

Uso de diagramas de causa e efeito para planejamento da síntese de um pigmento polimérico à base de polianilina

Robson Couto da Silva (UTFPR) robson.materiais@gmail.com
Sergio Mazurek Tebcherani (UTFPR/UEPG) sergiom@utfpr.edu.br
Evaldo Toniolo Kubaski (UEPG) evaldotk@outlook.com
Thiago Sequinel (UTFPR) sequinel.t@gmail.com
João Luiz Kovaleski (UTFPR) kovaleski@utfpr.edu.br

Resumo:

Esse trabalho visa demonstrar a utilização de diagramas de causa e efeito (diagramas de Ishikawa) como ferramentas para o planejamento na síntese química de um pigmento polimérico eletrocromico a partir da polimerização da anilina em meio ácido, produzindo a polianilina na forma de sal de esmeraldina. Esses diagramas são ferramentas com finalidade de verificar a relação entre um resultado obtido (efeito) e todas as possibilidades de contribuição para se chegar a esse resultado (causa). A partir desse trabalho, pode-se obter um melhor equacionamento das diversas variáveis que fazem parte de uma síntese química e, desse modo, filtrar os parâmetros que mais influenciam nas propriedades desejadas do produto. A partir da divisão dos parâmetros de síntese em 6 grupos distintos: meio ambiente, materiais, máquinas, mão de obra, medida e método, pretende-se determinar a melhor condição para obtenção da propriedade denominada de eletrocromismo (alteração na coloração de um material quando submetido a uma diferença de potencial). Os materiais que apresentam tal propriedade estão sendo estudados em diferentes componentes eletrônicos, para aplicações que variam desde a construção civil até áreas como fabricação de lentes e indústria aeroespacial, destacando-se pela facilidade de controle dos dispositivos desenvolvidos, o que justifica a obtenção e caracterização do pigmento.

Palavras chave: Diagrama de causa e efeito, Polianilina, eletrocromico.

Use of cause and effect diagrams for planning the synthesis of a polymeric pigment based on polyaniline

Abstract

This work aims to demonstrate the use of cause and effect diagrams (Ishikawa diagrams) as tools for planning the chemical synthesis of an electrochromic polymeric pigment from the polymerization of aniline in acid medium, producing the polyaniline in the form emeraldine. The Ishikawa diagrams are tools to verify the relationship between an obtained result (effect) and all the possibilities that led to achieve this result (cause). This work allows obtaining a better equalization of several variables that are part of a chemical synthesis, thereby filtering parameters that influence the desired properties of the product. From the division of the synthesis parameters in six different groups (environment, materials, machinery, manpower, measurement and method), the best condition to obtain the electrochromic property (change in a material color when subjected to a potential difference) will be determined. Materials with eletrochromism have been studied in different electronic components for applications ranging from construction industry to lenses manufacturing, including the aerospace industry. An important advantage of these materials is the easy control of the devices developed with their use, which justifies the obtainment and characterization of such pigment.

Key-words: Cause and effect diagrams, Polyaniline, electrochromic.

1. Introdução

Os métodos para gestão industrial utilizam diversas técnicas para planejamento, coleta e disposição das informações. Essas técnicas, necessárias para solução de um problema, são denominadas de ferramentas da qualidade.

As ferramentas da qualidade são de grande importância para a implementação de um sistema de qualidade, o qual é capaz de melhorar o desempenho de serviços, produtos e processos, além das condições de trabalho.

Dentre as ferramentas de qualidade destacam-se aquelas que fazem parte do grupo de métodos estatísticos elementares, ou seja, que devem ser de conhecimento de todos envolvidos em um determinado processo, tais como os fluxogramas, folhas de verificação, histogramas, os diagramas de dispersão, diagramas de Pareto, amostragem, análise de variância, diagramas de causa e efeito, entre outras.

Os diagramas de causa e efeito, foco de estudo desse trabalho, são ferramentas com finalidade de verificar a relação entre um resultado obtido (efeito) e todas as possibilidades que contribuíram para que se chegue a esse resultado (causa). Nesse trabalho esses diagramas serão utilizados para melhor planejar os diferentes parâmetros que influenciam na obtenção do polímero polianilina, na forma de sal de esmeraldina. Além disso, serão avaliados dentre esses parâmetros, quais devem ser enfatizados para que se consiga a propriedade denominada de eletrocromismo.

2. Os diagramas de causa e efeito

Os diagramas de causa e efeito foram desenvolvidos por Kaoru Ishikawa que trabalhou como engenheiro de controle de qualidade em companhias japonesas.

Esse diagrama também passou a ser conhecido por outros nomes, tais como: diagramas de Ishikawa, diagrama espinha de peixe (devido a seu formato) ou diagrama 6M.

Ishikawa, a partir de seu diagrama, queria fornecer uma ferramenta para ser utilizada por não especialistas para analisar e resolver problemas.

A partir disso, esses diagramas passaram a ser utilizados para encontrar, classificar e documentar variações de qualidade, fornecendo importantes informações em processos como “*brainstorming*” e planejamento de produção (CAMPOS, 1992; WERKEMA, 1995).

O diagrama de Ishikawa é composto por um conjunto de causas (processo) e por um efeito (produto, resultado ou problema).

As causas são divididas em 6 seguimentos, os quais indicam onde os problemas no processo podem ocorrer, são eles:

- a) Material: São as matérias-primas ou insumos utilizados no processo. Nessa causa diversos fatores podem ser analisados, tais como: qualidade da matéria-prima (material em conformidade com especificação), fornecedores, condição de recebimento, propriedades, entre outros;
- b) Mão de obra: Esse item se refere às pessoas envolvidas no processo, fatores como qualificação, motivação, condição de saúde, treinamento, são analisados nessa causa;
- c) Máquina: Trata-se dos equipamentos utilizados. Verifica-se o dimensionamento correto da máquina, manutenção, depreciação, programação, operação, etc;
- d) Medida: Refere-se aos parâmetros utilizados no processo. Exemplos de variáveis analisadas nessa causa: temperatura, tempo, população amostral, peso, gênero, dimensão, entre outros;
- e) Meio ambiente: Essa causa considera o local onde ocorre o processo e/ou suas características: limpeza, iluminação, espaço físico, umidade, relevo, clima, etc;
- f) Método: Tem-se nessa causa os procedimentos utilizados para realização do processo, as metodologias adotadas para a realização de uma pesquisa, a seleção das variáveis a serem medidas, as técnicas a serem empregadas em um trabalho (CAMPOS, 1992; WERKEMA, 1995).

Os diagramas de causa e efeito, devido a sua simplicidade de aplicação, vêm sendo utilizados por diferentes setores para melhorias em áreas como planejamento e melhorias de processo. Gorny (2013) utilizou essa ferramenta para analisar as causas de acidentes ocupacionais. Nesse trabalho ele identificou causas como ambiente inadequado, soluções técnicas incorretas e erro humano. Por meio dos diagramas foi possível transmitir com clareza essas causas e relacioná-las com os problemas, para então indicar soluções para diminuir a incidência desses acidentes.

Outra aplicação para os diagramas foi descrita por Fauziah et al. (2013) onde se verificaram os principais fatores críticos a serem analisados para investimentos em TI bem sucedidos (investimentos financeiro, estratégico, interno, tecnológico, entre outros).

A partir dos diagramas de causa e efeito Hekmatpanah (2011) conseguiu reduzir as perdas em um dos processos em dez vezes, o que resultou na diminuição aproximada de 0,92% de geração de resíduo de óleo em uma companhia de óleo no Irã.

Decker et al. (2010) utilizou os diagramas de causa e efeito para melhorar a transferência de conhecimentos de novas graduandas em enfermagem em cenários clínicos. Nesse trabalho, foram abordados problemas como erros de medicação e atrasos em tratamentos, ajudando a entender a implicação de um processo de administração dos medicamentos de forma completa e seus efeitos em processos como fisiopatologia e sintomatologia.

Outras aplicações são encontradas na literatura para utilização de diagramas de causa e efeito, desde como técnica para tomada de decisões até como ferramenta para auxiliar em análises de falhas em processos FTA (análise da árvore de falhas) e FMEA (análise dos modos e efeitos das falhas) (BILSEY; LIN, 2012; MEYER, 2003; BATZIAS, 2012; ARVANITOYANNIS; VARZAKAS, 2007).

3. Os materiais eletrocromicos

Atualmente muitos estudos têm despertado interesse em materiais opticamente ativos, também chamados de cromógenos, os quais apresentam grandes potenciais de aplicação em diversas áreas, tais como: setor automobilístico, aeroespacial, construção civil, fabricação de lentes, aproveitamento de energia, entre outros. Esses materiais se caracterizam por sua capacidade de alteração na suas cores quando recebem um estímulo ou uma variação nas condições do meio em que se encontram. Dentre os materiais cromógenos, existe uma classe que possibilita a alteração reversível de coloração quando submetida a uma diferença de potencial adequada, são os chamados materiais eletrocromicos (GRANQVIST, 2005). Devido à capacidade de se controlar com facilidade os campos elétricos aplicados, esses materiais se destacam pela possibilidade de construção de dispositivos onde se tem um maior controle das propriedades ópticas do que em outros dispositivos que dependem de fatores como temperatura ou incidência de radiação UV, mais difíceis de controlar. Essa propriedade torna o estudo dos materiais eletrocromicos, bastante promissor.

Dessa forma, os materiais eletrocromicos podem ser definidos como “aqueles que passam por uma mudança reversível de cor quando sofrem um processo de redução (ganho de elétrons) ou oxidação (perda de elétrons) a partir da passagem de uma corrente elétrica” (MORTIMER, 2005).

Uma definição mais abrangente também foi dada por Somani e Radhakrishnan (2002), onde se definem material eletrocromico e o eletrocromismo:

Material eletrocromico é aquele que muda de cor de maneira persistente, porém reversível através de uma reação eletroquímica denominada eletrocromismo. O eletrocromismo é uma mudança visível e reversível de transmitância ou reflectância associada com uma reação de oxirredução induzida. A mudança de cor é comumente entre um estado transparente e um colorido, ou por dois estados coloridos. (SOMANI; RADHAKRISHNAN 2002).

4. A polianilina

Dentre os diferentes materiais que apresentam a propriedade do eletrocromismo, nessa pesquisa elencou-se a polianilina, devido a sua facilidade de síntese, baixo custo e sua capacidade de proporcionar a criação de dispositivos eletrocromicos convencionais.

Esse polímero foi relatado primeiramente em 1862 por Letheby que obteve um material sólido negro a partir da oxidação anódica da anilina. Esse material foi primeiramente denominado como “negro de anilina” e naquela época era utilizado como corante para a indústria têxtil. A polianilina somente passou a ter interesse tecnológico a partir da década de 1980, como material condutor de eletricidade em sua forma denominada esmeraldina.

A fórmula estrutural da polianilina é demonstrada na figura 1 e consiste de uma fração de unidades reduzidas contendo um grupo amina (y) e uma fração de unidades oxidadas contendo o grupo imina (1-y).

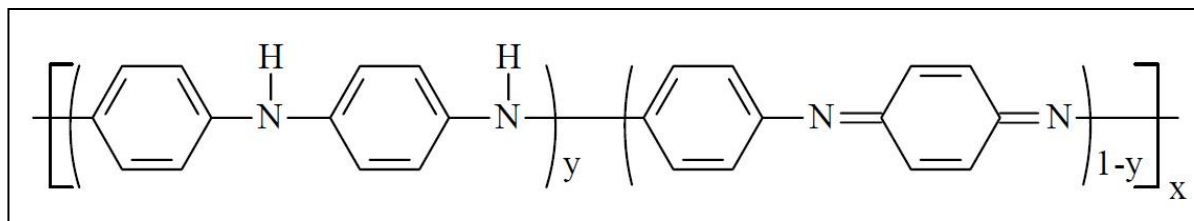


Figura1 – Fórmula estrutural genérica da polianilina

O valor de y na estrutura da figura 1 pode variar de 0 (polianilina completamente oxidada, contendo somente o grupo imina, espécie quinóide) a 1 (polianilina completamente reduzida, contendo somente o grupo amina, espécie benzenóide). Na tabela 1 têm-se os diferentes estados de oxidação da polianilina e suas respectivas cores:

Designação	Estados de oxidação (y)	Cor
Leucoesmeraldina	1	Amarelo
Protoesmeraldina	0,75	Verde claro
Esmeraldina	0,5	Verde
Nigranilina	0,25	Azul
Pernigranilina	0	Violeta

Fonte: Cristovan (2009)

Tabela 1 - Designação, estados de oxidação e cores das diferentes formas de polianilina

Na forma de Esmeraldina, a polianilina pode ser encontrada na forma de base esmeraldina (EB) que é isolante e apresenta coloração azul escura e na forma de sal de esmeraldina (ES) que é condutora e apresenta a coloração verde (material a ser obitdo nessa pesquisa). Para que se tenha o sal de esmeraldina é possível a obtenção direta por síntese química (a qual será melhor descrita na seção 5), síntese eletroquímica ou deve-se proceder com um processo de dopagem da base esmeraldina, a qual é feita em solução ácida aquosa, sendo esse processo de dopagem denominado de protonagem (dopagem tipo p). A figura 2 demonstra essas duas estruturas.

A dopagem é um processo reversível, pois não causa danos à cadeia polimérica. No caso da protonação, os nitrogênios imina resultam em radicais cátions responsáveis pela condutividade elétrica e sua carga é compensada pelo ânion do ácido protônico. O grau de protonação depende de seu estado de oxidação e do pH da solução ácida dopante (FOSSATI, 2006; ALMADA, 2007; RODRIGUES, 2004; BAZITO, 2002; GONÇALVES, 2013; CRISTOVAN, 2009).

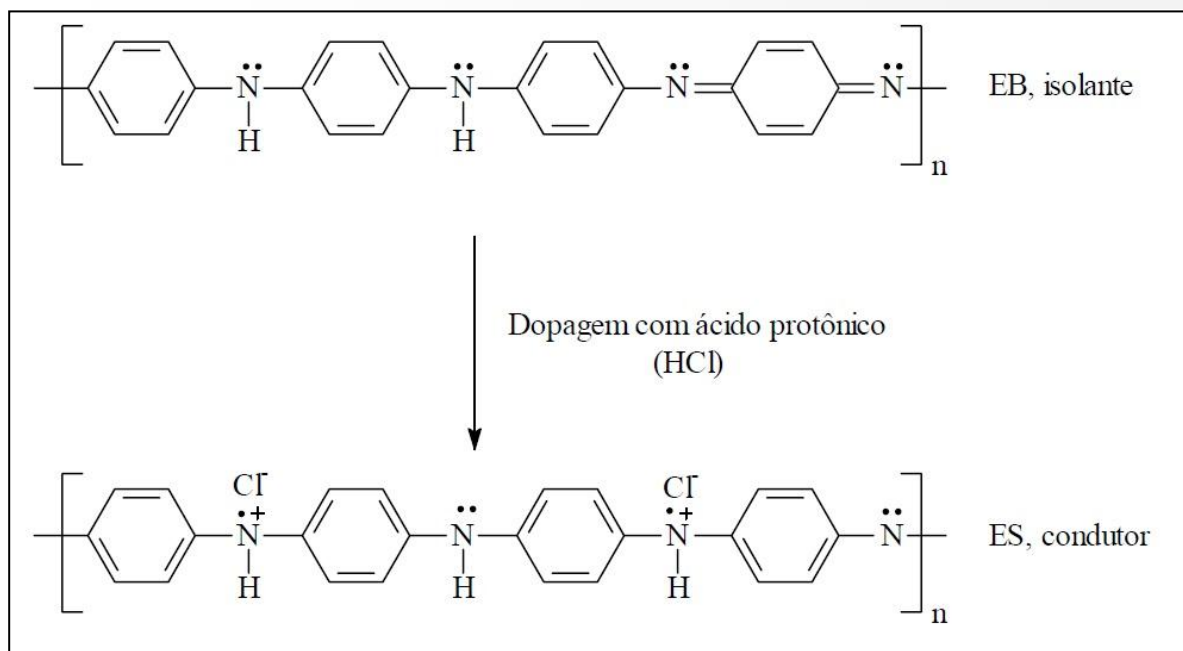


Figura 2 – Processo de dopagem da polianilina com ácido protônico, onde EB é a base esmeraldina e ES é o sal de esmeraldina

5. Aplicação de diagramas de causa e efeito para planejamento da síntese da polianilina

A obtenção da polianilina pode ser feita via síntese química ou eletroquímica. Nesse trabalho optou-se pela síntese química, por permitir a produção de um polímero com alto peso molecular e elevada pureza, o que favorece conseguir-se a propriedade do eletrocromismo no material. Além disso, consegue-se relativamente maiores quantidades do material quando comparadas àquelas obtidas eletroquimicamente (CRISTOVAN, 2009). Outro fator pré estabelecido foi a escolha da obtenção da polianilina na forma de sal de esmeraldina, única forma onde o polímero se apresenta como um material condutor, facilitando-se assim atingir o eletrocromismo do material na forma de um pigmento.

Na figura 3 é apresentado o diagrama de causa e efeito para o planejamento da síntese da polianilina. Nesse diagrama, o seguimento meio ambiente refere-se aos locais onde a pesquisa será desenvolvida e o seguimento mão de obra refere-se às pessoas envolvidas nas fases de obtenção e caracterização do polímero envolvido.

O seguimento método está relacionado com o procedimento experimental que será empregado, o qual tem início com o estudo bibliográfico, o qual permite visualizar o estado da arte de maneira mais ampla e fornecer as informações para embasamento das próximas etapas da pesquisa. Nesse seguimento, definem-se as matérias-primas em potencial no processo de obtenção (as quais serão melhor discutidas quando for abordado o seguimento material) e o tipo de síntese aplicada. As sínteses químicas da polianilina citadas na literatura geralmente baseiam-se no processo de oxidação química da anilina descrita por McDiarmid (1992) onde se utiliza o meio ácido a partir do ácido clorídrico e o persulfato de amônio como agente oxidante.

Após definidas as matérias-primas, parte-se então para a obtenção do polímero (a partir dos parâmetros que serão discutidos no seguimento medida), o qual após a síntese passará por um processo de filtragem e posterior secagem.

Finalmente, serão confeccionadas amostras para caracterização da estrutura e das propriedades do pigmento e confirmação de seu caráter eletrocromico.

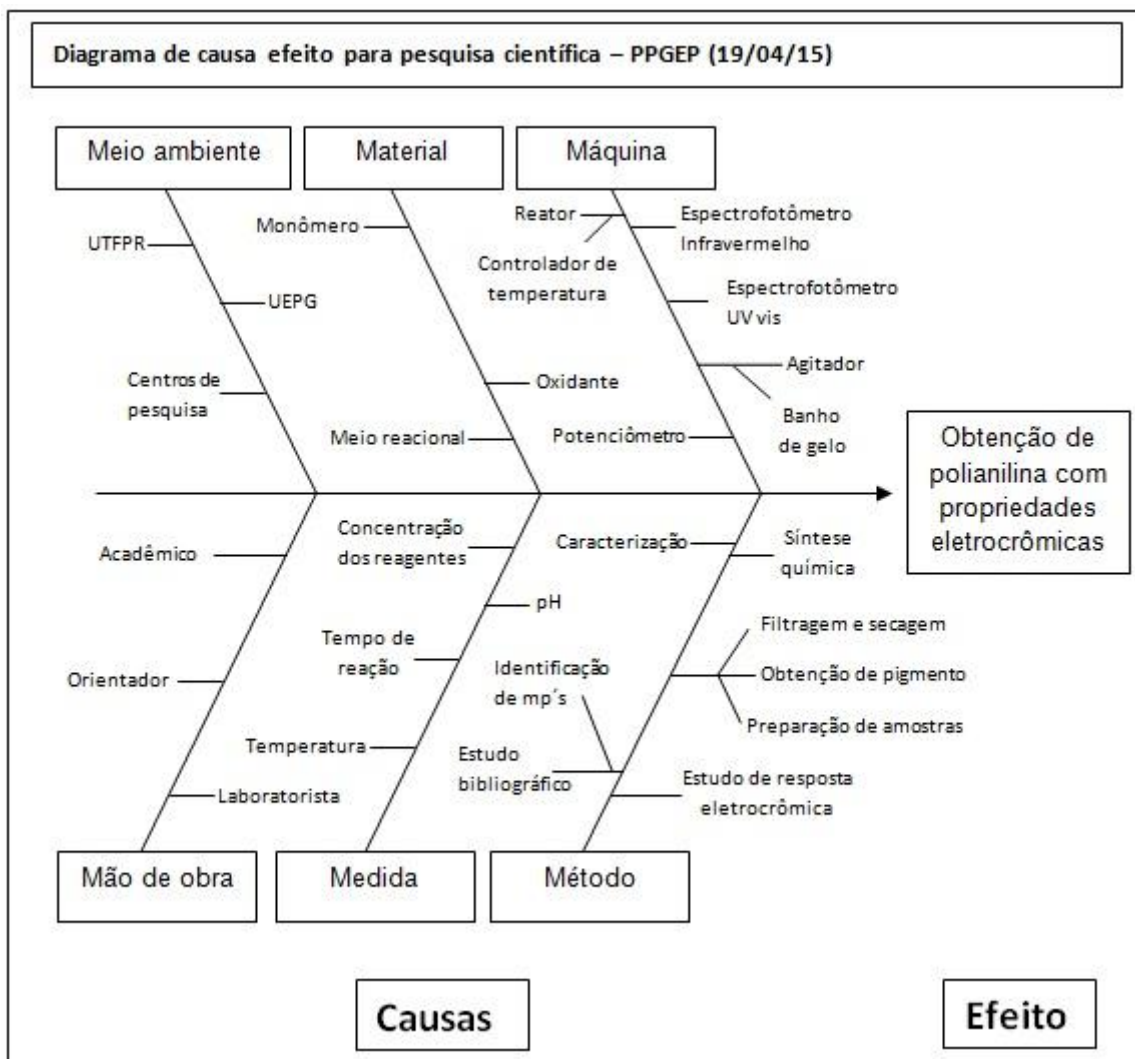


Figura 3 – Diagrama de causa e efeito para planejamento da síntese da PANI

O seguimento material refere-se às matérias-primas elencadas no processo de obtenção da polianilina. Embora não se tenha variação no monômero empregado (anilina), diferentes agentes oxidantes e ácidos responsáveis pelo meio reacional e dopagem do polímero são citados na literatura.

Mostafei e Zoriasatein (2012) obtiveram a polianilina a partir do ácido canforsulfônico, utilizando o persulfato de amônio como agente oxidante. Nesse trabalho, o polímero foi misturado a nano esferas de ZnO, formando um compósito, porém a adição do ZnO acarretou em redução da condutividade elétrica da polianilina, que pura apresentou uma condutividade de 0,025 S/cm.

O ácido sulfúrico também foi utilizado como meio reacional e para dopagem da polianilina, a qual apresentou a propriedade do eletrocromismo. Verificou-se para esse caso que quanto maior a concentração do H_2SO_4 , menor o tempo de resposta do filme electrocrômico formado (THUMMARUNGSAN; PATTAVARAKORN, 2014).

Atassi et al. (2008) obtiveram a polianilina na forma de sal de esmeraldina com uma condutividade de 1,7 S/cm. Foi utilizado o meio reacional a partir do ácido clorídrico e o persulfato de amônio como agente oxidante. A dopagem foi feita por meio do ácido p-tolueno sulfônico.

Diferentes agentes oxidantes foram testados por Vivekanandan et al. (2011) e por Rodrigues (1991). No primeiro trabalho, a utilização de um meio reacional de ácido sulfúrico e o dicromato de potássio como oxidante permitiram a obtenção de um material com condutividade de 0,27 S/cm. Já no segundo trabalho foram utilizados o persulfato de amônio, o dicromato de potássio e o iodato de potássio como

agentes oxidantes em meio reacional de ácido clorídrico. Verificou-se que o persulfato de amônio foi o melhor agente oxidante para esse trabalho, onde se coseguiu uma condutividade de 22,80 S/cm.

Salih (2010) verificou a influência dos ácidos 2,5 dimetilbenzeno sulfônico, 4-hidroxi-m-benzeno disulfônico e 3-cloro-4-hidroxibenzeno sulfônico como dopantes para a condutividade da polianilina obtida em meio ácido de HCl, utilizando o persulfato de amônio como agente oxidante. Os maiores valores foram, obtidos com o primeiro dopante citado, com valor de 0,001 S/cm.

No seguimento medida da figura 3, têm-se os parâmetros de síntese que apresentam maior influência nas propriedades do polímero obtido. O pH foi intensamente investigado por Cristovan (2009). A partir desse trabalho, confirmou-se a sua grande influência no rendimento da síntese e na propriedade do material sintetizado. Fora observado que para valores menores pH se têm maiores rendimentos e grau de polimerização durante a síntese química. A condutividade também apresentou-se maior para valores de pH mais ácidos. Esse comportamento já havia sido reportado anteriormente por MacDiarmid (1992), conforme demonstrado na figura 4, onde uma base esmeraldina foi protonada com uma solução aquosa de HCl:

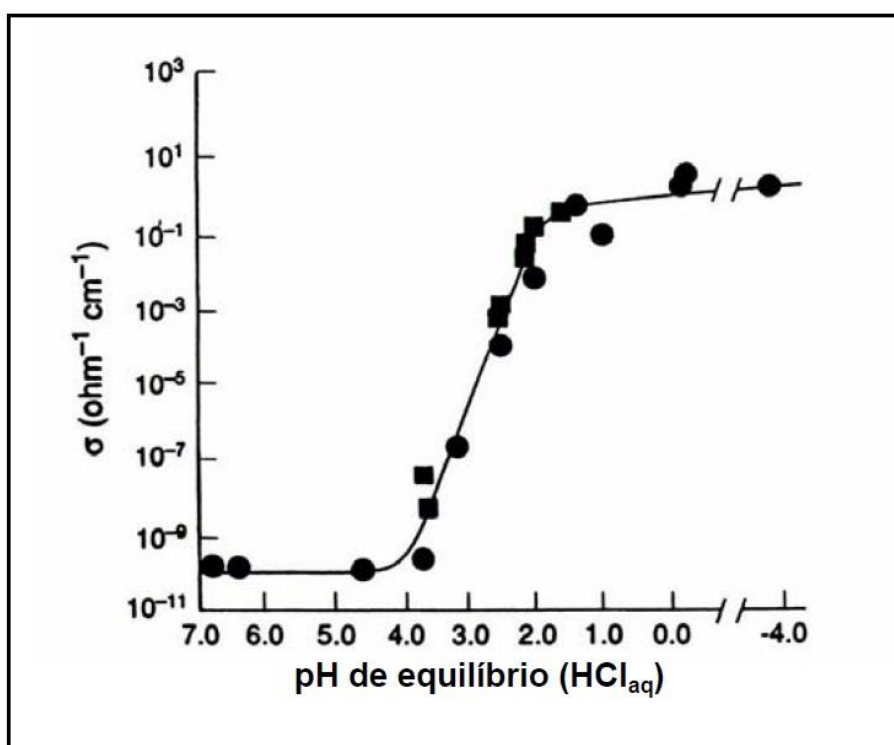


Figura 4 – Condutividade da Esmeraldina em função do pH da solução de HCl

A concentração do monômero em relação à concentração do agente oxidante também tem influência nas propriedades do polímero formado. Quando se tem uma maior concentração do monômero em relação ao oxidante, a tendência é ter-se cadeias poliméricas com maiores massas moleculares, o que acarretará em um acréscimo na condutividade elétrica. Os maiores valores de condutividade são obtidos em concentrações 4:1 (RODRIGUES, 1991; CRISTOVAN 2009).

Os parâmetros tempo e temperatura são bastante variados dentro da literatura. Existem trabalhos que relatam tempos de reação de 20 minutos (VIVEKANADAN, 2011) até mais de 10 horas entre agitação e repouso (RODRIGUES, 1991). Em relação à temperatura, a maioria dos trabalhos da literatura seguem a temperatura proposta por MacDiarmid (1992) onde a reação é mantida entre temperaturas entre 0 e -5°C. Porém, existem trabalhos que relatam a síntese na temperatura ambiente (ATASSI, 2008; HASSAN E HUSSEIN, 2014). Em geral, maiores tempos de reação e menores temperaturas favorecem o rendimento da síntese e permitem formação de polímeros com maiores massas moleculares. (CRISTOVAN 2009).

Finalmente, o seguimento máquina da figura 3 refere-se aos equipamentos utilizados para síntese da polianilina (reator, controlador de temperatura, agitador e banho de gelo) e àqueles para as técnicas de caracterização de suas propriedades (espectrofotômetros IR e UV-visível e potenciômetro).

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada por Hasan e Hussein (2014) para caracterizar a polianilina pura e com a presença de dopantes. Foi verificado que os picos apresentaram-se na mesma região do espectro para todas as amostras. Os picos também apresentaram-se na mesma região e com intensidades similares quando se compararam os espectros da esmeraldina na forma de sal e de base (ATASSI, 2008), conforme demonstrado na figura 5:

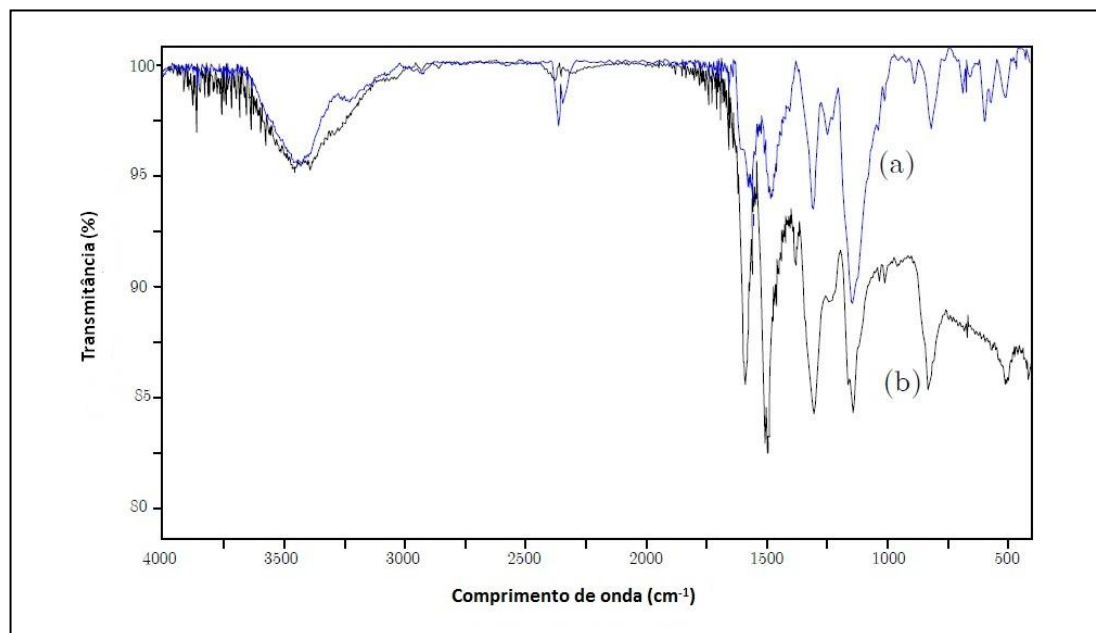


Figura 5 – Espectro de infravermelho da esmeraldina (a) sal (b) base

As regiões dos picos do espectro e suas respectivas atribuições para o sal de esmeraldina são demonstradas na tabela 2:

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
590 -700	Alongamento C – Cl
684	Vibração NH ₂
814	Flexão C – H fora do plano (benzeno 1,4 dissustituído)
1148	Flexão C – H de aromático no plano
1245	Alongamento C – C
1246	C – N de amina secundária aromática
1306	Flexão N – H
1482	Vibrações C – C de anéis benzênico
1560	Vibrações C = C de anéis quinônicos
1580	Presença de imina protonada
1653	Flexão NH ₂
3220	Alongamento NH ₂

Fonte: Adaptado de Atassi (2008); Rodrigues (1991); Yilmaz (2007)

Tabela 2 – Bandas observadas em espectro infravermelho do sal de esmeraldina e suas possíveis atribuições

Em relação à espectroscopia na região do UV-vis, a figura 6 demonstra um espectro de absorção da base esmeraldina e do sal de esmeraldina dissolvidos em ácido dimetilsulfóxido (DMSO):

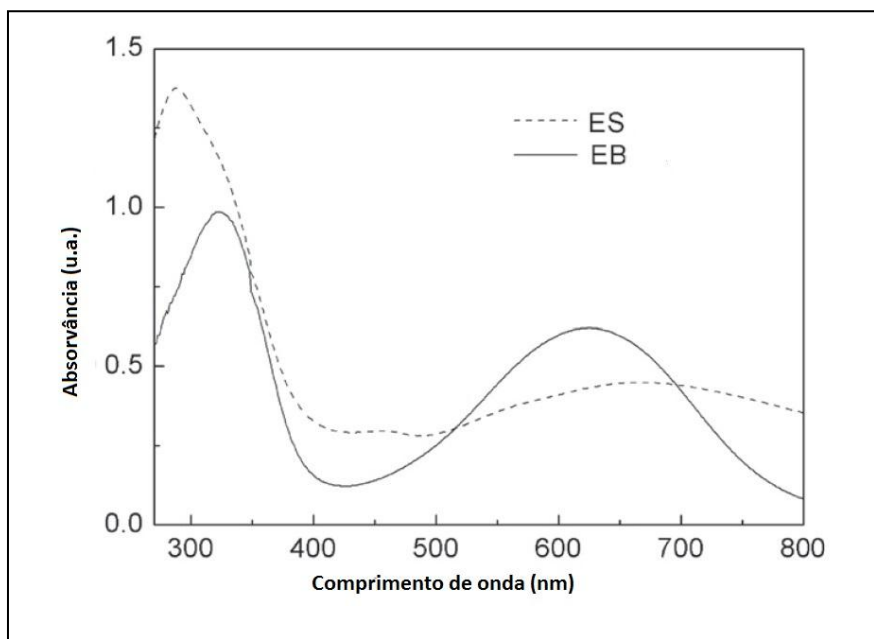


Figura 6 – Espectro de absorção na região UV-vis para a base esmeraldina (EB – linha sólida) e sal de esmeraldina (ES – linha pontilhada) dissolvidos em DMSO

O espectro da base esmeraldina na figura 6 apresenta duas bandas de absorção características nas faixas 320 e 625nm. A primeira banda refere-se à transição $\pi - \pi^*$ dos anéis benzenóides (incluindo estruturas aminas), a segunda é referente à excitação dos anéis quinóides (incluindo iminas), transições $n - \pi^*$.

A esmeraldina na forma de seu sal apresenta bandas nas faixas de 290 nm e 450 nm, além de uma terceira mais larga na faixa de entre 650 a 850 nm. A primeira refere-se ao deslocamento para direita da mesma banda presente na base esmeraldina (transição $\pi - \pi^*$ dos anéis benzenóides), as duas bandas seguintes atribuem-se a protonação dos átomos de nitrogênio nos grupos iminas. O nitrogênio e seus anéis quinóides na vizinhança se tornam radicais cátions semiquinóides, gerando essas duas bandas de absorção, devido à presença da transição de polarização π^* (450nm) e bipolarização (transição de polarização π , 650 a 850nm). Desse modo, as duas últimas bandas relatam o nível de dopagem e formação da polarização na estrutura, os quais representam os estágios de protonação na cadeia da polianilina. Logo, as duas últimas bandas referem-se a uma excitação localizada no anel quinóide, atribuindo-se à transferência de carga dos anéis benzenóides adjacentes, no qual cada lado contribui com um elétron em média.

Quando se parte de uma dopagem da base esmeraldina para se obter o sal de esmeraldina, por exemplo, o decréscimo da banda de absorção da polianilina não dopada em 625nm é proporcional ao aumento da banda de absorção da polianilina dopada (650 a 850nm).

É importante salientar que a posição e intensidade das bandas podem sofrer pequenos deslocamentos em função dos diferentes parâmetros experimentais utilizados. Outros solventes citados na literatura que também são utilizados na técnica são o n-metil-2-pirrolidona (NMP) e o clorofórmio (FOSSATI, 2006; RODRIGUES, 2004; GUL, et al., 2013; GUL, et al., 2015; NGUYEN, et al., 2014; MAMMA, et al., 2013).

O potenciômetro, indicado na figura 3, permite a realização de um ensaio denominado de voltametria cíclica que consiste em uma varredura cíclica de potencial a uma determinada velocidade, registrando-se a resposta da corrente. O experimento voltamétrico, inicia-se com a aplicação de um potencial em um valor no qual nenhuma reação acontece. Com a variação do potencial para regiões mais negativas

(catódicas) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial atingir um valor onde nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é deslocado para o sentido oposto até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que foram gerados no sentido direto e se localizam próximos à superfície do eletrodo são oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. Dessa forma, o voltamograma cíclico é obtido a partir de um gráfico corrente em função do potencial aplicado.

A voltametria cíclica típica para um filme de polianilina (sal de esmeraldina) é demonstrada no trabalho de Hwang, Quilitz e Schmidt (2007) e no trabalho de Mattoso (1996) e é apresentada na figura 7.

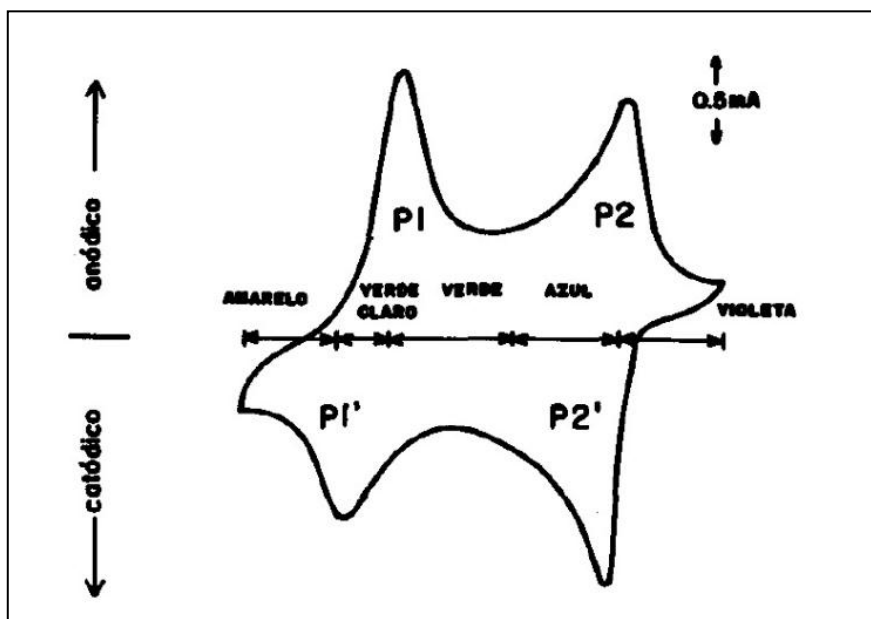


Figura 7- Voltametria cíclica de um filme de sal de esmeraldina com indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial

O voltamograma cíclico foi feito na faixa entre -0,2V e 1,0V, com uma velocidade de varredura de 50mV/s. A resposta eletroquímica da figura 7 é idêntica para a polianilina obtida química ou eletroquimicamente, contendo dois pares redox (P1 e P2), sendo que o par de picos P1 se referem à conversão dos estados de oxidação leucoesmeraldina (amarelo) e esmeraldina (verde). Os picos P2, no potencial mais positivo estão associados à conversão entre os estados esmeraldina e pernigranilina (MATTOSO, 1996).

6. Conclusão

A partir da utilização de um diagrama de causa e efeito, separou-se os parâmetros de influência na síntese química da polianilina em seis seguimentos. Essa divisão permitiu analisar cada uma das variáveis de síntese de maneira isolada.

Os diferentes resultados encontrados na literatura proporcionaram uma visão mais ampla das possibilidades que podem ser empregadas para maximizar cada parâmetro que influencia na obtenção do sal de esmeraldina com uma maior condutividade, o que provavelmente permitirá ter-se um pigmento com respostas eletrocromáticas.

Destacam-se dentre os parâmetros observados: uso de meios reacionais com pH ácidos (abaixo de 2), concentração de monômero em relação ao agente oxidante de 4:1, uso de menores temperaturas e maiores tempos de reação. Finalmente, verificou-se os resultados das caracterizações feitas em outras pesquisas, as quais servirão de comparativo com as propriedades da polianilina obtida.

Referências

- ALMADA, G. F. *Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores*. 2007. 116f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- ARVANITOYANNIS, I.S.; VARZAKAS, T.H. *Application of failure mode and effect analysis (FMEA), cause and effect analysis and Pareto diagram in conjunction with HACCP to a potato chips manufacturing plant*. International Journal of Food Science and technology. v.42, ed. 12, p. 1424-1442, dez. 2007.
- ATASSI, Y. et al. *Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization. Doping effects on electrical conductivity*. Higher Institute for applied Science and Technology, Damascus, 2008.
- BATZIAS, D. F. *Transforming incomplete fault tree to Ishikawa diagram as an alternative method for technology transfer*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTACIONAL METHODS IN SCIENCES AND ENGINEERING (ICCMSE), 7., 2009, Rhodes, Grécia, v. 1504, p.1035-1038, 2012.
- BAZITO, F. F. *Estudo espectroeletróquímico de um copolímero alternado de PANI e PPS: PPSA - poli(sulfeto de fenileno fenilenamina)*. 2002. 151 f. Tese (Doutor em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- BILSEL, R. Ufuk; LIN, Dennis K.J. *Ishikawa cause and effect diagrams using capture techniques*. Quality technology and quantitative management. v. 9, ed. 2, p. 137-152, jun. 2012.
- CAMPOS, V. F. *Controle da qualidade total (no estilo japonês)* 3. ed. Rio de Janeiro: Bloch editores S.A., 1992.
- CRISTOVAN, F. H. *Preparação e caracterização de blendas PANI/ABS*. 2009. 181 f. Tese (Doutor em Ciência) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- DECKER, S. et al. *Synergistic Integration of Concept Mapping and Cause and Effect Diagramming Into Simulated Experiences*. Clinical simulation and nursing. Texas, v.6, p. 153-159, 2010.
- FAUZIAH, A.; GHANI, A.; ARYATI, W.; HABIBAH, N. *Ishikawa diagram of critical factors for information technology investment success: A conceptual model*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INFORMATION SYSTEMS MANAGEMENT AND EVALUATION (ICIME), 4., 2013, Rmit, Vietnã, ICIME 2013. p. 27-34.
- FOSSATI, D. *Dispositivo eletrocromático híbrido constituído por polianilina sulfonada e V₂O₅*. 2006. 78 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- GONÇALVES, G. E. *Condutividade alternada de Polianilina embebida com nanopartículas de óxido de estanho e índio*. 2013. 169 f. Tese (Doutor em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.
- GORNY, A. *The use of Ishikawa diagram in occupational accidents analysis*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OCCUPATIONAL SAFETY AND HYGIENE (SHO), 9., 2013, Guimarães, Portugal, SHO 2013. p. 224-226.
- GRANQVIST, C. G. *Electrochromic devices*. Journal of the European Ceramic Society, Uppsala, v.25, p. 2907-2912, abr. 2005.
- GUL, S. et al. *Synthesis and characterization of processable polyaniline salts*. Journal of Physics, Peshawar, v.439, p. 1-10, 2013.
- GUL S. et al. *Effect of high temperature on the electrochemical and properties of emeraldine salt doped with DBSA and sulfuric acid*. Journal of Chemistry, Peshawar, vol. 2015, p. 1-9, jan. 2015.
- HASAN, S. M.; HUSSEIN, Z.A *The effect of H₂SO₄ as a doping agent on the structure of polyaniline prepared at room temperature*. International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, Baghdad, vol. 3, p. 486-493, jan. 2014.
- HEKMATPANAH, M. *The application of cause and effect diagram in the oil industry in Iran: The case of four liter oil canning process of Sepahan Oil Company*. African Journal of business management. Ardestan, Irã, v.5, ed. 26, p. 10900-10907, oct. 2011.

- HWANG, T.; QUILITZ, M.; SCHMIDT, H.** *Comparasion of the electrochromic properties of films made of Silica/Polyaniline composite nanoparticles and films made of pure Polyaniline.* Journal of New Materials for Electrochemical Systems, Inchon, v. 10, p. 237-242, mai. 2007.
- MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.** *Polyaniline: synthesis, chemistry and processing.* New aspects of organic chemistry II, Philadelphia, p. 271, 1992.
- MAMMA, K. et al.** *Effect on poly(C₆H₅NH₂) emeraldine salt by Fe₃Cl and KMnO₄ as secondary dopants.* American Journal of Polymer Science & Engineering. Jimma, v. 1, p. 2-13, may. 2013.
- MATTOSO, L. H. C.** *Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades.* Química Nova, São Carlos, v. 19, p. 388-399, abr. 1996.
- MEYER, V.R.** *Measurement uncertainty of liquid chromatographic analyses visualized by Ishikawa diagrams.* Journal of Chromatographic Science. v. 41, ed. 10, p. 580, nov/dez. 2003.
- MORTIMER, R. J.** *Electrochromic organic and polymeric materials for display applications.* Displays, Florida, v.27, p. 2-18, set. 2006.
- MOSTAFEI, A.; ZOLRIASATEIN, A.** *Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods.* Progress in Natural Science: Materials International, v.22, p. 273-280, ago. 2012.
- NGUYEN, H. D. et al.** *pH sensitivity of emeraldine salt polyaniline and poly(vinyl butyral) blend.* Advance in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. Ho Chi Minh, v.5, p. 1-5, 2014.
- RODRIGUES, M. A.** *Propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas de poli(anilina)preparada quimicamente.* 1991. 109 f. Tese (Doutor em Química) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- RODRIGUES, P. C.** *Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de Polianilina/Poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada.* 2004. 102 f. Tese (Doutor em Ciências) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- SALIH, R.** *Synthesis, identification and study of electrical conductivity of doped polyaniline.* Arabian Journal of Chemistry, v.3, p. 155-158, apr. 2010.
- SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S.** *Electrochromic materials and devices: present and future.* Materials Chemistry and Physics, Panchawatti, v.77, p. 117-133, set. 2002.
- THUMMARUNGSAN, N. PATTAVARAKORN, D.** *Eletrochromic performances of conductive polyaniline copolymer.* International Journal of Chemical Engineering and Aplications, vol. 5, n. 2, p. 176-180, apr. 2014.
- VIVEKANANDAN, J. et al.** *Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods.* Archives of Applied Science Research, vol. 3, n. 6, p. 147-153, 2011.
- WERKEMA M. C. C.** *As ferramentas da qualidade no gerenciamento de processos* 1. ed. Belo Horizonte: Sografe, 1995.
- YILMAZ, F.** *Polianiline: Syntesis, chracterization, solution properties and composites.* 2007. 148 f. Tese (Doctor of Philosophy in Polymer Science and Technology) – School of Natural and Applied Science of Middle East Technical University, Beirut, 2007.