

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

THAÍS LUZIA COSTA VIDIGAL

**POLIANILINA: ANÁLISE DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E
MORFOLÓGICAS DEVIDO A AÇÃO FOTOOXIDATIVA**

BELO HORIZONTE

2015

THAÍS LUZIA COSTA VIDIGAL

**POLIANILINA: ANÁLISE DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E
MORFOLÓGICAS DEVIDO A AÇÃO FOTOOXIDATIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2015

THAÍS LUZIA COSTA VIDIGAL

**POLIANILINA: ANÁLISE DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS E
MORFOLÓGICAS DEVIDO A AÇÃO FOTOOXIDATIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovada em

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcello Rosa Dumont – Orientador

Prof. Roberta Viana Ferreira

Prof. Aline Bruna da Silva

*Ao meu irmão Lipe, meu papai Luiz, minha mamãe Telma e meu namorado Jeferson.
Pelo amor, apoio, confiança e presença constante. Vocês me deram força e motivação para chegar até aqui!!!
As amigas conquistadas durante o curso que tornaram mais fácil essa jornada!
Ao meu orientador Marcello Dumont pelo auxílio e completa disponibilidade!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais essa etapa concluída em minha vida. Seu amparo e presença durante o curso foram fundamentais para essa conquista.

Ao meu irmão, que mesmo distante sempre esteve perto com sua atenção, carinho e trilhando em sua vida um caminho ao qual me baseio para seguir.

Aos meus pais maravilhosos Telma e Luiz, que são exemplos de maternidade e paternidade, pelo amor infinito, dedicação, carinho e zelo. Tenho orgulho de dizer que sou apenas o reflexo de tudo o que são e ensinaram. Amo um monte!

A minha tia querida Tânia Mara, pelo amor, companheirismo, preocupação e constante disponibilidade para ajudar de todas as formas possíveis.

Aos meus avós e meu tio Túlio César que sempre incentivaram meus estudos com constantes elogios e demonstrando imenso orgulho, com as correções necessárias. Aos primos e demais familiares pelo apoio.

Ao meu namorado, Jeferson Giaretton, que em todos os lugares sempre se fez presente e de alguma forma acompanhou as longas madrugadas de estudo, suas palavras de incentivo foram muito importantes para mim.

Aos amigos conquistados da TE/AE, Alaíse, Alessandra, Bruno, Elson, Júlio, Marcus, em especial ao Cláudio, pelo carinho, atenção e constante preocupação com meu desenvolvimento.

Ao time da Raízen, pela compreensão, apoio e preocupação em me tornar uma profissional de sucesso, em especial ao Márcio e ao Davi que estiveram sempre dispostos à ensinar.

A professora Denise Urashima e Mag pela inserção no meio científico. E ao professor Marcello Dumont por me acompanhar ao longo deste trabalho.

Aos amigos e amigas conquistados ao longo dos períodos fatoriais do curso. Aos amigos-irmãos conquistados no intercâmbio que tornaram a experiência a mais perfeita e fofinha do universo.

Enfim, agradeço a todos aqueles que fizeram parte dessa etapa e tornaram a conquista mais prazerosa, tranquila e gratificante.

Muitíssimo Obrigada!

“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar no sonho que se tem ou que seus planos nunca vão dar certo ou que você nunca vai ser alguém”.

Renato Russo

RESUMO

Devido à versatilidade de aplicações, custos e facilidade de fabricação, os materiais poliméricos tem sido amplamente utilizados pelo setor industrial.. A polianilina em especial tornou-se atrativa para projetos de pesquisas e desenvolvimento que visam substituir materiais convencionais condutores por materiais poliméricos. Como algumas propriedades e características dos polímeros condutores, em particular da polianilina, ainda precisam ser desvendadas, esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência da radiação ultravioleta na estrutura do polímero em seu estado dopado. Amostras do pó da PANi, como sal de esmeraldina, foram submetidas à radiação UV geradas por lâmpadas fluorescentes em diferentes intervalos de tempo. Após a exposição os corpos de prova foram analisados através do DRX, MEV e FTIR a fim de se verificar a possível degradação fotooxidativa sofrida por eles.

Palavras Chave

Polímeros condutores, Degradação, Polianilina.

ABSTRACT

Due to its application versatility, cost and ease of manufacturing, the polymeric materials have been widely used by all industries. The polyaniline, in particular, has become attractive to research and development projects to replace the conventional conductive materials. Even if some properties and characteristics of these materials, in especial the polyaniline, have yet to be unveiled, this work aims to evaluate the influence of UV-radiation on polymer structure in its doped state. The emeraldine salt powder samples were submitted to UV radiation generated in fluorescent lamps for different time intervals. After the exposure time of the samples, they were analyzed by XRD, SEM and FTIR in order to verify its possible degradation.

Keywords

Conductive polymers, degradation, polyaniline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular dos polímeros condutores.....	15
Figura 2 - Teoria das Bandas de Condução em Polímeros.....	16
Figura 3 - Representação da estrutura PANi nos seus diferentes estados de oxidação e na forma condutora como sal de esmeraldina.	18
Figura 4 - Fórmulas da PANi nos seus diferentes estados de oxidação.	19
Figura 5 – Tipos de Degradação.	22
Figura 6 - Irradiação da Polianilina na presença de água.	24
Figura 7 - Organograma metodologia utilizada	26
Figura 8 - Agitador Magnético, vidro de relógio e pipetador utilizados no preparo das amostras de PANi.	27
Figura 9 - Exposição das amostras às lâmpadas ultravioletas de 80 W.	27
Figura 11 - Equipamento Shimadzu XRD-700 X-Ray Diffractometer MAXIMA.....	28
Figura 12 - Equipamentos utilizados no ensaio MEV. (a) Equipamento Shimadzu SSX-550 com a vista externa e interna (MEV) (b) Quick Coater (Recobrimento).....	29
Figura 13 - Espectrofotômetro Infravermelho Shimadzu IRPrestige21.	30
Figura 14 - Difratoogramas das amostras de PANi sem exposição ao UV e com exposição de 168 horas, 336 horas, 504 horas, e 672 horas (com DMF).	31
Figura 15 - Estrutura química da PANi, mostrando a facilidade da ocorrência de ligações de hidrogênio entre as cadeias, promovendo um aumento da organização e cristalinidade.	32
Figura 16 – Difratoogramas das amostras de PANi com DMF (sem exposição à radiação e expostas por diferentes tempos).....	33
Figura 17 - Difratoogramas comparativo das amostras com DMF e sem DMF.	34
Figura 18 - Microscopia Eletrônica por Varredura das amostras de PANi.....	35
Figura 19 - Espectro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de PANi.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura molecular dos principais polímeros condutores.....	14
Tabela 2 - Aplicações da PANi.	20
Tabela 3 - Apresentação das amostras com seus respectivos tempo de exposição e condições.	28
Tabela 4 - Ângulos de refelxão do DRX da PANi.....	32
Tabela 5 - Teor de cristalinidade calculado das amostras	34
Tabela 6 - Resumo das ligações químicas característicos de cada número de onda apresentado no espectro de absorção de infravermelho da PANi	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 SURGIMENTO DOS POLÍMEROS CONDUTORES.....	13
3.2 CONCEITO DOS POLÍMEROS CONDUTORES	14
3.3 POLIANILINA	17
3.4 DEGRADAÇÃO	20
3.5.1 <i>Degradação Fotooxidativa</i>	22
3.5.2 <i>Degradação da Polianilina</i>	24
4 METODOLOGIA.....	25
4.1 MATERIAIS.....	25
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	26
4.3 EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	27
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
4.3.1 <i>DRX</i>	28
4.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	29
4.3.3 <i>Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
6 CONCLUSÃO	39
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	40
REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Polímeros condutores possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais, mantendo a leveza, processabilidade e propriedades mecânicas de um polímero convencional, sendo assim denominado como metal sintético ou polímero intrinsecamente condutor (RODRIGUES, 2003).

Os avanços alcançados na última década instigaram as empresas e instituições de ensino a investirem nas pesquisas, em particular do polipirrol e a polianilina, com suas novas rotas de síntese e processamento, bem como estudos de cunho teórico, correlacionando sua estrutura e suas propriedades elétricas (MOYA, 2006).

A polianilina (PAni) foi sintetizada pela primeira vez no ano de 1862 por Letheby, e mesmo existindo uma grande variedade de polímeros intrinsecamente condutores, ela é a mais estudada nos dias de hoje por apresentar boa combinação de propriedades, como por exemplo, estabilidade química na forma condutora em condições ambientes, facilidade de síntese devido principalmente ao baixo custo das matérias primas e um bom nível de condutividade elétrica (SANTANA, 2012).

Atualmente esses novos materiais apresentam diversas aplicações tecnológicas dentre elas podem ser destacadas a utilização em baterias recarregáveis, painéis solares, dispositivos emissores de luz, dissipadores de cargas, blindagem contra radiação eletromagnética, construção de dispositivos eletrocromáticos e eletromecânicos, proteção contra corrosão e sensores (AUGUSTO, 2009 e CANESTRARO, 2010).

Alguns produtos fabricados a partir de polímeros condutores já estão disponíveis no mercado, sendo eles: as formulações de PAni para proteção anticorrosiva comercializadas pela Zipperling na Alemanha, baterias a base de PAni fabricadas pela Bridgestone-Seiko no Japão, fibras recobertas por polipirrol e PAni desenvolvidas pela Miliken Co. nos Estados Unidos, formulações de politiofeno produzidas pela Bayer na Alemanha (ROTH E GRAUPNER, 2002).

Muitas dessas aplicações ainda se encontram em fase de desenvolvimento, visto que as relações entre propriedades, estrutura e processamento não estão totalmente elucidadas, como, por exemplo, a degradação do polímero devido à exposição à radiação (ROTH E GRAUPNER, 2002). No caso da PAni, o comportamento redox é afetado de forma irreversível e é, de alguma forma, proporcional ao tempo de exposição à radiação solar, o que caracteriza uma degradação progressiva e regular (MOYA, 2006).

Com base nas afirmações apresentadas anteriormente, e excelentes propriedades apresentadas pela PANi, este trabalho avaliou a influência da exposição do sal de esmeraldina, na forma de pó, à radiação UV na estrutura e morfologia da PANi.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da radiação ultravioleta na estrutura química e morfologia da PANi.

2.2 Objetivos específicos

- Expor amostras por diferentes tempos à radiação UV.
- Caracterizar e identificar as modificações estruturais provocadas pela fotooxidação em função do tempo de exposição.
- Analisar a possível ocorrência de degradação da PANi.
- Avaliar a aplicação da PANi em células fotovoltaicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Surgimento dos Polímeros Condutores

A partir da segunda metade do século XX, a ciência dos materiais teve uma significativa evolução, principalmente na classe dos polímeros sintéticos. O fato de se aliar, ao mesmo material, características condutoras e plásticas atraiu o estudo de vários pesquisadores, levando a obtenção dos polímeros condutores extrínsecos (polímeros incorporados com materiais condutores, como fibras de carbono ou metálicas) (MAIA *et al*, 2000).

Na década de 1970, de maneira acidental, surgiu uma nova classe de polímeros condutores, com significativa capacidade de conduzir eletricidade. Isso ocorreu no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio no ano de 1976. Seu assistente, um estudante chinês que não dominava bem o japonês, na tentativa de sintetizar o poliacetileno, um pó preto, produziu um filme prateado semelhante a uma folha de alumínio (AUGUSTO, 2009).

Após análise da metodologia empregada, observou-se que o erro aconteceu na composição da mistura catalítica utilizada no processo de síntese, o estudante utilizou uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária (MAIA *et al*, 2000).

No ano de 1977, Shirakawa trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na universidade da Pensilvânia nos Estados Unidos, notou que após a dopagem do acetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada e sua condutividade era sensivelmente aumentada (EPSTEIN, MACDIARMID, 1995).

Na década seguinte, os pesquisadores da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram aumentar ainda mais a condutividade do poliacetileno com a utilização de um novo catalisador e orientando por estiramento o filme formado, o que proporcionou, após a dopagem, uma condutividade de 10^6 S.cm^{-1} (valor semelhante à do cobre na temperatura ambiente) (AUGUSTO, 2009).

Em 2000, os pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa dividiram o prêmio Nobel de química pela descoberta e desenvolvimentos de polímeros condutores (AUGUSTO, 2009).

Esses polímeros abriram portas a uma nova geração de materiais e a partir dessa interação científica foram produzidos os primeiros artigos científicos na área, lançando

uma enorme linha de pesquisa sobre polímeros eletronicamente ativos. (HEEGER, 2002; AUGUSTO, 2009).

Um avanço considerável foi dado nos últimos anos na aplicação tecnológica destes materiais, sobretudo, na microeletrônica e sensores, baterias recarregáveis, displays electrocrômicos, dispositivos emissores de luz, energia fotovoltaica e painéis de isolamento (CANESTRARO, 2010; ABREU, 2010).

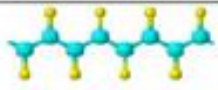
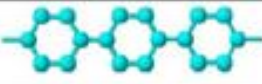
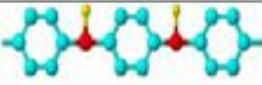
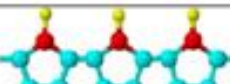
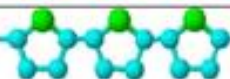
Devida à elevada instabilidade térmica e ambiental do poliacetileno, $(CH)_x$, outros polímeros passaram a ser investigados para superar as limitações desse pioneiro. Assim, os polímeros heterocíclicos foram redescobertos e aparecem como os mais estudados atualmente. Os principais são: o polipirrol (Ppi), o politiofeno (PTf) e a Polianilina (PAni) e seus derivados (MAIA, 2000).

3.2 Conceito dos polímeros condutores

Polímeros condutores são materiais orgânicos do tipo termoplásticos, geralmente derivados do petróleo, que conduzem eletricidade (MARIANO, 2012). A característica principal desses polímeros é a alternância de ligações simples ($\sigma/C-C$) e duplas ($\pi/C=C$) entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia, o que torna os elétrons das ligações deslocalizados por toda a molécula e a condução de corrente elétrica ocorre de forma diferente da que ocorre em metais (REZENDE, MARTIN, DE PAOLI, 2000).

A estrutura molecular de alguns polímeros condutores é apresentada na Tabela 1.

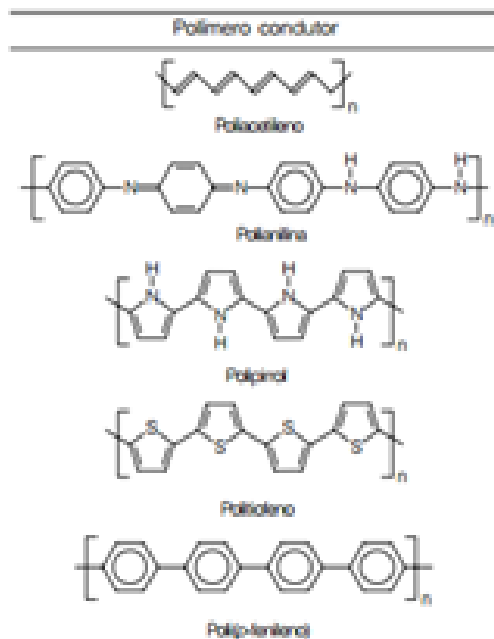
Tabela 1 - Estrutura molecular dos principais polímeros condutores

POLÍMERO	ESTRUTURA MOLECULAR
Poliacetileno	
Poli(p-fenileno)	
Polianilina	
Polipirrol	
Politiofeno	

Fonte: MOYA, 2006 (adaptado).

E a figura 1 apresenta a fórmula estrutural onde pode ser observada a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos consecutivos de carbono.

Figura 1 - Estrutura molecular dos polímeros condutores



Fonte: MAIA, 2000.

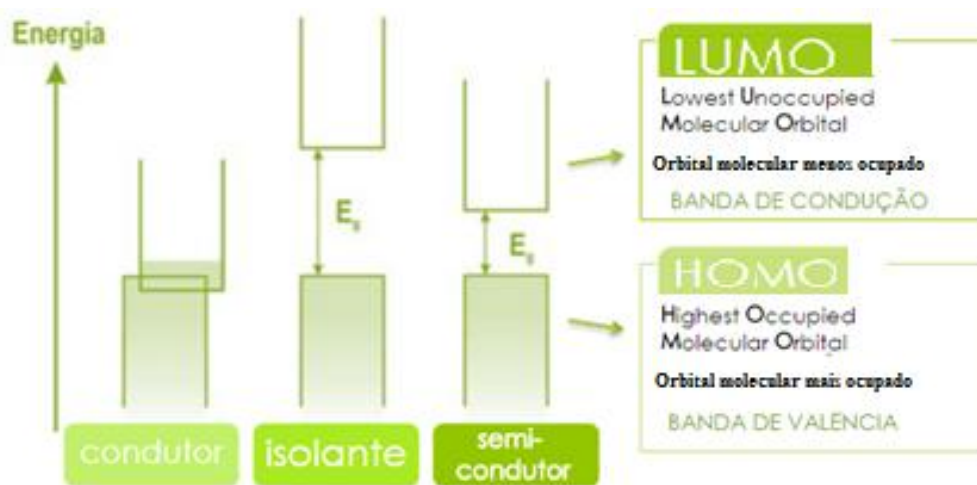
A estrutura das cadeias conjugadas dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) determina propriedades especiais, tais como baixos potenciais de ionização, elevadas afinidades eletrônicas e podem, inclusive, determinar suas propriedades mecânicas (MARIANO, 2012).

Os polímeros condutores podem apresentar um intervalo de condutividade de semicondutor a condutor (10^{-14} S.cm⁻¹ a 10^4 S.cm⁻¹), podendo chegar a condutividades comparáveis à do cobre, caso ocorra modificações químicas apropriadas. A maioria dos polímeros e materiais isolantes possui uma condutividade inferior a 10^{-13} S.cm⁻¹, os semicondutores inorgânicos entre 1 S.cm⁻¹ e 10^{-5} S.cm⁻¹ e os metais acima de 10^2 S.cm⁻¹ (AKCELRUD, 2003).

A condutividade em polímeros pode ser explicada através do “modelo de bandas”. A interação da cela unitária com todos seus vizinhos promove a formação de bandas eletrônicas, em que os níveis ocupados de maior energia são a banda de valência (HOMO) e os níveis vazios de menor energia são a banda de condução (LUMO) (GREENHAM e FRIEND, 1995).

A condução elétrica exige a excitação de um elétron do HOMO para o orbital de mais baixa energia LUMO não ocupado, a banda de condução. Em geral, nestes polímeros condutores, o “gap” de energia é da ordem de 1,5 eV a 4,0 eV, semelhante ao de semicondutores inorgânicos (BORGES, 2001). Dependendo da ocupação eletrônica e da energia do “gap” o material é classificado como um isolante, semicondutor ou condutor. A Figura 2 apresenta a teoria das bandas de condução e a classificação dos materiais segundo a distância entre as bandas.

Figura 2 - Teoria das Bandas de Condução em Polímeros



Fonte: MARCOLONGO, 2011.

Nos polímeros condutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior das bandas e sim defeitos carregados, os “polarons” e os “bipolarons” que estão localizados ao longo da cadeia polimérica. No caso de polímeros condutores que podem ter grandes concentrações de dopantes, as bandas de ‘bipolaron’ de maior e de menor energia que se formaram entre as bandas de valência e de condução do material neutro podem eventualmente se sobreporem entre as bandas de condução e de valência respectivamente, criando bandas parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução tipo metálica segundo a teoria de bandas (KAHOL *et al.*, 2003).

Uma maneira de tornar um polímero isolante em condutor trata da adição de agentes de transferência de carga (receptores ou doadores de elétrons), que são também chamados de dopantes, como uma analogia aos semicondutores inorgânicos (SANTANA, 2012). Essas substâncias químicas, os dopantes, possuem o papel de retirar ou introduzir um elétron na banda π (π^*) da cadeia polimérica, com a respectiva formação de cargas

positivas e negativas deslocalizadas, formando assim um íon polimérico, forma condutora (PRON e RANNOU, 2002).

O processo de dopagem pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de transferência de carga. Os dopantes podem ser de dois tipos: inorgânico, como o ácido clorídrico e o sulfúrico, ou orgânicos, como o ácido trifluoracético (MATTOSO, 1996). Seu uso ocasiona numa elevada alteração nas propriedades finais do polímero e pelo controle da quantidade e tipo de dopante, modela-se a condutividade da matéria (SANTANA, 2012).

3.3 Polianilina

Como dito anteriormente, as características e propriedades apresentadas pela PAni tais como: boa estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e propriedades condutoras tornaram-na o foco de muitas pesquisas, inclusive do presente trabalho.

A PAni é uma macromolécula de cadeia linear, formada a partir de monômeros de anilina, anéis de caráter aromáticos ou quinona, conectados por átomos de nitrogênio na posição “para”. Como o nitrogênio apresenta diferentes graus de oxidação, quando ligado ao carbono, ocorre a formação de compostos semelhantes estruturalmente, mas com comportamento óptico e eletrônico diversificado (PADILLA, 2011).

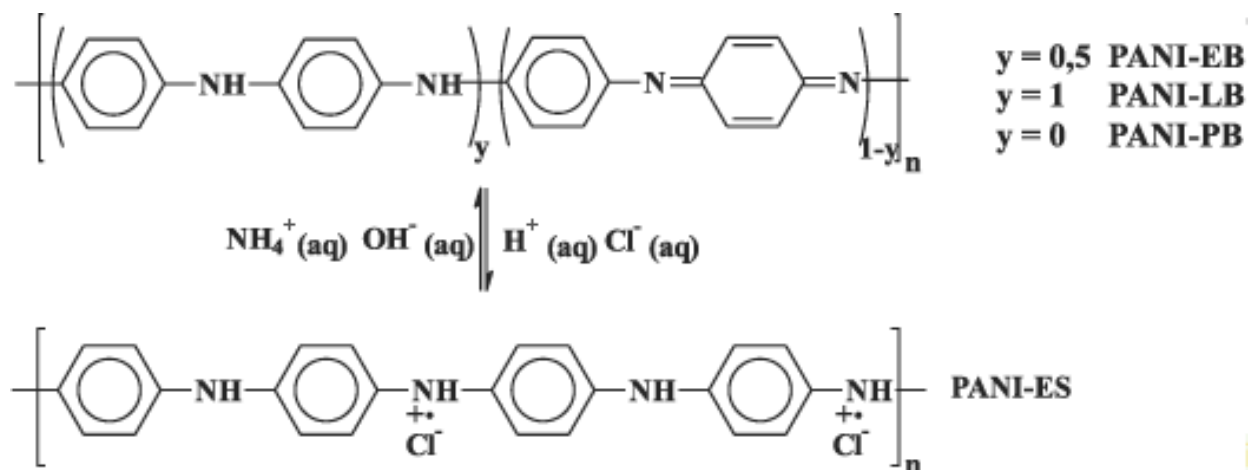
Mesmo com a presença de ligações duplas em sua estrutura, a PAni só pode ser considerada condutora em seu estado “dopado”, que consiste na imersão do polímero em uma solução aquosa ácida, que pode aumentar a condutividade em mais de 10 ordens de grandeza. Essa variação ocorre através da protonação do nitrogênio do grupo imina e, conseqüentemente, pela formação de um ‘polaron’ positivo (SHIMANO e MACDIARMID, 2001). Um filme de PAni de alto peso molecular uniaxialmente orientado já atingiu condutividade da ordem de 10^2 S.cm⁻¹ (STEJSKAL; GILBERT, 2002).

A PAni é uma classe de polímeros conhecida por sua diversidade de formas e por apresentar variação na condutividade, em função do nível de oxidação durante sua polimerização e sua dopagem posterior. A fórmula geral para sua composição não dopada (base) é composta por y e $(1-y)$, que remetem respectivamente às unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas (MOYA, 2006).

O valor de y pode variar continuamente entre 1 (um), que corresponde à forma completamente reduzida, chamada de leucoesmeraldina (LB), contendo somente nitrogênios amínicos (possui cor amarelada e é a forma mais simples da PANi, com condutividade comparável ao dos isolantes elétricos) e 0 (zero), quando está completamente oxidada, contendo quantidades iguais de anéis benzenoides e quinoides, forma essa conhecida como pernigranilina (PB) (possui tonalidade violeta e apresenta-se instável em condições ambientes e soluções ácidas aquosas. Também possui condutividade comparável aos isolantes elétricos) (GENIES et al., 1990).

A forma parcialmente oxidada ($y=0,5$) é conhecida como base de esmeraldina (EB) e em seu estado não dopado, classifica-se como base de Bronsted (capaz de receber prótons). Quando a base de esmeraldina entra em contato com algum ácido de Bronsted (doador de prótons) ela passa à forma condutora do polímero, na forma de sal, que apresenta o maior grau de condutividade (SHIMANO e MACDIARMID, 2001). O processo de dopagem da PANi no estado esmeraldina e a forma típica da composição da PANi em seus diferentes estados de oxidação é apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Representação da estrutura PANi nos seus diferentes estados de oxidação e na forma condutora como sal de esmeraldina.



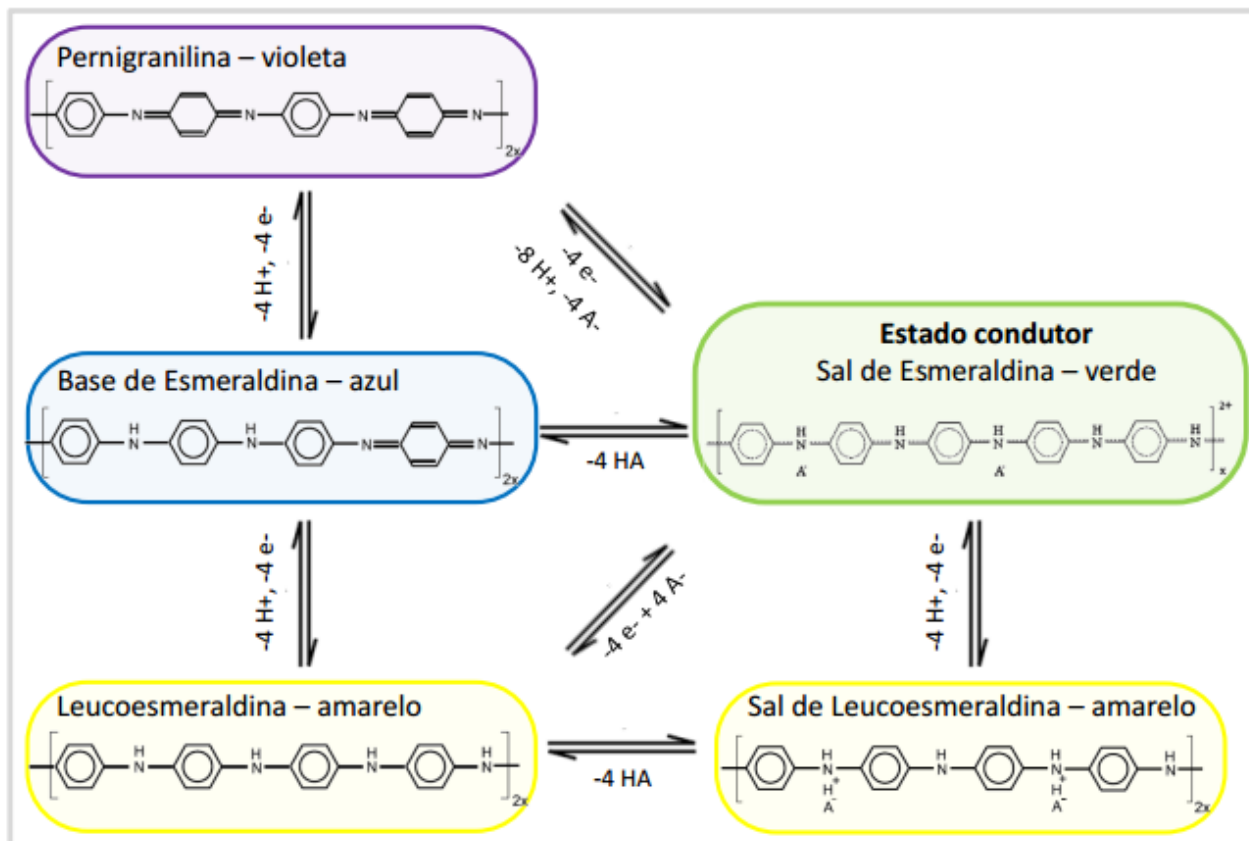
Fonte: MACDIARMID; EPSTEIN, 1984.

Outros estados de oxidação estudados são a protoesmeraldina ($y=0,75$) e a nigranilina ($y=0,25$) (MATTOSO, 1996).

Pela possibilidade de dopagem por protonação da base de PANi, há uma mudança na estrutura eletrônica da mesma, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Como dito anteriormente, o grau de protonação da base, e

por consequência sua condutividade, depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e também do pH da solução dopante (SANTANA, 2012). A Figura 4 apresenta os três estados de oxidação mais importantes da polianilina.

Figura 4 - Fórmulas da PANi nos seus diferentes estados de oxidação.



Fonte: INZELT, 2008; MOURATO, 2007.

A síntese da PANi pode ocorrer pela utilização de um oxidante químico apropriado, ou pela oxidação eletroquímica onde há a utilização de um eletrodo inerte. Em ambos, a reação ocorre em meio ácido e o polímero obtido encontra-se na forma condutora. (STEJSKAL; GILBERT, 2002; DE SOUSA; ARAÚJO; FREITAS; DE PAOLI, 2003). O método de síntese geralmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero se destina sendo a síntese por oxidação química o método mais utilizado quando se deseja obter grandes quantidades de PANi, já que a quantidade de PANi não é limitada pela área dos eletrodos utilizados na síntese eletroquímica (DE SOUSA; ARAÚJO; FREITAS; DE PAOLI, 2003).

Os principais fatores que modificam a qualidade do produto obtido e os tipos de resíduos gerados são: natureza e pH do meio, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura (SANTANA, 2012).

Algumas aplicações da polianilina encontram-se apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Aplicações da PANi.

Aplicação	Uso
Eletrodos	Bateriais recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos Eletrocromáticos	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Transdutor mecânico para robótica
LEDS	Monitores e Mostradores
Protetor Antiestático	Microeletrônica
Anti-corrosivos	Tintas
Células Solares	Fonte alternativa de energia

Fonte: DE PAOLI et.al, 2000 (adaptada).

Recentemente, diversos estudos relatam sobre a utilização da PANi, na forma de nanofibras, nanotubos e nanofios, para a fabricação de dispositivos, conexões elétricas e circuitos com a presença de nanocompósitos poliméricos altamente condutores (ZHENG, 2008).

3.4 Degradação

A degradação é definida como qualquer reação química destrutiva dos polímeros que pode ser causada por agentes químicos e/ou agentes físicos. No processo ocorrem modificações irreversíveis nas propriedades dos materiais, podendo levar à perda de função do produto polimérico. A degradação é evidenciada pela deterioração progressiva das propriedades, podendo ser perceptível pela alteração do aspecto visual do mesmo (VIANA; ANTUNES, 2014).

Existem diversas maneiras de abordar a degradação de polímeros, de acordo com:

1 – Tipos e mecanismos gerais de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização (DE PAOLI, 2008).

2 – Processo de iniciação destas reações: térmica (radiação solar, temperatura), fotoquímica, mecânica (atrito mecânico intenso), radiação de alta energia, química (água, ácidos, bases, solventes, outros produtos químicos, oxigênio, ozônio e outros poluentes atmosféricos), biológicos (microorganismos – fungos e bactérias) ou *stress-cracking* (degradação por agente químico enquanto o polímero está sob o efeito de uma tensão mecânica) (DE PAOLI, 2008).

3 – À severidade da degradação: superficial (altera apenas o aspecto visual do material polimérico, principalmente sua cor) e estrutural (altera as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, e comprometem o desempenho estrutural do polímero) (VIANA; ANTUNES, 2014).

4 – Local de atuação dos agentes de degradação: causada pelo processamento do polímero, em condições de serviço (durante o uso) e após o uso do material polimérico (resíduo não reciclável) (VIANA; ANTUNES, 2014).

A degradação pode ser causada por um ou mais agentes, sendo assim um resultado das interações complexas de efeitos sinérgicos principalmente gerados pela radiação, temperatura e umidade. Os polímeros sofrem degradação em vários ambientes e condições de serviço, tendo sua vida útil limitada, dependendo da agressão sofrida. A degradação provoca alterações nas propriedades reológicas do polímero, como a diminuição da viscosidade, devido à diminuição de cadeias moleculares; perda de propriedades mecânicas; desenvolvimento de odor; alterações nos aspectos superficiais, como amarelamento, fissuramento, rachaduras, perda de brilho e de transparência (AOKI; TANO, 2005).

A Figura 5 apresenta um resumo dos principais tipos de degradações sofridas pelos polímeros.

Figura 5 – Tipos de Degradação.



Fonte: AUTOR, 2014.

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação a primeira etapa, ou seja, a etapa de iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente da cadeia polimérica. Este rompimento gera espécies reativas que serão responsáveis pela propagação e continuação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. Todas as formas de iniciação, calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

Devido a constante exposição dos polímeros aos fatores de degradação, levando à redução de suas propriedades e até mesmo a perda da função do material, o estudo sobre maneiras de contralar o envelhecimento torna-se imprescindível quando se deseja prolongar a vida útil do produto, reduzir custos e aumentar a eficiência.

O principal tipo de degradação apresentada pela PANi utilizada no setor elétrico é a exposição à radiação ultravioleta, visto que a maior parte de sua aplicação está na construção de painéis solares, que ficam expostos à radiação solar durante seu funcionamento (JUNIOR, 1999).

3.5.1 Degradação Fotooxidativa

A fotooxidação é causada pela incidência de radiação UV diretamente sobre o polímero e é determinada pela propriedade de absorção de luz (fração da luz incidente que o polímero é capaz de absorver) e por sua interação com a cadeia polimérica podendo superar a energia de suas ligações químicas (BORELLY, 2002).

Os polímeros apresentam a seguinte reação radicalar, dividida em três mecanismos: a iniciação a propagação e a terminação. O primeiro é a iniciação em que o polímero,

representado por RH, fica exposto a um dos fatores citados anteriormente gerando um radical, representado por R° (CARNEIRO; ALMEIDA; LOPES, 2006).

Iniciação: $\text{RH} + \text{radiação UV e/ou calor} \rightarrow \text{R}^\circ$

Então, o radical reage com o oxigênio atmosférico, formando um radical peróxido (ROO°), composto altamente reativo.

Propagação: $\text{R}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\circ$

Por fim o radical peróxido vai então extrair um átomo de hidrogênio de uma cadeia polimérica vizinha, propagando a degradação.

Terminação: $\text{ROO} + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$

Forma-se o hidroperóxido (ROOH), que é facilmente convertido nos radicais RO° e °OH, que por sua vez irá retirar hidrogênio das camadas poliméricas vizinhas e aumentar continuamente o grau de degradação. A fotodegradação por radicais livres pode iniciar-se por dissociação causada pela colisão de um fóton, com energia suficiente, na molécula polimérica, ou pela presença de alguma impureza, por exemplo, traços de metais de catalisador de polimerização. A fotodegradação é mais lenta em polímeros orientados (MUKHIN, 1987).

O espectro de luz natural pode ser dividido em duas regiões de acordo com o comprimento de onda da radiação solar. A luz ultravioleta é o componente da luz do Sol com comprimentos de onda inferior a 400 nm e a luz visível com comprimentos entre 400 nm a 760 nm (SARSBY, 2007).

O rompimento de algumas das principais ligações presentes nas cadeias ou nas composições poliméricas e alguns processos fotofísicos e fotoquímicos são responsáveis pela dissociação do polímero, fissuras e trincas superficiais. O efeito fotoquímico é um parâmetro decisivo na degradação dos polímeros (MOYA, 2007).

O risco para um polímero sob exposição à radiação ultravioleta é geralmente dependente da intensidade dessa radiação. A degradação fotoquímica ocorre preferencialmente perto da superfície do polímero e em altos níveis de radiação ultravioleta (HILL et al., 1994). E segundo IVANOV (1992) as radiações ionizantes conduzem a reestruturação de polímeros através de sua degradação ou pela formação de ligações cruzadas.

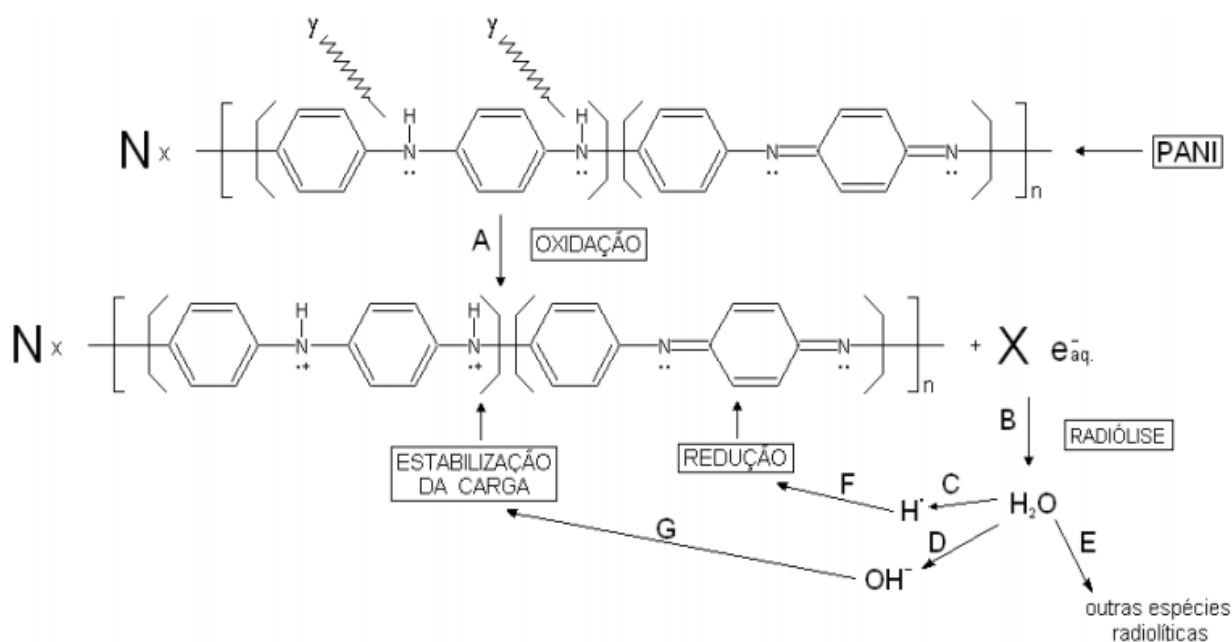
A espessura do material polimérico interfere na extensão da sua degradação, visto que materiais mais espessos limitam a difusão do oxigênio e a penetração dos raios UV pelo material durante as reações de fotooxidação (BORELLY, 2002).

3.5.2 Degradação da Polianilina

Quando submetida à radiação ionizante, a PANi sofre oxidação de sua cadeia polimérica através da retirada de elétrons de sua estrutura. A saída dos elétrons promove a formação de cargas positivas que tornam o polímero carregado (IVANOV, 1992).

Na PANi dopada, na ausência da umidade, o efeito da radiação é sempre o da oxidação da cadeia polimérica aumentando o estado de oxidação e, conseqüentemente, causando um aumento da resistência elétrica e um aumento sutil de sua condutividade. Enquanto que, na presença de umidade, dependendo do estado inicial em que a PANi se encontre (levemente reduzida, oxidada ou não dopada), o efeito observado é uma combinação da oxidação da cadeia polimérica com a radiólise das moléculas de água, resultando na diminuição da resistência (MOYA, 2007). A figura 6 apresenta o mecanismo da irradiação na PANi na presença de umidade.

Figura 6 - Irradiação da Polianilina na presença de água.



Fonte: LIMA, 1999.

A água atua de modo fundamental na variação da condutividade da PANi, como foi comprovado por LIMA (1999)

Pode-se explicar o comportamento da PANi dopada quando está levemente reduzida ou levemente dopada, por:

- Reduzido: ao ser irradiado o processo é puramente oxidativo, de início a condutividade aumenta pelo fato do polímero estar sendo levado pela radiação ao estado de oxidação ideal. Após este ponto, que depende da dose, a contínua oxidação do polímero, por meio da radiação que arranca elétrons da cadeia polimérica, leva a polianilina a um estado de oxidação elevado resultando na diminuição da condutividade.
- Dopado: o processo pode ser explicado como um processo oxidativo do polímero criando um defeito do tipo H^+ na sua estrutura que combinado com OH^- gerados durante a radiólise de moléculas de água existentes no polímero, se estabiliza e desta forma dopa novamente o polímero resultando no aumento da condutividade. As moléculas de água existentes dentro do polímero são finitas e quando estas acabam o processo continua, levando o polímero a um estado de oxidação mais elevado e conseqüentemente, ao aumento da resistência do mesmo (LIMA, 1999).

As reações químicas que ocorrem durante a fotodegradação, podem levar a cisões de cadeia formando grupos carbonila, como as cisões ocorrem predeeminante na fase amorfa, o resultado da degradação produz pequenos segmentos de cadeia que se cristalizam ocasionando o aumento da cristalinidade, conhecida por “cristalização química” (RABELLO, M.S.; WHITE, J. R., 1997).

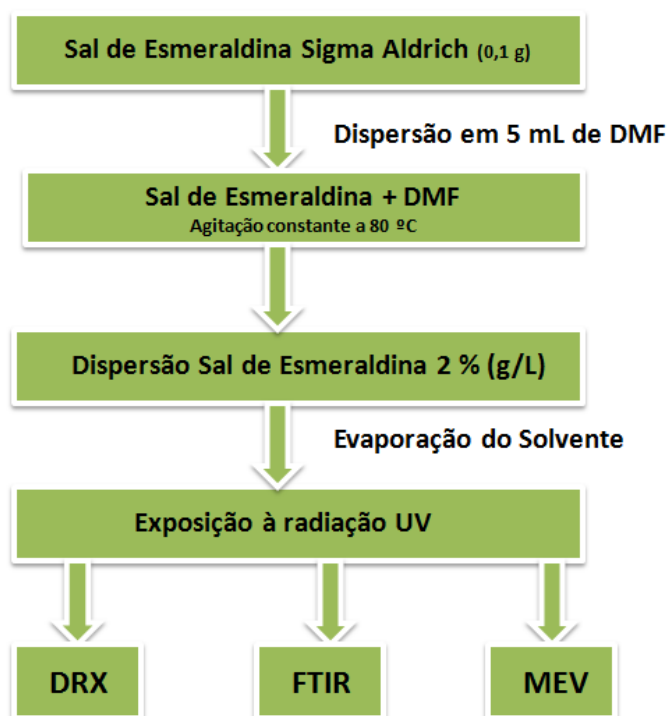
4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

- 0,1g do pó PANi – Sigma Aldrich.
- 5mL de Dimetilformamida (DMF)
- Agitador magnético (IKA C-MAG HS7)

A figura 7 apresenta um resumo da metodologia aplicada neste trabalho.

Figura 7 - Organograma metodologia utilizada



Fonte: AUTORA, 2015.

4.2 Preparação das amostras

A preparação das amostras consistiu na pesagem de 0,1 grama do pó de PANi na forma de sal de esmeraldina, obtida da empresa Sigma Aldrich e dispersão da mesma em 5 mL de dimetilformamida (DMF) com o auxílio de um agitador magnético (IKA C-MAG HS7) durante 25 minutos a uma temperatura de 80°C. Optou-se pelo DMF, pois este solvente apresenta excelente propriedade dispersiva para polímeros de difícil dispersão, para aumentar a superfície de contato do material com a radiação. Após dispersão, a suspensão resultante de 2 % foi vertida em vidro de relógio utilizando um pipetador, como pode ser visto na Figura 8. As amostras foram submetidas à secagem em temperatura ambiente por 24 horas.

Figura 8 - Agitador Magnético, vidro de relógio e pipetador utilizados no preparo das amostras de PANi.

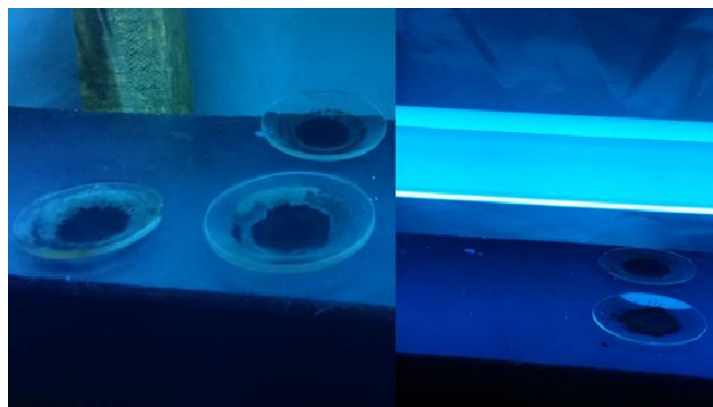


Fonte: AUTORA, 2015.

4.3 Exposição das Amostras

As amostras foram expostas à radiação ultravioleta em câmara composta por duas lâmpadas de 80W da marca LightTech 10/80. A fonte de radiação, assim como os corpos de prova foram mantidos no interior de um recipiente escuro e arejado, a temperatura ambiente, conforme Figura 9.

Figura 9 - Exposição das amostras às lâmpadas ultravioletas de 80 W.



Fonte: AUTORA, 2015.

Os tempos de exposição das amostras previamente dispersas em DMF foram estabelecidos com base na bibliografia e foram de 0 hora (sem exposição), 168 horas, 336 horas, 504 horas e 672 horas e a distância entre as lâmpadas e as amostras foi de 70 mm. Para efeitos comparativos uma amostra não exposta e outra amostra exposta por 672 horas, ambas, não dispersa em DMF foram analisadas. A Figura 8 apresenta um organograma esquemático das atividades desenvolvidas durante o projeto.

Foram utilizados alguns métodos para caracterização da PANi, com o intuito de analisar possíveis degradações ocorridas, como: DRX (Difração de raios-X), FTIR (Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de FOURRIER) e MEV (Microscopia Eletrônica por Varredura).

A Tabela 3 apresenta as amostras utilizadas, o tempo de exposição e as condições de dispersão, as cores adotadas indicam as curvas obtidas nos resultados dos experimentos a seguir.

Tabela 3 - Apresentação das amostras com seus respectivos tempo de exposição e condições.

Amostras	Tempo de Exposição (horas)	Condições
1	sem exposição	Com DMF
2	168	Com DMF
3	336	Com DMF
4	504	Com DMF
5	672	Com DMF
6	672	Sem DMF
7	Sem exposição	Sem DMF

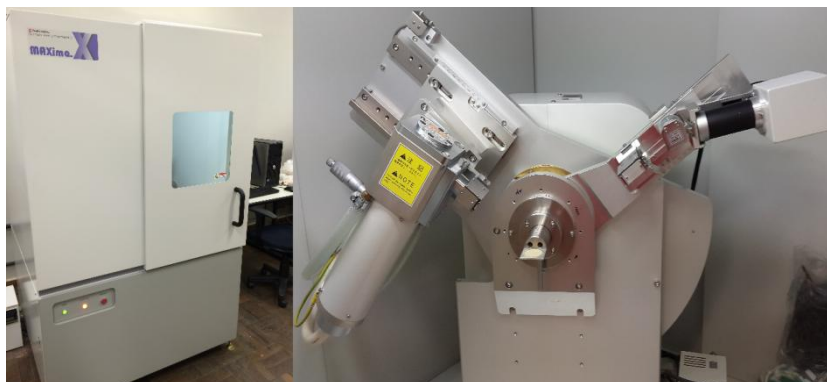
Fonte: AUTORA, 2015.

4.4 Caracterização do polímero – Procedimentos Experimentais

4.3.1 DRX

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer MAXIMA, mostrado na Figura 9.

Figura 10 - Equipamento Shimadzu XRD-700 X-Ray Diffractometer MAXIMA.



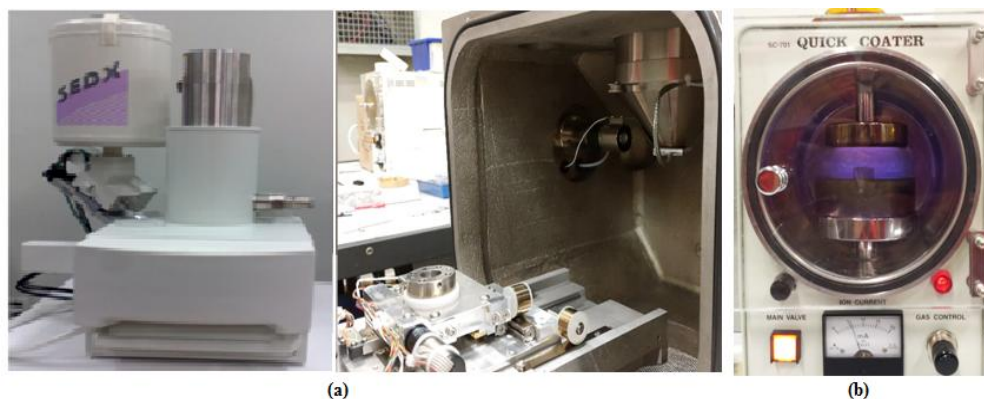
Fonte: AUTORA, 2015.

A voltagem utilizada foi de 40 kV e apresenta uma corrente de 30 mA. A faixa de varredura foi de 10 ° a 90 ° com um passo de 0,02 ° à uma velocidade de 2 °/min e usando radiação de Cu. Através do mesmo, as fases presentes no material foram obtidas, no qual o resultado é um difratograma contendo todos os pontos de reflexão no ângulo em que o material interagiu com o raio-x emitido pelo equipamento. A partir desses ângulos e dos pontos, determina-se a estrutura presente no material.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização da morfologia das amostras do sal de esmeraldina de PANi foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SSX-50 Superscan – Scanning electron microscope. O polímero foi inicialmente fixado em uma fita dupla face de carbono e em seguida revestido com um material condutor (ouro) com o auxílio da máquina Quick Coater do fabricante Sanyu electron para facilitar a retirada de elétrons durante o ensaio MEV. Os equipamentos utilizados podem ser vistos na Figura 12.

Figura 11 - Equipamentos utilizados no ensaio MEV. (a) Equipamento Shimadzu SSX-550 com a vista externa e interna (MEV) (b) Quick Coater (Recobrimento).



Fonte: AUTORA, 2015.

4.3.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização espectroscópica de absorção no infravermelho das amostras de PANi foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro infravermelho Shimadzu modelo IRPrestige21 e um acessório para medição de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de KBr Smiths Detection Dura Sampl IR II, que pode ser visualizado na Figura 12.

Figura 12 - Espectrofotômetro Infravermelho Shimadzu IRPrestige21.



Fonte: AUTORA, 2015.

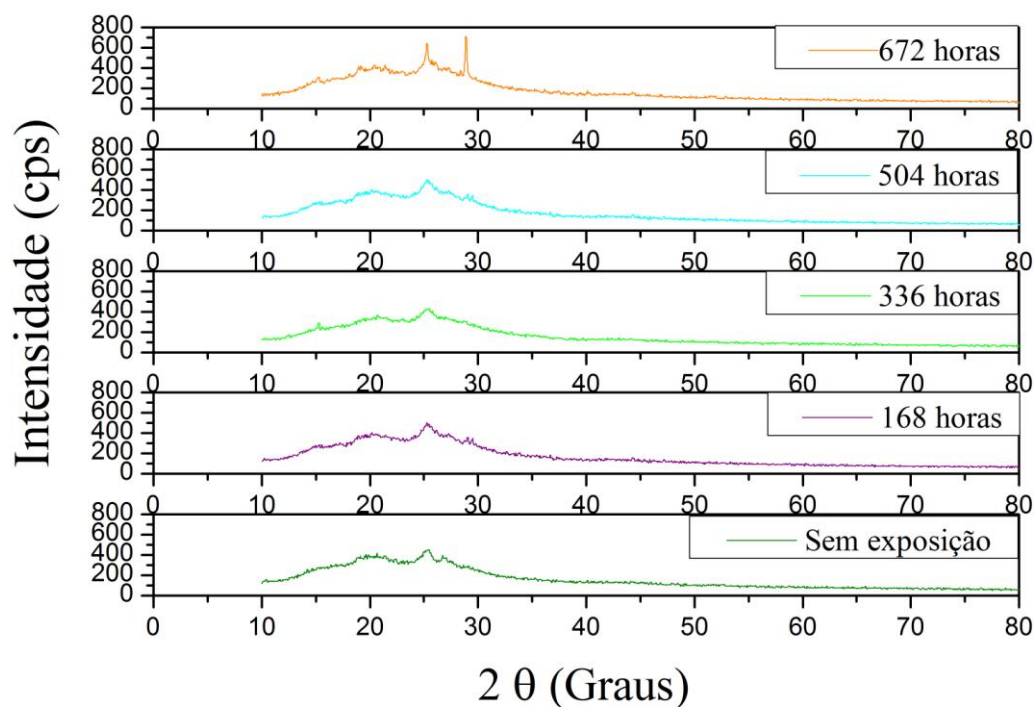
A faixa espectral varrida consistiu na região média 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , sendo realizada 36 varreduras de coleta para a obtenção do espectro IR de cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difractometria de Raio-X (DRX)

A Figura 12 apresenta o resultado obtido para as amostras preparadas com e sem o DMF após exposição ao UV durante 0 hora, 168 horas, 336 horas, 504 horas e 672 horas.

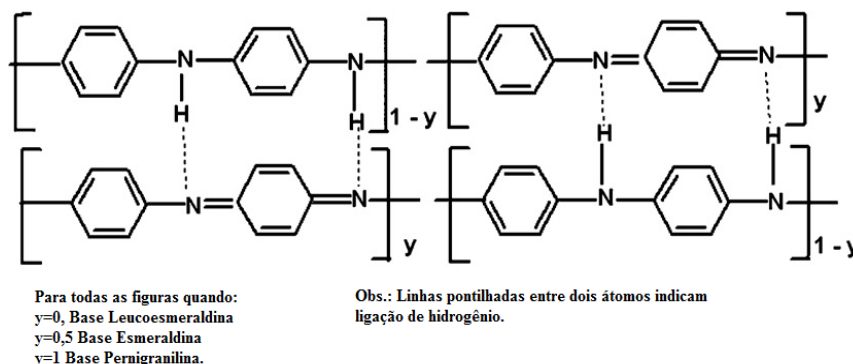
Figura 13 - Difratogramas das amostras de PANi sem exposição ao UV e com exposição de 168 horas, 336 horas, 504 horas, e 672 horas (com DMF).



Fonte: AUTORA, 2015.

Foi possível confirmar, como visto na bibliografia de BHADRA, KHASTGIR (2008), que a PANi apresenta uma estrutura semicristalina em seu estado natural. Os planos dos anéis benzenóides e quinóides são responsáveis pela cristalinidade (SRINIVAS, CH. et al, 2012) bem como a organização de sua cadeia polimérica e a facilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio através dos grupos amina entre as cadeias, como é demonstrado na Figura 14. A presença da ligação de hidrogênio fortalece a união intercadeia e promove uma melhor orientação da estrutura.

Figura 14 - Estrutura química da PANi, mostrando a facilidade da ocorrência de ligações de hidrogênio entre as cadeias, promovendo um aumento da organização e cristalinidade.



Fonte: BHADRA, S. E KHASTGIR, D., 2008.

Os difratogramas das amostras de PANi mostram uma ampla reflexão na região entre os ângulos 2θ igual a 15° e 25° correspondente a porção amorfa característica da PANi, conforme dito nas bibliografias (LEMOS, H., 2012).

A reflexão em $2\theta = 20,7^\circ$ é característico da PANi na forma de sal esmeraldina (POUGET, 1991) e a reflexão aproximadamente em $2\theta = 26^\circ$ caracteriza a PANi em seu estado cristalino (CHAUDHARI, 1996).

A tabela 4 apresenta um resumo das reflexões encontradas do difratograma.

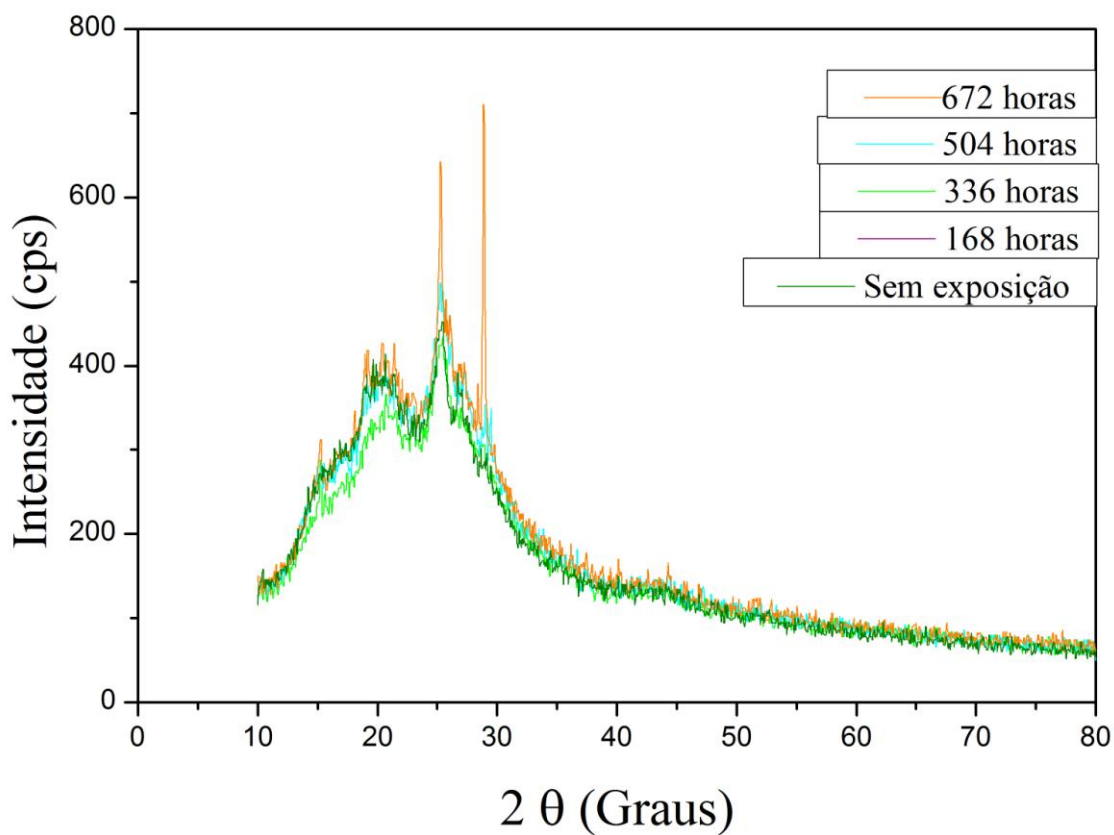
Tabela 4 - Ângulos de reflexão do DRX da PANi

Ângulo (graus)	Correspondência
15-25	Porção Amorfa
20,7	Sal Esmeraldina
26	Cristalina

Fonte: Autora, 2015.

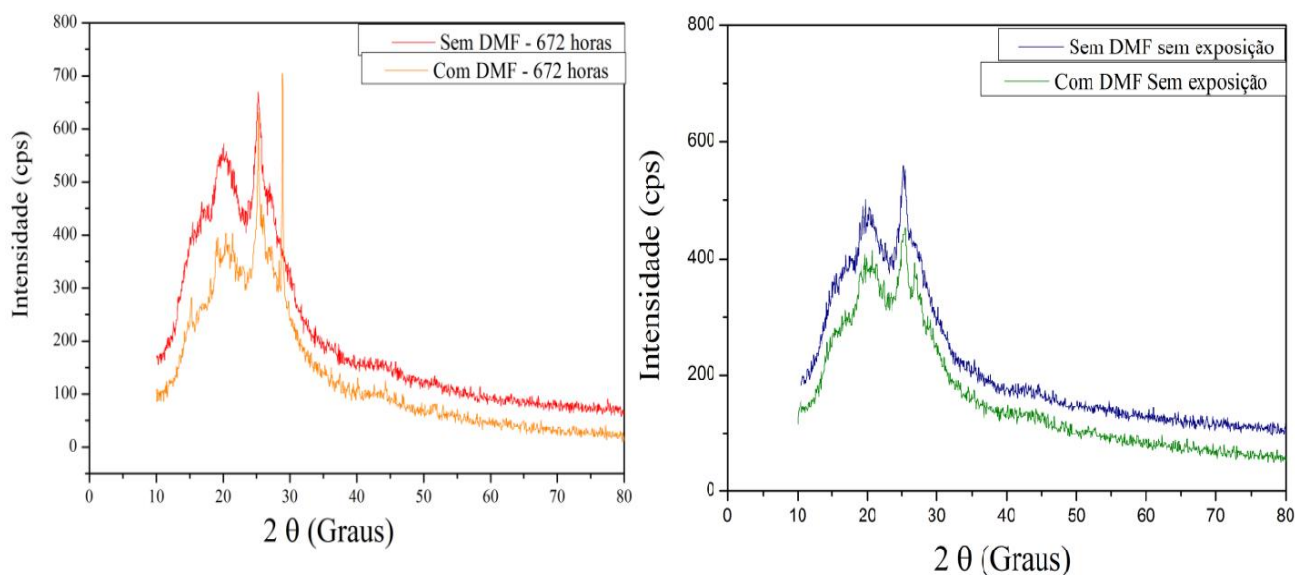
Para facilitar a comparação dos resultados, a Figura 15 apresenta uma sobreposição dos difratogramas de raio X das amostras dispersas com DMF.

Figura 15 – Difratomogramas das amostras de PANi com DMF (sem exposição à radiação e expostas por diferentes tempos).



Fonte: AUTORA, 2015.

Para verificar como a presença do DMF influencia na cristalinidade do polímero foram preparadas duas amostras sem DMF, uma sem exposição ao UV e uma amostra exposta durante 672 horas à radiação. Os resultados obtidos foram comparados com as amostras preparadas com DMF e pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 - Difratomogramas comparativo das amostras com DMF e sem DMF.

Fonte: AUTORA, 2015.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a presença do DMF na amostra não altera os ângulos de reflexão da amostra nem o perfil do difratograma. Também nota-se que, nos tempos de exposição avaliados.

O percentual cristalino das amostras de PANi foi calculado através da razão do somatório das reflexões cristalinas pela área total das reflexões dos difratogramas. O ajuste das gaussianas para cada um dos difratogramas foi o de Lorenz utilizando o software do equipamento XRD-6000/7000 Versão 5.21. Sabe-se que o indicado seria a utilização de no mínimo três amostras, mas devido a quantidade de matéria prima ser insuficiente, foi realizado apenas um ensaio por amostra. O resultado pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 - Teor de cristalinidade calculado das amostras

Amostras	Tempo de Exposição (horas)	Cristalinidade (%)
1	sem exposição	17%
2	168	20%
3	336	19%
4	504	21%
5	672	20%
6	672	18%
7	Sem exposição	16%

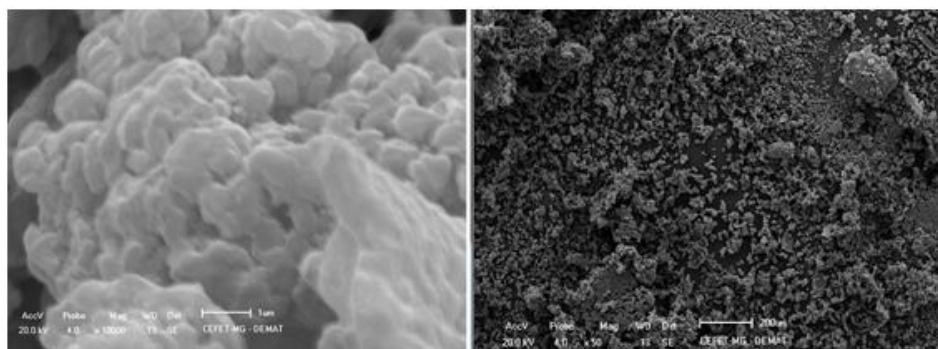
Fonte: AUTORA, 2015.

Os resultados obtidos apresentam, como esperado para um polímero semicristalino, frações amorfas e frações cristalinas. Como trata-se de um método comparativo, apesar do equipamento ser mais impreciso que os cálculos de cristalinidade, pode ser feita uma análise dos resultados (o erro se mantém para todas as amostras). Os valores entre as amostras foram de 16 % e 17 % para a amostra sem exposição e de 18 % a 21 % para as amostras expostas. O aumento da cristalinidade não ocorreu de maneira significativa em todas as amostras que estiveram expostas à radiação, entretanto como o objetivo era comparar os resultados, pode-se afirmar que houve um leve aumento, o que poderia indicar uma possível quebra da estrutura cristalina. Pode-se perceber, entretanto, que não houve um aumento gradativo da cristalinidade com o aumento do tempo de exposição, indicando certa estabilidade do polímero, uma vez que já esteja em contato com a radiação UV.

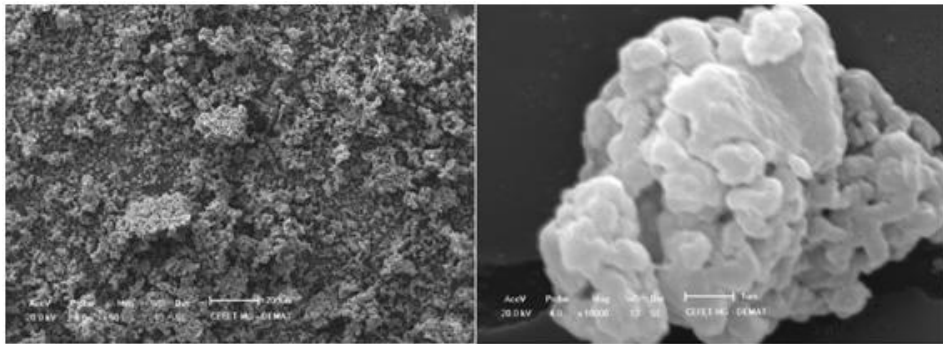
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das microfotografias obtidas é possível observar uma estrutura com elevada quantidade de partículas aglomeradas, o que, segundo LEMOS (2012), caracteriza a utilização de uma maior concentração de reagentes para polimerização da amostra analisada. A Figura 17 apresenta as amostras de PAni preparadas com o DMF após exposição à radiação durante 0 hora (sem exposição – Amostra 01), 168 horas (Amostra 02), 336 horas (Amostra 03), 504 horas (Amostra 04) e 672 horas (Amostra 05). A Figura 16 apresenta também as amostras do polímero puro, sem adição de DMF, sem exposição ao UV (Amostra 07) e exposta por um período de 672 horas (Amostra 06).

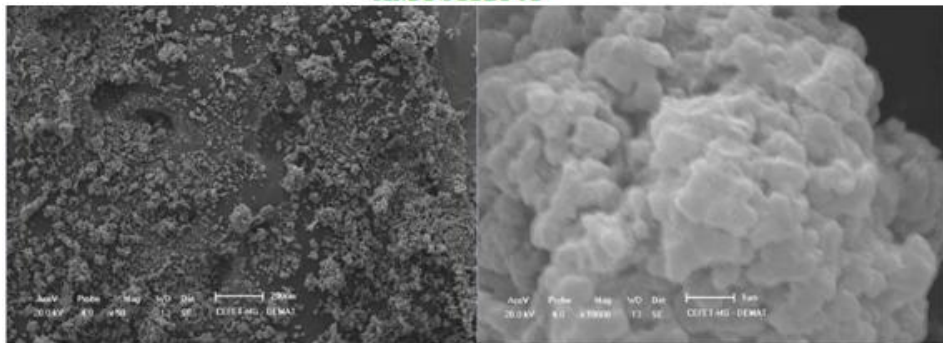
Figura 17 - Microscopia Eletrônica por Varredura das amostras de PAni



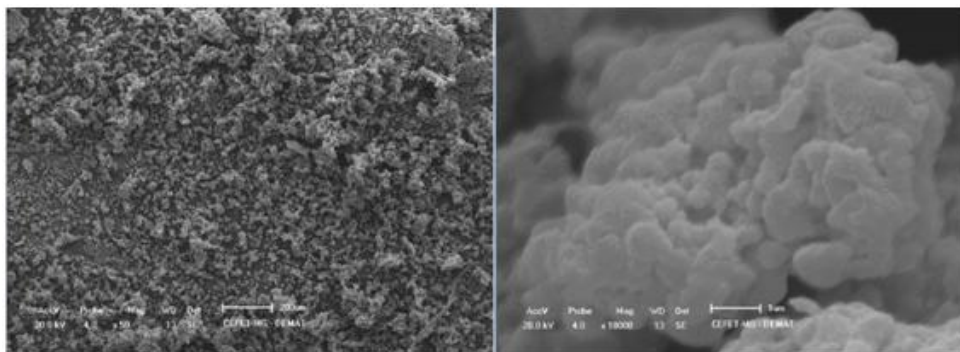
AMOSTRA 07



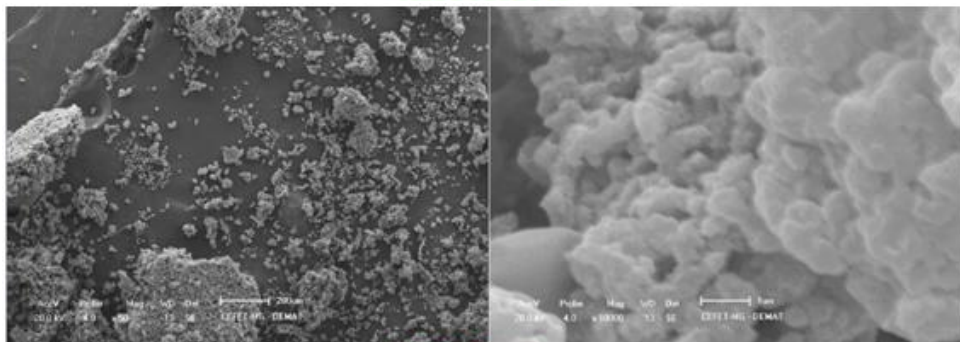
AMOSTRA 01



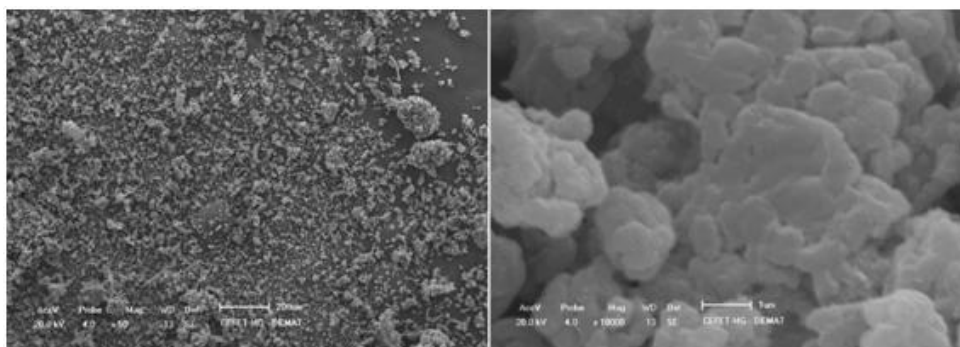
AMOSTRA 02



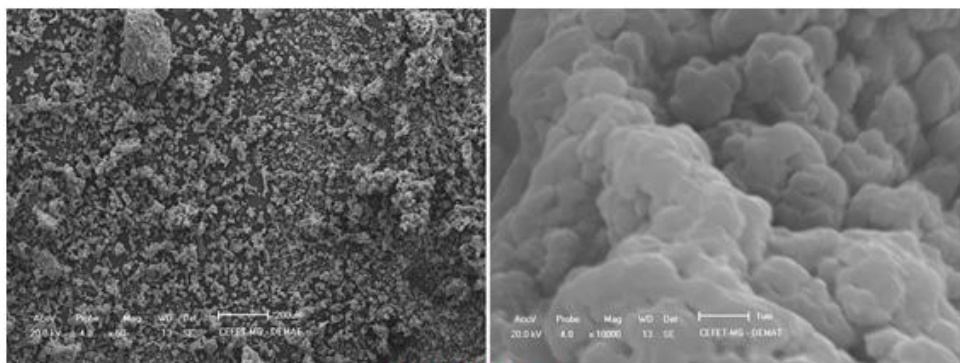
AMOSTRA 03



AMOSTRA 04



AMOSTRA 05



AMOSTRA 06

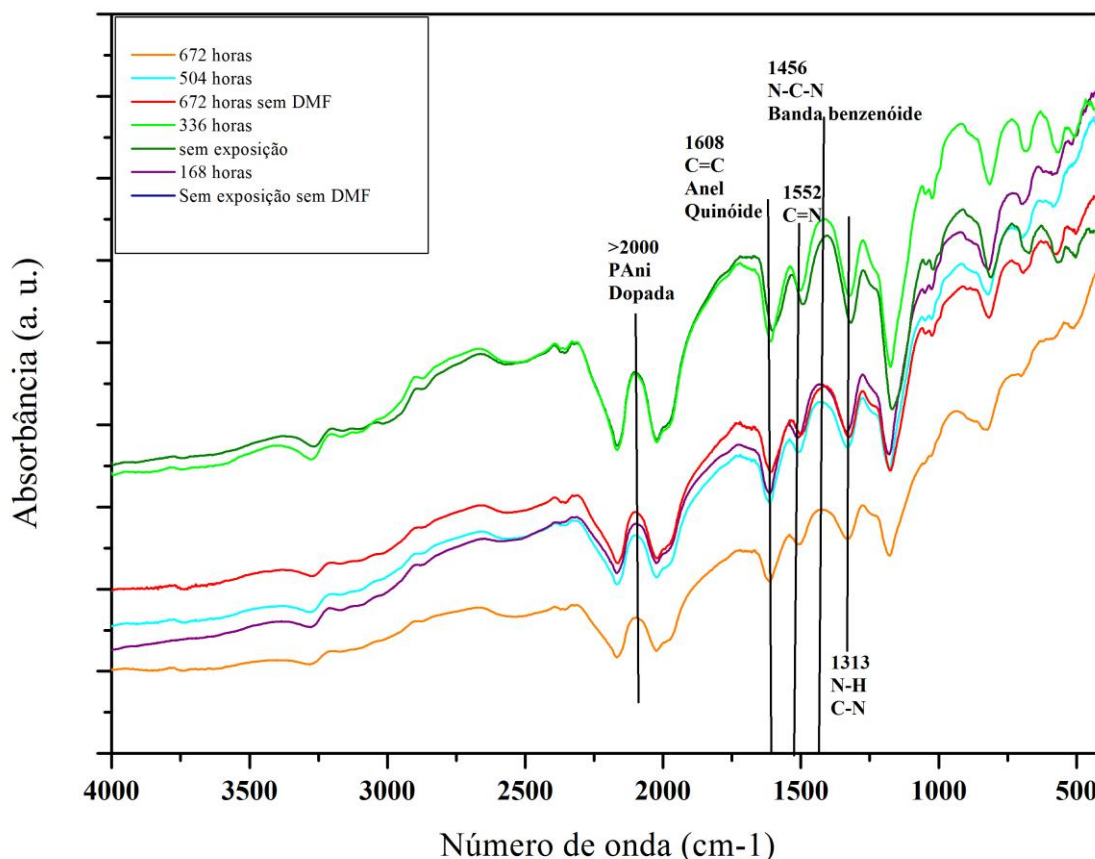
Fonte: AUTORA, 2015.

Como pode ser observado na Figura 17, a morfologia das amostras não sofreu grandes modificações após sua exposição à radiação ionizante UV, e a adição do DMF não influenciou na estrutura morfológica do polímero, tendo apenas dispersado o material para aumentar a superfície de exposição à radiação.

5.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos são apresentados na Figura 18. A fim de comparar as amostras, os espectros foram sobrepostos e apresentam o valor do número de onda de cada um das bandas apresentadas.

Figura 18 - Espectro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de PANi.



Fonte: AUTORA, 2015.

Segundo *ZHOU et al* (2009) a absorção do infravermelho em comprimentos de onda superiores a 2000 cm^{-1} é característico dos portadores de carga livres na PANi em seu estado dopado, comprovando assim a utilização da PANi na forma de sal de esmeraldina.

A banda entre 1630 cm^{-1} e 1760 cm^{-1} indicaria a presença de grupos funcionais do tipo carbonila, o que, segundo *RABELLO E WHITE* (1997), conforme dito anteriormente, é justificado pela ocorrência de reações químicas que durante a fotodegradação, podem levar a cisões de cadeia formando grupos carbonila. Entretanto, não foram encontrados picos específicos que comprovassem tal afirmação, não podendo assim confirmar a quebra da cadeia da PANi.

A banda de absorção representado em 1608 cm^{-1} indica a ligação química C=C presente no anel quinóide, confirmado ainda pelo pela banda em 1552 cm^{-1} , pois trata-se da absorção característica da ligação C=N da banda quinóide da estrutura enquanto as bandas de 1500 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} são característicos da banda benzenóide N-C-N (*MOUSSA, M.A., et al*, 2015).

As demais bandas em 1313 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} , 862 cm^{-1} , 825 cm^{-1} e 694 cm^{-1} são característicos de torções de N-H e aos estiramentos de C-N, C-C e C-H do anel aromático (LEMOS, 2012).

A Tabela 6 apresenta um quadro resumo das ligações química características de cada número de onda apresentado no espectro de absorção de infravermelho da PANi.

Tabela 6 - Resumo das ligações químicas característicos de cada número de onda apresentado no espectro de absorção de infravermelho da PANi

Número de onda (cm-1)	Ligação química/ características
>2000	Pani Dopada
1608	C=C anel quinoide
1552	C=N banda quinoide
1630 a 1760	C=O carbonila
1500 e 1456	N-C-N banda benzenóide
1313, 1290, 1049, 862 e 694	N-H, C-N, C-C, C-H

Fonte: AUTORA, 2015.

É possível observar certa semelhança nos espectros de absorção das amostras ensaiadas, expostas ou não à radiação e dispersas ou não em DMF, o que indica a manutenção dos grupos orgânicos mesmo após a exposição ao UV e utilização do dispersante DMF e suas características condutoras.

6 CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos associados a outros trabalhos a respeito da caracterização da PANi é possível concluir que a radiação ultravioleta, limitada pelos tempos e condições experimentais adotadas, não exerceu influência significativa na estrutura e morfologia do polímero.

Com as microscopias eletrônicas de varredura e difratogramas de raio-X foi possível comprovar que a dispersão da amostra no solvente DMF, com a finalidade de aumentar a superfície de exposta à radiação, não alterou os resultados obtidos.

Os resultados obtidos no difratograma de raio-X puderam confirmar que a PANi estudada apresenta uma estrutura semicristalina (como as apresentadas na literatura), e que a amostra exposta à radiação UV por um período maior, apresentou pontos distintos de reflexão ao compará-la com as demais amostras indicando possível início de degradação. Além disso, a partir da cristalinidade calculada, constatou-se um leve aumento da mesma após a exposição à luz, tanto para a amostra dispersa com DMF, quanto para a amostra pura, não sendo possível afirmar que há a ocorrência de certa cisão da estrutura do polímero ao entrar em contato com o UV.

Conclui-se que a PANi na forma de sal de esmeraldina é pouco sensível à radiação ultravioleta, dentro dos limites deste experimento, uma vez que não foram observadas mudanças significativas em sua morfologia (MEV), nem houve uma confirmação de degradação nos resultados obtidos no difratogramas de raio-X e nos espectros de absorção de infravermelho.

Pode-se concluir a partir dos resultados obtidos neste trabalho que a PANi poderia ser utilizada na fabricação de painéis solares, entretanto, para uma melhor correlação com a aplicação proposta sugere-se uma exposição ao sol (ou radiação UV como ocorreu neste trabalho) por longos períodos, simulando a atuação em painéis solares. E, também, a exposição da PANi na forma de filmes contínuos sobre substratos simulando-se assim os testes experimentais à aplicação em células fotovoltaicas.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de continuidade deste trabalho, tem-se a avaliação da condutividade do polímero em todas as amostras, para elucidar o comportamento elétrico da PANi verificando assim uma possível manutenção desta propriedade para uma aplicação concreta em células fotovoltaicas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. M. S. P. D. **Polímeros condutores - Fundamentos e aplicações**. Dissertação de Mestrado, USP, 2010.
- AKCELRUD L.: Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v 28, p. 875-962, 2003.
- AOKI K.; TANO S.: **Simultaneous occurrence of polymerization and decomposition of polyaniline films**. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 1491-1496, 2005.
- AUGUSTO, T. **Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina**. Trabalho de conclusão: disciplina de preparação pedagógica, 2009.
- BHADRA, S. E KHASTIGIR, D., **Extrinsic and Intrinsic structural change during heat treatment of polyaniline, by 3S**, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2008.
- BORRELLY D. F.: **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**. 108 p. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, SP 2002.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 2002.
- CAN M.; PEKMEZ N. O.; YILDIZ A.: **Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline**. *Polymer*, v. 44, p. 2585-2588, 2003.
- CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos**. Tese de Doutorado, UFPR, 2010.
- CARNEIRO, J. R.; ALMEIDA, P. J.; LOPES, M. L. **A importância da incorporação de aditivos químicos nos geotêxteis de polipropileno**. 10º Congresso Nacional de Geotecnia - Geotecnia Multidisciplinar. Universidade Nova de Lisboa. Portugal, 2006.
- CHAUDHARI, H. K. E KELKAR, D. S. **X-ray diffraction study of doped polyaniline**. *Journal of Applied Polymer Science*. Volume 62, Issue 1, pag 15–18, 1996.
- CONROY, K. G.; BRESLIN C. B. **The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: Electrochemical activity and corrosion protection properties**. *ELECTROCHIMICA ACTA*, Irlanda, 2003.
- DE PAOLI M. A., **Degradação e estabilização de polímeros**. Chemkeys, Brasília, 2008.
- DE SOUSA,R.A.;ARAÚJO,O.A.;FREITAS,P.S.;DE PAOLI, M.A. **Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-Piloto**. *Química Nova*. Campinas-SP. Brasil. v.26, n.6, p.938-942, 2003.
- EPSTEIN, A. J., MACDIARMID, A. G., **“Polyanilines: from solitons to polymer metal, from chemical curiosity to technology”**, *Synthetic Metals*, v. 69, p. 179, 1995.

GENIES, E. M. *et al.* **Mol. Cryst. Liq. Synthetic Metals**, Lausanne, v.125, p.23-42, 1985.

GREENHAM N. C.; FRIEND R. H.: **Semiconductor device physics of conjugated polymers**. *Sol. Stat. Phys.*, v. 49, p. 5-7, 1995.

HEEGER, A. J. **Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)**. *Angewandte Chemie International Edition* Volume 40, Issue 14, pages 2591–2611, July 16, 2002.

INZELT, G., **Conducting Polymers: a New Era in Electrochemistry**. Springer, Nova York, 2008.

IVANOV V. S.: **Radiation chemistry of polymers**. USP, Utrech, The Netherlands, 1992.

LIMA, A. P. da C., **Efeitos da radiação gama nas propriedades elétricas da polianilina**. Dissertação (Mestrado) em Dosimetria e Instrumentação, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 1999.

JUNIOR, D. C. **Desenvolvimento de Célula Fotovoltaica Utilizando Polianilina e Eletrólito Polimérico**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, 1999.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. **Frontiers of Polymers and Advanced Materials**. Prasad, P. N., ed.; Plenum Press, p. 251, New York, 1984.

MAIA D.; DE PAOLI M-A.; ALVES O. L.; ZARBIN A. J. G.; NEVES S.: **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. *Química Nova*, v. 23, p. 204-215, 2000.

MARCOLONGO, L. G., **Intro à Nanociência e Nanotecnologia – PLEDs. Caracterização e funcionamento**. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/1669811/>> Acesso em 15 de Nov. 2015.

MARIANO, L. C. **Estudo Das Propriedades Elétricas Do Compósito De Polianilina E Nanotubos De Carbono Com Aplicação Em Transistores De Efeito De Campo**. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2012.

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

MATVEEVA,E.S. **Residual Water as a Factor Influencing the Electrical Properties of Polyaniline.The Role of Hydrogen Bonding of the Polymer with Solvent Molecules in the Formation of a Conductive Polymeric Network**. *Espanha*.V.79,n.2,p.127-139,maio 1996.

MOURATO A., **Synthesis and Characterisation of Electroactive Polymer-Metal Nanoparticle Catalyst Composites**, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa; University of Bern, 2007.

MOUSSA, M. A., *et al.* **Electrical investigations of polyaniline/sulfonated polystyrene composites using broadband dielectric spectroscopy.** Synthetic Metals. Elsevier, 2015.

MOYA, L. M., **Efeitos da Radiação sobre Propriedades Eletroquímicas da Polianilina** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MUKHIN, K. N. **Experimental nuclear physics. Physics of atomic nucleus.** Moscow: Mir Publishers, vol. 1, 1987.

HILL, DJ. T.; DONG, L.; O'DONNELL, J.H. **Polymer Degradation Stability.** p.40, 1994.

PADILLA, R., **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina.** Instituto Maxwell. PUC-Rio, 2011.

POUGET, J. P., **X-ray structure of polyaniline – Macromolecules.** Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00003a022>> Acesso em 02 nov. 2015.

PRON A.; RANNOU P.: **Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors.** Progress in Polymer Science, v. 27, p. 135-190, 2002.

RABELLO, M.S. E WHITE, J. R., **Polymer Degradation Stability.** p. 56, 1997

REZENDE,R.F.M.C.,MARTIN,I.M.,DE PAOLI,M.A. **Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas.** Polímeros:Ciência e Tecnologia.São Paulo, Brasil. v.10, n.3, p.130-137, 2000.

RODRIGUES, P. C.. **Síntese, Caracterização e Correlações Estrutura/Propriedade de Redes Mistas de Polianilina/Poliuretano com Arquitetura Molecular Pré Desenhada.** Tese de Doutorado, 2003.

ROTH S.; GRAUPNER W.. *Conductive polymers: evaluation of industrial applications.* Synthetic Metals, v. 55, p 3623-3631, 2002.

SALVATIERRA, V. R. **Nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono obtidos por polimerização interfacial.** Dissertação de Mestrado, UFPR, 2010.

SANTANA, A. T. **Polímeros Condutores: Estudos e Utilização de polímeros condutores.** Trabalho de Conclusão de Curso. UEZO, Rio de Janeiro, 2012.

SARSBY, R. W. (Edited by). *Geosynthetics in Civil Engineering.* The Textile Institute. Woodhead Publishing Limited. 308 pages. Cambridge, England, 2007.

SHIMANO J. Y.; MACDIARMID A. G.: *Phase segregation in polyaniline: a dynamic block copolymer.* Synthetic metals, v. 119, p. 365-366, 2001.

STEJSKAL, J. G e GILBERT, R. ***Polyaniline. Preparation of a Conducting polymer.*** *International union of pure and applied chemistry*, v. 74, n. 5; 2002.

VIANA, H. e ANTUNES, R.A.. **Degradação de Polímeros e Corrosão.** Disponível em: <http://www3.fsa.br/materiais/deg_intro.pdf> Acesso em 21 dez. 2014.

WOLSZCZAK, M.; KROH, J. and ABDEL-HAMID, M. M. **Effect of ionizing radiation on polyaniline solutions.** *Radiat. Phys. Chem.*, v. 47, n.6, p. (859-867), 1996

ZHENG, H., **Preparation of polyaniline nanofibers using the organic solution of aniline as seed, epolymers**, nº 106, 2008

ZHOU, T., *et al.* **Influence of external voltage on the reprotonated polyaniline films by Fourier Transform Infrared spectroscopy**, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, 2009.