

3. Polianilina

3.1. Introdução

A polianilina (PAN) engloba uma família de compostos onde anéis de caráter aromático ou quinona (anéis de seis átomos de carbono C_6H_4) são conectados entre si por átomos de nitrogênio. O fato do nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com o comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado.

A polianilina é um polímero linear conformado de anilina, o qual pode existir em um número de estados de oxidação, os seus anéis podem existir nas formas benzenóides assim como quinóides. A forma base da PAN é mostrada na figura 10 e consiste de cadeias unitárias repetidas reduzidas e oxidadas alternantes.

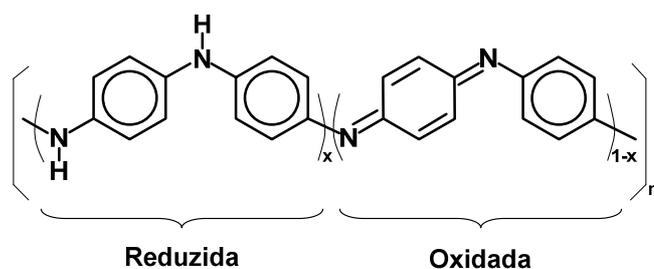


Figura 10. Estrutura geral da Polianilina (PAN), mostrando as unidades reduzidas (ganha elétrons) e oxidadas (perde elétrons).

A polianilina e seus derivados formam outra classe de polímeros condutores aos descritos no capítulo anterior, em relação ao processo de dopagem. Ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, e podem ser divididos em três estados baseados no estado de oxidação. A figura 11 mostra os diferentes esquemas de composição da PAN.

A forma totalmente reduzida e forma oxidada são designadas como forma base “Leucoesmeraldina” ($x = 1$, LEB) e forma “Pernigranilina” ($x = 0$, PEN), respectivamente. A forma “meio oxidada” é chamada como forma “base Esmeraldina (isolante e condutora)” ($x = 0.5$, EB).

A polianilina pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina (50 % oxidada) é a mais estável e é a única forma redox que se torna condutivo no estado dopado. Esta forma base esmeraldina (isolante) pode reagir com ácidos fortes (por exemplo, o HCl) resultando assim na forma sal esmeraldina condutora.

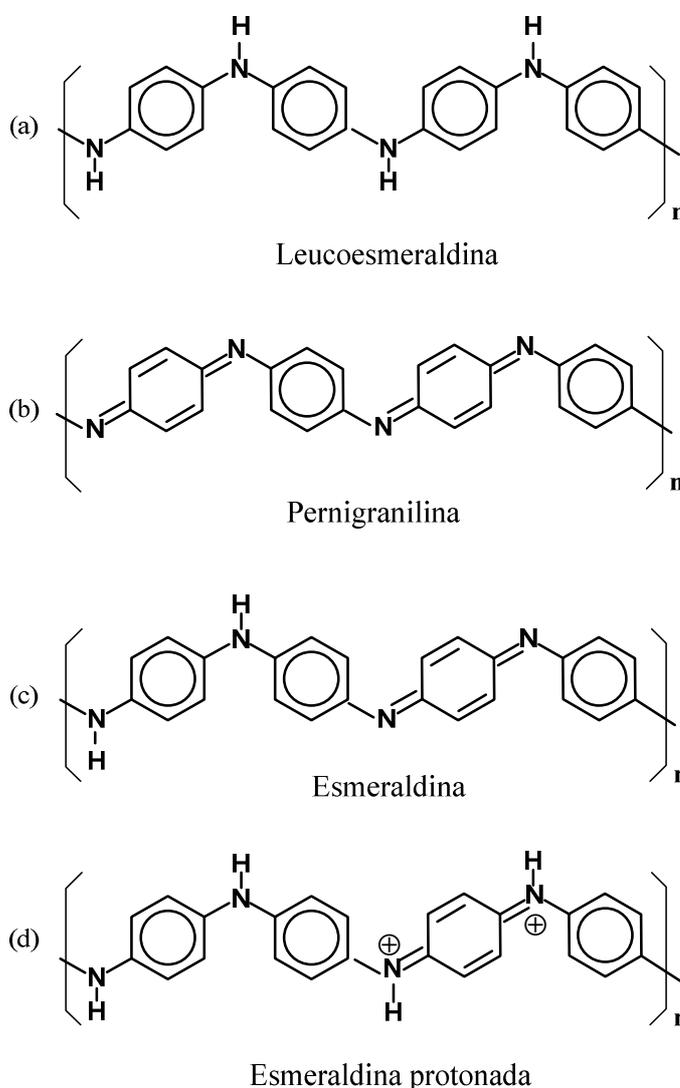


Figura 11. Esquema da composição geral da PAN indicando as unidades reduzidas e oxidadas repetitivas; (a) Leucoesmeraldina; (b) Pernigranilina; (c) Esmeraldina; (d) Esmeraldina protonada considerando se a formação de bipolarons.

A polianilina não dopada é um isolante com um *gap* 3,8 eV. Após a dopagem, a condutividade se incrementa por 10 – 12 ordens de magnitude. Este aumento foi observado como consequência do tratamento ácido ou de oxidação eletroquímica da forma base esmeraldina (EB) [19, 20].

Assim, a dopagem ocorre sem modificação do número total de elétrons no sistema da PAN, diferentemente da dopagem redox usual para os demais polímeros condutores. Uma série de propriedades, além das mencionadas acima, caracterizam as polianilinas. A polianilina apresenta transição isolante – metal reversível e comportamento eletrocromico (verde – amarelo – azul - violeta), dependendo do seu estado de oxidação e pH. Tem boa estabilidade em presença de ar e umidade. A combinação destas características faz polianilina útil para várias aplicações, incluindo baterias recarregáveis [32,33], diodos emissores de luz [34,35], transistores [36,37], sensores moleculares [38], dispositivos ópticos não lineares [39], blindagem de interferência eletromagnética [40,41], e janelas eletrocromicas [42,43]. No entanto, limitações, tais como baixa solubilidade em solventes comuns e infusibilidade têm sido um obstáculo para sua aplicação industrial.

3.2. Influência da Desordem na Transição Isolante – Metal da Polianilina

Há muito interesse na pesquisa de sistemas conjugados devido às propriedades “metálicas” que adquirem quando são altamente dopados. Suas propriedades de transporte, comportamento tanto metálico e não metálico, são altamente influenciados pelo nível de dopagem e desordem estrutural. Como já discutido no capítulo anterior, durante o processo de dopagem, a criação de defeitos locais dentro da estrutura polimérica leva a formação de solitons, polarons e bipolarons. Estes defeitos são largamente sustentados por uma serie de evidências experimentais, especialmente as medidas de absorção óptica [21 -24], uma vez que cada um deles apresenta uma assinatura característica.

No caso das polianilinas que apresentam estados fundamentais não degenerados, a dopagem protônica esta associada à formação de polarons e bipolarons. O par isolado “lone pair” dos átomos de nitrogênio se constitui, segundo uma intuição química simples, no sítio preferencial para a adição dos

prótons. Existem dois sítios do nitrogênio na forma EB da polianilina, resultando em duas configurações de ligação para os sítios do nitrogênio. Estes são os nitrogênios amina ($-NH-$) e imina ($-N=$). Considerando-se o nitrogênio N amina (estado hibridizado sp^3), os elétrons “lone pair” ocupam um orbital $2p_z$ perpendicular ao plano de nitrogênio e aos dois átomos de carbono adjacentes. Enquanto que o nitrogênio imina ocupa um orbital hibridizado do tipo sp^2 com um elétron no orbital ortogonal $2p_z$, formando uma ligação π com um átomo de carbono no anel benzeno e um par de elétrons livres no orbital σ no plano do nitrogênio.

O par isolado é, portanto mais ativo como sítio preferencial para adição de prótons nos nitrogênios imina. Ainda quando aplicado à leucoesmeraldina, que consta com nitrogênios amina $-NH-$, o tratamento ácido não provoca aumento significativo no valor da condutividade [25]. A situação contrária se observa na esmeraldina. O comportamento metálico da esmeraldina protonada é explicado mediante o modelo da “rede polarônica” (figura 12) o qual se baseia numa transição em duas etapas dos bipolarons isolados, formados inicialmente no processo de tratamento ácido pela protonação dos nitrogênios iminas vizinhos aos anéis quinona, para uma rede polarônica [26].

Se considera cadeias extensas estruturalmente desordenados, indicando que a distribuição das unidades reduzidas e oxidadas presentes em igual proporção nas cadeias esmeraldina é aleatória. De acordo com este modelo, a protonação inicial das duas iminas N dá origem a um bipolaron duplamente carregado. A estrutura bipolarônica (figura 12 b) depois se dissocia espontaneamente para formar um par de polarons (figura 12 c) (cátions radicais).

Na segunda etapa, os polarons se separam para gerar uma rede polarônica (figura 12 d). A rede polarônica se assemelha à forma totalmente reduzida da polianilina, a leucoesmeraldina ($x=1$), dando origem a uma banda de valência semi-preenchida, onde os polarons isolados seriam os responsáveis pela susceptibilidade de Pauli observada no estado condutor. Na verdade, a dopagem por oxidação da base leucoesmeraldina fornece uma rota viável para a síntese da PAN condutora. Portanto, no bom senso da dopagem tipo $-p$, a PAN dopada deveria ser visto como uma leucoesmeraldina dopada, e não como esmeraldina dopada.

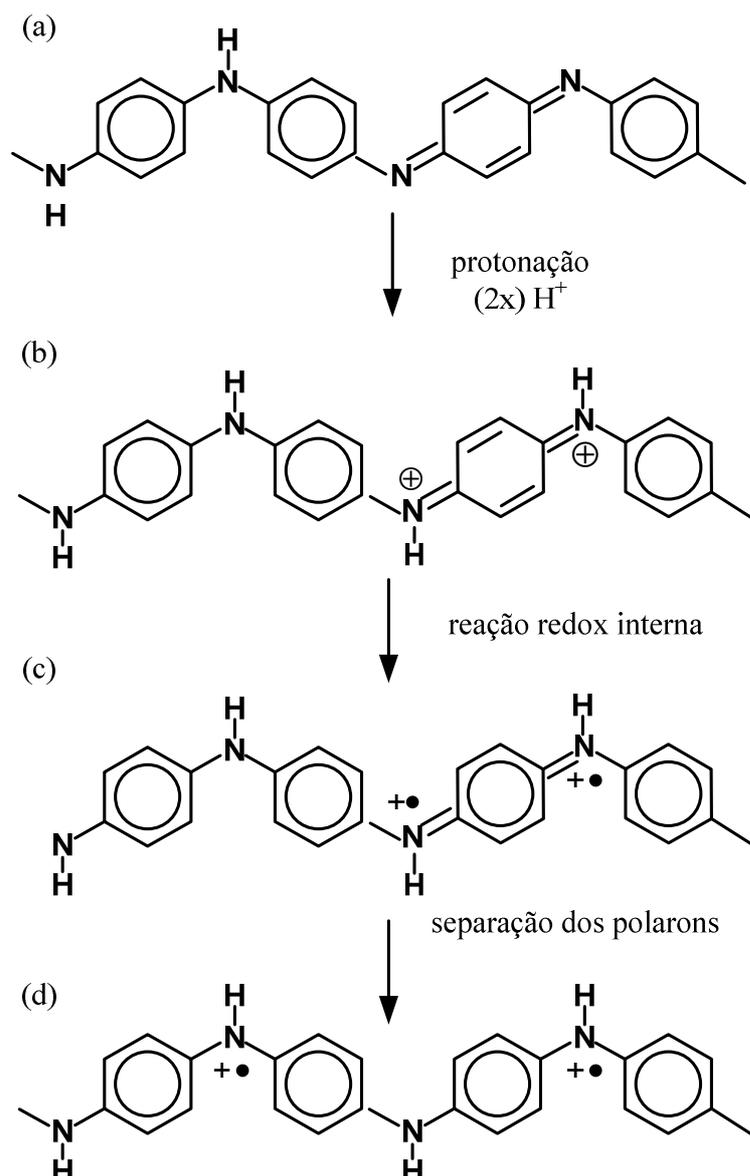


Figura 12. Esquema da polianilina forma base esmeraldina dopada com ácido protônico. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) a (d) depois de 50 % de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica [26].

Galvão *et al.* [27], baseado nos seus trabalhos de cálculos de orbitais moleculares em cadeias lineares unidimensionais da polianilina desordenada, concluiu que a protonação aleatória da polianilina pode induzir a condutividade do tipo-p, e a transição metal – isolante se origina do movimento do nível de Fermi para estados de condução nas proximidades da borda da banda de valência.

No entanto, a origem dos estados estendidos para a polianilina aleatoriamente protonada parece a princípio contrária aos resultados conhecidos

por Anderson [29] e também de Mott e Twose [28] que estabelecem que em uma rede unidimensional desordenada todos os estados são localizados e apresentam um decaimento espacial. A origem precisa destes estados foi explicada por Wu e Phillips [3] com base no modelo do dímero randômico [4] (Random Dimer Model - RDM) que apresenta transições entre estados localizados – estados não localizados mesmo em uma dimensão. Os resultados do RDM mostram que em uma formulação de ligações fortes, se as auto-energias são assinaladas aleatoriamente por pares de sítios da rede entre dois valores, existe um limiar separando estados de condução de estados isolantes. A origem da ausência de localização pode ser entendida como um efeito de ressonância. Wu e Phillips [30] mostraram que este efeito é mantido quando dímeros são distribuídos aleatoriamente ao longo de uma cadeia linear, dando origem a \sqrt{N} estados eletrônicos de condução onde N representa o número total de sítios da cadeia.

Nós discutimos um tipo de desordem, chamado desordem composicional, no contexto do trabalho de Galvão, onde os resultados obtidos evidenciam que a desordem é um fator essencial na transição semicondutor – metal (ou isolante - metal) observado nas polianilinas. A protonação destas cadeias levou a um deslocamento da energia de Fermi para dentro da região de estados do topo da banda de valência. Em consequência deste efeito podemos esperar um aumento da condutividade elétrica (cujos portadores são os buracos). Apesar da simplicidade do modelo utilizado, como Hückel, e a consideração de cadeias isoladas, os resultados obtidos possibilitam a interpretação qualitativa de uma série de medidas experimentais realizadas para as polianilinas: o carácter isolante da leucoesmeraldina, o comportamento da absorção óptica da esmeraldina bem como o comportamento da condutividade elétrica da esmeraldina submetida a dopagem protônica [27]. Podemos então concluir a partir do estudo das propriedades eletrônicas de cadeias de polianilina que o modelo considerando a formação de bipolarons é capaz de descrever o aumento dramático da condutividade elétrica, do tipo p, observado no material sob oxidação e protonação, considerando convenientemente os efeitos de desordem.