

POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL *IN SITU* DA POLIANILINA EM GRAFENO MODIFICADO COVALENTEMENTE COM FENILENODIAMINA

LIMA, Thaíses B. Santana^{1D}; ARAÚJO, Patrícia L. Barros²; ARAÚJO, Elmo Silvano²

¹Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, UFPE, Recife, PE, thaíses.ufpe@gmail.com

²Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, PE, elmoaraujo@gmail.com, araujo.engbio@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho é reportada a síntese de microfibras de polianilina (PANI) com folhas de grafeno através do processo de polimerização interfacial da anilina na presença das folhas. O grafeno foi modificado covalentemente com fenilenodiamina e ultrasonicado em clorofórmio na presença do monômero anilina, a fim de formar PANI na interface com a solução aquosa de ácido clorídrico. Dessa forma, foi possível obter um compósito PANI/grafeno que foi analisado quanto à morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e cada etapa do processo foi investigada através de análises espectroscópica e térmica. Adicionalmente, esse compósito foi misturado ao poli metacrilato de metila (PMMA), formando filmes nos quais foram realizados testes de condutividade, obtendo-se filmes semicondutores com potencial de aplicação nas áreas da eletrônica, em especial como sensores eletroquímicos.

PALAVRAS-CHAVE: polianilina, grafeno, compósitos.

1. INTRODUÇÃO

As áreas de aplicação dos derivados do carbono se estendem desde à fabricação de contatos elétricos, eletrodos, lubrificantes, até o uso em sensores químicos, dispositivos optoeletrônicos e como reforço em compósitos.¹ Os materiais compósitos trazem uma combinação de materiais distintos buscando o melhor equilíbrio de suas propriedades. Nesse âmbito, os polímeros têm atraído a atenção dos pesquisadores por ter um baixo custo, diferentes métodos de preparação e possibilidade de preparar filmes flexíveis com características elétricas ou mecânicas que podem ser ajustadas com inserção de cargas. Nesses materiais tem-se uma matriz com cargas que podem atuar como reforço de uma determinada propriedade ou até mesmo, ao combinarem-se com a matriz, possibilitam a obtenção de propriedades que não seriam possíveis com os materiais isoladamente.^{2,3} Neste trabalho, o objetivo é apresentar uma técnica de fabricação de estruturas carbonáceas, mais especificamente o grafeno modificado covalentemente com anéis de anilina, para obtenção de uma carga que seja ligada à polianilina por meio da polimerização *in situ*. Os compósitos formados podem ser inseridos em matrizes poliméricas, a saber poli (metacrilato de metila) (PMMA), por exemplo, e estas combinações poderão resultar em novos sistemas semicondutores a serem utilizados na produção de dispositivos de diversas naturezas, como detectores de gases.

2. METODOLOGIA

A obtenção das cargas carbonáceas a partir do grafite ocorre com a esfoliação do óxido de grafite (GO) que tem se mostrado um método simples e rápido para produção de grande quantidade de grafeno. O óxido de grafite foi preparado por métodos já conhecidos.⁴ Primeiramente, o grafite em flocos passou pela primeira oxidação, através do processo de intercalação com ácidos, depois houve a expansão por radiação de micro-ondas e, por fim, foi colocado em solução etanol/água para esfoliação com ultrasonicação. O material obtido, o grafite esfoliado, foi colocado na presença de nitrato de sódio (NaNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), em banho de gelo, sob agitação, e à esta mistura adicionou-se permanganato de potássio (KMnO₄). Em seguida, o banho de gelo foi retirado, inseriu-se água destilada e a solução foi colocada em banho aquecido, sob agitação, até atingir 90°C. Por fim, adicionou-se uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 5%. Após resfriado, o material foi filtrado, lavado e seco a 60°C por 24 horas.

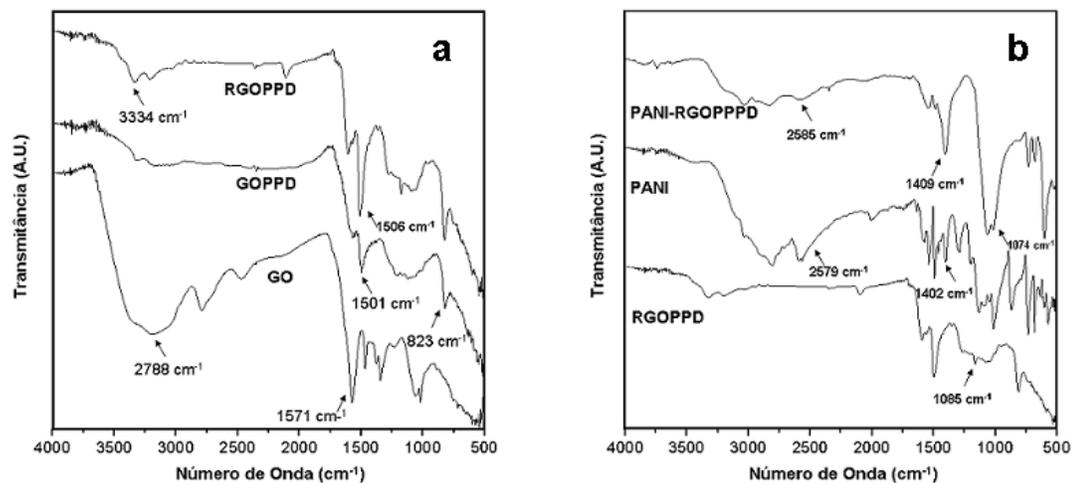
Tomando como base a metodologia de Liu et al⁵, o GO obtido foi colocado em água e ultrasonicado para separação das folhas de grafeno, depois teve o pH ajustado para 9. À mistura, adicionou-se sulfato de hidrazina, que foi agitada por 60 minutos a 100°C, obtendo-se uma solução de óxido de grafeno reduzido (RGO). Nesta solução foram inseridos o nitrato de isoamila e fenilenodiamina (PPD), que foi submetida a agitação à 80°C. A dispersão foi filtrada e seca, sendo obtido o RGO modificado com fenilenodiamina, que será chamado de RGOPPD. Posteriormente, o RGOPPD foi utilizado para formar um compósito com a polianilina

(PANI) através do método de polimerização interfacial⁶. A anilina e o RGOPPD foram colocados em clorofórmio; acima da parte orgânica foi acrescentada a fase aquosa preparada com ácido clorídrico (HCl) e persulfato de amônia (APS). À temperatura ambiente, o material foi deixado em repouso (para que ocorresse a polimerização) durante 2 horas. Para comparação, foi preparada, pelo mesmo método, a PANI semicondutora sem a presença do RGO. O compósito de PANI-RGOPPD foi disperso em clorofórmio com PMMA (1:1). A solução foi colocada numa placa de Petri para evaporação do solvente e formação dos filmes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

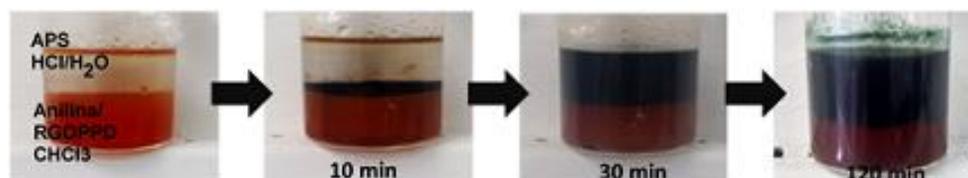
O processo de modificação do GO com PPD foi analisado por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), como mostrado na Figura 1a. É possível observar que, no espectro do GO, aparecem bandas características em 2788, 1571 e 1064 cm^{-1} relativas aos grupos oxigenados inseridos no processo de oxidação; com a inserção do PPD o espectro apresenta redução de intensidade nos picos característicos do GO, acrescido de picos em 1501, 1121 e 823 cm^{-1} , relacionados a deformações angulares N-H, a ligações C-N de alifáticos e a anéis aromáticos, respectivamente. Após a redução, nota-se o aparecimento de um pico em 3334 cm^{-1} , que pode ser atribuído a um grupo O-H associado, bem como em 1608 cm^{-1} indicando presença de C=O de amidas e, adicionalmente, tem-se os picos já presentes no GOPPD como em 823 cm^{-1} e outros com pequenos deslocamentos (1506 e 1176 cm^{-1}).

Figura 1. Espectros FTIR do (a) GO, GO modificado com PPD, RGOPPD (reduzido com hidrazina), da (b) PANI e do compósito PANI-RGOPPD.



Como já mencionado, o RGOPPD foi utilizado para obtenção de um compósito com a polianilina, que por sua vez foi inserido numa matriz de PMMA. O processo de polimerização interfacial do compósito PANI-RGOPPD foi realizado durante 2 horas e cada etapa do processo foi acompanhada e registrada, onde percebe-se que, à medida que o polímero se forma, a fase orgânica escurece até que todo monômero - juntamente com a carga - sofra a polimerização (Figura 2).

Figura 2. Polimerização interfacial do compósito PANI-RGOPPD.



O espectro de FTIR (Figura 1b) revela que a PANI apresenta picos em 2811, 2579 e 1409 cm^{-1} que também aparecem deslocados no espectro referente a PANI-RGOPPD. Essas bandas estão relacionadas a grupos funcionais OH, a grupos N-H associados em amidas e a ligações C-N, respectivamente. Com a adição do RGOPPD, nota-se a presença de bandas referente a presença desta carga na PANI, como, por exemplo, em 1074 e 742 cm^{-1} , referente a ligações C-N e a presença de anéis aromáticos, respectivamente. Na Figura 3, é possível observar a micrografia desse compósito, onde aparece a estrutura de microfibras da polianilina entre as folhas do óxido de grafeno.

Figura 3. À esquerda, MEV do compósito PANI-RGOPPD e à direita imagem do filme de PANI-RGOPPD em PMMA.

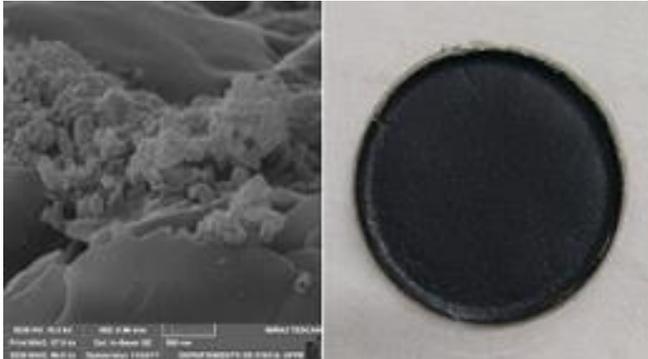
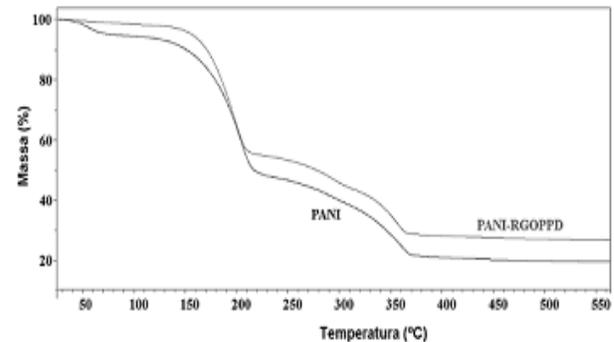


Figura 4. Termograma da polianilina e polianilina com a carga



O comportamento térmico do compósito foi avaliado por Análise Termogravimétrica (TGA). Ao analisar o comportamento da polianilina pura e com a carga (Figura 4) percebe-se que as etapas de decomposição ocorrem em temperaturas muito próximas (por exemplo, 179 e 174°C que são as temperaturas da primeira etapa de decomposição para cada um, respectivamente), indicando uma estabilidade térmica da PANI mesmo após a inserção da carga. Esse compósito, com boa solubilidade em clorofórmio, foi misturado ao PMMA formando filmes (Figura 3 – esquerda) com espessura de aproximadamente $0,14 \pm 0,02$ mm e com característica semicondutora, apresentando condutividade de $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho traz uma metodologia para síntese de cargas de grafeno modificadas covalentemente para enchimento em compósitos poliméricos. Essa modificação com PPD mostrou-se eficiente para utilização em polimerização *in situ* da polianilina, um polímero conjugado, que pode ser utilizado para fabricação de materiais sensores, por exemplo. O comportamento térmico do compósito também foi analisado, onde a concentração das cargas na matriz polimérica não interferiu na estabilidade do compósito, quando comparado ao polímero puro. Condutividade elétrica, na faixa dos semicondutores, também foi encontrada para os compósitos com PANI e é uma característica de grande importância para o estudo no vasto campo da eletrônica.

5. REFERÊNCIAS

1. S. Stankovich; D. Dikin; G. Dommett; K. Kohlhaas; E. Zimney; E. Stach; R. Piner; S. Nguyen; R. Ruoff *Nature* 2006, 442, 282.
2. J.R. Potts; D.R. Dreyer; C.W. Brelawski; R.S. Ruoff *Polymer*, 2011, 52, 5.
3. B. Wen; M. Cao; M. Lu; W. Cao; H. Shi; J. Liu; X. Wang; H. Jin; X. Fang; W. Wang; J. Yuan *Adv. Mat.* 2014, 26, 3484.
4. W.S. Hummers; R.E. Offeman *J. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
5. M. Liu; Y. Duan; Y. Wang; Y. Zhao *Mat. & Des.* 2014, 53, 466.
6. M. Herrera-Alonso; A.A. Abdala; M.J. McAllister; I.A. Aksay; R.K. Prud'homme *Langmuir* 2007, 23, 10644.