



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE Al_2O_3 E POLIANILINA

Cristina R. Barbosa (PG)*¹, Olacir A. Araújo (PQ)

***cristinarbarbosa@hotmail.com**

**Universidade Estadual de Goiás: Br 153 nº 3.105 – Fazenda Barreiro do Meio - Caixa Postal: 459.
CEP: 75.132-903.**

Resumo

Neste estudo foram obtidos materiais híbridos da polianilina dopada com ácido cítrico e Al_2O_3 por meio da polimerização química do sal citrato de *anilinium* utilizando-se o persulfato de amônio (PSA) como agente oxidante. Os materiais híbridos foram obtidos a partir da polimerização química *in situ* da anilina na presença do Al_2O_3 em suspensão aquosa. No preparo dos híbridos considerou-se as razões molares de anilina/ Al_2O_3 de 1:1, 1:2, e 2:1. O teor de ácido cítrico foi mantido em 1,5 vezes a quantidade em mols de anilina. Os híbridos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, e determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas. Bem, como a polianilina tem despertado muito atenção por sua condutividade elétrica controlável, síntese fácil e baixo custo, o próximo estudo será de avaliar as amostras como sensor de umidade, devido a sua sensibilidade com a condutividade elétrica do material polimérico, que pode variar em função do teor de umidade.

Palavras-chave: Sensores, Polianilina, Óxido de alumínio, híbridos.

Introdução

O monitoramento da umidade é um aspecto muito importante para a produção e manutenção da qualidade de vários produtos, como na agricultura, processamento de alimentos, indústrias médicas (CHETHAN et al., 2019). A detecção de umidade vem ganhando espaço nas pesquisas visando a melhoria dos sensores de umidade, com um interesse considerável na exploração de polímeros condutores para detecção de umidade e gás (KHANNA, 2015).

Em decorrência da facilidade de preparação, excelente estabilidade ambiental, condutividade elétrica na faixa da semicondução e baixo custo de produção, a polianilina vem sendo utilizada em diversas áreas de pesquisa pois suas características a tornam interessante do ponto de vista da aplicação tecnológica, sendo promissora como material empregado em baterias recarregáveis,





armazenamento óptico de informação apagável, proteção contra interferência eletromagnética, sensores, catalisadores, dispositivos eletrocromáticos, dispositivos emissores de luz, atuadores eletromecânicos etc (ARJOMANDI et al., 2018).

Os ácidos orgânicos, especificadamente ácido acético, tartárico e cítrico tem sido empregado como dopantes da polianilina. O processo com ácido cítrico (AC) tem manifestado bons resultados em comparação aos outros ácidos carboxílicos, quando se analisa o melhoramento da condutividade elétrica. Além disso, o AC por possuir em sua estrutura molecular três grupos carboxílicos e um grupo hidroxila, pode atuar como agente de compatibilização entre a PANI e as superfícies hidroxiladas de óxidos metálicos na preparação de materiais híbridos (GAUTAM; SINGH; YADAV, 2018; MACASOI et al., 2021).

O óxido de alumínio (Al_2O_3), ou alumina, é uma substância caracterizada por seu relativo baixo custo e que apresenta uma série de aplicações. Baseando-se em várias propriedades, como sua alta temperatura de fusão, elevada dureza, boa estabilidade química e condução elétrica, a alumina é comumente utilizada em materiais refratários, revestimentos antidesgaste, componentes eletrônicos, entre outros (RAMANATHAN; PRADEEP, 2021).

Resultados e Discussão

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PANI/AC

Síntese da PANI/AC

A síntese da polianilina dopada com ácido cítrico foi realizada seguindo os padrões pré-estabelecidos de concentração inicial da anilina de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em sistema aquoso, razão molar ácido cítrico/anilina de 1,5 com adição de solução aquosa do agente oxidante, persulfato de amônio, cuja quantidade foi 1,25 vezes a quantidade de substância de anilina. Mantendo a temperatura de síntese de 0 a 2°C . Identificou-se mudança na coloração e na viscosidade logo após a adição do agente oxidante PSA, gerando uma coloração verde esmeralda e um aumento na viscosidade da suspensão.

Calculou-se o rendimento nominal considerando que toda a anilina do meio reacional foi polimerizada e que metade dos nitrogênios do sítio iminas foram dopados pelo ácido cítrico. Obtendo um valor médio de 82,75% de PANI(AC).



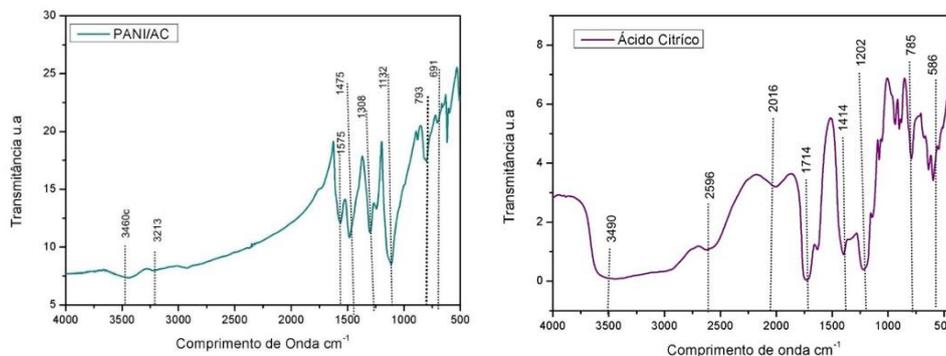


Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na figura 1 está apresentado o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho da PANI(AC). As bandas em 1575 e 1475 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos C=N e C=C dos anéis quinóide e benzenóide, respectivamente. Os picos em 1308 e 1132 cm^{-1} são característicos de estiramento da ligação C - N do anel benzenóide. A banda em 703 cm^{-1} é atribuída à deformação fora do plano da ligação C - H no anel aromático na polianilina (ALVES et al., 2021; ELHALAWANY et al.,).

O espectro do ácido cítrico na figura 1 apresenta uma banda larga em 3490 cm^{-1} atribuído ao estiramento da ligação O—H dos grupos carboxílicos e da hidroxila. O pico de 1714 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento simétrico do (C=O) ligados na cadeia do AC. O estiramento da ligação do (C-O) dos grupos carboxílicos pode ser

Figura1: Espectro Vibracional de absorção no infravermelho da PANI(AC) e do ácido cítrico.



observado nos picos de 1414 e 1202 cm^{-1} . Os picos finais de 785 e 586 pode ser característica às deformações vibracionais do tipo tesoura do grupo COOH e do tipo balanço do grupo O—H (GAUTAM; SINGH; YADAV, 2018; MACASOI et al., 2021).

Síntese e caracterização da PANI(AC)/Al₂O₃

No processo de síntese dos híbridos PANI(AC)/Al₂O₃ foi utilizado o mesmo método experimental da síntese da PANI(AC), porém com adição do óxido de alumínio. Os híbridos foram sintetizados em 3 proporções diferentes em relação a quantidade de massa da substância entre AC:OX, sendo 1:1; 1:2 e 2:1. Afim de garantir uma maior afinidade entre o Al₂O₃ e a polianilina dopada com o ácido.



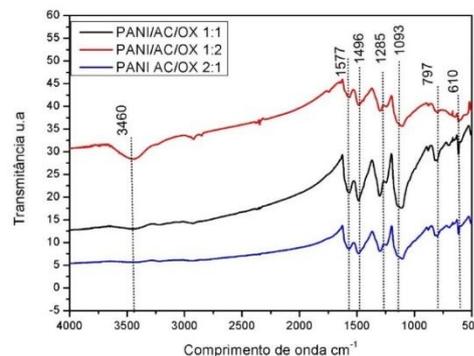


O rendimento dos híbridos foram: 90% para o híbrido 1:1; 83 % para o híbrido 1:2 e 73% para o híbrido 2:1. Observa-se que o rendimento foi próximo ao da PANI(AC) 82%, podendo considerar que a presença do Al_2O_3 interferiu no processo de polimerização da PAN/AC.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos híbridos PANI(AC)/ Al_2O_3 1:1, PANI(AC)/ Al_2O_3 1:2 e PANI(AC)/ Al_2O_3 2:1 são apresentados na Fig. 2. Os picos em 1577 e 1496 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos C=N e C=C dos anéis quinóide e benzenóide, respectivamente (K T; BELAGALI, 2015; TIAN et al., 2015). Os picos de vibração em 1285 e 1093 cm^{-1} são característicos de estiramento da ligação C–N do anel benzenóide. O pico em 797 cm^{-1} é atribuído à deformação fora do plano da ligação C–H no anel aromático. A presença desses picos certifica a presença da PANI nos híbridos. Observa-se que a PANI(AC)/ Al_2O_3 1:2 tem um teor maior de óxido, podendo atribuir o pico de 3460 cm^{-1} a uma vibração de ligações de O—H originados de hidróxidos constituído durante o processo de síntese, como Al-OH ou até mesmo água absorvida (ARJOMANDI et al., 2018; BEKHTI et al., 2021).

Figura 2: Espectro de absorção na região do infravermelho dos Híbridos 1:1, 1:2 e 2:1.



Determinação na Condutividade

Na determinação da condutividade elétrica dos materiais semicondutores PANI(AC), PANI(AC)/ Al_2O_3 , utilizou-se o método da sonda de quatro pontas

Seguindo a ordem de grandeza do mais condutor para o menos condutor tem-se a seguinte sequência: PANI(AC)/ Al_2O_3 2:1 = $9,83 \times 10^{-2} Scm^{-1}$, PANI(AC) = $3,6 \times 10^{-}$





2 Scm^{-1} , $\text{PANI(AC)/Al}_2\text{O}_3 = 2,09 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, $\text{PANI(AC)/Al}_2\text{O}_3 \text{ 1:2} = 1,47 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$.
Nota-se que a condutividade elétrica dos materiais sintetizados mantiveram-se na faixa da semicondução, mesmo com a adição de um material isolante.

Considerações Finais

Por meio das técnicas de caracterização foi possível confirmar a preparação da polianilina dopada com ácido cítrico e dos híbridos $\text{PANI(AC)/Al}_2\text{O}_3$. Todas as amostras apresentaram condutividade elétrica na faixa da semicondução, o que possibilitará dar continuidade no projeto avaliando os híbridos como sensores de umidade.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade Estadual de Goiás pela concessão da bolsa de Pós- Graduação *Stricto Sensu*.

Referências

- ALVES, F. H. DE O. et al. Preparation and characterization of PANi(CA)/Magnetic iron oxide hybrids and evaluation in adsorption/photodegradation of blue methylene dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, n. December 2020, p. 100954, 2021.
- ARJOMANDI, J. et al. Polyaniline/aluminum and iron oxide nanocomposites supercapacitor electrodes with high specific capacitance and surface area. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 810, n. November 2017, p. 100–108, 2018.
- CHETHAN, B. et al. Enhancing humidity sensing performance of polyaniline/water soluble graphene oxide composite. **Talanta**, v. 196, n. October 2018, p. 337–344, 2019.
- ELHALAWANY, N. et al. Polyaniline/zinc/aluminum nanocomposites for multifunctional smart cotton fabrics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, n. February, p. 123210, 2020.
- GAUTAM, V.; SINGH, K. P.; YADAV, V. L. Multicomponent Template Effects - Preparation of Highly Porous Polyaniline Nanorods Using Crude Lemon Juice and Its Application for Selective Detection of Catechol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2256–2268, 2018.
- KHANNA, V. K. A plausible ISFET drift-like aging mechanism for Al_2O_3 humidity sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 213, p. 351–359, 2015.
- MACASOI, C. et al. Increasing the bromazepam solubility by forming eutectic mixture with citric acid. **Thermochemica Acta**, v. 702, p. 178954, 2021.
- ZARE, E. N. et al. Progress in Conductive Polyaniline-Based Nanocomposites for Biomedical Applications: A Review. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 1–22, 2020.
- ZHU, J. et al. Electrical and dielectric properties of polyaniline- Al_2O_3 nanocomposites derived from various Al_2O_3 nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3952–3959, 2011.

