

POLIANILINA E O ADVENTO DOS POLÍMEROS CONDUTORES: uma breve análise

Bruno Bandeira Reis

Graduando em Engenharia de Produção
Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

Gabriel da Cruz Dias

Docente-Mestre; Universidade Estadual de Maringá – UEM

Willian Pereira Gomes

Docente-Mestre; Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

RESUMO

Os polímeros intrinsecamente condutores desde sua descoberta tem atraído atenção dos pesquisadores não só pela grande versatilidade, mas como o potencial tecnológico, de uma maneira que tal advento tem sido cada vez mais abordado na área da pesquisa. Neste trabalho busca-se desenvolver uma breve análise, obter melhores informações, além da formação de um referencial teórico dos polímeros condutores, e suas possíveis aplicações, visando trabalhos futuros, com uma ênfase no polímero polianilina. A ideia de se estudar e se endentar este tipo de material se da em se compreender seu avanço e aplicabilidade nas diferentes áreas da engenharia, uma vez que estes novos materiais possibilitam diferentes combinações como das excelentes propriedades mecânicas e a alta processabilidade já conhecidas de alguns polímeros convencionais.

PALAVRAS-CHAVE: Polímeros; Polianilina; Condutividade; Aplicações.

INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta, por Chiang e colaboradores (1977), os polímeros condutores intrínsecos e as propriedades elétricas e magnéticas de compósitos e blendas condutoras têm sido intensivamente estudada.

Os polímeros condutores intrínsecos são materiais que quando expostos a determinados agentes químicos, oxidantes ou redutores têm sua condutividade aumentada em algumas ordens de grandezas, podendo atingir valores típicos a dos metais (FAEZ; REZENDE, 2000^a; MATTOSO, 1993).

Esses “metais sintéticos” passam a ter um grande potencial para aplicações tecnológicas como dispositivos eletrônicos (WONG, 1993), sensores (BARTLETT; PARTRICIA; SIN, 1989), diodos emissores de luz (GUSTAFSSON *et al.*, 1992), (PARKER, 1994) e muitas outras, por apresentaram maiores proveitos tecnológicos

e científicos. Um comportamento distinto da condutividade elétrica e novas propriedades têm despertando muito interesse na área da pesquisa.

Dentre os polímeros condutores intrínsecos destaca-se a polianilina – Pani devido a sua estabilidade química, no seu estado dopado em condições ambientais, sua fácil síntese química e o monômero a baixo custo (MATTOSO, 1993), (ROTH; GRAUPNER, 1993). Assim a utilização deste material na engenharia/produção de compósitos e blendas poliméricas, por exemplo, tem se tornado cada vez mais frequente ao longo dos anos (PUD *et al.*, 2003).

1 METODOLOGIA

O trabalho foi realizado por meio de pesquisa bibliográfica realizada através de busca de livros, artigos, resoluções e legislações publicados nas bases de dados eletrônicas *Scientific Electronic Library Online Brasil* (SciELO).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Até a segunda metade do século passado materiais poliméricos eram conhecidos por apresentarem fortes características como leves, flexíveis e isolantes e possuem ligações covalentes fortes e direcionais impossibilitando assim a movimentação de portadores de carga, apresentando uma estrutura constituída por macromoléculas de hidrocarbonetos com alto peso molecular e unidades repetitivas conhecidas como meros (CALLISTER, 2012; CANEVAROLO, 2002; MANO, 1999; MARINHO, 2005).

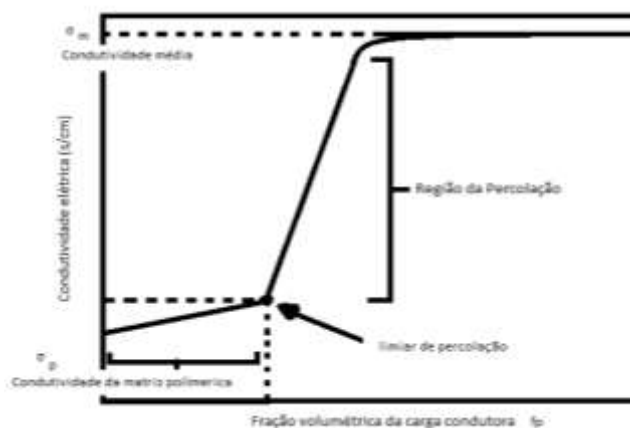
Desde 1950 tem-se a ideia de associar as boas propriedades mecânicas dos polímeros às propriedades elétricas dos metais com a incorporação de cargas condutoras como negro de fumo, fibras, grafite, carbono vítreo, partículas metálicas ou mistura de óxidos metálicos e entre outros (MANO, 1999). Esses materiais então chamados de polímeros condutores extrínsecos.

2.1 A IDEIA DO POLÍMERO CONDUTOR EXTRÍNSECO

A incorporação de aditivos através de mistura física de condutores de eletricidade em uma determinada matriz como em um polímero isolante, permite modificar a condutividade da matriz polimérica potencializando sua aplicação tecnológica (MAZUMDAR, 2002; HARPER, 2000). As propriedades irão depender de alguns fatores como: a composição química e concentração de cada constituinte; a interação interfacial entre matriz e aditivo; e a morfologia da mistura e até condições de preparo do material (STRÜMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 2000; MARTINS, 2012).

As propriedades finais desses novos compósitos condutores são influenciadas pelo tamanho, formato, propriedades e a área superficial do condutor incorporado, da dispersão e distribuição das partículas da fase dispersa, e principalmente da concentração e compatibilidade entre as fases presentes (STRÜMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 2000; MARTINS, 2012). Fatores, como a fração em volume (f_p) ou em massa dos componentes do compósito devem ser considerados, pois é a partir de uma dada concentração do material incorporado que teremos um aumento de sua condutividade elétrica (Figura 1). Isso ocorre, pois o aumento da concentração do material incorporado cria caminhos condutores ou redes condutoras no interior da matriz. Essa concentração crítica é chamada de limiar de percolação e é explicada pela teoria da percolação (STRÜMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 2000).

Figura 1: Condutividade elétrica em função da porcentagem de material condutor em uma matriz isolante. (f_p = fração volumétrica da carga, σ_p = condutividade da matriz polimérica condutora, σ_m = condutividade média).

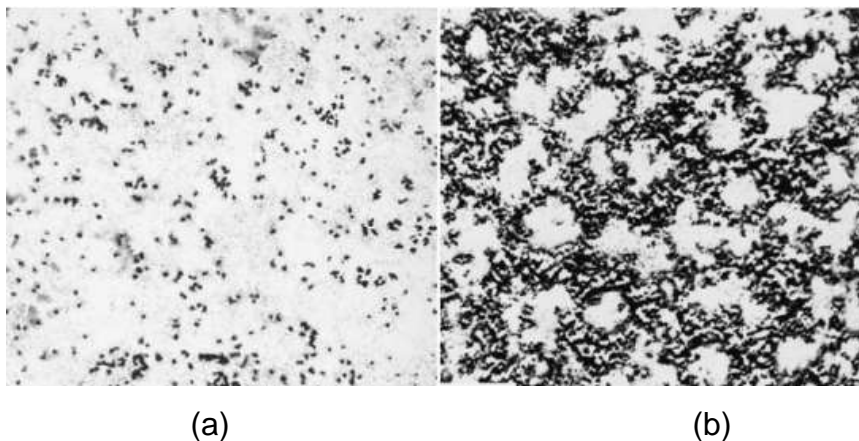


Fonte: Adaptado de Mamunya *et al.* (2002).

Para concentrações abaixo do limiar de percolação, a condutividade do compósito é igual à condutividade da matriz polimérica. A partir de uma quantidade crítica específica da partícula condutora, por exemplo, ocorre um aumento significativo da condutividade elétrica do compósito (STRÜMPLER e GLATZ-REICHENBACH, 2000; MARTINS, 2012; MÓCZÓ; PUKÁNSZKY, 2008; MAMUNYA, *et al.*, 2002).

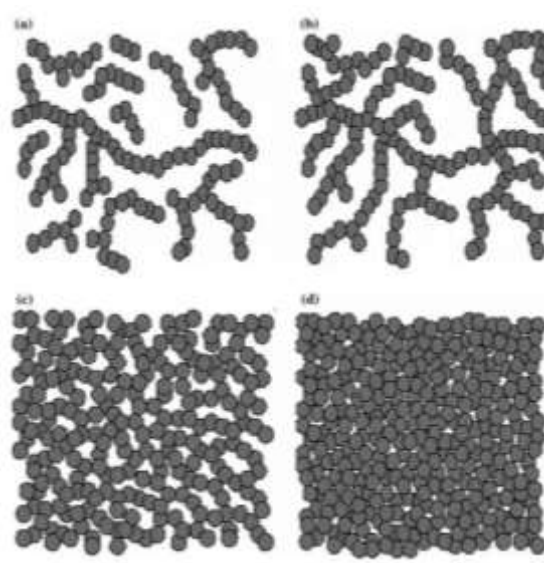
Na região, conhecida como região de percolação, as partículas do aditivo condutor ficam cada vez mais próximas ou em contato, formando uma rede tridimensional condutora na matriz, resultando com isso um aumento substancial da condutividade elétrica do material. A Figura 2 ilustra micrografias de compósitos de PVC com partículas de níquel (MAMUNYA *et al.*, 2002). Em (2a) baixas quantidades de cargas condutoras (níquel), apresentando uma distribuição mais aleatória e em (2b) maiores quantidades de cargas com o aumento dos caminhos condutores. A Figura 3 ilustra a formação de uma rede condutora no interior de uma matriz.

Figura 2: Micrografia de uma amostra isolante de Policloreto de Vinila (PVC) com a incorporação de cargas condutoras de eletricidade de níquel (Ni), em (a) antes do limiar de percolação e em (b) após o limiar de percolação.



Fonte: Adaptado de Mamunya *et al.* (2002).

Figura 3: Formação da rede condutora em (a) no limiar de percolação, (b) pouco acima do limiar de percolação, (c) acima do limiar e (d) muito acima do limiar de percolação.



Fonte: Rahama e Khastgir (2011).

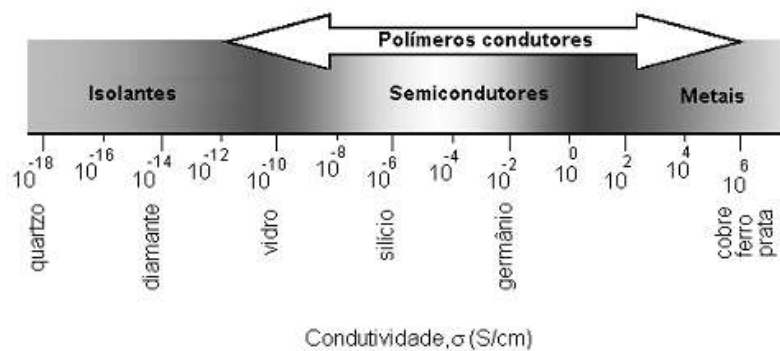
Trabalhos reportam que o limiar de percolação deve ser preferencialmente o menor possível para preservar as propriedades mecânicas do material polimérico, por exemplo, não prejudicar o processamento e não aumentar o custo do material final e até pelo caráter abrasivo das partículas no interior da matriz. A escolha adequada do aditivo incorporado e da matriz polimérica exerce influência nas propriedades do compósito (STRÜMPLER; GLATZ-REICHENBACH, 2000; MARTINS, 2012; MÓCZÓ e PUKÁNSZKY, 2008; MAMUNYA, et al, 2002; RAHAMA e KHASTGIR, 2008). Os materiais incorporados mais utilizados são o negro de fumo (RAHAMA e KHASTGIR, 2008); níquel (MAMUNYA, et al, 2002), (HEINIG, et al. 2004), fibras (DANG; ZHANG; TJONG, 2004; BARDASH, et al, 2008), entre outros, até polímeros intrinsecamente condutores, já sintetizados, são utilizados como aditivos condutores em matrizes de polímeros isolantes (MARTINS, 2012).

2.2 OS POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS

Os polímeros condutores intrínsecos são materiais poliméricos que quando expostos a agentes redutores ou oxidantes têm sua condutividade aumentada algumas ordens de grandezas, alcançando valores próximos a dos metais, a Figura 4 ilustra a classificação destes materiais. Eles também podem ser chamados

de polímeros conjugados, pois apresentam uma alternância de ligações duplas e simples ao longo de sua cadeia polimérica. A Figura 5 ilustra a estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores e a faixa de condutividade alcançada pelos mesmos (FAEZ *et al.*, 2000b; MEDEIROS *et al.*, 2012). A Figura 6 apresenta um esquema das diversas aplicações tecnológicas dos polímeros intrinsecamente condutores (NEVES *et al.*, 2000).

Figura 4: Classificação de diferentes materiais segundo sua condutividade elétrica.



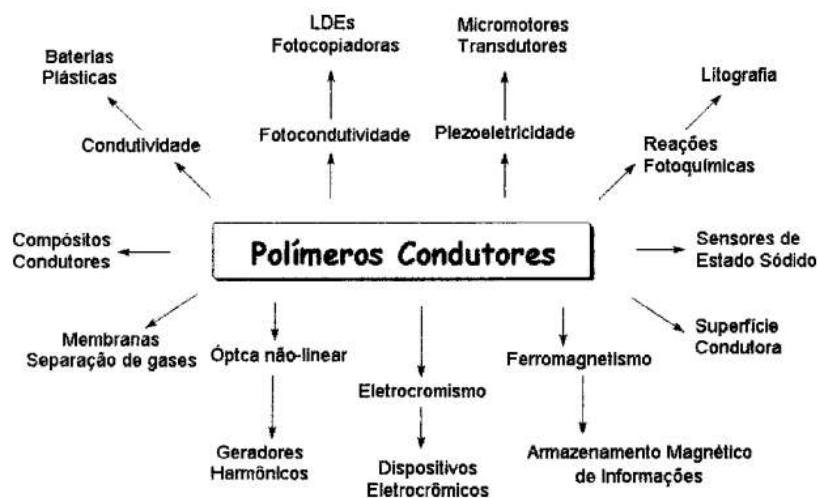
Fonte: Medeiros *et al.* (2012).

Figura 5: Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores e sua condutividade elétrica alcançada.

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
<chem>*C=CC=CC=CC=C*</chem> Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
<chem>*c1ccc(cc1)/N=C/c2ccc(cc2)/N=C/c3ccc(cc3)Nc4ccc(cc4)N*</chem> Polianilina	10 a 10 ³
<chem>*c1cc[nH]c1-c2c[nH]c2-c3c[nH]c3-c4c[nH]c4*</chem> Polipirrol	600
<chem>*c1ccsc1-c2csc2-c3csc3-c4csc4*</chem> Politioleno	200
<chem>*c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)*</chem> Poli(p-fenileno)	500
<chem>*c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc(cc3)/C=C/c4ccc(cc4)*</chem> Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: Faez *et al.* (2002).

Figura 6: Aplicações conhecidas para polímeros intrinsecamente condutores em função de suas propriedades.



Fonte: Neves *et al.* (2000).

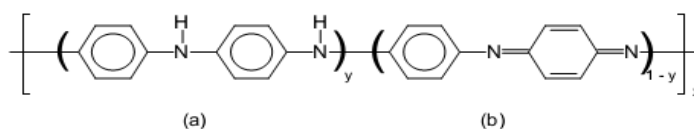
2.3 POLIANILINA: PANI

Entre os polímeros condutores, estudos envolvendo a polianilina e seus derivados tem se tornado constante, devido apresentar boas propriedades elétricas, ópticas, térmicas e químicas, sua obtenção pode ser diretamente da oxidação de seu monômero, ou seja, pela síntese química ou pela oxidação em um eletrodo, a síntese eletroquímica (MATTOSO, 1993; HAN *et al.*, 2002; HEINIG *et al.*, 2004).

A síntese química da polianilina pode ser conduzida através da utilização de diferentes agentes oxidantes como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 entre outros. A temperatura de polimerização é usualmente entre 0 e 2°C o que favorece a obtenção de cadeias mais longas da Pani, uma vez que as condições de preparo são cruciais para boa condutividade elétrica do polímero (MATTOSO, 1993).

A polianilina pode apresentar uma estrutura química não dopada alternada de parcelas reduzidas e oxidadas ao longo de sua cadeia (Figura 7), onde o valor de y pode variar apenas entre 0 e 1.

Figura 7: Estrutura química não dopada da polianilina em (a) parcela reduzida e em (b) parcela oxidada.

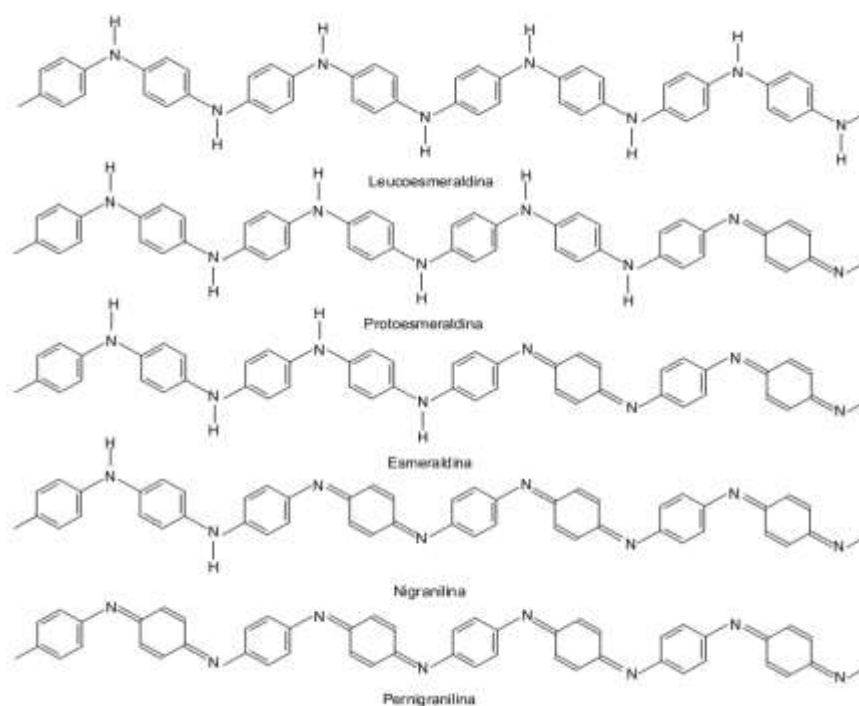


Fonte: Mattoso (1993).

Neste intervalo encontramos os 5 graus distintos de oxidação que caracterizam os estados da polianilina, como ilustrado na Figura 8. Os graus de oxidação da Pani podem ser denominados como leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, variando o valor de y respectivamente iguais a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0. (MATTOSO, 1993).

A base esmeraldina (EB), a mais estável de todas as estruturas química da Pani, surge somente quando $1-y = 0,5$, ou seja, a forma com 50% oxidado e 50% reduzido, sendo compostas de uma sequência alternada de duas unidades benzênica e uma unidade quinoide onde nesta a condutividade da Pani é máxima, sempre 50% e desta forma a dopagem da Pani não é homogênea. (NEVES, et al, 2000).

Figura 8: Estados da oxidação da polianilina, a partir de seu octâmeros.



Fonte: Medeiros et al. (2012).

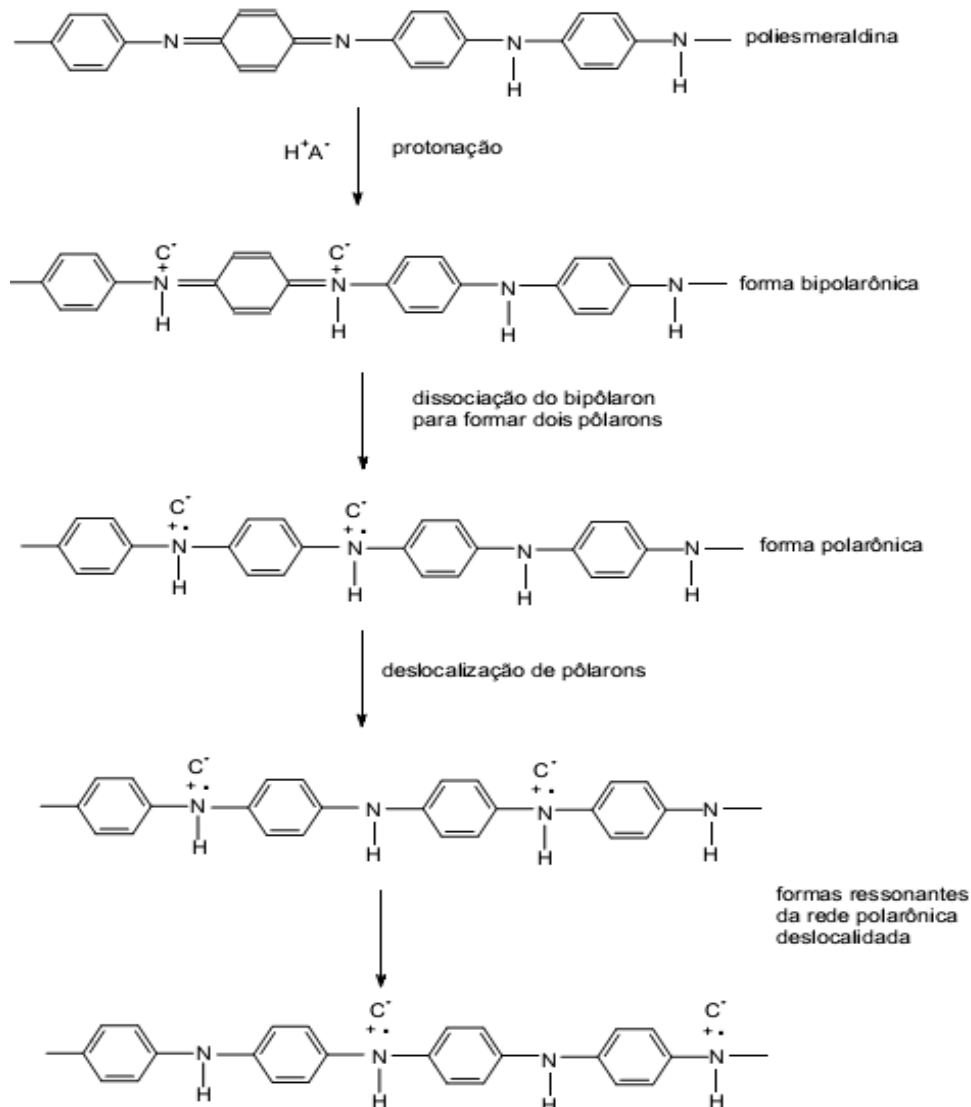
A Pani é um típico fenileno com grupo (-NH-) com cadeia polimérica flexível, isso quimicamente, ligados a anéis fenilos em ambos os lados. A principal diferença entre a Pani e outros polímeros condutores é a presença de um átomo de nitrogênio imina entre os anéis fenólicos. A presença desse átomo na cadeia polimérica confere um processo de oxidação diferentes dos demais polímeros. (HEEGER, 2001; CHIANG; MACDIARMID, 1986). A oxidação da anilina ocorre por meio de uma reação de protonação em solução ácida aquosa, onde não há alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina resulta na formação do sal de esmeraldina que é o próprio radical catiônico deslocalizado citado anteriormente. Tal processo consiste na adição de prótons à cadeia por um agente dopante, protonação do nitrogênio imina, semelhante aos semicondutores, provocando um deslocamento de elétrons das ligações, daí a criação do fluxo de elétrons (FAEZ *et al.* 2000b; MEDEIROS *et al.*, 2012).

A Figura 9 ilustra o mecanismo de dopagem da polianilina da base esmeraldina ao sal de esmeraldina. Dependendo do processo e do valor de seu pH a condutividade pode aumentar de 9 a 10 ordens de grandeza e dos meios de processamento do material, tais como, filmes por solução, géis e entre outros (MATTOSO, 1993).

No estado dopado a mesma pode permanecer longos períodos de tempo ao ar sem sofrer alterações, tendo assim uma boa estabilidade química. Este é ainda um processo reversível, pode haver a reação de desprotonação em solução aquosa básica, no qual se obtém o material desdopado, na forma isolante, podendo assim alternar nos estados dopado e desdopado, ou seja, isolante e condutor, sem que haja grandes perdas de massa, sendo esta também uma das vantagens de se utilizar a polianilina, (MATTOSO, 1993).

Mesmo assim desvantagens são encontradas ao se utilizar Pani, a mesma ao longo de sua síntese apresenta baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos e infusibilidade dificultando a obtenção de filmes, por exemplo, acarretando em alguns desafios na obtenção de um melhor material.

Figura 9: Processo de dopagem da polianilina da base esmeraldina para o sal de esmeraldina.



Fonte: Medeiros et al (2012).

Atualmente a produção de blendas e compósitos com polímeros comerciais tem se tornado mais frequente com o passar dos anos, pois estes novos materiais possibilitam a combinação das excelentes propriedades mecânicas e a alta processabilidade já conhecidas de alguns polímeros, com a condutividade elétrica da polianilina, aumentando assim o potencial tecnológico destes novos materiais (PUD; OGURTSOV; KORZHENKO, SHAPOVAL, 2003).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta breve análise verifica-se que os polímeros condutores podem ser utilizados em diversas aplicações. No entanto é evidente que esses materiais terão maior visibilidade quando fornecerem algo além dos compostos já existentes no mercado. Nota-se que um dos critérios importantes para aplicação dos poliméricos condutores é facilidade com que o material possa permutar em seus estados de oxidação, ou seja, ser dopado e desdopado ao longo de sua processabilidade, como apresentado pela polianilina. Estes e outros fatores fazem com que o material e seus derivados recebam a devida atenção nos últimos anos na área da pesquisa.

REFERÊNCIAS

BARDASH, L. *et al.* Novel conductive polymer composites based on poly (butylene terephthalate) filled with carbon fibers. **E-Polymers**, Berlin, n. 155, p. 1-6, 2008.

BARTLETT, P.N.; PARTRICIA, B. M. A.; SIN, K. L. C. Conducting polymer gas sensors: fabrication and characterization. **Sensors and Actuators**, Lausanne, v. 19, p.125-140, 1989.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C; MACDIAMID, A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physics Review Letters**, College Park, v. 39, p. 1098, 1977. CHIANG, J. C.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 13, p. 193, 1986.

DANG, Z. M.; ZHANG, Y. H.; TJONG, S. C. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 146, p. 79-84, 2004.

FAEZ, R.; REZENDE M. C. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, n.3, v.10, p. 130-137, 2000a

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.S.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G.; De PAOLI, M.A. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 11, p. 13-18, 2000b.

GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J. *Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers.* **Nature**, London, v. 357, p. 477-479, 1992.

HAN, M. G.; CHO, S. K.; OH, S. G.; IM, S. S. *Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution.* **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.

HARPER, C. A. **Modern plastics handbook.** New York: McGraw-Hill Professional, 2000.

HEEGER, A. J. *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture).* **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 40, p. 21, 2001.

HEINIG, N. F. et al. *The growth of nickel nanoparticles on conductive polymer composite electrodes.* **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, n. 15, p. 2285-2288, 2008.

MAMUNYA, Y. P. et al. *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders.* **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 38 n. 9, p. 1887-1897, 2002.

MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Introdução aos polímeros.** 2ª ed. Rio de Janeiro: Edgar Blucher, 1999.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros.** 3ª ed. Barueri: Manole, 2005.

MARTINS, N. **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética.** 2012. 89f. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).

MATTOSO, L. H. C. **Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados.** 1993. 195 f. Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).

MAZUMDAR, S. K. **Composites manufacturing: materials, product, and process.** New York: CRC Press LLC, 2002.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. *Uso de polímeros condutores em sensores: parte 1: introdução aos polímeros condutores.* **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. *Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties.* **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, n. 14, p. 535-563, 2008.

NEVES, S.; ZARBIN, A. J. G.; MAIA, D. J.; DE PAOLI M, A.; ALVES O, L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.

PARKER, I. D. *Carrier tunneling and service characteristics in polymer light-emitting diodes.* **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 75, p. 1656-1666, 1994.

PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends an composites with organic polymers.* **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1701-1753, 2003.

RAHAMA, N. M. C. T. K.; KHASTGIR, D. *Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: effect of carbon black structure.* **Journal Materials Science**, Shenyang, v. 46, p. 3989–3999, 2011.

ROTH, S.; GRAUPNER, W. *Conductive polymers: evaluation of industrial applications.* **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 57, n. 1, p. 3623, 1993.

STRÜMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. *Conducting polymer composites.* **Journal of electroceramics**, New York, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.

SOARES, B. G.; FERREIRA, A. J. B. A. C. J. S. Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/polibutadieno e poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 8, n. 1, p. 61-66, 1998.

WONG, C.P. **Polymers for electronic and photonic applications.** San Diego: Academic Press, 1993.