

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

BRUNO HENRIQUE FERMINO GOULART

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA POR DIFERENTES MÉTODOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

**LONDRINA
2019**

BRUNO HENRIQUE FERMINO GOULART

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA POR DIFERENTES MÉTODOS

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira.

LONDRINA

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Química
Coordenação de Licenciatura em Química



TERMO DE APROVAÇÃO

BRUNO HENRIQUE FERMINO GOULART

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA POR DIFERENTES MÉTODOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 25 de junho de 2019 como requisito para obtenção do título de Licenciado(a) em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Antonio Laverde Junior
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof. Dr. Francisco Rosario
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia dos Materiais)

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

RESUMO

GOULART, Bruno Henrique Fermino. **Síntese e caracterização da polianilina por diferentes métodos**. 2018. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

Estudos envolvendo polímeros e principalmente os polímeros condutores são cada vez mais intensificados em todo mundo. A polianilina, por se tratar de um polímero condutor obtido através da polimerização da anilina, está ganhando destaque, pois sua síntese é fácil e economicamente viável. Portanto, o presente trabalho de conclusão de curso teve como objetivo estudar a rota de síntese química e a utilização da polianilina. Esse polímero é constituído por anéis aromáticos ou cadeias lineares contendo duplas ligações C = C conjugadas. Esta classe de materiais apresenta algumas propriedades interessantes, tais como: condutividade elétrica, processos eletroquímicos reversíveis, eletrocromismo e comportamento semicondutor que os qualificam para aplicações em baterias, dispositivos eletrocromáticos, capacitores, entre outros. Neste trabalho, estudaremos a rota de síntese química da polianilina. As amostras obtidas serão estudadas por diferentes métodos, tais como, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas e análise termogravimétrica.

Palavras-chave: Polianilina. Polímeros. Condutividade.

ABSTRACT

GOULART, Bruno Henrique Fermino. **Synthesis and characterization of polyaniline through different methods**. 2018. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

Studies concerning polymers, especially the conducting ones, have been more and more intensified worldwide. Polyaniline, being a conducting polymer obtained through aniline polymerization, have been gaining attention due to its easy synthesis and economic viability. Therefore, this final course assignment intends to analyse the chemical synthesis route of polyaniline and its utilization. This polymer is composed of aromatic rings or linear chains containing double C=C conjugated bonds. This class of materials presents some interesting properties such as: electrical conductivity, electrochromism and semiconductor behaviour, which make it useful for applications like batteries, electrochromic devices, capacitors and others. In this final course assignment, we will study the chemical synthesis route of polyaniline. The samples will be analyzed by different methods such as vibrational infrared spectroscopy, electrical conductivity using the four point probe technique and thermal gravimetric analysis.

Keywords: Polyaniline. Polymers. Conductivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Polianilina em diferentes estados de oxidação.	10
Figura 2 - Interconversão entre estados oxidativos da Polianilina.....	11
Figura 3 – Formação do cátion radical da anilina e suas três estruturas de ressonância.....	13
Figura 4 - Formação do dímero PADPA.....	13
Figura 5– Reações sucessivas da formação da polianilina.	14
Figura 6 - Sistema de filtração da polianilina.....	17
Figura 7 - Fluxograma da síntese e caracterização da polianilina.....	18
Figura 8 – Espectrômetro IV-FT modelo PerkinElmer Spectrum Two FTIR.....	20
Figura 9– Medida de condutividade com uma sonda de quatro pontas.	21
Figura 10– Sonda de quatro pontas.	22
Figura 11 – Analisador termogravimétrico.....	23
Figura 12– Polianilina após secagem à temperatura ambiente.....	24
Figura 13– Espectro IV-FT da amostra de polianilina.	25
Figura 14– Pastilha de polianilina usada para a determinação da condutividade.	27
Figura 15– Curvas de TGA e DTG da polianilina sintetizada.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Picos observados no espectro IV e suas atribuições.	26
Tabela 2– Resistividade e condutividade da amostra de polianilina.	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
2 OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 JUSTIFICATIVA	7
4 REFERENCIAL TEÓRICO	8
4.1 POLÍMEROS CONDUTORES	8
4.2 POLIANILINA	10
4.2.1 Estrutura química	10
4.2.2 Rotas sintéticas	11
4.2.3 Mecanismo de síntese química	12
4.2.4 Aplicações da Polianilina	14
5 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	16
5.1 MATERIAIS	16
5.2 SÍNTESE DA POLIANILINA	16
5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	18
5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho	18
5.3.2 Condutividade	20
5.3.3 Termogravimetria	22
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1 ESPECTRO IV-FT DA POLIANILINA	25
6.2 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE	26
6.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	28
7 CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da evolução humana, a utilização de diferentes materiais permitiu avanços nas áreas de ciência, tecnologia, alimentação e saúde. A importância dos materiais no desenvolvimento da humanidade é vista até mesmo na divisão cronológica da história com a adoção de termos como “Idade da Pedra”, do “Bronze” e do “Ferro”. Similarmente, no século XX, os polímeros marcaram um período de significativas inovações tecnológicas. Pode-se dizer, portanto, que o atual nível de desenvolvimento da humanidade deve-se, em grande parte, a essa importante classe de moléculas (HAGE Jr, 1998).

A palavra “polímero”, utilizada pela primeira vez pelo químico alemão J. Barzelius em 1832, tem origem grega e pode ser dividida em duas: “poli”, de muitos, e “mero”, significando partes (HAGE Jr, 1998; SILVA; SILVA, 2003). Assim, polímeros são macromoléculas constituídas por muitas unidades repetitivas chamadas de meros, as quais são ligadas entre si por ligações covalentes. Existem tanto polímeros naturais como sintéticos, sendo os últimos de grande relevância devido à eficiência da indústria petroquímica (PITT; BOING; BARROS, 2011; SILVA; SILVA, 2003).

A condutividade elétrica como propriedade de materiais poliméricos é discutida há várias décadas na literatura. Foi só a partir dos anos 70, no entanto, que foram realizadas as primeiras sínteses bem-sucedidas dos chamados polímeros condutores. Essas moléculas também são denominadas “metais sintéticos”, dadas suas características elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes a metais e semicondutores. A condução de cargas elétricas em polímeros confere a esses materiais uma série de aplicações tecnológicas como eletrodos, células solares e blindagem eletromagnética, despertando interesse econômico e acadêmico (FAEZ et al., 2001).

Os polímeros condutores têm como uma das principais características a presença de ligações conjugadas ao longo de suas cadeias, uma das razões pelas quais são capazes de conduzir corrente elétrica. Esse tipo de estrutura propicia condições favoráveis ao fluxo de elétrons π , os quais podem ser facilmente removidos e adicionados à cadeia polimérica por meio de agentes dopantes, isto é, substâncias que promovam a oxidação/redução do polímero. Processos de dopagem também são

aplicáveis em semicondutores inorgânicos. A quantidade de agentes dopantes, entretanto, é muito inferior à necessária para polímeros condutores, visto que alguns deles podem ter até 50 % de sua massa constituída por tais agentes (FAEZ et al., 2001).

A polianilina destaca-se como uns dos polímeros condutores há mais tempo relatados na literatura e o primeiro com aplicações comerciais. Tamanho interesse deve-se a propriedades do composto como processamento simples, baixo custo e estabilidade dos estados condutores (MEDEIROS et al.; 2012). A literatura apresenta várias pesquisas voltadas à elaboração e aprimoramento de técnicas de síntese do polímero, melhorando suas propriedades elétricas. Tais estudos também mostram a grande versatilidade de aplicações da polianilina, a exemplo de inibição corrosiva, absorção de ondas eletromagnéticas e músculos artificiais (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003).

Existem dois principais métodos de síntese da polianilina: eletroquímico e químico. No método eletroquímico, uma única etapa é suficiente para produzir o polímero com um menor gasto de reagentes, sendo o filme polimérico diretamente depositado sobre o eletrodo. Entretanto, o produto resultante tem massa molar baixa e rende somente pequenas quantidades devido às dimensões do eletrodo. Já a síntese química apresenta vantagens como a obtenção de um polímero de elevada massa molar e com a dopagem feita diretamente, podendo ser realizada com diversos agentes oxidantes a exemplo do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 e Cr_2O_4 (MEDEIROS et al.; 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar a polianilina pela rota química e caracterizar física e quimicamente o polímero obtido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Detalhar a síntese química da polianilina;
- Caracterizar o produto obtido por condutividade, espectroscopia de infravermelho e termogravimetria;
- Comparar os resultados obtidos com dados presentes na literatura;
- Avaliar a eficiência da síntese química da polianilina.

3 JUSTIFICATIVA

A área de polímeros condutores é muito promissora e diversa, possuindo aplicações como eletrodos, dispositivos eletrocromáticos, músculos artificiais. LEDs, protetores antiestáticos, anticorrosivos, células solares e blindagem eletromagnética (FAEZ et al., 2001). A polianilina, em especial, possui a maioria dessas aplicações não somente em nível de pesquisa, mas também comercialmente. Além disso, propriedades como facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo do monômero e uma alta condutividade elétrica comparável do cobre (a polianilina e o cobre possuem, respectivamente, condutividades na ordem de 10^4 S.cm⁻¹ e 10^5 S.cm⁻¹) fazem da polianilina um polímero com grande potencial para o desenvolvimento de novos produtos (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003).

Neste contexto, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar e caracterizar a polianilina para as diversas aplicações tecnológicas em diferentes setores, dada sua versatilidade de aplicações e facilidade de síntese. A contribuição científica deste trabalho está baseada no fato da síntese envolver um processo simples com materiais simples e de baixo custo, permitindo a obtenção de um polímero com variadas aplicações e valor agregado. Nesse sentido, obter informações sobre as propriedades da polianilina é de grande importância para poder utilizá-lo, por exemplo, na área industrial.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Durante muito tempo, os polímeros foram conhecidos por suas propriedades de isolamento elétrico (RAMAKRISHNAN, 1997). A partir da década de 50, porém, essa visão começou a mudar na medida em que surgiram estudos associando propriedades elétricas de metais a polímeros orgânicos, especialmente no que diz respeito à condutividade. A mobilidade de elétrons em um polímero condutor deve-se, em parte, às ligações duplas conjugadas em sua estrutura. Tal característica facilita a adição e remoção de elétrons da molécula, assim como observado em metais (FAEZ et al., 2001).

A história dos polímeros condutores perpassa por três principais pesquisadores em meados da década de 70: Hideki Shirakawa, do Instituto Tecnológico de Tóquio, Alan MacDiarmid e Alan Heeger, ambos da Universidade da Pensilvânia. MacDiarmid e Heeger concentravam-se na síntese do polímero inorgânico $(\text{SN})_x$ (polítiazil), enquanto Shirakawa estudava a obtenção do poliacetileno. Certo dia, Shirakawa recebeu a visita de um estudante coreano interessado em sintetizar o poliacetileno. Porém, em vez do poliacetileno, o aluno obteve um filme brilhoso e prateado. A revisão dos cálculos mostrou que ele havia utilizado o catalisador em uma quantidade mil vezes maior que a necessária (SHIRAKAWA, HEEGER, MCDIARMID, 2003).

Em 1975, MacDiarmid fez uma visita ao Instituto Tecnológico de Tóquio e encontrou-se com o professor Shirakawa. Nesse encontro, ambos os pesquisadores puderam conhecer o trabalho um do outro. MacDiarmid mostrou a Shirakawa uma amostra do polítiazil e Shirakawa lhe apresentou o filme prateado acidentalmente obtido por seu estudante. Foi então que MacDiarmid convidou Shirakawa para passar um ano na Universidade da Pensilvânia juntamente com Heeger a fim de aprofundar os estudos sobre polímeros condutores. Dessa parceria, veio a descoberta de que o *trans*-poliacetileno, quando exposto a vapor de bromo, tinha sua condutividade aumentada dez milhões de vezes (SHIRAKAWA, HEEGER, MCDIARMID, 2003).

Pode-se dizer, portanto, que a descoberta dos polímeros condutores deve-se, em parte, a erros experimentais. Nas pesquisas de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger,

o vapor de bromo atuou como agente dopante do poliacetileno (SHIRAKAWA, HEEGER, MCDIARMID, 2003). Agentes dopantes possibilitam a transferência de cargas no polímero, aumentando significativamente sua condutividade (FAEZ et al., 2001; RAMAKRISHNAN, 1997). A dopagem ocasiona o deslocamento de elétrons e o consequente aparecimento de vacâncias ao longo da estrutura do polímero. Cria-se, então, um movimento de sucessivas ocupações dessas vacâncias, possibilitando o fluxo de elétrons no polímero (MEDEIROS, 2012).

Uma das primeiras explicações para a condutividade em polímeros foi o modelo das bandas, também usado para descrever as propriedades elétricas de condutores inorgânicos. Nessa teoria, a condutividade intrínseca depende da diferença ou “gap” energético entre a banda condutora (BC) e a banda de valência (BV), classificando os sólidos como isolantes, semicondutores ou condutores. Quando o gap é estreito, a própria excitação térmica dos elétrons é suficiente para que o polímero apresente condutividade. Por outro lado, quanto maior o gap energético, maior é o caráter isolante do polímero. Em polímeros conjugados, a diferença de energia entre a BC e BV é entre 1,5 e 3,0 eV (PADILLA, 2011; FAEZ et al., 2001).

Grande parte das pesquisas sobre os polímeros condutores aproveitam-se de suas ligações conjugadas. Estruturalmente, o carbono das moléculas orgânicas apresenta-se em três possíveis hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 . Em polímeros condutores, as ligações duplas e simples alternadas formam cadeias basicamente planares com hibridização do tipo sp^2 . Nessa configuração, os carbonos de polímeros condutores apresentam três lóbulos hibridizados no plano xy e com ângulos de 120° entre si. Na hibridização sp^2 , a sobreposição frontal entre dois orbitais sp^2 forma uma ligação σ com elétrons localizados entre dois átomos de carbono e uma ligação π com sobreposição lateral de orbitais p_z . Assim, devido à sua geometria, as ligações π são mais fracas, têm os elétrons mais deslocalizados e com energia mais elevada (PADILLA, 2011; FRYHLE, SOLOMONS, 2001).

Apenas as ligações conjugadas não são suficientes para a obtenção de polímeros com alta condutividade, por isso a necessidade de agentes dopantes. Na dopagem, podem ser formados os íons polaron ou bipolaron. Os polarons são cátions radicais originados da remoção de um elétron da banda de valência. Quando um segundo elétron é removido da banda de valência, tem-se um bipolaron. A formação de um bipolaron é energeticamente mais favorável do que a de dois polarons, sendo,

portanto, termodinamicamente mais estável (LE; KIM; YOON, 2017; FAEZ et al., 2001).

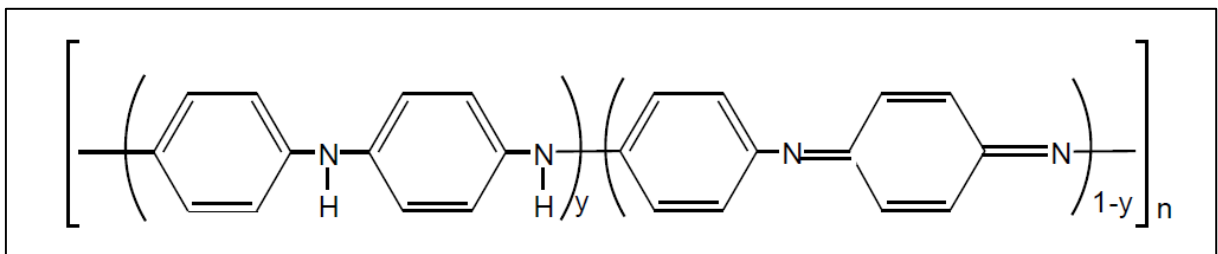
Os polímeros condutores com aplicações tecnológicas mais relevantes são do grupo das polianilinas, polipirrois, politiofenos e polifenilenos vinílicos. A literatura relata o emprego desses materiais em baterias leves, displays eletrocromáticos, eletrodos, células solares, blindagem eletromagnética, sensores como ópticos, gravimétricos e bioquímicos. Uma das aplicações biomédicas de maior destaque dos polímeros condutores são os medidores de glicose, nos quais a enzima glicose oxidase é imobilizada em uma matriz polimérica de polianilina ou polipirrol. Dessa forma, a reação de oxirredução entre a enzima e o açúcar gera uma corrente elétrica proporcional à concentração de glicose no sangue, permitindo a determinação de seu teor (RAMAKRISHNAN, 1997; MEDEIROS, 2012).

4.2 POLIANILINA

4.2.1 Estrutura química

A polianilina é um polímero conjugado composto por unidades benzoide e quinoides em diferentes estados de oxidação representados pela notação 1-y, conforme mostrado na Figura 1. Os valores de y podem ser 1; 0,5 e 0, denotando a polianilina nas formas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, respectivamente, conforme mostrado na Figura 1 (MOLAPO et al., 2012).

Figura 1 - Polianilina em diferentes estados de oxidação.

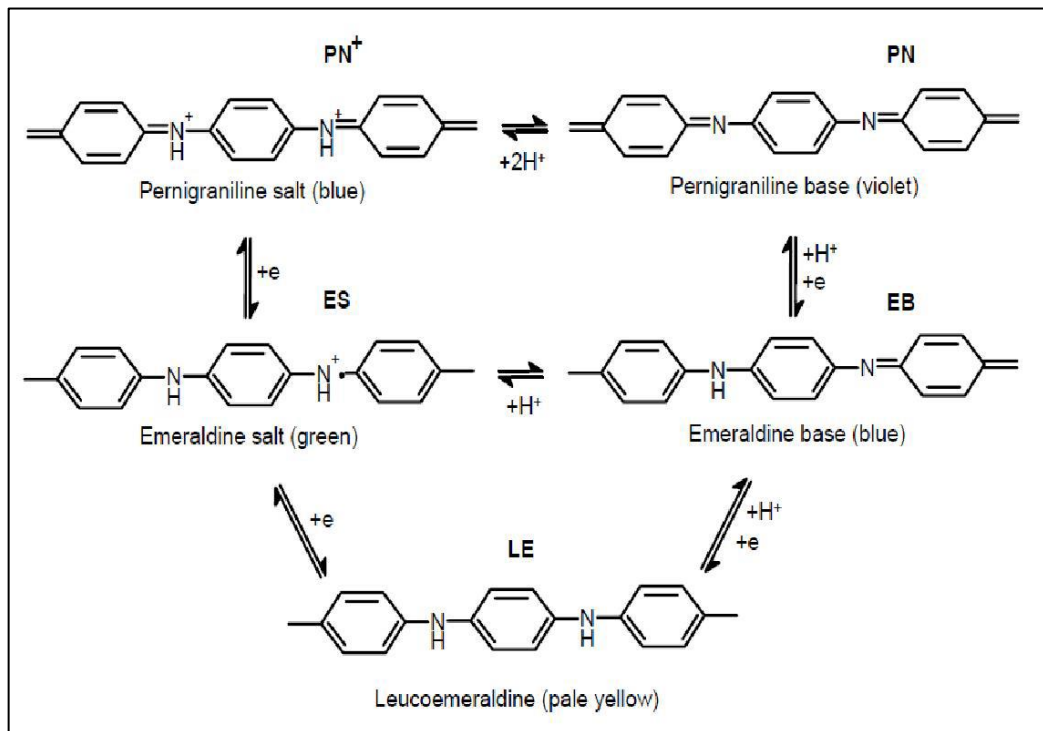


Fonte: ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003.

Na forma esmeraldina, a polianilina atua como isolante elétrico, podendo ser convertida ao estado condutor pela dopagem ácida ou oxidativa. Na primeira, o nitrogênio imínico é protonado, não havendo transferência de elétrons. Já no processo

oxidativo, a dopagem e a polimerização ocorrem ao mesmo tempo e obtém-se o sal de esmeraldina, de cor esverdeada e condutividade por volta de 15 S/cm^2 , a partir da leucoesmeraldina. Todas as formas da polianilina são sujeitas a interconversões entre si, seja por processos de protonação e desprotonação ou reações redox, conforme a Figura 2 (BAVANE, 2014).

Figura 2 - Interconversão entre estados oxidativos da Polianilina.



Fonte: BAVANE, 2014.

4.2.2 Rotas sintéticas

A polianilina pode ser sintetizada de duas formas principais: química e eletroquímica. Na primeira, obtém-se um pó verde de elevado peso molecular, alta pureza e em grandes quantidades, sendo o método mais indicado para o estudo das propriedades da polianilina. Já na síntese eletroquímica, as quantidades de produto obtido são menores e na forma de reticulados poliméricos interpenetrantes (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003; MATTOSO, 1996).

Ambas as rotas de síntese da polianilina, por via química e eletroquímica, não requerem condições ou equipamentos muito sofisticados (BAVANE, 2014). Na síntese química da polianilina, é necessária a oxidação dos monômeros de anilina, sendo dois

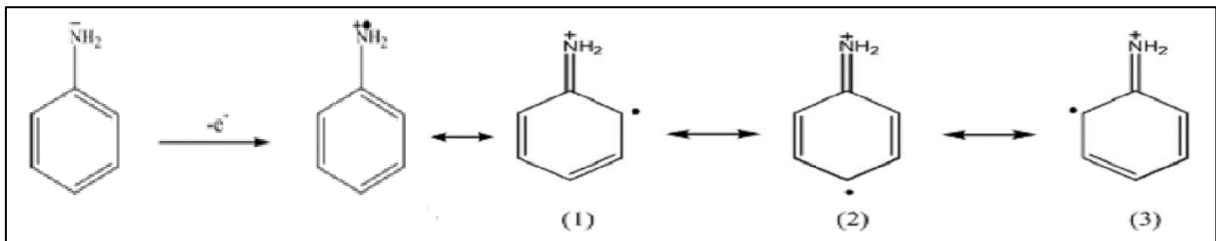
os agentes mais utilizados: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e FeCl_3 . Outros agentes oxidantes menos utilizados são MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. O pH do meio reacional varia entre 0 e 2, uma vez que é muito comum a dissolução dos reagentes em soluções de ácidos como HCl , H_2SO_4 e HClO_4 . Caso a polianilina obtida entre em contato com soluções alcalinas de, por exemplo, NaOH ou NH_4OH , ocorre o processo de desdopagem do polímero, diminuindo significativamente sua condutividade. Isso mostra uma forte dependência entre o pH e a condutividade da polianilina, alterando, também, seus estados de oxidação (FAEZ et al., 2001; MATTOSO, 1996; MOLAPO et al., 2012).

A síntese eletroquímica da polianilina produz finos filmes poliméricos que aderem à superfície do eletrodo de trabalho, sendo, portanto, muito semelhante à eletrodeposição de metais em banhos eletrolíticos. Essa rota sintética pode ser executada de três formas: método galvânico com aplicação de corrente constante, potenciostático com potencial elétrico constante e potenciodinâmico, no qual o potencial varia com o tempo. Todas as técnicas eletroquímicas de síntese requerem um eletrodo de trabalho (composto, na maioria dos casos, de platina), um eletrodo auxiliar e um terceiro de referência, geralmente um eletrodo de calomelano saturado. Outras técnicas de síntese também citadas na literatura são a polimerização por plasma, polimerização autocatalítica e polimerização de emulsão inversa (BAVANE, 2014; MEDEIROS et al., 2012).

4.2.3 Mecanismo de síntese química

A oxidação da anilina em meio ácido é a técnica mais utilizada para síntese do polímero, envolvendo várias etapas de reações subsequentes. No mecanismo de reação, sabe-se que o pH é um dos fatores mais importantes para a obtenção da forma condutora da polianilina, devendo ser abaixo de 2,5. Nessa condição, tem-se uma reação de polimerização em cadeia (SAPURINA; STEJSKAL, 2008). O mecanismo inicia-se com a formação de um cátion radical da anilina, conforme mostrado na Figura 3 (BAVANE, 2014).

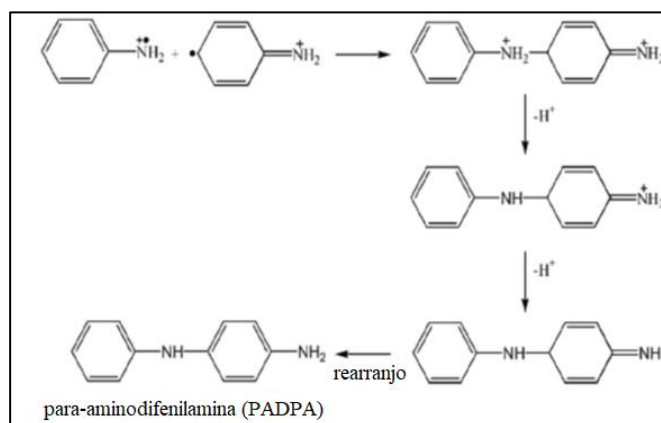
Figura 3 – Formação do cátion radical da anilina e suas três estruturas de ressonância.



Fonte: Adaptado de BAVANE, 2014.

Na sequência do mecanismo reacional, o radical catiônico, em meio ácido, reage com a segunda estrutura de ressonância mostrada na Figura 3, ocasionando a formação do dímero para-aminodifenilamina ou PADPA, conforme ilustra a Figura 4 (BAVANE, 2014).

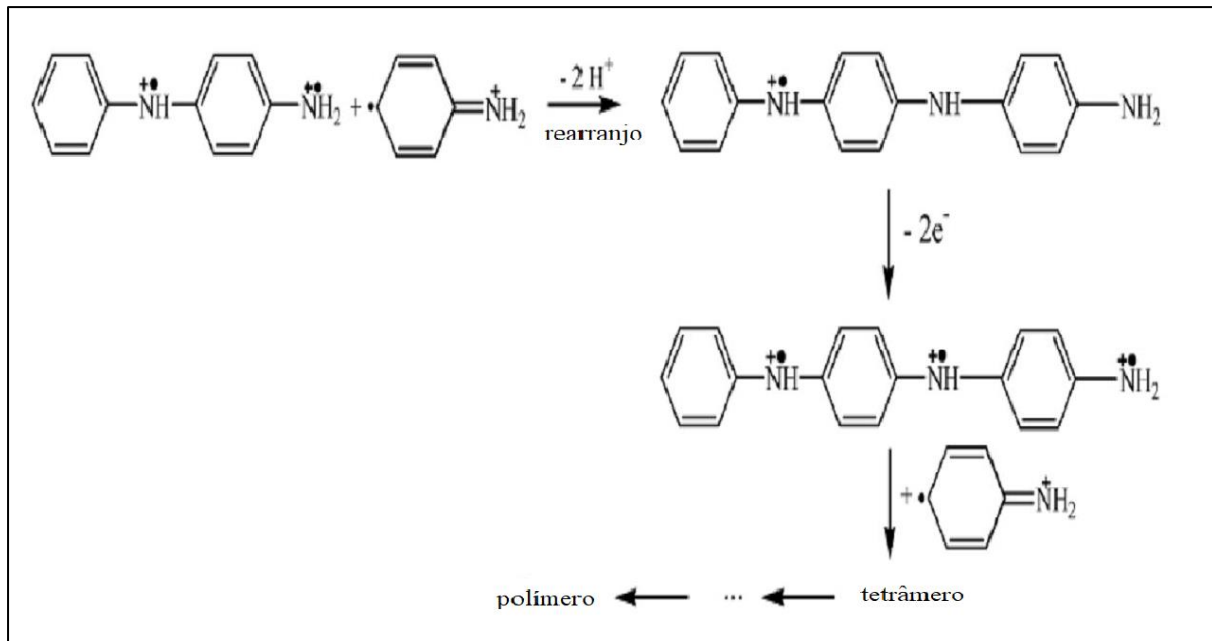
Figura 4 - Formação do dímero PADPA.



Fonte: Adaptado de BAVANE, 2014.

Na próxima etapa, com a oxidação do dímero PADPA e sua conversão em um cátion, a reação pode tomar dois caminhos diferentes: o dímero pode atacar o monômero catiônico da segunda estrutura de ressonância mostrada na Figura 5, formando um trímero, ou reagir da mesma forma com outro dímero para dar origem a um tetrâmero. Assim, com a repetição dessas reações, é formada a estrutura polimérica da polianilina (BAVANE, 2014).

Figura 5– Reações sucessivas da formação da polianilina.



Fonte: Adaptado de BAVANE, 2014.

4.2.4 Aplicações da Polianilina

As publicações científicas e patentes relacionadas à polianilina, seja na forma pura ou associada a outros materiais, não param de aumentar, dada a versatilidade do composto (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003). Uma das linhas de pesquisa de maior destaque da polianilina é seu uso como material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE). Folgueras, Nohara e Rezende (2009), no estudo da polianilina associada ao poli(ácido âmico) como MARE na banda X do espectro eletromagnético, obtiveram atenuação de até 99 % da radiação entre as frequências de 8 e 12 GHz. Similarmente, Gonçalves et al. (2006) estudaram a atenuação e dissipação de carga estática da banda X por meio de blendas polianilina-DBSA/Silicone, avaliando os efeitos da concentração da polianilina-DBSA e espessura das amostras nas medidas de refletividade da radiação. Foi concluído que as amostras de maior espessura favorecem a atenuação das ondas eletromagnéticas.

As propriedades da polianilina também possibilitam a utilização do polímero como agente anticorrosivo de metais. Baldissera et al. (2010) trabalharam na síntese de um nanocompósito de polianilina e argila visando a produção de protetores contra

corrosão. A caracterização do material mostrou uma pequena queda na condutividade em relação à polianilina pura, fato explicado pelo caráter isolante da argila. A análise de refração de raios-X confirmou a síntese do nanocompósito para aplicações anticorrosivas. Moraes (2006) obteve quedas significativas nas taxas de corrosão de metais em meios contendo cloreto. Em um trabalho semelhante com ensaios de corrosão, Moraes (2005) observou que filmes mais espessos de polianilina-DBSA apresentam melhor ação anticorrosiva para o aço AISI-304 em solução NaCl.

O emprego da polianilina como anticorrosivo é de especial relevância quando se considera os impactos econômicos causados pela corrosão metálica em setores como a indústria automobilística e aeronáutica (DAVIS, 2000). Uma fina camada do polímero é suficiente para proteger metais oxidáveis de forma mais eficiente que materiais poliméricos como o epóxi e poliuretano. Essa eficiência foi aproveitada até mesmo pela Agência Espacial Norte-Americana (NASA), a qual, por meio da aplicação de uma camada protetora de polianilina em trilhos para lançamento de ônibus espaciais, conseguiu resolver o problema de corrosão ocasionado por gases ácidos provenientes do lançamento de foguetes próximos a tais estruturas (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003).

5 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

5.1 MATERIAIS

- Analisador termogravimétrico;
- Anilina;
- Persulfato de amônio;
- Ácido clorídrico 1 mol/L;
- Balança analítica;
- Banho de gelo, álcool e sal;
- Béquer;
- Bomba a vácuo;
- Funil de Büchner;
- Espectrômetro de infravermelho;
- Kitassato;
- Papel filtro;
- Pastilhador;
- Pipeta volumétrica;
- Prensa;
- Sonda de quatro pontas;
- Termômetro digital.

5.2 SÍNTESE DA POLIANILINA

Os procedimentos para a síntese química da polianilina foram feitos nos laboratórios K010 e B305 da UTFPR campus Londrina segundo a metodologia descrita por Faez et al. (2001). Previamente, foi montado um banho de gelo, sal e álcool etílico no qual colocou-se um béquer de 250 mL. Também preparou-se 100 mL de solução HCl 1 mol/L, seguido da pesagem de 6 g de persulfato de amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Em seguida, em uma capela, pipetou-se 2 mL de anilina no béquer de 250 mL, volume ao qual adicionou-se 20 mL de solução de HCl 1 mol/L. A temperatura do

sistema foi monitorada com um termômetro digital, mantendo-se entre $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. O $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi dissolvido no volume restante da solução de HCl, mistura que foi adicionada ao béquer de 250 mL, homogeneizando-se o conteúdo do mesmo. O sistema reacional foi deixado em repouso por aproximadamente uma hora e meia.

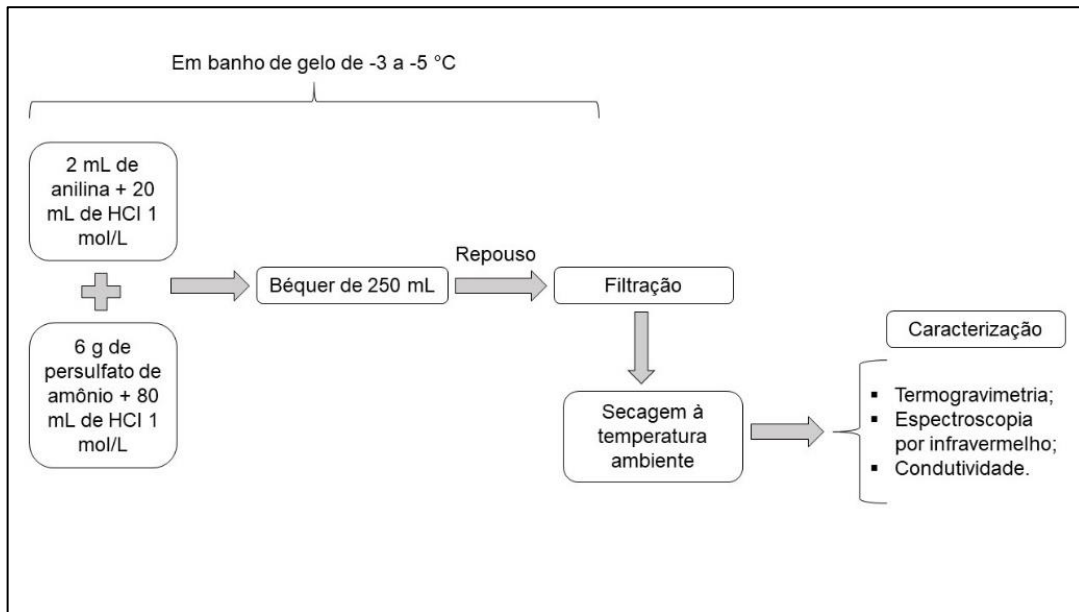
Decorrido o tempo de descanso, realizou-se uma filtração usando bomba a vácuo, kitassato, funil de Büchner e papel filtro, sempre lavando a polianilina com HCl 1 mol/L. Por fim, o produto retido no papel filtro foi guardado entre dois vidros-relógio para secar à temperatura ambiente e ser submetido, posteriormente, às técnicas de caracterização. O sistema de filtração utilizado é mostrado na Figura 6 e o fluxograma da metodologia na Figura 7.

Figura 6 - Sistema de filtração da polianilina.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7 - Fluxograma da síntese e caracterização da polianilina.



Fonte: Adaptado de FAEZ et al., 2001.

5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A literatura relata uma série de técnicas experimentais visando caracterizar a polianilina. Os itens a seguir descrevem as três metodologias que serão empregadas nesse trabalho.

5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

A radiação eletromagnética combina os campos elétrico e magnético oscilando na mesma frequência. Duas das principais características de uma onda eletromagnética são seu comprimento de onda (λ) e frequência (ν). O comprimento de onda é a distância entre dois picos ou dois vales em uma onda e a frequência corresponde ao número de oscilações por unidade de tempo (THEOPHANIDES, 2012; HALLIDAY; RESNICK; WALKER 2008). Em níveis quânticos, frequência e a energia (E) de um fóton são relacionadas pela equação de Planck:

$$E = h\nu \quad (1)$$

Na Equação 1, h é a constante de Planck, de valor $6,62606896 \times 10^{-34}$ J. Em uma molécula, a energia total é dada pela soma de vários tipos de energia como a energia dos elétrons, energia vibracional, rotacional e translacional. A absorção de quantidades de energia equivalentes a múltiplos inteiros de $h\nu$ ocasiona as transições eletrônicas de níveis mais baixos para níveis mais altos de energia. Esse princípio é uma das bases da espectroscopia, pois as moléculas só podem absorver energia de forma quantizada (THEOPHANIDES, 2012; SMITH; HASHEMI, 2012).

A espectroscopia estuda as interações entre a matéria e a radiação eletromagnética, sendo amplamente usada para a análise de substâncias químicas em termos estruturais, de concentração de espécies e tipos de ligações presentes. Assim, é possível obter informações a nível atômico e molecular sobre a amostra investigada baseando-se no espectro emitido ou absorvido pela mesma, o qual apresenta padrões característicos para cada elemento, ligação química ou grupo funcional. Por esse motivo, um dos principais usos das técnicas espectroscópicas é a identificação de espécies químicas por meio de seu espectro (LEITE; PRADO 2012).

Uma das faixas do espectro eletromagnético é a dos raios infravermelhos (IV), descobertos em 1800 por William Herschel e sendo associados às frequências vibracionais das moléculas. Essa região do espectro é invisível ao olho humano e tem grande importância para aplicações como controle de qualidade industrial e caracterização química tanto de substâncias relativamente simples como de biomateriais de estrutura complexa a exemplo de células, biopolímeros, tecidos conectivos e fluidos biológicos. Além da variedade de análises possível, a espectroscopia IV também apresenta a vantagem de requerer quantidades mínimas de amostra para sua execução (THEOPHANIDES, 2012).

Existem duas técnicas de espectroscopia IV: clássica e por Transformada de Fourier (IV-FT). O espectrômetro clássico é composto por uma fonte emissora de radiação, um elemento dispersivo (espelho ou prisma), um monocromador, rede de difração, um sistema óptico de espelhos e um detector. Basicamente, a radiação origina-se da fonte emissora e é dividida em dois feixes iguais pelo elemento dispersivo, sendo um feixe para a referência e outro para a amostra. Os feixes passam, então, pelo monocromador de maneira alternada e chegam à rede de difração. À medida que a rede de difração rotaciona, o espectro é gerado em função

da série de frequências ou comprimentos de onda selecionados. Em muitos equipamentos, as frequências são registradas em número de onda, definido como o inverso do comprimento de onda e expresso com a unidade centímetros recíprocos (cm^{-1}) (THEOPHANIDES, 2012; PAVIA et al., 2015).

Nos espectrômetros IV-FT, os espectros obtidos são praticamente idênticos aos da técnica dispersiva. A maior diferença está no sinal enviado ao computador, que recebe um padrão chamado interferograma. No interferograma, a intensidade da radiação é expressa em função do tempo. Para facilitar a interpretação dos dados, a Transformada de Fourier converte o interferograma em um espectro de intensidade de radiação em função do número de onda. A grande vantagem dessa metodologia é a rapidez do processamento de dados, uma vez que o interferograma é produzido em menos de um segundo e permite a geração de vários gráficos em um curto espaço de tempo para armazenamento no computador. A análise desses vários espectros gerados pelo equipamento possibilita, também, a diminuição da interferência de sinais de ruído na leitura (PAVIA et al., 2015). A Figura 8 mostra o modelo espectrômetro usado no análise da polianilina.

Figura 8 – Espectrômetro IV-FT modelo PerkinElmer Spectrum Two FTIR.



Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Condutividade

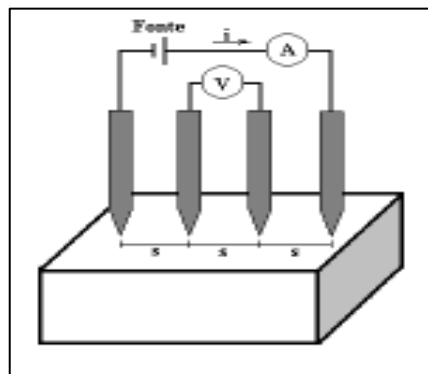
As propriedades elétricas são de grande importância na caracterização de materiais para fins acadêmicos ou tecnológicos. Uma delas é a condutividade (σ), definida como o inverso ou recíproco da resistividade (ρ) de um material (Equação 2).

Ambas são propriedades intrínsecas da matéria e não dependem das dimensões da amostra estudada (GIROTTTO; SANTOS, 2002).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

O método da sonda de quatro pontas (ou quatro terminais) é uma das técnicas mais utilizadas para a medida de condutividade em materiais sólidos. Nela, duas pontas são usadas para gerar corrente elétrica e as outras duas para medir a tensão, conforme mostrado na Figura 9. Nas duas pontas dedicadas ao monitoramento da tensão, a interferência das chamadas “resistências parasitas”, originadas da propagação de corrente e contatos dos terminais com o material, são desprezíveis, permitindo a obtenção de uma medida bastante confiável da condutividade da amostra (GIROTTTO; SANTOS, 2002).

Figura 9– Medida de condutividade com uma sonda de quatro pontas.

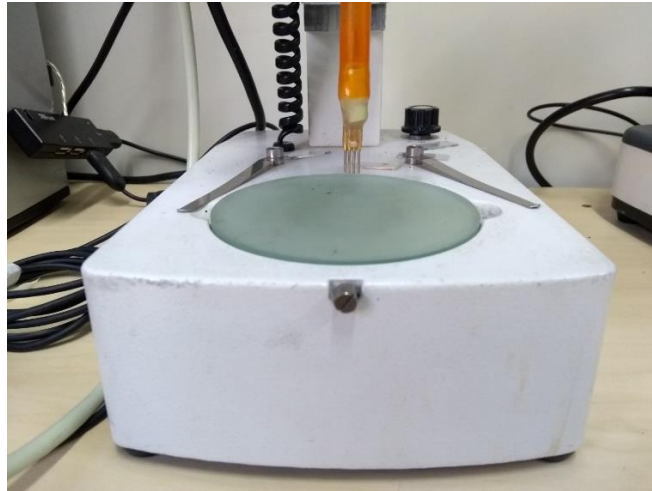


Fonte: GIROTTTO; SANTOS, 2002.

A disposição dos terminais sobre o material analisado é um fator crítico para a medição correta da condutividade. Os pontos de contato das pontas devem sempre ser equidistantes e colineares. Seguidos os procedimentos corretos, a condutividade pelo método das quatro pontas fornece medidas bastante precisas, de fácil execução e que mantém a integridade da amostra analisada (GIROTTTO; SANTOS, 2002; OKA, 2000).

A Figura 10 mostra a sonda de quatro pontas utilizada na caracterização da polianilina. Para a medição da condutividade do material, fez-se uma pequena pastilha circular do mesmo, sobre a qual foi colocada a sonda. A condutividade da polianilina foi medida três vezes.

Figura 10– Sonda de quatro pontas.



Fonte: próprio autor.

5.3.3 Termogravimetria

As técnicas de análise térmica possuem um amplo espectro de aplicações, abrangendo, por exemplo, cerâmicas e vidros, explosivos, alimentos, cristais líquidos e polímeros. O princípio básico de toda análise térmica é o estudo de como as propriedades de uma amostra são afetadas com a variação programada de temperatura, sendo que cada técnica permite o estudo de uma característica específica do material. Um método térmico de destaque é a Análise Termogravimétrica (TGA), técnica com foco na variação da massa de uma amostra com a programação de temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A Análise Termogravimétrica Derivada (DTG) nada mais é que a derivada primeira da TGA em relação ao tempo (dm/dt), podendo ser registrada em função da temperatura ou do tempo. Assim, no termograma de DTG, as áreas ou integrais definidas dos picos fornecem as variações de massa sofridas pela amostra, o que é muito útil para análises quantitativas. Tanto para a TGA quanto para a DTG, o principal componente de um Analisador Termogravimétrico é a termobalança, a qual registra continuamente a massa da amostra à medida que a programação de temperatura avança. Outros componentes fundamentais são: forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da amostra do forno (DENARI; CAVALHEIRO, 2012; GIOLITO, 2004). O analisador

termogravimétrico do modelo Shimadzu TGA-51 utilizado no trabalho é mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Analisador termogravimétrico.

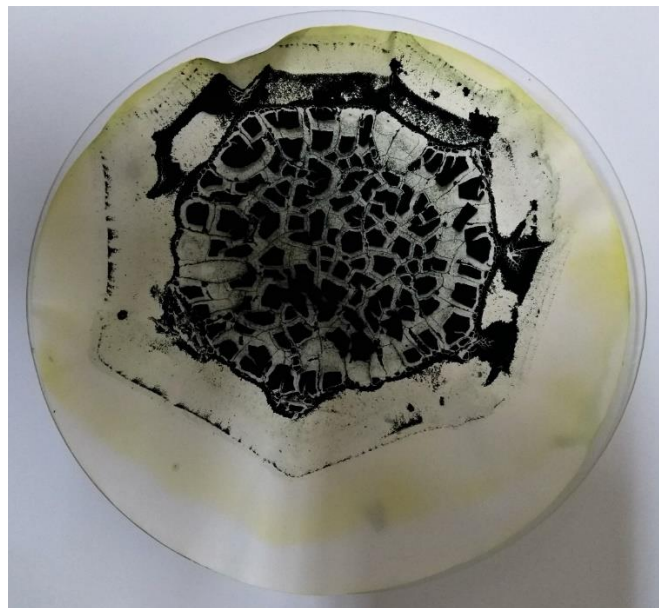


Fonte: próprio autor.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao final da síntese, conforme mostrado na Figura 12, obteve-se um precipitado verde escuro na forma de pó, aspecto característico do polímero na forma de sal de esmeraldina bastante similar ao descrito por Mattoso (1996).

Figura 12– Polianilina após secagem à temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor.

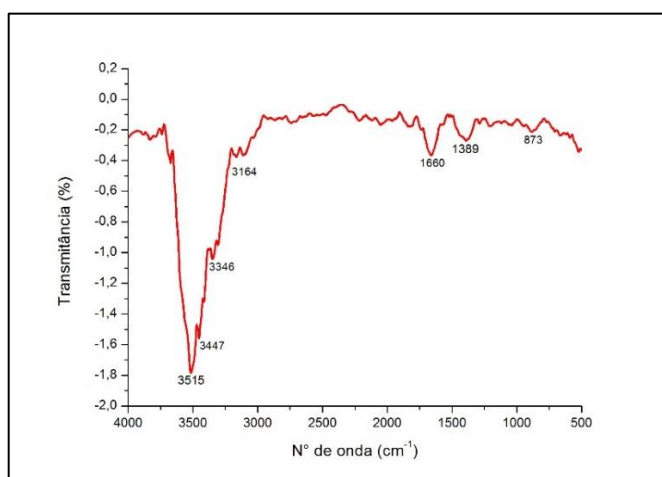
Considerando a reação de síntese da polianilina proposta por Faez et al. (2001), a razão estequiométrica entre a anilina e o persulfato de amônio é 1:1. O volume de 2 mL de anilina inicialmente pipetado equivale, em massa, 2,04 g considerando a densidade de $1,0217 \text{ g/cm}^3$ (HAYNES, 2013). Dessa forma, tem-se que a anilina é o reagente limitante da síntese. Portanto, a massa de polianilina é inteiramente dependente da quantidade de anilina utilizada (FAEZ et al., 2001).

Após a secagem do material, a massa obtida de polímero foi de 1,1889 g, o que equivale a um rendimento real de 58,3 %. Esse valor é bastante próximo ao apresentado no trabalho de Fornazier Filho (2009), no qual o rendimento da síntese química da polianilina foi de 60,4 %. Portanto, foi alcançado um bom rendimento, indicando que a rota de síntese química alcançou o objetivo esperado.

6.1 ESPECTRO IV-FT DA POLIANILINA

Para identificar os grupos funcionais característicos da polianilina, o polímero foi submetido à análise por espectroscopia IV-FT no equipamento de modelo PerkinElmer Spectrum Two FTIR. A amostra foi diluída em KBr para melhorar a leitura e prensada no pastilhador. Em seguida, fez-se a leitura do espectro da polianilina na região entre 400 e 4000 cm^{-1} . Os dados de porcentagem de transmitância em função do número de onda foram salvos para posterior análise. A Figura 13 apresenta o espectro IV-FT obtido a partir da polianilina sintetizada.

Figura 13– Espectro IV-FT da amostra de polianilina.



Fonte: próprio autor.

Pela observação do espectro, é evidente a presença da banda característica da ligação N-H na região de 3500 cm^{-1} . Faz-se presente, também, um sinal 1660 cm^{-1} atribuído às ligações duplas C=C do anel aromático. Essa banda, de acordo com Srivastava e Kumar (2003), pode ser observada em compostos com aminas secundárias conjugadas. Esse padrão é condizente com a estrutura da polianilina mostrada na Figura 1 e também foi observado por Butoi et al. (2017), o qual encontrou bandas de características da ligação C=C e N-H nas faixas de 1597 a 1496 cm^{-1} e 3023 a 3370 cm^{-1} , respectivamente.

No trabalho de Atassi, Tally e Ismail (2008), os espectros IV da polianilina na forma base e sal de esmeraldina apresentaram perfis bastante semelhantes, com picos presentes nas mesmas regiões e diferindo apenas na intensidade de

transmitância. A Tabela 1 apresenta algumas interpretações dos picos observados no espectro.

Tabela 1– Picos observados no espectro IV e suas atribuições.

Picos (cm⁻¹)	Interpretação	Referência
3515; 3447; 3346	Ligação N-H	BUTOI et al. (2017)
3164	Ligação =C-H	BUTOI et al. (2017)
1660	Ligação C=N	BUTOI et al. (2017)
1389	Ligação C-N	OLIVEIRA; ARAÚJO, 2015.
873	Deformação C-H fora do plano	OLIVEIRA; ARAÚJO, 2015.

Fonte: próprio autor.

6.2 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

A condutividade da polianilina foi medida utilizando uma sonda de quatro pontas integrada ao multímetro Tektronix, a qual foi construída pelo laboratório da sala L008 na UTFPR campus Londrina.

Para o cálculo e interpretação dos resultados, seguiu-se os princípios e equações descritos por Giroto e Santos (2002). De acordo com os autores, é necessário considerar a geometria e as dimensões de largura, espessura e comprimento da amostra analisada, bem como o tipo de material (condutor ou não condutor) sobre o qual ela é depositada, uma vez que as equações utilizadas para o

cálculo da condutividade dependem desses parâmetros. A geometria adotada no presente trabalho foi do tipo circular de dimensões finitas. A pastilha usada para a análise é mostrada na Figura 14 e foi obtida usando uma prensa Shimadzu.

Figura 14– Pastilha de polianilina usada para a determinação da condutividade.



Fonte: próprio autor.

Assim, considerando a geometria da amostra e as considerações de Giroto e Santos (2002), o cálculo de sua resistividade (ρ) é feito pela Equação 3. A condutividade, definida como o inverso da resistividade, é calculada pela Equação 2 citada no referencial teórico.

$$\rho = R w F_2 \quad (3)$$

Na Equação 3, R é a resistência, w é a espessura da pastilha e F_2 é o fator de correção relacionado à geometria da amostra, o qual é calculado pela Equação 4.

$$F_2 = \frac{\pi}{\left[\ln 2 + \ln \left\{ \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 + 3 \right] / \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 - 3 \right] \right\} \right]} \quad (4)$$

O diâmetro da pastilha utilizada na análise foi de 0,012 m e sua espessura igual a 0,001 m. Com essas informações, pode-se calcular a condutividade e o fator de correção conforme os dados organizados na Tabela 2.

Tabela 2– Resistividade e condutividade da amostra de polianilina.

Medidas	Resistividade			Condutividade
	Resistência média (Ω)	F ₂	($\Omega.m$)	($S.m^{-1}$)
1°	47	2,9289	0,137	$7,3 \times 10^0$
2°	33	2,9289	0,097	$1,0 \times 10^1$
3°	35	2,9289	0,103	$9,7 \times 10^0$

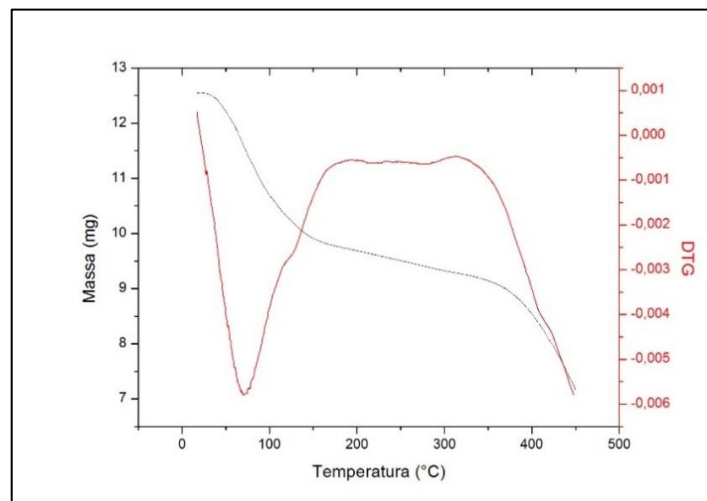
Fonte: próprio autor.

Esses valores, de acordo com Mattoso (1996), podem ter sido influenciados por diversos fatores como, por exemplo, grau de dopagem, pH, temperatura e umidade, de modo que as razões para a condutividade do polímero serem abaixo do esperado são bastante complexas.

6.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica da polianilina foi feita em atmosfera inerte de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C/min no intervalo entre 17 e 450 °C. A massa inicial da amostra foi 12,53596 mg pesados em cadinho de platina. Na Figura 15, são mostradas as curvas de TGA e DTG obtidas da análise.

Figura 15– Curvas de TGA e DTG da polianilina sintetizada.



Fonte: próprio autor.

O perfil da curva de TGA da Figura 14 é muito parecido com o termograma obtido por Gomes e Oliveira (2009). Conforme observado no termograma, são percebidas três etapas da decomposição do polímero. Na primeira, em temperaturas menores que 120 °C, há uma perda significativa de massa atribuída à volatilização de água absorvida pela amostra, HCl livre e monômeros que não reagiram (ANSARI; KEIVANI, 2006).

Nessa primeira faixa, a amostra diminui 2,65815 mg da quantidade inicial, o que corresponde a 21,2% de sua massa. Assim, a polianilina do presente trabalho apresentou melhor estabilidade térmica do que a sintetizada por Gomes e Oliveira (2009) em temperaturas inferiores a 120 °C. Os autores observaram, na primeira etapa de decomposição do polímero, uma perda próxima de 50% de massa da amostra. No trabalho de Fornazier Filho (2009), a perda na mesma faixa foi de 16,64%.

Entre 120 e 360 °C, observa-se uma diminuição na taxa de perda de massa, conforme evidenciado pela curva de DTG próxima de zero. Nesse intervalo de temperatura, ocorre a perda dos prótons provenientes do HCl, de modo que a amostra perde mais 0,94735 mg (7,6 %) ao chegar à temperatura de 360 °C. Essa perda percentual de massa é bastante próxima à relatada por Gomes e Oliveira (2009) e de Fornazier Filho (2009), os quais obtiveram, respectivamente, perdas de 7% e 10,53%.

Por fim, acima de 360 °C, tem-se o início da decomposição das cadeias da polianilina com a liberação de gases como amônia e acetileno (ANSARI; KEIVANI, 2006). Essa última etapa diminui a massa em 1,76692 mg (14,1 %). Fornazier Filho observou uma perda de 30,18% nessa última fase de decomposição. Ao final da análise, o polímero teve uma perda total de 5,37241 mg ou 42,9 % da massa inicial.

7 CONCLUSÃO

A síntese química da polianilina mostrou-se bem-sucedida e de fácil execução, apresentando rendimento satisfatório próximo de 58,3%, valor bastante próximo ao apresentado na literatura. Visualmente, o polímero mostrou-se como um precipitado verde escuro em pó, coloração característica da polianilina em sua forma de sal de esmeraldina.

Por meio da espectroscopia IV, foi possível verificar a presença das principais unidades estruturais do polímero, características essas bastante semelhantes aos picos presentes nas mesmas regiões conforme observado nos artigos científicos.

A condutividade do polímero sintetizado nesse trabalho está de acordo com os valores observados na literatura para os polímeros não dopados. As medidas obtidas para a condutividade do polímero apresentaram valores abaixo do esperado, os quais podem ter sido influenciados por diversos fatores tais como, umidade, temperatura, grau de dopagem e pH.

Na análise termogravimétrica, as três fases de decomposição da polianilina descritas na literatura foram claramente observadas no termograma. As perdas podem ser atribuídas a processos como volatilização de água, HCl livre, monômeros que não reagiram e à decomposição das cadeias poliméricas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. M.; FORNARI JR, C. C. M.; LENZ, D. M. Aplicações tecnológicas da Polianilina – Um polímero condutor. **Tecnologia e Tendências**, Novo Hamburgo, v. 2, n. 1, p. 9-18, jan/jul 2003.
- ANSARI, R.; KEIVANI, M. B. Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies. **E-Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 202-217, out. 2006.
- ATASSI, Y.; TALLY, M.; ISMAIL, M. Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative polymerization - Doping effects on electrical conductivity. Higher Institute for Applied Sciences and Technology, 2008.
- BALDISSERA, A. F.; FERREIRA, C. A.; SENISSE, A. L.; OLIVEIRA, L. S Síntese e caracterização de nanocompósitos para utilização em revestimentos protetores. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais... Campos do Jordão**. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/056/42056391.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2018.
- BAVANE, R. G. **Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications**. Tese (Doutorado em Física). North Maharashtra University, Jalgaon, 2014.
- BUTOI, B.; GROZA, A.; DINCA, P.; BALAN, A.; BARNA, V. Morphological and Structural Analysis of Polyaniline and Poly(*o*-anisidine) Layers Generated in a DC Glow Discharge Plasma by Using na Oblique Angle Electrode Deposition Configuration. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 732-750, 2017.
- CAVALHEIRO, E. T. G.; DENARI, G. B. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. 1 ed. Instituto de Química de São Carlos, 2012. 40 p.
- DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. 1 ed. Materials Park: ASM International, 2000. 563 p.
- FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**. São Paulo, n. 11, p. 13-18, maio 2001.
- FOLGUERAS, L. C.; NOHARA, L. B.; REZENDE, M. C. Processamento de filme à base de poli(ácido amico) e polianilina para uso como material absorvedor de radiação eletromagnética. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais... Foz do Iguaçu**. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1029.pdf> >. Acesso em: 18 nov. 2018.
- FORNAZIER FILHO, Y. **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III)**. Dissertação (Mestrado em Química – Síntese e Caracterização de Materiais). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. 1 ed. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 82 p.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639-647, ago. 2002.

GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Alterações na estrutura da polianilina dopada (PAni-HCl) devido ao processo de desdopagem. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu. Disponível em: < Alterações na estrutura da polianilina dopada (PAni-HCl) devido ao processo de desdopagem >. Acesso em: 09 jun. 2019.

GONÇALVES, J. M. R. P.; SOUZA, V. J. G.; MONIZ, C. L.; REZENDE M. C.; BISCARO, R. S. Desenvolvimento e Caracterização Eletromagnética de Blendas PAni-DBSA/Silicone. In: Simpósio de Guerra Eletrônica, 8., 2006, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/268401330_Desenvolvimento_e_Caracterizacao_Eletromagnetica_de_Blendas_PAni-DBSA_Silicone >. Acesso em: 18 nov. 2018.

HAGE JUNIOR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, p. 6-9, abr/jun 1998.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2008. 315 p.

HAYNES, W. M. **Handbook of Chemistry and Physics**. 94 ed. Boca Raton, FL: Taylor and Francis Group, LLC, 2013. p. 328.

LE, T.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. **Polymers**, Basel, v. 9, n. 150, abr. 2017.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Unicamp, v. 34, n.2, p. 2504-2513, jun. 2012.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n.4, p. 388-399, out. 1996.

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. 62-67, 2012.

MOLAPO, K. M.; NDANGILI, P. M.; AJAYI, R. F.; MBAMBISA, G.; MAILU, S. M.; NJOMO, N.; MASIKINI, M.; BAKER, P.; IWUOHA, E .I. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 7, p. 11859-11875, out. 2012.

MORAES, F. C. **Influência da microestrutura dos aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos e martensíticos) na proteção contra a corrosão por filmes de Polianilina**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Físico-Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MORAES, S. R. **Síntese e caracterização da mistura de Polianilina em diferentes matrizes poliméricas para proteção contra a corrosão de ligas metálicas.** Tese (Doutorado em Ciências – Físico-Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

MÜLLER, F.; FERREIRA, C. A.; AMADO, F. D. R.; RODRIGUES, M. A. S. Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-suportados a partir de Polianilina: Síntese, Caracterização e Aplicação. **Polímeros**, São Paulo, v.. 21, n. 4, p. 259-264, 2011.

OKA, M. M. **Medida de Quatro Pontas.** Disponível em: < <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/QuatroPontas.pdf> >. Acesso em: 18 nov. 2018.

OLIVEIRA, E. L.; ARAÚJO, O. A. Síntese, otimização e caracterização da polianilina dopada com ácido azeláico. In: Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG, 2., 2015, Pirenópolis. **Anais...** Pirenópolis. Disponível em: <<https://www.anais.ueg.br/index.php/cepe/article/view/5807> >. Acesso em: 09 jun. 2019.

PADILLA, R. M. A. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química Orgânica Experimental: técnicas de escala pequena. 2 ed. São Paulo:** ARTMED EDITORA S.A, 2015.

PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A. C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da Unifeb**, Brusque, n. 9, p. 1-18, out. 2011.

RAMAKRISHNAN, S. Conducting Poymers. **Resonance – Journal of Science Education**, Bengaluru, v.2, n. 11, p. 48-58, 1997.

SAPURINA, S.; STEJSKAL, J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structure. **Polymer International**, v. 57, n. 12, p. 1295-1325, 2008.

SHIRAKAWA, H.; HEEGER, A.; MCDIARMID, A. Twenty-five years of conducting polymers. **Chemical Communications**, São Paulo, v. 2, p. 1-4, 2003.

SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. **Conhecendo Materiais Poliméricos.** Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/ea000223.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2018.

SILVA, R. C.; ANDRADE, M. H. S.; FAEZ, R.; TONHOLO, J.; RIBEIRO, A, S. Preparação e caracterização de blendas de polianilina/quitosana com adição de nanocargas minerais. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 33., 2010, Águas de Lindoia. **Anais...** Águas de Lindoia. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/33ra/resumos/T2256-1.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2018.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais.** AMGH Editora LTDA, 2012. 711 p.

SRIVASTAVA, K. P.; KUMAR, A. Infra-red Spectral Studies of Diphenylamine. **Asian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 1140-1142, 2003.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica 1**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2001. 679 p.

THEOPHANIDES, T. Introduction to Infrared Spectroscopy, **Materials Science, Engineering and Technology**. abr. 2012.

VICENTINI, D. S. **Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilina/Poliuretano Termoplástico Condutoras de Eletricidade**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

VILELA, S. O.; FARIAS, E. D.; SOTO-OVIEDO, M. A.; ALBERS, A. P. F.; FAEZ, R. Compósito Condutor de Polianilina/Argila: Obtenção e Caracterização. In: X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica V Encontro Latino de Pós-Graduação – Universidade do Vale da Paraíba. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/inic/inic/07/INIC0001097ok.pdf> . Acesso em: 11 nov. 2018.