

SÍNTESE DE POLIANILINA COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA APLICAÇÕES EM PROTOTIPAGEM

Denicezar Angelo Baldo¹, Fernando Batain², Carolina Alves dos Santos³, José Martins de Oliveira Junior⁴, Marcos Vinicius Chaud⁵, Norberto Aranha⁶

¹Acadêmico do curso de Mestrado em Processos Tecnológicos e Ambientais, Campus Sorocaba/SP, Universidade de Sorocaba - UNISO

²Acadêmico do curso de Doutorado em Ciências Farmacêuticas, Campus Sorocaba/SP, Universidade de Sorocaba - UNISO

³Docente do Departamento de Farmácia, Campus Sorocaba/SP, Universidade de Sorocaba - UNISO

⁴Pesquisador, Doutor, Departamento de Processos Tecnológicos e Ambientais, Campus Sorocaba/SP, Universidade de Sorocaba - UNISO

⁵Co-Orientador, Doutor, Departamento de Processos Tecnológicos e Ambientais, Campus Sorocaba/SP, Universidade de Sorocaba - UNISO

⁶Orientador, Doutor, Departamento de Processos Tecnológicos e Ambientais, Campus Sorocaba/SP, Universidade de Sorocaba - UNISO

RESUMO

Polímeros condutores tem atraído a comunidade científica devido as suas características condutoras naturais, possibilitando a criação de novos materiais condutivos ou não, sendo possível trabalhar como um material antiestática para proteção de equipamentos eletrônicos, assim como sensores para detecção de gases contaminantes. Dentre esses polímeros destaca-se a Polianilina (PANI) que tem sido utilizada como sensor, porém com variações da síntese há a possibilidade da sua utilização, como tinta condutora para produção/reparo de circuitos impressos. A interação de nanopartículas metálicas com a PANI torna tais aplicações possíveis, contudo esta interação pode trazer outras vantagens, principalmente na sua capacidade de produção e na sua capacidade condutora. Esse trabalho conta com uma variação no método de produção de PANI, onde esta foi sintetizada em um meio de nanopartículas metálicas. Este método alternativo de preparação da PANI apresentou resultados positivos na melhora da qualidade da síntese, assim como no aumento de produção de PANI, podendo assim ser vantajoso em uma produção de larga escala

PALAVRAS-CHAVE: Polianilina; Polímeros condutores; Voltametria cíclica.

1 INTRODUÇÃO

Inúmeras pesquisas e desenvolvimentos têm surgido na área de polímeros condutores, motivados principalmente pela criação de novos materiais que sejam eficientes eletricamente e com baixo risco ambiental. Isso deu origem aos principais polímeros condutores, sendo eles polipirrol, politiofeno, poli(perinaftaleno), polianilina (PANI), entre outros (HUMPOLICEK *et al.*, 2012; KAWAHARA *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2014).

A capacidade condutora desses polímeros se deve ao fato da sua estrutura ser composta por cadeias conjugadas entre ligações simples e duplas, facilitando assim a passagem da corrente elétrica (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; KAWAHARA *et al.*, 2014).

A PANI teve sua primeira descoberta em 1862, sendo um dos primeiros polímeros condutores criados, por possuir características únicas referentes à sua oxidação, sendo elas: base esmeralda (meio oxidado), sal de esmeralda (meio oxidado protonado), perningranilina (totalmente oxidada) e leucoesmeraldina (totalmente reduzida), variando conforme o grau de protonação. Essas características chamaram a atenção da comunidade científica, porém só em meados dos anos 80 que começaram a ser realizados experimentos com PANI (HUSSIN *et al.*, 2017).

Esta pesquisa visa a produção da PANI com nanopartículas metálicas através de uma polimerização in situ, a qual é uma variação do processo apresentado na literatura (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016). A literatura apresenta dois processos: 1 - a primeira rota, em que a síntese de PANI e a síntese das nanopartículas metálicas ocorrem simultaneamente (LI *et al.*, 2013); 2- a segunda rota, em que a síntese da PANI inicia

quando a síntese das nanopartículas metálicas encontra-se na metade do processo (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho para a produção da PANI foram: anilina para síntese (marca Synth), persulfato de amônio P.A - A.C.S 98% (marca Synth) e ácido Clorídrico 37% P.A – A.C.S da (marca Neon Química).

As nanopartículas metálicas foram sintetizadas, utilizando nitrato de prata e cloreto de ouro em meio a uma solução de citrato.

A síntese química da PANI segundo a literatura (BOAVENTURA, 2009; DE SANTANA, 2012) foi realizada utilizando um agente oxidante (persulfato de amônio) e um agente protonador e redutor (ácido clorídrico), em meio aquoso estéril (água tipo 1 ultrapura), e em temperaturas na faixa de 2 a 10 °C para uma melhor formação de cadeias da PANI.

Por sua vez a síntese de PANI com nanopartículas metálicas foi uma variação da síntese química relatada na literatura (BOAVENTURA, 2009; DE SANTANA, 2012). Neste caso utilizou-se um meio de nanopartículas metálicas (síntese feita de nanopartículas), em vez de um meio aquoso estéril (água tipo 1 ultrapura), com o propósito dessas nanopartículas atuarem como agente dopante melhorando a condutividade da PANI, sintetizada a 10 °C.

As nanopartículas de prata (AgNPs) foram preparadas utilizando reator encamisado de vidro acoplado a agitador mecânico (Marca: Tecnal® - Modelo: TE-039) e banho termostático (Brookfield - TC 550, Massachusetts, EUA). Foram utilizados 250 mL de solução aquosa contendo 45 mg de nitrato de prata (AgNO_3) aquecida até 90 °C sob agitação constante, a qual foi adicionado 10 mL de citrato de sódio 1 %, para a redução química da prata. Em seguida adicionou-se 135 mg de polivinilpirrolidona (PVP). Essa mistura ficou sob agitação durante 30 minutos a 80 °C. Após este processo a agitação do sistema foi interrompida e resfriada até a temperatura ambiente. Para realização deste processo, a técnica foi adaptada de Santos e colaboradores (BATAIN *et al.*, 2019; DOS SANTOS *et al.*, 2012).

A síntese de PANI com nanopartículas de ouro seguiu o mesmo procedimento realizado com a prata, apenas substituiu-se o nitrato de prata pela solução de ácido tetracloroáurico. As nanopartículas de ouro (AuNP), foram preparadas em reator encamisado acoplado a um banho termostático (Brookfield - TC 550, Massachusetts, EUA), utilizando 100 mL de uma solução aquosa contendo 12,3 mg de ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), em temperatura de 100 °C. Em seguida, foi adicionado ao reator 5 mL da solução aquosa de citrato de sódio 1% e 1,5 vezes a massa do polímero (36,9 mg) de polivinilpirrolidona (PVP) sob agitação mecânica constante (Marca: Tecnal® - Modelo: TE-039) e vigorosa durante 10 minutos. Após esse processo, o aquecimento do sistema foi suspenso e a agitação mecânica mantida por mais 15 minutos e resfriada à temperatura ambiente sem a utilização de banho de gelo.

A síntese de PANI com nanopartículas bimetálicas foi realizada utilizando as mesmas nanopartículas sintetizadas anteriormente. Separou-se 6 ml de nano de prata e 6 ml de nano de ouro e, em cada uma dessas soluções, adicionou-se 500 µl de HCl, tornando ambas as soluções em 1 normal. Após este processo a solução de nanopartículas de prata foi usada para criação da solução A onde foi adicionado o persulfato de amônia, já a solução de nanopartículas de ouro foi adicionado a anilina, gerando a solução B. Adicionando a solução A em B sobre agitação a 10 °C, após 3 horas de agitação sob temperatura é obtida a PANI-BIM.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As soluções finais de PANI e PANI com nanopartículas metálicas são apresentadas na Figura 1, onde se pode observar a diferença nos volumes finais quando se misturam nanopartículas metálicas à solução de PANI. Os volumes obtidos ao final das sínteses foram: 3 mL para a amostra A (PANI + Bi), 4 mL para as amostras B (PANI + Au) e C (PANI + Ag), e 1,5 mL para a amostra D (PANI pura). Comparando com a PANI padrão (PANI pura), a amostra A (PANI + Bi) apresentou um rendimento 200 % maior, para as amostras B (PANI + Au) e C (PANI + Ag) o rendimento foi de 267 %.

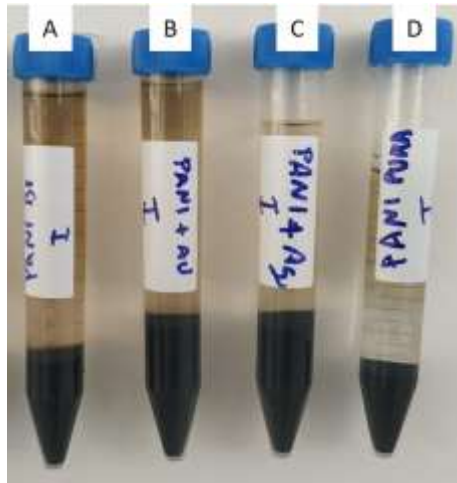


Figura 1: Resultado da Síntese.

Com os resultados de voltametria cíclica, apresentados na Figura 2, foi possível visualizar as capacidades condutivas do material.

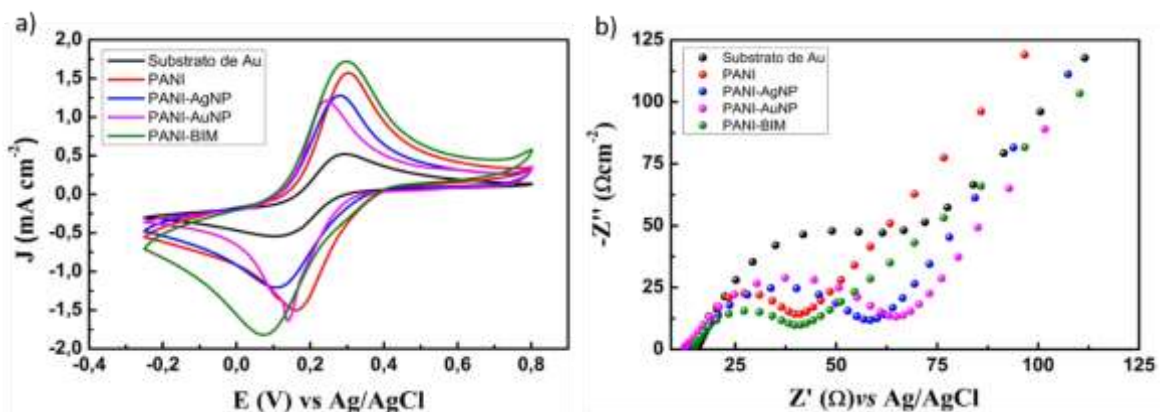


Figura 2: Voltametria impedância e impedância da PANI e PANI com nanopartículas.

No voltamograma “a” da Figura 2, é possível observar a capacidade de condução e a estabilidade da amostra, sendo as amostras da mais condutiva para a menos condutiva a PANI-BiM, PANI, PANI-AgNP e a PANI-AuNP. A partir das curvas do voltamograma “b” da Figura 2 é possível obter os valores de impedância das amostras de PANI onde, para confirmar a sua menor resistividade, é necessário observar o tamanho do diâmetro do semicírculo formado no início das curvas. Quanto menor este valor, menor é a resistividade do material. Na sequência da amostra mais condutiva para a menos condutiva tem-se: PANI-BiM, PANI, PANI-AgNP e PANI-AuNP.

Esses resultados podem explicar o motivo pelo qual a PANI com nanopartículas de ouro ou prata é mais utilizada como sensor do que em materiais condutores, visto que as amostras com nanopartículas de ouro ou prata apresentaram resultados inferiores do que a PANI pura. Porém, quando em conjunto, as nanopartículas bimetálicas mostraram uma melhora significativa na intensidade dos picos (oxidação e redução) bem como na densidade de corrente.

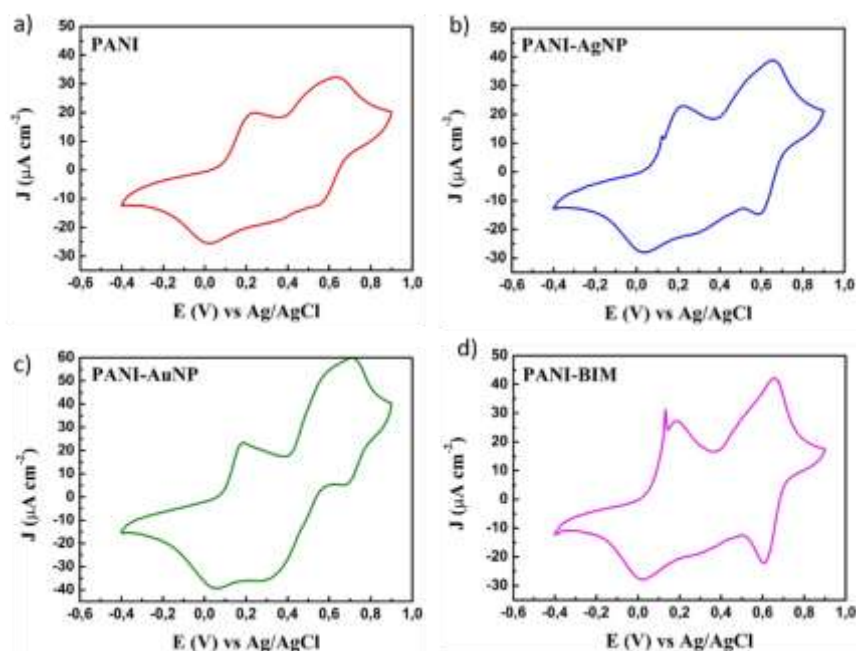


Figura 3: Voltamograma da PANI e PANI com nanopartículas metálicas.

Nos gráficos de caracterização por voltametria cíclica, foi possível observar uma melhora nos resultados de PANI com nanopartículas metálicas. Principalmente nos picos de oxidação (I e III) e de redução (II e IV) da PANI, sendo a PANI-BIM a melhor formação entre elas, com picos bem definidos. Este resultado pode estar associado a melhor geração de PANI. A que apresentou um resultado inferior foi a nanopartícula de ouro, que gerou uma deformação nos picos de oxidação e redução, devido a própria interação da nanopartícula de ouro, podendo assim comprometer as capacidades condutivas da PANI, apesar de apresentar uma boa quantidade de produção de PANI.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de uma tinta condutora à base do polímero polianilina (PANI) e nanopartículas metálicas de prata e ouro, onde foi utilizado um método de síntese alternativo ao apresentado na literatura, o qual mostrou-se muito eficiente, gerando uma concentração elevada do polímero quando misturado com as nanopartículas metálicas.

Os resultados de caracterização por voltametria cíclica mostraram a presença de pequena variação na estrutura da PANI, a qual interferiu na sua condutividade. Nas amostras de PANI com nanopartículas metálicas houve um aumento significativo na capacidade de condução de todas as composições (PANI-AgNP, PANI-AuNP e PANI-BIM). Este teste também indicou que a amostra de PANI-AuNP não apresentou redução na sua densidade de corrente, apesar da sua curva de voltametria cíclica apresentar-se mais deformada do que as demais.

As medidas de voltametria cíclica confirmaram que a tinta condutora, obtida a partir da síntese da PANI em solução contendo nanopartículas de prata e ouro (PANI-BIM),

apresentou uma maior densidade de corrente em relação as demais composições (PANI-AgNP e PANI-AuNP), bem como da própria PANI pura.

REFERÊNCIAS

BATAIN, F. *et al.* SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PRATA E OURO CO-ESTABILIZADAS COM DIFERENTES COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS. **15º Congresso Brasileiro de Polímeros**, v. 15, p. 2485–2489, 2019.

BOAVENTURA, R. F. DA S. **Estudo da síntese de polianilina e sua industrialização**. [s.l.] Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2009.

DE SANTANA, A. T. **Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores**, 2012.

DOS SANTOS, C. A. *et al.* Antimicrobial effectiveness of silver nanoparticles co-stabilized by the bioactive copolymer pluronic F68. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 10, p. 1–6, 2012.

GHAHREMANI HONARVAR, M.; LATIFI, M. **Overview of wearable electronics and smart textiles** *Journal of the Textile Institute*, 2017. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00405000.2016.1177870>

HUMPOLICEK, P. *et al.* Biocompatibility of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7–8, p. 722–727, 2012.

HUSSIN, H. *et al.* Synthesis of water-soluble polyaniline by using different types of cellulose derivatives. **Polymers and Polymer Composites**, v. 25, n. 7, p. 515–520, 2017.

KAWAHARA, Y. *et al.* Building functional prototypes using conductive inkjet printing. **IEEE Pervasive Computing**, v. 13, n. 3, p. 30–38, 2014.

LI, Z. *et al.* Polyaniline / Ag Nanocomposite Synthesized by Using Aniline as Dispersant and Stabilizer of Nanosilver Sol. p. 3933–3938, 2013.

SEN, T.; MISHRA, S.; SHIMPI, N. G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: A review. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42196–42222, 2016.

XU, Q. *et al.* Graphene/polyaniline/gold nanoparticles nanocomposite for the direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 190, p. 562–569, 2014.