

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA
DOPADOS COM HETEROPOLIÁCIDOS COM ESTRUTURA DE
KEGGIN

LUIZ CARLOS PIMENTEL ALMEIDA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
FEVEREIRO DE 2008

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA
DOPADOS COM HETEROPOLIÁCIDOS COM ESTRUTURA DE
KEGGIN

LUIZ CARLOS PIMENTEL ALMEIDA

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
das exigências para obtenção do título de
Mestre em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Luis César Passoni

Co-Orientador: Paulo César Muniz de Lacerda Miranda.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
FEVEREIRO DE 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

10/2008

Almeida, Luiz Carlos Pimentel

Síntese e caracterização de compósitos de polianilina dopados com heteropoliácidos com estrutura de Keggin / Luiz Carlos Pimentel Almeida. – Campos dos Goytacazes, 2008.

xiii, 53 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientador: Luis César Passoni.

Co-orientador: Paulo César Muniz de Lacerda Miranda

Área de concentração: Química de materiais

Bibliografia: f. 46-53

1. Polímeros condutores 2. Polianilina 3. Heteropoliácidos I.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas II. Título

CDD 541.39

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA
(PANI) DOPADOS COM HETEROPOLIÁCIDOS COM ESTRUTURA
DE KEGGIN**

LUIZ CARLOS PIMENTEL ALMEIDA

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
das exigências para obtenção do título de
Mestre em Ciências Naturais.

Aprovado em 25 de Fevereiro de 2008

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas - UFES



Prof. Dr. Herval Ramos Paes Júnior - UENF



Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman - UENF



Prof. Dr. Paulo César Muniz de Lacerda Miranda - UENF

(co-orientador)



Prof. Dr. Luís César Passoni - UENF

(Orientador)

*Dedico este trabalho a minha Mãe (Nelma)
e irmã (Renatha), e ao meu Pai (Luiz Carlos) e irmãs
(Laís e Lara) pela preocupação, atenção, apoio e carinho a mim concedidos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus antes de tudo.

Ao prof. Luís Passoni pela orientação, compreensão, amizade, incentivo e liberdade concedidos para execução deste trabalho.

Ao prof. Paulo Miranda pela co-orientação e contribuição neste trabalho.

Ao prof. Herval pelas medidas elétricas realizadas no laboratório de Filmes Finos do LAMAV/UENF.

A Rosane do LCFIS/UENF pelas medidas de raios-X.

Aos demais professores do programa de pós-graduação em ciências naturais da UENF pela também contribuição a minha formação.

Aos amigos dos laboratórios do LCQUI e LCFIS Fabielle, Carlos (Carlinhos), Alice, Cristiane, Érika, Sarah, Josane, Gabrielle, Natália, Michelle, Marcione, Vagner, Juliana, Luisa, Neidemar, Letícia, Marlon, Almir, Patrícia, Lindomar e Leonardo pela amizade e ótimos momentos ao longo destes últimos 2 anos.

Aos amigos de república Leonardo e Diogo pelo convívio familiar e momentos de descontração vividos.

Aos demais amigos da UENF, em especial a Ronan e Thierry.

Ao amigo-irmão Mendelssolm (Mendinho) pela amizade, apoio e incentivo concedidos nesses últimos anos.

Ao Prof. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas do DQUI/UFES por ter aceitado o convite para participar da banca de defesa da dissertação e pelo apoio concedido durante minha graduação.

Ao senhor Edson Terra, secretário de pós-graduação em Ciências Naturais, pela atenção e ajuda durante todo mestrado.

Aos amigos de graduação da UFES, em especial a Adilson pela amizade e incentivo.

A minha família, em especial a minha mãe, irmã (Renatha) e cunhado (Gustavo) pelo carinho, paciência, apoio e confiança.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e a UENF pela bolsa concedida e apoio financeiro.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| Lista de Abreviaturas e Siglas | viii |
| Lista de Figuras | x |
| Lista de Tabelas | xi |
| Resumo | xii |
| Abstract | xiii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Polímeros Condutores | 1 |
| 1.1.1. Processo de dopagem em polímeros condutores | 5 |
| 1.1.2. Condutividade em polímeros | 7 |
| 1.1.3. Polímeros condutores e suas aplicações | 10 |
| 1.2. Polianilina | 11 |
| 1.2.1. Síntese de Polianilina | 12 |
| 1.2.2. Dopagem da Polianilina | 14 |
| 1.3. Heteropoliácidos | 19 |
| 1.3.1. Conhecimento histórico | 19 |
| 1.3.2. Estrutura | 20 |
| 1.3.3. Síntese de HPAs | 22 |
| 1.3.4. Propriedades Físico-Químicas dos HPAs | 22 |
| 1.3.5. Heteropoliácidos como dopantes em polímeros condutores | 24 |
| 2. OBJETIVO | 25 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 25 |
| 3.1. Reagentes | 25 |
| 3.2. Síntese de heteropoliácidos | 26 |

| | |
|---|----|
| 3.3. Caracterização dos heteropoliácidos | 27 |
| 3.4. Procedimentos de polimerização | 28 |
| 3.4.1. Síntese de Polianilina (PANI) | 28 |
| 3.4.2. Síntese do compósito PANI-Mo1 | 29 |
| 3.4.3. Síntese do compósito PANI-W1 | 29 |
| 3.4.4. Síntese do compósito PANI-Mo2 | 29 |
| 3.4.5. Síntese do compósito PANI-W2 | 30 |
| 3.5. Caracterização dos compósitos PANI-HPA | 31 |
| 3.5.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível | 31 |
| 3.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho | 31 |
| 3.5.3. Difractometria de raios-X | 31 |
| 3.5.4. Caracterização elétrica | 31 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 4.1. Síntese dos heteropoliácidos | 33 |
| 4.2. Caracterização dos heteropoliácidos | 33 |
| 4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho | 33 |
| 4.2.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível | 34 |
| 4.2.3. Difractometria de raios-X | 34 |
| 4.3. Caracterização dos compósitos | 35 |
| 4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho | 35 |
| 4.3.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível | 39 |
| 4.3.3. Difractometria de raios-X | 42 |
| 4.3.4. Caracterização elétrica dos compósitos | 45 |
| 5. CONCLUSÕES | 45 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 46 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(CH)_x = poliacetileno

PPi = polipirrol

PTf = politiofeno

PPV = poli(p-fenileno vinileno)

PANI = polianilina

BV = banda de valência

BC = banda de condução

eV = elétron Volt

pH = potencial hidrogeniônico

BE = base esmeraldina

SE = sal de esmeraldina

(B) = anel benzenóide

(Q) = anel quinóide

HPA = heteropoliácido

Colis. = colaboradores

TGA = análise termogravimétrica

DTA = análise térmica diferencial

DSC = calorimetria diferencial de varredura

XRD = difratometria de raios X

FTIR = espectroscopia no infravermelho

RMN = ressonância nuclear magnética

PANI-HPA = compósitos de polianilina e heteropoliácidos

PANI-Mo1 e PANI-Mo2 = compósitos polianilina dopados com $H_3PMo_{12}O_{40}$

PANI-W1 e PANI-W2 = compósitos de polianilina dopados com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

PANI-HCl = Polianilina dopada com HCl

DMSO = dimetilsulfóxido

NMP = N-metil-2-pirrolidona

THF = tetrahidrofurano

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estruturas de polímeros condutores. | 02 |
| Figura 2. Condutividade de diferentes polímeros condutores. | 03 |
| Figura 3. Exemplo de formação de uma rede condutora numa blenda composta por um polímero condutor e um isolante. | 07 |
| Figura 4. Cadeia do trans-poliacetileno com sequências A e B degeneradas e diagrama de energia potencial. | 10 |
| Figura 5. Esquema representativo das propriedades e aplicações dos polímeros condutores. | 11 |
| Figura 6. Estrutura da PANI. | 12 |
| Figura 7. Polimerização do tipo cabeça-cauda. | 13 |
| Figura 8. Mecanismo de polimerização da PANI. | 14 |
| Figura 9. Representação esquemática da interconversão das formas da polianilina e do mecanismo da dopagem protônica. | 16 |
| Figura 10. Representação esquemática do transporte de carga via pôlaron na polianilina. | 17 |
| Figura 11. Representação da forma bipolarônica (a) e polarônica (b) da PANI. | 18 |
| Figura 12. Grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin (a); Estrutura de Keggin para heteropoliácidos (b). | 21 |
| Figura 13. Isômeros α e β do HPA. | 22 |
| Figura 14. Arranjo para medidas de resistividade pelo método das quatro pontas. | 32 |
| Figura 15. Espectros UV-Vis dos heteropoliácidos sintetizados. | 34 |
| Figura 16. Difractogramas de raios-X dos heteropoliácidos sintetizados. | 35 |
| Figura 17. Espectros IV dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1. | 37 |
| Figura 18. Espectros IV dos compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2. | 39 |
| Figura 19. Espectro UV-Vis da polianilina desdopada (base esmeraldina). | 40 |
| Figura 20. Espectros UV-Vis dos compósitos sintetizados. | 41 |
| Figura 21. Difractogramas comparativos dos compósitos PANI-Mo1 (a) e PANI-W1 (b) com seus respectivos HPAs. | 43 |
| Figura 22. Comparação dos difractogramas de raios-X dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1 com PANI/HCl. | 44 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Condutividade máxima e tipos de dopagem de alguns polímeros condutores importantes. | 08 |
| Tabela 2. Tipos de estruturas de heteropoliânions. | 20 |
| Tabela 3. Polímeros condutores dopados com heteropoliácidos. | 24 |
| Tabela 4. Reagentes utilizados no trabalho. | 26 |
| Tabela 5. Quantidades de ácido fosfórico e sais utilizados para síntese de 3,5 mmol de cada heteropoliácido. | 27 |
| Tabela 6. Bandas de absorção de IV e atribuições para os compósitos PANI-Mo ₂ e PANI-W ₂ . | 38 |
| Tabela 7. Valores de condutividade dos compósitos sintetizados. | 45 |

RESUMO

Dentre os vários polímeros condutores relatados na literatura, a polianilina (PANI) é um dos mais recorrentes, devido a sua alta estabilidade térmica e também por apresentar propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas que podem ser usadas para uma variedade de aplicações industriais. Tais propriedades da polianilina dependem, entre outros fatores, do tipo de dopante incorporado na matriz polimérica. Os dopantes mais relatados na literatura são: HCl, H₂SO₄, HClO₄, FeCl₃, AlCl₃ e SnCl₄. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar compósitos de polianilina dopados com heteropoliácidos de fórmula H₃[PMo₁₂O₄₀] ou H₃[PW₁₂O₄₀]. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia eletrônica, difratometria de raios X e medidas de condutividade. Os resultados das medidas de condutividade mostram que, dependendo das condições de síntese, dois materiais distintos podem ser obtidos, independente do HPA empregado; um com condutividade da ordem de 10⁻¹ S.cm⁻¹ e outro isolante (10⁻⁹ S.cm⁻¹). A diferença marcante na condutividade é atribuída à diferença no peso molecular médio do polímero, sendo mais condutor o de maior peso molecular.

ABSTRACT

Among the various conducting polymers reported in the literature, the polyaniline (PANI) is one of the most cited, due to its high thermal stability and electrical, optical and electrochemical properties, that may be used for a variety of industrial applications. Such properties of polyaniline depend, among other factors, the type of doping agent incorporated to the polymer matrix. The more traditional doping agents are HCl, H₂SO₄, HClO₄, FeCl₃, AlCl₃, SnCl₄. The present work aims to synthesize and characterize composites of polyaniline doped with heteropolyacids of formulae H₃[PMo₁₂O₄₀] or H₃[PW₁₂O₄₀]. The materials were characterized through the techniques of infrared spectroscopy, electron spectroscopy, X-ray diffraction and conductivity measurements. The results of conductivity measurements shows that, independent of the kind of HPA used, two different materials may be obtained; one with conductivity around 10⁻¹ S.cm⁻¹ and an insulating one (10⁻⁹ S.cm⁻¹). The quite large difference in conductivity is attributed to composite molecular weight variation, with the higher molecular weight accomplishing for higher conductivity.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros Condutores

Um breve histórico sobre tecnologia de polímeros muito provavelmente evidenciaria, que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos ou naturais é a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos. No entanto, nos últimos anos uma nova classe de polímeros tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade. Os membros desta nova classe de materiais, chamados de "metais sintéticos", possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia [1].

A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um velho desafio. O interesse evidente é combinar as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros [2].

Desde a década de 60, é conhecido que moléculas orgânicas que apresentam duplas ligações conjugadas podem exibir propriedades semicondutoras. O desenvolvimento inicial foi inibido pelo fato de que as cadeias rígidas, em uma estrutura conjugada, também produzem uma intratabilidade extrema, de modo que a maioria dos primeiros exemplos de polímeros condutores eram infusíveis e insolúveis, portanto, de processabilidade limitada e, por conseqüência, de pouco valor tecnológico.

No começo dos anos 70 Shirakawa e Ikeda demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno.

O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras que atraiu pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid e colaboradores descobriram que, tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até dez ordens de grandeza. Este processo envolve a adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica, sendo denominado “dopagem” [3].

Desde a publicação do trabalho de MacDiarmid e seus colaboradores, houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores. Com modificações químicas apropriadas, eles podem exibir condutividades comparáveis à do cobre. Dentre as famílias mais estudadas pode-se citar: poliacetileno, polipirrol, poli(p-fenileno), poli(p-fenileno)vinileno), politiofeno e polianilina (PANI) [4], as quais tem suas estruturas mostradas na Figura 1.

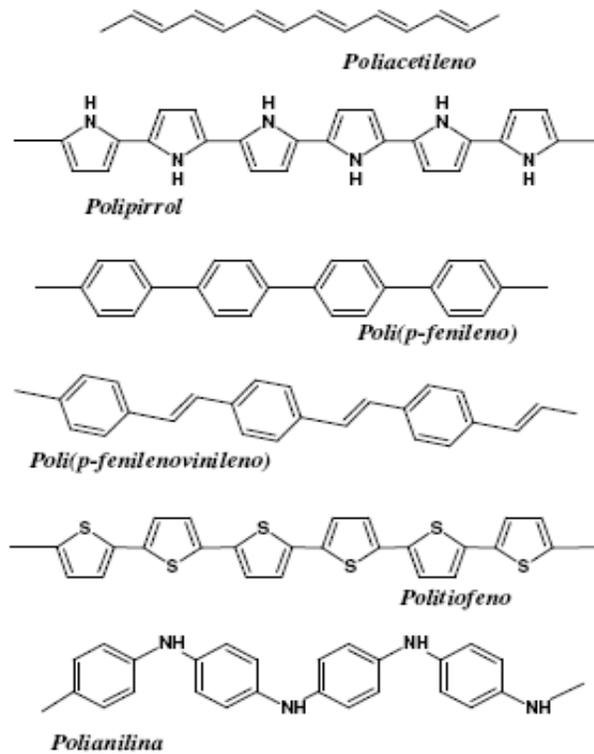


Figura 1. Estruturas de polímeros condutores.

Uma escala de comparação de valores de condutividade elétrica de polímeros condutores e de outros materiais são mostrados na Figura 2.

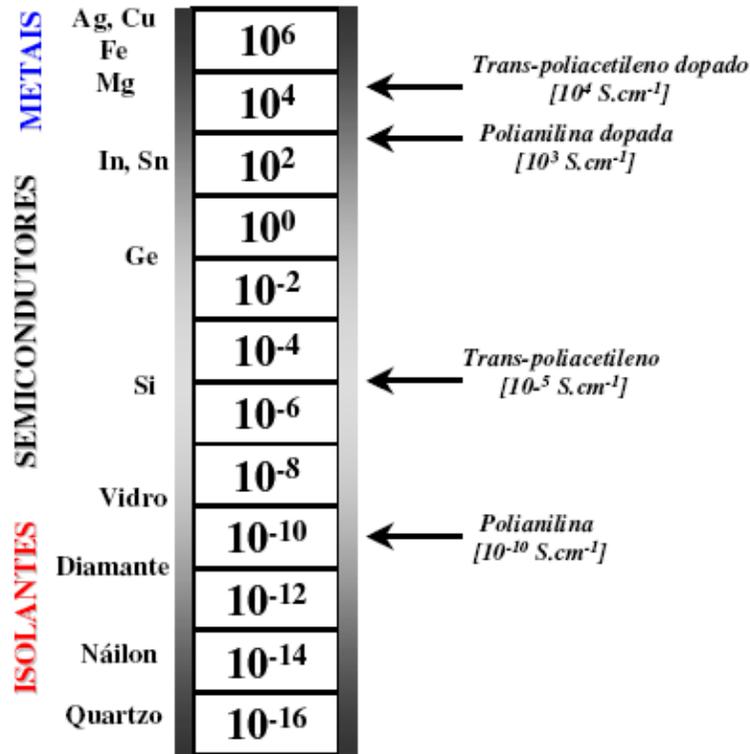


Figura 2. Condutividade de diferentes polímeros condutores [5].

A obtenção dos polímeros condutores está baseada em duas rotas: síntese eletroquímica e síntese química, sendo a primeira a mais relatada. A carga necessária para a eletropolimerização tem estequiometria entre 2,2 e 2,6 F.mol⁻¹, dependendo do polímero e das condições de síntese. As propriedades elétricas e físico-químicas do material eletrossintetizado dependem fortemente das condições de síntese, tais como: concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura, etc.[6].

Os polímeros condutores também podem ser obtidos por síntese química. Neste caso, um agente oxidante é introduzido no meio reacional provocando a formação do

cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero [7].

As propriedades dos polímeros são fortemente dependentes de sua microestrutura e morfologia as quais estão relacionadas, entre outros fatores, à presença de defeitos e reticulações determinados pelo método de síntese, contra-íons, nível de dopagem e outras variáveis. A desordem nos polímeros condutores limita a mobilidade dos portadores de carga e diminui a condutividade elétrica. Por conseguinte, um dos maiores desafios para melhorar e garantir o desempenho destes materiais consiste na busca por polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos e maior organização entre as cadeias que redundam em maiores valores de condutividade [5, 8].

Uma das considerações mais importantes do ponto de vista químico é que “um aumento da condutividade eletrônica é obtido quando são preparados polímeros com maior ordenamento molecular e supramolecular” [8]. Polímeros mais ordenados molecularmente contêm poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica, como p. ex. carbonos com hibridização sp^3 . Em polímeros com elevada ordem supramolecular, as cadeias são ordenadas através de estiramentos e/ou cristalização. Com base nestas considerações, condutividades de até 10^5 S.cm^{-1} foram determinadas para o poliacetileno altamente ordenado, aproximando-se, portanto, da condutividade do cobre a temperatura ambiente [8, 9].

Embora o poliacetileno $(\text{CH})_x$, tenha sido o primeiro polímero condutor sintetizado, devido a sua instabilidade térmica e ao ambiente, outros polímeros passaram a ser mais intensivamente investigados com o intuito de superar estas limitações. Assim, os polímeros, dentre eles o polipirrol (PPI), politiofeno (PTf) e polianilina e seus derivados

são os mais estudados atualmente. Apesar desses materiais serem conhecidos a muito tempo, uma “*redescoberta*” se deu no final da década de 70, após o trabalho pioneiro dos grupos de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, relatando a condutividade metálica do poliacetileno dopado com iodo [10].

O novo conceito de polímeros orgânicos condutores tem despertado interesse de pesquisadores de várias áreas como química, física, engenharia e ciências dos materiais. Os polímeros condutores são materiais promissores, pois oferecem a possibilidade de obtenção de uma nova geração de polímeros que apresentam as propriedades elétricas e ópticas de metais ou semicondutores juntamente com as propriedades mecânicas e de processamento dos materiais poliméricos.

Associados aos polímeros condutores, surgiram os chamados polímeros conjugados de segunda geração, os quais possuem propriedades eletro-ópticas, tendo particular interesse os polímeros eletroluminescentes. Esta nova área surgiu em 1990, com a descoberta da possibilidade de emissão de luz do poli(p-fenileno vinileno), PPV [11]

1.1.1. Processo de dopagem em polímeros condutores.

Os polímeros condutores na forma não dopada são materiais intrinsecamente isolantes ou semicondutores cujo aumento da condutividade elétrica é alcançado através do processo de dopagem. O aumento de condutividade para a PANI e poliacetileno após a dopagem é mostrado na Figura 2.

A dopagem é o conceito fundamental que distingue polímeros condutores de todos os outros tipos de polímeros, sendo que o dopante pode ser introduzido quimicamente ou eletroquimicamente [5, 12]. O processo de dopagem dos polímeros

condutores consiste de uma reação redox na qual o polímero neutro (isolante) é oxidado ou reduzido e convertido em um complexo iônico. Este complexo consiste em um íon polimérico, que pode ser um cátion, quando o polímero é oxidado, ou um ânion, quando reduzido, e um contra-íon que pode ser a forma reduzida de um agente oxidante ou a forma oxidada de um agente redutor. Em analogia aos semicondutores inorgânicos, a utilização de um agente oxidante corresponde à dopagem do tipo-p enquanto o uso de um agente redutor resulta na dopagem do tipo-n. Esses dois tipos de dopagem para o poliacetileno são mostrados nas Equações a seguir:



Durante o processo de dopagem, um polímero orgânico (isolante ou semicondutor) tendo uma baixa condutividade, tipicamente na faixa de 10^{-10} a 10^{-5} S/cm, é convertido para um polímero que está num regime de condutividade “metálica” ($\sim 10^4$ S/cm). A adição controlada de quantidades não-estequiométricas conhecidas e usualmente pequenas ($\leq 10\%$) de espécies químicas são suficientes para alcançar valores satisfatórios de condutividade elétrica, devido a formação de redes condutoras dentro da matriz isolante como ilustrado na Figura 3, e também induz a drásticas mudanças nas propriedades eletrônica, elétrica, magnética, óptica e estrutural dos polímeros.

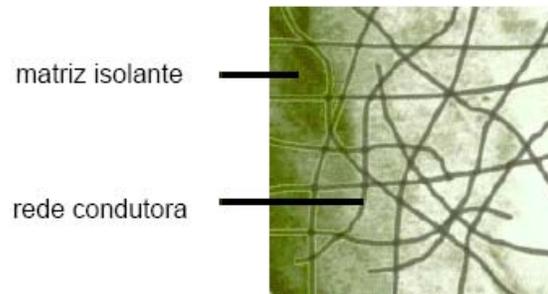


Figura 3. Exemplo de formação de uma rede condutora numa blenda composta por um polímero condutor e um isolante [13]

A dopagem é reversível para produzir o polímero original com pequenas ou nenhuma degradação estrutural do mesmo. Ambos processos de dopagem e desdopagem envolvem contra-íons que estabilizam o estado dopado, podendo ser realizados quimicamente ou eletroquimicamente. Outros métodos transitórios de dopagens como fotodopagem e dopagem por injeção de carga também são conhecidos [5]

1.1.2. Condutividade em Polímeros.

Um requisito para que um polímero seja condutor de eletricidade, é a cadeia polimérica possuir um sistema π conjugado e que os elétrons π possam ser facilmente adicionados ou removidos do sistema para formar um íon polimérico, sem rompimento das ligações σ , necessárias para estabilidade da macromolécula [14]. A conjugação das cadeias poliméricas fica mais bem compreendida com as ilustrações de polímeros conjugados na Figura 1.

Inicialmente, a condutividade elétrica destes polímeros conjugados foi explicada baseando-se no modelo de bandas, analogamente ao utilizado para os semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos

os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada de *bandgap*, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material [9, 10, 15, 16]. Em grande parte dos polímeros condutores, o *bandgap* é da ordem de 1,5 eV. No caso de uma dopagem do tipo-p, um elétron é removido da BV e na dopagem do tipo-n um elétron é adicionado à BC formando bandas semi-preenchidas. Entretanto, esse modelo não explica o fato das condutividades no poliacetileno, poli(p-fenileno) e polipirrol estarem associadas também a portadores de cargas de spin $\frac{1}{2}$ e zero ao invés de apenas elétrons desemparelhados [17]. Para explicar este fenômeno, foram propostos os portadores de carga: solitons, polarons e bipolarons, modelo que tem sido aplicado desde o início dos anos 80. Estas espécies são formadas no processo de dopagem e podem mover-se através da cadeia polimérica, induzindo mudanças geométricas. A tabela 1 mostra condutividades e tipos de dopagens de alguns dos mais importantes polímeros condutores.

Tabela 1- Condutividade máxima e tipos de dopagem de alguns polímeros condutores importantes [10].

| Polímeros Condutores | Condutividade máxima (S/cm) | Tipo de dopagem |
|----------------------|-----------------------------|-----------------|
| Poliacetileno | 1000 | n, p |
| Poli(p-fenileno) | 500 | n, p |
| Poli(p-vinileno) | 1000 | p |
| Polipirrol | 200 | p |
| Politiofeno | 100 | p |
| Polianilina | 5 | n, p |

No caso de uma dopagem do tipo-p (oxidação), ao se remover um elétron da cadeia polimérica, há uma distorção da cadeia, pois a geometria do polímero carregado é diferente do polímero neutro. Durante este processo, há formação de uma carga positiva $+q$ e spin $\frac{1}{2}$ que são localizados em algumas unidades repetitivas (monômeros), sendo esta espécie denominada polaron positivo. Na terminologia química, um polaron consiste em um íon radical com carga unitária e spin $\frac{1}{2}$, associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no *bandgap*.

Quando se remove um outro elétron de um polímero já oxidado, duas situações podem ocorrer: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando um novo polaron independente; ou o elétron é retirado de um nível polarônico já existente (remoção do elétron desemparelhado), levando à formação de uma espécie com carga $+2q$ e de spin zero, denominada bipolaron, que corresponde a um dicátion que está associado a uma forte distorção do retículo. A formação de um bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal confinadas no mesmo espaço [16].

Os solitons ocorrem em polímeros com estado fundamental eletrônico degenerado, onde a curva de energia potencial do estado fundamental apresenta dois mínimos de igual energia, como o trans-poliacetileno.

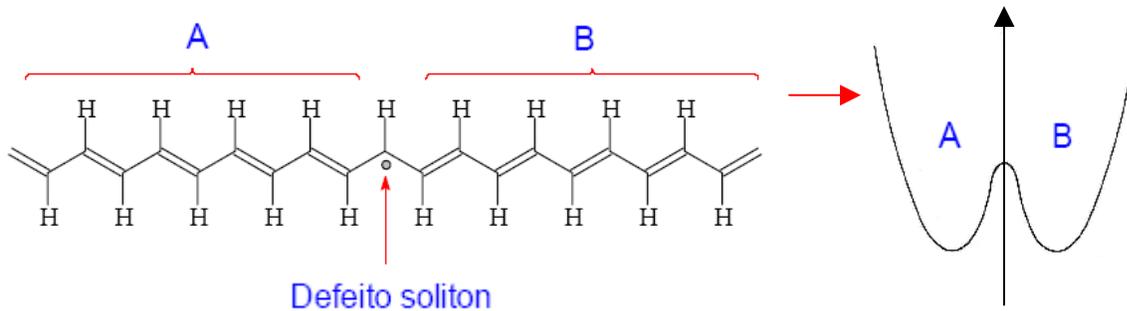


Figura 4. Cadeia do trans-poliacetileno com seqüências A e B degeneradas e diagrama de energia potencial [18]

Outros polímeros como polipirrol, politiofeno, polianilina e poli(*p*-fenileno) tem seus estados fundamentais não-degenerados, devido a presença de diferentes estruturas (anéis benzenóides e quinóides) numa mesma cadeia polimérica. Isto acarreta num diagrama de energia potencial do estado fundamental com mínimos de diferentes energias. A explicação para tal fato baseia-se nas diferentes energias potenciais de anéis benzenóides e quinóides, sendo o último mais energético [18]

1.1.3. Polímeros condutores e suas aplicações

Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido propostas e desenvolvidas para polímeros condutores baseando-se, principalmente:

- na condutividade do polímero puro ou de uma blenda do polímero condutor com um polímero convencional (aplicação em diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga estática, blindagem eletromagnética) [9];
- nas propriedades eletroquímicas de oxi-redução do polímero (janela e display electrocrômicos, capacitores, dispositivos para armazenamento de energia, inibidores de corrosão, músculos artificiais [10, 15];

- na formação de estados excitados no polímero (componente de dispositivos para óptica não-linear) [9];
- na morfologia/microestrutura do polímero (sensores químicos, catálise). [10,19, 20, 21].

As aplicações e propriedades dos polímeros condutores podem ser representadas esquematicamente na Figura 5.

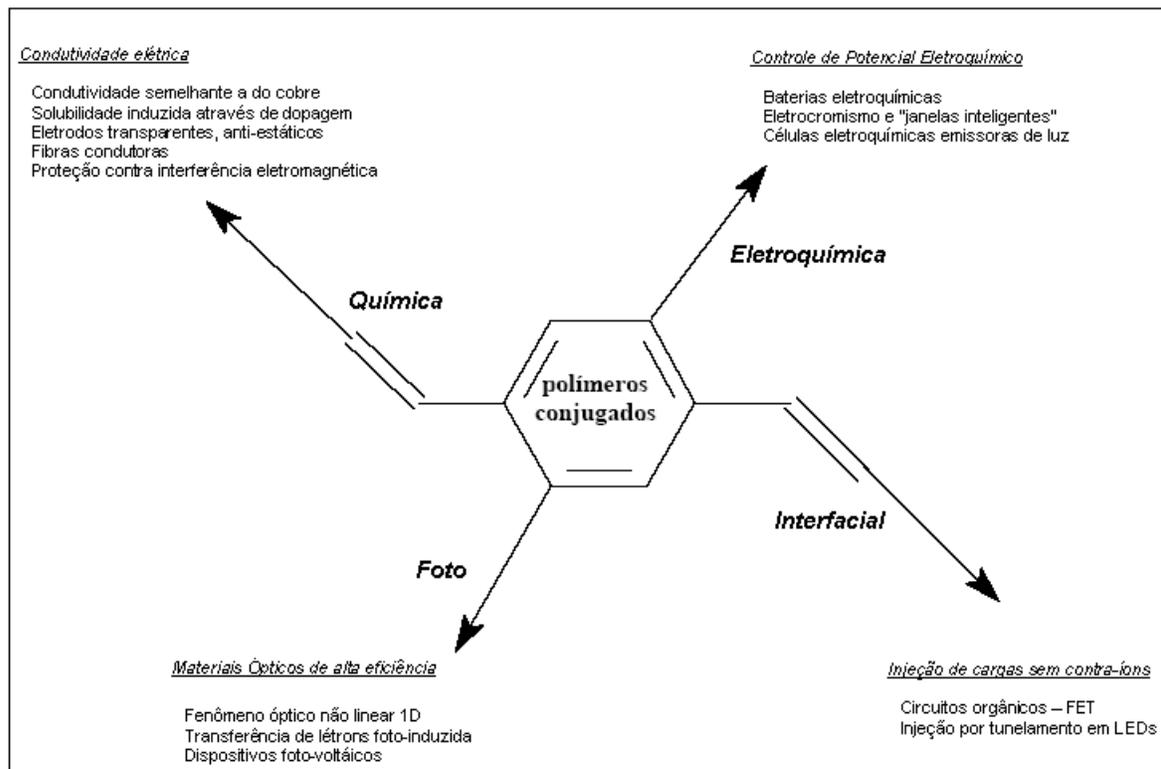


Figura 5. Esquema representativo das propriedades e aplicações dos polímeros condutores [4].

1.2. Polianilina

A polianilina (PANI) é o produto da oxidação da anilina em meio ácido e foi primeiramente relatada em 1862. Obviamente, naquele tempo, a natureza da PANI como polímero condutor não foi compreendida. O material foi chamado de "aniline black" e era muito usado nas indústrias têxteis e de impressão, como corante. No século passado,

durante a década de 60, a PANI tornou-se um polímero de interesse acadêmico devido a suas propriedades elétricas incomuns e, a partir desta constatação, passou a ser extensivamente estudada [1, 7].

A polianilina é um polímero composto por uma mistura de estados de oxidação baseado em unidades benzenóides reduzidas e quinóides oxidadas. A estrutura da PANI não dopada pode ser representada como mostrado na figura 6. Os estados de oxidação da PANI são dados pela relação $1-y$. Quando $y = 1$, origina-se a forma completamente reduzida (leucoesmeraldina), para $y = 0$, tem-se a pernigralina, forma completamente oxidada da PANI, e o estado intermediário de oxidação com $y = 0,5$, é denominada esmeraldina [22]

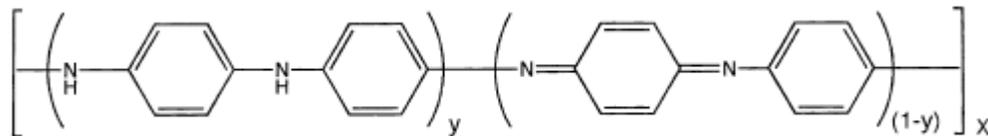


Figura 6. Estrutura da PANI.

1.2.1. Síntese de Polianilina

A PANI pode ser obtida tanto por oxidação química quanto eletroquímica da anilina em meio ácido. A síntese eletroquímica apresenta baixo rendimento devido a perda de massa do polímero que não se destaca do eletrodo facilmente, mas tem a vantagem de produzir filmes puros e com estado de oxidação controlado. Já a síntese química é vantajosa quando se necessita de grandes quantidades de polímero. Assim, a escolha do método de síntese depende da aplicação destinada ao polímero.

O método eletroquímico foi originalmente desenvolvido por Letheby casualmente numa determinação de pequenas quantidades de anilina. Desde então, o método tem

sido melhorado e aplicado também para síntese de polianilinas substituídas que apresentam condutividade comparável a de polianilinas não substituídas [23]

A síntese eletroquímica de PANI é realizada através da oxidação da anilina sobre eletrodos de metais nobres (ouro ou platina), metais de transição (ferro), ou sobre outros tipos de materiais como vidro condutor. Nesta síntese o agente oxidante não é necessário, pois a oxidação do monômero é promovida galvanostaticamente ou potenciostaticamente, através de respectivas aplicações de corrente ou potencial constantes. Outro método muito utilizado na preparação de filmes eletroquímicos de PANI é através da técnica de voltametria cíclica, no qual o eletrodo é submetido a uma ciclagem de potenciais, a velocidades de varredura variáveis [24].

No método de síntese química usual, utiliza-se ácido clorídrico ou sulfúrico (pH variando entre 0 e 2) com persulfato de amônio como oxidante. O pH da síntese (tanto química quanto eletroquímica) é um dos fatores que mais influencia a estrutura do polímero obtido, pois existem três tipos diferentes de acoplamento do monômero em função do pH da solução. Quando o pH de síntese é ácido, a polimerização é do tipo cabeça-cauda, proveniente de um acoplamento na posição *para*.

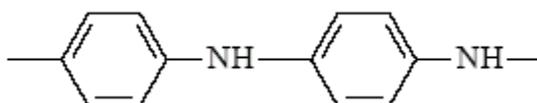


Figura 7. Polimerização do tipo cabeça-cauda.

O mecanismo de polimerização da polianilina é mostrado na Figura 8. A primeira etapa da polimerização oxidativa da anilina é a formação de um cátion radical que independe do pH do meio reacional. Em meio ácido, há preferencialmente um acoplamento na posição *para* formando o dímero N-fenil-1,4-benzenodiamina. Os

dímeros são oxidados formando diiminas e o crescimento da cadeia ocorre através de uma reação de substituição eletrofílica aromática. Neste tipo de mecanismo, dependendo do meio, no caso ácido, prevalece o acoplamento na posição *para*, resultando no polímero com estrutura cabeça-cauda. Entretanto, o acoplamento na posição *para* não é o único. O acoplamento na posição *orto* leva a formação do dímero N-fenil-1,2-benzenodiamina. A oxidação da anilina pode ainda formar outros produtos como azobenzeno (meio básico) e benzidina (meio fortemente ácido). [25, 26]

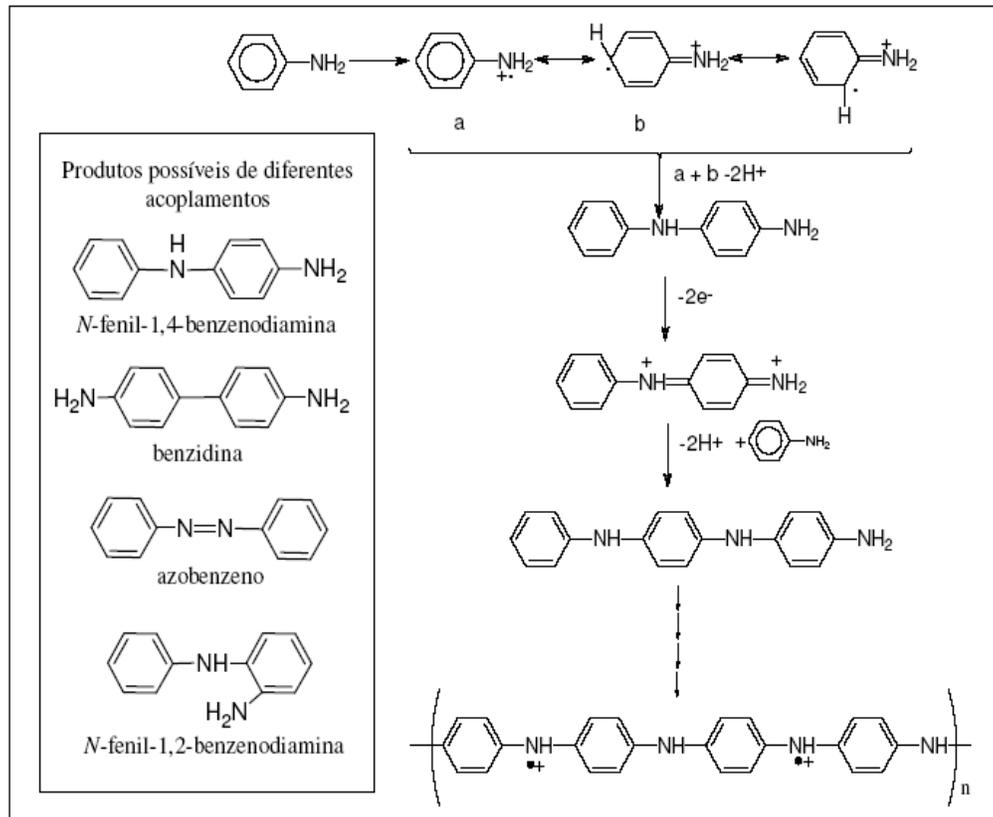


Figura 8. Mecanismo de polimerização da PANI [27]

1.2.2. Dopagem da Polianilina.

A PANI apresenta três estados de oxidação bem definidos com propriedades físicas e químicas distintas: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigralina e pode ser

dopada através de reações redox como os demais polímeros condutores. Contudo, também pode ser dopada através de reação ácido-base, envolvendo adição de prótons ao polímero via oxidação parcial do sistema π polimérico, gerando a dopagem do tipo “p” [28]. A forma base esmeraldina (BE) pode reagir com ácidos protônicos (ácidos de Bronsted) resultando no sal de esmeraldina (SE), forma condutora da polianilina, levando a um aumento de condutividade de até 10 ordens de grandeza. O sal de esmeraldina é a forma estrutural que apresenta maiores valores de condutividade, podendo até apresentar caráter metálico. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, entretanto não levam à formação de espécies significativamente condutoras [29].

Com base nesse esquema, nota-se que é possível modular reversivelmente as propriedades da polianilina através de reações redox e ácido-base. A forma totalmente reduzida da polianilina, a leucoesmeraldina, é eletricamente isolante e consiste basicamente de anéis benzênicos (4B). No primeiro processo de oxidação, ocorre uma forte modificação da estrutura química, onde 25% dos anéis benzênicos são convertidos para formas quinônicas (Q + 3B), levando à formação da espécie denominada esmeraldina. Num segundo processo de oxidação tem-se a formação de uma espécie que apresenta 50% dos anéis oxidados (2Q+2B), sendo esta espécie conhecida como pernigranilina [29, 30]. A interconversão entre as formas da PANI, o mecanismo de dopagem protônica e os tipos de segmentos são mostrados na Figura 9.

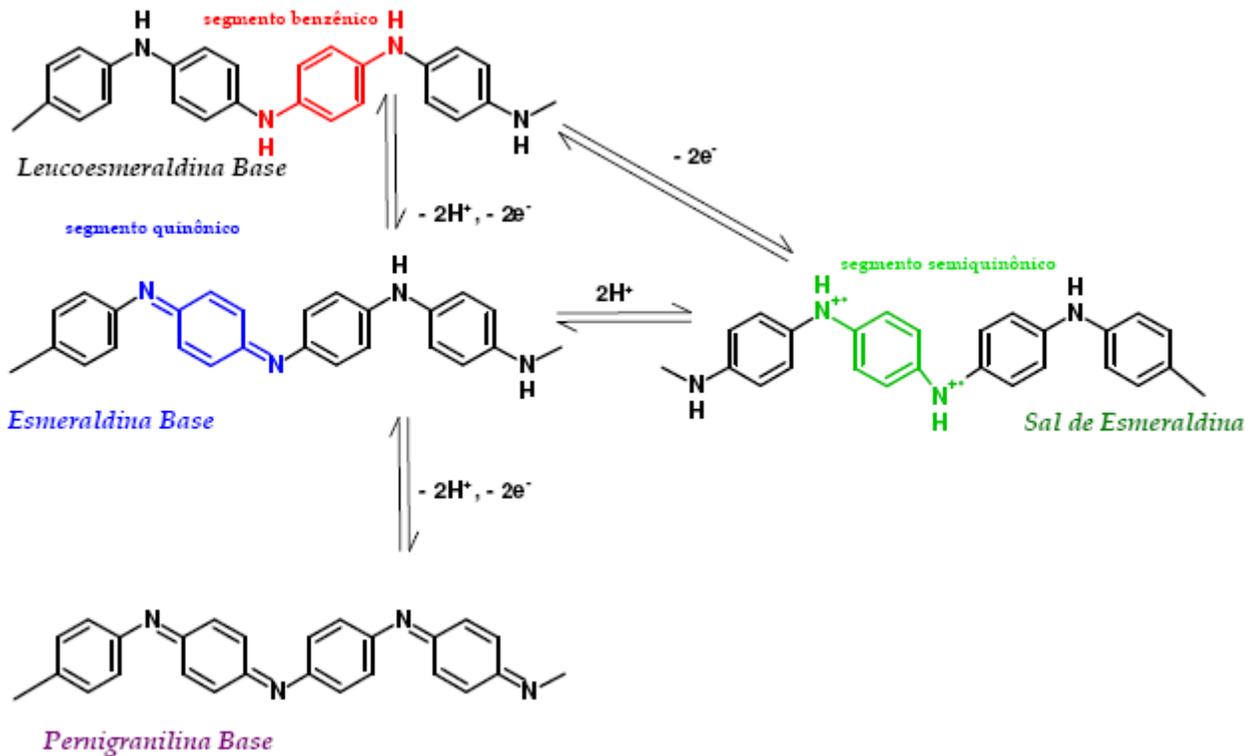


Figura 9. Representação esquemática da interconversão das formas da polianilina e do mecanismo da dopagem protônica [27].

Este tipo de dopagem, na qual ocorre a protonação do átomo de nitrogênio, é denominada dopagem primária. O dopante primário é uma substância que altera drasticamente as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero [31]. Ácidos minerais, como HCl, H_2SO_4 e $HClO_4$ são exemplos de dopantes primários.

A razão pela qual drásticas alterações são promovidas é que, ao protonar os nitrogênios do tipo imina, ocorre uma modificação local da estrutura química. Para explicar o aumento de condutividade eletrônica que ocorre na PANI, utiliza-se um modelo que descreve dois tipos de distorções locais da cadeia: polaron e bipolaron. A Figura 10 mostra uma cadeia de PANI dopada na qual se representa a forma polarônica e

bipolarônica [32]. A polianilina dopada que corresponde ao sal de esmeraldina é formada por cátions radicais de poli(semiquinona), que originam uma banda de condução polarônica. O mecanismo de condução via polaron na polianilina está representado na Figura 10 [33].

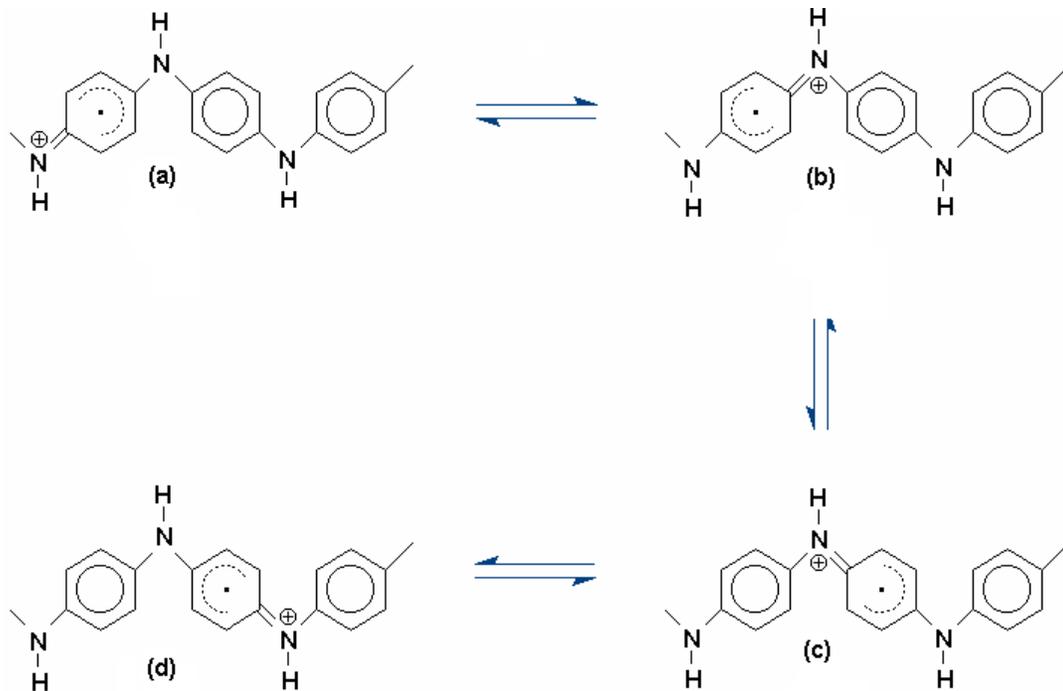


Figura 10. Representação esquemática do transporte de carga via polaron na polianilina [33].

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica mostram que o sal de esmeraldina apresenta um comportamento fortemente paramagnético, e que a susceptibilidade magnética de Pauli aumenta linearmente com o grau de protonação. Como a forma bipolarônica tem características diamagnéticas, esses estudos indicam que o polímero protonado é formado por cátions radicais poli(semiquinona), uma forma de ressonância constituída de dois polarons separados, que possui paramagnetismo. De forma hipotética, se toda a cadeia estiver na forma de sal de esmeraldina (SE), o estado

de oxidação de todos os anéis torna-se equivalente, o mesmo ocorrendo com átomos de nitrogênio da cadeia [34, 35].

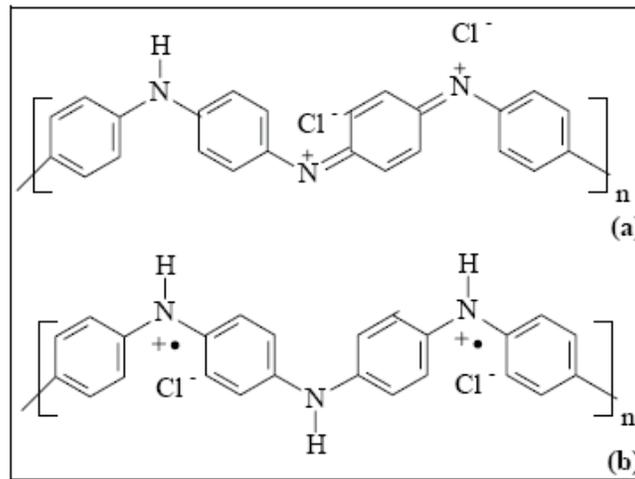


Figura 11. Representação da forma bipolarônica (a) e polarônica (b) da PANI.

Estes estudos também indicaram que a protonação na PANI não é um processo homogêneo, pois leva a formação de ilhas condutoras (regiões onde as cadeias de PANI foram protonadas) embebidas em uma matriz isolante que correspondem a cadeias de PANI não protonadas [34].

Mesmo com satisfatória condutividade elétrica obtida através da dopagem primária, um problema surge quando se utiliza um dopante como HCl. A facilidade com que ocorre o processo de desdopagem, seja por envelhecimento ou por contato com água, provocando assim uma perda de condutividade elétrica. Acredita-se que por serem muito pequenas, as espécies dopantes podem ser eliminadas do polímero por evaporação ou sublimação [36].

Com intuito de resolver este problema, outros processos de dopagem foram propostos. Um outro tipo de dopagem, a dopagem secundária, é um método no qual o dopante secundário é normalmente uma substância inerte, que aumenta ainda mais a condutividade elétrica quando aplicado a um polímero dopado primariamente. Quando o dopante secundário é removido do polímero a propriedade permanece. A dopagem secundária faz com que a cadeia polimérica passe de uma estrutura enovelada para uma estrutura mais estendida, portanto mais planar e assim promovendo um aumento da condutividade elétrica e da cristalinidade do polímero [37, 38].

1.3. HETEROPOLIÁCIDOS

1.3.1. Conhecimento Histórico

A história dos heteropoliácidos inicia-se em 1826 quando Berzelius descobriu o primeiro heteropolicomposto, o sal de amônio do ácido 12-molibdofosfórico [39]. Mais tarde, em 1848, Svanberg e Struve introduziram este composto na química analítica como a base para determinação de fósforo que têm sido amplamente usado desde então. Até 1908, aproximadamente 750 heteropolicompostos tinham sido relatados. Entretanto, a estrutura dos polioxometalatos permaneceu como um mistério por mais de um século desde sua descoberta. Werner, Miolati, Rosenheim e Pauling propuseram estruturas baseadas no compartilhamento poliédrico metal-oxigênio. Em 1933, Keggin por meio de estudos de difração de raios X, determinou a estrutura do mais importante tipo de heteropoliânion, sendo esta conhecida hoje como estrutura de Keggin. Posteriormente, estruturas para os outros tipos de heteropolianions foram sendo elucidadas como: estrutura de Wells-Dawson, Anderson-Evans e de Dexter-Silverton. A

aplicação de técnicas modernas de caracterização tem possibilitado melhores entendimentos dos princípios estruturais e propriedades dos polioxometalatos [40].

1.3.2. Estrutura

Os heteropoliânions são formados por um átomo central, o heteroátomo, tipicamente P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} ou Ge^{4+} , cercado por 6, 9 ou 12 átomos de metais tais como Mo^{6+} , W^{6+} ou V^{5+} , entre outros. A proporção de átomos metálicos para cada heteroátomo é o fator determinante da estrutura. Na tabela 2 temos um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais e os principais heteroátomos formadores de cada uma.

Tabela 2. Tipos de estruturas de heteropoliânions [41].

| Fórmula | Estrutura | Heteroátomo |
|-----------------------------|------------------|---|
| $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ | Keggin | P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , C^{4+} |
| $[X_2M_{18}O_{62}]^{2x-16}$ | Wells-Dawson | P^{5+} , As^{5+} |
| $[XM_6O_{24}]$ | Anderson-Evans | Te^{6+} , I^{7+} |
| $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$ | Dexter-Silverton | Th^{4+} , U^{4+} , Ce^{4+} |

Dentre as estruturas mencionadas na tabela 2, a de Keggin é a estrutura mais estudada. É tipicamente representada pela forma $[XM_{12}O_{40}]$, onde X é o heteroátomo, M é o íon metálico (Mo^{6+} ou W^{6+}). Os íons M^{6+} podem ser parcialmente substituídos por muitos outros íons metálicos como: V^{5+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , etc [42]. A unidade básica desses HPAs é o octaedro formado por um metal cercado por seis oxigênios; três desses octaedros se juntam de modo que cada um divide uma face com os outro dois, formando a estrutura secundária M_3O_{10} (Figura 12 (a)), na qual um átomo de oxigênio é

compartilhado pelos três átomos metálicos; é esse oxigênio que se liga ao heteroátomo. Quatro grupos M_3O_{10} circundam o heteroátomo em coordenação tetraédrica. Cada uma das unidades M_3O_{10} compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com as outras três, formando assim o HPA com estrutura de Keggin e fórmula geral $XM_{12}O_{40}$ mostrada na figura 12 (b).

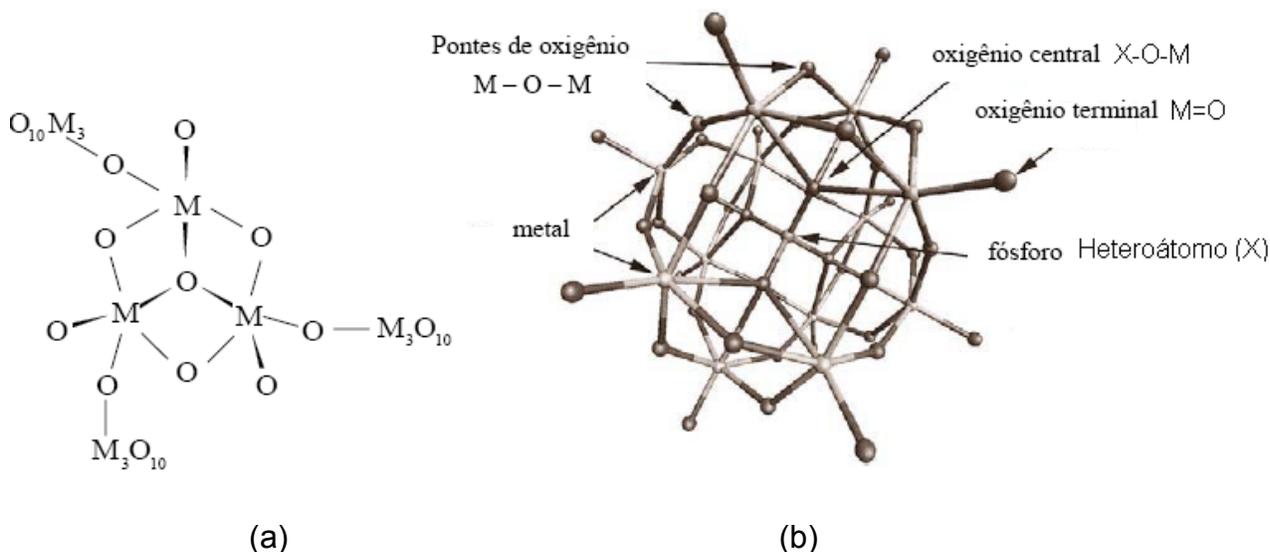


Figura 12 – Grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin (a); Estrutura de Keggin para heteropoliácidos (b) [43]

Misono e cols. [45] desenvolveram uma classificação estrutural especial que reconhece a importância da flexibilidade estrutural de heteropolicompostos sólidos. Esta classificação, que é agora frequentemente adotada em catálise heterogênea por polioxometalatos, distingue a estrutura primária (estrutura do polioxoânion), a estrutura secundária (estrutura cristalina e empacotamento cristalino) e a estrutura terciária (textura do sólido, tamanho de partícula, porosidade, área superficial, distribuição de prótons, etc.).

Existem alguns casos de isomeria relacionados aos HPAs. A estrutura de Keggin pode apresentar um isômero β obtido por rotação de 60° de um dos grupos M_3O_{10} [39].

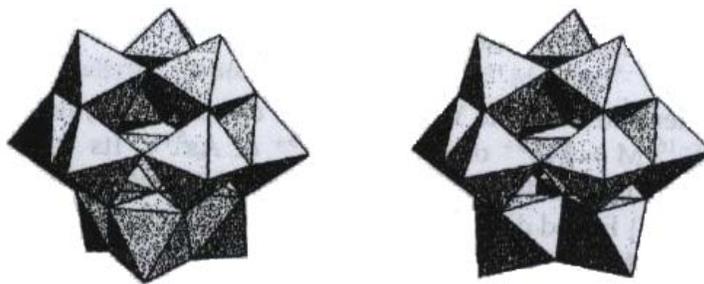


Figura 13. Isômeros α e β do HPA.

1.3.3. Síntese de HPAs

Os HPAs são geralmente preparados a partir dos oxoânions dos elementos envolvidos, tais como molibdatos, vanadatos e fosfatos. Estes sais são dissolvidos em água e a acidificação desta solução leva a formação do HPA. A separação do HPA pode ser feita por duas maneiras distintas: precipitação ou extração com éter, sendo necessária neste último caso uma quantidade adicional de ácido para que ocorra a transferência do HPA para a fase etérea formando uma terceira fase distinta [41].

1.3.4. Propriedades Físico-Químicas dos HPAs

Os HPAs apresentam alta estabilidade térmica, permanecendo inalterados até 300-400 °C, dependendo da sua composição. HPAs de Si são mais estáveis que os de P. Já os HPAs de W são mais estáveis que os de Mo. Ácidos mistos com vanádio costumam ser menos estáveis e, quanto maior o número de átomos de vanádio, menor a estabilidade. Os HPAs na forma de sal são frequentemente mais estáveis do que as formas ácidas [40].

A estabilidade térmica é geralmente determinada por métodos termo-analíticos como: análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), e calorimetria

diferencial de varredura (DSC) frequentemente em combinação com outras técnicas, tais como difratometria de raios X (XRD), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e RMN de estado sólido [40].

Em solução, os heteropoliácidos são estáveis em concentrações maiores que 10^{-2} mol/L e em pH ácido. Os HPAs são mais estáveis em solventes orgânicos do que em água.

A solubilidade dos HPAs está fortemente ligada a energia de solvatação dos cátions. Desta forma, heteropoliácidos na forma ácida são extremamente solúveis em água com a solubilidade variando na ordem: HPMoV > HPMo > HPW > HSiW, sendo que os HPMoV podem ser solubilizados em sua própria água de hidratação mediante leve aquecimento. São solúveis em solventes orgânicos oxigenados tais como álcoois de baixo peso molecular, éteres, etc., mas são insolúveis em solventes apolares tais como benzeno ou éter de petróleo. Sais de HPAs com cátions grandes como Cs^+ , Ag^+ , K^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , NH_4^+ e Rb^+ são insolúveis, já os de cátions pequenos são solúveis [41].

Os HPAs são ácidos de Brønsted muito fortes, mais forte que outros ácidos inorgânicos como HNO_3 , H_2SO_4 ou até HClO_4 e também mais fortes que sólidos ácidos como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ e zeólita HY [42, 45, 46, 47].

Os heteropoliácidos são oxidantes fortes, podendo envolver mais de um elétron no processo. Tanto o heteroátomo quanto o metal presente influenciam os valores dos potenciais de oxido-redução. Os HPAs de Si apresentam menores potenciais redox frente aos de P. Para os metais, a ordem decrescente de potencial redox é a seguinte: $\text{V(V)} > \text{Mo(VI)} \gg \text{W(VI)}$. Outro fator importante que influencia o potencial de redox dos HPAs é o pH do meio onde se encontram. A equação abaixo representa um processo de redução dependente do pH.



Os heteropoliácidos com estrutura de Keggin apresentam duas outras importantes propriedades que são: fotocromismo (mudança de cor por incidência de luz) e eletrocromismo (mudança de cor devido a aplicação de uma tensão). Essas propriedades fazem com que os HPAs despertem nos pesquisadores grande interesse em aplicações tecnológicas [40].

1.3.5. Heteropoliácidos como Dopante em Polímeros Condutores.

A incorporação de heteropoliácidos em matrizes de polímeros condutores tem atraído interesse considerável. Os materiais assim obtidos são úteis como catalisadores sólidos para processos de oxi-redução químicos e eletroquímicos, bem como eletrodos, sensores, etc. As matrizes orgânicas incluem polímeros condutores tais como polipirrol, politiofeno, polianilina, poli(1-naftol) e poli(p-fenileno) [40].

Tabela 3. Polímeros condutores dopados com heteropoliácidos [40].

| HPA | Polímero | Aplicação |
|---|------------------------|--|
| $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ | Polipirrol | Membrana condutora de prótons |
| $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ | Polipirrol | Redução eletrocatalítica de O_2 e ClO_3^- |
| $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ | Poli(5-amino-1-naftol) | Detecção de catecolaminas, polimerização química e eletrocatalise. |
| $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ | Polianilina | Redução eletrocatalítica de ClO_3^- , BrO_3^- |
| $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ | Polipirrol | Redução catalítica de O_2 |

A incorporação de HPAs envolve tipicamente a oxidação química ou eletroquímica de um monômero polimerizável na presença de solução de heteropoliácido. O polímero dopado com HPA na polimerização eletroquímica pode ser depositado sobre eletrodos (carbono ou grafite) e usado em catálise eletroquímica. A tabela 3 lista alguns exemplos de polímeros condutores dopados com HPAs e suas respectivas aplicações.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar compósitos de polianilina dopados com heteropoliácidos com estrutura de Keggin.

Os objetivos específicos são: sintetizar compósitos de polianilina dopados com $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$, caracterizá-los por espectroscopia eletrônica e no infravermelho, por difratometria de raios X e medidas de condutividade.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na tabela 4. Os mesmos foram utilizados sem tratamento prévio, com exceção da anilina, que foi destilada a pressão reduzida.

Tabela 4. Reagentes utilizados no trabalho.

| Reagente | Fórmula | Massa Molar | Teor | Procedência |
|------------------------------|---|-------------|---------|-------------|
| Acetona | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ | 58,08 | 99,5 | VETEC |
| Acetonitrila | CH_3CN | 41,05 | 99,5 | SYNTH |
| Ácido fosfórico | H_3PO_4 | 98,00 | 85,00 | VETEC |
| Ácido clorídrico | HCl | 36,46 | 36,5-38 | SYNTH |
| Ácido sulfúrico | H_2SO_4 | 98,08 | 95-98 | SYNTH |
| Dimetilsulfóxido (DMSO) | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | 78,13 | 99,50 | NUCLEAR |
| Éter dietílico | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 74,12 | 98,00 | VETEC |
| Hidróxido de amônio | NH_4OH | 35,05 | 28,00 | VETEC |
| Molibdato de sódio | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 241,95 | 99,50 | SYNTH |
| N-metil-pirrolidona (NMP) | $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ | 99,14 | 99,90 | TEDIA |
| Persulfato de amônio | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 228,19 | 98,00 | SYNTH |
| Tungstato de sódio | $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 329,85 | 99,50 | SYNTH |

3.2. Síntese de heteropoliácidos

Os heteropoliácidos sintetizados foram: ácido dodecamolibdofosfórico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e ácido dodecatungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). Estes foram preparados a partir de ácido fosfórico (H_3PO_4) e dos sais: molibdato de sódio diidratado ($\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e tungstato de sódio diidratado ($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Os sais e o ácido

fosfórico foram utilizados em quantidades estequiométricas de acordo com a composição do HPA, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Quantidades de ácido fosfórico e sais utilizados para síntese de 3,5 mmol de cada heteropoliácido.

| | H ₃ PO ₄ (mmol) | NaMoO ₄ .2H ₂ O (mmol) | NaWO ₄ .2H ₂ O (mmol) |
|--|--|---|--|
| H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ | 3,5 | 42 | - |
| H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 3,5 | - | 42 |

Os HPAs foram sintetizados a partir da dissolução dos respectivos sais dos oxoânions em 100 mL de água deionizada, seguida da adição do ácido fosfórico. As soluções foram acidificadas até pH 2 com H₂SO₄ e aquecidas a 70°C durante 1 hora e depois resfriadas até a temperatura ambiente. O HPA foi extraído em funil de separação com 100 mL de éter etílico e adição simultânea de cerca de 15 mL de ácido sulfúrico concentrado gota a gota. A solução de HPA em fase etérea obtida foi acrescentada cerca de 30 mL de água deionizada. O éter etílico foi então evaporado, e a solução aquosa resultante foi deixada em repouso para cristalização do HPA.

3.3. Caracterização dos heteropoliácidos

Os heteropoliácidos foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta visível (espectroscopia eletrônica), no infravermelho (FTIR) e difratometria de raios X.

Os espectros eletrônicos foram registrados no espectrômetro UV-1601PC Shimadzu (LCQUI-UENF), a partir de soluções $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L dos heteropoliácidos em dimetilsulfóxido. Já os espectros de infravermelho foram obtidos com instrumento FTIR-8300 Shimadzu, a partir de 32 scans na faixa de $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ (LCQUI-UENF), por dispersão das amostras sólidas em KBr e os difratogramas de raios X dos heteropoliácidos foram obtidos com difratômetro automático Rigaku Rotaflex, modelo RU 200B (LCFIS-UENF) com radiação $K\alpha$ de Cu com tensão de 35 kV ($I=1,5405 \text{ \AA}$) e corrente de 35 mA, monocromatizada com filtro de Ni, para 2θ entre 20° e 80° .

3.4. Procedimentos de polimerização

3.4.1. Síntese da polianilina (PANI)

A polianilina foi obtida por oxidação química da anilina em meio ácido por adição de 100 mL de solução de HCl/NaCl de proporção molar 1:2 seguida de adição de 4 mL de anilina e 2 gotas de sulfato de cobalto (II) num balão. O balão foi então condicionado a cerca de 0°C e no mesmo ainda foram adicionados, por gotejamento, solução de 3,42 g de persulfato de amônio em 40 mL de HCl/NaCl (1:2). A mistura permaneceu em agitação constante por 2,5 horas e então, o precipitado formado foi filtrado com funil de Buchner e lavado com solução de HCl 1 mol/L. O polímero obtido, sal de esmeraldina (SE) foi colocado em 300 mL de NH_4OH sob agitação por 48 horas. Finalmente, o polímero na forma de base esmeraldina (BE), foi filtrado e lavado com água e álcool isopropílico e deixado secar a 50°C até atingir massa constante.

3.4.2. Síntese do compósito PANI-Mo1

Em 50 mL de acetonitrila foram adicionados 2 mL de anilina e 2,0 g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ com mudança rápida de coloração, devido a oxidação do heteropoliácido. Posteriormente, 1,71 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ previamente dissolvidos em 50 mL de água deionizada, foram adicionados lentamente ao meio reacional e o mesmo foi mantido sob agitação constante por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e seco a 50 °C até atingir massa constante.

3.4.3. Síntese do compósito PANI-W1

Em 50 mL de acetonitrila foram adicionados 2 mL de anilina e 3,0 g de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ com rápida mudança de coloração, devido a oxidação do heteropoliácido. A mistura também foram adicionados lentamente 1,71 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, previamente dissolvidos em 50 mL de água deionizada, ao meio reacional e o mesmo foi mantido sob agitação constante por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e seco a 50 °C até atingir massa constante.

Em virtude dos resultados obtidos para os 2 produtos anteriores como: baixa condutividade e baixa massa molecular dos polímeros, foram necessárias novas sínteses objetivando a obtenção de materiais mais condutores.

3.4.4. Síntese do compósito PANI-Mo2

Diferente da síntese de PANI-Mo1, a síntese de PANI-Mo2 foi feita a partir de uma mistura de 6,0 g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,0033 mol) em 30 mL de acetonitrila foi adicionado 1 mL de anilina (0,0106 mol). Em seguida, foram dissolvidos 2,01 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,0088

mol) em 3,0 mL de água deionizada e adicionados lentamente a mistura reacional. A síntese foi condicionada em temperatura ambiente por 24 horas sob agitação constante, seguido de transferência do produto formado para um béquer com 400 mL de acetona e filtração a vácuo do mesmo. Durante a filtração, o composto obtido também foi lavado com água até descoloração do filtrado. Finalmente, o produto foi lavado novamente com acetona até total descoloração do filtrado, e assim, posto para secar até atingir massa constante.

3.4.5. Síntese do composto PANI-W2

De forma distinta ao realizado para obtenção de PANI-W1, a PANI-W2 foi obtida a partir da adição de 1mL de anilina (0,0106 mol) a uma mistura de 9,5 g de $H_3PW_{12}O_{40}$ (0,0033mol) em 30 mL de acetonitrila. Em seguida foram dissolvidos 2,01 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,0088 mol) em 3,0 mL de água deionizada e adicionados lentamente a mistura reacional. A síntese foi mantida em temperatura ambiente por 24 horas e sob agitação constante, seguido de transferência do produto formado para um béquer com 400 mL de acetona e filtração a vácuo do mesmo. Durante a filtração, o material obtido foi também lavado com água até descoloração do filtrado. Finalmente, o produto foi lavado novamente com acetona até total descoloração do filtrado, e assim, posto para secar até atingir massa constante.

3.5. Caracterização dos compósitos PANI-HPA

3.5.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível

Os espectros UV-VIS foram obtidos a partir de solução dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1 em solução de DMSO, e dos compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2 em NMP.

3.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos a partir de amostras sólidas dos compósitos dispersas em pastilhas de KBr.

3.5.3. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos compósitos PANI-Mo1, PANI-W1, PANI-Mo2 e PANI-W2 na forma de pó.

3.5.4. Caracterização elétrica

A condutividade elétrica dos compósitos PANI-Mo1, PANI-W1, PANI-Mo2 e PANI-W2 foi determinada utilizando pastilhas do material feitas em pastilhador para infravermelho, sob pressão de 8 toneladas, através do método das quatro pontas (sonda de tungstênio padronizada comercial da Qualysos), utilizando um multímetro da HP de alta impedância. Neste método, obtem-se inicialmente valores de resistividade elétrica utilizando um sistema semelhante ao da Figura 14.

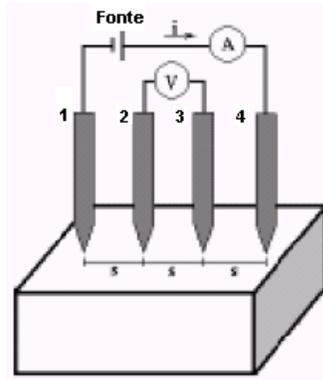


Figura 14. Arranjo para medidas de resistividade pelo método das quatro pontas [48].

Basicamente, tem-se nas pontas externas uma fonte de tensão, que por sua vez é ligada em série a um multímetro que mede a corrente entre essas pontas. Nas pontas internas é conectado um multímetro que monitora a tensão (V) gerada devido a passagem de corrente no material. O valor desta tensão gerada entre as pontas internas é imprescindível para o cálculo da resistividade (ρ) do material. Baseando-se no trabalho de Giroto et al., a resistividade (ρ) do material pode ser calculada com a equação abaixo, considerando-se a geometria circular da amostra com 0,1 cm de espessura, sendo d a espessura da amostra, V_{23} a tensão entre as pontas 2 e 3 e I_{14} a corrente monitorada entre as pontas 1 e 4 [48].

$$\rho = 4,532 \cdot d \cdot V_{23} / I_{14}$$

De posse da resistividade, calculou-se a condutividade (σ) com a seguinte equação:

$$\sigma = 1 / \rho$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Síntese dos heteropoliácidos

A síntese dos heteropoliácidos não apresentou dificuldades e as condições adotadas, como controle de pH e refluxo, foram fatores de suma importância para obtenção da estrutura desejada, neste caso a de Keggin, além de evitar a formação de outros isômeros. Os cristais de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ obtidos apresentaram intensa cor amarela, assim como sua solução inicial. Já o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou cristais transparentes, da mesma forma que sua solução inicial de síntese, que foi incolor. Foram obtidos 6,5 g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e 9,0 g de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ fornecendo respectivamente rendimentos de 65 % e 90 %.

4.2. Caracterização dos heteropoliácidos

4.2.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi importante para confirmação da síntese, apresentando bandas características associadas a ligações químicas intramoleculares dos heteropoliácidos. Para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, as bandas características aparecem em 1064 cm^{-1} (P-O), 964 cm^{-1} (Mo=O), 880 cm^{-1} (Mo-O-Mo) e 786 cm^{-1} (Mo-O-Mo). Já para $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as bandas aparecem em 1080 cm^{-1} , 984 cm^{-1} (W=O), 893 cm^{-1} (W-O-W) e 800 cm^{-1} (W-O-W) [40].

4.2.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível

A espectroscopia na região do ultravioleta visível para os heteropoliácidos foi uma importante caracterização para confirmar a presença destes nos compósitos sintetizados. O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou bandas características em 262 nm e 308 nm e o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ uma banda em 268 nm. Estas bandas, mostradas nos espectros da Figura 15, podem ser atribuídas essencialmente a transferências de carga oxigênio-átomo metálico (O-M) para ambos HPAs. [49].

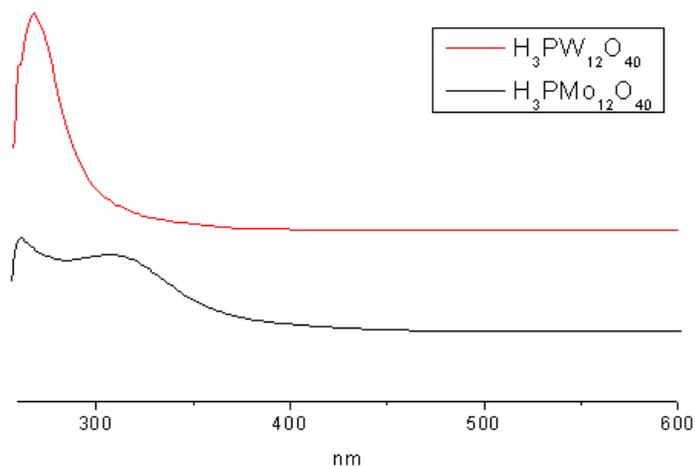


Figura 15. Espectros eletrônicos dos heteropoliácidos sintetizados.

4.2.3. Difractometria de Raios X

As análises de difratometria de raios X foram realizadas com intuito de verificar a estrutura dos heteropoliácidos sintetizados. De acordo com a Figura 16, os difratogramas registrados apresentaram picos característicos esperados para um HPA com estrutura de keggin [45] e a semelhança entre os mesmos revela que a modificação da composição

química não altera a estrutura física da molécula, mantendo as posições relativas dos átomos metálicos de Mo e W.

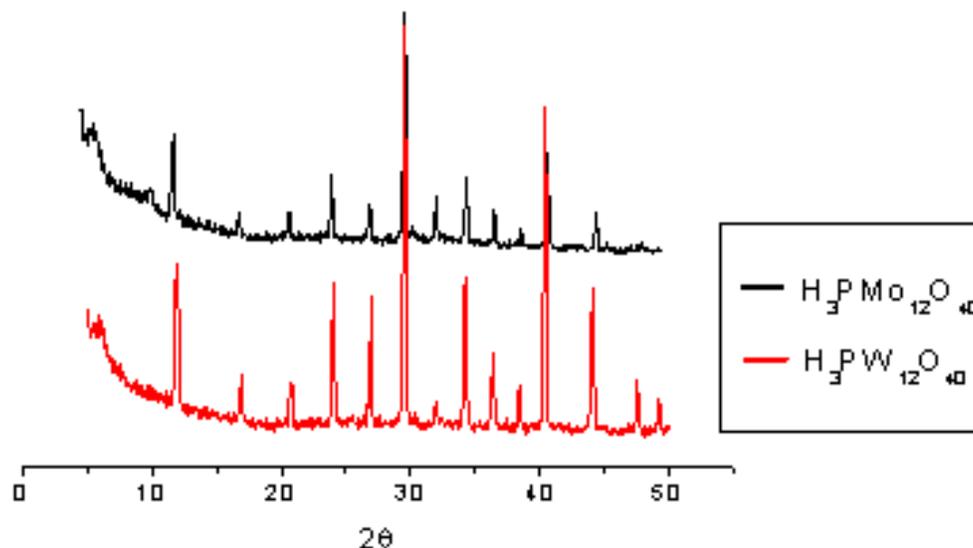


Figura 16. Difratogramas de raios X dos heteropoliácidos sintetizados [40].

4.3. Caracterização dos compósitos

Deve-se ressaltar que as diferentes formulações para os compósitos foram feitas objetivando a obtenção de polímeros de cadeia maior e, conseqüentemente, mais condutores. Por isso, a utilização de maiores quantidades de heteropoliácidos e de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ para os compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2.

4.3.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de análise utilizada para melhor identificação de um composto, pois é capaz de fornecer detalhadas informações sobre a estrutura do material. Esta técnica esta baseada nas transições

entre níveis de energia nas moléculas, que resultam em vibrações das ligações químicas, ou seja, quando vibrações moleculares resultam em uma mudança no momento de dipolo da ligação, como consequência da mudança da distribuição eletrônica da ligação. Por meio de interação com radiação eletromagnética apropriada, ou seja, de comprimento de onda e energia suficiente relativo ao estado fundamental e o primeiro nível de energia vibracional excitado da molécula, é possível estimular a transição entre os níveis de energia vibracionais. Quando a interação ocorre, existe uma absorção de radiação pelo material e então a detecção é feita por diferença entre as intensidades de radiação emitida (inicial) e absorvida (final) na amostra. Desta forma, diversos grupos funcionais podem ser identificados através dos diferentes modos vibracionais das ligações químicas presentes na amostra.

Os espectros infravermelhos dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1 são mostrados na Figura 17. Para a PANI-Mo1, observaram-se valores característicos de absorção de polianilina, como 1580 cm^{-1} (estiramento do anel quinóide N=Q=N), 1504 cm^{-1} (estiramento do anel benzenoide N=B=N), 1300 cm^{-1} (estiramento CN + estiramento C-C) [50]. Já os picos em 1258 e 1172 cm^{-1} são característicos da forma protonada de PANI, originada de uma estrutura bipolaron, relacionada a vibrações de estiramento CN [51]. Ainda neste produto bandas em 1064 cm^{-1} e 964 cm^{-1} características de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ foram observadas, indicando a presença do mesmo na matriz de PANI. Já para a PANI-W1 o espectro infravermelho apresentou bandas em 1566 cm^{-1} (estiramento C-C dos anéis quinóides), 1497 cm^{-1} (estiramento N=B=N) e em 1296 cm^{-1} (estiramento CN + estiramento C-C) que caracterizam a formação da polianilina. A presença do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ no material sintetizado foi confirmada pelas bandas em 1080 , 980 e 895 cm^{-1} .

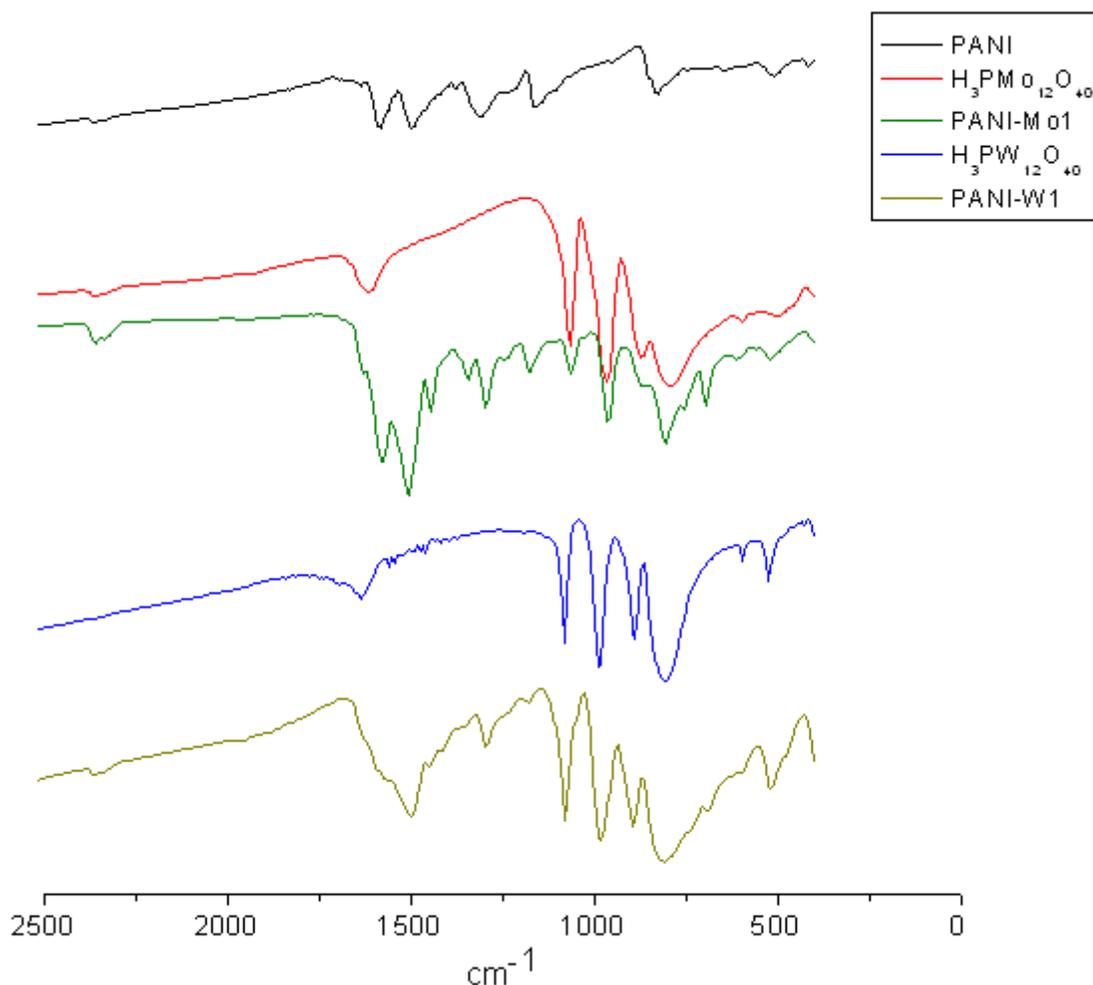


Figura 17. Espectros de infravermelho dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1.

Na Figura 18 são mostrados os espectros infra vermelho para os compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2, suas absorções e respectivas atribuições estão listadas na Tabela 6. Dentre as bandas observadas para estes materiais destaca-se o sinal em 1150 cm^{-1} , atribuída por Zengin e cols. [52] à ligação $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, característica da forma condutora da PANI, associada ao grau de deslocalização de elétrons, sendo que sua intensidade é proporcional à condutividade [53].

Tabela 6. Bandas de absorção de IV e atribuições para os compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2.

| Atribuições | Posição das bandas (cm ⁻¹) | |
|---|--|------------------|
| | PANI-Mo2 | PANI-W2 |
| Estiramento C=C de anel quinóide [54] | 1576 | 1579 |
| Estiramento C=C de anel benzenóide [54] | 1489 | 1483 |
| Estiramento C _{aromático} -N [49] | 1308 | 1306 |
| Estiramento C-N na estrutura bipolaron [55] | 1248 | 1248 |
| Vibrações do tipo - Q=NH ⁺ =Q-; e -B-NH ⁺ -B- [52] | 1151 | 1144 |
| Estiramento P-O [40] | 1063 | 1080 |
| Estiramento (Mo=O ^a , W=O ^b) [40] | 962 ^a | 983 ^b |
| Estiramento assimétrico (Mo-O-Mo ^c , W-O-W ^d) [40] | 876 ^c | 887 ^d |
| Estiramento simétrico (Mo-O-Mo ^e , W-O-W ^f) [40] | 800 ^e | 802 ^f |

A presença desta banda nos espectros de PANI-Mo2 e PANI-W2 evidencia suas características condutoras o que está em concordância com os valores de condutividades de 0,11 e 0,10 S/cm respectivamente.

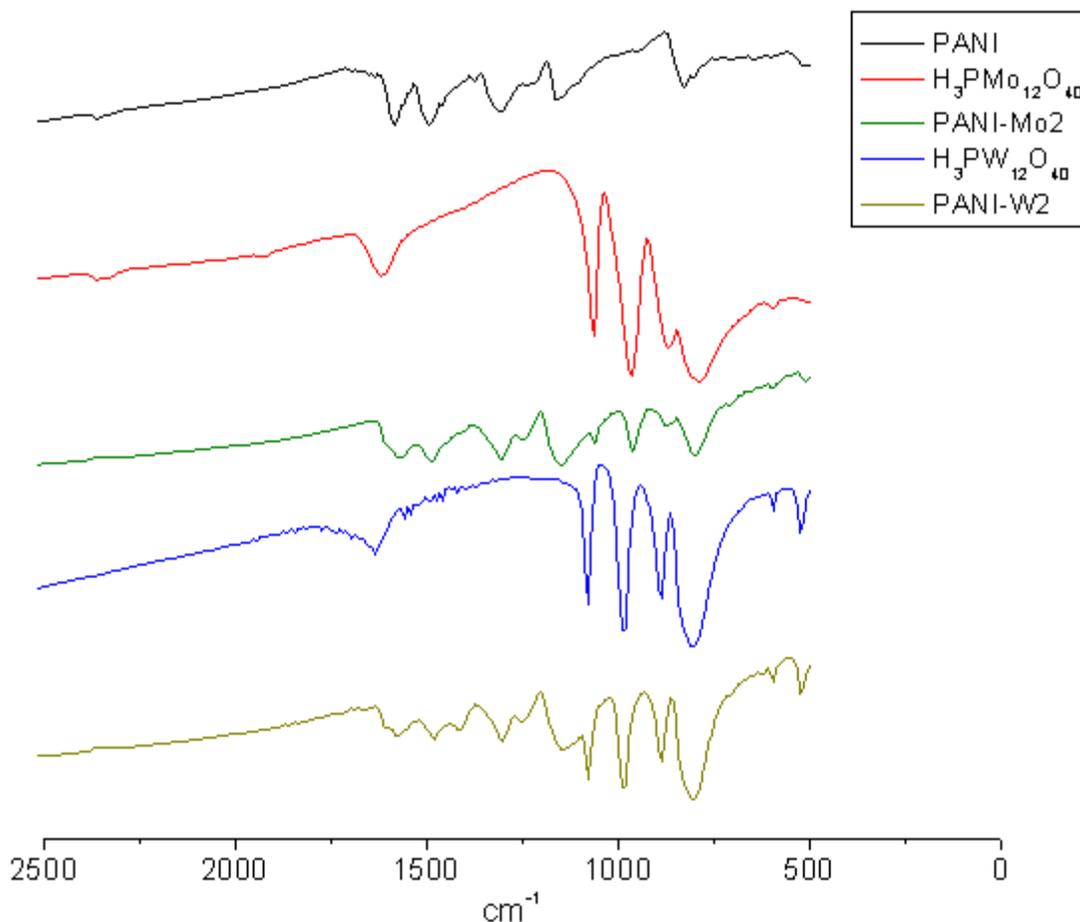


Figura 18. Espectros de infravermelho dos compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2.

4.3.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível

A espectroscopia na região do ultravioleta (200 - 400 nm) e visível (400 – 750 nm) permite visualizar o comportamento eletrônico dos polímeros condutores, uma vez que os níveis de energia empregados correspondem aos níveis de excitação eletrônica do material. Esses níveis de excitação eletrônica são dependentes dos tipos de elétrons que formam as ligações químicas do polímero, onde os elétrons σ absorvem fótons de energias elevadas, enquanto os elétrons π absorvem fótons de mais baixa energia.

Nos espectros de PANI e seus derivados pode ser notado um comportamento de mudança na configuração eletrônica do polímero pela adição de ácidos ou agentes protonadores. Esta mudança é observada pela diminuição de bandas na região de alta energia (baixos comprimentos de onda) e deslocamentos de bandas em regiões de menores energias (comprimentos de onda altos).

A espectroscopia eletrônica é extremamente importante na caracterização dos polímeros condutores, pois a partir desta técnica é possível prever o comportamento isolante ou condutor do polímero e até certo ponto morfológico, inspecionando-se a presença de absorções características de possíveis espécies conjugadas [56].

Para o espectro mostrado na Figura 19 da polianilina desdopada que corresponde a base esmeraldina BE, observa-se a presença de duas bandas: uma em 327 nm atribuída a transição $\pi - \pi^*$ associada com os elétrons π do anel benzenóide e outra banda em 632 nm que é atribuída a excitação de um elétron do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) da parte benzenóide da PANI, para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) dos anéis quinóides [57].

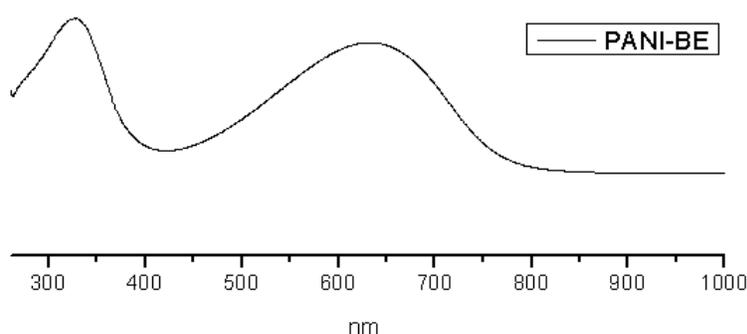


Figura 19. Espectro eletrônico da polianilina desdopada (base esmeraldina).

A Figura 20 mostra os espectros eletrônicos de PANI-Mo1, PANI-W1, PANI-Mo2 e PANI-W2. Para a PANI-Mo1, o espectro eletrônico apresentado revela bandas em 260

e 287 nm, que muito provavelmente corresponde a presença do $H_3PMo_{12}O_{40}$. A banda em 382 nm é atribuída a transição $\pi - \pi^*$ de unidades benzenóides para polianilina de baixo peso molecular [51].

O espectro eletrônico da PANI-W1 mostra uma banda em 268 nm correspondente ao $H_3PW_{12}O_{40}$, outra em 386 nm atribuída a transição $\pi - \pi^*$ de unidades benzenóides para polianilina de baixo peso molecular [51].

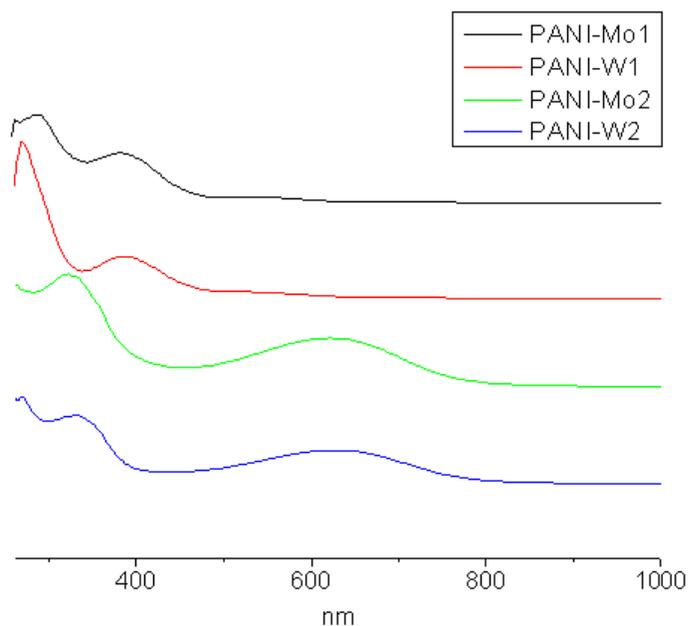


Figura 20. Espectros eletrônicos dos compostos sintetizados.

A PANI-Mo2 apresentou espectro eletrônico com bandas em 323 nm atribuída a transição $\pi - \pi^*$ de unidades benzenóides e outra em 621 nm atribuída a transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. De forma bem semelhante, a PANI-W2 apresentou duas bandas em 328 e 629 nm com as mesmas atribuições para a PANI-Mo2, entretanto, uma diferente banda em 268 nm foi observada e atribuída ao $H_3PW_{12}O_{40}$ incorporado.

A comparação entre os espectros eletrônicos dos compósitos evidencia semelhanças entre os que foram sintetizados de forma análoga.

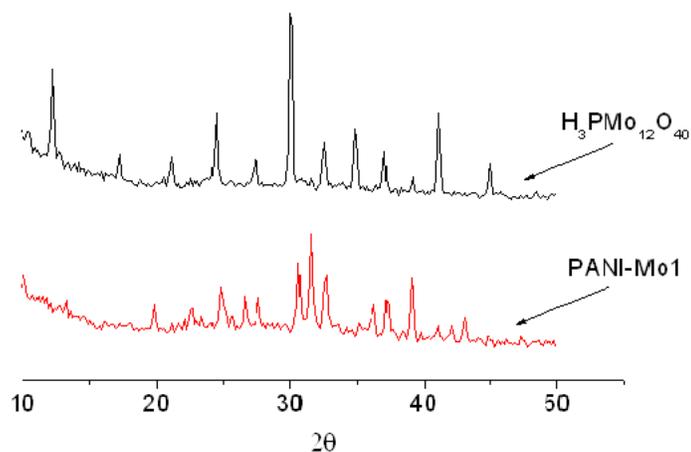
O fato de a PANI-Mo2 e PANI-W2 apresentarem bandas semelhantes as da PANI-BE que é a forma não protonada (isolante) torna necessário propor um mecanismo para explicar esta evidência. Desta forma, pode-se propor de forma semelhante ao já relatado para PANI dopada com sais de metais de transição, a ocorrência de um processo de *pseudo-protonação* em átomos de nitrogênio imínicos, sem reações de oxirredução entre metal e a cadeia polimérica [58].

4.3.3. Difratometria de Raios X

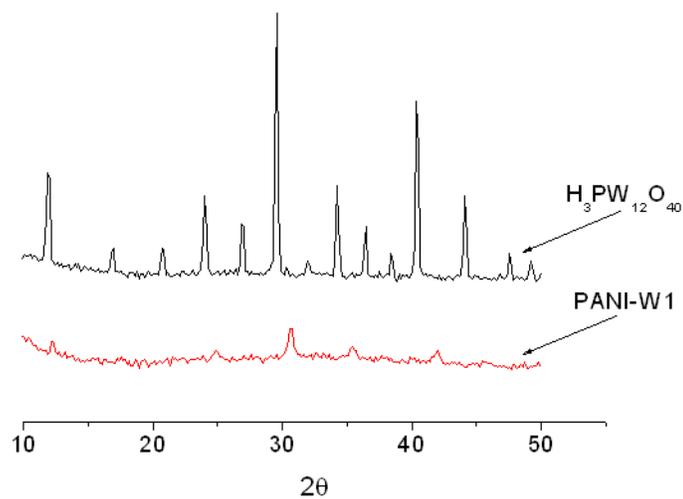
A cristalinidade dos polímeros condutores está baseada em alguns fatores como tipo de síntese e nível de dopagem. De acordo com alguns trabalhos, podemos relatar duas distintas classes de esmeraldina. A classe de esmeraldina I na qual sua forma de base (BE-I) e o sal de HCl (SE-I) são essencialmente amorfos e geralmente obtidos em solução na forma protonada. Já a classe II de esmeraldina é a que sua base (BE-II) e seu sal de HCl (SE-II) apresentam alguma cristalinidade. Estes materiais são formados quando o polímero é obtido em solução na forma não protonada ou através de tratamento da BE-I com tetrahidrofurano (THF) ou N-metil-2-pirrolidona (NMP) [59].

A maneira como os heteropoliácidos estão dispersos na matriz polimérica influencia diretamente a cristalinidade dos compósitos. Os difratogramas de PANI-Mo1 e PANI-W1 sugerem que a presença de $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_3PW_{12}O_{40}$ atribuindo certa cristalinidade ao material que, eventualmente, pode ser relacionada à formação de domínios cristalinos dos HPAs. Na Figura 21 são apresentadas as comparações dos difratogramas dos HPAs e dos compósitos. Interessante notar que mesmo sendo obtidos

a partir de solução na presença de agentes protonadores, como as esmeraldinas da classe I, os compósitos apresentaram apreciável grau de cristalinidade devido ao dopante ser um material essencialmente cristalino.



(a)



(b)

Figura 21. Difratogramas comparativos dos compósitos PANI-Mo1 (a) e PANI-W1 (b) com seus respectivos HPAs.

Os difratogramas dos produtos também são de grande importância na verificação da incorporação do dopante no polímero. Desta forma, por análise dos difratogramas

nota-se picos de difração semelhantes aos dos heteropoliácidos para os compósitos sintetizados.

Comparando a PANI-Mo1 e PANI-W1 nota-se que ambos apresentaram maior cristalinidade que a polianilina dopada com HCl, fato observado de forma mais clara na Figura 22. Uma possível explicação para tal fato seria uma provável recristalização, gerando assim, pequenas partículas cristalinas dos HPAs nas matrizes poliméricas durante o processo de secagem dos compósitos.

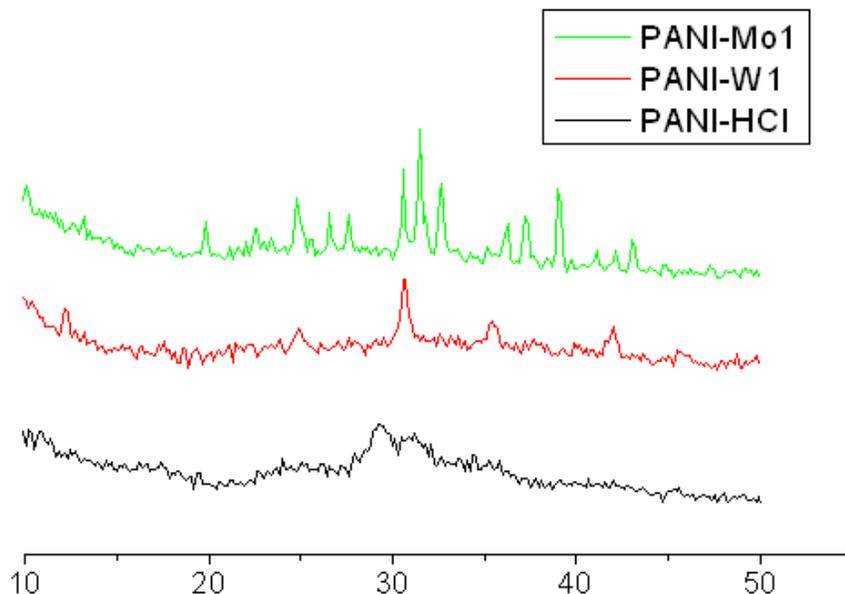


Figura 22. Comparação dos difratogramas de raios X dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1 com PANI-HCl.

Deve-se ressaltar que os difratogramas de PANI-Mo2 e PANI-W2 não foram apresentados, pois na parte final do trabalho o difratômetro do LCFIS/UENF estava quebrado.

4.3.4. Caracterização elétrica dos compósitos

As diferentes formulações de compósitos obtidas neste trabalho tiveram o intuito de forçar a obtenção de polianilina de cadeias mais longas, com maior grau de dopagem e por conseqüência, maiores valores de condutividade elétrica.

A condutividade elétrica dos compósitos sintetizados é apresentada na Tabela 6. A baixa condutividade dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1 está associada a obtenção de PANI de cadeia curta que impossibilita um efetivo transporte de cargas elétricas no material. Já para os compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2 notam-se apreciáveis condutividades que estão ligadas ao fato destes materiais serem provavelmente de cadeias mais longas, e assim, apresentarem um transporte de cargas mais efetivo.

Tabela 7. Valores de condutividade dos compósitos sintetizados.

| | PANI-Mo1 | PANI-W1 | PANI-Mo2 | PANI-W2 |
|-------------------------|---------------------|---------------------|----------|---------|
| Condutividade (S/cm) | $1.0 \cdot 10^{-9}$ | $1,0 \cdot 10^{-9}$ | 0,11 | 0,10 |

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho dizem respeito a materiais pouco estudados, os quais apresentam grande possibilidade de aplicação em uma série de dispositivos. Os materiais PANI-Mo1 e PANI-W1 foram os primeiros compósitos obtidos no trabalho apresentando baixas condutividades. Em novas tentativas os compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2 foram obtidos com apreciáveis valores de condutividades.

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho foi importante na verificação da formação de polianilina e presença de heteropoliácidos nos compósitos, baseando-se em suas bandas características. Já a espectroscopia eletrônica foi importante para estudar o comportamento elétrico dos compósitos, indicando até processos de pseudo-protonação para os compósitos PANI-Mo2 e PANI-W2.

A difratometria de raios X confirmou as estruturas dos heteropoliácidos e a maior cristalinidade dos compósitos PANI-Mo1 e PANI-W1 frente a cristalinidade da polianilina dopada com HCl.

A principal conclusão resultante deste trabalho é que com a variação das quantidades dos materiais de partida, obtiveram-se compósitos com propriedades bem distintas, sendo a condutividade elétrica a propriedade de variação mais acentuada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Mattoso; L. H. C.; Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades, *Química Nova*; 1996; 19(4), 388- 399.
- 2- Beleze, F. A.; Zarbin, A. J. G.; Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hibrids Formed Between Conducting Polymers and Crystalline Antimonic Acid, *Journal Brazilian Chemical Society*; 2001, 12(4), 542-547.
- 3- Chiang C. K.; Jr Fincher C. K.; Park Y. W.; Hegeer A. J.; Shirakawa, H.; Louis E. J.; Gau S. C.; MacDiarmid, A. G.; Electrical Conductivity in doped Polyacetilene. *Phys. Ver. Lett.* 1977, 39 (17), 1098-1101.

- 4- Heeger A. J.; Semiconducting and metallic Polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Synth. Met.* 2002, 125(1), 23-42.
- 5- MacDiarmid, A. G.; Synthetic Metals: A novel role for organic polymers. *Synth. Met.* 2002, 125(1), 11-22.
- 6- Zoppi, R. A.; De Paoli, M. A.; Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: perspectivas atuais, *Química Nova*, 1993, 16(6).
- 7- Nalwa, H. S. Ed.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons, Chichester, 1997, 251.
- 8- De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Maia, D. J.; Zarbin, A. J. G.; das Neves, S.; Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras, *Química Nova*, 2000 23(2), 204-215.
- 9- Nalwa, H. S. Ed.; *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*; Academic Press, 2001, 51.
- 10- Gurunathan, K.; A. Vadivel Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P.; Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, *Materials Chemistry and Physics* 1999, 61, 173-191.
- 11- Akcelrud, L.; Electroluminescents polymers. *Prog. Pol. Sci.* 28 (2003) 875-962.
- 12- Riess, I.; Polymeric mixed ionic electronic conductors. *Solid State Ionics* 2000, 136-137, 1119-1130.
- 13- Disponível em <http://www.panipol.com>. Acesso em 10/06/2008.
- 14- Mattoso, L. C. H.; "Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados" Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1993.

- 15- Inzelt, G.; Pineri, M.; Schultze, J. W.; Vorotyntsev, M. A.; Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochimica Acta* 2000, 45, 2403–2421.
- 16- Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M.A.; Polímeros condutores, *Química Nova na Escola*, 2000, 11, 13-18.
- 17- Brédas, J. L.; Street, G. B.; Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* 1985, 18(10), 309-315.
- 18- Viana, V. G. F.; “Estudo de transporte elétrico em filmes finos de ionomeros de poliestireno sulfonado”. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, 2006.
- 19- Krutovertsev, S. A.; Ivanova, O. M.; Sorokin, S. I.; Sensing Properties of Polyaniline Films Doped with Dawson Heteropoly Compounds, *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 56 (11), 1057-1060.
- 20- Hsueh, C.; Brajter-Toth, A.; Electrochemical Preparation and Analytical Applications of Ultrathin Overoxidized Polypyrrole Films, *Analytical Chemistry*, 1994, 66 (15), 2458-2464.
- 21- Hable, C. T.; Wrighton, M. S.; Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Ethanol: A Comparison of Platinum-Tin and Platinum-Ruthenium Catalyst Particles in a Conducting Polyaniline Matrix, *Langmuir*, 1993, 9 (11), 3284-3290.
- 22- Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G.; Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synth. Met.* 2001, 123, 251-262.
- 23- Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Pouwer, K. L.; Groenendaal, L.; Meijer, E. W.; Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer* 1996, 37(22), 5017-5047.

- 24- Rodrigues, P. C.; Cantão, M. P.; Janissek, P.; Scarpa, P. C. N.; Mathias, A.; Ramos, L. P.; Gomes, M. A. B. Polyaniline/lignin blends: FT-IR, MEV, and Electrochemical Characterization. *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 2213-2217.
- 25- Yu, L. T.; Borredon, M. S., Jozefowicz, M., Belorgey, G., Buvet, R. Experimental study of direct current conductivity of macromolecular compounds. *J. Polym. Sci.* 1987, 10, 2931.
- 26- Wawzonek, S.; McIntyre, T. W.; Electrolytic preparation of azobenzenes. *J. Electrochem. Soc.* 1972, 119(10), 1350.
- 27- Izumi, C. M. S.; "Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos" Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2006.
- 28- Geniés, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.* 1990, 36, 139-182.
- 29- Stejskal, J.; Gilbert, R. G.. Polyaniline. preparation of a conducting polymer. *Pure and Applied Chemistry*, 2002, 74, 857-867.
- 30- Sariciftci, N. S.; Bartoneck, M.; Kuzmany, H. Analysis of various doping mechanisms in polyaniline by optical, FTIR and Raman spectroscopy. *Synthetic Metals*, 1989, 29, 193-202.
- 31- Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synth. Met.* 1986, 13, 193-205.
- 32- Oliveira Jr, Z. T.; Santos, M. C. Relative stability of polarons and bipolarons in emeraldine oligomers: a quantum chemical study. *Solid State Commun.* 2000, 114, 49-53.

- 33- Engert, C.; Umapathy S.; Kiefer, W.; Hamaguchi, H.. Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 1994, 218, 87-92.
- 34- Epstein, A. J. Protonation of emeraldine: formation of a granular polaronic polymers metal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1988, 160, 165-173.
- 35- Travers, J. P.; Genoud, F.; Menardo, C.; Nechetschein, M.. Polyaniline: a material still under discussion. *Synthetic Metal*, 1990, 35, 159-168.
- 36- Hu, H.; Cadenas, J. L.; Saniger, J. M.; Nair, P. K. Electrically conducting polyaniline-poly(acrylic-acid) blends. *Polym. Int.* 1998, 45, 262-270.
- 37- MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Secondary doping in polyaniline. *Synth. Met.* 1995, 69, 85-92.
- 38- MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synth. Met.* 1994, 65, 103-116.
- 39- Jeannin, Y. P.; The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure, *Chemical Reviews*, 1998, 98, 51-76.
- 40- Kozhevnikov, I. V.; *Catalysts For Fine Chemical Synthesis*, Catalysis by Polyoxometalates 2, John Wiley & Sons, 2002.
- 41- Passoni, L. C.; "Oxidação direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido"; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- 42- Kozhevnikov, I. V.; Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions, *Chemical reviews*, 1998, 98, 1711-198.
- 43- Melgo, M. S.; "Oxidação do cicloexeno a cicloexanona pelo processo Wacker"; Dissertação de mestrado, Universidade estadual de Campinas, 2004.

- 44- Misono, M.; Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state *Chem. Commun.*; 2001, 1141-1152.
- 45- Mizuno, N.; Misono, M.; Heterogeneous Catalysis, *Chemical reviews*, 1998, 98, 199-217
- 46- Tsigdinos, G. A.; "Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten"; *Top. Curr. Chem.*; 76 (1978)
- 47- Schwegler, M. A.; Van Veldhuisen, H. M.; Jansen, R. J. J., Van Bekkum, H.; "Recent (1987-1993) developments in heteropolyacid catalysts in acid catalyzed reactions and oxidation catalysis"; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1994, 113, 115.
- 48- Giroto, E. M.; Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica *DC* em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Quim. Nova*. 2002, 25(4).
- 49- Y. Wang et. al. [43] Wang Y.; Guo C.; Chen Y.; Hu C.; Yu W. Self-assembled multilayer films based on a Keggin-type polyoxometalate and polyaniline. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 264,176.
- 50- O. A . Anunziata; M. B. G. Costa; R. D. Sánchez. Preparation and characterization of polyaniline-containing Na-*Al*MCM-41 as composite material with semiconductor behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292, 509-516.
- 51- J. Gong; J. Yang; X. Cui; S. Wang; Z. Su; L. Qu *Synthetic Metal* 2002, 129, 15.
- 52- Zengin, H.; Zhou, W.; Jin, J.; Czerw, R.; Smith Jr, D. W.; Echegoyen, L.; Carrol, D. L.; Folger, H.; Ballato, J.; Carbon Nanotube doped polyaniline. *Advanced Materials*, 2002, 14(20), 1480-1483.

- 53- S.Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A. G. MacDiarmid. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. *Phys. Rev. B* 1994, 50, 12496.
- 54- Cheng Cheng D., Siu-Choon Ng, Hardy Sze On Chan. Morphology of polyaniline nanoparticles synthesized in triblock copolymers micelles. *Thin Solid Films* 2005, 477, 19-23.
- 55- Shaoxu Wang, Zhicheng Tan , Yansheng Li , Lixian Sun, Tao Zhang. Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites. *Thermochimica Acta*, 2006, 441, 191–194
- 56- Laska, J. Conformations of polyaniline in polymers blends. *J. Mol. Struct.*, 2004, 701, 13-18.
- 57- Yang D.; Mattes B. R.; Polyaniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidone containing secondary amine additives: B. Characterization of solutions and thin films. *Synthetic Metals*, 2002, 129, 249-260.
- 58- Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A. Spectroscopic Characterizations of polyaniline doped with transition metals salts. *Synthetic Metals*, 2006, 156, 654-663.
- 59- Pouget, J. P.; Józefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Tang, X.; MacDiarmid, A. G. X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules*, 1991, 24, 779-789.