura 19 - Esquema do funcionamento do filtro de Nutsche. [25]

### 3.2.5.4 Tubagens

No dimensionamento das tubagens é necessário ter em conta as distancias entre os equipamentos e as diferenças de cotas, estando dependente do espaço disponível.

No entanto, é preciso ter em consideração que, os equipamentos devem ficar suficientemente separados, como norma de segurança e prevenção.

Neste trabalho fizeram-se algumas considerações quanto aos comprimentos de tubagens usados. Deste modo, considerou-se uma distância de cerca de 5 metros desde os tanques de armazenamento de reagentes, até ao reactor. Do reactor ao sistema de filtração considerou-se uma distância mínima de 3 metros. A partir do sistema de filtração, o processo teria cerca de 5 metros de tubagem até ao sistema de tratamento do efluente. Em relação à distância do tanque de água até ao filtro seria de 8 metros. Por fim, deste último equipamento até ao final do processo, considerou-se um comprimento de tubagem de 5 metros. Assim, o comprimento de tubagens total seria de cerca de 40 metros.

Em relação ao diâmetro de tubagens, considerou-se um valor padronizado para toda a tubagem do processo de 2 in, cerca de 5 cm. <sup>[26]</sup>

Quanto ao material de construção das tubagens, considerou-se o uso de aço inoxidável, de modo a evitar a corrosão das mesmas, visto que alguns dos reagentes são substâncias agressivas. Em relação às temperaturas, não foi necessário tecer nenhuma consideração, uma vez que as temperaturas de operação dos reagentes e produtos, não são condicionantes. <sup>[26]</sup>

### 3.2.5.5 Válvulas

As válvulas presentes neste processo são válvulas de corte, destinadas a estabelecer ou interromper o fluxo de fluido, isto é, só devem funcionar completamente abertas ou completamente fechadas.

Como foi possível verificar pelo diagrama do processo, deverão usar-se 6 válvulas adufas.



Figura 20 - Válvula adufa para interrupção o fluxo.

### 3.2.5.6 Tratamento do efluente

A fase de tratamento do efluente é efectuada por intermédio de carvão activado. Em relação a este tipo de sistemas, há que ter em conta que o seu funcionamento consiste na adsorção da matéria pelas partículas de carvão, as quais vão ficando saturadas à medida que a matéria

vai ficando adsorvida na sua superfície, diminuindo a eficiência da coluna. Deste modo, é necessário existir lavagens em contracorrente para melhorar o funcionamento da coluna de carvão activado.

A regeneração do carvão pode ser feita com recurso a um forno, onde a matéria orgânica é oxidada e removida da superfície do carbono.



Figura 21 - Tanque de carvão activado.

### 3.2.5.7 Tratamento final do produto

O tratamento final da PAni resultante consiste numa secagem em estufa e na moagem dos grânulos obtidos, de modo a que o produto se apresente na forma de pó.

Após ser filtrado o produto irá para uma estufa, onde ficará cerca de 5 horas a uma temperatura de 50°C. Depois de seco, passará para um triturador, onde será transformado em pó para posterior aplicação em tintas anti-corrosivas.

### 3.2.6 Análise do investimento

O custo total dos equipamentos deste processo para produção de PANi está descrito na tabela 9, assim como as fontes de auxílio à análise do investimento.

Tabela 9 - Investimento em equipamentos

Equipamento	Preço unitário (€)	Unidades	Preço total (€)	Fonte
Reactor	126600	1	126600	[28]
Filtro	17400	1	17400	[29]
Tanque ANL	-	1	-	-
Tanque APS	-	1	-	-
Tanque Salmoura	1400	1	1400	[27]
Tanque Água	1800	1	1800	[27]
Tanque HCl	-	1	-	-
Carvão activado	2000	1	2000	Est.
Tubagens	1300	-	1300	[27]
Válvulas	60	6	360	[27]
Estufa	1400	1	1400	[28]
Triturador	1100	1	1100	[27]
<b>Total</b>			<b>≈ 154000</b>	

\* Os custos dos tanques de ANL, APS e HCl não estão contabilizados porque, devido ao seu volume relativamente baixo, o valor pode ser desprezado.

No anexo 6 encontra-se descrito com mais pormenor a análise de investimento em equipamentos.

Relativamente ao custo associado às matérias-primas, na tabela 10, apresentada de seguida, encontram-se os valores relativos a cada um dos reagentes.

Tabela 10 - Consumo e custo directo de produção a -10°C.

Reagente	Consumo anual (ton.)	Custo (€) /ton.	Custo anual (€)
ANL	98	845 <sup>[22]</sup>	82810
HCl	284	50 <sup>[22]</sup>	14200
Salmoura	4000	20	80000
APS	875	1400	1225000
Água	5260	1 <sup>[22]</sup>	5260
<b>Total</b>			<b>≈ 1,41 M€</b>

Tabela 11 - Consumo e custo directo de produção a 20°C.

Reagente	Consumo anual (ton.)	Custo (€) /ton.	Custo anual (€)
ANL	98	845 <sup>[22]</sup>	82810
HCl	284	50 <sup>[22]</sup>	14200
APS	875	1400	1225000
Água	9260	1 <sup>[22]</sup>	9260
<b>Total</b>			<b>≈ 1,33 M€</b>

A partir das tabelas 9,10 e 11 é possível tirar algumas conclusões acerca do investimento financeiro associado a este projecto.

No entanto, é importante referir que estes valores, como em qualquer projecto, são valores aproximados e não reflectem o custo real do processo. No dimensionamento podem existir oscilações, principalmente no custo de alguns equipamentos e no custo das matérias-primas, dependendo da economia e do estado do mercado.

Ainda assim, a partir destes resultados é possível verificar que, a nível de custo de equipamentos, o investimento inicial não é demasiado elevado, isto tendo em conta que as necessidades de produção de PANi não são elevadas. No investimento em equipamentos, o principal factor reside no reactor, cujo custo equivale a cerca de 82% do custo total.

Relativamente aos custos das matérias-primas, observa-se que o valor mais elevado diz respeito ao oxidante, seguido da anilina. Foi possível verificar que o custo associado ao APS, para a polimerização a  $-10^{\circ}\text{C}$ , equivale a cerca de 70% do custo total relativo às matérias-primas e para  $20^{\circ}\text{C}$  corresponde a cerca de 80%.

Comparando os custos de produção para polimerizações a diferentes temperaturas, verifica-se que para  $20^{\circ}\text{C}$  o custo é relativamente mais baixo, uma vez que não é necessário o uso de salmoura. Assim, observa-se que o custo directo de produção anual equivale a cerca de 14100 €/ton. de Pani para a polimerização a  $-10^{\circ}\text{C}$  e 13300 €/ton. de Pani, para a reacção a  $20^{\circ}\text{C}$ .

Ainda em relação às matérias-primas é preciso ter em conta que, estes valores podem diminuir consideravelmente se se considerar que o processo não é isolado mas implementado numa indústria.

No caso da **CUF- Químicos Industriais**, caso o processo fosse implementado nas suas instalações, os valores relativos aos custos de anilina, salmoura e ácido clorídrico seriam diminutos, uma vez que não seria necessário procurar os reagentes externamente, visto que são produzidos na empresa.



## 4 Conclusões

Neste trabalho tinha-se como principais objectivos otimizar o processo de síntese de PAni condutora, tendo por base o projecto já iniciado no semestre anterior pela Raquel Boaventura. Para cumprir os objectivos, efectuou-se a polimerização da anilina em condições de temperatura diferentes e comparou-se os valores obtidos, de modo a determinar qual a temperatura ideal de polimerização. Assim, foi possível concluir acerca deste tema o seguinte:

- Para temperaturas negativas, nomeadamente  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $-15^{\circ}\text{C}$  a polimerização é mais demorada, ou seja, à medida que se diminui a temperatura de reacção, aumenta o tempo da mesma, passando de cerca de 70 minutos a  $-5^{\circ}\text{C}$ , para aproximadamente 160 minutos a  $-15^{\circ}\text{C}$ ;
- A estas temperaturas é necessário usar salmoura (por exemplo), para evitar que a solução congele;
- Relativamente à condutividade, verifica-se que esta não se altera significativamente com a alteração da temperatura de reacção, sendo de  $3,13 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $3,72 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $3,64 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $-15^{\circ}\text{C}$ ;
- As massas de produto obtidas variam ligeiramente, devido a perdas relativas ao tratamento final da PAni e cujos valores obtido foram de 6,012 g a  $-5^{\circ}\text{C}$ , 6,272 g a  $-10^{\circ}\text{C}$  e 6,687 g a  $-15^{\circ}\text{C}$ ;
- À medida que se diminui a temperatura, o produto torna-se mais facilmente manuseável;
- Foi possível visualizar que, para massas semelhantes de amostras a diferentes temperaturas, o volume ocupado pelas mesmas diminui conforme aumenta a temperatura de polimerização, o que poderá indicar que, para temperaturas mais baixas o peso molecular deverá aumentar;
- Na análise da condutividade das amostras verificou-se que, os valores seriam demasiado baixos, quando comparados com o valor especificado pela amostra cedida pela Sigma-Aldrich (4 a  $6 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Contudo, ao analisar a PAni da Sigma-Aldrich ( $2,57 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) foi possível concluir que o problema relativo aos valores obtidos poderá dever-se ao método de análise EIS (e respectivo tratamento das pastilhas para o uso em EIS) e não ao produto.

Relativamente ao estudo da reprodutibilidade do processo, fizeram-se análises de condutividade a amostras sintetizadas a 20°C e comparou-se com amostras obtidas a -10°C. Assim, foi possível concluir o seguinte:

- A reprodutibilidade do processo é mais facilmente verificada a temperatura positiva que a negativa, devido às dificuldades associadas ao controlo de temperaturas mais baixas;
- A temperatura negativa é possível verificar que, através do método de análise de condutividade usado, os resultados são mais coerentes que para as amostras de temperatura positiva;
- Verificou-se que as condutividades obtidas para ambas temperaturas apresentam oscilações significativas, o que pode indicar que o método EIS poderá ser bastante sensível a quaisquer defeitos nas pastilhas de PAni, formadas para análise no mesmo;
- No que diz respeito às massas de polímero pesadas para as duas temperaturas, verificou-se que para a -10°C as massas não variam tanto como para as amostras a 20°C. Este factor pode ficar a dever-se a perdas de produto, as quais poderão ser mais significativas no caso da temperatura positiva, devido à maior dificuldade em manusear o produto obtido nestas condições;

Em relação ao tratamento de efluente foi possível concluir o seguinte:

- Neste projecto verificou-se o valor de 267 mg/L na análise TOC do efluente antes de ser tratado.
- Após tratamento com carvão activado o valor de TOC baixou para 70 mg/L;
- Para o tratamento do efluente resultante do processo, poderá usar-se carvão activado em pequena proporção (aproximadamente 0,5%) para diminuir o valor de TOC;
- Se o processo for integrado numa empresa e não isolado, o valor de TOC poderá ainda ser reduzido, quando for adicionado ao restante efluente industrial.

Quanto ao dimensionamento do processo, concluiu-se que:

- Serão necessários 5 tanques de armazenamento, cerca de 40 metros de tubagem, um reactor, um filtro de Nutsche, 6 válvulas de corte, uma estufa e um triturador;
- O reactor, agitado e encamisado, deverá ter um volume de cerca de 30 m<sup>3</sup>, para cumprir o objectivo de 100 ton/ano de PAni;

- Os tanques de armazenamento de ANL, APS, Salmoura, HCl e Água, deverão ter a capacidade de armazenar, semanalmente, 17 dm<sup>3</sup>, 75 dm<sup>3</sup>, 450 dm<sup>3</sup>, 41 dm<sup>3</sup> e 885 dm<sup>3</sup>, respectivamente;
- O filtro a usar deverá ser do tipo Nutsche, uma vez que já tem incorporado um sistema de lavagem, adequado ao produto do processo;
- A tubagem deverá ter um comprimento de aproximadamente 40 metros, com 2 in de diâmetro nominal. Deverão existir 6 válvulas de corte, por questões de segurança e manutenção do processo;
- No sistema final de tratamento do produto, deverá existir uma estufa para secagem do produto e um triturador para moagem da PANi.

Por fim, relativamente ao custo associado ao investimento necessário verificou-se que:

- O custo total associado aos equipamentos necessários será de aproximadamente 154000 €, sendo o reactor o principal responsável. Este valor poderá oscilar conforme as necessidades de produção e caso se queira alterar alguma característica do polímero;
- O custo anual total associado às matérias-primas para a polimerização a -10°C ronda 1,41 M€ e para a polimerização a 20°C cerca de 1,33 M€, no qual o factor mais significativo diz respeito ao oxidante APS. Estes valores estão, mais uma vez, dependentes das necessidades produtivas.

## 5 Avaliação do trabalho realizado

### 5.1 Objectivos Realizados

Os objectivos deste trabalho consistiam em otimizar o processo de síntese de PAni condutora, mediante a alteração das condições de polimerização e respectiva análise do produto, nomeadamente a condutividade. Em relação a estes objectivos propostos, foi possível a sua realização.

Um dos objectivos seria, também, analisar o efluente resultante e propor um tratamento correcto do mesmo, tendo-se cumprido com este objectivo.

Outro objectivo do trabalho seria o de analisar a reprodutibilidade do processo, através da análise da condutividade dos produtos resultantes e da sua massa e comparar os resultados entre a polimerização a temperatura positiva e a temperatura negativo, objectivo este cumprido no decorrer do trabalho.

Finalmente, este trabalho teria objectivo de efectuar o dimensionamento do processo a nível industrial e respectiva análise do investimento a realizar, para uma meta de 100 ton/ano de PAni. Este objectivo foi concluído neste trabalho.

### 5.2 Outros Trabalhos Realizados

Foi realizada a análise SEM do produto a temperatura positiva e negativa, mas por indisponibilidade de equipamento, não foi possível a inclusão dos resultados na tese.

### 5.3 Limitações e Trabalho Futuro

No decorrer do trabalho foi possível verificar que existiam algumas condicionantes ao desenvolvimento do mesmo, nomeadamente o método de análise de condutividade usado não ser o mais adequado e o facto de não haver maior disponibilidade de certos equipamentos, como por exemplo o equipamento de análise de TOC e o equipamento de SEM.

Como trabalho futuro, recomenda-se o estudo de diferentes dopantes a usar na síntese de polianilina, com o objectivo de melhorar as suas características condutoras. Recomenda-se, também, uma alteração do processo de polimerização, de modo a que possa satisfazer diferentes clientes, com diferentes necessidades em relação à aplicação do produto.

## 5.4 Apreciação final

O trabalho realizado apresentou-se como sendo bastante interessante em relação aos objectivos a que se propunha, uma vez que é um projecto com elevado interesse para a empresa, por dizer respeito à criação de um novo produto, cuja produção é inédita em Portugal.



## Referências

- [1] Rodrigues, P. C., *Síntese, caracterização, correlações e propriedades das redes mistas PAni/PU com arquitetura pi-desenhada*, Tese de Doutorado, Curitiba, 2004.
- [2] Silva, D. R., Araújo, O. A., *Determinação do teor de anilina em resíduos da síntese de PAni dopada com HCl*.
- [3] Müller, F., Ferreira, C. A., Bittencourt, M. P., Oliveira, V., Rodrigues, M. A. S., *Filme de PAni auto-suportado: Síntese, caracterização e aplicação*, Porto Alegre.
- [4] Patente número US 6509502 B1 de 21 de Janeiro de 2003.
- [5] Chang Su, *J. Mater Sci*, 43: 197-202, 2008.
- [6] Stejskal, J., *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, n° 5: 857-867, 2002.
- [7] Adams, P. N., *Synthetic Methals*, 76: 157-160, 1996.
- [8] Konyuschenko, E. N., *Synthetic Methals*, 158: 927-933, 2008.
- [9] Yilmaz, F., *e-polymers*, n° 5, 2009.
- [10] Zhang, D., *Polymer Testing*, 26: 9-13, 2007.
- [11] Van der Pauw, L. J., *Phillips Res. Repts.*, 13: 1-9, 1958.
- [12] Jacosalém, N. J. P., *Conductivity measurements of Chemically prepared PAni film sample*.
- [13] Giroto, E. M., *Quim. Nova*, 25: 639-647, 2002.
- [14] Fernando, J. C. S. S., *Corrosão por picadas em alumínio modificado por implantação iônica de tungstênio*, Dissertação de Doutorado, Lisboa, 1997.
- [15] Arromba de Souza, R., *Quim. Nova*, 26: 938-942, 2003.
- [16] Gill, M. T., *Synthetic Metals*, 93: 227-233, 1998.
- [17] Fu, Y., *Chem. Mater*, 6: 671-677, 1994.
- [18] Gomes de Souza, F., *Wiley Interscience*, 2008 ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)).
- [19] Ahmed, S. M., *Polymer Degradation and Stability*, 85: 605-614, 2004.
- [20] Wei, Y., *J. Phys. Chem.*, 93: 4878-4881, 1989.
- [21] Ciao, Y., *Synthetic Methals*, 48, 1992.
- [22] Boaventura, R., *Estudo da síntese de PAni e sua industrialização*, Tese de mestrado, Fevereiro, 2009.

[23] Bhadra, S., *Program in Polyner Science*, 2008

[24] Seider, W.D., Seader, J.D. and Lewin, D.R., *Product and Process Design Principles, Synthesis Analysis and Evaluation*; 2nd ed., John Wiley and Sons Inc, New York, 2003.

[26] Perry, Robert H., *Perry's Chemical Engineers Handbook, 7<sup>a</sup> Ed.* s.l. : McGraw-Hill, New York, 1999.

[27] Peters, S. M., Timmerhaus, K. D., *Plant Design and economics for chemical engineers*, 4rd ed., McGraw-Hill, New York, 1991.

## Sítios na internet

[25] [www.solidliquid-separation.com](http://www.solidliquid-separation.com) 30/6/2009

[28] [www.matche.com](http://www.matche.com) 1/7/2009

[29] [www.labx.com](http://www.labx.com) 1/7/2009



## Anexo 1 Cinética da polimerização da anilina

O estudo de polímeros condutores tem vindo a ganhar bastante importância ao longo dos últimos anos, principalmente por causa das suas propriedades condutoras e semicondutoras, combinadas com mudança de cor, as quais permitem o uso destes polímeros modificados como sensores, biosensores, catalisadores, etc.

A polianilina e seus derivados são considerados, hoje em dia, parte da classe de polímeros orgânicos condutores, devido às suas capacidades de armazenar carga eléctrica, mudar de cor conforme o seu estado de oxidação, à sua estabilidade ambiental, entre outras características interessantes e úteis. <sup>[19]</sup>

O mecanismo de polimerização da PAni em meio aquoso, proposto por vários autores, não explica todos os fenómenos observados durante a reacção.

Assim, torna-se difícil comparar os resultados obtidos, existindo variadas interpretações para explicar o mecanismo de oxidação-redução da polianilina.

O investigador S. M. Ahmed estudou o mecanismo de polimerização da anilina em meio aquoso, na presença de vários ácidos diferentes e verificou que a acidez do meio condiciona significativamente o processo de polimerização da anilina. <sup>[19]</sup>

Os investigadores Fu e Elsenbaumer estudaram um modelo cinético, no qual o mecanismo da polimerização da anilina pode ser definido do seguinte modo <sup>[17]</sup> :

$$-\frac{d[ANL]}{dt} = k_1[ANL][APS] + k_2[ANL][PAni] \quad (\text{Eq. 7})$$

Nesta equação,  $k_1$  é dependente, principalmente, da concentração do ácido presente na solução, enquanto que  $k_2$  é mais elevado que  $k_1$  duas a três ordens de grandeza, indicando que a polimerização ocorre mais rapidamente em polímero precipitado que em monómero.

É necessário ter em conta que a reacção de polimerização da anilina é fortemente exotérmica. Ao ter esta característica, e sabendo que a constante cinética é dependente da temperatura, não se pode obter um modelo cinético muito preciso, neste sistema. Ainda assim, neste estudo, os resultados apresentam-se bastante aproximados das relações empíricas. <sup>[17]</sup>

Pela figura seguinte é possível verificar que o tempo de indução da polimerização é reduzido, à medida que a concentração de oxidante aumenta:

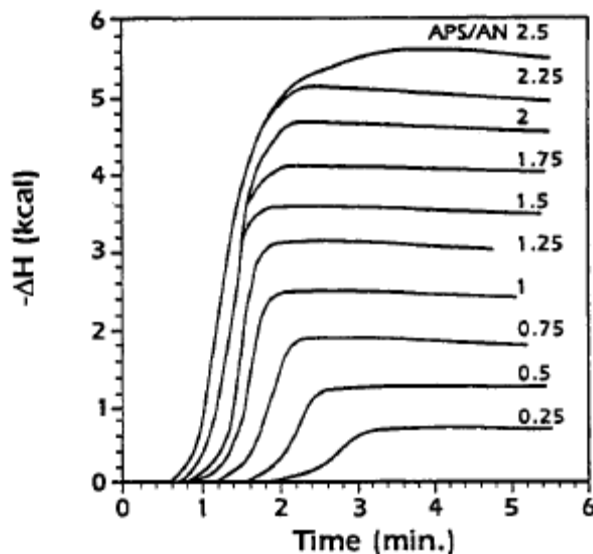


Figura 22 - Variação de entalpia com o tempo, em diferentes razões oxidante/anilina <sup>[17]</sup>

No tempo de indução o segundo termo na equação 9 é mais pequeno que o primeiro termo, uma vez que a concentração de polímero ([PAni])   extremamente baixa. Isto significa que a velocidade de reacção é, inicialmente, controlada pelo primeiro termo.   medida que a concentração de polímero aumenta, o segundo termo da equação vai aumentando, tornando a velocidade de reacção principalmente controlada pelo segundo termo. <sup>[17]</sup>

De Souza e colaboradores seguem a mesma linha de raciocínio que o artigo anterior mas propõem um modelo ligeiramente diferente, no qual propõem a existência de dois novos parâmetros  $\beta_1$  e  $\beta_2$ <sup>[18]</sup>:

$$\beta_1 = 0,8k_1 - k_2 \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\beta_2 = k_1[APS]_0 - \beta_1[ANL]_0 \quad (\text{Eq. 11})$$

Os parâmetros  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são definidos para minimizar a correlação dos parâmetros e tornar a estimação dos parâmetros mais fácil, sendo usual este procedimento na modelação cinética. <sup>[18]</sup>

Na tabela que se apresenta de seguida estão descritos os parâmetros usados neste trabalho.

Os parâmetros concretamente usados, correspondem aos obtidos pelo comprimento de onda maior, uma vez que, segundo os autores, são os que apresentam melhor ajuste, devido ao menor ruído presente nesta região do espectro e devido à menor sensibilidade

na transição pernigranilina/esmeraldina, durante os últimos estágios da polimerização.  
[18]

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos estimados [18]

Parâmetro	Comprimento de onda (nm)	
	668	1026
$B_1$ ( $M^{-1}min^{-1}$ )	0,053	0,061
$B_2$ ( $M^{-1}min^{-1}$ )	-0,32	-0,37
$k_1$ ( $M^{-1}min^{-1}$ )	0,0005	0,00012
$k_2$ ( $M^{-1}min^{-1}$ )	0,3	0,37
$R^2$	0,974	0,994

NOTA: É importante referir que as análises anteriores foram efectuadas pelos autores com recurso a espectroscopia de infravermelho.



## Anexo 2 Espectroscopia de Impedância Electroquímica <sup>[14]</sup>

A espectroscopia de impedância electroquímica pode ser considerada uma técnica fundamental na caracterização de sistemas electroquímicos.

Este é um tipo de método de análise que permite várias aplicações para além da medição de impedância, como é o caso da resistência eléctrica. A partir da resistência é possível traduzir este valor em termos de condutividade eléctrica.

A técnica de impedância electroquímica consiste na aplicação de uma perturbação no sistema em questão, na forma de uma onda sinusoidal de potencial:

$$V(t) = V_0 \text{sen} \omega t \quad (\text{Eq. 12})$$

em que:

$V_0$  - amplitude;

$\omega$  - frequência angular.

A resposta de corrente do sistema apresenta-se na seguinte forma:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (\text{Eq. 13})$$

com:

$I_0$  - amplitude do sinal de corrente;

$\Phi$  - diferença de fase entre os dois sinais.

Assim, a impedância de um qualquer sistema  $Z$  pode ficar da forma:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0}{I_0} \frac{\text{sen} \omega t}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (\text{Eq. 14})$$

A impedância de um sistema pode, também, ser representada como um vector  $\vec{Z}$  que corresponde à divisão do vector  $\vec{V}$  pelo vector  $\vec{I}$  apresentando um modulo  $|\vec{Z}| = |\vec{V}| / |\vec{I}|$

O ângulo de fase pode ser representado da seguinte forma:  $\theta = (\omega t) - (\omega t + \phi) = -\phi$ .

Tratando este vector como um número complexo, fica:  $Z = Z_{real} + jZ_{imag}$ , com:

$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\tan \theta = \frac{Z_{imag}}{Z_{real}} \quad (\text{Eq. 16})$$

Na espectroscopia de impedância electroquímica efectua-se a determinação da impedância do sistema ao longo de uma vasta gama de frequências, geralmente entre  $10^{-4}$  a  $10^5$  Hz.

Depois de concluído o ensaio de EIS, os resultados podem ser representados num diagrama de coordenadas rectangulares  $Z_{real}$  e  $Z_{imag}$ , designado por Diagrama de Nyquist. Neste tipo de representação existe a particularidade de inverter o eixo dos Y, o qual corresponde à parte imaginária, passando a ocorrer no primeiro quadrante as representações de sistemas capacitivos, os quais seriam visualizados no quarto quadrante. O diagrama de Nyquist é muito útil, visto que permite obter directamente parâmetros importantes, como a resistência eléctrica, sendo este um parâmetro fundamental neste trabalho, para a determinação da condutividade eléctrica.

No entanto, em sistemas de maior complexidade, onde os valores de impedância se distribuem por varias ordens de grandeza, torna-se mais útil representar em coordenadas polares (magnitude  $\log|Z|$  e ângulo de fase  $\theta$  em função de  $\log \omega$ ), designada por Diagrama de Bode e onde a frequência aparece como variável independente.

Num circuito eléctrico podem definir-se três elementos básicos, cada um com a sua resposta em corrente alternada: resistência, condensador e indutor.

Na análise de resultados de EIS pode-se usar o conceito de “circuito equivalente”, o qual se baseia no principio de que qualquer célula electroquímica pode ser representada por um modelo eléctrico. Deste modo, uma interface eléctrodo/electrólito, na qual ocorre uma qualquer reacção electroquímica, será análoga a um circuito eléctrico formado por um conjunto de resistências, condensadores e indutores.

O objectivo da EIS é medir valores de  $Z_{real}$  e  $Z_{imag}$  para perturbações com varias frequências e tentar encontrar o circuito equivalente mais próximo da realidade física que apresente a mesma resposta.




ELEMENTO	SÍMBOLO	EQUAÇÃO DE IMPEDÂNCIA C.A.
Resistência		$Z = R$
Condensador		$Z = 1/(j\omega C)$
Bobine / Indutor		$Z = j\omega L$

Figura 23 - Elementos básicos de um circuito eléctrico. [14]

Para um caso simples, como o que se apresenta neste trabalho, a impedância aparece no diagrama de Nyquist como um semicírculo, cujo diâmetro é igual ao valor da resistência à transferência de carga e no qual, a distância da origem ao ponto de intercepção do semicírculo com o eixo  $Z_{real}$  a altas frequências é determinada pela resistência ôhmica.

O circuito equivalente para este processo terá uma forma semelhante à da figura seguinte:

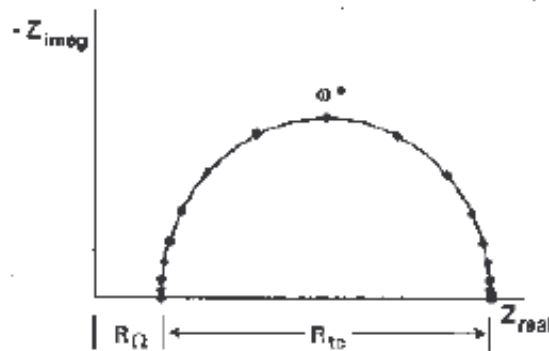


Figura 24- Diagrama de Nyquist para uma reacção simples. [14]

No presente trabalho, verificou-se que o espectro de impedância obtido apresenta uma morfologia semelhante à do diagrama de Nyquist para uma associação simples, resistência (R1) em série com um condensador (C1) em paralelo com uma resistência (R2), da seguinte forma:

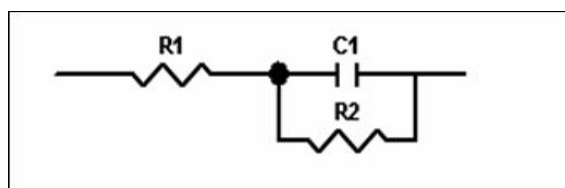


Figura 25 - Circuito equivalente para a PANi.

## Anexo 3 Medição de condutividade

Tendo em conta os métodos de medida de resistividade *dc* em materiais isotrópicos, nos quais as propriedades eléctricas são as mesmas em qualquer direcção analisada e obedecem à lei de Ohm, pode-se definir a resistência entre dois pontos quaisquer dum material isotrópico, aplicando-se uma diferença de potencial (V) entre esses dois pontos e medindo a corrente eléctrica (i) que flui entre esses pontos. <sup>[13]</sup>

Deste modo, pode-se definir a seguinte equação:

$$R = \frac{V}{i} \quad (\text{Eq. 17})$$

em que:

R - Resistência eléctrica (ohm);

V - diferença de potencial (Pa);

i - corrente eléctrica (A)

Na equação anterior a corrente eléctrica no interior do material varia linearmente com a tensão aplicada. Deste modo, a resistência R é a constante de proporcionalidade entre as duas grandezas. Caso se verifique a equação 17 o material analisado é um condutor óhmico

No entanto, o objectivo deste trabalho é analisar a condutividade e não a resistência eléctrica. Assim, pode-se definir a condutividade eléctrica como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq. 18})$$

em que:

$\sigma$  - Condutividade eléctrica (S.cm<sup>-1</sup>);

$\rho$  - Resistividade eléctrica (ohm.cm);



A resistividade é uma propriedade intrínseca do material analisado e pode ser definida, tendo em conta a densidade de corrente eléctrica e campo eléctrico, como:

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (\text{Eq. 19})$$

Na equação:

A - área do material a analisar (cm<sup>2</sup>);

l - espessura do material (cm).

Então, pode-se definir a condutividade eléctrica como:

$$\sigma = \frac{il}{VA} \quad (\text{Eq. 20})$$

Substituindo na equação anterior a equação 17 fica:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (\text{Eq. 21})$$

A partir desta equação é possível traduzir o valor de resistência obtido pelos vários métodos disponíveis em condutividade eléctrica.

## Métodos de análise de condutividade

Como já foi referido anteriormente, existem vários métodos de cálculo e determinação da resistividade eléctrica dc em sólidos.

De entre esses métodos existem alguns, menos comuns, como por exemplo Pontes de impedância (pontes de Wheatstone), Método dos pulsos, Métodos sem contacto, entre outros e alguns métodos que são aplicados com mais frequência, os quais vão ser descritos de seguida.

### Método das duas pontas <sup>[13]</sup>

Neste método, se as dimensões do material forem conhecidas com precisão, pode-se fazer uma medida directa da sua resistividade eléctrica, através da medição da diferença de

potencial e da corrente eléctrica que passa através da amostra sob a acção de uma campo eléctrico  $dc$  aplicado.

Este método só é válido se a quantidade de portadores de carga no material em causa for alta e se, em pequenas variações de temperatura, a densidade dos portadores não for muito afectada. Caso não se verifiquem as condições anteriores, os valores de condutividade não serão estáveis em função do tempo, impedindo a obtenção do valor de condutividade real do material analisado.

O método das duas pontas é facilmente utilizável, sendo também o mais simples de todos. Neste método deve-se usar um multímetro para monitorizar a tensão  $V$ , outro para monitorizar a corrente  $i$  e uma fonte de corrente  $dc$  para gerar o fluxo de corrente. Com estes valores e substituindo directamente na equação 21, pode-se determinar facilmente o valor de condutividade eléctrica.

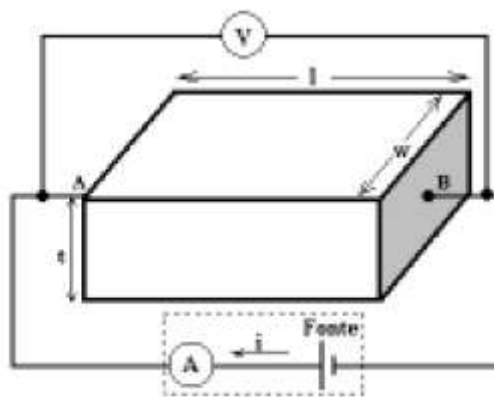


Figura 26 - Esquema do método das 2 pontas. <sup>[13]</sup>

### Método do Electrómetro <sup>[13]</sup>

Este método baseia-se no método anterior e é bastante usado no caso de materiais com elevada resistência eléctrica (acima de  $10^9 \Omega$ ), o que indica que os valores de corrente eléctrica serão muito baixos, no caso destes materiais.

Em condições de materiais com elevada resistência eléctrica existem vários problemas associados, como por exemplo: falta de homogeneidade do material, ruídos, efeitos da superfície, etc. Estes casos, por vezes requerem que as medições sejam feitas em ambientes secos.

Neste método, para determinar a resistividade de um material, basta medir a corrente e usar os valores das dimensões da amostra e da diferença de potencial aplicada.

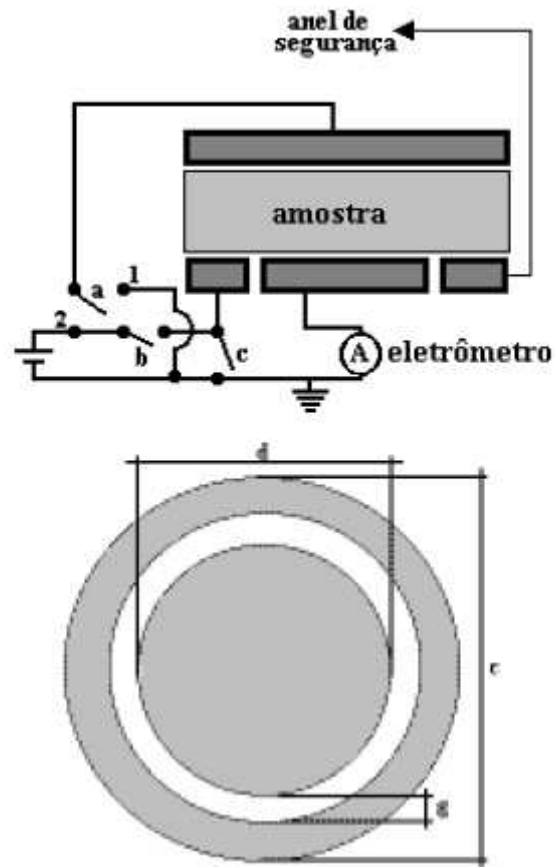


Figura 27 - Vista de perfil e superior do esquema experimental do método do electrómetro. [13]

NOTA: O anel de segurança tem a função de diminuir as perdas de corrente devidas   resistência do contacto entre o equipamento e a amostra a analisar.

A partir do método do electrómetro,   possível determinar a resistividade da superfície do material ( $\rho_s$ ) ou a resistividade ( $\rho$ ), através das equa es seguintes:

$$\rho_s = \frac{(d + g)\pi V}{g i} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\rho = \frac{(d + g)^2 \pi}{4 g} \frac{V}{i} \quad (\text{Eq, 23})$$

### Método das quatro pontas <sup>[13]</sup>

O método das quatro pontas é o processo mais usado na determinação da condutividade de um sólido, independentemente da sua morfologia.

Ao fazer-se a análise da condutividade de um material com alta resistência eléctrica na interface amostra/terminal através do método das duas pontas, por exemplo, não se está a usar o método adequado para obtenção do valor pretendido.

Quando se mede a resistência eléctrica através do método das duas pontas deve-se ter em conta a seguinte relação:

$$R_T = \frac{V}{i} = 2R_c + 2R_p + R_a \quad (\text{Eq. 24})$$

em que:

$R_T$  - Resistência total (ohm);

$R_c$  - Resistência nos contactos (ohm);

$R_p$  - Resistência à propagação da corrente (ohm);

$R_a$  - Resistência da amostra (ohm).

A resistência à propagação da corrente surge da resistência encontrada pela corrente quando flui da ponta para o interior da amostra, enquanto que a resistência nos contactos resulta do contacto mecânico entre as pontas do método e a amostra.

As duas resistências descritas anteriormente não podem ser calculadas com precisão, fazendo com que não seja possível extrair a resistência da amostra com precisão.

Como resolução deste problema, são utilizadas mais duas pontas no processo, tendo-se deste modo um novo processo, conhecido como método das quatro pontas.

Neste método, duas das pontas são usadas para “transportar” a corrente ( $i$ ) e as outras duas são usadas para monitorizar a diferença de potencial ( $V$ ). Apesar das duas pontas responsáveis pelo transporte de corrente apresentarem resistências associadas à propagação da corrente e aos contactos, as duas restantes pontas não apresentam o mesmo problema, uma vez que a tensão nestas é medida através de um potenciómetro (não extrai corrente).

Assim, as resistências associadas à propagação da corrente e aos contactos entre a amostra e o processo tornam-se muito pequenas e podem ser desprezadas.

O método das quatro pontas é útil em medições que requerem rapidez e precisão nos resultados, sendo o método mais recomendado para medição de condutividade em materiais semicondutores.

Neste método, as sondas responsáveis pela monitorização da corrente e da tensão são contactos pontuais, com espaçamentos equivalentes entre as pontas, de acordo com a imagem seguinte:

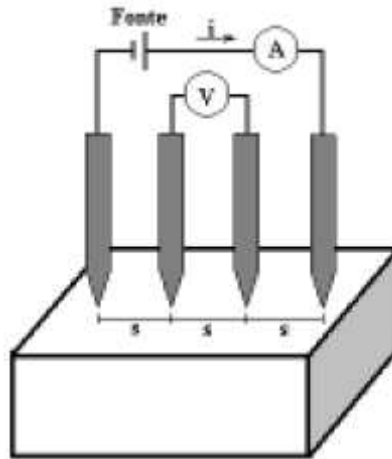


Figura 28 - Esquema da montagem do método das quatro pontas. <sup>[13]</sup>

Na imagem seguinte apresenta-se um aparelho de medição de condutividades, característico do método das quatro pontas:



Figura 29- Aparelho usado no método das quatro pontas. <sup>[12]</sup>

Da imagem pode-se destacar a sonda, à direita, na qual estão inseridas as quatro pontas que entrarão em contacto com a amostra.

## Anexo 4 Diagramas de Nyquist e respectivas curvas de ajuste.

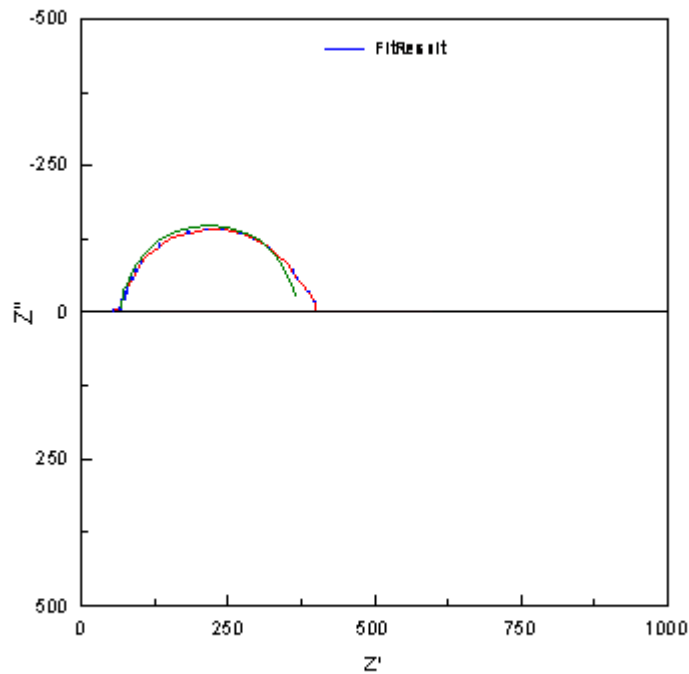


Figura 30 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a  $-10^{\circ}\text{C}$  - médio.

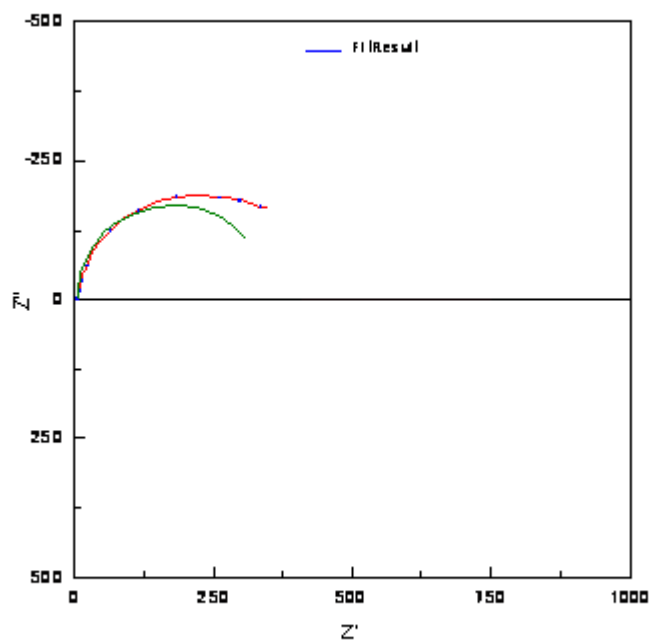


Figura 31 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a  $-10^{\circ}\text{C}$  - ensaio 1.

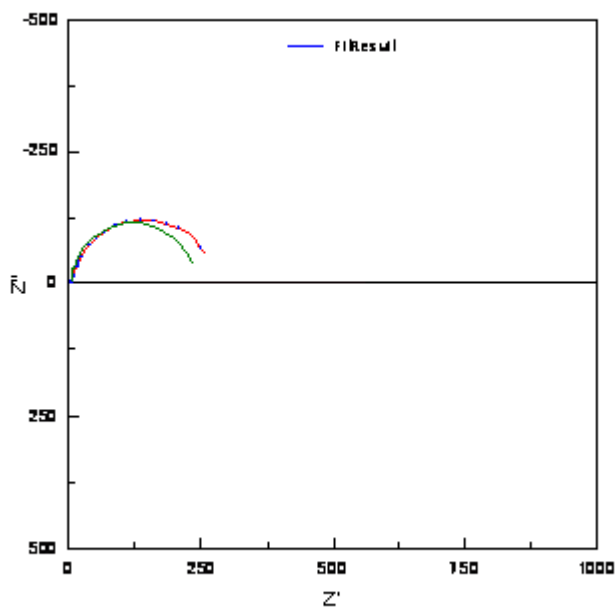


Figura 32 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a -10°C - ensaio 2.

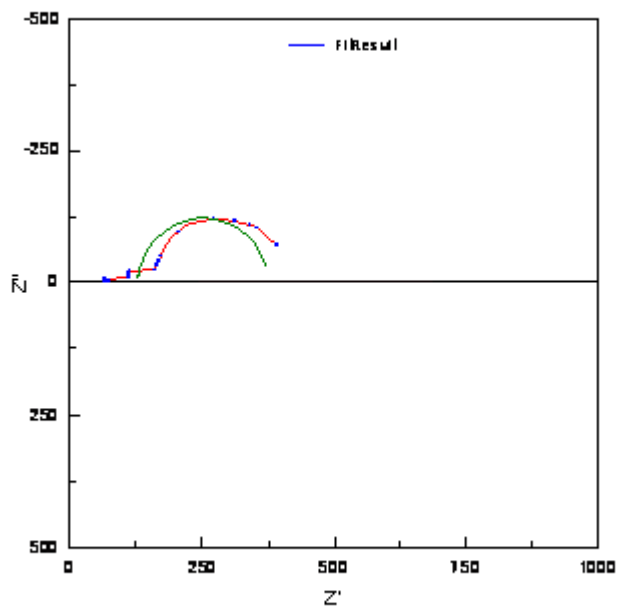


Figura 33 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a -10°C - ensaio 3.

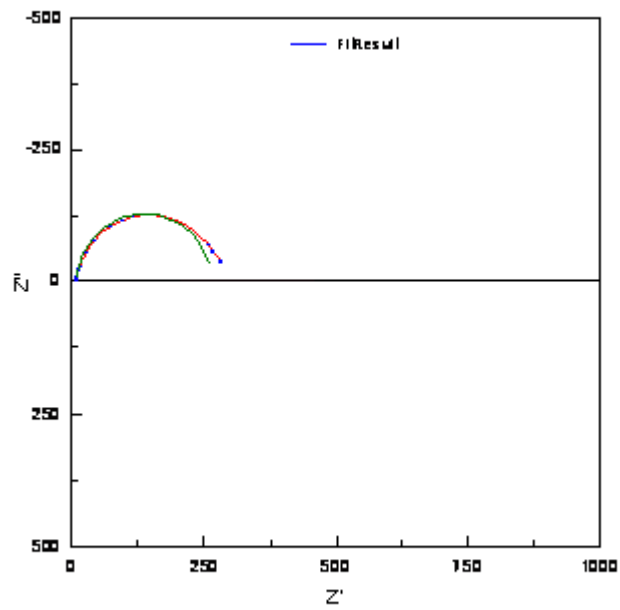


Figura 34 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a  $-10^{\circ}\text{C}$  - ensaio 4.

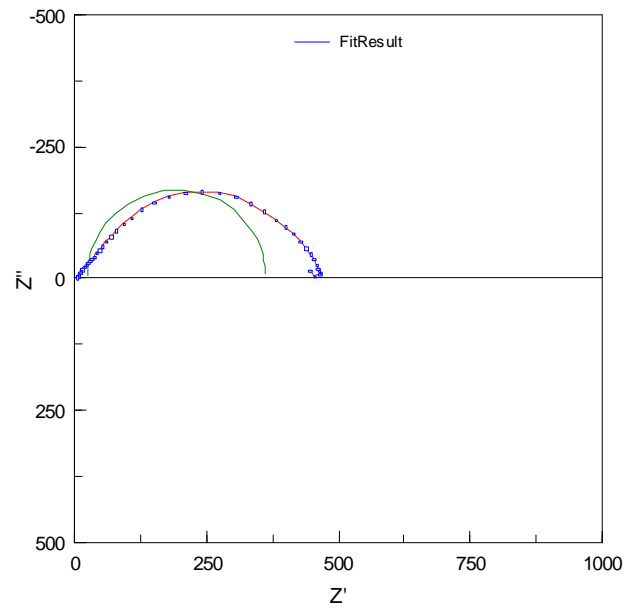


Figura 35 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a  $-10^{\circ}\text{C}$  - ensaio 5.



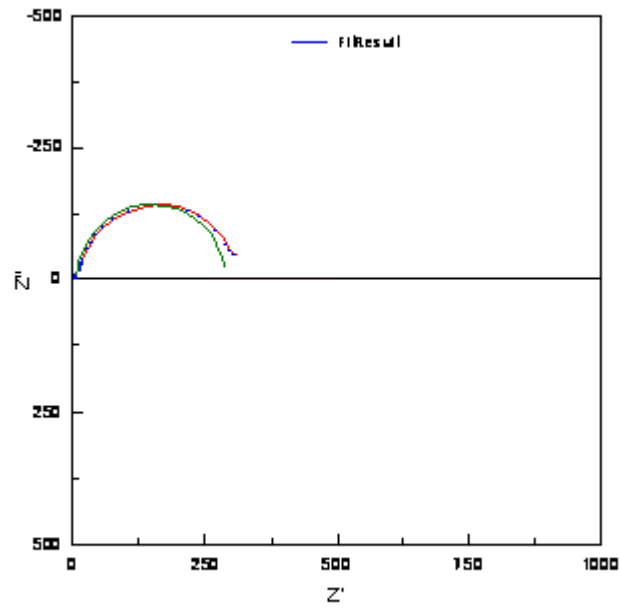


Figura 36 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a  $-10^{\circ}\text{C}$  - ensaio 6.

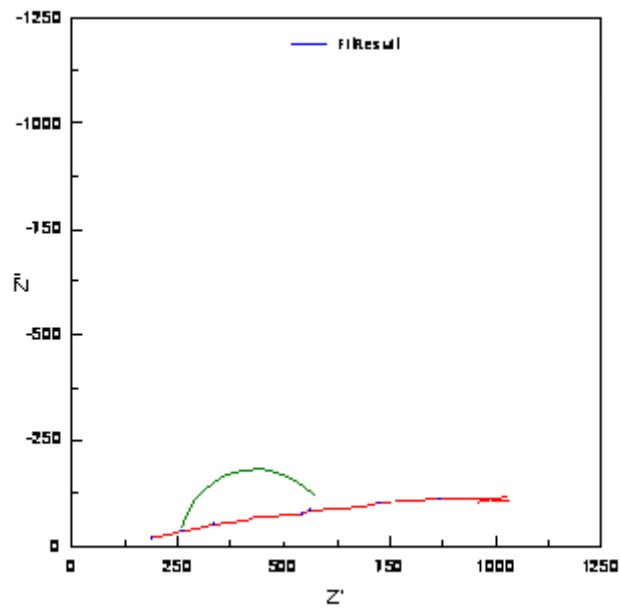


Figura 37 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a  $20^{\circ}\text{C}$  - ensaio 1.

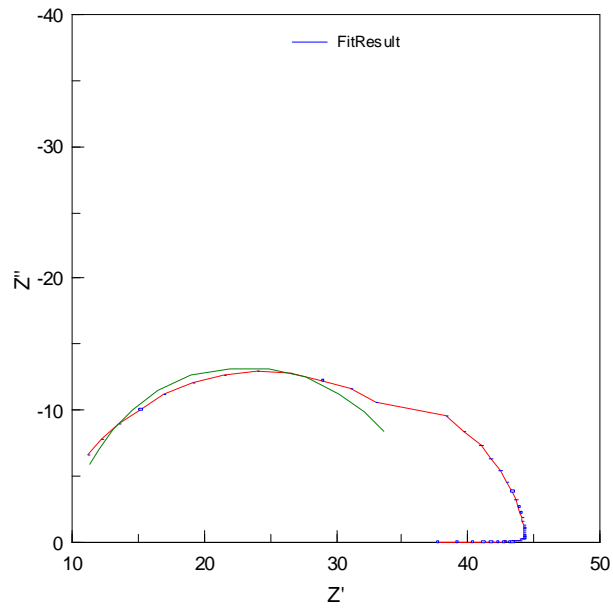


Figura 38 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a 20°C - ensaio 3.

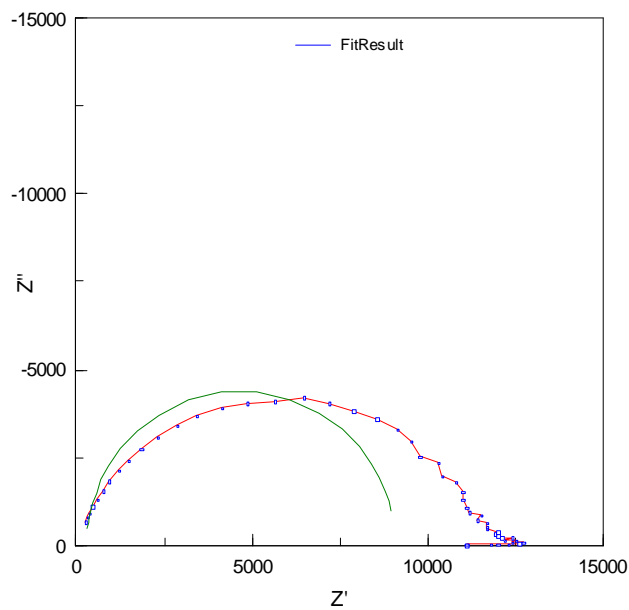


Figura 39 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a 20°C - ensaio 4.

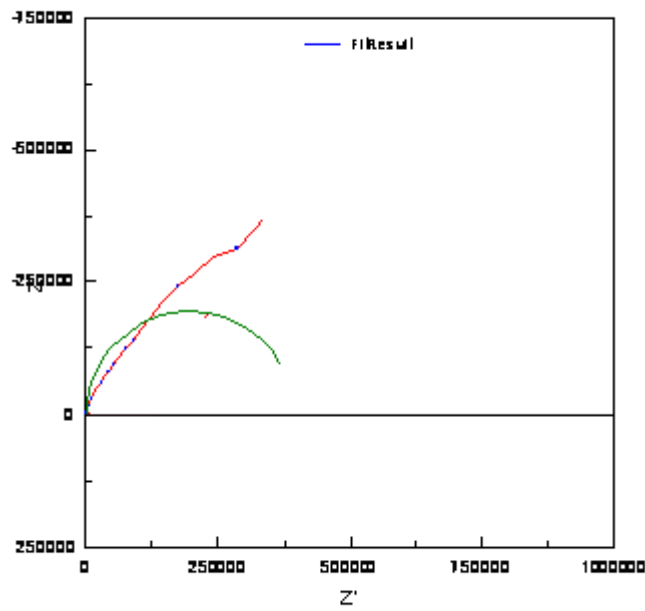


Figura 40 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a 20°C - ensaio 5.

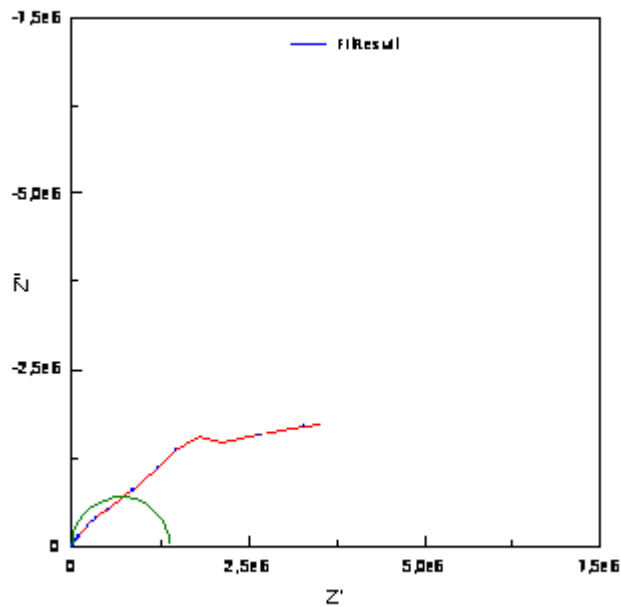


Figura 41 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) a 20°C - ensaio 6.

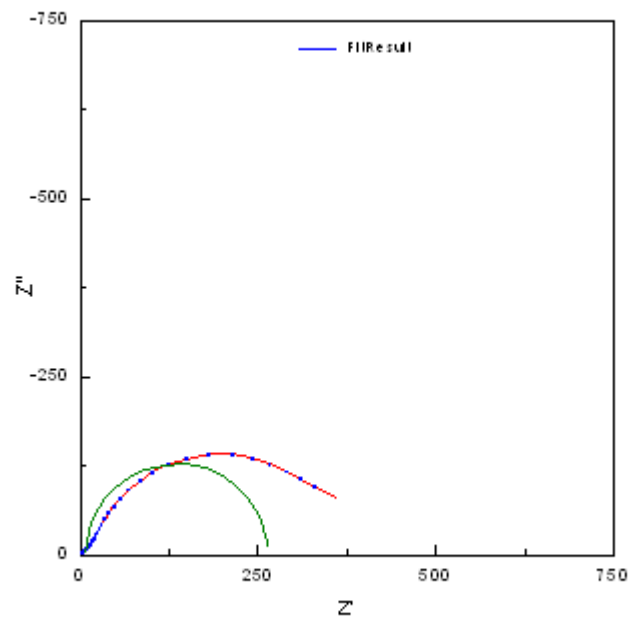


Figura 42 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) - rep\_1, 1° ensaio.

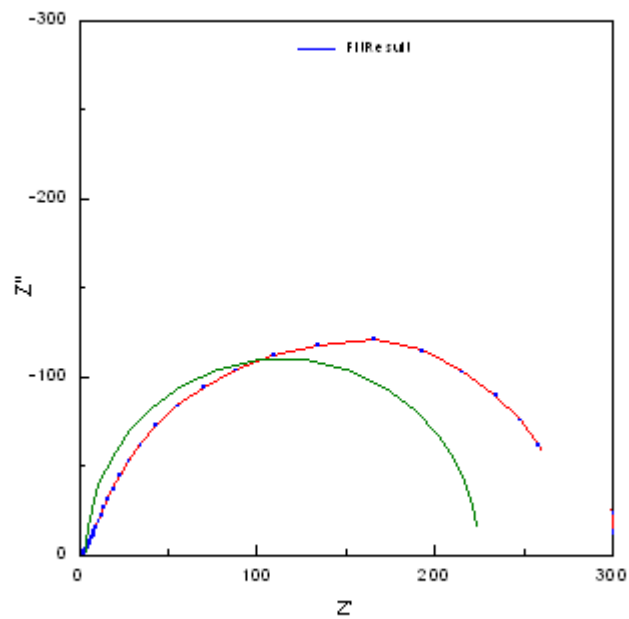


Figura 43 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) - rep\_1, 2° ensaio.

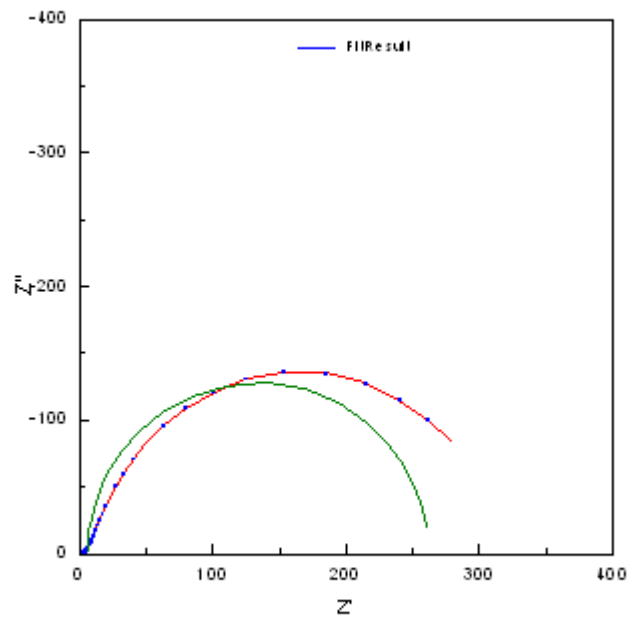


Figura 44 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) - rep\_1, 3° ensaio.

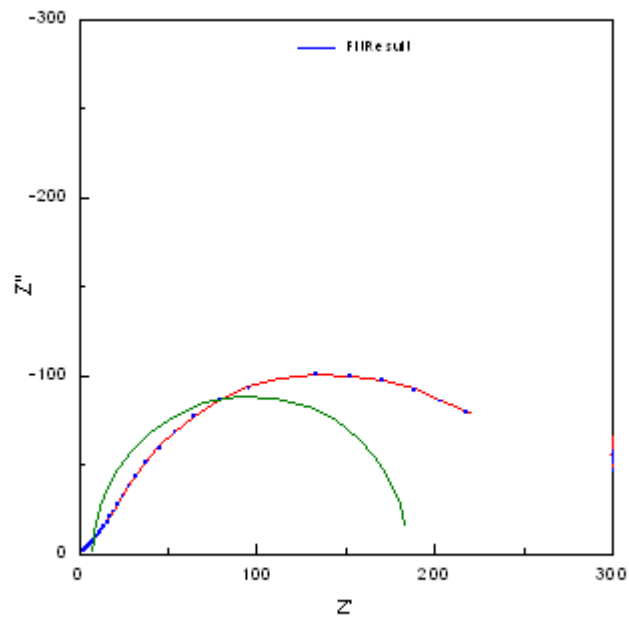


Figura 45 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) - rep\_2.

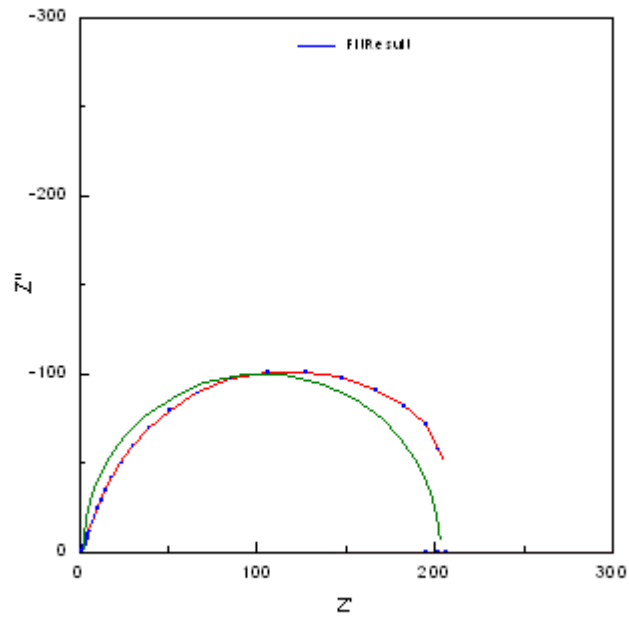


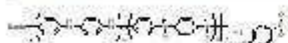
Figura 46 - Curva de ajuste obtida pelo software ZView2, para cálculo da condutividade (análise da reprodutibilidade) - rep\_3.

# Anexo 5 Ficha de especificações da PANi fornecida pela Sigma-Aldrich

©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 <a href="#">details...</a>	<input type="text"/>	
561134-10G	89.70	07.11.2008 <a href="#">details...</a>	<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 47 - Ficha de especificações da PANi (Sigma-Aldrich).

## Anexo 6 Análise do investimento

Os custos relacionados com o equipamento são um dos maiores encargos financeiros de um investimento num processo químico. Na aquisição de equipamento é importante obter vários orçamentos de vários fabricantes pois, mediante as especificações pretendidas os preços podem variar bastante. Outro ponto a ter em conta é a flutuação de preços conforme a economia e o período em que se encontra. O preço de um equipamento hoje pode não ser o mesmo amanhã. [27]

Em relação ao reactor é possível verificar que o seu custo depende, principalmente, do material em que é construído e, como é obvio, da sua capacidade. Deste modo, para um tanque de 30 m<sup>3</sup> de capacidade, cujo material de revestimento das paredes será vidro, o seu custo será de aproximadamente 125000 €.

Relativamente aos tanques de armazenamento, o seu custo depende maioritariamente da sua capacidade e do material de que são construídos. Através da figura que se apresenta em seguida é possível estimar o custo associado aos respectivos tanques.

Visto que, os tanques de armazenamento de ANL, APS e HCl são de relativamente baixa capacidade, os seus custos associados poderão ser desprezáveis na análise do investimento em equipamentos. Deste modo, só os tanques de salmoura e água serão contabilizados. Estes tanques deverão ser em plástico de modo a evitar a corrosão pela água e principalmente pela salmoura.

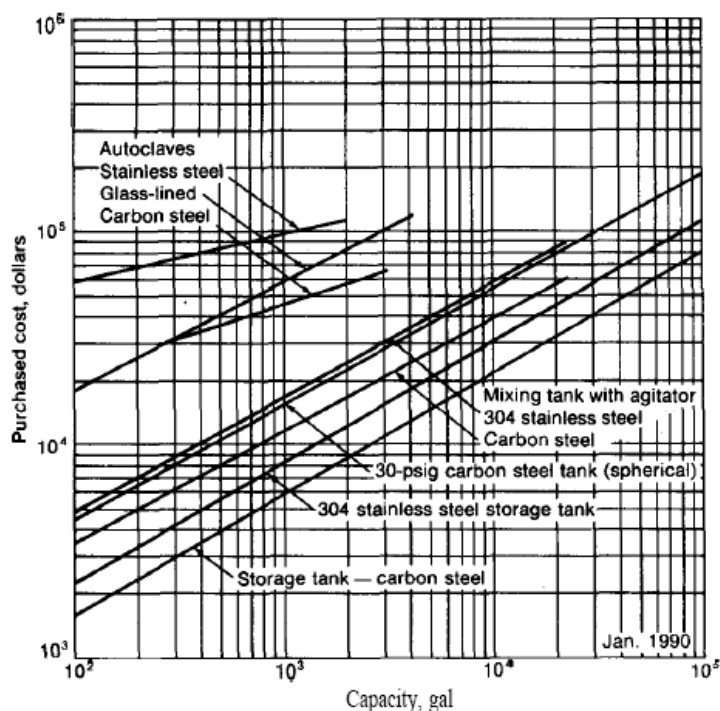
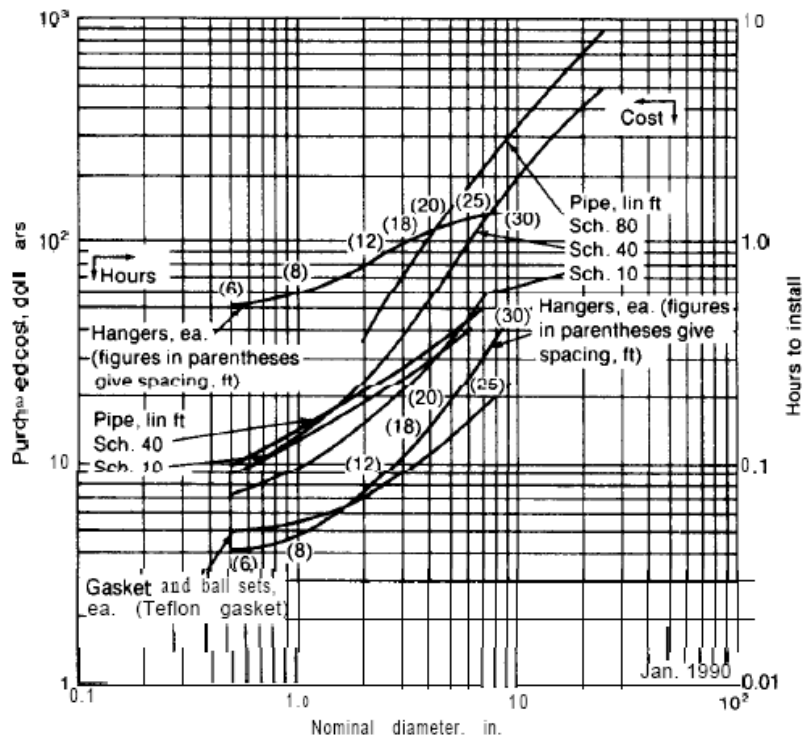


Figura 48 - Gráfico da estimativa do custo de tanques. [27]



Assim, o custo será de aproximadamente 1400 € e 1800 € para os tanques de salmoura e água, respectivamente.



Relativamente ao custo associado às tubagens do processo, considerando a figura anterior e as características das mesmas de 40 metros de comprimento de tubagens, com um diâmetro nominal de 2 in, em aço inoxidável, o valor rondará 1300 €.

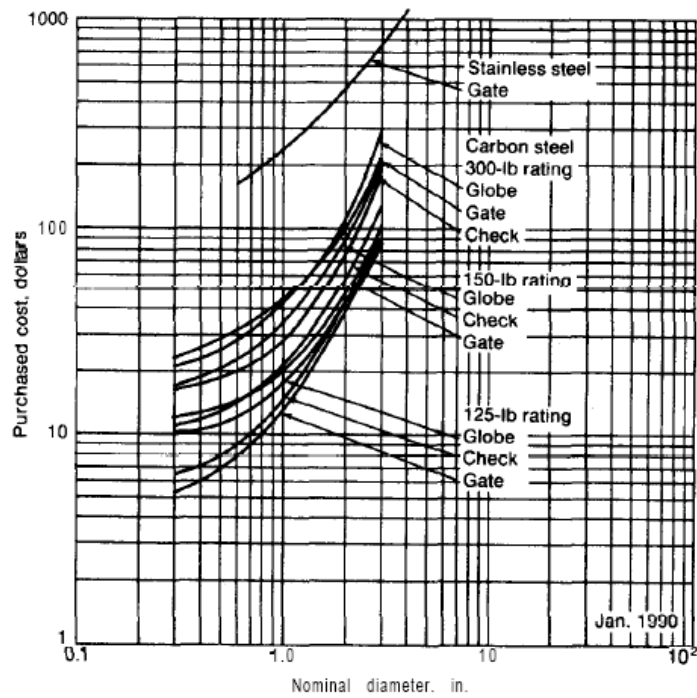


Figura 50 - Gráfico do custo das válvulas do processo. [27]

A partir do gráfico anterior é possível estimar o valor das válvulas usadas no processo. Considerando que são válvulas de corte com 2 in de diâmetro, o custo de cada válvula será de aproximadamente 60 €.

Através da figura apresentada de seguida é possível determinar um custo aproximado do tratamento final do produto, mais concretamente do triturador.

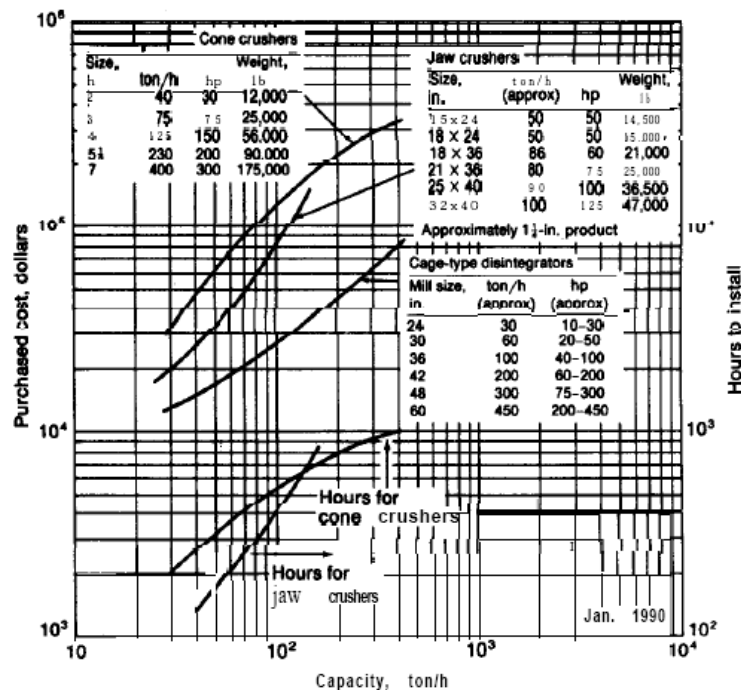


Figura 51 - Gráfico do custo do triturador do processo. [27]

Assim, o preço do triturador será de cerca de 1100 €.