



Revisão sistemática sobre métodos da síntese de polimerização oxidativa da anilina

Systematic review of methods for the synthesis of oxidative polymerization of aniline

Kauany Inaiê Pelizari Kühl*, Claiton Zanini Brusamarello[†]

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo realizar a revisão bibliográfica de trabalhos que utilizaram diferentes métodos para efetuar a síntese polimérica oxidativa da anilina. A seleção dos trabalhos foi feita através do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), utilizando palavras-chave (*oxidative*, *polymerization* e *polyaniline*), filtro de data de publicação, sendo que a mais antiga deveria datar de no máximo 2015 e o filtro de relevância, a partir desse processo de seleção, 20 foram os trabalhos escolhidos. A partir dessa seleção foi feita a separação dos artigos pelo país de publicação, ano de publicação e editora de periódicos na qual foram publicados. Dentre esses trabalhos a grande maioria realizou a síntese de polimerização oxidativa da anilina através da rota química e utilizou o peroxidissulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ (*ammonium peroxydisulfate* – APS) como agente oxidante. Com essa revisão bibliográfica foi possível constatar que mesmo após quase 200 anos passados desde a caracterização da síntese da anilina, poucas técnicas no processo de polimerização do aminobenzeno, mesmo que significativas, evoluíram.

Palavras-chave: polimerização, polianilina, oxidativa

ABSTRACT

The present study aimed to carry out a literature review of works that used different methods to carry out the oxidative polymeric synthesis of aniline. The selection of works was made through the Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), using keywords (*oxidative*, *polymerization* and *polyaniline*), publication date filter, the oldest of which should date from 2015 at most and the relevance filter, from this selection process, 20 were the chosen works. From this selection, the articles were separated by country of publication, year of publication and publisher of journals in which they were published. Among these works, the vast majority performed the synthesis of oxidative polymerization of aniline through the chemical route and used ammonium peroxydisulfate – APS $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ as an oxidizing agent. With this bibliographical review it was possible to verify that even after almost 200 years since the characterization of the aniline synthesis, few techniques in the aminobenzene polymerization process, even if significant, have evolved.

Keywords: polymerization, polyaniline, oxidative

1 INTRODUÇÃO

A polianilina, também conhecida como PANi, faz parte da família dos polímeros condutores flexíveis e a sua síntese ocorre através da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. Green e Woodhead caracterizaram pela primeira vez a síntese da polianilina em 1910, já em 1980 MacDiarmid e seus



colaboradores notaram que ao aplicar o conceito de dopagem que é realizado em semicondutores inorgânicos na polianilina era possível perceber uma certa condutividade elétrica no polímero (FARIA, 2016). São várias as aplicações que podem ser feitas com a polianilina, já que ela apresenta diversas propriedades físicas que se assemelham a de materiais semicondutores. A PANi é conhecida como um metal sintético por apresentar uma junção das características elétricas e ópticas de metais e semicondutores inorgânicos (AUGUSTO, 2009). A polianilina pode ser utilizada na fabricação de coberturas anticorrosivas, LEDs, fotocatalisadores, transdutores mecânicos, células solares, entre outras (VIDIGAL, 2015).

Existem duas classes de polímeros, os naturais e os sintéticos. A polianilina é formada através da síntese de polimerização da anilina, e faz parte dos polímeros sintéticos, uma vez que ela não é formada de forma natural. Hermann Staudinger (1881 – 1963) propôs pela primeira vez o conceito de macromolécula, elucidando assim a síntese dos polímeros sintéticos (SANTOS, 2014, p.47 à 48).

Uma das principais formas de realizar a síntese polimérica da anilina é em meio ácido e através do processo de oxidação. O pH ideal da solução que contém a anilina deve estar abaixo de 2,5, uma vez que esse monômero reage melhor em meios acidificados, já que a anilina é uma base fraca (GOULART, 2019).

2 PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA

A síntese polimérica da anilina pode ocorrer por meio de diversas rotas sintéticas, dentre essas rotas está a síntese via oxidação da anilina, sendo essa a rota mais estudada e produzida em grande escala atualmente. Assim sendo, uma revisão bibliográfica teórica da literatura, fazendo uso de artigos publicados em periódicos qualificados, foi proposta, para que seja possível um melhor entendimento acerca do tema de sínteses poliméricas oxidativas da anilina. Levando em consideração a vasta quantidade de fontes disponíveis atualmente para a realização de pesquisas, diversos são os procedimentos que podem ser aplicados para dedicar-se à busca pelo tema, dificultando assim que a pesquisa perca o objetivo principal que a ela foi proposto.

Levando em consideração o último ponto citado, o procedimento empregado no presente trabalho foi o de realizar a pesquisa de revisão bibliográfica em apenas um local, o Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), usando as palavras-chave *oxidative*, *polymerization* e *polyaniline*, aplicando o filtro de relevância e o filtro para publicações feitas a partir de 2015. Depois de estabelecida a pesquisa, ocorreu a etapa de seleção dos trabalhos que foram encontrados no portal, apenas os trabalhos que tinham o acesso completo disponível através da plataforma CAPES–CAFE foram selecionados e então categorizados de acordo com a editora de periódicos na qual foram publicados, e assim foi preparado um portfólio bibliográfico no qual é possível encontrar artigos que utilizam métodos químicos e eletroquímicos para realizar a síntese polimérica oxidativa da anilina.

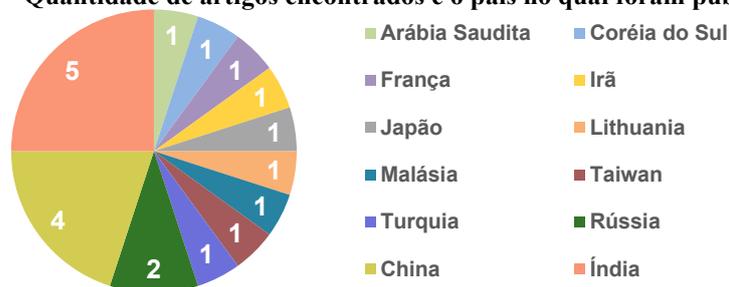
3 RESULTADOS

A busca por esclarecimentos relacionados a um assunto em específico, mostra a relevância do mesmo, e com a síntese polimérica oxidativa da anilina não é diferente. Com o passar do tempo os métodos de polimerização oxidativa da anilina foram evoluindo, à medida que a busca por alternativas de compostos oxidantes foi aumentando.

Ao observar o Gráfico 1 é possível constatar que o país que mais efetuou pesquisas nessa área, quando as palavras-chaves foram utilizadas com um filtro de 2015 em diante na plataforma CAPES, foi a Índia, seguida da China e depois pela Rússia.



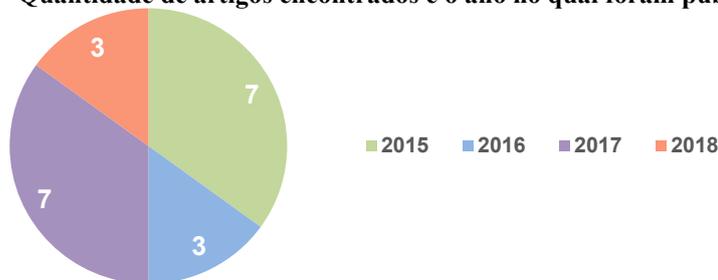
Gráfico 1 – Quantidade de artigos encontrados e o país no qual foram publicados



Fonte: autoria própria (2021)

Já ao observar o Gráfico 2, é possível notar que, entre 2015 – presente, os anos que mais tiveram trabalhos publicados foram os anos de 2015 e 2017.

Gráfico 2 – Quantidade de artigos encontrados e o ano no qual foram publicados



Fonte: autoria própria (2021)

No Gráfico 3, pode-se notar que dentro dos parâmetros estabelecidos pelo trabalho, a editora de periódicos que mais publicou pesquisas contendo a temática das palavras-chave foi a ELSEVIER, uma empresa editorial holandesa.

Gráfico 3 – Quantidade de artigos encontrados e a editora na qual foram publicados



Fonte: autoria própria (2021)

Diversos são os artigos que aparecem ao utilizar a polimerização oxidativa da anilina como um meio para produzir a polianilina. Como já foi mencionado anteriormente, a síntese oxidativa da polianilina pode ser realizada através da polimerização química ou eletroquímica. Os agentes oxidantes mais relevantes utilizados no processo de síntese polimérica oxidativa química da anilina foram: persulfato de amônio, dicromato de potássio, peróxido de benzoíla, sulfato cérico, iodato de potássio, vanadato de sódio, ferrocianeto de potássio, peróxido de hidrogênio e de benzoíla. Geralmente o persulfato de amônio é o agente oxidante mais utilizado nesse tipo de síntese polimérica, já que ele possui uma boa solubilidade em água, direcionando assim o processo a um bom rendimento de polianilina. As variáveis principais que são capazes de afetar a qualidade



do polímero obtido ao longo desse processo são: pH do meio, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura (RATES, 2006). Os artigos utilizados para essa revisão bibliográfica utilizaram diferentes métodos para realizar a síntese oxidativa da polianilina.

3.1 Análise dos métodos oxidativos encontrados na revisão

Dentre os trabalhos científicos que foram encontrados na plataforma CAPES, 20 foram os artigos selecionados para que pudesse ser desenvolvida uma discussão referente aos métodos diferentes de se realizar a síntese de polimerização oxidativa da anilina.

Cada um dos trabalhos que foram publicados possui suas próprias particularidades, que em união, possibilitam o progresso dessa área de estudo, definindo um novo caminho para que os pesquisadores da atualidade percebam a relevância dessa área e se interessem pelo tema, além de desses novos pesquisadores possuírem uma variedade de referências para fundamentarem as suas pesquisas.

A primeira particularidade, que possui relevância, a ser tratada é o tipo de polimerização que foi utilizado em cada artigo, dos 20 artigos escolhidos, somente 1 usou o método de polimerização eletroquímica, enquanto que o resto deles fez uso do método de polimerização química. Esse aspecto evidencia que a síntese polimérica oxidativa química da anilina é realmente a de mais fácil obtenção do polímero e também a síntese mais indicada caso o objetivo seja obter um aumento de escala na produção de polímeros condutores.

Outra particularidade importante é que dos 19 trabalhos que fizeram uso do método de polimerização química, 16 utilizaram o peroxidissulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$) (*ammonium peroxydisulfate* – APS) como agente oxidante, enquanto os outros 3 utilizaram, peroxidissulfato de cetiltrimetilamônio, dicromato de potássio e a oxidação do ar por cobre catalisado como agente oxidante. O APS é um sal branco inodoro utilizado geralmente como iniciador (agente oxidante) mais utilizado em sínteses poliméricas por possuir um alto poder oxidante ao mesmo tempo em que não é tão agressivo quanto aos outros agentes oxidantes disponíveis, ele possui também uma boa estabilidade de armazenagem, sendo seguro e fácil de manusear (PROLAB, 2021).

4 CONCLUSÃO

Tendo em vista o objetivo deste trabalho e após a leitura dos artigos que foram selecionados para realizar a revisão bibliográfica do mesmo, foi possível perceber que mesmo após anos passados desde a caracterização da síntese da anilina, poucas coisas, mesmo que significativas, evoluíram. A exemplo disso estão as principais formas de polimerização da anilina, que continuam sendo a polimerização química e eletroquímica, das quais a forma química ainda é a mais utilizada por ser mais fácil de se realizar e por gerar grandes quantidades de polímeros condutores.

Os agentes oxidantes também não mudaram muito com o passar dos anos, sendo que o mais utilizado nos dias de hoje continua sendo o persulfato de amônio, que está presente em quase uma totalidade dos trabalhos revisados, normalmente o APS só é substituído por outro agente oxidante quando os pesquisadores objetivam estudar sobre outros agentes oxidantes e como eles afetam a síntese polimérica oxidativa da anilina.

Uma perspectiva futura seria realizar a busca da otimização das condições de síntese com os agentes oxidantes utilizados nos processos de síntese polimérica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão.



REFERÊNCIAS

- BEHNIAFAR, Hossein; MALEKSHAHINEZHAD, Khaledeh; ALINIA-POURI, Ahmad. One-pot methods for preparing polyaniline/Ag nanocomposites via oxidative polymerization of aniline. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 1070–1076, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3853-y>
- BORA, Anindita *et al.* A room temperature methanol vapor sensor based on highly conducting carboxylated multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanotube composite. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 253, p. 977–986, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.023>
- BORA, Anindita *et al.* A low cost carbon black/ polyaniline nanotube composite as efficient electro-catalyst for triiodide reduction in dye sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 259, p. 233–244, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.156>
- GOULART, Bruno Henrique. **Síntese E Caracterização Da Polianilina Por Diferentes Métodos**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.
- KARTHIKEYAN, S. *et al.* Three dimensional electro catalytic oxidation of aniline by boron doped mesoporous activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 21, p. 942–950, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.036>
- KAWASHIMA, Hisato *et al.* Synthesis of hydrophobic polyanilines as a light-responsive liquid marble stabilizer. **Polymer**, [S. l.], v. 148, p. 217–227, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.039>
- KHAN, Anish *et al.* Preparation and characterization of PANI@G/CWO nanocomposite for enhanced 2-nitrophenol sensing. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 433, p. 696–704, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.219>
- KUMAR, Anil *et al.* Thermal stability and electrical properties of polyaniline synthesized by oxidative polymerization method. **Macromolecular Symposia**, [S. l.], v. 357, n. 1, p. 168–172, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/masy.201400218>
- KUMRU, Baris; BICAK, Niyazi. Polymerization of aniline in microemulsion by catalytic air oxidation. **Macromolecular Symposia**, [S. l.], v. 352, n. 1, p. 42–45, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/masy.201400151>
- LIN, Ku Yen *et al.* Characterization of polyaniline synthesized from chemical oxidative polymerization at various polymerization temperatures. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 88, p. 311–319, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.035>
- MAŽEIKIENĖ, Regina; NIAURA, Gediminas; MALINAUSKAS, Albertas. Raman spectroscopic study of oxidation of aniline and N-methylaniline with dichromate. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1139, p. 333–337, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.070>
- MEZHUEV, Ya O.; KORSHAK, Yu V.; SHTIL'MAN, M. I. Effect of poly(ethylene oxide) on the kinetics of oxidative polymerization of aniline. **Russian Journal of General Chemistry**, [S. l.], v.



- 86, n. 11, p. 2520–2525, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1070363216110190>
- MILAKIN, K. A. *et al.* Effect of multiwall carbon nanotubes surface on polymerization of aniline and properties of its products. **Russian Journal of General Chemistry**, [S. l.], v. 85, n. 5, p. 1146–1151, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1070363215050242>
- MIN, Tae Hong *et al.* Effects of surface treatment on magnetic carbonyl iron/polyaniline microspheres and their magnetorheological study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 531, n. July, p. 48–55, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.070>
- PROLAB. **Persulfato de amônio**. Disponível em: < <https://www.prolab.com.br/produtos/biologia-molecular/ultrapuros/persulfato-de-amonio-25g/>>.
Acesso em: 15 ago. 2021.
- RAJENDER, Boddula; PALANIAPPAN, Srinivasan. Simultaneous Oxidation and Doping of Aniline to Polyaniline by Oxidative Template: Electrochemical Performance in Supercapacitor. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, [S. l.], v. 64, n. 18, p. 939–945, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1038814>
- RATES, Sirléia Cleonice Borges. **Síntese e caracterização do copolímero Poli(anilina-co-melamina)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- ROOSZ, Nicolas *et al.* Synthesis and characterization of polyaniline-silica composites: Raspberry vs core-shell structures. Where do we stand? **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 502, p. 184–192, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.092>
- SANTOS, Zora Ionara Gama dos. **Tecnologia dos materiais não metálicos: classificação, estrutura, propriedades, processos de fabricação e aplicações**. p. 47 – 48. 1 ed. São Paulo: Érica, 2014. Disponível em: < <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536530826/>. Acesso em: 21 jul. 2021.
- SHAIMI, Roswani *et al.* Chemical oxidative polymerization of conductive polyaniline-iron oxide composite as an electro-transducer for electrochemical sensing applications. **E-Polymers**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 225–233, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0230>
- TAN, Yongtao *et al.* Dulse-derived porous carbon–polyaniline nanocomposite electrode for high-performance supercapacitors. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 135, n. 5, p. 1–8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.45776>
- WANG, Zhongming *et al.* CO gas sensitivity and its oxidation over TiO₂ modified by PANI under UV irradiation at room temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 219, n. 2, p. 379–390, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.080>
- ZHAO, Yibo *et al.* Effect of additives on the properties of polyaniline nanofibers prepared by high gravity chemical oxidative polymerization. **Langmuir**, [S. l.], v. 31, n. 18, p. 5155–5163, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la504996c>
- ZHOU, Chuanqiang *et al.* Controlled synthesis of tower-like aniline oligomers with excellent adsorption properties. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 2202–2208, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4nj01878h>