

SÍTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E
FÍSICAS DE POLI(O-ALCOXI)ANILINAS

NEIDEMAR DE MOURA SANTOS BASTOS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO - 2008

SÍTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE POLI(O-ALCOXI)ANILINAS

NEIDEMAR DE MOURA SANTOS BASTOS

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: Professor Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO DE 2008

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE
POLI(O-ALCOXI)ANILINAS**

NEIDEMAR DE MOURA SANTOS BASTOS

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 22 de Fevereiro o de 2008
Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Ana Maria Rocco – EQ/UFRJ

Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman – LCQUI/UENF

Prof.^a Dr.^a Maria Priscila Pessanha de Castro- LCFIS/UENF

Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda –LCQUI/UENF
(Orientador)

Ao prof. Wilson Antônio Gazotti Jr. (*in memoriam*), a quem, apesar de ausente, sinto sempre presente. A ele que me iniciou no conhecimento científico. Sento falta de seu espírito de liderança, sabedoria e amizade. Meu eterno agradecimento.

Ao meus pais, Antônio Luiz e Neuzeli, à minha irmã Aline e à minha linda sobrinha Alice, por estarem me ajudando sempre.

Ao Allan, meu amor, que me mostra a cada dia que amar é uma das coisas mais lindas da vida.

Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o
homem que adquire conhecimento.

Provérbios 3:13

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que tenho e sou.

Ao meu pai Antônio Luiz, minha mãe Neuzeli, minha irmã Aline e minha princesa Alice, pelo carinho e incentivo. Amo vocês!

Ao Allan, meu amor e companheiro, que me ajudou em todos os momentos desta caminhada.

Aos meus demais familiares pelo afeto e união.

Ao Paulo, pela orientação e amizade.

Aos professores Walter, Ana Maria Rocco e Priscila pela participação na banca.

Aos professores do Laboratório de Ciências Químicas, em especial à professora Maria Cristina e a professora Rosana pelos ensinamentos, amizade e atenção dispensada.

Aos colegas e professores da Pós-Graduação do programa Ciências Naturais.

Aos colegas do laboratório de química:

Letícia (Lê), Patrícia (Paty), Karla (Karlina), Carolina (Carol), Juliana (Ju), Almir, Marlon, Thiago, Leonardo (Leo), pela amizade e companheirismo.

Ao Max e Lindomar pela amizade, pelo apoio na parte experimental e discussão dos resultados.

À Aline, ao professor Acácio e à professora Priscila do LCFIS, pela amizade, disponibilidade e realização das análises de Lente Térmica.

Às amigas que passaram pela República das Superpoderosas, Fernanda, Elaine, Leisiani, Suelem, Vanessa, Isabela, pela boa convivência e amizade.

À FAPERJ/UENF pela bolsa concedida.

Ao apoio dos técnicos e funcionários que ajudaram neste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos	2
Figura 2 – Representação dos sólitons do poliacetileno: a) positivo, b) neutro, c) negativo	3
Figura 3 – Processo de oxi-redução da polianilina	4
Figura 4 – Mecanismos de condução em um polímero condutor	5
Figura 5 – Esquema de janela eletrocromática: 1. e 7. Vidro, 2. e 6. Condutor transparente, 3. Reservatório de íons, 4. Eletrólito e 5. Filme eletrocromico.....	8
Figura 6 – Fórmula geral das polianilinas	10
Figura 7 – Principais formas de oxidação da polianilina	10
Figura 8 – Curva típica do sinal de LT divergente	18
Figura 9 – Curva típica do sinal de LT convergente	19
Figura 10 – Estrapolação gráfica para calcular a viscosidade intrínseca	20
Figura 11 – Relação gráfica da variação da viscosidade reduzida	21
Figura 13 – Desenho esquemático do circuito elétrico baseado no método da sonda de quatro pontas.....	22
Figura 12 – Rota sintética proposta para as <i>o</i> -alcoxianilinas.....	26
Figura 14 – Aparato experimental para medidas de lente térmica (SHEN et al., 1992)	32
Figura 15 – <i>o</i> -Acetaminofenol.....	34
Figura 16 – Espectro de IV-TF do <i>o</i> -acetaminofenol	34
Figura 17 – Espectro de massas da do <i>o</i> -acetaminofenol.....	35
Figura 18 – Espectro de RMN de ¹³ C (400 MHz, DMSO-d ₆) do <i>o</i> -acetaminofenol	35
Figura 19 – Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz, DMSO- d ₆) do <i>o</i> -acetaminofenol	36
Figura 20 – <i>o</i> -Propoxiacetanilida	36
Figura 21 – Espectro de IV-TF da <i>o</i> -propoxiacetanilida.....	37
Figura 22 – Espectro de RMN ¹³ C(100 MHz, CDCl ₃) da <i>o</i> -propoxiacetanilida.....	38
Figura 24 – Cromatograma e o espectro de Massas da <i>o</i> -propoxiacetanilida	39
Figura 25 – <i>o</i> -Propoxianilina	39
Figura 26 – Espectro IV-TF da <i>o</i> -propoxianilina	40
Figura 27 – Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) da <i>o</i> -propoxianilina	41
Figura 28 – Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) da <i>o</i> -propoxianilina.....	42
Figura 29 – Cromatograma e espectro de Massas da <i>o</i> -propoxianilina.....	42

Figura 30 – Mecanismo de formação íon m/z 109.....	43
Figura 31 – <i>o</i> -Butoxiacetanilida	43
Figura 33 – Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) da <i>o</i> -butoxiacetanilida.....	45
Figura 34 – Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) da <i>o</i> -butoxiacetanilida	45
Figura 35 – Cromatograma e espectro de massas da <i>o</i> -butoxiacetanilida	46
Figura 36 – <i>o</i> -Butoxianilina	46
Figura 37 – Espectro de IV-TF da <i>o</i> -butoxianilina.....	47
Figura 38 – Espectro de RMN ¹³ C (100 MHz, CDCl ₃) da <i>o</i> -butoxianilina.....	48
Figura 39 – Espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) da <i>o</i> -butoxianilina	48
Figura 40 – Cromatograma e espectro de massa da <i>o</i> -butoxianilina.....	49
Figura 41 – Mecanismo de formação íon m/z 109 a partir do íon 165.....	49
Figura 42 – Fotos da polimerização; a) início da reação, b) e c) intermediário e d) final da reação	50
Figura 43 – Foto do polímero filtrado.....	50
Figura 44 – Variação da coloração da poli(<i>o</i> -metoxianilina) de azul em pH 10 para verde em pH 4	51
Figura 45 – UV-Vis da poli(<i>o</i> -etoxianilina) em pH 4 e pH 10.....	52
Figura 46 – Espectro de absorbância da poli(<i>o</i> -metoxianilina) em DMSO, não dopada e dopada com HCl e H ₂ SO ₄	52
Figura 47 – Voltametria cíclica dos polímeros alcoxilados: a) polianilina, b) poli(<i>o</i> -metoxianilina),.....	55
c) poli(<i>o</i> -etoxianilina), d) poli(<i>o</i> -propoxianilina) e e) poli(<i>o</i> -butoxianilina)	55
Figura 48 – Espectros de absorção no UV-VIS dos polímeros variando solvente.....	59
Figura 49 – Espectro de IV-TF dos polímeros	60
Figura 50 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da polianilina dopada com ácido sulfúrico	61
Figura 51 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(<i>o</i> -metoxianilina) dopada com ácido sulfúrico.....	62
Figura 52 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(<i>o</i> -etoxianilina) dopada com ácido sulfúrico.....	62
Figura 53 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(<i>o</i> -propoxianilina) dopada com ácido sulfúrico.....	63
Figura 54 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(<i>o</i> -butoxianilina) dopada com ácido sulfúrico.....	63

Figura 55 – Curva da evolução temporal do efeito de LT das amostras de poli(<i>o</i> -metoxianilina) (0,06mg.mL ⁻¹) dopada com H ₂ SO ₄ e não dopada. As medidas foram realizadas utilizando $\lambda = 457,9$ nm, P = 0,56 mW, m = 72,2 e V = 2,4	65
e)	67
Figura 56 – Sinal de lente térmica em função da temperatura para as soluções de a) polianilina, b) poli(<i>o</i> -metoxianilina), c) poli(<i>o</i> -etoxianilina), d) poli(<i>o</i> -propoxianilina) e e) poli(<i>o</i> -butoxianilina)	67
em DMSO	67
Figura 57 – Espectro de absorção da poli(<i>o</i> -metoxianilina) dopada com H ₂ SO ₄ em DMSO em concentrações de 0,03; 0,06; 0,12; 0,18 e 0,24 mg. mL ⁻¹	68
Figura 58 – Espectro de fluorescência de soluções de poli(<i>o</i> -metoxianilina) dopada com H ₂ SO ₄ em DMSO em concentrações de 0,06; 0,12 e 0,24 mg. mL ⁻¹	69
Figura 59 – Eficiência quântica de fluorescência versus concentração da poli(<i>o</i> -metoxianilina).....	69
Figura 60 – Gráfico da viscosidade reduzida normalizada pela concentração em função da concentração das polianilinas em ácidos fórmico	76
Figura 61 – Gráfico da viscosidade reduzida normalizada pela concentração em função da concentração das polianilinas em ácidos fórmico / formiato de sódio.....	76

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais eletrocromicos e as colorações obtidas quando ativados.....	8
Tabela 2 – Concentração das soluções dos polímeros (mg. mL ⁻¹) em ácido fórmico ⁽¹⁾ e ácido fórmico/formiato de sódio ⁽²⁾	33
Tabela 3 – Resumo das principais absorções no espectro IV-TF dos compostos obtidos em cada uma das etapas da síntese da <i>o</i> -propoxianilina.....	41
Tabela 4 – Resumo das principais absorções no espectro IV-TF dos compostos obtidos em cada uma das etapas da síntese da <i>o</i> -butoxiianilina.....	47
Tabela 5 – Tempo de síntese dos polímeros.....	51
Tabela 6 – Espessura em mm, <i>w</i> , da pastilha de cada polímero	53
Tabela 7 – Condutividade elétrica dos polímeros	54
Tabela 8 – Comparação do primeiro e segundo potenciais de oxidação e redução dos polímeros.....	56
Tabela 9 – Valores de solubilidade dos polímeros em diversos solventes..	57
Tabela 10 – Percepção da coloração dos polímeros em diferentes solventes.....	58
Tabela 11 – Difusividade térmica dos polímeros dopados com H ₂ SO ₄ e da poli(<i>o</i> -propoxianilina) não dopada.....	66
Tabela 12 – Os valores da η_{sp} , do <i>t</i> , do <i>t</i> ₀ , da concentração e da η_{rel} de cada solução da polianilina em ácido fórmico	70
Tabela 13 – Os valores da η_{sp} , do <i>t</i> , do <i>t</i> ₀ , da concentração e da η_{rel} de cada solução da polianilina em ácido fórmico/formiato de sódio	71
Tabela 14 – Os valores da η_{sp} , do <i>t</i> , do <i>t</i> ₀ , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -metoxianilina) em ácido fórmico	71
Tabela 15 – Os valores da η_{sp} , do <i>t</i> , do <i>t</i> ₀ , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -metoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio.....	72
Tabela 16 – Os valores da η_{sp} , do <i>t</i> , do <i>t</i> ₀ , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -etoxianilina) em ácido fórmico.....	72

Tabela 17 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -etoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio..	73
Tabela 18 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -propoxianilina) em ácido fórmico.....	73
Tabela 19 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -propoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio	74
Tabela 20 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -butoxianilina) em ácido fórmico	74
Tabela 21 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(<i>o</i> -butoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio	75
Tabela 22 – Massa molecular e tempo de retenção dos poliestirenos em NMP.....	77
Tabela 23 – Massa molecular e tempo de retenção da Polianilina, Poli(<i>o</i> -metoxianilina) e da Poli(<i>o</i> -etoxianilina) em (NMP).....	77
Tabela 24 – Massa molecular e tempo de retenção dos poliestirenos em (NMP)/tetrafluorborato	78
Tabela 25 – Massa molecular e tempo de retenção da Polianilina e Poli(<i>o</i> -metoxianilina) em (NMP)/tetrafluorborato	78

LISTAS DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Cátion radical formado e suas formas de ressonância.....	13
Esquema 2 – Segunda etapa da formação dos polímeros.....	14
Esquema 3 – Acoplamento orto: produto secundário formado	14
Esquema 4 – Mecanismo proposto para a polimerização da <i>o</i> -alcoxianilina	15
Esquema 5 – Visão geral do trabalho	25

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CSA	Ácido canforsulfônico
DBSA	Dodecilbenzenossulfônico
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E_G	Energia de <i>gap</i>
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
GPC	Cromatografia de permeação em gel (do inglês gel permeation chromatography)
IV-TF	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LEC	Célula emissora de luz
LED	Diodo emissor de luz
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_{red}	Viscosidade reduzida
η_{rel}	Viscosidade relativa
η_{sp}	Viscosidade específica
NMP	N-metilpirrolidona
PADPA	<i>p</i> -aminodifenilamina
PAni	Polianilina
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
PMMA	Poli(metilmacrilato)
PSS	Poli(estireno-sulfônico)
PVS	Poli(vinil-sulfônico)
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN 1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
t.a.	Temperatura Ambiente
TGA-DTG	Análise termogravimétrica – derivada da termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTAS DE TABELAS.....	XII
LISTAS DE ESQUEMAS.....	XIV
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XV
SUMÁRIO	XVI
RESUMO	XVIII
ABSTRACT.....	XIX
1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Histórico – Polímeros Condutores	1
1.2 - Mecanismo de condução em polímeros	2
1.3 - Aplicações	5
1.3.1 - Baterias	6
1.3.2 – Dispositivos eletrocromicos	6
1.3.3 – Proteção à corrosão.....	9
1.4 – Polianilinas.....	9
1.4.1 – Dopagem da polianilina	11
1.4.2 – Derivados da polianilina.....	12
1.4.3 – Mecanismo de polimerização da anilina e seus derivados	13
1.5 – Síntese química	16
1.6 – Síntese eletroquímica	16
1.7 – Técnicas empregadas para caracterização dos polímeros.....	17
1.7.1 – Técnica de Lente Térmica	17
1.7.2 – Viscosidade	19
1.7.3 – Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas.....	22
1.7.4 – Cromatografia de permeação em gel (GPC)	22
2 – OBJETIVO	24
2.1- Geral.....	24
2.2 – Específicos	24
3 – METODOLOGIA	25
4 – PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1 – Obtenção do o-acetaminofenol.....	27
4.2 – Obtenção da o-propoxiacetanilida	27

4.3 – Obtenção da <i>o</i> -propoxianilina	27
4.4 – Obtenção da <i>o</i> -butoxiacetanilida	28
4.5 - Obtenção da <i>o</i> -butoxianilina	28
4.6 – Síntese química dos polímeros	29
4.7 – Caracterização dos polímeros	29
4.7.1 – Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	29
4.7.2 – Voltametria cíclica	30
4.7.3 – Solubilidade	30
4.7.4 – Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente	30
4.7.5 – Infravermelho dos polímeros	31
4.7.6 – Análise termogravimétrica – TGA-DTG	31
4.7.7 – Lente térmica	31
4.7.8 – Viscosidade	32
4.7.9 – Cromatografia de permeação em gel (GPC)	33
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 – <i>o</i> -acetaminofenol (etapa II, figura 12)	34
5.2 – <i>o</i> -propoxiacetanilida (etapa III, figura 12)	36
5.3 – <i>o</i> -propoxianilina (etapa V, figura 12)	39
5.4 – <i>o</i> -butoxiacetanilida (etapa III, figura 12)	43
5.5 – <i>o</i> -butoxianilina (etapa VI, figura 12)	46
5.6 – Síntese química dos polímeros	49
5.7. Caracterização dos polímeros	51
5.7.1 – Condutividade elétrica	53
5.7.2 – Voltametria cíclica	54
5.7.3 – Solubilidade	56
5.7.4 – Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente	58
5.7.5 – Infravermelho dos polímeros	60
5.7.6 – Análise térmica – TGA E DTA	61
5.7.7 – Lente térmica	64
5.7.8 – Viscosidade	70
5.7.9 – Cromatografia de permeação em gel	77
6- CONDIÇÕES FINAIS	79
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas a poli(*o*-metoxianilina), a poli(*o*-etoxianilina), a poli(*o*-propoxianilina), a poli(*o*-butoxianilina), e a polianilina nas mesmas condições para comparação: persulfato de amônio como agente oxidante e ácido sulfúrico. As análises realizadas sugerem que os grupamentos alcóxi provocaram distorções na cadeia principal, reduzindo as conjugações e tornando-as mais flexíveis. Como conseqüência, menores condutividades e maiores solubilidades foram observadas para as poli(*o*-alcoxianilinas) em relação à polianilina.

As voltametrias cíclicas mostraram pares redox duplos, assim como o observado para a polianilina, mostrando as interconversões leucoesmeraldina / esmeraldina / pernigranilina.

As medidas do sinal de lente térmicas (LT) mostraram as mesmas tendências divergentes para todos os polímeros. Os resultados das análises de LT vs variação de temperatura normalizada pela potência indicaram valores constantes de θ/P em baixas concentrações para a maioria dos polímeros. Com o aumento da temperatura observou-se uma diminuição do sinal para as soluções mais concentradas indicando agregação do material.

As curvas das medidas viscosimétricas em ácido fórmico e em ácido fórmico/formiato de sódio mostraram côncavidades, que também sugerem agregação entre as cadeias poliméricas causado pelas interações intermoleculares, como ponte de hidrogênios entre grupos imino e amino. Notou-se que em meio tamponado houve uma diminuição dos valores de viscosidade, o que pode ser resultado da redução das dimensões dos agregados.

Com medidas de GPC foi possível obter valores de massa molecular da polianilina e da poli(*o*-metoxianilina). O fato da massa molecular obtida com N-metil-2-pirrolidona como eluente ter sido maior do que o valor obtido com tetrafluoroborato de lítio no mesmo solvente é mais um indício da agregação destes polímeros.

ABSTRACT

In this work polyaniline, poly(*o*-methoxyaniline), poly(*o*-ethoxyaniline), poly(*o*-propoxyaniline), and poly(*o*-butoxyaniline) were synthesized at the same conditions for comparison: ammonium persulfate as oxidant and sulphuric acid. Analyses suggest that the alkoxy groups impose distortions in backbones that reduce π -conjugation allowing more flexibility to them. As consequence, lower conductivities and greater solubility were observed for the poly(*o*-alkoxyanilines) compared to the polyaniline.

Cyclic voltammetry showed double redox pair, as observed for polyaniline, showing leucoemeraldine / emeraldine / pernigraniline interconversions.

Thermal lens signal (TL) showed divergent pattern for all polymers. The plot of TL normalized signal *versus* temperature indicates constant values for θ/P at lower concentrations for majority of polymers. For concentrated solutions increasing of temperature lead to a reduction of the TL signal indicating aggregation of the material.

Viscosimetric data in formic acid and formic acid / sodium formate showed concavities that also suggest aggregation caused by intermolecular interactions such as hydrogen bond between imine and amine groups. The observed lower viscosities for formic acid / sodium formate system may be resulted from reduction of the dimensions of aggregates.

GPC analyses furnished molecular weights for polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline). The higher molecular weight values for GPC analyses with N-methyl-2-pyrrolidone as eluent, in contrast to lithium tetrafluoroborate / N-methyl-2-pyrrolidone system, is another evidence of the aggregation of these polymers.

1- INTRODUÇÃO

1.1- HISTÓRICO – POLÍMEROS CONDUTORES

O consumo de materiais poliméricos teve início na década de 40. Os variados campos de aplicações têm crescido tão intensamente, que se torna difícil imaginar a vida moderna sem a existência destes materiais. A inserção dos polímeros nas mais diversas áreas deu-se pela grande diversidade de propriedades que podem ser conseguidas por modificações nas suas estruturas e também pelo seu baixo custo e alta estabilidade ambiental. O crescimento da produção de polímeros ao longo dos anos é um indicador de sua utilização por todos os seguimentos industriais. Nos Estados Unidos, a industrialização de polímeros sintéticos cresceu a uma taxa anual de 13% entre 1935 e 1987 (ALPER e NELSON, 1989).

Inicialmente a utilização de polímeros em aplicações elétricas era para substituir materiais isolantes à base de papel, graxas e óleos, devido a sua baixa densidade e características altamente isolantes (DE PAOLI e MENESCAL, 1986). Com o crescimento das indústrias automotiva e eletrônica, surgiu a necessidade de produzir materiais que aliassem características plásticas à condutividade elétrica. A alternativa usada foi a adição de cargas condutoras (p. ex., negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono) a uma matriz polimérica (WNEK, 1986). Estes compósitos foram chamados de polímeros condutores extrínsecos e, devido ao baixo custo e condutividade elétrica, passaram a ser utilizados para proteção antiestática de circuitos eletrônicos e para blindagem contra radiação eletromagnética.

Por volta de 1970 foi descoberta uma nova classe de materiais poliméricos condutores que apresentavam condutividade elétrica sem a adição de cargas e, por isto, foram chamados polímeros condutores intrínsecos (PCIs). Tais materiais já eram conhecidos desde o século XIX, quando Letheby (1862) observou a formação de um precipitado a partir da oxidação eletroquímica da anilina. Contudo, as suas propriedades condutoras somente passaram a ser consideradas na década de 70, quando Shirakawa e colaboradores, observaram que o tratamento do poliacetileno com determinadas substâncias provocava um aumento de várias ordens de grandeza na sua condutividade elétrica (SHIRAKAWA et al., 1977). Desde então, o estudo

destes materiais tem expandido intensamente e o reconhecimento da comunidade científica mundial deu-se em 2000, quando três dos autores do trabalho pioneiro nesta área (Shirakawa, MacDiarmid e Heeger) foram contemplados com o Prêmio Nobel de Química, pela pesquisa realizada em polímeros condutores. (ROCHA-FILHO, 2000).

Os polímeros condutores são constituídos por anéis aromáticos ou cadeias lineares contendo duplas ligações C=C conjugadas (DE PAOLI, 1997). Dentre os materiais poliméricos condutores, os mais estudados são a polianilina, o poliacetileno, o politiofeno e o polipirrol (Figura 1) (ZOPPI E DE PAOLI, 1993).

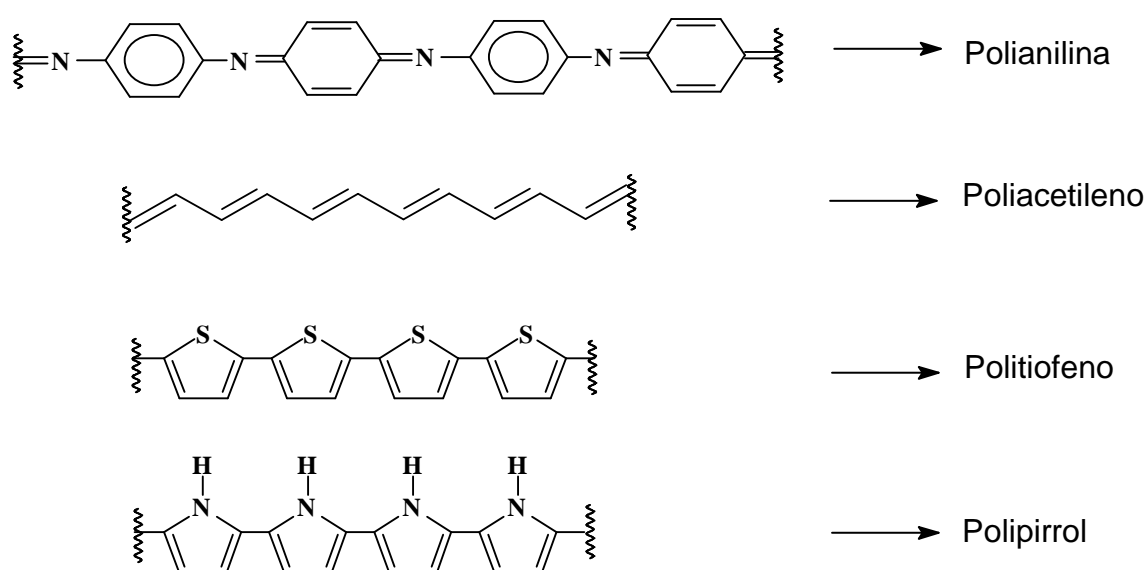


Figura 1 – Estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos

1.2 - MECANISMO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS

Um modelo de bandas, análogo ao dos semicondutores inorgânicos, é utilizado para explicar a condutividade elétrica em polímeros condutores (BRÉDAS, 1985 a,b). Assim, o grupo de n níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia é chamada de Banda de Valência (BV) e o grupo de n níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia é a Banda de Condução (BC). Tais bandas podem ser correlacionadas com os orbitais HOMO e LUMO das moléculas, respectivamente. A diferença de energia entre as duas bandas é uma região proibida, chamada *gap*, e a energia necessária para promover elétrons da banda de Valência para a de Condução é chamada de energia de *gap*, E_g (MORRISON, 1980).

Também por analogia aos semicondutores inorgânicos, o processo pelo qual um polímero passa do estado isolante para o condutor é chamado de dopagem, porém, em polímeros a quantidade de dopante é muito maior e freqüentemente há uma reação de oxi-redução.

Um modelo para a condutividade do poliacetileno foi proposto em 1979, e está baseado na formação de defeitos nas cadeias, os quais levam à formação de níveis permitidos de energia dentro do *gap*. Tais defeitos, os sólitons, são cargas deslocalizadas na cadeia. Por oxidação ou redução (Figura 2), pode-se produzir sólitons iônicos e constatar que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental (SU et al., 1979).

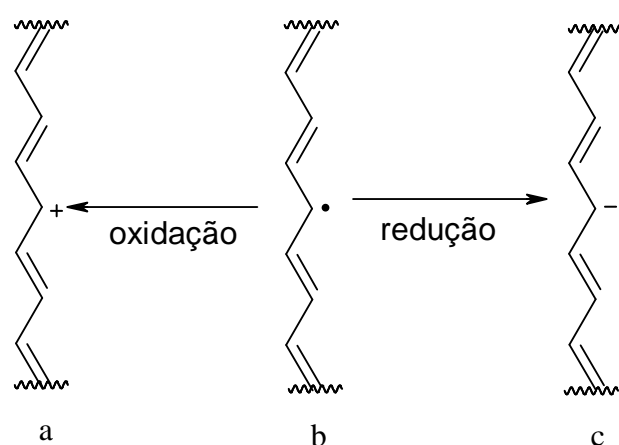


Figura 2 – Representação dos sólitons do poliacetileno: a) positivo, b) neutro, c) negativo

Verificou-se que para os polipirrol, politiofeno e polianilina a condução não podia ser explicada pela formação de sólitons. Isto porque nestes materiais, as formas de ressonância não possuem a mesma energia.

No caso da polianilina, deve-se considerar ainda, a existência de átomos de nitrogênio entre os anéis fenílicos da cadeia, que aumentam a sua flexibilidade, levando à formação de vários estados isolantes. Além disso, através de dopagem tipo p, a remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado pólaron, ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para estrutura quinônica (Figura 3) (GINDER e EPSTEIN, 1990).

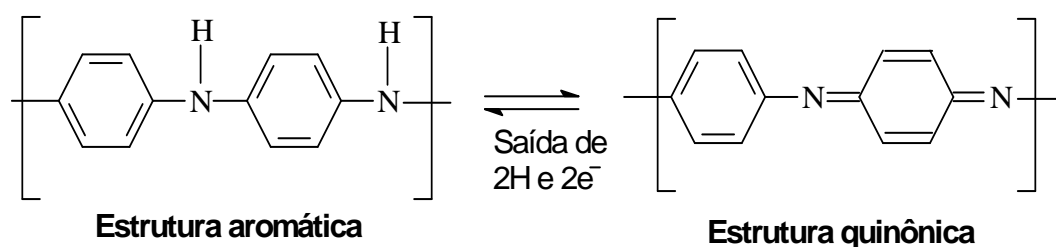


Figura 3 – Processo de oxi-redução da polianilina

As estruturas quinônicas possuem maior afinidade eletrônica e menor energia de ionização que as formas benzênicas; sendo assim, em altos graus de dopagem, há a formação preferencial de bipólarons e para baixos graus de dopagem, há a formação de pólarons (BRÉDAS a, b, 1985). Estes estados de energia criados no *gap* permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a dopagem. Logo, este modelo também explica o fenômeno de eletrocromismo em polímeros condutores, onde a mudança de cor provocada pela dopagem e/ou oxidação dos polímeros condutores deve-se às modificações na estrutura eletrônica das bandas, as quais produzem novos estados eletrônicos no *gap*, permitindo novas transições eletrônicas (MASTRAGOSTINO et al., 1992). Polímeros com $E_g > 3$ eV são transparentes ou levemente coloridos na forma não dopada, e altamente coloridos na forma dopada.

O mecanismo de condutividade não é totalmente explicado pelo modelo de bandas, pois como pode ser concluído do que foi exposto até aqui, este se aplica mais ao comportamento de alguns polímeros que a de outros. Alguns efeitos não são totalmente compreendidos, como por exemplo, o papel do contra-íon (dopante), uniformidade de dopagem, etc.

O modelo mais recente (MATVEEVA, 1996) propõe que a condutividade ocorre devido ao salto dos portadores de carga entre as cadeias poliméricas, estes saltos são possíveis devido a três elementos que contribuem para a mobilidade dos portadores: (a) o transporte em uma mesma cadeia, (b) o transporte entre duas cadeias adjacentes e (c) o salto dos portadores entre dois agregados do polímero condutor (Figura 4). Neste caso, a condutividade elétrica somente ocorre se o polímero possui um certo grau de dopagem que permita a criação de estados eletrônicos permitidos no *gap*.

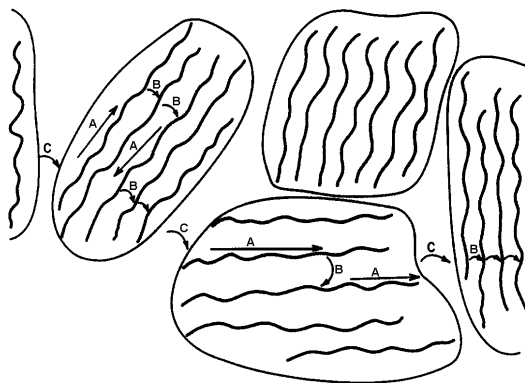


Figura 4 – Mecanismos de condução em um polímero condutor

1.3 - APLICAÇÕES

Polímeros condutores são normalmente conhecidos como “metais sintéticos” por apresentarem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais ou semicondutores, enquanto ainda apresentam, mesmo que parcialmente, as vantagens de processamento e propriedades mecânicas de polímeros convencionais. Estas propriedades são intrínsecas para os materiais dopados, sendo completamente diferentes daquelas originadas da mistura física de polímeros não condutores com um material condutor como um metal ou pó de carbono.

O grande interesse no estudo dos polímeros condutores deriva das diversas aplicações que estes materiais podem ter, tais como: baterias (MATSUNAGA et al., 1990), sensores (BARTLET e BIRKIN, 1993), dispositivos eletrocromáticos (GAZARD, 1986), capacitores (ARBIZZANI et al., 1997), células fotoeletroquímicas, diodos emissores de luz agentes para dissipação de eletricidade estática, blindagem contra radiação eletromagnética (ELLIS, 1986), membranas de troca iônica (ZHONG et al., 1989), como camada emissiva em diodos emissores de luz devido à eletroluminescência (BRADLEY, 1991), (BURROUGHES et al., 1990), fibras têxteis (ANDREATTA et al., 1990), músculos artificiais, tintas anticorrosivas, etc.

1.3.1 - Baterias

O funcionamento de uma bateria baseia-se na imersão de dois materiais um agente oxidante (eletrodo positivo) e um agente redutor (eletrodo negativo) em um eletrólito. A força eletromotriz da bateria é gerada pela diferença de potencial entre os materiais dos eletrodos (BOCKRIS et al.,1974).

Para serem utilizados como eletrodos em baterias, os polímeros condutores devem apresentar algumas características, como: difusão rápida do dopante dentro da matriz, estabilidade em relação ao eletrólito, alto nível de dopagem por unidade de peso e de volume, boa reversibilidade e alta condutividade (ARBIZZANI et al.,1997). Tanto a dopagem do tipo p quanto a do tipo n podem ser feita, respectivamente, pela inserção de cátions ou ânions na estrutura destes materiais. Porém, a forma dopada do tipo p geralmente é a mais estável, sendo mais indicada a utilização destes materiais como cátodo, em combinação, principalmente, com ânodos de Li.

Atualmente, a empresa japonesa Bridgestone Co. comercializa bateria do tipo lítio/polianilina (NAKAJIMA E KAWAGOE, 1989). Outras empresas como BASF e Sanyo, também produzem baterias utilizando polímeros condutores (NISHIO et al., 1991; MÜSTEDT et al., 1987).

Diversos incômodos podem ser eliminados com o uso de eletrólitos poliméricos, como vazamento de solvente ou evaporação, que podem comprometer sua durabilidade e seu funcionamento. Os polímeros condutores por apresentarem grande reversibilidade nos processos redox, podem ser usados como eletrodos em baterias recarregáveis.

1.3.2 – Dispositivos eletrocromicos

A maioria dos fenômenos ópticos conhecidos para semicondutores inorgânicos, como fotoemissão e fotocorrente, também são observados em polímeros condutores. A utilização destes novos materiais em dispositivos ópticos tem se tornado uma alternativa viável para a substituição dos materiais tradicionais.

A mudança de cor induzida e controlada pelo processo de dopagem-não dopagem eletroquímica possibilita o uso dos polímeros condutores na fabricação de visores multicromicos e janelas eletrocromicas (ARBIZZANI et al., 1997; GAZOTTI

et.al.,1998), diodos emissores de luz flexíveis (LEDs) e células fotoeletroquímicas emissoras de luz (LECs). Esses materiais têm sido desenvolvidos a partir da propriedade de formação de buracos nestes materiais sob aplicação de um potencial ou corrente. Estes dispositivos emitem luz no espectro visível inteiro com muita eficiência, uniformidade e brilho.

Recentemente têm-se desenvolvido dispositivos eletrocromicos bastante promissores, estes dispositivos, também chamados de janelas e visores inteligentes, contêm o material eletrocromico no eletrólito e um filme fino de metal é formado sobre um substrato transparente pela passagem de corrente elétrica mudando a transmitância de acordo com a carga elétrica passada. O interesse nos dispositivos eletrocromicos baseados em polímeros condutores eletrônicos está relacionado às grandes vantagens que eles possuem, tais como estabilidade UV, uma larga faixa de temperatura de operação, um alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e nenhuma dependência de ângulo de visão e memória óptica (ROCCO, 1994).

Os dispositivos eletrocromicos apresentam a estrutura de sanduíche, composta por filmes finos (por exemplo: WO_3 e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$) que mudam sua coloração conforme a aplicação de potencial elétrico. São formados por cinco filmes finos prensados entre dois substratos de vidro (Figura 5). O dispositivo é constituído de dois condutores eletrônicos, usualmente feitos de óxido de estanho dopado com ITO (óxido de índio-estanho); um filme fino eletrocromico; eletrólito (condutor iônico); e um reservatório de íons de lítio ou hidrogênio. O fenômeno de mudança de coloração está ligado à inserção de íons de lítio (Li^+) ou hidrogênio (H^+) que vêm da camada de eletrólito para a camada de filme eletrocromico, geralmente formado por óxidos de tungstênio, nióbio ou vanádio. No caso, por exemplo, de óxidos de tungstênio e nióbio ocorre brusca mudança de coloração, passando de quase transparentes (transmissão de 80%) para azul-escuro (transmissão de 10%).

Devido à aplicação de potencial ou corrente elétrica, os dispositivos eletrocromicos mudam a sua coloração, pois quando estão desativados encontram-se no estado incolor, e quando ativados passam a apresentar determinada coloração. As colorações obtidas com os vidros eletrocromicos, quando ativados, são azul, verde, amarelo, vermelho e cinza. Na tabela 1 é possível verificar algumas colorações dos materiais (CARAM et al., 2003).

Tabela 1 - Materiais eletrocromicos e as colorações obtidas quando ativados

Material	Cor
WO_3	Azul
Nb_2O_5	Azul
V_2O_5	Verde, amarelo, vermelho
TiO_2	cinza
$TiO_2-Al_2O_3$	Azul
$TiO_2-Cr_2O_3$	Azul

Janelas inteligentes, desenvolvidas a partir de vidros eletrocromicos, proporcionam aos usuários a possibilidade de interferência, uma vez que o vidro eletrocromico apresenta características distintas de transmissão à radiação solar, quando polarizado ou despolarizado. Dessa maneira, pode-se minimizar o consumo de energia de uma edificação, com a racionalização do uso de sistemas de ar condicionado e de iluminação artificial, considerando que, ao longo do dia, o usuário vai definir quando permitirá ou não a passagem da radiação solar. A figura 5 mostra o esquema de uma janela inteligente.

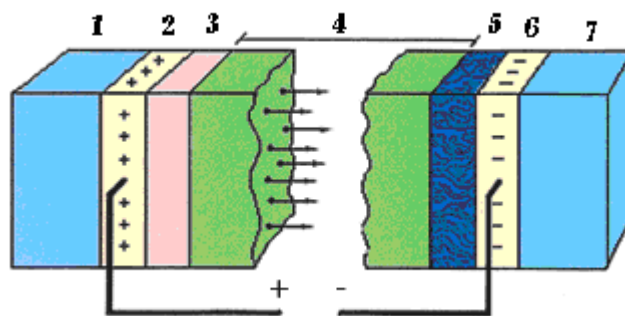


Figura 5 – Esquema de janela eletrocromica: 1. e 7. Vidro, 2. e 6. Condutor transparente, 3. Reservatório de íons, 4. Eletrólito e 5. Filme eletrocromico

Os polímeros condutores têm sido empregados em outras aplicações envolvendo suas propriedades ópticas, tais como em fotodetectores (YU et al, a,b 1994), polarizadores infravermelho (CAO et al., 1995) e lasers (HIDE, 1997).

1.3.3 – Proteção à corrosão

A corrosão metálica é um grave problema tecnológico que causa grandes despesas anuais no mundo todo. Por exemplo, a corrosão de aeronaves causa um custo anual à Força Aérea dos Estados Unidos por volta de 1.000.000.000 de dólares (CHAGAS, 2002).

Atualmente há excessiva preocupação quanto aos métodos de recobrimento empregados para proteção anticorrosiva, principalmente, cromação. Cromatos e dicromatos são extremamente prejudiciais ao meio ambiente e podem provocar tumores carcinogênicos aos seres humanos. Por isso, revestimentos estratégicos de polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos para a proteção à corrosão metálica têm-se destacado. (LIU e OLIVEIRA, 2007).

Blendas de poli(metil metacrilato) mais polianilina dopada com ácido canforsulfônico (PMMA+PAni-CSA) atua na proteção à corrosão como um filme inteligente; liberando ânions que reagem com o cátion ferro para formar um filme passivante. Este filme pode ser chamado de inteligente já que a liberação de ânions só ocorre quando o filme é reduzido na interface metal/filme (SILVA et al., 2005).

1.4 – POLIANILINAS

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) é um dos mais importantes polímeros condutores e tem sido intensivamente estudada nos últimos anos, tanto do ponto de vista teórico, quanto experimental. Embora ela seja conhecida desde o século XIX, o interesse no estudo da polianilina (Figura 6) intensificou-se a partir de 1980, quando Diaz e Logan obtiveram filmes finos e homogêneos de polianilina através da eletropolimerização da anilina em meio ácido e, paralelamente, outros estudos contribuíram para a explicação do fenômeno da condutividade elétrica neste material (DIAZ e LOGAN, 1980).

Desde então, a polianilina e seus derivados têm sido extensivamente estudados e várias revisões já foram publicadas sobre este assunto (GENIÈS et al., 1990; MATTOSO, 1996). Tal interesse deve-se a algumas características que os destacam, tais como: alta condutividade elétrica, 10^4 S cm^{-1} (MONKMAN et al., 1995), estabilidade em temperatura ambiente nos estados

dopados e não dopados, facilidade de síntese (BODALIA et al., 1993), mudança de cor em função do pH ou potencial elétrico.

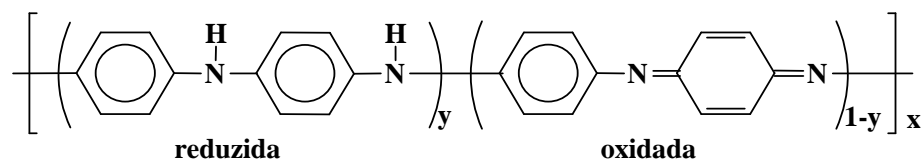


Figura 6 – Fórmula geral das polianilinas

A polianilina refere-se a uma classe de materiais derivados da fórmula apresentada na Figura 6, que contém y unidades repetitivas na forma reduzida e $1 - y$ unidades repetitivas na forma oxidada ($0 < y < 1$). Os principais estados de oxidação da polianilina ocorrem quando $y = 0$; 0,5 e 1 e são chamados pernigranilina (totalmente oxidada), esmeraldina (50% oxidada) e leucoesmeraldina (totalmente reduzida), respectivamente, conforme mostra a figura 7 (CHIANG e MACDIARMID, 1986; FAEZ et al., 2000).

Quando não protonada, a polianilina em qualquer dos seus estados de oxidação é chamada de base, p. ex., quando $y = 0,5$, o polímero é chamado de base esmeraldina (Figura 7).

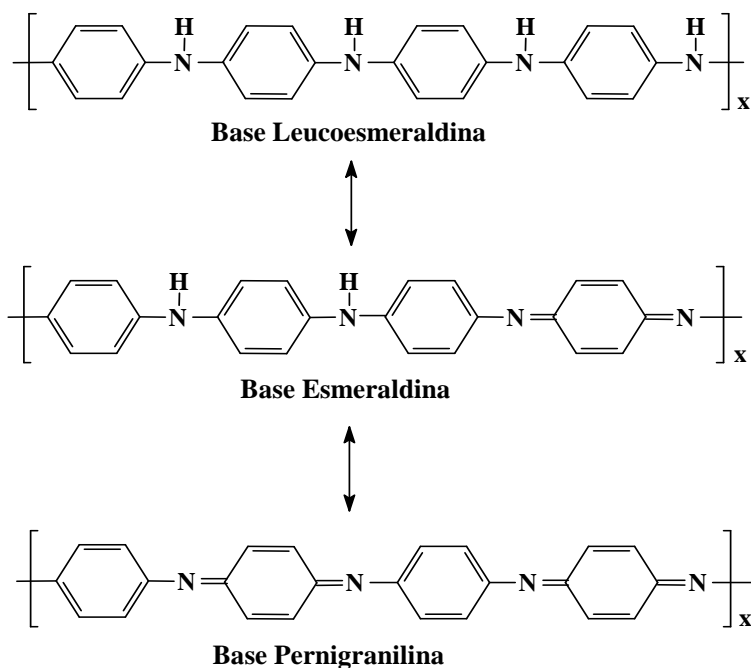


Figura 7 – Principais formas de oxidação da polianilina

Quando a esmeraldina entra em contato com um ácido HX, alguns átomos de nitrogênio são protonados, adquirindo cargas positivas que se deslocam pela cadeia polimérica. A forma esmeraldina, protonada, chamada de sal esmeraldínio, é a forma de maior condutividade da polianilina. Em princípio, qualquer nitrogênio pode ser protonado, embora se saiba que este processo ocorra preferencialmente nas unidades imínicas (RAY et al., 1989). De maneira inversa, o sal esmeraldínio é facilmente desprotonado, tornando-se isolante, quando em contato com uma base de Brönsted.

1.4.1 – Dopagem da polianilina

Na maioria dos polímeros condutores, como o polipirrol e o politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente à reação redox da cadeia. Supondo um destes polímeros dopados do tipo p, elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há a entrada de contra-ânions (dopantes) para balancear a carga.

A polianilina e seus derivados apresentam um processo de dopagem distinto a de outros polímeros, onde não há variação do número de elétrons da cadeia polimérica. Neste caso, a dopagem geralmente ocorre por protonação dos nitrogênios. Como a forma esmeraldina das polianilinas é condutora quando protonada, o uso de diferentes contra-ânions provoca variações na sua condutividade elétrica e em outras propriedades, como a morfologia e a solubilidade. Basicamente, contra-ânions podem ser classificados em inorgânicos, orgânicos e poliácidos.

Saraswathi e colaboradores estudaram a influência de vários ânions dopantes na condutividade e na morfologia do polímero (SARASWATHI et al., 1992). Tal estudo foi realizado pela deposição eletroquímica de Pani em presença de vários ácidos: clorídrico, perclórico, sulfúrico, *p*-toluenossulfônico e trifluoracético. Os resultados obtidos indicam que quanto maior a basicidade do ânion dopante, menor é a condutividade final do material obtido. Os autores associaram estas variações com interações dos pólarons com os dopantes.

Li e cols. Obtiveram Pani dopada com os ácidos *p*-toluenossulfônico e poliestirenosulfônico pela oxidação de solução de anilina com persulfato de amônio em presença desses ácidos (LI et al., 1990). Os materiais obtidos são solúveis em alguns solventes, como DMSO (dimetilsulfóxido) e DMF (N,N-dimetilformamida), e

possuem condutividade elétrica comparável a Pani insolúvel, dopada com ácidos inorgânicos.

Por outro lado, Shannon e Fernandez também prepararam Pani dopada com ácido poliestirenosulfônico, por oxidação química com persulfato de amônio, e obtiveram um produto solúvel em água (SHANNON E FERNANDEZ, 1994), mas insolúvel em NMP (N-metilpirrolidona) e DMF (N,N-dimetilformamida). A discrepância com os resultados obtidos anteriormente por Li e cols. É, segundo os autores, devido à obtenção de materiais com diferentes massas moleculares. Os ácidos octilbenzeno, dodecilbenzeno e cânforsulfônico também foram utilizados com sucesso para a obtenção de polianilinas solúveis em solventes orgânicos (CAO e SMITH, 1992; HEEGER, 1993), sendo que a existência de caudas hidrofóbicas no dopante indicam relação com o aumento da solubilidade do polímero nestes solventes.

Alguns ácidos inorgânicos também já foram usados para aumentar a estabilidade térmica da Pani, como os heteropoliácidos $H_3PmO_{12}O_{40}$, $H_4PmO_{11}FeO_{39}$ e $H_4PmO_{11}MnO_{39}$. Além do incremento na estabilidade térmica, o uso de tais ácidos incorporados ao polímero possibilitou o seu uso como catalisador para a conversão de isopropanol em propeno e acetona (LAPKOWSKI et al., 1995).

Recentemente, surgiu um novo conceito de dopagem para a polianilina e seus derivados, MacDiarmid e Epstein demonstraram que a evaporação de uma solução de Pani dopada com ácido *d,l*-cânforsulfônico (CSA) em *m*-cresol provoca um aumento na condutividade do polímero de 10 para 200 $S.cm^{-1}$ (MACDIARMID e EPSTEIN, 1995). Estes autores chamaram este processo de “dopagem secundária” e atribuíram o aumento da condutividade elétrica do polímero à modificações na conformação das cadeias poliméricas.

1.4.2 – Derivados da polianilina

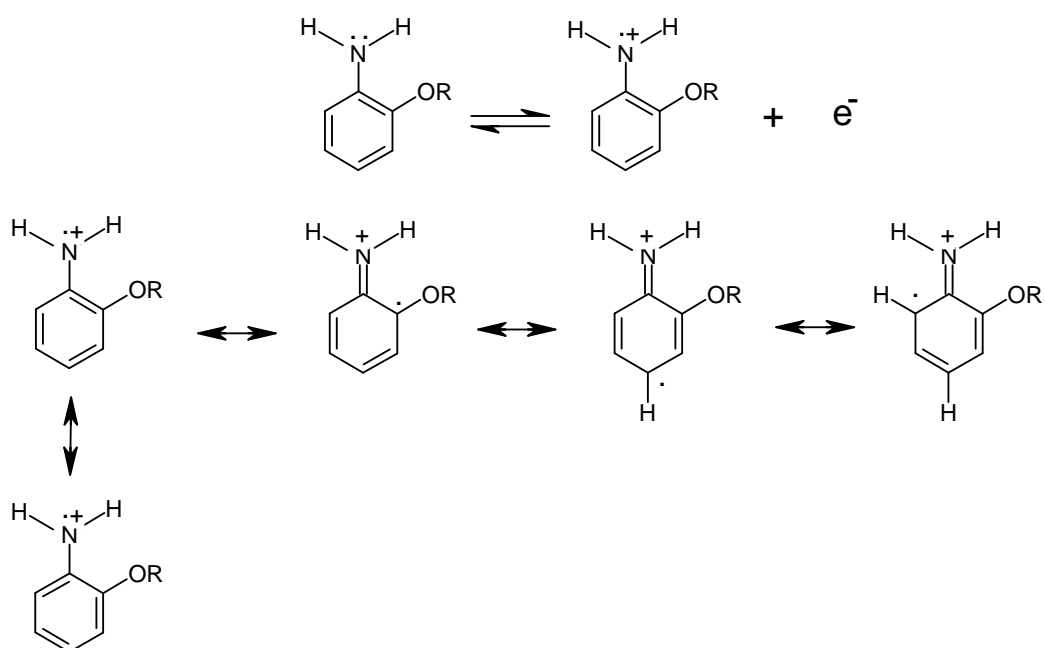
Vários estudos têm sido realizados sobre a síntese de derivados da polianilina com o objetivo de aumentar a solubilidade de sua forma protonada e manter as suas propriedades eletroquímicas e condutividade elétrica em níveis aceitáveis (D’Aprano, et.al., 1995 e Gazotti, 1998). A insolubilidade da polianilina pode ser atribuída à rigidez de sua cadeia principal, que ocorre devido à existência de um sistema de elétrons π fortemente conjugado. Grupos substituintes volumosos nas

posições 2 e 5 do anel provocam distorções na cadeia principal, reduzindo a sua conjugação e tornando-a mais flexível. Como consequência, há um aumento da solubilidade e diminuição da condutividade elétrica.

A polimerização dos derivados de anilina envolve os mesmos métodos usados para a polimerização da anilina. Já foram sintetizadas e caracterizadas polianilinas contendo diversos grupos substituintes no anel (BODALIA et al., 1993; GENIÈS e NOEL, 1991; LÉGER et al., 1994; WANG, 1995) e polialcoxianilinas (D'APRANO et al., 1994; MACINNES e FUNT, 1988; MATTOSO e BULHÕES, 1992; ZOTTI e SCHIAVON, 1993; STORRIER et al., 1994).

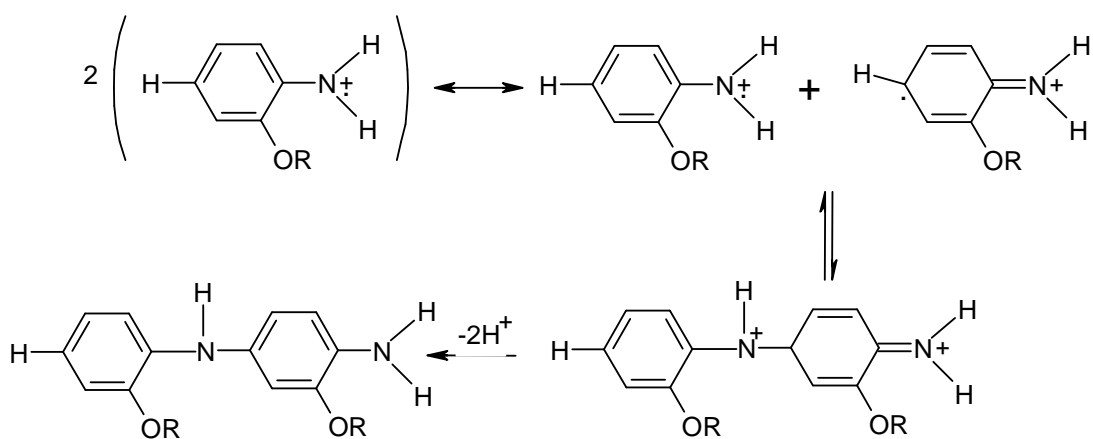
1.4.3 – Mecanismo de polimerização da anilina e seus derivados

De acordo com muitos autores a primeira etapa na oxidação da anilina (Esquema 1), que é independente do pH do meio de síntese, constitui-se da formação de um cátion radical pela remoção de um elétron da anilina pelo agente oxidante (GENIÉS et al., 1988).



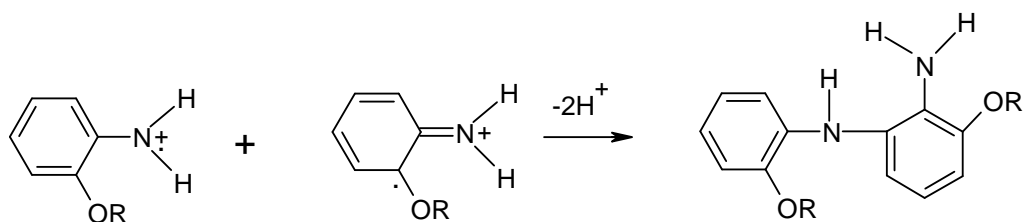
Esquema 1 – Cátion radical formado e suas formas de ressonância

O passo seguinte é o acoplamento entre dois cátions radicais cujos elétrons estão no nitrogênio e no carbono-4, obtendo o intermediário *p*-amino-difenilamina, PADPA (Esquema 2) (MOHLIMER et al., 1962).



Esquema 2 – Segunda etapa da formação dos polímeros

Apesar de ser uma posição desfavorecida por impedimento estérico, pode também ocorrer formação, como produto lateral, de um intermediário resultante do acoplamento dos cátions radicais onde os elétrons estão no nitrogênio e no carbono-2 (Esquema 3).

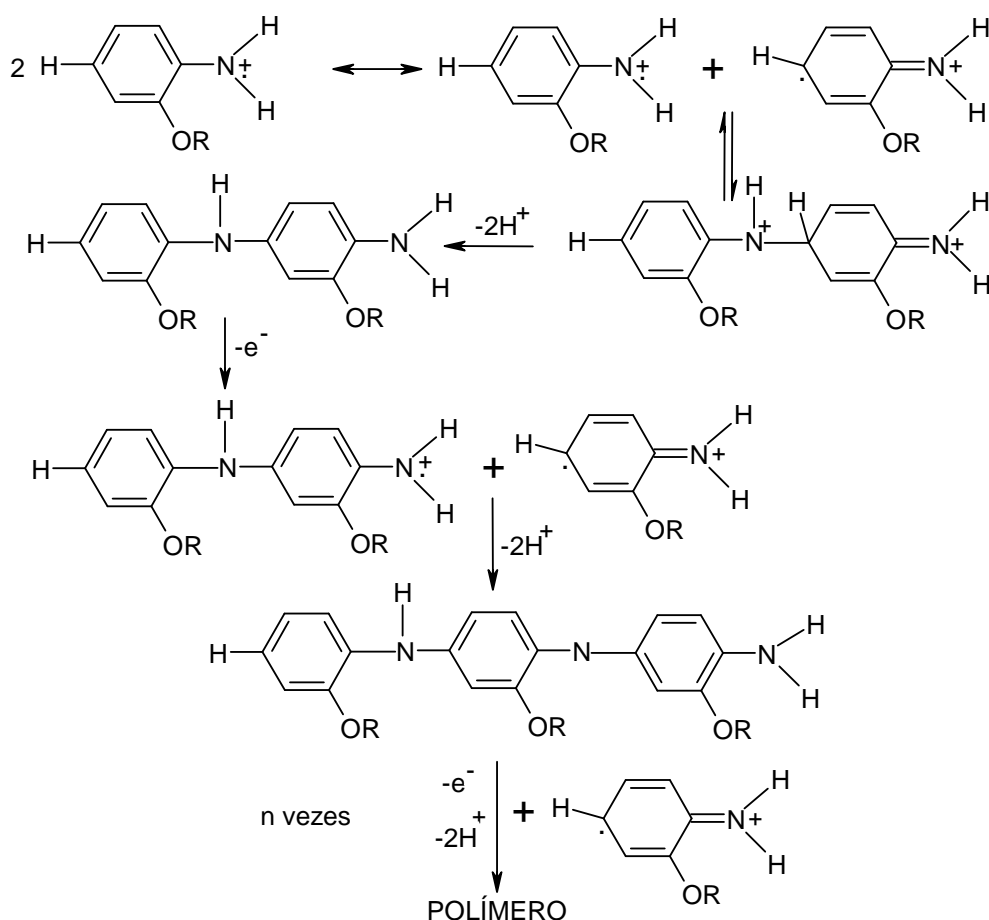


Esquema 3 – Acoplamento orto: produto secundário formado

A próxima etapa é a oxidação do PADPA para formar um cátion radical dimérico e a entrada de mais um cátion radical do monômero. Deste modo, a repetição deste processo por várias vezes leva à formação do polímero (Esquema 4). Segundo Mohlimer e colaboradores (1962), quanto maior o tamanho do intermediário, menor será o potencial necessário para ocorrer a oxidação. Assim a formação do cátion radical monomérico é a etapa mais lenta e, conseqüentemente, determinante na cinética da reação.

Seguindo-se o modelo aceito para a formação do PADPA (composto por dois anéis aromáticos) e a propagação da reação por acoplamentos de cátions radicais, o polímero final seria composto somente por unidades aromáticas. Esta estrutura corresponde à forma totalmente reduzida da Pani, a leucoesmeraldina; porém, o

produto final corresponde à forma esmeraldina. Durante os primeiros estágios da reação o produto principal é a pernigranilina, que é um agente oxidante suficientemente forte para provocar a oxidação do monômero residual e levar à formação da polianilina na sua forma esmeraldina. Entretanto, segundo Gospodnova por medidas do espectro de absorção de meio reacional durante a polimerização são identificados não somente a pernigranilina, mas muitos outros produtos, dentre os quais, a leucoesmeraldina e a esmeraldina. Desta forma, a reação de polimerização da anilina envolve vários passos de oxidação e redução dos oligômeros em diferentes estados de oxidação. (GOSPODINOVA et al., 1993)



Esquema 4 – Mecanismo proposto para a polimerização da *o*-alcoxianilina

Não há uma concordância entre os diversos autores sobre o mecanismo de polimerização da anilina e muitas dúvidas podem surgir ao se analisar estes mecanismos. Existe porém, uma concordância a respeito de que a primeira etapa da polimerização é a formação de um cátion radical, e que esta independe do pH.

1.5 – SÍNTESE QUÍMICA

A síntese química consiste na oxidação do monômero com a utilização de um agente oxidante, geralmente em meio ácido. Existe uma variedade de agentes oxidantes aplicáveis, entre eles: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KClO_3 . Em 1995 Fong e Schelenoff relataram que o uso simultâneo de diversos agentes oxidantes acelerara a formação do produto final (FONG e SCHELENOFF, 1995). A relação monômero/oxidante varia desde o uso de excesso de monômero (GENIÈS et al., 1985) passando por quantidades equimolares (MACDIARMID et al., 1985) até o excesso de agente oxidante (HAND e NELSON, 1978). Os ácidos mais comuns são os seguintes: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 , poli(vinil sulfônico) (PVS), poli(estireno sulfônico) (PSS), ácido canforsulfônico (CSA) e dodecilbenzenossulfônico (DBSA). O sistema mais comum é o persulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2 (MATTOSO, 1996).

É possível obter a polianilina, ou derivados da mesma, com propriedades específicas se for feito um controle das condições de síntese e escolha do dopante utilizado.

1.6 – SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A polimerização eletroquímica ocorre devido à deposição anódica da anilina sobre um eletrodo metálico e inerte como ouro ou platina, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como o carbono vítreo. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente ou potencial controlados. Para o caso de potencial controlado, normalmente é fixado entre 0,7V e 1,2V (*versus* eletrodo de calomelano saturado, ECS) para a formação do filme do polímero. No caso da voltametria cíclica o potencial fica variando em ciclos entre -0,2V e 1,2V (*versus* ECS) sendo a velocidade de varredura de potencial entre 10 e 100mV/s. O eletrólito consiste de uma solução ácida, a qual influenciará decisivamente nas propriedades do polímero (MATTOSO, 1996), entre elas: o peso molecular, a morfologia, a condutividade e a solubilidade.

Dessa forma, há vários estudos sobre este tipo de polimerização a fim de se definir as condições apropriadas de síntese para se aperfeiçoar a condutividade elétrica e demais propriedades do polímero (MACINNES e FUNT, 1988; GAZOTTI, 1998)

1.7 – TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

1.7.1 – Técnica de Lente Térmica

O fenômeno da lente térmica (LT) é um efeito fototérmico que resulta quando a energia de uma espécie excitada por um feixe de laser é dissipada através de decaimentos não radiativos, causando o aquecimento da amostra ao longo do trajeto do feixe. A lente é criada pela variação do índice de refração da amostra dependente da temperatura.

Na maioria dos líquidos a lente formada tem um comprimento focal negativo. Isto ocorre porque o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição dos mesmos na região iluminada. A quantidade total de aquecimento da amostra é proporcional a absorvidade da mesma no comprimento de onda empregado e à potência do laser.

O aquecimento causado pela absorção do feixe tem simetria radial ao longo do caminho de propagação do feixe luminoso. Assim, cria-se um gradiente de temperatura com simetria axial na amostra, e desta forma, o sistema adquire um comportamento semelhante a uma lente. Na equação 1 é possível observar um modelo teórico para correlacionar com o sinal transiente da LT. (ANDRADE et al., 2001; BAESSO et al., 1992).

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2 \quad \text{equação (1)}$$

Onde $m = (w_p/w_{ex})^2$, w_p e w_{ex} são o feixe de prova e o feixe de excitação, respectivamente. $V = z_1/z_c$, z_1 (cm) é a distância entre a cintura do laser de prova e a amostra, $Z_c = \pi w_0^2/\lambda_p$ é o parâmetro focal do feixe de prova, w_0 é o raio do feixe de

prova mínimo, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova e $I(0)$ é o valor de $I(t)$ quando o tempo t ou a variação de fase, θ , é zero. A amplitude do sinal de LT é proporcional a θ (Equação 2). (ANDRADE et al., 2001; SHEN et al., 1992; BAESSO e SHEN, 1994)

$$\Theta = -\frac{\theta}{PAL_{eff}} = \left(\frac{1}{K\lambda_p} \frac{dn}{dT} \right) \varphi \quad \text{equação (2)}$$

Onde $P(mW)$ é a potência do laser de excitação, K e a condutividade térmica, dn/dT é o coeficiente de temperatura de índice de refração, A é o coeficiente de absorção da amostra, $L_{eff} = (1-e^{-AL})/A$ é a espessura efetiva e L é a espessura da amostra. A fração de energia absorvida convertida em calor é dada por $\varphi = 1 - \eta \langle \lambda_{ex} \lambda_{em}^{-1} \rangle$, onde η é a eficiência quântica de fluorescência, λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação, e $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ é o inverso do comprimento de onda de emissão médio. O tempo de resposta do sinal característico de LT é dado por $t_c = w_{ex}^2 / 4D$, onde w_{ex} é o raio do feixe laser de excitação na amostra e $D = K/\rho c$ é a difusividade térmica, ρ a densidade e c é o calor específico.

As figuras 8 e 9 mostram os tipos de formato da Lente Térmica, divergente, onde se detecta uma diminuição na intensidade do sinal característico na maioria dos líquidos, e convergente, na qual é detectado o aumento na intensidade do sinal característico na maioria dos sólidos.

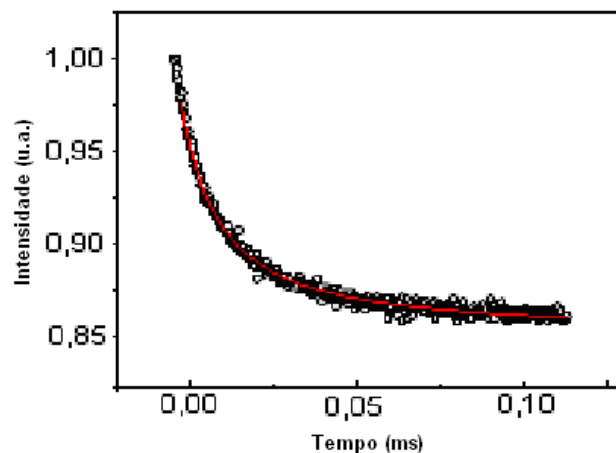


Figura 8 – Curva típica do sinal de LT divergente

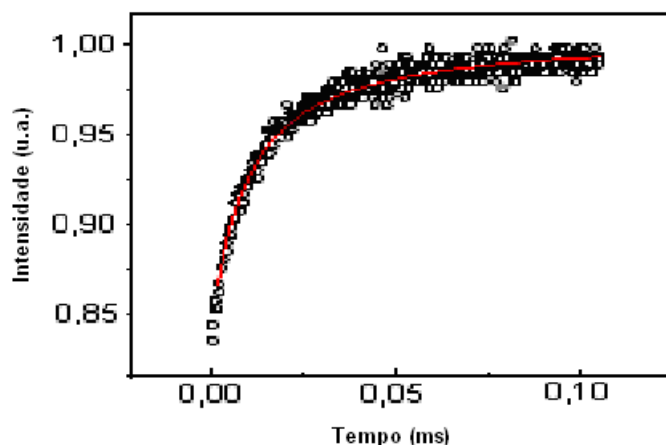


Figura 9 – Curva típica do sinal de LT convergente

1.7.2 – Viscosidade

O estudo da viscosidade de soluções poliméricas tem grande importância prática pelo uso de polímeros em diversos produtos industriais, alimentícios ou farmacêuticos. Além disto, do ponto de vista molecular, o estudo viscosimétrico de soluções de polímeros permite avaliar informações importantes sobre massa molar média do polímero, dimensões da cadeia polimérica em solução e agregação.

A viscosidade (η), é a medida da resistência de um material ao escoamento. Os valores de viscosidade variam amplamente com a temperatura, e diminui à medida que a temperatura aumenta (Equação 3). Quantitativamente esta dependência segue a relação de Arrhenius:

$$[\eta] = Ae^{E/RT} \quad \text{Equação 3}$$

A viscosimetria refere-se, principalmente, à medida quantitativa da contribuição do aumento da viscosidade do solvente pela presença das partículas isoladas do soluto. Quando o soluto é polimérico, as medidas permitem fornecer valores relativos sobre as dimensões da cadeia, da massa molecular, agregação e etc (LUCAS et al., 2001).

***Termos Viscosimétricos:**

- Viscosidade relativa refere-se à relação entre a viscosidade do soluto e do solvente puro, portanto $\eta_{rel} > 1$. Medidas em viscosímetro capilar, η_{rel} é obtido pela

relação entre o tempo de escoamento da solução e o tempo do solvente (Equação 4):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{t_{sol}}{t_0} \quad \text{Equação 4}$$

- Viscosidade específica é dependente da concentração do soluto, definida como a razão entre a diferença das viscosidades da solução e do solvente puro e a viscosidade do solvente puro. Ou seja, é a viscosidade relativa subtraindo 1 (Equação 5):

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Equação 5}$$

- Viscosidade reduzida é a relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução, a unidade utilizada é dL/g (Equação 6):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Equação 6}$$

- Viscosidade Intrínseca é a razão entre o logaritmo da viscosidade relativa e a concentração. A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração até zero (Figura 10).

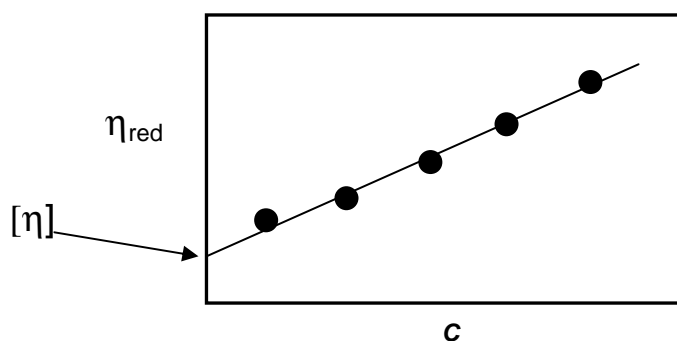


Figura 10 – Estrapolação gráfica para calcular a viscosidade intrínseca

Equações de Viscosidade:

Equação de Huggins:

Equação 7

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

Equação de Kraemer:

$$\ln \eta_{rel} / c = [\eta] + k''[\eta]^2 c$$

Equação 8

Onde $k' - k'' \sim 1/2$. As equações acima (Equações 7 e 8), em geral foram obtidas a partir da expansão em série da relação de η_{sp}/c e $[\eta]$ e fazendo-se algumas aproximações. Através destas relações e em concentrações bem diluídas (quando se satisfaz: $\eta_{sp} \ll 1$ e quando $[\eta]c \ll 1$) a Equação 9 pode ser deduzida, e é utilizada para determinação de $[\eta]$ através de uma única medida de viscosidade em sistemas bem diluídos:

$$[\eta] = \frac{(2\eta_{sp} - 2 \ln \eta_{rel})^{1/2}}{c}$$

Equação 9

As equações de Huggins e Kraemer podem ser verificadas experimentalmente pela relação gráfica da variação da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente com a variação da concentração (Figura 11):

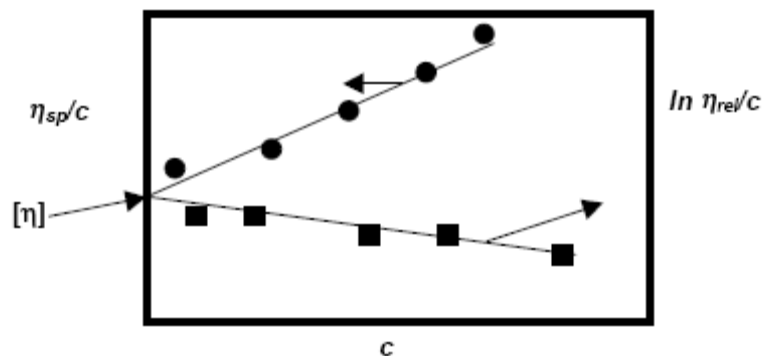


Figura 11 – Relação gráfica da variação da viscosidade reduzida

A dependência de $[\eta]$ com o formato molecular se deve ao movimento de rotação da molécula, ou seja, do coeficiente de fricção que cada segmento do polímero exerce ao centro de massa da partícula, exercido pelo processo de fluência do solvente (SCHRAMM, 2006).

1.7.3 – Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

A resistividade intrínseca de uma espécie pode ser calculada usando a equação $\rho_v = (I/A) \times (s/\Delta V)$, onde I é a corrente (Ampér), A é a área transversal (m^2), ΔV é a queda de potencial através dos dois eletrodos internos, e s é a separação entre os eletrodos internos.

Em amostras depositadas em substratos condutores, devem-se usar fatores de correção que levam em consideração a espessura, forma e o tipo de substrato em que a amostra encontra-se depositada.

Para utilizar o método de quatro pontas (Figura 13), faz-se necessária a utilização de “fatores de correção” que estão relacionados ao formato e arranjo das amostras. Tais fatores de correção são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas como o método das imagens e teoria de variáveis complexas.

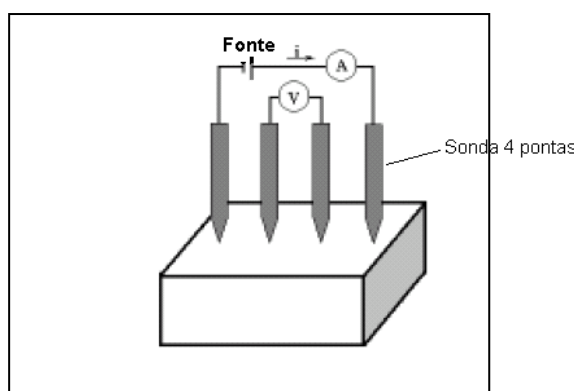


Figura 13 – Desenho esquemático do circuito elétrico baseado no método da sonda de quatro pontas

Amostras retangulares de comprimento finito a , largura finita d e espessura w têm sua resistividade determinada por:

$$\rho_v = (\pi/\ln(2)) \times (V/I) f_1 f_2$$

onde f_1 e f_2 são fatores de correção de espessura finita e correção de largura finita, respectivamente.

1.7.4 – Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A técnica de permeação em gel tem sido uma técnica muito utilizada para determinar a distribuição de massa molecular de polímeros. Nesta técnica são utilizados padrões tendo em vista o polímero sob análise. É possível determinar as

curvas de distribuição de massa molecular dos polímeros em relação a padrões, geralmente de poliestireno (MOREIRA et al., 2004).

Esta técnica também pode ser utilizada para estudo de agregação das cadeias poliméricas. Yang e colaboradores utilizaram essa técnica para comprovar a agregação da base esmeraldina (polianilina) dissolvidas em N-metilpirrolidona contendo e não contendo sal de cloreto de lítio. Verificou-se que houve mudança significativa no tempo de retenção (YANG et al., 2003).

2 – OBJETIVO

2.1- GERAL

A finalidade deste trabalho é sintetizar e caracterizar derivados de polianilina dopada com ácido sulfúrico que tenham aplicações tecnológicas, nominalmente:

- Poli(*o*-metoxianilina);
- Poli(*o*-etoxianilina);
- Poli(*o*-propoxianilina);
- Poli(*o*-butoxianilina);

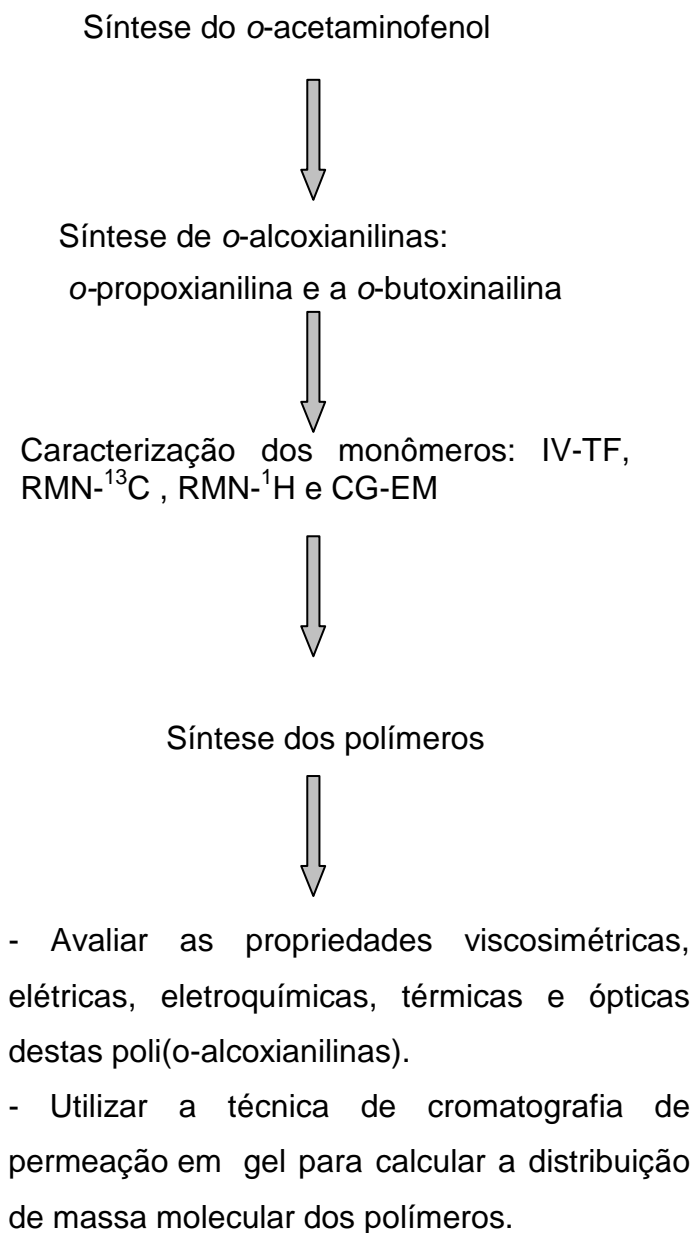
2.2 – ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser destacados da seguinte maneira:

- Preparar os monômeros, a *o*-propoxianilina e a *o*-butoxianilina;
- Caracterizar os monômeros com IV-TF, RMN-¹H, RMN-¹³C e CG-EM;
- Sintetizar quimicamente os polímeros poli(*o*-metoxianilina), poli(*o*-etoxianilina), poli(*o*-propoxianilina), poli(*o*-butoxianilina) e polianilina nas mesmas condições para comparação;
- Avaliar as propriedades viscosimétricas, elétricas, eletroquímicas, térmicas e ópticas destas polianilinas.
- Utilizar a técnica de cromatografia de permeação em gel para calcular a distribuição de massa molecular dos polímeros sintetizados.

3 – METODOLOGIA

O esquema 5 mostra uma visão geral da etapa experimental.



Esquema 5 – Visão geral do trabalho

A primeira etapa desta dissertação baseou-se na síntese das *o*-alcoxianilinas: *o*-propoxianilina e *o*-butoxianilina, as quais não são disponíveis comercialmente.

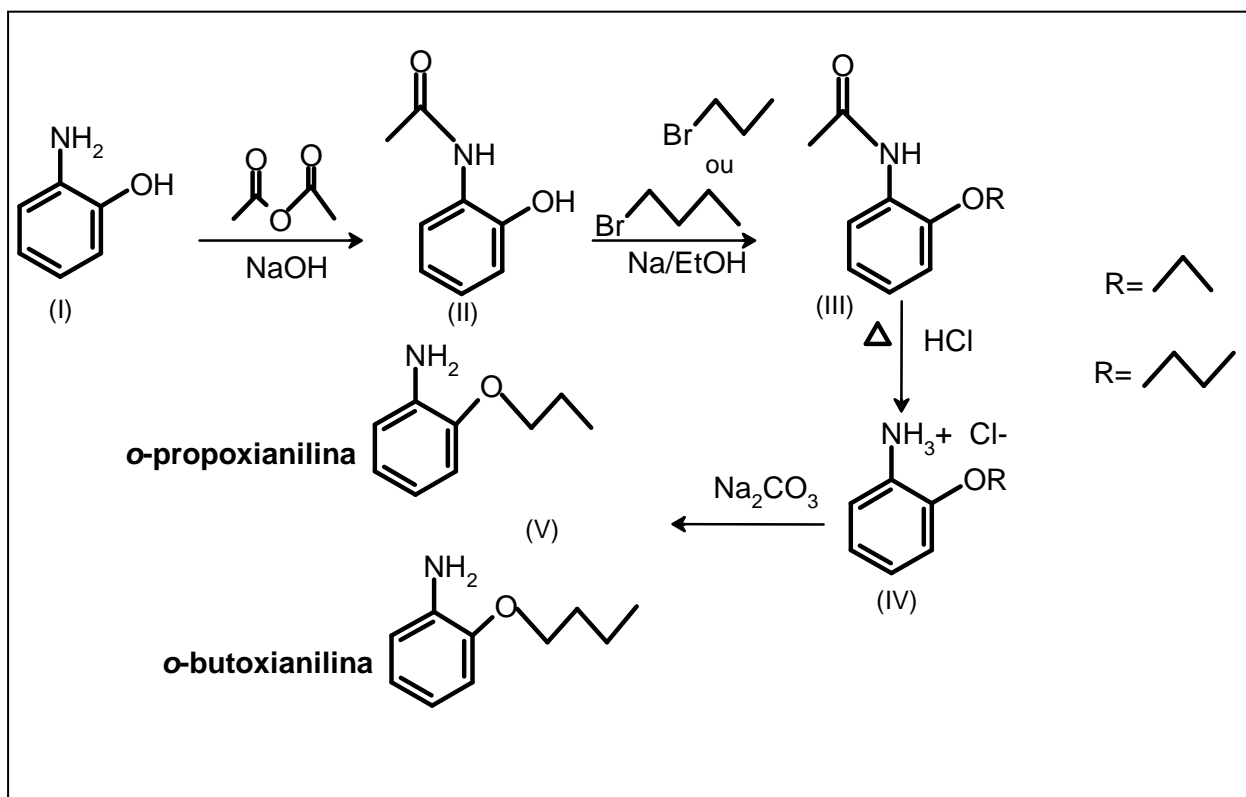


Figura 12 – Rota sintética proposta para as *o*-alcoxianilinas

A figura 12 mostra a proposta sintética dos monômeros (V e VI) que foram obtidos através da preparação do *o*-acetaminofenol (II) a partir da reação do *o*-aminofenol (I) e anidrido acético em meio alcalino. Para a preparação da *o*-alcoxianilina (III) foi desprotonado o composto (II) por etóxido de sódio, seguida de alquilação por 1-bromoalcano (1-bromopropano ou 1-bromobutano). O produto (IV) foi obtido por hidrólise do composto (III), por refluxo em etanol/HCl. Este, por fim, foi neutralizado com Na₂CO₃, e forneceu os compostos (V), a *o*-propoxianilina ou (VI), a *o*-butoxianilina.

Cada etapa da síntese dos monômeros foi caracterizada por: IV-TF (SHIMADZU FTIR-8300), RMN-¹³C, RMN-¹H (espectrômetro Jeol modelo eclipse 400+, operando a 400 MHz para ¹H e a 100 MHz para ¹³C) e CG-EM (Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – SHIMADZU modelo QP5050A).

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – OBTENÇÃO DO O-ACETAMINOFENOL

Transferiram-se 11 gramas de *o*-aminofenol para um erlenmeyer contendo 30 mL de água destilada e adicionaram-se 12 mL de anidrido acético, sob agitação e temperatura de 80°C. Após 10 minutos esfriou-se o meio reacional e filtrou-se a vácuo, com água destilada. Em seguida, o sólido foi recristalizado com etanol (95%)/água 1:1, e deixou-se secar sobre um filtro de papel à temperatura ambiente. Obteve-se o produto com 84% de rendimento (Etapa II, Figura 12).

4.2 – OBTENÇÃO DA O-PROPOXIACETANILIDA

Em um balão de 100 mL contendo 16 mL de etanol (99,5%) que se encontrava sob agitação, adicionaram-se cuidadosamente 330 mg de sódio metálico e em seguida 2,46 g de *o*-acetaminofenol. Deixou-se a suspensão sob aquecimento e agitação por 1 h até a completa solubilização. A solução resultante foi levada a refluxo e adicionou-se lentamente 1,82 mL de 1-bromopropano pelo condensador. O meio foi mantido sob agitação e aquecimento por 2 horas. Em seguida, retirou-se o aquecimento e adicionaram-se lentamente 20 mL de água destilada. Evaporou-se o etanol em roto-evaporador, com cuidado para não evaporar a água. Depois, adicionaram-se 20 mL de diclorometano ao balão, e observou-se a separação de duas fases. Separou-se a fase orgânica e repetiu-se a extração por mais duas vezes. Em seguida, adicionou-se um pouco de sulfato de sódio à fase orgânica. Filtrou-se a mistura e evaporou-se o diclorometano em roto-evaporador. Após cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (4:1), a *o*-propoxiacetanilida foi obtida como um óleo alaranjado com 64% de rendimento (Etapa III, Figura 12).

4.3 – OBTENÇÃO DA O-PROPOXIANILINA

Em um balão contendo 3,9 g da *o*-propoxiacetanilida, adicionaram-se 9,5 mL de etanol (95%) e o mesmo volume de HCl concentrado. Deixou-se a mistura sob refluxo por 3 h. Em seguida, adicionou-se carbonato de sódio sólido até que se cessasse a liberação de CO₂. Observou-se a precipitação de cloreto de sódio e adicionou-se um pouco de água para dissolver este sólido. Adicionaram-se 10 mL de

clorofórmio e separou-se a fase orgânica, repetiu-se a lavagem mais três vezes. Em seguida, adicionou-se sulfato de sódio para retirar a água da fase orgânica. Após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (7:3), a *o*-propoxianilina foi obtida como um sólido de coloração castanho escuro com 91% de rendimento (Etapa V, Figura 12).

4.4 – OBTENÇÃO DA *O*-BUTOXIACETANILIDA

Em um balão de 250 mL contendo 40 mL de etanol (99,5%) que se encontrava sob agitação, adicionou-se cuidadosamente 1,55 g de sódio metálico e em seguida 10 g de *o*-acetaminofenol. Deixou-se a suspensão sob aquecimento e agitação por 1 h até a completa solubilização. A solução resultante foi levada a refluxo e adicionaram-se lentamente 10,8 mL de 1-bromobutano pelo condensador. O meio foi mantido sob agitação e aquecimento por 2 h. Em seguida, retirou-se o aquecimento e adicionou-se lentamente 100 mL de água destilada. Evaporou-se o etanol em roto-evaporador, e em seguida, adicionaram-se 50 mL de diclorometano ao balão, e observou-se a separação de duas fases. Separou-se a fase orgânica e repetiu-se a extração por mais duas vezes. Em seguida, adicionou-se um pouco de sulfato de sódio à fase orgânica. Filtrou-se a solução e evaporou-se o diclorometano em roto-evaporador. Após cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (6:1), a *o*-butoxiacetanilida foi obtida como um óleo alaranjado em 60% de rendimento (Etapa III, Figura 12).

4.5 - OBTENÇÃO DA *O*-BUTOXIANILINA

Em um balão contendo 1,15 g de *o*-butoxiacetanilida, adicionaram-se 2,0 mL de etanol (95%) e a mesma quantidade de HCl concentrado. Deixou-se a mistura sob refluxo por 3 h. Em seguida, adicionou-se carbonato de sódio até que se cessasse a liberação de CO₂. Observou-se a precipitação de cloreto de sódio e adicionou-se um pouco de água para dissolver o sólido formado. Adicionou-se clorofórmio e separou-se a fase orgânica, repetiu-se a lavagem mais três vezes. Em seguida, adicionou-se sulfato de sódio para retirar a água da fase orgânica, filtrou-se a solução e lavou-se o sulfato de sódio com clorofórmio. Após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (7:2), a *o*-butoxianilina foi obtida

como um sólido de coloração castanho escuro, em 80% de rendimento (Etapa VI, Figura 12).

4.6 – SÍNTESE QUÍMICA DOS POLÍMEROS

A preparação dos polímeros dopados com HCl, envolveu a adição lenta, gota a gota e sob agitação constante, de 20 mL de uma solução $0,375 \text{ mol.L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em HCl 1 mol.L^{-1} / NaCl 2 mol.L^{-1} em 50 mL de uma solução de monômero $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em HCl 1 mol.L^{-1} / NaCl 2 mol.L^{-1} . Monômero e oxidante foram dissolvidos em HCl a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaCl a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Adicionaram-se 2 gotas de solução saturada de CoSO_4 antes do início da reação. A função deste sal é catalisar a formação do polímero. Manteve-se a temperatura em aproximadamente -5°C . A reação foi finalizada em 2 h para a polianilina, em 2,5 h para a poli(*o*-metoxianilina), em 4 h para a poli(*o*-etoxianilina), em 7 h para a poli(*o*-propoxianilina), e em 9 h para a poli(*o*-butoxianilina). Por fim, obtiveram-se os polímeros que foram lavados com solução de HCl a 1 mol.L^{-1} até total desaparecimento da coloração vinho da solução que entrou em contato com o polímero, por fim deixou-se secar sob vácuo até massas constantes (Gazotti, 1998).

Para obtenção dos polímeros na forma não dopada, deixou-se 0,02 g do material dopado sob agitação por 24 h em 500 mL de NH_4OH 4 mol.L^{-1} . Em seguida, filtrou-se e secou-se sob vácuo até massa constante.

Os polímeros dopados com ácido sulfúrico foram obtidos a partir dos polímeros não dopados. Colocou-se 0,02g do polímero em 500 mL de solução 2 mol.L^{-1} de ácido sulfúrico durante 24 h sob agitação. Em seguida, filtrou-se e secou-se sob vácuo até massa constante.

4.7 – CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.7.1 – Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

Os testes de condutividade elétrica foram realizados pelo método da sonda quatro pontas ou de quatro terminais (GIROTTO e SANTOS, 2002) (Figura 13). Para tanto, utilizou-se uma sonda Cascade C4S-54/50, uma fonte de alimentação de tensão Minipa MPC- 303 DI, um multímetro de bancada Minipa MDM – 8146 e um

multímetro Minipa ET-2600 (LCQUI-UENF), aplicou-se tensões entre 2,0 e 5,0 V na amostra. Foi necessário prensar 0,2g de cada polímero com pressão de 6 toneladas por 1 minuto, obteve-se pastilha com espessura, w , próxima de 1,0 mm e diâmetro, d , de 12,0 mm. Baseando-se no trabalho de Giroto e Santos, medidas das correntes e as tensões, além da espessura da pastilha foram anotadas em uma planilha do programa computacional Microsoft Excel, e utilizando as equações descritas na página 22, foi possível obter os valores entre 10^1 a 10^{-5}S.cm^{-1} para a condutividade dos polímeros.

4.7.2 – Voltametria cíclica

Realizaram-se as medidas eletroquímicas em uma cubeta. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT 5 (LCQUI-UENF). Gotejou-se sobre eletrodos de platina de 1 cm^2 soluções dos polímeros (10mg do polímero em 1 mL de ácido trifluoroacético) até obtenção de um filme fino e homogêneo. Utilizou-se um fio de platina, como o contra eletrodo; um eletrodo de prata/cloreto de prata como eletrodo de referência e como eletrólito utilizou-se uma solução de HCl 0,1 / KCl 0,3 molL⁻¹. A velocidade da varredura foi de 20 mV/s.

4.7.3 – Solubilidade

A solubilidade dos polímeros foi caracterizada semiquantitativamente segundo XIN e colaboradores (2000). Para tanto, utilizou-se os seguintes solventes: N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, clorofórmio, acetona, piridina, ácido fórmico, ácido trifluoroacético e dimetilsulfóxido. Misturou-se 10 mg do polímero em 1 mL de solvente. A mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida, avaliou-se a solubilidade de cada polímero nos respectivos solventes.

4.7.4 – Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente

Para esta análise, utilizou-se o espectrômetro UV-VIS, 1601PC da SHIMADZU (LCQUI-UENF). Diluíram-se 10 mg de polímero em 3 mL de solvente (N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, clorofórmio, acetona, piridina, ácido fórmico, ácido trifluoroacético e dimetilsulfóxido, diclorometano e acetonitrila). Agitaram-se os tubos por 3 minutos em um agitador de tubos. Em

seguida filtrou-se a solução. Por fim, utilizou-se uma cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1cm. O intervalo de comprimento de onda foi de 250 a 1100 nm. Por fim, os gráficos foram feitos no programa Origin 6.0.

4.7.5 – Infravermelho dos polímeros

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro SHIMADZU, modelo FTIR 8300 (LCQUI-UENF). Os gráficos foram feitos no programa Origin 6.0. As amostras foram analisadas em pastilha de KBr.

4.7.6 – Análise termogravimétrica – TGA-DTG

As curvas TGA foram obtidas em um instrumento 2960 SDT V3 OF (LAMAV-UENF), de 25 a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹. A massa utilizada de polímero foi de 10 mg.

4.7.7 – Lente térmica

As medidas de de LT foram realizadas com um laser de excitação de íon Ar⁺ marca Coherent, operando em 457,9 nm e como feixe de prova um laser de He-Ne a 632,8 nm, com potência de 5mW (LCFISI-UENF). Utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico L=1mm. Prepararam-se as amostras dos polímeros misturando-se (2,0 – 5,5) mL de dimetilsulfóxido anidro, DMSO, com (0,5 – 5.0) mL de uma solução dos polímeros dopado com ácido sulfúrico no mesmo solvente (0,36 mg.mL⁻¹) de modo que as concentrações finais se encontraram-se dentro do intervalo de 0,03 a 0,24 mg.mL⁻¹ (ANDRADE et al., 2007). Além disso, foram preparadas soluções em DMSO de concentração 0,06 dos polímeros não dopados.

A figura 14 mostra a montagem experimental utilizada para a análise de lente térmica na configuração no modo descasado.

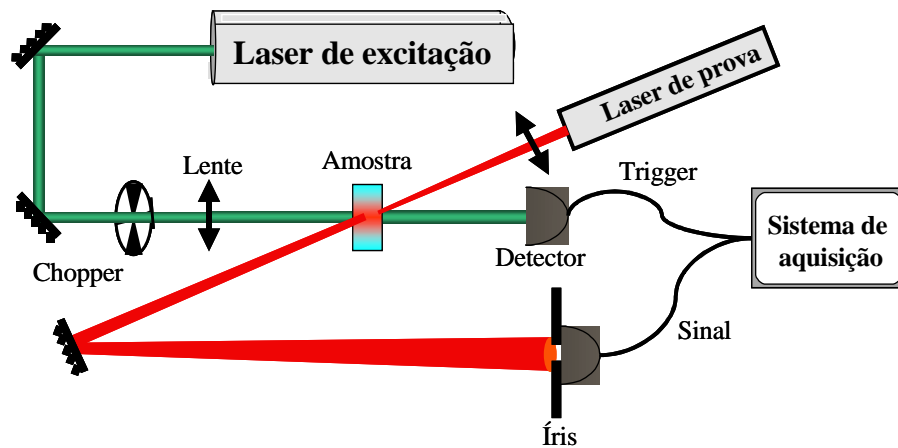


Figura 14 – Aparato experimental para medidas de lente térmica (SHEN et al., 1992)

O Laser de excitação é conduzido até a amostra pelos espelhos, sendo focalizado por uma lente convergente. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, onde a intensidade é máxima. O tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação é controlada pelo chopper, onde a frequência varia com o tempo de resposta da amostra. O laser de prova é focado por uma lente convergente de foco maior do que a da lente do feixe de excitação, de forma que a suas posições focais fiquem descasadas. Os feixes de excitação e de prova são alinhados na amostra. Modula-se somente o laser de excitação e o feixe de monitoramento incide continuamente sem ser absorvido pela amostra. O feixe de prova sofrerá alterações na intensidade do feixe, que será percebido com o auxílio de um detector. Desta forma, a partir do modelo matemático, obtém-se as propriedades térmicas através da técnica de LT que possuem as características espectrais de absorção, com limites de detecção em torno de 10^{-6} - 10^{-7} u.a. (LONG et al., 1976; TRAN et al., 1994; FRANKO e TRAN, 1996).

4.7.8 – Viscosidade

A viscosidade das soluções dos polímeros foi medida em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde (LCQUI-UENF). A temperatura foi mantida em (30 ± 1) °C. Prepararam-se diferentes concentrações de solução, para cada polímero. Utilizaram-se como solvente os ácido fórmico e ácido fórmico/formiato de sódio (tabela 2) e mediu-se o tempo de escoamento para cada concentração.

Tabela 2 – Concentração das soluções dos polímeros (mg. mL⁻¹) em ácido fórmico ⁽¹⁾ e ácido fórmico/formiato de sódio⁽²⁾

Concentrações da Polianilina ¹	1,32	1,03	0,85	0,72	0,63
Concentrações da Poli(o-metoxianilina) ¹	1,56	1,41	1,29	1,18	1,10
Concentrações da Poli(o-etoxianilina) ¹	0,85	0,75	0,67	0,60	0,55
Concentrações da Poli(o-propoxianilina) ¹	1,69	1,57	1,48	1,39	1,31
Concentrações da Poli(o-butoxianilina) ¹	4,00	3,62	3,30	3,04	2,81
Concentrações da Polianilina ²	2,28	2,06	1,89	1,74	1,62
Concentrações da Poli(o-metoxianilina) ²	2,57	2,34	2,12	1,98	1,84
Concentrações da Poli(o-etoxianilina) ²	1,81	1,65	1,52	1,41	1,31
Concentrações da Poli(o-propoxianilina) ²	3,20	2,88	2,62	2,40	2,22
Concentrações da Poli(o-butoxianilina) ²	3,56	3,24	2,97	2,74	2,54

1 – Solução do polímero em Ácido Fórmico.

2 – Solução do polímero em Ácido Fórmico/ Formiato de Sódio.

4.7.9 – Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As massas molares dos polímeros foram determinadas por GPC. Para tanto, utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência, SHIMADZU, SCL-10A, SPD-M 10 A, LC-10AT e DGU-12A SPD-M10AVP acoplada com uma coluna Styragel HR 4 em série do tipo linear com faixa de exclusão de 10³ a 10⁶ Ångstroms, sendo a fase móvel NMP, o volume injetado da amostra 20µL, comprimento de onda de 254nm e vazão da fase móvel de 1,2 ml/min. Utilizou-se padrões de poliestireno monodisperso com peso molecular de 10³ a 10⁶ u.a. As concentrações das soluções dos padrões e dos polímeros foram de 1mg/mL em NMP e NMP/LiBF₄ (99,7/0,3%).

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – O-ACETAMINOFENOL (ETAPA II, FIGURA 12)

Após recristalização com etanol (95%)/água 1:1, o *o*-acetaminofenol (figura 15) foi obtido como um pó de coloração rósea em 84% de rendimento e ponto de fusão de 183°C.

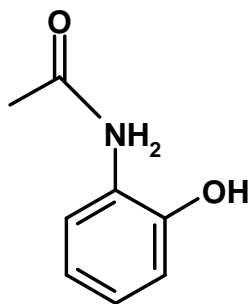


Figura 15 – *o*-Acetaminofenol

Observaram-se no espectro de IV-TF uma absorção (3401 cm^{-1}) do estiramento N-H de amida primária, uma absorção (3000 cm^{-1}) da hidroxila, uma absorção (1656 cm^{-1}) do estiramento C=O de acetanilidas e uma absorção (1549 cm^{-1}) do estiramento C=C de anéis aromáticos (Figura 16).

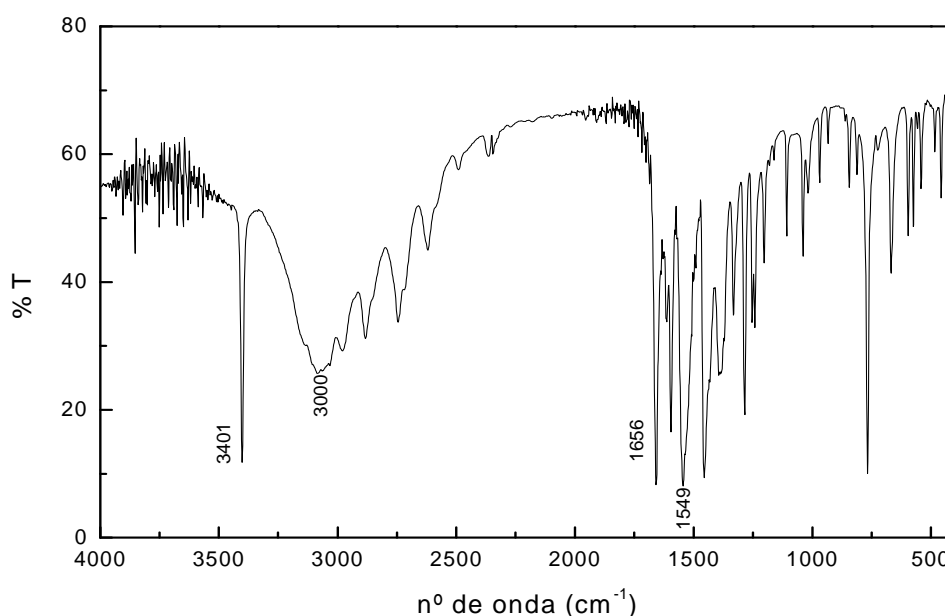


Figura 16 – Espectro de IV-TF do *o*-acetaminofenol

A figura 17 corresponde ao espectro de massas da *o*-acetaminofenol, onde pode-se identificar o íon molecular $m/z = 151$. Através de um rearranjo, perde-se uma molécula de ceteno (CH_2CO) (- 42 uma), levando a formação do íon $m/z = 109$.

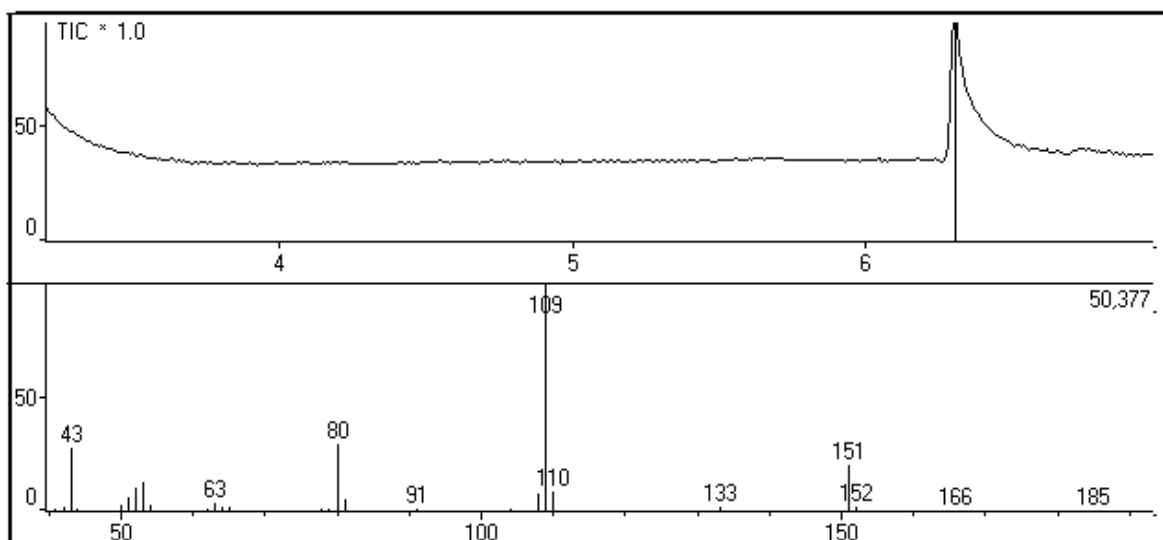


Figura 17 – Espectro de massas da do *o*-acetaminofenol

No espectro de RMN ^{13}C do *o*-acetaminofenol (Figura 18) pode-se identificar os oito átomos de carbono da *o*-acetaminofenol. Dentre os quais, seis carbonos do grupo aromático, com deslocamentos químicos $\delta 149, \delta 126, \delta 125, \delta 123, \delta 119$ e $\delta 116$; e dois carbonos do grupo acetila ligado ao nitrogênio, com deslocamentos químicos $\delta 169$ e $\delta 24$.

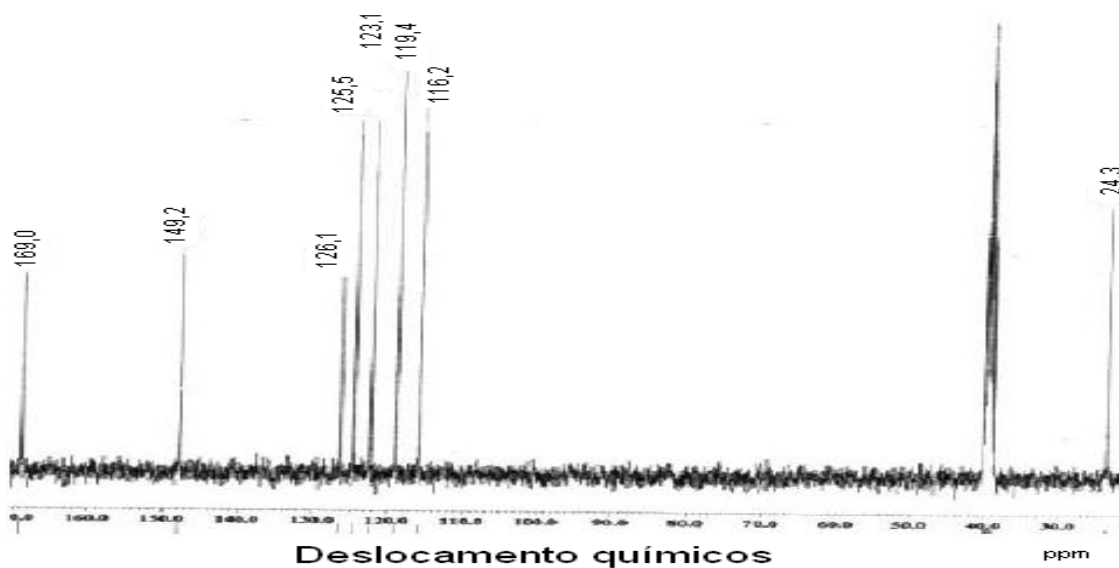


Figura 18 – Espectro de RMN de ^{13}C (400 MHz, DMSO-d_6) do *o*-acetaminofenol

Na figura 19, pode-se observar os sinais do hidrogênio da *o*-acetaminofenol. O singleto com deslocamentos químicos δ 2,1 corresponde aos hidrogênios da metila, os mais protegido, os dois singletos com deslocamento químicos δ 9,7 e δ 9,3, corresponde, aos hidrogênios mais desprotegidos, ligado ao nitrogênio e ligado ao oxigênio, respectivamente. O multipletto com deslocamento químico $\delta \cong 6,9$; corresponde aos hidrogênios do grupo aromático.

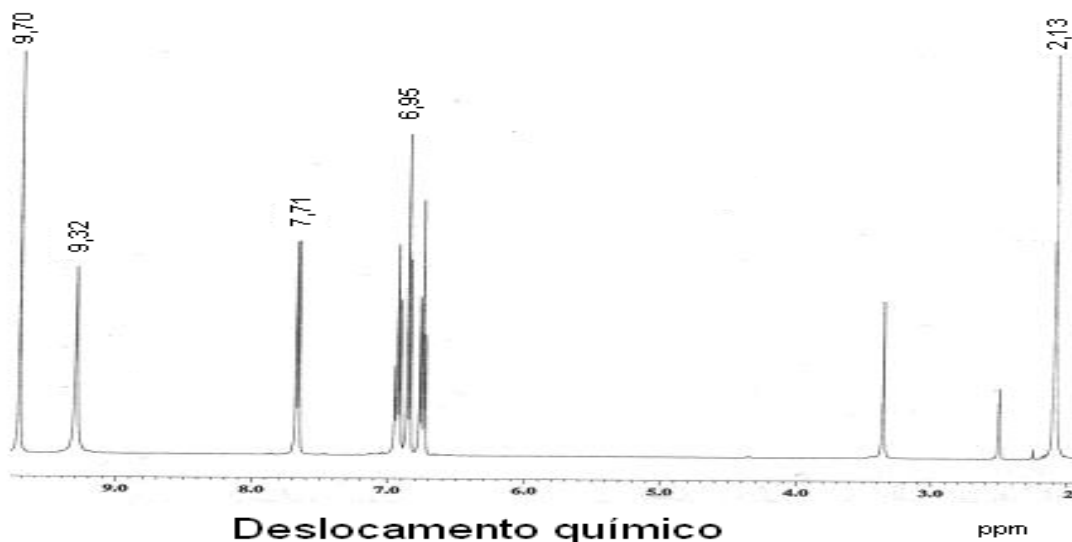


Figura 19 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do *o*-acetaminofenol

5.2 – *O*-PROPOXIACETANILIDA (ETAPA III, FIGURA 12)

Após cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (4:1), a *o*-propoxiacetanilida (Figura 20) foi obtida como um óleo alaranjado com 64% de rendimento.

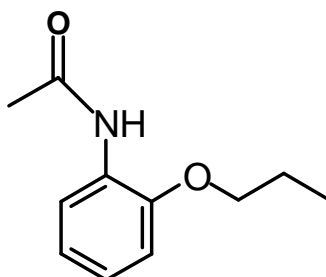


Figura 20 – *o*-Propoxiacetanilida

No espectro de IV-TF são observados dois sinais (3464 a 3373 cm^{-1}) do estiramento N-H de amidas primárias, um sinal (1614 cm^{-1}) do estiramento C=O de acetanilidas, um sinal (1506 cm^{-1}) do estiramento C=C de anéis aromáticos e um sinal (1220 cm^{-1}) do estiramento C-O de éteres aromáticos. Além disso, podemos verificar o desaparecimento do estiramento O-H, sinal largo próximo a 3000 (Figura 21).

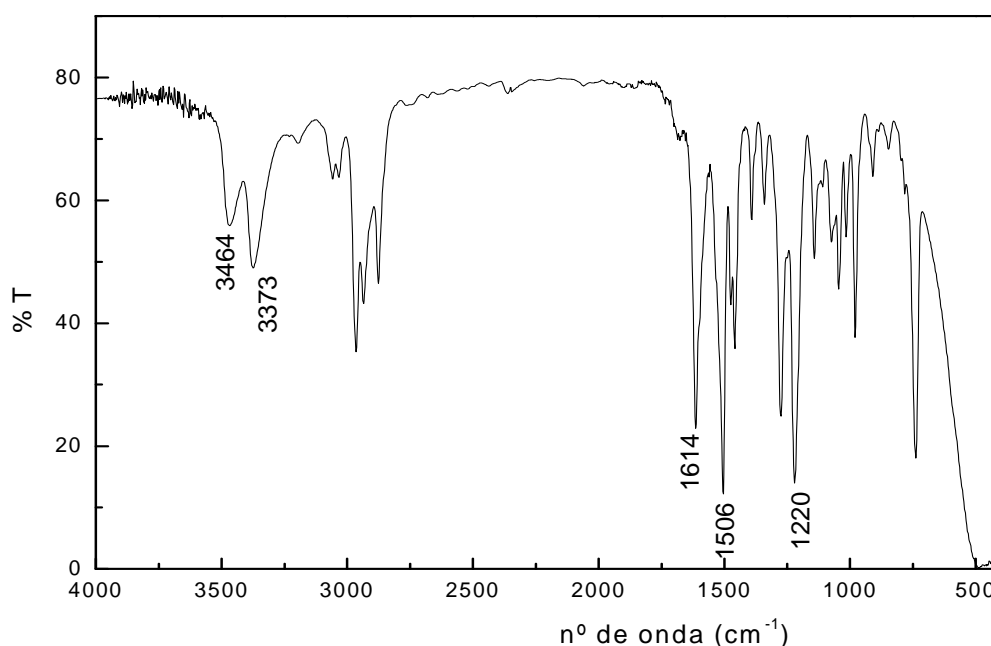


Figura 21 – Espectro de IV-TF da *o*-propoxiacetanilida

Os 11 átomos de carbono da *o*-propoxiacetanilida podem ser identificados no espectro de RMN de ^{13}C (Figura 22). Dentre os quais, seis átomos de carbonos do grupo aromático, com deslocamentos químicos δ 147,3; δ 128,7; δ 123,3; δ 121,5; δ 120,1 e δ 111,6; um átomo de carbono mais desprotegido com deslocamento químico δ 168,2 correspondente ao carbono da carbonila; um átomo de carbono com deslocamento químico δ 70,3 correspondente ao carbono carbinólico; um carbono da metila do grupo acetil com deslocamento químico δ 25,4. E por fim os dois átomos de carbono mais protegidos do grupo alifático com deslocamento químico δ 23,6 e δ 10,2.

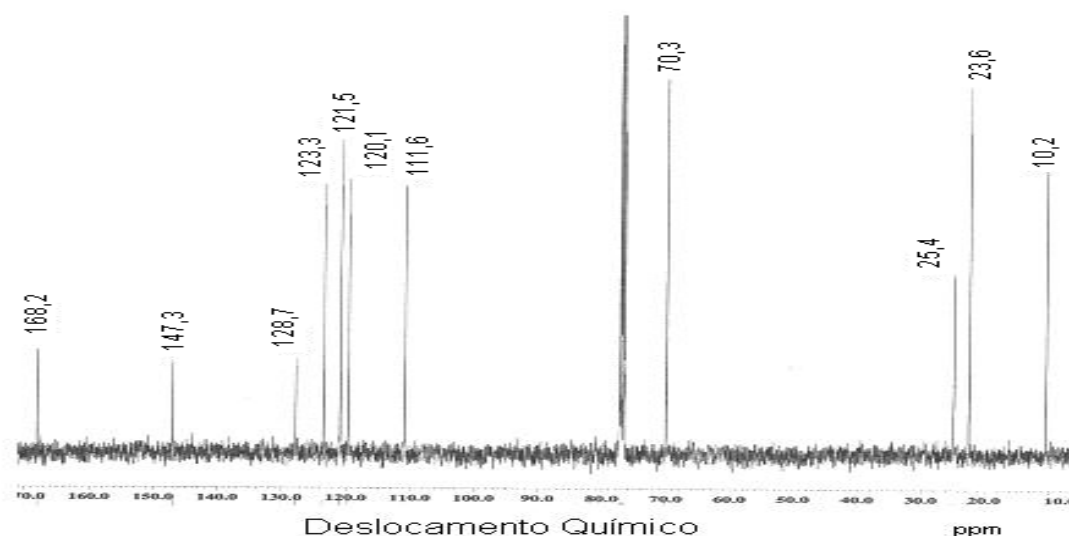


Figura 22 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) da *o*-propoxiacetanilida

No espectro de RMN-1H podem-se observar os sinais do hidrogênio da *o*-propoxiacetanilida (Figura 23). O multipletto com deslocamento químico $\delta \cong 7,00$ corresponde aos hidrogênios do grupo aromático. Os dois tripletos com deslocamentos químicos $\delta \cong 1,05$ e $3,99$ correspondem aos hidrogênios mais protegido da metila do grupo alifático e aos hidrogênios do carbono arbinólico. O singlete com deslocamento químico $\delta \cong 2,20$ correspondente aos hidrogênios da metila do grupo acetil; O sexteto com deslocamento químico $\delta \cong 1,80$ correspondente aos hidrogênios do carbono ligado a metila do grupo alifático e um com deslocamento $\delta \cong 1,70$ corresponde ao hidrogênio ligado ao nitrogênio.

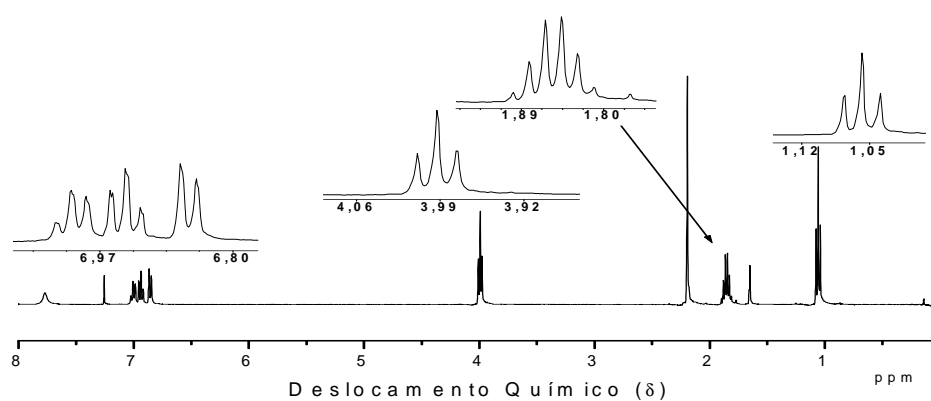


Figura 23 – Espectro de RMN 1H (400 MHz, CDCl_3) da *o*-propoxiacetanilida

Na figura 24, podem-se identificar o íon molecular $m/z = 193$, que através de um rearranjo de McLafferty, perde o grupo alifático (propeno) gerando o $m/z = 151$. Este íon radical por sua vez, perde uma molécula de ceteno (CH_2CO) gerando o íon radical $m/z = 109$.

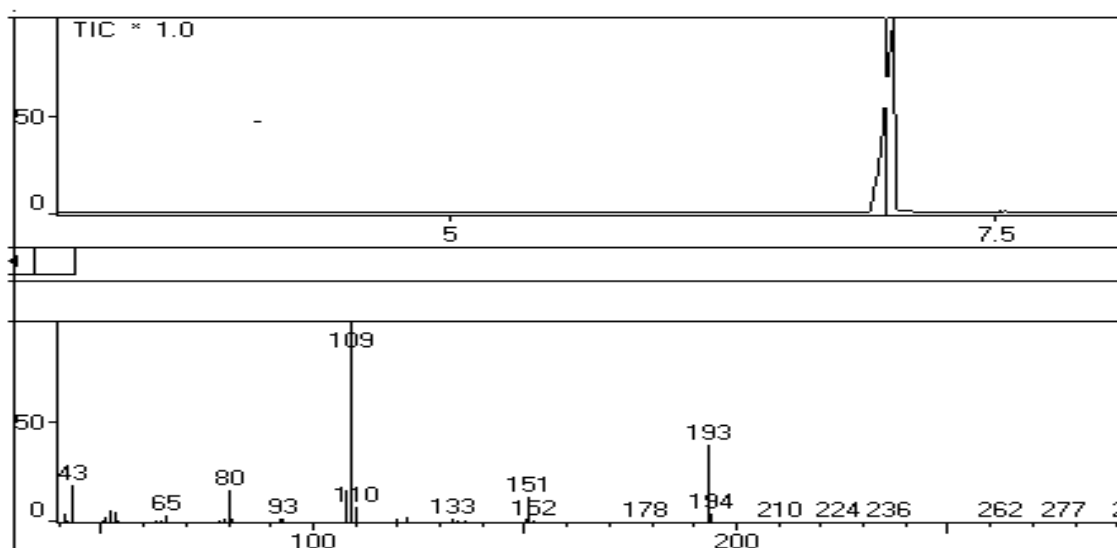


Figura 24 – Cromatograma e o espectro de Massas da *o*-propoxiacetanilida

5.3 – *O*-PROPOXIANILINA (ETAPA V, FIGURA 12)

Após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (7:3), a *o*-propoxianilina (Figura 25) foi obtida como um sólido de coloração castanho escuro, com 91% de rendimento.

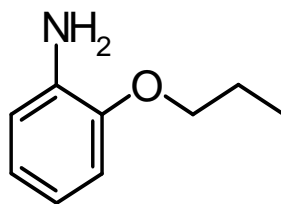


Figura 25 – *o*-Propoxianilina

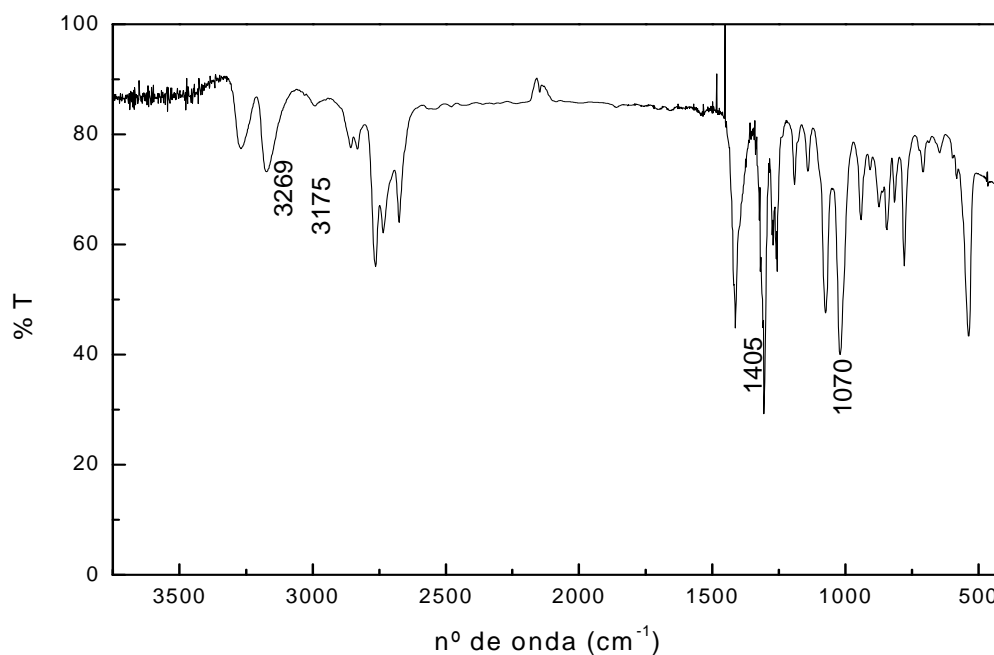


Figura 26 – Espectro IV-TF da *o*-propoxianilina

Na figura 26, são observadas duas absorções ($\cong 3269$ e 3175cm^{-1}) do estiramento N-H de amina primária, uma absorção ($\cong 1070\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C-O de ésteres aromáticos e uma absorção ($\cong 1405\text{ cm}^{-1}$) do estiramento C=C. A ausência do estiramento C=O de acetanilidas ($\cong 1600\text{-}1700\text{cm}^{-1}$) indica que o processo de hidrólise foi um método eficiente para a obtenção da *o*-propoxianilina.

Um resumo das principais absorções observadas nos espectros de IV-TF de todos os compostos obtidos nas 3 etapas da síntese da *o*-propoxianilina é apresentado na tabela 3.

Tabela 3 – Resumo das principais absorções no espectro IV-TF dos compostos obtidos em cada uma das etapas da síntese da *o*-propoxianilina

Substância	Grupo funcional				
	C=O	N-H	O-H	C-O	C=C
II	1656cm ⁻¹	3401cm ⁻¹	3000cm ⁻¹	-	1549cm ⁻¹
III	1614cm ⁻¹	3464 a 3373cm ⁻¹	-	1220cm ⁻¹	1506cm ⁻¹
V	-	3269 a 3175cm ⁻¹	-	1070cm ⁻¹	1405cm ⁻¹

A figura 27 apresenta o espectro de RMN de ¹³C. Neste, podemos identificar os nove átomos de carbono da *o*-propoxianilina. Dentre os quais, seis carbonos do grupo aromático, com deslocamentos químicos δ 146,4; δ 136,1; δ 121,2; δ 118,9; δ 115,4 e δ 111,2 e três carbonos do grupo alifático, com deslocamentos químicos δ 69,7; δ 22,9 e δ 10,6.

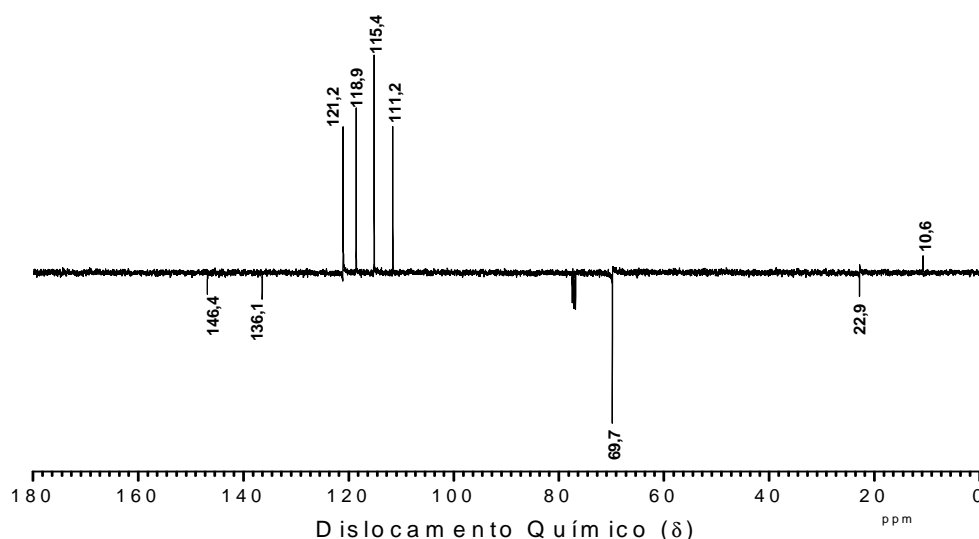


Figura 27 – Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) da *o*-propoxianilina

Na figura 28, podem-se observar os sinais do hidrogênio da *o*-propoxianilina. Os sinais com deslocamentos químicos δ 1,05 (triplete) e δ 1,85 (sexteto), correspondem aos hidrogênios mais protegidos. Estes dois sinais mais o triplete em

δ 3,95 pertencem aos hidrogênios da cadeia alifática. Já os sinais em δ 3,80 (singlete largo) e em δ 6,70-6,80 (multiplete) correspondem, respectivamente, aos hidrogênios da amina aromática e do grupo aromático.

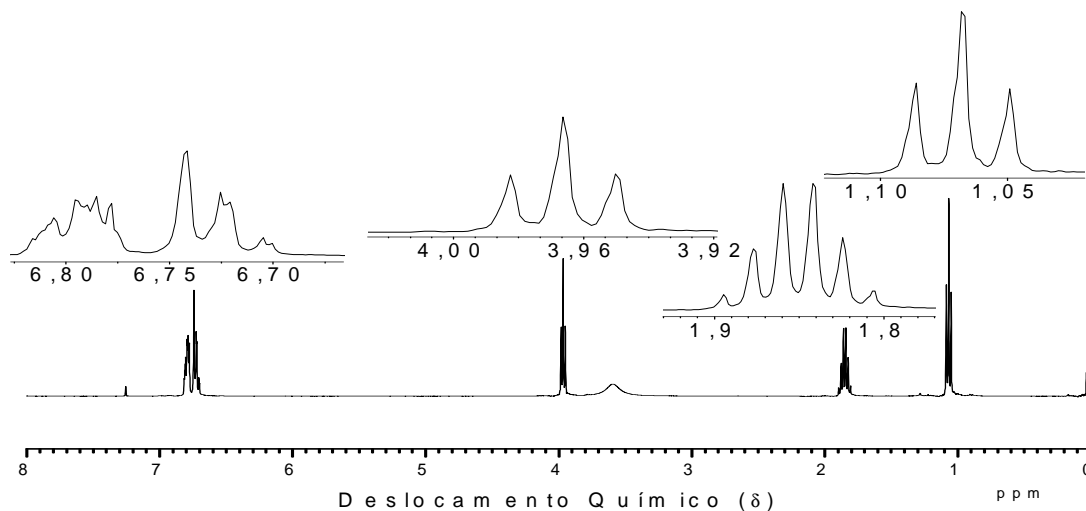


Figura 28 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) da *o*-propoxianilina

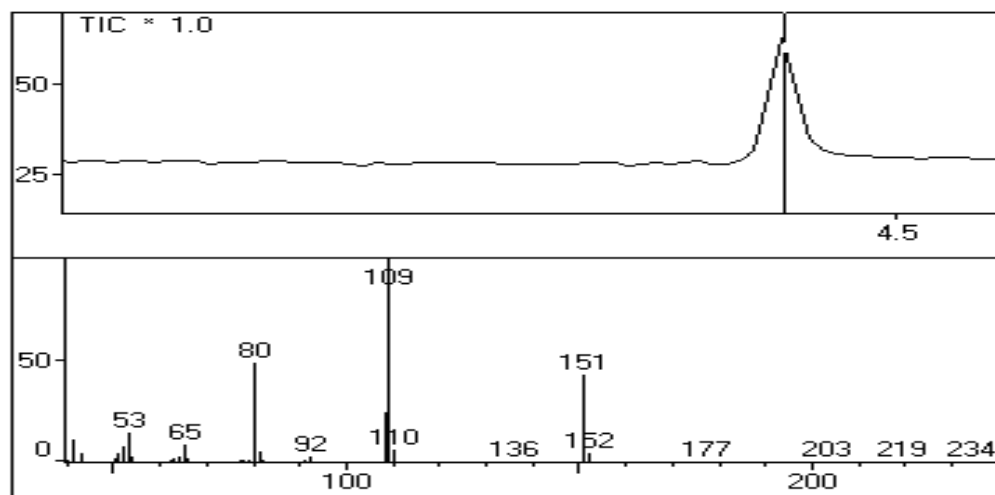


Figura 29 – Cromatograma e espectro de Massas da *o*-propoxianilina

Nas figuras 29 e 30, podem-se identificar o íon molecular $m/z = 151$, que através de um rearranjo de McLafferty, perde uma molécula de propeno, dando origem ao sinal $m/z = 109$.

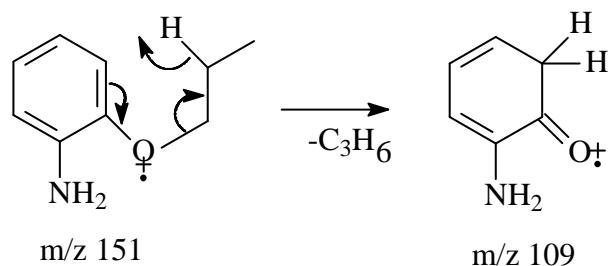


Figura 30 – Mecanismo de formação íon $m/z\ 109$

5.4 – O-BUTOXIACETANILIDA (ETAPA III, FIGURA 12)

A *o*-butoxiacetanilida (Figura 31) foi obtida, após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (4:1), a mesma foi obtida como um óleo alaranjado com 78% de rendimento.

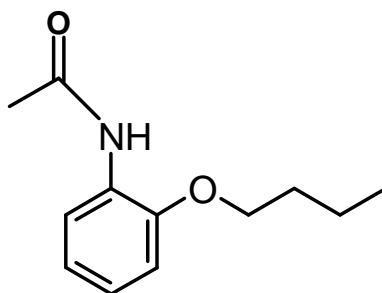


Figura 31 – *o*-Butoxiacetanilida

Na figura 32, são observados os sinais (3325 a 2869 cm^{-1}) do estiramento N-H de amidas primárias, um sinal (1666 cm^{-1}) do estiramento C=O de acetanilidas, um sinal (1537 cm^{-1}) do estiramento C=C de anéis aromáticos e um sinal (1240 cm^{-1}) do estiramento C-O de éteres aromáticos. Além disso, não verifica o estiramento largo $\cong 3000\text{ cm}^{-1}$ do O-H.

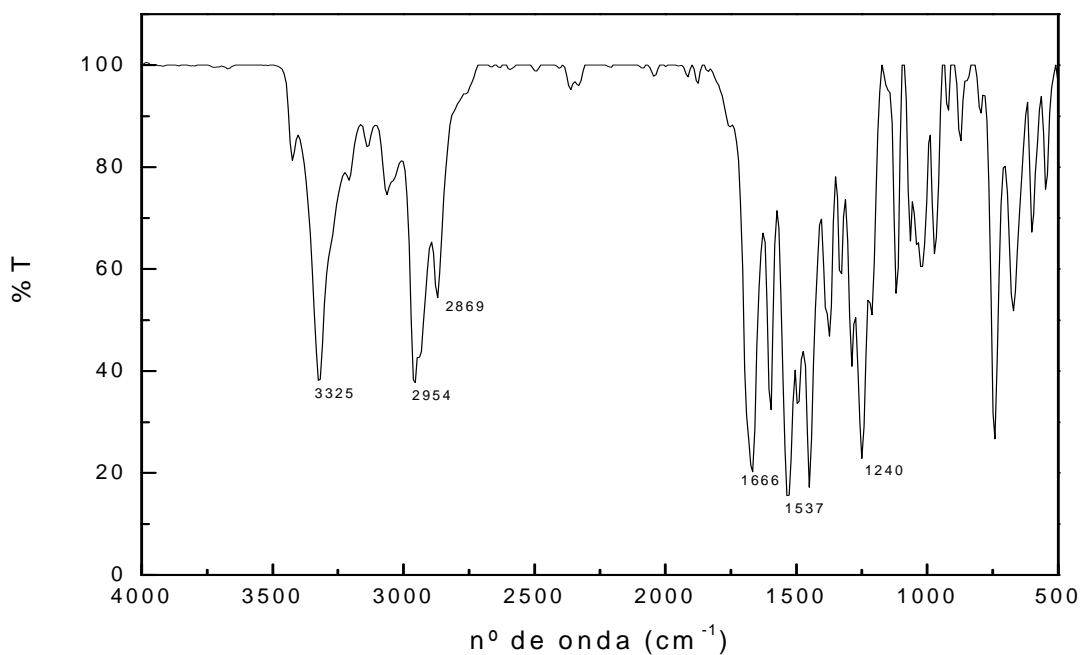


Figura 32 – Espectro IV-TF da *o*-butoxiacetanilida

Os 12 átomos de carbono da *o*-butoxiacetanilida podem ser identificados no espectro de RMN ^{13}C (Figura 33). Dentre os quais, seis átomos de carbonos do grupo aromático, com deslocamentos químicos $\delta 147,5$; $\delta 128,2$; $\delta 123,7$; $\delta 121,3$; $\delta 119,1$ e $\delta 110,4$ um átomo de carbono mais desprotegido com deslocamento químico $\delta 168,2$ correspondente ao carbono da carbonila; um átomo de carbono com deslocamento químico $\delta 68,3$ correspondente ao carbono ligado ao oxigênio do grupo alcoxi; um carbono da metila do grupo acetil com deslocamento químico $\delta 31,7$. E por fim, os três átomos de carbono mais protegidos do grupo alifático com deslocamento químico $\delta 25,5$; $\delta 19,2$ e $\delta 13,4$.

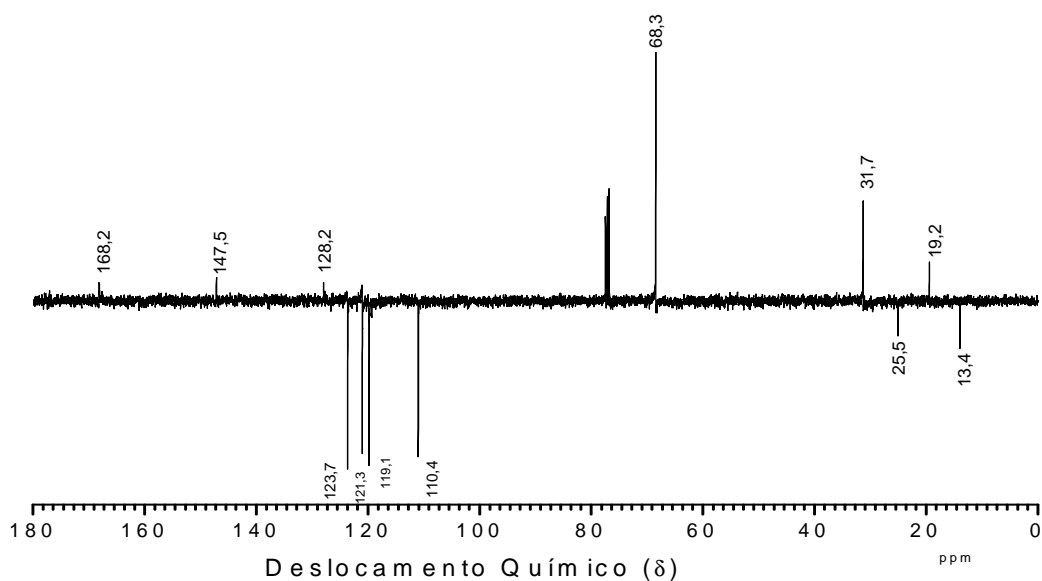


Figura 33 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) da *o*-butoxiacetanilida

Na figura 34, pode-se observar os sinais dos hidrogênios da *o*-butoxiacetanilida. O multipletto com deslocamento químico $\delta \cong 7,0$, corresponde aos hidrogênios do grupo aromático. Os dois tripletos com deslocamentos químicos $\delta \cong 1,0$ e $4,0$, corresponde, respectivamente, aos hidrogênios mais protegidos da metila do grupo alifático e aos hidrogênios do carbono carbonílico. O singletto com deslocamento químico $\delta \cong 2,2$ correspondente aos hidrogênios da metila do grupo acetil e o quinteto com deslocamento químico $\delta \cong 1,5$ correspondente aos hidrogênios do carbono do grupo alifático. O sexteto com deslocamento químico $\delta \cong 1,8$, por sua vez, corresponde aos hidrogênios do carbono ligado a metila do grupo alifático.

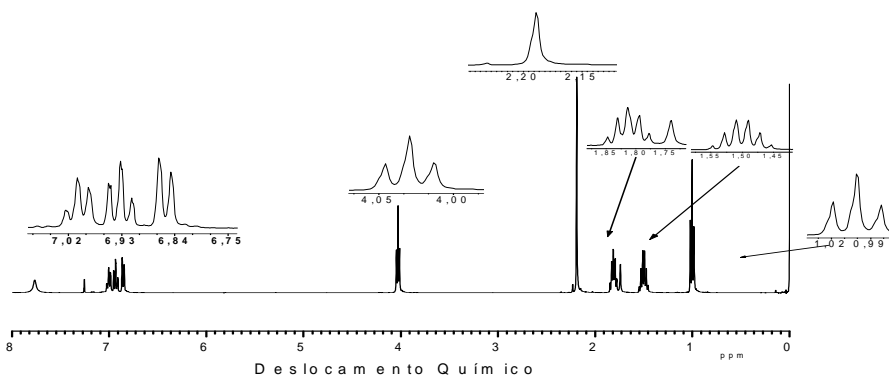


Figura 34 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) da *o*-butoxiacetanilida

Na figura 35, pode-se identificar o íon molecular $m/z = 207$, que através de um rearranjo de McLafferty, perde o grupo alifático (buteno) gerando o íon-radical $m/z = 165$. Este íon-radical, por sua vez, sofre rearranjo perdendo uma molécula de ceteno (CH_2CO) dando origem ao íon-radical $m/z = 109$.

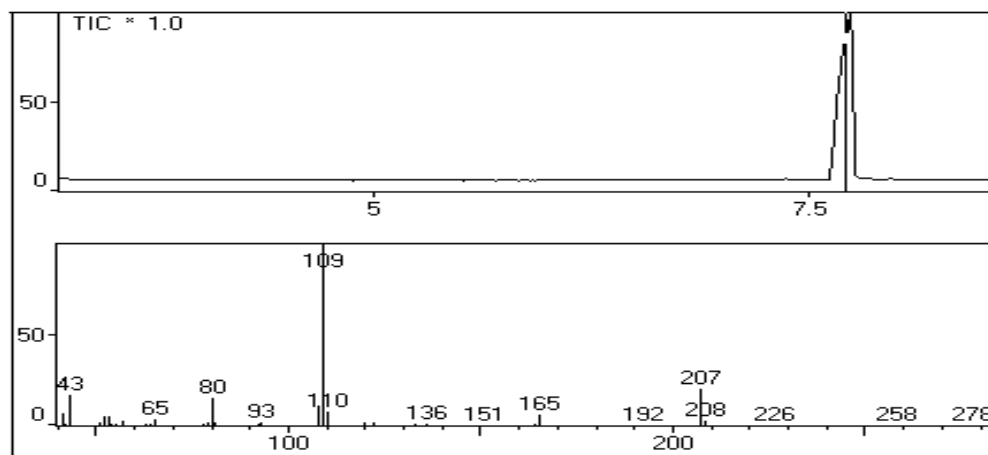


Figura 35 – Cromatograma e espectro de massas da *o*-butoxiacetanilida

5.5 – *O*-BUTOXIANILINA (ETAPA VI, FIGURA 12)

Obteve-se a *o*-butoxianilina (Figura 36) após a cromatografia em coluna de gel de sílica com hexano/acetato de etila (7:1) como um sólido de coloração castanho claro.

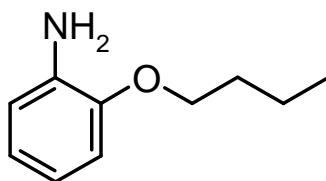


Figura 36 – *o*-Butoxianilina

São observadas duas absorções (3440 e 2961 cm^{-1}) do estiramento N-H de amina primária, uma absorção (1230 cm^{-1}) do estiramento C-O de ésteres aromáticos e uma absorção (1440 cm^{-1}) do estiramento C=C. A ausência do estiramento C=O de acetanilidas (1600 a 1700 cm^{-1}) indica que o processo de hidrólise foi um método eficiente para a obtenção da *o*-butoxianilina (Figura 37).

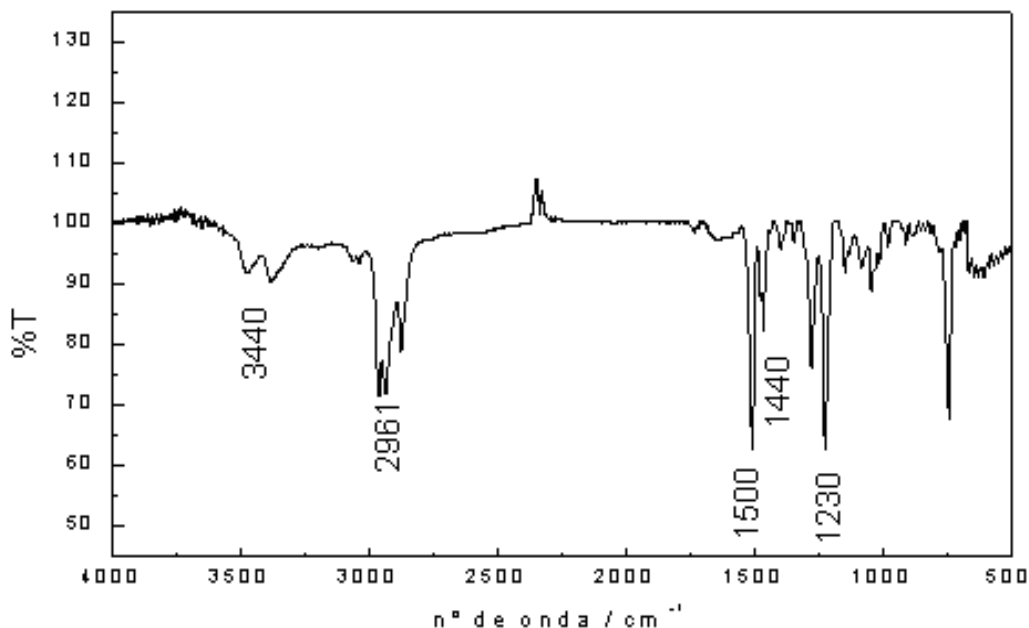


Figura 37 – Espectro de IV-TF da *o*-butoxianilina

Tabela 4 – Resumo das principais absorções no espectro IV-TF dos compostos obtidos em cada uma das etapas da síntese da *o*-butoxianilina

Grupo funcional					
Substância	C=O	N-H	O-H	C-O	C=C
III	1666 cm ⁻¹	3325 a 2869 cm ⁻¹	-	1240 cm ⁻¹	1537cm ⁻¹
V	-	3440 a 2961 cm ⁻¹	-	1230 cm ⁻¹	1440 cm ⁻¹

A figura 38 apresenta o espectro de RMN de ¹³C da *o*-butoxianilina. Neste, podemos identificar os dez átomos de carbono da molécula. Dentre os quais, seis carbonos do grupo aromático, com deslocamentos químicos δ 152,1; δ 130,2; δ 125,1; δ 119,6; δ 120,5; δ 112,3; e quatro carbonos do grupo alifático, com deslocamentos químicos δ 69,3; δ 31,2; δ 19,5 e δ 14,1.

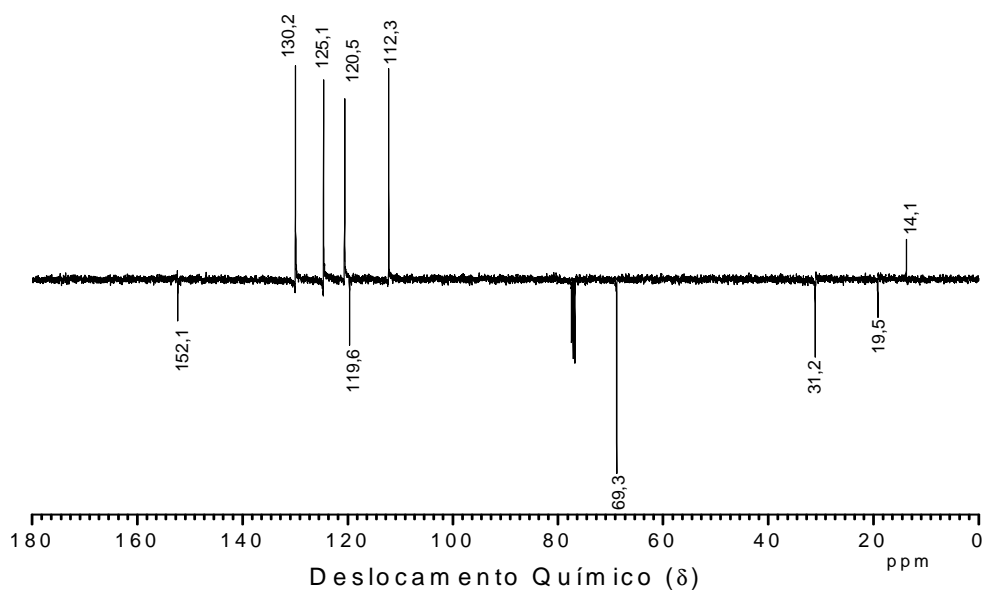


Figura 38 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) da *o*-butoxianilina

No espectro de RMN de ^1H da *o*-butoxianilina (Figura 39), podem-se observar os sinais com deslocamentos químicos $\delta 0,99$ (triplete), $\delta 1,5$ (sexteto) e $\delta 1,8$ (quinteto) correspondem aos hidrogênios mais protegidos. Estes dois sinais mais o triplete em $\delta 3,96$ pertencem aos hidrogênios da cadeia alifática. Já os sinais em $\delta 3,78$ (singlete pequeno e largo) e em $\delta 6,70$ - $6,80$ (multipletto) correspondem, respectivamente, aos hidrogênios da amina aromática e do grupo aromático.

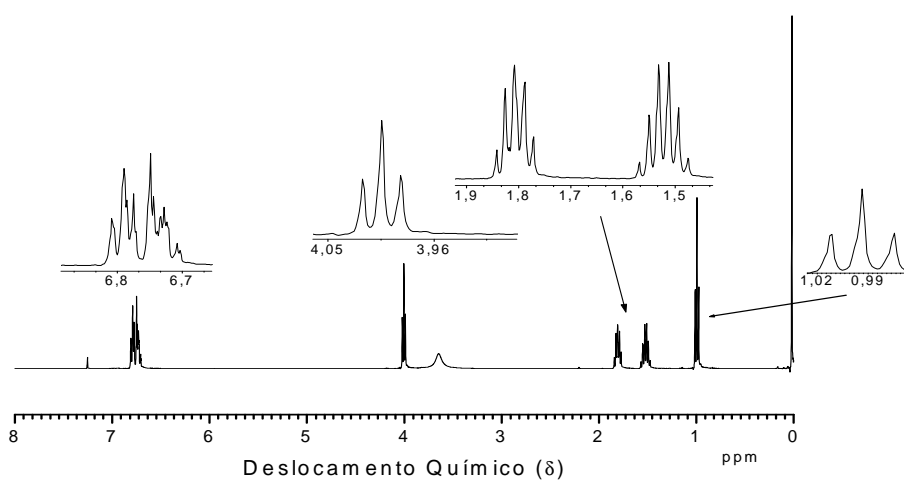


Figura 39 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) da *o*-butoxianilina

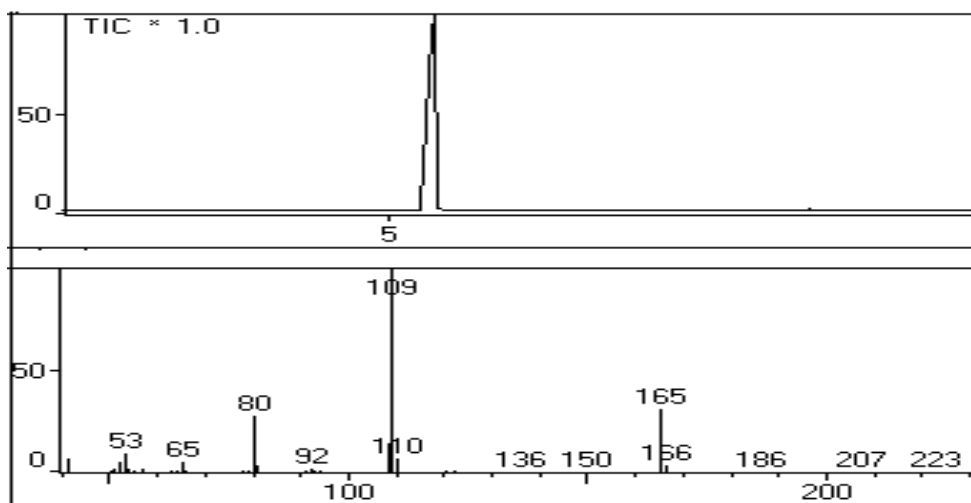


Figura 40 – Cromatograma e espectro de massa da o-butoxianilina

Na figura 40 e 41, pode-se identificar o íon molecular $m/z = 165$, que através de um rearranjo de McLafferty, perde uma molécula de buteno, dando origem ao sinal $m/z = 109$.

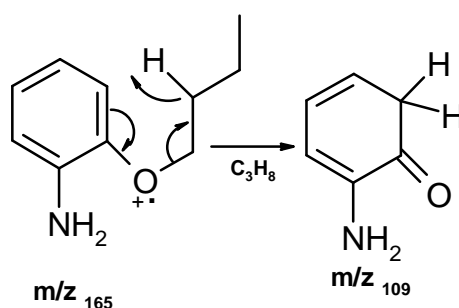


Figura 41 – Mecanismo de formação íon m/z 109 a partir do íon 165

5.6 – SÍNTESE QUÍMICA DOS POLÍMEROS

Os polímeros foram obtidos segundo a descrição feita na parte experimental, após a síntese química utilizando persulfato de amônio como agente oxidante e solução de sulfato de cobalto II como catalisador. A visualização do processo está apresentada na figura 42. O produto foi obtido como um pó de coloração verde intenso (Figura 43). Os tempos de síntese dos polímeros estão demonstrados na tabela 5.

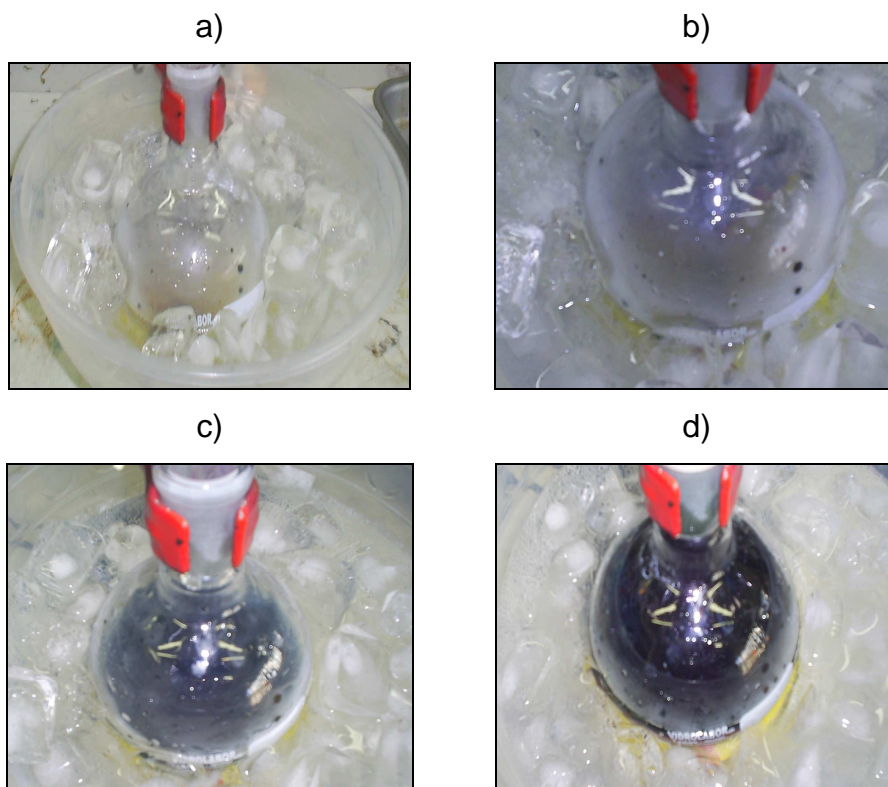


Figura 42 – Fotos da polimerização; a) início da reação, b) e c) intermediário e d) final da reação

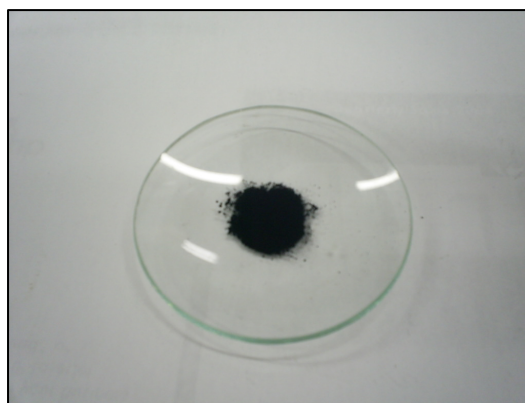


Figura 43 – Foto do polímero filtrado

Tabela 5 – Tempo de síntese dos polímeros

	Tempo de síntese (h)
Polianilina	2,0
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	2,5
Poli(<i>o</i> -etoxianilina)	4,0
Poli(<i>o</i> -propoxianilina)	7,0
Poli(<i>o</i> -butoxianilina)	9,0

O maior tempo de síntese necessário para a preparação dos polímeros alcoilados, principalmente a poli(*o*-propoxianilina) e a poli(*o*-butoxianilina) deve-se, provavelmente, ao maior impedimento estéreo causado pelos seus grupamentos alcoxi, pois este dificulta a aproximação entre dois monômeros em uma extensão maior que as anilinas não alcoiladas.

5.7. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Uma boa característica dos polímeros sintetizados é sua variação cromática, passando de azul em pH básico para verde em pH ácido (Figura 44), que lhe confere aplicações em dispositivos.

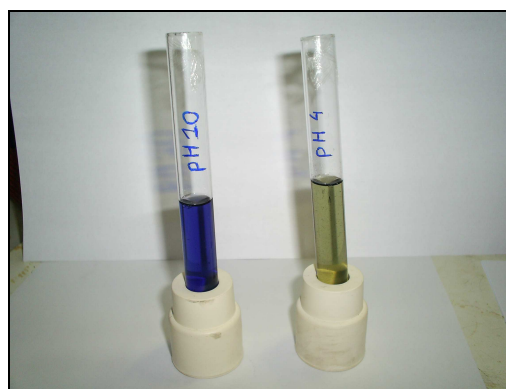


Figura 44 – Variação da coloração da poli(*o*-metoxianilina) de azul em pH 10 para verde em pH 4

A figura 45 apresenta o espectro de absorção de UV-Vis da poli(*o*-etoxianilina) em pH 4 e em pH 10, assim como nos outros polímeros, em pH 4 apresenta duas bandas mais significativas, em $\cong 430\text{nm}$ e 811 nm referente à presença de pólaron formado pela protonação (HAN et al., 2002; KURAMUTO e GENIÉS, 1995). Em pH 10 também apresenta dois máximos de absorção, uma a baixo de 400 nm atribuída à transição $\pi\text{-}\pi^*$ dos anéis benzênicos e a segunda em 604 nm atribuída à transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzênicos para as formas quinônicas (MASTERS et al., 1991).

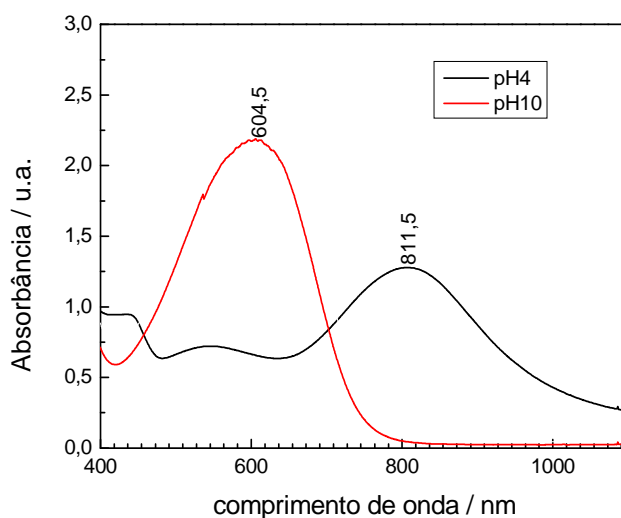


Figura 45 – UV-Vis da poli(*o*-etoxianilina) em pH 4 e pH 10

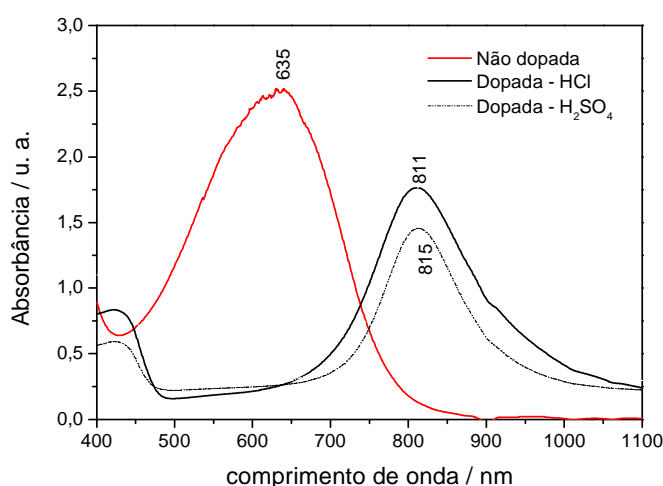


Figura 46 – Espectro de absorbância da poli(*o*-metoxianilina) em DMSO, não dopada e dopada com HCl e H₂SO₄

A figura 46 mostra o espectro de UV-Vis da poli(*o*-metoxianilina) não dopada, dopada com ácido clorídrico e dopada com ácido sulfúrico. Verificam-se nos espectros dos outros polímeros as mesmas transições eletrônicas observadas para a poli(*o*-etoxianilina) em pH ácido e em pH básico. É possível observar uma pequena mudança da absorção máxima entre os espectros da dopada com HCl (811 nm) e a dopada com H₂SO₄ (815 nm) que pode ser atribuída à diferente extensão de protonação pelos distintos ácidos empregados (KULZEWICZBAJER et al., 1997) ou também por inserção de ânions. O ânion sulfato tem maior tamanho que o cloreto, por isso causando maior distorção adicional nas cadeias poliméricas afetando a energia relativa dos níveis eletrônicos (SOTOMAYOR et al., 1997).

5.7.1 – Condutividade elétrica

A condutividade dos polímeros, dopados com ácido sulfúrico, foi obtida utilizando o método quatro pontas (ou quatro terminais) como descrito na parte experimental. As espessuras das pastilhas foram organizadas na tabela 6.

Tabela 6 – Espessura em mm, w, da pastilha de cada polímero

	Espessura em mm
Polianilina	0,869
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	1,231
Poli(<i>o</i> -etoxianilina)	0,847
Poli(<i>o</i> -propoxianilina)	1,309
Poli(<i>o</i> -butoxianilina)	1,069

As médias das pastilhas somadas as tensões e as correntes no circuito, foram plotadas em um programa Microsoft Excel (GIROTO e SANTOS, 2002), que forneceu os valores de condutividade para cada polímero (Tabela 7).

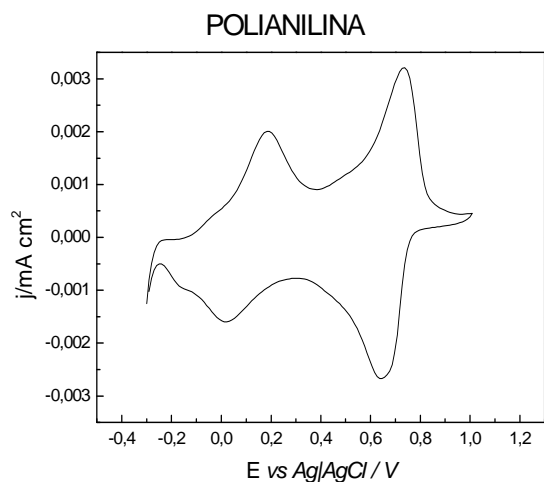
Tabela 7 – Condutividade elétrica dos polímeros

	Condutividade S.cm ⁻¹
Polianilina	4,2. 10 ⁻¹
Poli(o-metoxianilina)	9,48. 10 ⁻²
Poli(o-etoxianilina)	1,7. 10 ⁻³
Poli(o-propoxianilina)	3,81. 10 ⁻³
Poli(o-butoxianilina)	5,8. 10 ⁻⁵

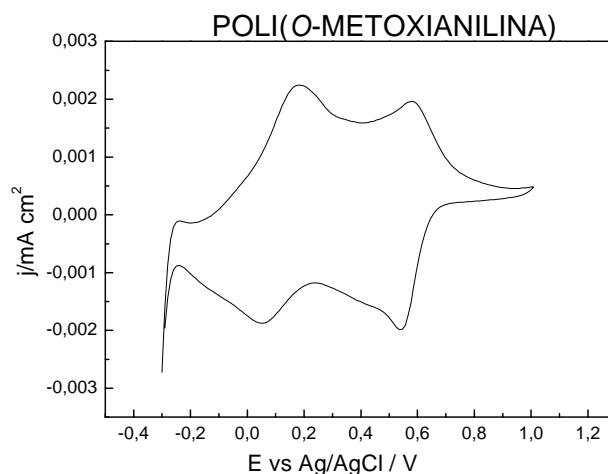
O inverso dos valores médios de todas as medidas de resistividade forneceu a condutividade elétrica, σ , de cada polímero. Os valores obtidos para os polímeros alcoxlados são menores que a polianilina não substituída, porém ainda são expressivos, visto que os polímeros alcoxlados têm a vantagem de serem mais solúveis em solventes orgânicos. Estes decréscimos nos valores das condutividades, para as polianilinas alcoxladas, indicam que os grupos em questão diminuem a condutividade final do polímero. Isto porque acarretam uma maior distorção nas cadeias poliméricas, e assim dificulta a movimentação dos elétrons.

5.7.2 – Voltametria cíclica

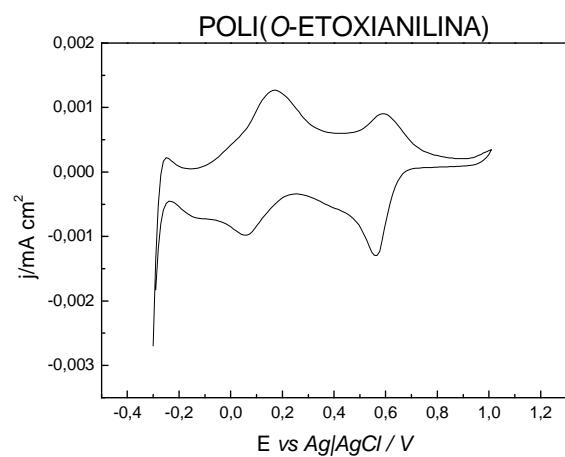
Observa-se nos voltamogramas cíclicos dos filmes finos dos polímeros alcoxlados, que da mesma forma que da Polianilina, existem um duplo par redox indicando as interconversões leucoesmeraldina / esmeraldina / pernigranilina. Os primeiros pares redoxes (em menores potenciais) correspondem as interconversões entre os estados leucoesmeraldina e esmeraldina. Os segundos pares redox (em maiores potenciais) correspondem as interconversões esmeraldina e pernigranilina (Figura 47 e Tabela 8).



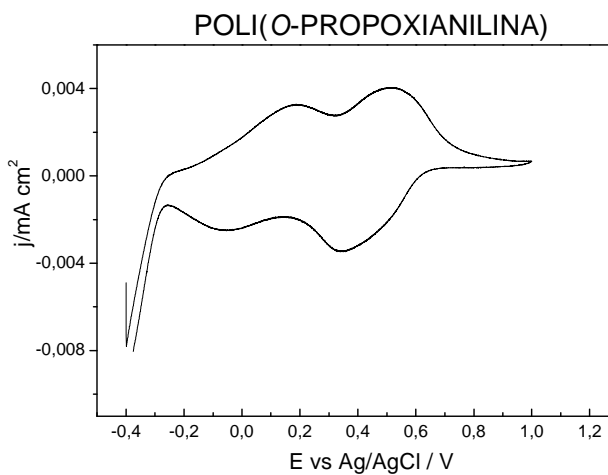
a)



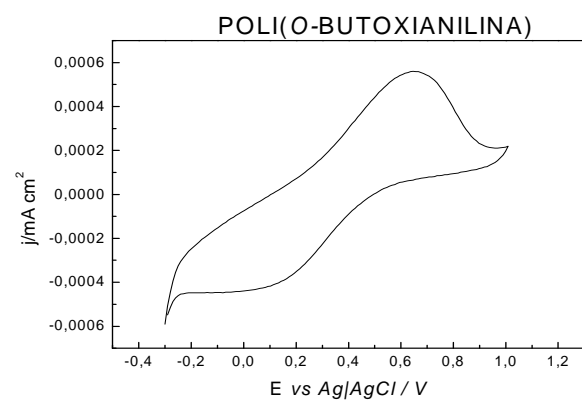
b)



c)



d)



e)

Figura 47 – Voltametria cíclica dos polímeros alcóxilados: a) polianilina, b) poli(o-metoxianilina), c) poli(o-etoxianilina), d) poli(o-propoxianilina) e e) poli(o-butoxianilina)

Os voltamogramas cíclicos mostram que os processos redox são reversíveis / quase reversíveis para todas as polianilinas, com exceção da poli(*o*-butoxianilina), que mostra um começo de caráter irreversível para as conversões leucoesmeraldina / esmeraldina e pernigranilina / esmeraldina.

Tabela 8 – Comparação do primeiro e segundo potenciais de oxidação e redução dos polímeros

	1º Potencial de Oxidação mV	2º Potencial de Oxidação mV	1º Potencial de Redução mV	2º Potencial de Redução mV
Polianilina	0,18	0,74	0,02	0,65
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	0,18	0,58	0,06	0,54
Poli(<i>o</i> -etoxianilina)	0,17	0,59	0,05	0,57
Poli(<i>o</i> -propoxianilina)	0,18	0,52	-0,06	0,32
Poli(<i>o</i> -butoxianilina)	0,66	-	0,09	-

5.7.3 – Solubilidade

Pode-se observar na tabela 9 a solubilidade dos polímeros em vários solventes. Os polímeros alcoxlados foram principalmente mais solúveis em ácido trifluoracético, ácido fórmico e dimetilsulfóxido. Parcialmente solúvel em N-metilpirrolidona, N,N-Dimetilformamida e piridina e menor solubilidade em acetona e clorofórmio.

Tabela 9 – Valores de solubilidade dos polímeros em diversos solventes

	N-Metilpirrolidona	N,N-Dimetilformamida	Acetona	Dimetilsulfóxido	Clorofórmio	Piridina	Ácido trifluoracético	Ácido fórmico
Polianilina	+	+	+	+	-	+	++	++
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	+	+	+	+++	+	+	++	++
Poli(<i>o</i> -etoxianilina)	+	++	+	++	+	+	+++	++
Poli(<i>o</i> -propoxianilina)	+	+	+	++	+	++	+++	++
Poli(<i>o</i> -butoxianilina)	++	++	+	++	+	+++	+++	+++

Insolúvel (-) 0% de solubilidade; pouco solúvel (+) até 50% de solubilidade, solúvel (++) acima de 50% solubilidade e muito solúvel (+++) 100% da solubilidade.

Grupos substituintes volumosos nas posições 2 e 5 do anel provocam distorções na cadeia principal, reduzindo a sua conjugação e tornando-a mais flexível. Como consequência, a poli(*o*-propoxianilina) e a poli(*o*-butoxianilina) apresentam maior solubilidade do que a polianilina.

Na tabela 10 podem-se verificar as variações de coloração dos polímeros nos solventes empregados. A coloração do polímero depende fortemente do pH como já foi visto na figura 44. Este fato está relacionado com as mudanças de energia dos níveis eletrônicos causado pelos diferentes solventes, o que está diretamente ligado a desprotonação dos polímeros, levando a variação de coloração. Em consequência, os polímeros variam a coloração de verde em solventes ácidos (ácido fórmico, ácido trifluoracético) para azul em solventes básicos (piridina).

Tabela 10 – Percepção da coloração dos polímeros em diferentes solventes

	N-Metilpirrolidona	N,N-Dimetilformamida	Acetona	Dimetilsulfóxido	Clorofórmio	piridina	Ácido trifluoracético	Ácido fórmico
Polianilina	V	V	V	V	I	A	V	V
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	V	V	P	V	Vi	A	V	V
Poli(<i>o</i> -etoxianilina)	V	V	Vi	V	V	A	V	V
Poli(<i>o</i> -propoxianilina)	M	M	M	M	Vi	M	V	V
Poli(<i>o</i> -butoxianilina)	P	M	M	M	Vi	M	V	V

A – Azul; C – cinza; I – Insolúvel; M – marron; P – preto; V – verde; Vi – vinho.

5.7.4 – Espectro de absorção no UV-VIS com variação do solvente

Os espectros de absorção no UV-VIS obtidos com a variação do solvente mostram que os polímeros encontram-se não dopados em solventes mais básicos como o DMF e a NMP. Já em solventes como o DMSO o polímero encontra-se em seu estado dopado (Figura 48).

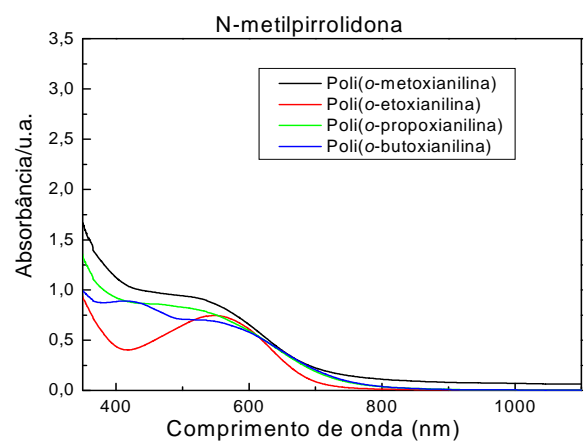
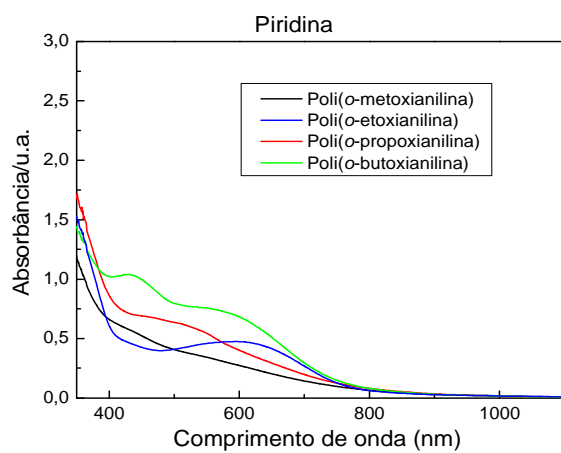
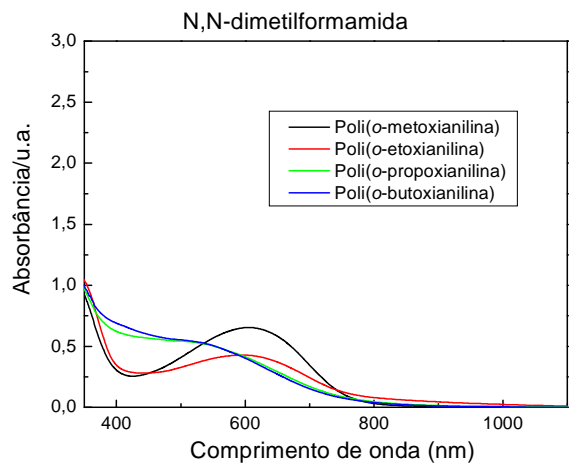
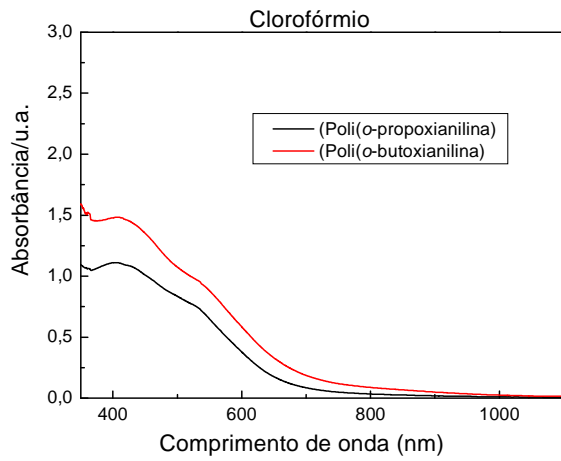
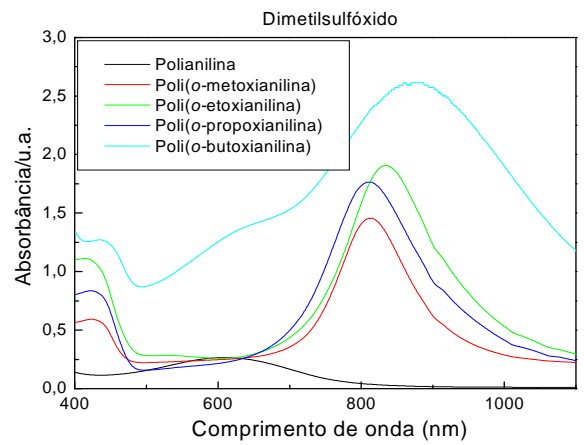
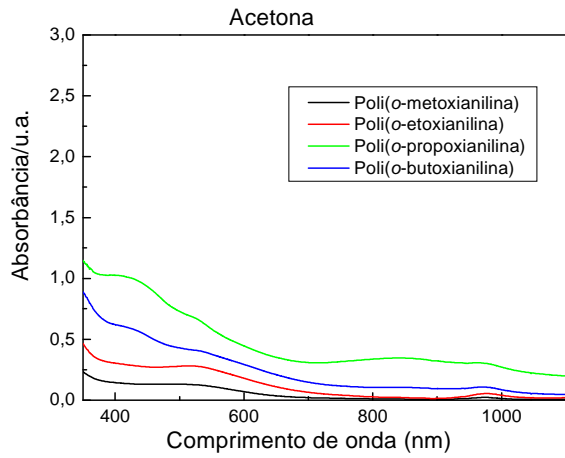


Figura 48 – Espectros de absorção no UV-VIS dos polímeros variando solvente

5.7.5 – Infravermelho dos polímeros

Os espectros IV-TF dos cinco polímeros (Figura 49) apresentam as seguintes absorções:

1) 3500 – 3000 cm^{-1} : Absorções relacionadas ao estiramento N-H de anéis benzênicos e quinônicos, em alguns polímeros essas absorções não estão visíveis.

2) 3000 – 2800 cm^{-1} : absorções relacionadas ao estiramento das ligações alifáticas C-H dos grupos, metoxi, etoxi, propoxi e butoxi.

3) 1600 – 1450 cm^{-1} : absorções referentes ao estiramento das ligações C-N de anéis benzênicos e quinônicos. Como é possível observar, em todos os espectros essas bandas possuem intensidades semelhantes, as quais estão relacionadas com a forma esmeraldina.

4) 1290-1170 cm^{-1} : absorções referente ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-O-C.

5) 1130-1110 cm^{-1} : Rotação (*rocking*) dos grupos alcoxi.

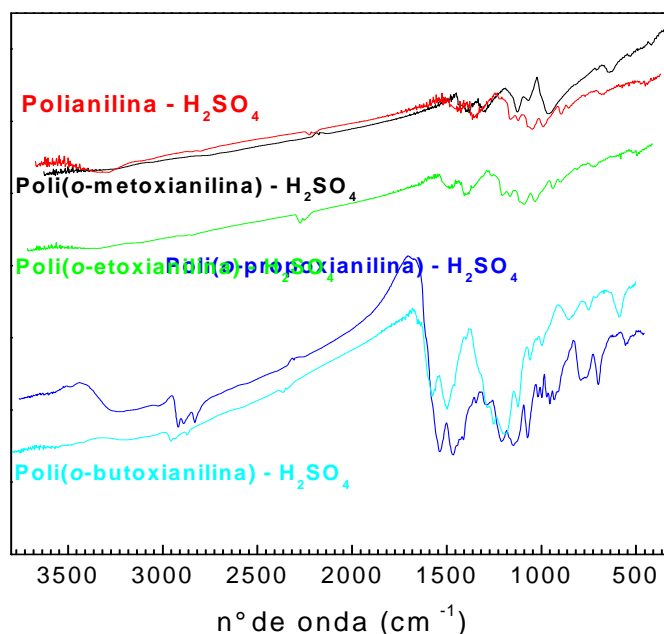


Figura 49 – Espectro de IV-TF dos polímeros

5.7.6 – Análise térmica – TGA E DTA

As curvas das análises termogravimétricas (TGA) e das análises térmicas diferenciais (DTA), utilizando fluxo de nitrogênio e gradiente de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, relativas aos polímeros dopados com ácido sulfúrico (Figuras 50 a 54) apresentaram processos de degradação em mais de um estágio. Apresentam perda de massa que varia de 30% para a polianilina a 5% para a poli(*o*-butoxianilina) entre 70 a 80 $^{\circ}\text{C}$, referentes, provavelmente, a perda de água. As maiores inclinações dos termogramas estão relacionadas às degradações das cadeias poliméricas (de 225 $^{\circ}\text{C}$ a 400 $^{\circ}\text{C}$), e ao atingir a temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$, observa-se um resíduo de perda de massa, que devem ser compostos por materiais carboníferos reticulados. É possível observar que temperatura inicial de perda de massa da polianilina é maior que os demais polímeros, o que sugere que a polianilina seja termicamente mais estável. É possível observar que a polianilina, a poli(*o*-metoxianilina) e a poli(*o*-etoxianilina) apresentaram perda de massa bem similares, referente, provavelmente, à perda de monômero. Já os processos de degradação da poli(*o*-propoxianilina) e a poli(*o*-butoxianilina) refere-se a perda de monômero e da cadeia lateral.

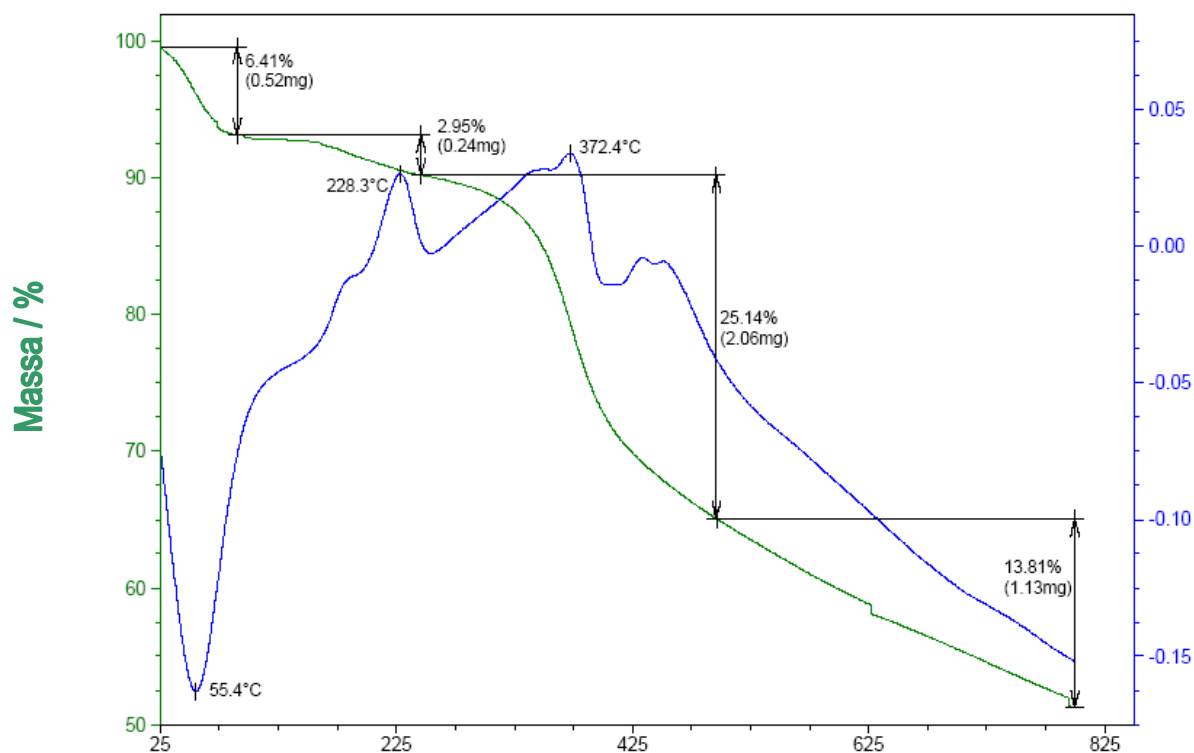


Figura 50 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da polianilina dopada com ácido sulfúrico

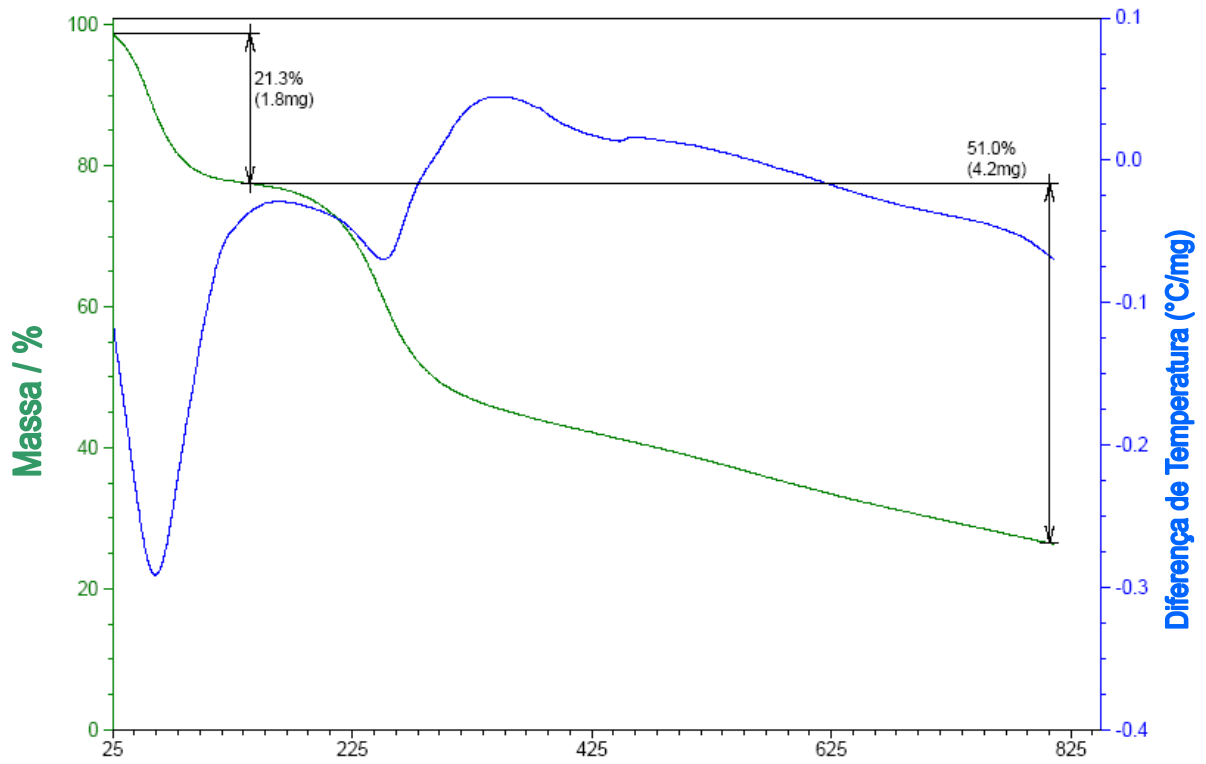


Figura 51 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(o-metoxianilina) dopada com ácido sulfúrico

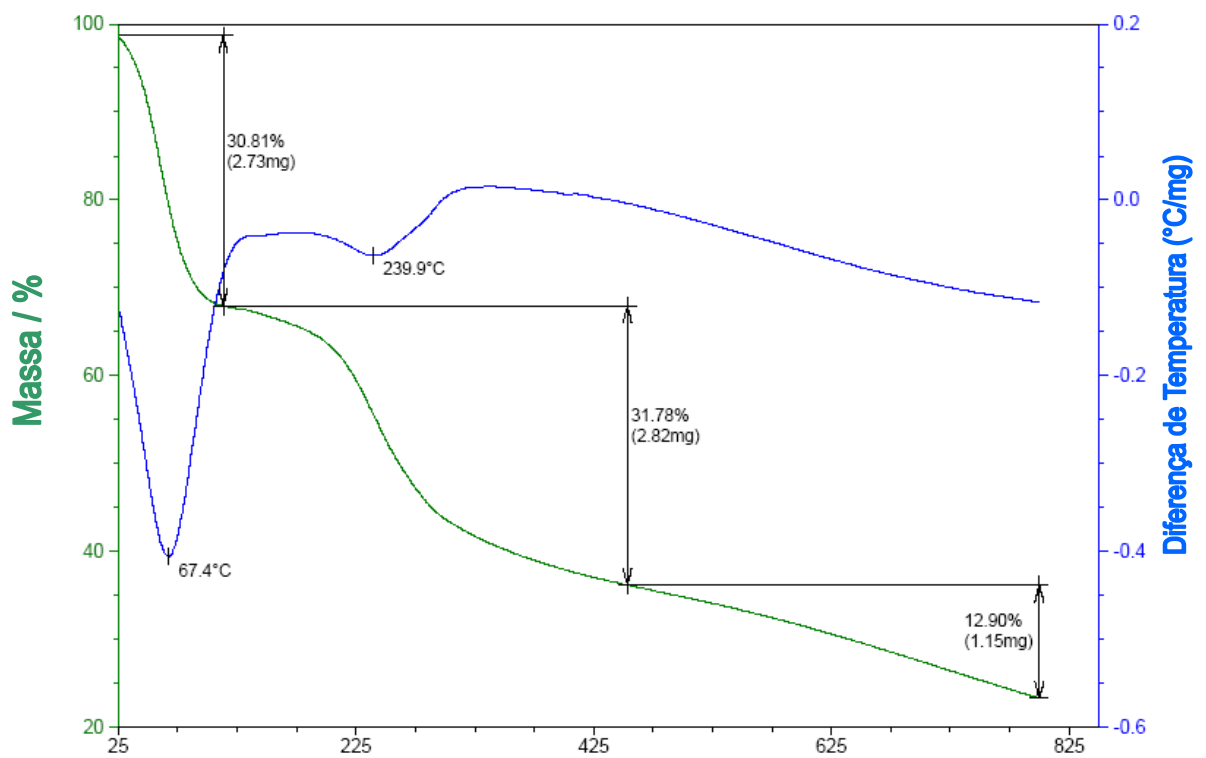


Figura 52 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(o-etoxianilina) dopada com ácido sulfúrico

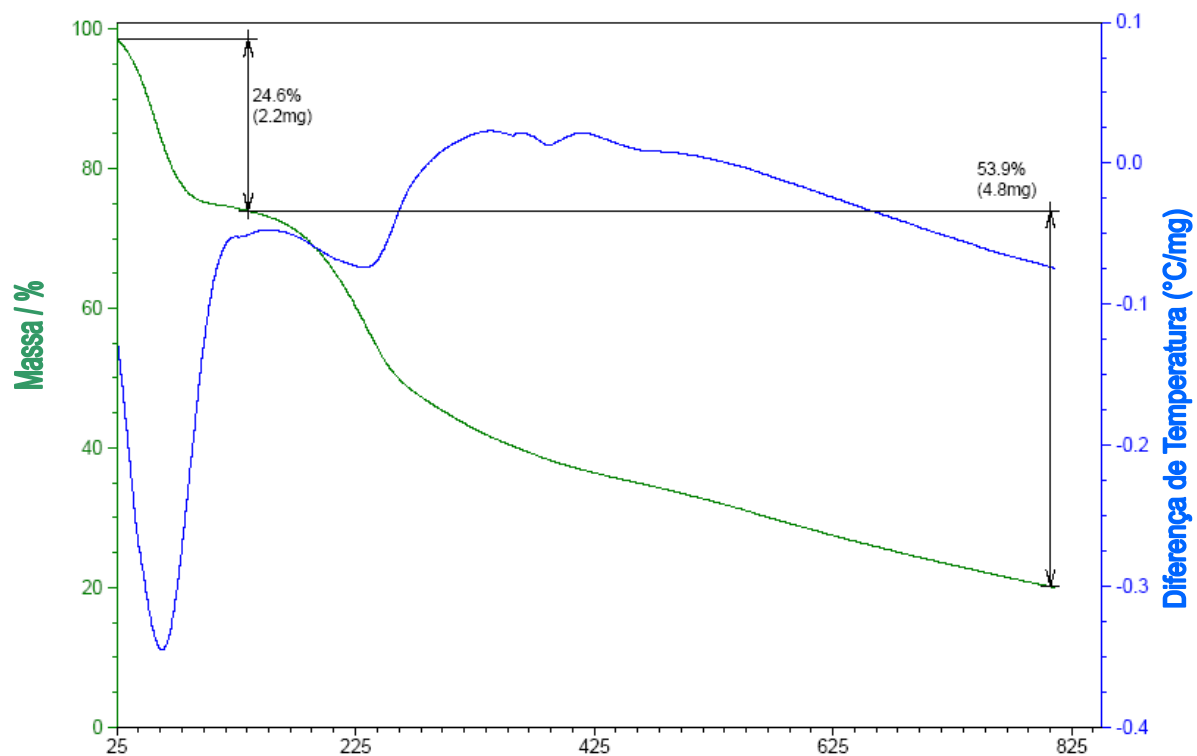


Figura 53 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(*o*-propoxianilina) dopada com ácido sulfúrico

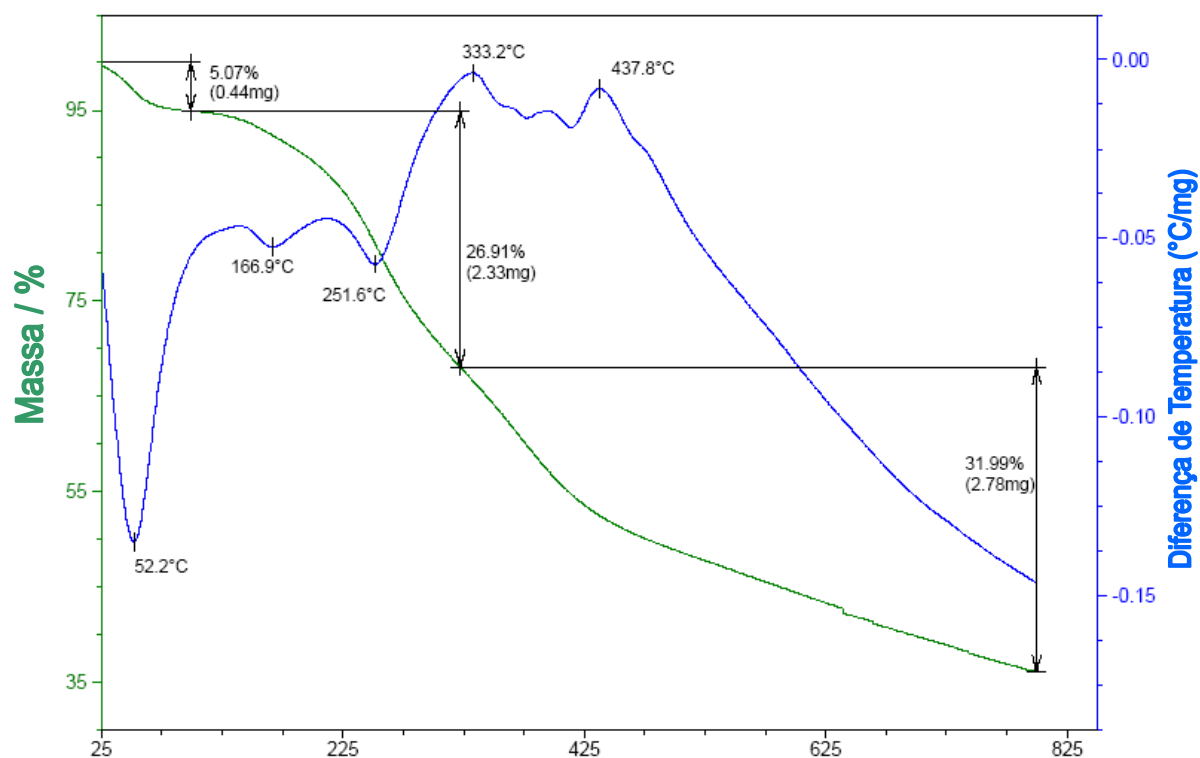


Figura 54 – Curva de TGA (verde) e DTA (azul) da poli(*o*-butoxianilina) dopada com ácido sulfúrico

5.7.7 – Lente térmica

A figura 55 mostra a curva da evolução temporal do efeito de LT em temperatura ambiente para o poli(*o*-metoxianilina) dopada com H₂SO₄ e não dopada. Os demais polímeros apresentaram as mesmas tendências. A curva sólida representa o ajuste teórico obtida da Eq. 1, a qual nos dá os valores de θ (sinal de lente térmica) e t_c (tempo de formação da lente térmica), onde $m = 72,2$ e $V = 2,4$ foram usados como parâmetros fixos.

Usando os valores de t_c obtidos na relação $t_c = w_{ex}^2 / 4D$, juntamente com o valor $w_{ex} = 3.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ usado no experimento, obteve-se os valores da difusividade térmica (Tabela 11).

Os valores obtidos para a difusividade térmica por lente térmica das soluções em DMSO aumentam com a inclusão do substituinte alcoxi na cadeia polimérica e sofrem incremento com o aumento desta cadeia (Tabela 11). Este comportamento está de acordo com uma maior agregação das cadeias poliméricas causada pela presença dos substituintes no anel aromático. O fato da poli(*o*-butoxianilina) não seguir esta tendência e apresentar um menor valor de difusividade sugere que a polimerização deste resultou em cadeias menores que os demais polímeros. Este comportamento é confirmado pelos valores de condutividade elétrica e o voltamograma cíclico obtido para a poli(*o*-butoxianilina). Os menores valores de difusividade térmica para os polímeros não dopados sugerem ou uma menor agregação destas cadeias ou um mecanismo de relaxação térmica menos eficiente.

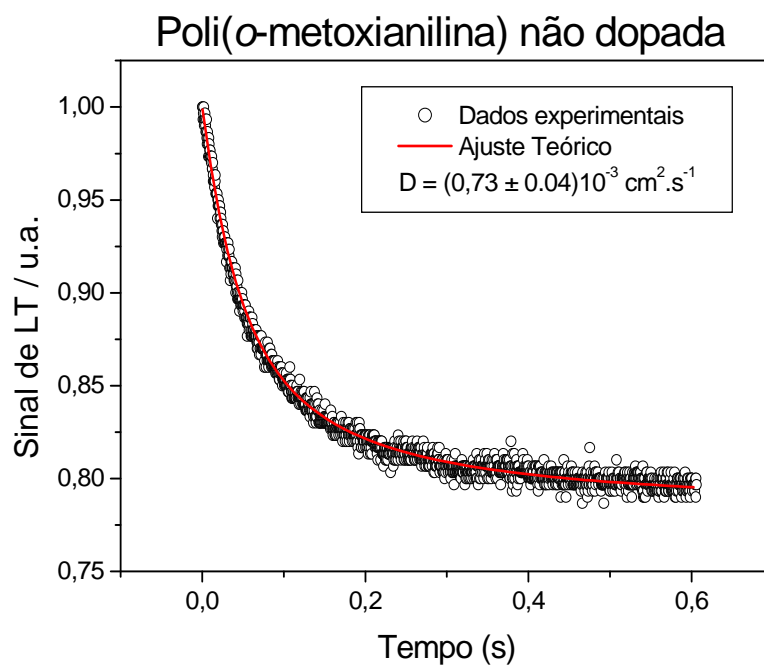
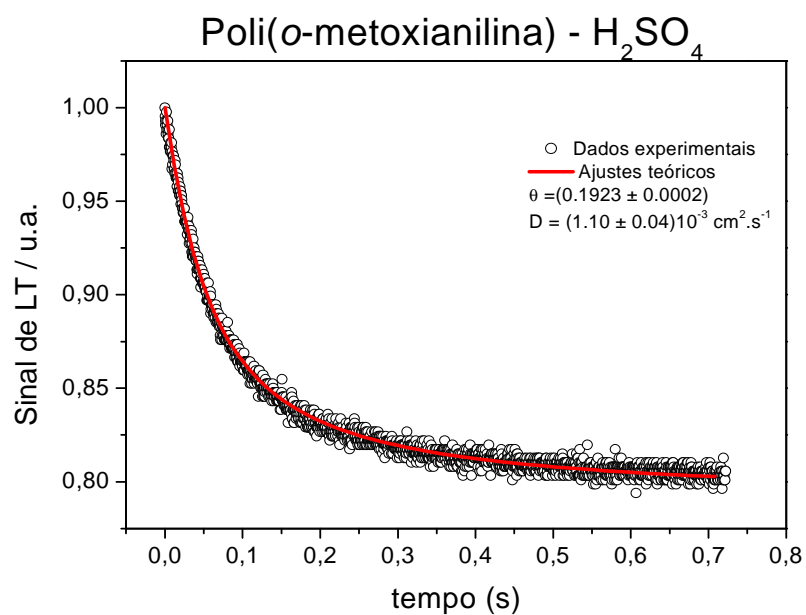
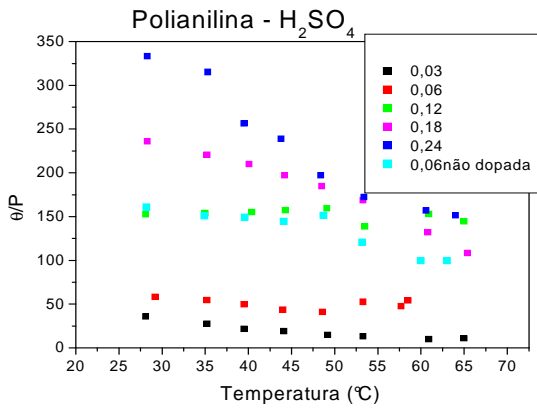


Figura 55 – Curva da evolução temporal do efeito de LT das amostras de poli(o-metoxianilina) ($0,06\text{mg.mL}^{-1}$) dopada com H_2SO_4 e não dopada. As medidas foram realizadas utilizando $\lambda = 457,9\text{ nm}$, $P = 0,56\text{ mW}$, $m = 72,2$ e $V = 2,4$

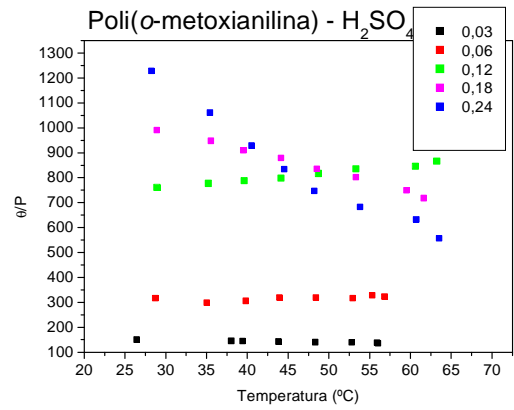
Tabela 11 – Difusividade térmica dos polímeros dopados com H₂SO₄ e da poli(*o*-propoxianilina) não dopada

Amostras	D(cm ² /s)x10 ⁻³
Polianilina- H ₂ SO ₄	0,096±0,017
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)- H ₂ SO ₄	1,10±0,04
Poli(<i>o</i> -etoxianilina)- H ₂ SO ₄	1,25±0,015
Poli(<i>o</i> -propoxianilina)- H ₂ SO ₄	1,25±0,005
Poli(<i>o</i> -butoxianilina)- H ₂ SO ₄	1,11±0,010
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)- não dopada	0,73±0,035

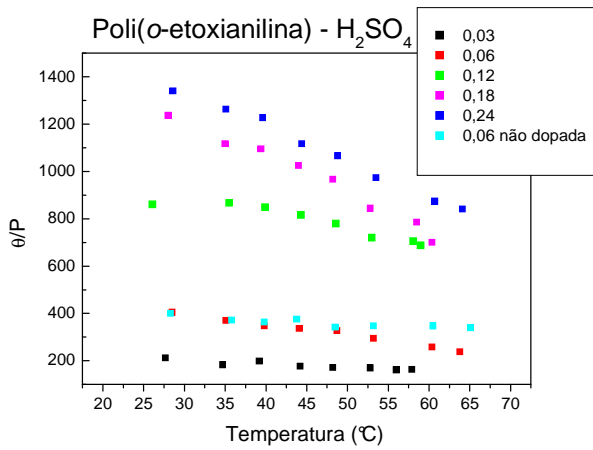
Os resultados de LT em função da temperatura são apresentados na figura 56. Variou-se a temperatura entre 25°C e 65°C, com 5°C de intervalo em cada leitura, normalizado pela potência do feixe. Neste experimento observa-se que, na maioria das leituras realizadas, o valor do sinal lido é constante com a variação da temperatura. Entretanto para as soluções mais concentradas das alcóxianilinas, principalmente as de maior tamanho de cadeia, observam-se que o aumento da temperatura leva a uma diminuição do sinal de lente térmica. Este fato pode estar associado a um aumento da difusividade térmica do meio. Esta resposta é coerente com um aumento da agregação destes polímeros nesta situação, uma vez que a maior aproximação de outras cadeias levaria a uma melhor eficiência na relaxação térmica.



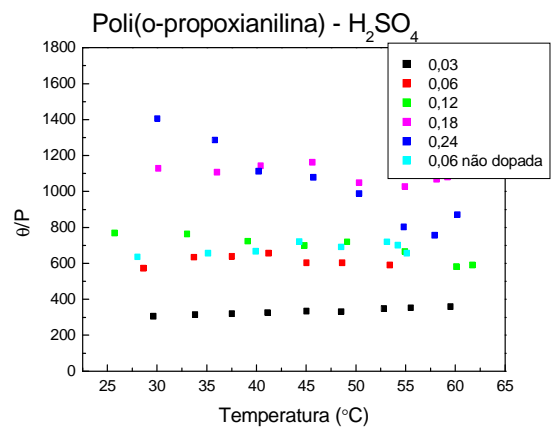
a)



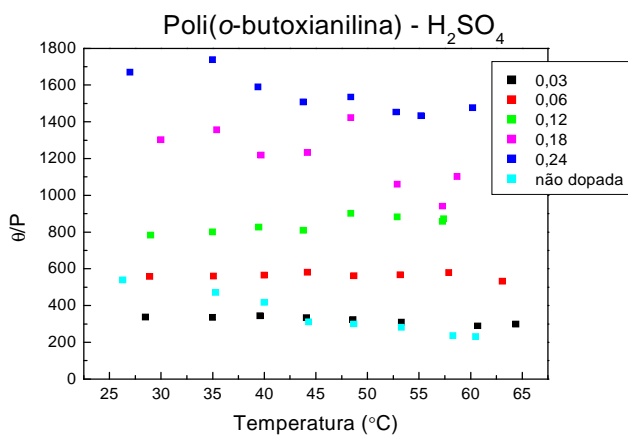
b)



c)



d)



e)

Figura 56 – Sinal de lente térmica em função da temperatura para as soluções de a) polianilina, b) poli(o-metoxianilina), c) poli(o-etoxianilina), d) poli(o-propoxianilina) e e) poli(o-butoxianilina) em DMSO

Para confirmar a sensibilidade na detecção da agregação, avaliou-se também a supressão do rendimento quântico de fluorescência de soluções da poli(*o*-metoxianilina) em DMSO.

Como pode ser observado na figura 57 o espectro de absorção UV-Vis de soluções em diferentes concentrações de poli(*o*-metoxianilina) dopada com H₂SO₄ em DMSO, não existe um deslocamento do λ_{max} evidente nesta faixa de concentração. Soluções dos outros polímeros seguem a mesma inclinação da curva. Conseqüentemente, a uma primeira vista, poderia-se assumir que a extensão de agregação do polímero não varia consideravelmente dentro da faixa de concentração (PILLA et. al., 2002).

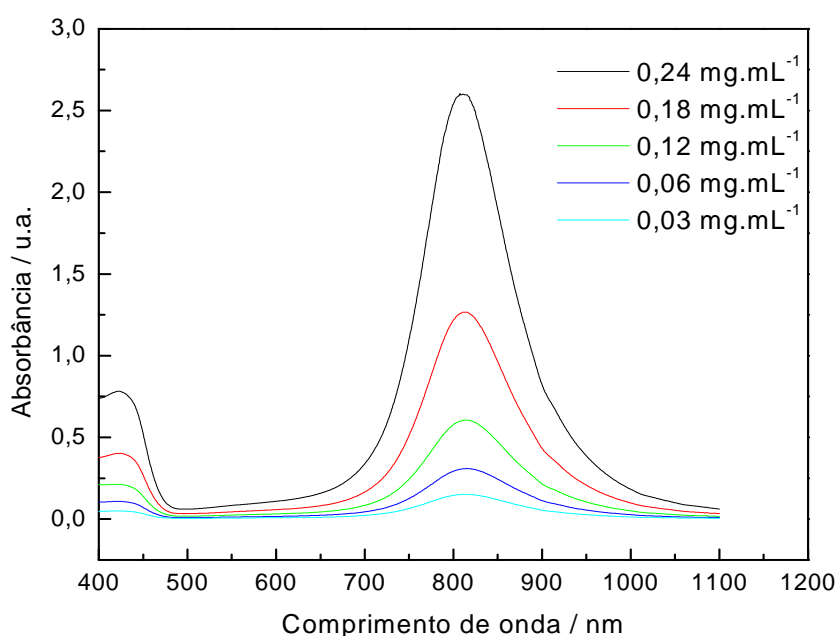


Figura 57 – Espectro de absorção da poli(*o*-metoxianilina) dopada com H₂SO₄ em DMSO em concentrações de 0,03; 0,06; 0,12; 0,18 e 0,24 mg. mL⁻¹

Entretanto o espectro de fluorescência indica uma supressão do rendimento quântico de fluorescência nesta faixa de concentração (Figura 58).

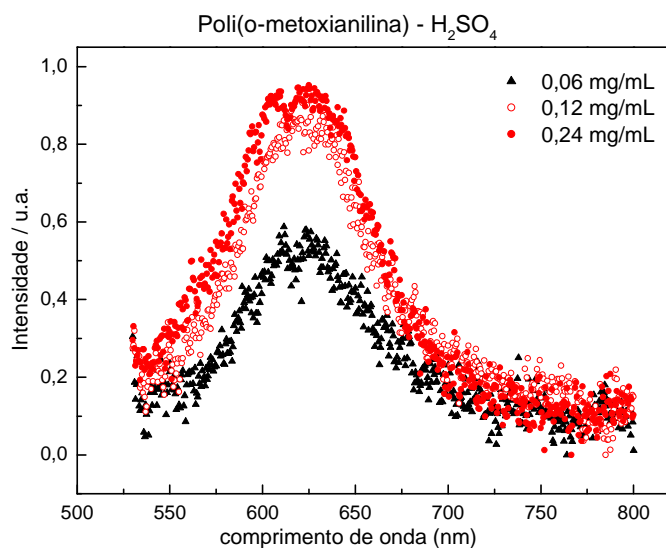


Figura 58 – Espectro de fluorescência de soluções de poli(*o*-metoxianilina) dopada com H₂SO₄ em DMSO em concentrações de 0,06; 0,12 e 0,24 mg. mL⁻¹

A supressão de fluorescência é um indício forte de agregação deste material em solução. Como há somente dos mecanismos de relaxação possível para a poli(*o*-metoxianilina) excitada em solução: a fluorescência e o decaimento térmico, caracterizou-se as propriedades térmicas destas soluções por lente térmica para inferir sobre agregação (ANDRADE et. Al.,2007).

Na figura 59 é possível observar a eficiência quântica de fluorescência da poli(*o*-metoxianilina).

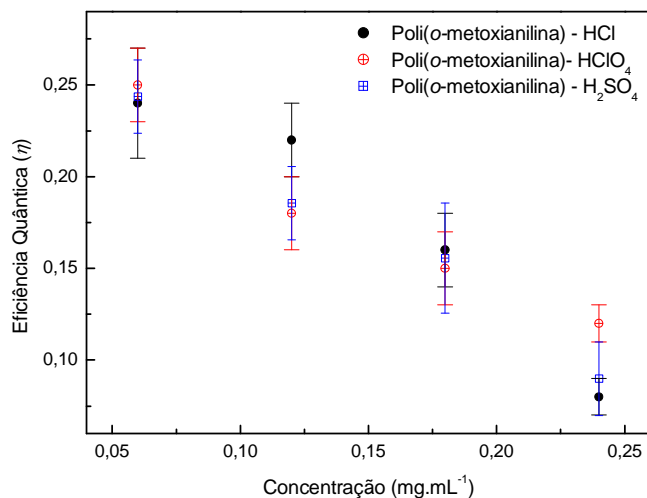


Figura 59 – Eficiência quântica de fluorescência versus concentração da poli(*o*-metoxianilina)

A supressão do rendimento quântico de fluorescência em concentrações menores é mais intenso para a poli(o-metoxianilina) do que o observado para a polianilina (PILLA et. al., 2002), embora ambos polímeros apresentem eficiência quântica de fluorescência idêntica em concentrações maiores. Este resultado sugere que a poli(o-metoxianilina) tem um maior grau de agregação que a polianilina em concentrações menores.

5.7.8 – Viscosidade

As soluções dos polímeros foram preparadas como descrito na parte experimental.

Nas tabelas de 12 a 21 é possível observar os valores da viscosidade específica (η_{sp}), o tempo de escoamento de cada solução (t), o tempo de escoamento do solvente puro (t_0), a concentração de cada solução e a viscosidade relativa (η_{rel}) de cada polímero.

Tabela 12 – Os valores da η_{sp} , do t, do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da polianilina em ácido fórmico

Polianilina ¹	η_{sp}	t	T_0	Concentração (g.dL ⁻¹)	η_{rel}
1	0,43	941	660	1,32	0,32
2	0,30	856	660	1,03	0,29
3	0,22	808	660	0,85	0,26
4	0,20	789	660	0,72	0,27
5	0,17	771	660	0,63	0,27

¹- Solução do polímero em ácido fórmico

Tabela 13 – Os valores da η_{sp} , do t, do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da polianilina em ácido fórmico/formiato de sódio

Polianilina ²	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,41	1204	693	2,28	0,18
2	0,37	1100	693	2,06	0,18
3	0,30	1032	693	1,89	0,16
4	0,28	1003	693	1,74	0,16
5	0,26	965	693	1,62	0,16

²- Solução do polímero em ácido fórmico/formiato de sódio

Tabela 14 – Os valores da η_{sp} , do t, do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-metoxianilina) em ácido fórmico

Poli(o-metoxianilina) ¹	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,42	918	645	1,56	0,27
2	0,37	885	645	1,41	0,26
3	0,32	851	645	1,29	0,25
4	0,29	835	645	1,18	0,25
5	0,26	810	645	1,10	0,23

¹- Solução do polímero em ácido fórmico

Tabela 15 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-metoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio

Poli(o-metoxianilina) ²	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,41	865	693	2,57	0,16
2	0,37	844	693	2,34	0,16
3	0,30	824	693	2,12	0,14
4	0,28	808	693	1,98	0,14
5	0,26	797	693	1,84	0,14

²- Solução do polímero em ácido fórmico/formiato de sódio

Tabela 16 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-etoxianilina) em ácido fórmico

Poli(o-etoxianilina) ¹	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,38	914	660	0,85	0,45
2	0,23	810	660	0,75	0,30
3	0,21	800	660	0,67	0,32
4	0,16	766	660	0,60	0,27
5	0,13	748	660	0,55	0,24

¹- Solução do polímero em ácido fórmico

Tabela 17 – Os valores da η_{sp} , do t, do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-etoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio

Poli(o-etoxianilina) ²	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,41	1102	693	1,81	0,23
2	0,37	1047	693	1,65	0,22
3	0,30	992	693	1,52	0,20
4	0,28	934	693	1,41	0,20
5	0,26	877	693	1,31	0,20

²- Solução do polímero em ácido fórmico/formiato de sódio

Tabela 18 – Os valores da η_{sp} , do t, do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-propoxianilina) em ácido fórmico

Poli(o-propoxianilina) ¹	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,41	927	660	1,69	0,24
2	0,37	904	660	1,57	0,24
3	0,30	865	660	1,48	0,20
4	0,28	843	660	1,39	0,20
5	0,26	831	660	1,31	0,20

¹- Solução do polímero em ácido fórmico

Tabela 19 – Os valores da η_{sp} , do t, do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-propoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio

Poli(o-propoxianilina) ²	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,41	922	693	3,20	0,13
2	0,37	868	693	2,88	0,13
3	0,30	820	693	2,62	0,11
4	0,28	805	693	2,40	0,12
5	0,26	762	693	2,22	0,12

²- Solução do polímero em ácido fórmico/formiato de sódio

Tabela 20 – Os valores da η_{sp} , do t, do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-butoxianilina) em ácido fórmico

Poli(o-butoxianilina) ¹	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,47	971	660	4,00	0,12
2	0,43	946	660	3,62	0,12
3	0,30	860	660	3,30	0,09
4	0,27	840	660	3,04	0,09
5	0,26	834	660	2,81	0,09

¹- Solução do polímero em ácido fórmico

Tabela 21 – Os valores da η_{sp} , do t , do t_0 , da concentração e da η_{rel} de cada solução da poli(o-butoxianilina) em ácido fórmico/formiato de sódio

Poli(o-butoxianilina) ²	η_{sp}	t	t_0	Concentração (g/dL)	η_{rel}
1	0,41	1102	693	3,56	0,12
2	0,37	1047	693	3,24	0,11
3	0,30	992	693	2,97	0,10
4	0,28	934	693	2,74	0,10
5	0,26	877	693	2,54	0,10

²- Solução do polímero em ácido fórmico/formiato de sódio

O fato das curvas de viscosidade normalizada pela concentração em função da concentração não serem lineares (figura 60 e 61) sugere agregação entre as cadeias das polialcoxianilinas, já que segundo a equação do Huggins o gráfico deveria apresentar linearidade. Possivelmente essas agregações são resultantes de interações intermoleculares, como ponte de hidrogênios entre grupos imino e amino.

Em concentrações mais altas a distância entre cadeias individuais dos polímeros é menor e, portanto, o efeito da difusão do contra-íon na morfologia da cadeia é insignificante. Inicialmente a diluição da solução não causa mudança significativa na conformação das cadeias e a viscosidade reduzida decresce como esperado devido a interações cada vez menos intensas entre as cadeias poliméricas. Entretanto em concentrações mais reduzidas a difusão do contra-íon para pontos distantes da cadeia carregada positivamente aumenta em função do efeito da entropia. Com isso, há uma alteração na morfologia da cadeia, como um desenovelamento, evidenciado pelo incremento da viscosidade reduzida.

Nota-se que as curvas dos polímeros com cadeias laterais maiores, apresentam menores viscosidades reduzidas, sendo necessário a utilização de maiores concentrações para obtenção de medidas viscosimétricas. Isso indica que as cadeias laterais influenciam diretamente nos processos de polimerização, levando polímeros com baixos pesos moleculares.

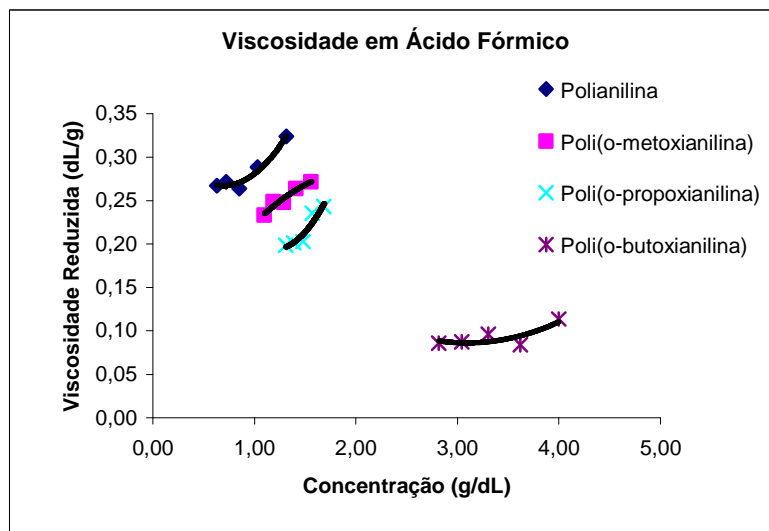


Figura 60 – Gráfico da viscosidade reduzida normalizada pela concentração em função da concentração das polianilinas em ácidos fórmico

Com objetivo de minimizar as agregações das cadeias poliméricas, foram realizadas medidas de viscosidade em meio tamponado (ácido fórmico/formiato de sódio). Apesar de não ter sido observada a inversão das inclinações das curvas, detectou-se uma diminuição nos valores de viscosidade reduzida, o que pode ser resultado da redução das dimensões dos agregados. Um outro fato que corrobora esta afirmação é que a inclinação das curvas foi suavizada com o uso do meio tamponado, principalmente para as polialcoxianilinas com maiores cadeias laterais: a poli(o-propoxianilina) e a poli(o-butoxianilina).

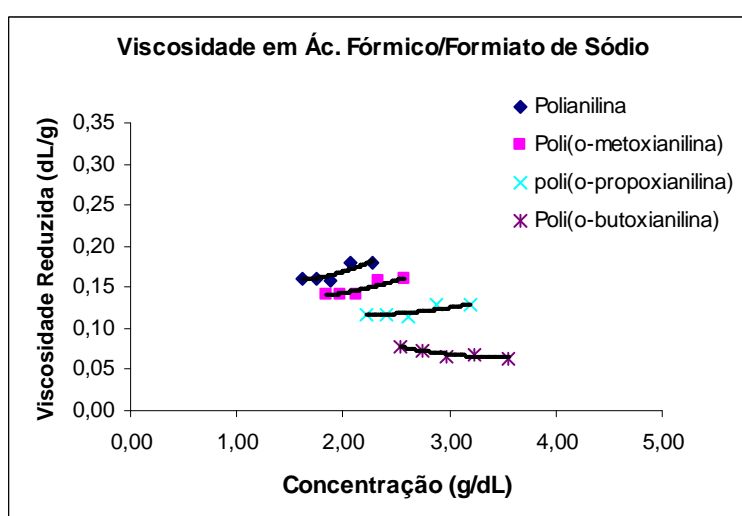


Figura 61 – Gráfico da viscosidade reduzida normalizada pela concentração em função da concentração das polianilinas em ácidos fórmico / formiato de sódio

5.7.9 – Cromatografia de permeação em gel

Com o tempo de retenção obtido com os padrões de poliestireno, foi possível obter os valores de massa molecular da polianilina e da poli(*o*-metoxianilina). Não foi possível obter os valores de massa molecular dos outros polímeros porque os valores das massas ficaram a baixo da faixa mínima da coluna utilizada. Porém, comparado-se com os dados obtidos da viscosidade é possível sugerir que tais polímeros possuem massa molecular pequena.

Nas tabelas 22 a 25 é possível observar os resultados do tempo de retenção, em minuto(min) e em segundo(s), e a massa molecular dos padrões de poliestireno e dos polímeros em NMP, e NMP/tetrafluorborato. As massas moleculares dos polímeros foram obtidas correlacionando com os valores de tempo de retenção dos mesmos com os valores dos tempos de retenção dos padrões de poliestireno.

Tabela 22 – Massa molecular e tempo de retenção dos poliestirenos em NMP

Massa Molecular	Tempo de retenção (min)	Tempo de retenção (s)
28000	9,88	592,8
10000	9,54	572,4
100000	8,23	493,8

Tabela 23 – Massa molecular e tempo de retenção da Polianilina, Poli(*o*-metoxianilina) e da Poli(*o*-etoxianilina) em (NMP)

Resultados das Análises	Tempo de retenção (min)	Massa Molecular
Polianilina	8,42	33722,08
Poli(<i>o</i> -metoxianilina)	8,89	23769,36
Poli(<i>o</i> -etoxianilina)	8,95	22498,8

Tabela 24 – Massa molecular e tempo de retenção dos poliestirenos em (NMP)/tetrafluorborato

Massa Molecular	Tempo de retenção (min)	Tempo de retenção (s)
28000	9,80	588
10000	8,11	486,6
100000	7,13	427,8

Tabela 25 – Massa molecular e tempo de retenção da Polianilina e Poli(o-metoxianilina) em (NMP)/tetrafluorborato

Resultados das Análises	Tempo de retenção (min)	Massa Molecular
Polianilina	9,31	14875,44
Poli(o-metoxianilina)	9,40	12969,6

6- CONDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos são bastantes satisfatórios e promissores. A eficiência das condições de síntese proposta para os monômeros sugere aplicação para sintetizar outras anilinas alcoxiladas na posição *orto*.

O maior impedimento estérico causado pelo grupamento alcoxi dos polímeros acarretaram em um maior tempo de síntese e em um menor tamanho da cadeia.

Os valores de condutividades obtidos dos polímeros alcoxilados são menores, porém ainda são expressivos quando comparados ao da polianilina não substituída, visto que as poli(*o*-alcoxianilinas) apresentaram a vantagem de ser mais solúveis nos solventes testados. Os resultados obtidos indicam que grupos substituintes volumosos nas posições 2 e 5 do anel provocam distorções na cadeia principal, reduzindo as conjugações e tornando-as mais flexíveis.

Os voltamogramas cíclicos dos polímeros mostraram que, da mesma forma que a polianilina, existe um duplo par redox indicando as interconversões leucoesmeraldina/esmeraldina/vernigranilina.

As medidas do LT, assim como da viscosidade e GPC confirmaram agregações das cadeias poliméricas.

Os resultados mostraram que a técnica de lente térmica possui uma sensibilidade comparável a fluorescência, e superior a espectroscopia de absorção no UV-Vis, na detecção da agregação por estes polímeros em solução.

Esta dissertação resultou em um artigo na revista *Chemical Physics Letters* (2007), cujo título é *Evaluation of thermo-optical properties of poly(o-metoxyaniline) solutions* e autores Andrade, A.A.; Castro M.P.P.; Rocha, A.M.; Vargas, H.; Bastos, N.M.S.; Giacomini, R.A.; Miranda, P.C.M.L.; Jacinto C.; Catunda T. (APÊNDICE).

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alper, J.; Nelson, G. L. (1989) ***Polymeric Materials Chemistry for the Future***, ACS, Washington.
- Andrade, A.A.; Catunda, T.; Lebullenger, R; Hernandez, A.C.; Baesso, M.L. (2001) ***J. Non-Cryst. Solids***, v. 284, p. 255.
- Andrade, A.A.; Castro M.P.P.; Rocha, A.M.; Vargas, H.; Bastos, N.M.S.; Giacomini, R.A.; Miranda, P.C.M.L.; Jacinto C.; Catunda T. (2007) ***Chem. Phys. Lett.***, v. 442, p. 400-404.
- Andreatta, A.; Heeger, A. J.; Smith, P. (1990) ***Polym. Commun.***, v. 31, p. 275.
- Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Scrosati, B. (1997) ***Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers***, H. S. Nalwa, Ed., John Wiley & Sons, New York, Cap. 4, p. 597.
- Baesso, M.L.; Shen, J.; Snook, R.D. (1992) ***Chem. Phys. Lett.***, v. 197, p. 255.
- Baesso, M. L., Shen, J., Snook, R.D. (1994) ***J. Appl. Phys.***, v. 75, p. 3732.
- Bartlet, P. N.; Birkin, P.R. (1993) ***Synth. Met.***, v. 61, p. 15.
- Bockris, O. M.; Bonciocat, N; Gutmann, F. (1974) ***An Introduction to Electrochemical Science***, Wykeham Publication LTD, Londres.
- Bodalia, R.; Stern, R.; Baitch, C; Duran,R. (1993) ***J. Polym. Sci., Polym. Commun.***, v. 31, p. 2123.
- Bradley, D. D. C. (1991) ***Chemistry in Britain***, v. 27, p. 719.
- Brédas, J. L. (1985) ***Molecular Crystals and Liquid Crystals***, v. 118, p. 49-56.
- Brédas, J. L.; Street, G. B. (1985) ***Journal of Chemical Physics***, v. 82, p. 3284-3288.
- Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. (1990) ***Nature***, v. 347, p. 539.

- Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. G. (1992) **Synth. Met.**, v. 48, p. 91.
- Cao, Y.; Qiu, J.; Smith, P. (1995) **Synth. Met.**, v. 69, p 187.
- Caram, R.; Pawlicka, A.; Sichiari, E. (2003) **FINESTRA**, v. 35, p 92-93.
- Chagas, Mozart Miranda (2002) **22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, TÉCNICAS DE CONTROLE E PREVENÇÃO DE CORROSÃO EM AERONAVES**, Salvador, Brasil.
- Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G. (1986) **Synth. Met.**, v. 13, p.193.
- D'Aprano, G.; Leclerc, M.; Zotti, G.; Schiavon, G. (1994) **Chem. Mater**, v. 7, p. 33-42.
- De Paoli, M. –A.; Menescal, R. K. (1986) **Quím. Nova**, v. 9, p. 133.
- De Paoli, M. –A. (1997) **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**, H. S. Nalwa (ed.), vol. 2, John Wiley & Sons, New York, Cap. 18.
- Diaz, A. F.; Logan, J. A. (1980) **J. Electroanal. Chem.**, v. 111, p. 111-114.
- Ellis, J. R. (1986) **Handbook of Conducting Polymers**, T. A. Skotheim (ed.), Marcel Dekker., Nova York, v. 1, Cap. 13.
- Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P.S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G; De Paoli, M –A. (2000) **Química Nova na escola**, v. 5, n. 11.
- Fong, Y.; Schelenoff, J. B. (1995) **Polymer**, v. 36, p. 639.
- Franko, M.; Tran, C. D. (1996) **Rev. Sci. Inst.**, v. 67, p. 1.
- Gazard, M. (1986) **Handbook of Conducting Polymers**, Ed. T. A. Skotheim, v. 1, Marcel Dekker Inc., New York, Cap. 19.
- Gazotti, W. A. (1998) **Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Campinas, p. 19-24, 36-37, 49-50,

- Gazotti, W. A.; Casalbore-Miceli, G.; Geri, A.; De Paoli, M. A. (1998) **Adv. Mater.**, v. 10, p. 60.
- Gazotti, W. A.; Giroto, E. M.; Nogueira, A. F.; De Paoli, M. –A. (2001) **Energy Mater. Sol. Cells.** v. 69, p. 315.
- Geniès, E. M.; Tsintavis, C.; Syed, A. A. (1985) **Mol. Cryst. Lig. Cryst.**; v. 121, p. 109.
- Geniès, E. M.; Boyle, A. ; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. (1988) **New J. Chem.**, v. 12 p. 181.
- Geniès, E. M.; Boyle, A. ; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. (1990) **Synth. Met.**, v. 36, p 139.
- Geniès, E. M.; Noel, P. (1991) **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 310, p. 89-111.
- Ginder, J. M.; Epstein, A. J. (1990) **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 10674.
- Giroto, E. M.; Santos, I. A. (2002) **Quím. Nova**, v. 25, p. 639.
- Han, M. G.; Cho, S. K. & Oh, S. G. (2002) **Synth. Met.**, v. 126, p. 53.
- Hand, R. L.; Nelson, R. F. (1978) **J. Electrochem. Soc.**, v. 125, p. 1059.
- Heeger, A. J. (1993) **Synth. Met.**, v. 3471, p. 55-57.
- Hide, F.; Schwartz, B. J.; Diaz-Garcia, M. A.; Heeger, A. J. (1997) **Synth. Met.**, v. 91, p. 35.
- Gospodinova, N.; Terlemezyan, L.; Mokreva, P. e kossov, K (1993) **Polymer**, v. 34, p. 2434.
- KulshewiczBajer, I.; Wielgus, I.; Pron, A.; Rannou, P. (1997) **Macromolecules**, v. 30, p. 7091.
- Kuramoto, N.; Geniès, E. M. (1995) **Synth. Met.**, v. 68, p 191.

- Lapkowski, M.; Turek, W.; Barth, M.; Lefrant, S. (1995) **Synth. Met.**, v. 69, p. 127.
- Léger, J. -M.; Beden, B. ; Lamy, C. (1994) **Synth. Met.**, v. 62, p. 9.
- Letheby, H. (1862) **J. Am. Chem. Soc.**, v. 15, p.161.
- Li, C.; Wang, Y.; Wan, M.; Li, S. (1990) **Synth. Met.**, v. 39, p. 91.
- Li, X. G.; Huang, M. R.; Li, F.; Cai, W. J.; Jin, Z.; Yang, Y. L. (2000) **Polymer Chemistry**, v. 38, p. 4407–4418.
- Liong, M. E.; Swofford, R. L.; Albrecht, A. C.(1976) **Science**, v. 191, p.183.
- Liu, A. S. ; Oliveira, M. A. S. (2007) **Materials Research**, v. 10, p. 205-209.
- Lucas, E. F.; Soares, B. G. ; Monteiro, E.E.C. (2001) **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, v. 1, p.125-130.
- MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Halpern, M.; Huang, W. S. Um, S. L.; Somasiri, N. L.D.; Wu, W. e. Yaniger, S. I. (1985) **Mol. Cryst. Lig. Cryst.**, v. 121, p. 173.
- MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. (1995) **Synth. Met.**, v. 69, p. 85.
- Macinnes, D.; Funt, B. L. (1988) **Synth. Met.**, v. 25, p. 235.
- Masters, J. G.; Sun, Y. & Macdiarmid, A.G. (1991) **Synth. Met.**, v. 715, p. 41-43.
- Mastragostino, M; Arbizzani, C.; Ferloni, P.; Marinangeli, A. (1992) **Solid State Ionics**, v. 471, p. 53-56.
- Matsunaga, T.; Daifuku, H.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. (1990) **Polym. Adv. Technol.**, v. 1, p. 33.
- Mattoso, L. H. C.; Bulhões, L. O. S. (1992) **Synth. Met.**, v. 52, p. 171.
- Mattoso, L. H. C. (1996) **Quím. Nova**, v. 19, p.388.
- Matveeva, E. S. (1996) **Synht. Met.**, v. 79, p.127.

- Monkman, A. P.; Adams, P. N.; Laughlin P. J.; Holland, E. R. (1995) **Synth. Met.**, v. 69, p. 183.
- Mohlimer, D. M.; Adams, R. N.; Argersinger, W. J. (1962) **J. Am. Chem. Soc.**, v. 84, p. 3618.
- Moreira, J. C.; Silva, I. F.; Wang, S. H. (2004) **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, p. 80-82.
- Morrison, S. R. (1980) **Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes**, Plenum Press, New York.
- Müstedt, H.; Köhler, G.; Möhwald, H.; Naegele, D.; Bitthin, R.; Ely, G.; Meissner, H. (1987) **Synthetic Metals**, v. 18, p. 259-264.
- Nakajima, T.; Kawagoe, T. (1989) **Synthetic Metals**, v. 28, p. 629-638.
- Nishio, K.; Fujimoto, M.; Yoshinaga, N.; Ando, O.; Ono, H.; Suzuki, T.; (1991) **Journal of power Sources**, v. 34, p. 153-160.
- Pilla, V.; Catunda, T.; Balogh, D.T.; Faria, R.M.; Zílio, S.C. (2002) **J. Polym. Sci. Polym. Phys.**, v. 40, p. 1949.
- Ray, A.; Asturias, G. E.; Keshner, D. L.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. (1989) **Synth. Met.**, v. 29, p.141.
- Rocco, A. M. (1994) **Dispositivos eletrocrômicos Poli(Pirrol)WO₃: Síntese, Montagem e Caracterização**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 92-93.
- Rocha-Filho, Romeu (200) **Química Nova na Escola**, v.12, p. 11-14.
- Saraswathi, R.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. (1992) **J. Electroanal. Chem**, v. 335, p. 223.
- Schramm, G. (2006) **Reologia e Reometria – Fundamentos teóricos e Práticos** 1ªed. São Paulo, Artliber Ltda Editora, v. 1, p. 21-43.
- Shannon, K.; Fernandez, J. E.; (1994) **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 643.

- Shen, J., Lowe, R.D.; Snook, R.D. (1992) **Chem. Phys. Lett.**, v. 165, p. 385.
- Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chang, C. K. e Heeger, J. A. (1977) **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 578.
- Silva, J. E. P.; Torresi, S. I. C.; Torresi, R. M. (2005) **Corrosion Science**, v. 47, p 811-813.
- Sotomayor, M. P. T., De-Paoli, M. A.;, Oliveira, W. A. (1997) **Analytica chimica Acta.**, v. 353, p. 275.
- Storrier, G. D.; Colbran, S. B.; Hibbert, D. B. (1994) **Synth. Met.**, v. 62, p. 179.
- Su, W. P; Schrieffer, J. R.; Heeger, J. A. (1979) **Phys. Rev. Lett.**, v. 42, p. 1698.
- Tran, C. D.; Grishko, V. I.; Baptista, M. S. (1994) **Appl. Spectrosc.**, v. 48, p. 833.
- Wang, P.; Collison, C. J.; Rothberg, L. J. (2001) **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** v. 144, p. 63.
- Wnek, G. E. (1986) **Handbook of Conducting Polymers**, T. A. Skotheim (ed.), v. 1, Marcel Dekker Inc., New York, Cap. 6.
- Yang, D.; Adams, P. N.; Goerinf. R.; Mattes. B. R. (2003) **Synth. Met.**, p. 135-136.
- Yu, G.; Zhang. C.; Heeger, A. J. (1994) **Appl. Phys. Lett.** V. 64, p. 1540.
- Zhong, C.; Doblhofer, K.; Weinberg, G.; (1989) **Faraday Discuss. Chem. Soc.**, v. 88, p. 307.
- Zoppi, R. A.; De Paoli, M. –A. (1993) **Quím. Nova**, v. 16, p. 560.
- Zotti, G. ; Schiavon, G. (1993) **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 228, p. 131.

8 – APÊNDICE

Esta dissertação resultou em um artigo publicado em 2007 na revista Chemical Physics Letters (2007), cujo título é Evaluation of thermo-optical properties of poly(*o*-metoxyaniline) solutions e autores Andrade, A.A.; Castro M.P.P.; Rocha, A.M.; Vargas, H.; Bastos, N.M.S.; Giacomini, R.A.; Miranda, P.C.M.L.; Jacinto C.; Catunda T.
