



# SÍNTESE, DOPAGEM E APLICAÇÃO DA PANI-ES EM FILMES ANTICORROSIVOS

S. L. NOGUEIRA<sup>2</sup>, G. K. DINIZ<sup>1</sup>, M. F. CAETANO<sup>1</sup> e V. P. SANTOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduando do Curso de Engenharia Química (UNIPAM)

<sup>2</sup> Professora Orientadora (UNIPAM)

E-mail para contato: monicafernandes@unipam.edu.br

**RESUMO** – Polímeros condutores são materiais que possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes aos metais semicondutores inorgânicos. Dentre esses materiais, a polianilina (PAni) se destaca devido às suas excelentes propriedades, como estabilidade química, facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo do monômero. A dopagem da PAni ocorre sem que aconteça alteração do número de elétrons associados à cadeia polimérica. Neste trabalho, a polianilina como sal de esmeraldina foi caracterizada através de testes de varredura de absorção óptica, rendimento, *pH* a fim de saber as potencialidades que íon metálico (Mn) poderia fornecer ao polímero. Com isso optou-se por fazer um filme anticorrosivo à base de acetato de Polivinila-PVAc usando a polianilina dopada e não dopada, com objetivo de comparar seus potenciais para a ação. Com isso pudemos comprovar sua eficiência como anticorrosivo mesmo quando conjugado a um íon metálico.

## 1. INTRODUÇÃO

O primeiro polímero a ser sintetizado em laboratório foi o polietileno, no ano de 1934, em uma indústria na Inglaterra, mas esse polímero só ficou conhecido anos depois durante a Segunda Guerra Mundial. Nessa época desempenhou um importante papel: como isolante elétrico de radares militares.

No entanto, nos últimos anos uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade (Kanatidis, 1990). Os membros desta nova classe de materiais, chamados de “metais sintéticos”, possuem uma característica em comum: longos sistemas  $\pi$  conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. O interesse evidente é combinar em, um mesmo material, propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero.

Em 1977, MacDiarmid e colaboradores. Descobriram que, tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. Este processo envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica, sendo denominado “dopagem”. Com modificações químicas apropriadas, eles podem exibir um intervalo de condutividades desde semicondutor até condutor, chegando a condutividades comparáveis à do cobre ( $10^6$  S.cm<sup>-1</sup>). Dentre as famílias mais estudadas citamos: poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno.



Embora o poliacetileno,  $(CH)_x$ , tenha sido o primeiro polímero condutor sintetizado, devido à sua instabilidade térmica e ambiental, outros polímeros passaram a ser intensivamente investigados com o intuito de superar estas limitações. Assim, os polímeros heterocíclicos, dentre eles o polipirrol (PPI), politiofeno (PTf) e polianilina (PAni) e seus derivados vem sendo estudados ao longo dos anos.

A PAni e seus derivados têm despertado bastante interesse no meio científico (Vilca, 2005). Isto se deve às características peculiares destes polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como o baixo custo do monômero (anilina), certa solubilidade em solventes orgânicos, a facilidade de síntese e a excelente estabilidade ambiental, tanto na forma não condutora quanto condutora. Quanto maior a quantidade deste PIC como resina formadora de filme, maior será o tempo de atuação na passivação.

A PAni pode ser sintetizada através de oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. O método de síntese geralmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero se destina (Nishio, 1995). A mesma pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imínicos e amínicos destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do *pH* da solução ao qual o polímero foi exposto, obtendo-se o polímero na forma de sal (forma dopada). O sal esmeraldina é a forma estrutural onde a PAni alcança os maiores valores de condutividade (Huang, 1987). Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente, a PAni em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas (Syed, 1991).

Atualmente os filmes produzidos a base de PAni-EP (esmeraldina protonada) apresentam dificuldades de serem autossustentados, ou seja, não apresentam coesão suficiente para formar um revestimento protetor contra a corrosão quando a PAni participa como a resina do sistema. Trabalhos recentes com o emprego de plastificantes e dopantes plastificantes têm alcançado sucesso em obter filmes auto suportados de PAni na forma condutora, para emprego em proteção anticorrosiva (Amado, 2006).

Devido à corrosão, os metais sofrem modificações em sua aparência e em suas propriedades específicas. Em consequência vêm sendo introduzidos PICs orgânicos ou sintéticos para a desaceleração do próprio, no qual o mesmo em forma oxidável gera uma camada de filme protetor em metais oxidáveis contra ferrugem, sendo uma utilidade promissora. O objetivo do presente trabalho consistiu em sintetizar a PAni-ES dopada com Manganês (Mn) e avaliar sua aplicação em filmes protetores contra a corrosão.

## 2. METODOLOGIA

As partes experimentais do trabalho foram realizadas nos Laboratórios de Química Analítica Quantitativa e Central Analítica do Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM).

### 2.1. Síntese e Dopagem da PAni-ES

Primeiramente 4 mL da Polianilina, previamente destilada, foi dissolvida em 40 mL de solução de HCl. A esta mistura foi adicionada lenta e cuidadosamente uma solução contendo



2 g de Persulfato de Amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  e 150 mL de uma solução de HCl, sob agitação constante por cerca de 2 h, foi filtrado em um funil de Buchner sob vácuo, sendo lavado com solução de HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e seco em um dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$ .

A dopagem é o processo pelo qual o polímero passa do estado isolante para condutor. Ela ocorre através de métodos químicos de exposição direta do polímero aos agentes de transferência de carga em fase gasosa ou em solução ou ainda por oxidação ou redução eletroquímica. Foi realizada através da adição de 13 mg da PANI-ES juntamente com 80 mL de dimetilformamida (DMF) e 50 mL de solução dopante com o íon metálico (Manganês). A mistura permaneceu em agitação magnética constante durante de 24 h. O precipitado gerado foi lavado com acetona, filtrado a vácuo e mantido dentro da estufa a uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

## 2.2. Caracterização da PANi

Os ensaios a seguir foram realizados em ambas as amostras, dopada com íon e não dopada.

Para a determinação do *pH* foi utilizado um *pH*metro de marca mpA 2010 devidamente calibrado. A condutividade foi aferida num condutivímetro de marca Tecnopon MCA 150, previamente calibrado e higienizado. Para a caracterização óptica, as amostras foram diluídas em DMF com concentração de 1:10. Em seguida foram levadas ao espectrofotômetro de marca Thermospectronic onde foi feita a varredura nos comprimentos de onda de 200-800 nm.

## 2.3. Aplicação

Para a produção do filme anticorrosivo foi feito o uso do polímero poliacetato de vinila, atuando como base de sustentação, a PANi e polipropilenoglicol. Os filmes foram preparados em duas concentrações diferentes, sendo utilizados 0,15 mL de polipropilenoglicol, 10 mL do poliacetato de vinila e 22 mg da PANi. Uma segunda concentração foi feita utilizando 0,25 mL de polipropilenoglicol, 5 mL do poliacetato de vinila e 0,022 mg da PANi. Para tal teste foram utilizados a PANi dopada com e sem o íon metálico e a PANi sintetizada pela segunda vez.

A fim de comprovar a eficiência do filme, pregos de ferro foram pincelados com as misturas anticorrosivas, colocados em placas de petri, identificados e deixados em local úmido e arejado por 7 dias. Uma mistura “branca”, ou seja, não contendo o polímero, também foi preparada para serem feitas as comparações.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de comprovar que o íon de Manganês tem propriedades necessárias para ser utilizado como agente dopante foram realizados os testes de *pH* e condutividade, os quais apresentam resultado anexados na tabela 01.



**Tabela 1- Caracterização da PANi**

Polímero	Condutividade elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Literatura( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH	Literatura
PAni-ES 1*	58,77	$10^9$ (Minto, 1997)	2,38	3,15 (Mattoso, 1996)
PAni-ES-Mn1	16,36	-	5,78	-
PAni-ES 2**	18,08	$3 \times 10^6 - 2 \times 10^8$ (PUC-Rio 2010)	3,66	3,15 (Mattoso, 1996)
Pani-Es-Mn 2	16,92	-	5,15	-
PAni-ES 3***	65,44	$10^6 - 10^9$ (FAEZ et al, 2000)	3,71	3,15 (Mattoso, 1996)

\*Primeiro polímero sintetizado; \*\*polímero depois da segunda redopagem com ácido clorídrico; \*\*\* segundo polímero sintetizado

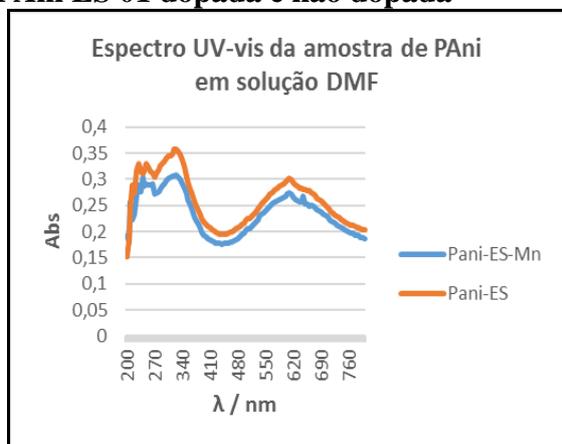
Fonte: dados da pesquisa, 2018.

Através dos dados presentes na Tabela 1, é possível perceber que, as amostras de PANi-ES-Mn 1 e 2, apresentaram pH pouco mais elevado que a PANi-ES, ou seja, pouco mais básico, o que pode ser explicado pela solução utilizada na dopagem. A solução era composta de sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ) em meio aquoso, que pode ter levado a formação de hidróxido de manganês (IV) ( $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ), tornando o meio pouco mais básico. Já os resultados da PANi-ES estão bem próximos aos encontrados na literatura. Seu baixo pH pode ser explicado devido a PANi ter sido sintetizada em solução ácida.

Na literatura não foram encontrados dados de pH e condutividade da PANi-ES-Mn, porém, foi encontrada a condutividade de eletrólitos poliméricos com valores próximos a  $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Silva et. al., 2005), aos quais os resultados experimentais se assemelham. A formação de interações do tipo íon-dipolo permanente entre o íon metálico do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica que provoca um enrijecimento da cadeia, levando a diminuição da condutividade devido à perda de mobilidade. Os polímeros citados na tabela acima apresentaram respectivamente os rendimentos 49,2 %, 50,9 %, 57,4%, 51,8% e 66,7%.

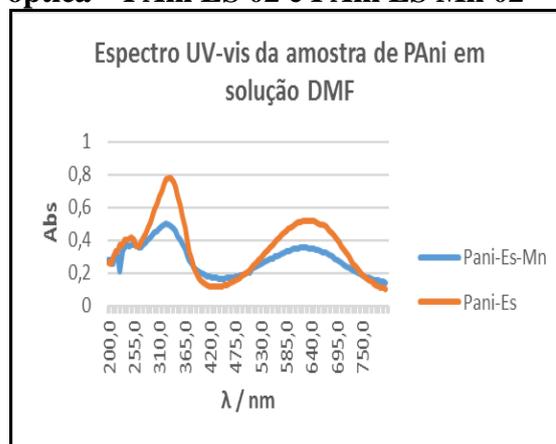
Também foram feitas as análises de varredura de absorção óptica, as quais os resultados obtidos encontram-se nas figuras 1,2 e 3.

**Figura 1: Absorção óptica – PANi ES 01 dopada e não dopada**



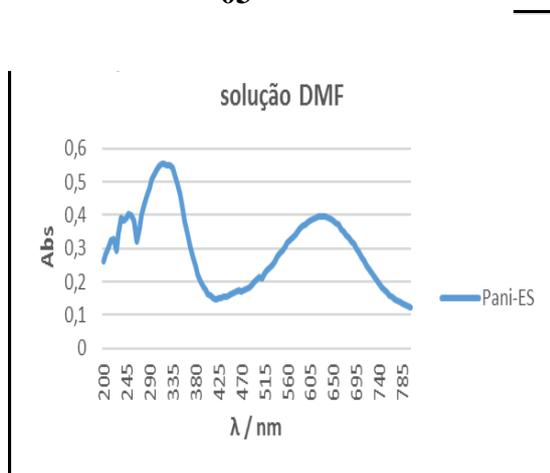
Fonte: dados da pesquisa, 2018.

**Figura 2: Absorção óptica – PANi ES 02 e PANi ES Mn 02**



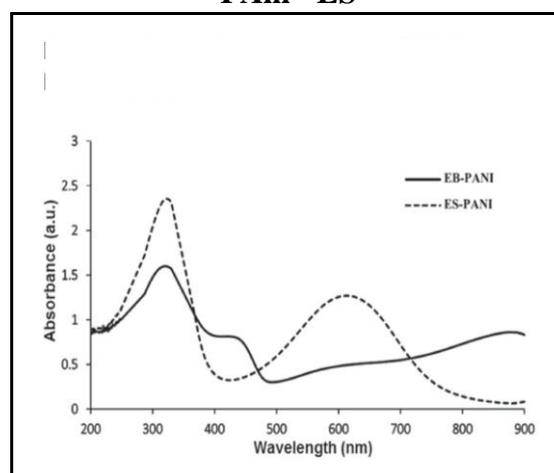
Fonte: dados da pesquisa, 2018.

**Figura 3: Absorção óptica – Pani ES 03**



Fonte: dados da pesquisa, 2018.

**Figura 4: Absorção óptica PANi – EB e PANi - ES**



Fonte: Fornazier, 2009

Após o procedimento da dopagem com o íon metálico (Mn), ao diluir a solução, para que os comprimentos de onda dos polímeros fossem lidos, pôde-se perceber que ambas as soluções, dopada e não dopada, adquiriram coloração azul, identificando a PANi-EB. O gráfico 1 demonstra o comportamento das bandas de absorção dos polímeros. Percebe-se que se comparado ao gráfico 4 (Fornazier, 2009), não apresenta nenhuma semelhança.

Analisando o gráfico 2, pode-se inferir que a banda de absorção do polímero sem o íon obteve comportamento equiparado ao resultado encontrado por Fornazier. O polímero dopado com íon também apresentou características semelhantes à PANi-ES, porém com curvas menos acentuadas. A coloração das amostras continuaram azuis, logo um novo polímero foi sintetizado.



O gráfico 3 apresenta o resultado da absorção do novo polímero sintetizado, e pôde-se perceber que o mesmo apresentou banda de absorção semelhante à da PANi-ES dos gráficos 2 e 4, declarando resultado positivo para a síntese da PANi-ES. As alterações nas bandas dos polímeros dopados com Mn podem ser explicadas devido à Polinilina depois de dopada pode perder suas características intrínsecas de polímero puro.

Foi possível aferir que, ao final de oito dias, os filmes fabricados com a PANi-ES-Mn estavam começando a apresentar pequenos sinais de oxidação, enquanto as PANi-ES 1 e 2, no terceiro dia já haviam apresentado os sinais do mesmo.

#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se então com os resultados dos testes apresentados, comparando-os com a literatura, obteve-se bastante semelhança em pH, porém os valores encontrados para condutividade não foram próximos aos dos testes anteriormente realizados. O filme fabricado obteve maior eficiência com o polímero conjugado com o íon, impedindo qualquer corrosão, desse modo, confirmando o potencial anticorrosivo do manganês.

#### 5. REFERÊNCIAS

- AMADO, F. D. R. – “*Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande Sul, Brasil (2006).
- HUANG, W. S.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1987, 1784).
- KANATZIDIS, M. G.; Chem. Eng. News 1990, 3 dez 26.
- NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; OONO, H.; MURAYAMA, T.; J. Power Sources 1995, 56, 189
- SILVA, VIRGÍNIA P.R. et al. “*Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico*”, Departamento de Química – UFMG, Belo Horizonte (2005).
- SYED, A. A.; DINESAN, M. K.; TALANTA 1991, 38, 815.
- VILCA, D. H.; MORAES, S. R. & Motheo, A. J. – J. of Sol. St. Electrochem., 9, p.416 (2005).