



Síntese e Caracterização de PANI esmeraldina em meio ácido nanocompósito híbrido com GO.



*Nathalia D. R. Calado(TQ)^{2,4}, Matheus H. C. Braga(PG)^{1,3}, Augusto C. C. Duarte(TC)^{2,4}, Daniel L. Mercini(TC)^{2,4}, Hállen D. R. Calado(PQ)^{1,2}, Claudinei R. Calado (PQ)³

¹ Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno, CTNano/UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31310-260;

² Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31270-901;

³ Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 30480-000

⁴ Colégio Técnico da Universidade Federal de Minas Gerais Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG, 31270-901

INSTITUIÇÃO DE REALIZAÇÃO: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA UFGM

E-MAIL DO AUTOR: nathaliardcalado@gmail.com, hallendaniel@ufmg.br, matheus.braga@ctnano.org, crc@yahoo.com.br.

RESUMO

A Polianilina, material pertencente à classe dos polímeros conjugados, destaca-se pela sua capacidade de conduzir corrente elétrica e comportar-se como um material semicondutor⁽¹⁾ em alguns casos. A PANI tem chamado atenção dos pesquisadores tanto por sua processabilidade quanto por sua versatilidade, podendo ser aplicada em diversos contextos como em sensores, em filmes para supercapacitores, revestimentos anticorrosivos, nano-híbridos, dentre outros. Dessa forma, esse trabalho irá abordar a síntese da PANI, e sua caracterização por UV-VIS, TG, FTIR e RAMAN, explorando suas propriedades Físico-químicas e discutindo uma possível aplicação da PANI na produção de um híbrido com GO (Óxido de Grafeno).

Palavras-chave: Nano-Híbridos, Polianilina, Química, Síntese, Nanotecnologia.

Introdução

Polímeros conjugados, como a polianilina (PANI), apresentam elevada condutividade elétrica, estabilidade química e facilidade de processamento e síntese⁽¹⁾. A forma esmeraldina, da PANI, apresenta propriedades elétricas e estabilidade térmica aprimoradas, sendo amplamente empregada em dispositivos eletrônicos e sensores⁽¹⁾. O óxido de grafeno (GO), por sua vez, possui alta área superficial e grupos funcionais oxigenados que facilitam a interação com polímeros condutores⁽²⁾. Este trabalho, propõe a síntese da PANI esmeraldina e sua caracterização, assim de seu possível uso no desenvolvimento de nanocompósitos híbridos GO@PANI. Estes híbridos são promissores para aplicações tecnológicas avançadas.

Experimental

A polianilina (PANI) foi sintetizada pela polimerização química da anilina em meio ácido, utilizando solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹ e persulfato de amônio (APS) como agente oxidante⁽¹⁾. A proporção molar entre anilina e APS foi mantida em 4:1 sendo gotejada lentamente dentro do balão que continha a anilina e o HCl 1,0 mol L⁻¹ na proporção, em ml, de 1:2 sob agitação magnética constante e lenta por 2 horas⁽¹⁾. A síntese foi realizada em sistema fechado sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) e temperatura controlada (~0–5 °C) em banho de gelo, estas condições experimentais favorecem a formação da forma esmeraldina da PANI⁽¹⁾. Após a reação, formasse um precipitado verde-escuro que foi filtrado a pressão reduzida. O filtrado foi lavado uma solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ gelada para remoção de impurezas e em seguida foi seco em estufa a 60 °C por 12 horas.

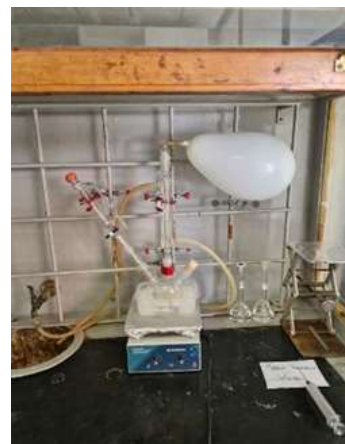


Figura 1 - Experimental

Resultados e Discussão

FTIR

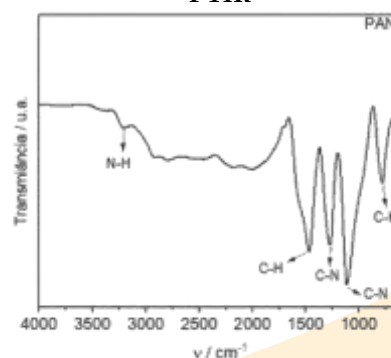


Figura 2 - Espectro FTIR ⁽⁵⁾



Banda PANI (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3500-3300	N-H (amina)
1600-1500	C=C (anel aromático)
1300-1250	C-N (arílico)
1150-1000	C-H (deformação fora do plano)

Tabela 1: Principais grupos funcionais FTIR⁽⁵⁾

O espectro FTIR da PANI apresentou bandas características do grupo N-H (~3400 cm⁻¹), anéis benzenoid/quínoid (1600–1500 cm⁻¹) e ligações C–N arílicas (1300–1250 cm⁻¹), confirmando a estrutura conjugada e a forma esmeraldina do polímero, assim como as ligações C=C características dos anéis aromáticos. Essas bandas evidenciam a copolimerização redox e a potencial condutividade elétrica.⁽¹⁾

RESULTADOS TG

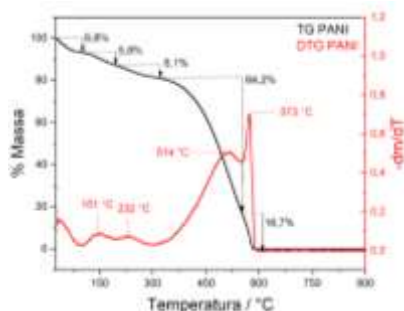


Figura 3 – Resultados TG

A análise TGA/DTG da PANI revelou quatro etapas principais: perda de umidade abaixo de 150 °C (6,8%), de dopagem e fragmentação entre 150–400 °C (5,8% e 6,1%), degradação da cadeia polimérica entre 450–600 °C (64,2%), e formação de resíduo carbonáceo (16,7%), evidenciando a estrutura complexa e a estabilidade térmica do polímero⁽¹⁻³⁾.

RESULTADOS RAMAN

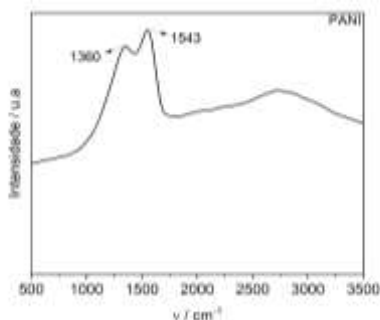


Figura 4 – Resultados raman

O espectro Raman da PANI apresentou bandas em 1543 cm⁻¹ (anéis quínoides) e 1360 cm⁻¹ (C–N⁺•), características da forma esmeraldina dopada³, indicando alto grau de dopagem e boa conjugação eletrônica. A ausência de bandas abaixo de 1300 cm⁻¹ confirma a inexistência da forma leucoesmeraldina, reforçando o perfil condutor do material⁽¹⁻⁶⁾.

RESULTADOS UV-VIS

Utilizou metilpirolidona2 como devedor por não apresentar sinal característico na região de interesse e solubilizar bem a PANI

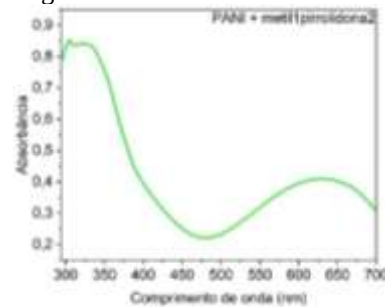


Figura 5 – Resultados UV-VIS

Observa-se uma banda intensa na região de 320 a 350 (π→π* benzênicos) e uma banda menor absorbância entre 500 nm e 700 nm, associada às transições de carga do tipo polaron-π* e bipolaron-π*, característica das formas dopadas do polímero.

Conclusões

Com base na síntese e caracterização da polianilina (PANI), os resultados apontam a obtenção de um polímero com estrutura conjugada, podendo ser observado os principais grupos funcionais e ligações presentes no material no espectro FTIR, assim como a espectroscopia Raman apresenta informações que evidenciam o grau de dopagem e conjugação do polímero, confirmando se tratar de PANI do tipo esmeraldina. As análises de TGA/DTG e UV-VIS demonstra estabilidade térmica até cerca de 500 °C e alto grau de dopagem, indicando a forma oxidada condutora. A proposta de formar um nanohíbrido com óxido de grafeno por mistura física se mostra promissora, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos materiais funcionais com propriedades sinérgicas⁽¹⁻²⁾

Agradecimentos



Referências

- Reinaldo T. Z. Dr. Valmir A. C.; Polianilina: Síntese, Filmes, dopagem e condução DC; São Carlos- São Paulo **1999**
- Stankovich, S., Dikin, D., Dommett, G. et al. Materiais compósitos à base de grafeno. Nature 442 , 282–286 (**2006**). <https://doi.org/10.1038/nature04969>
- Cecilia R. M. Leiva; Paula M. Crnkovic; Antonio M. Santos The employment of thermogravimetry to determine activation energy in the combustion process of fuel oils **2006** <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000500010>
- Maria C. Evora; Odair L. Gonzalez; Rita C.L. Dutra; Milton F. Diniz; A Comparison of Transmission, Reflection and Photoacoustic FTIR Techniques in the Analysis of Recycled and Irradiated Polyamide-6 **2002**
- Maria S. M. Quintino; Waldemar P. Oliveira Filho; Fábio S. Vinhado; Warley G. Santos; Rapid spectrophotometric differentiation between palm oil biodiesel and red dye added to diesel fuel **2017** <https://doi.org/10.21577/0100-4042.201700>