



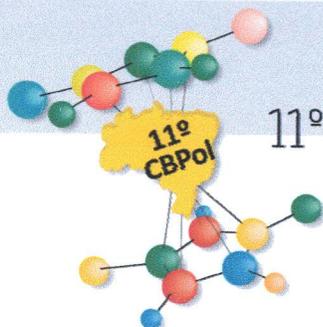
11º  
CBPol

11º CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP

ISSN 2176-0128

11º CBPol



# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP

## INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SÍNTESE QUÍMICA DA PANI DEPOSITADA EM PET E NA FORMA DE PÓ

Rafaella T. Paschoalini<sup>1,2</sup>, Clarice Steffens<sup>1,2</sup>, Alexandra Manzoli<sup>1</sup>, Elaine C. Paris<sup>2</sup>, Paulo S. P. Herrmann Jr.<sup>2\*</sup>

1-Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

2\*-Laboratório nacional de nanotecnologia para o agronegócio/Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Caixa Postal 741, 13560-970, São Carlos – SP – Brasil – herrmann@cnpdia.embrapa.br

**Resumo:** Neste trabalho foi avaliada a influência da temperatura de síntese na obtenção de polianilina (PANI) por polimerização in-situ sobre substrato de poli(tereftalato) de etileno (PET). A massa restante das sínteses foi seca a vácuo, obtendo-se um pó de PANI para cada diferente temperatura investigada. Os filmes finos de PANI/PET e a PANI em pó foram caracterizados por meio das técnicas de microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de UV-Vis-NIR e por meio da técnica de condutividade a quatro pontas. Os resultados de UV-Vis-NIR comprovam a deposição da PANI no estado de oxidação esmeraldina e mostram um aumento da camada polimérica depositada com a diminuição da temperatura de síntese. Por meio da técnica de DRX verificou-se que o polímero foi depositado na forma cristalina. Os resultados de condutividade da PANI/PET e da PANI em pó em função da temperatura de síntese apresentaram resultados opostos, isto é, a condutividade da PANI depositada no substrato diminuiu com o aumento da temperatura e a condutividade do polímero em forma de pó aumentou.

**Palavras-chave:** Polianilina, polimerização in-situ, condutividade.

### *Influence of chemistry synthesis temperature of the PANI deposited on PET and powder*

**Abstract:** This work was evaluated the influence of synthesis temperature to obtain polyaniline (PANI) by in-situ polymerization on a substrate of poly (terephthalate) (PET). The residual mass of these syntheses was dried under vacuum obtaining a powder of PANI different for each temperature investigated. Thin films of PANI / PET and PANI powder were characterized by the techniques of atomic force microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XRD) UV-Vis-NIR spectroscopy and four-point probe technique. The results of UV-Vis-NIR show the deposition of PANI in the emeraldine oxidation state and show an increase of polymer layer deposited with decreasing synthesis temperature. By means of XRD technique it shows that the polymer was deposited in crystalline form. The results of conductivity of PANI / PET and PANI powder as a function of synthesis temperature showed opposite results, thus the conductivity of PANI deposited on the substrate decreased with increasing temperature and the polymer in powder form increased.

**Keywords:** Polyaniline, in-situ polymerization, conductivity.

### Introdução

Os polímeros condutores têm atraído grande atenção devido a sua importância científica e grande potencial em aplicações tecnológicas. A polianilina (PANI) é, sem dúvida, o polímero condutor que tem sido mais extensivamente estudado devido, principalmente, às propriedades físico-químicas e às características mecânicas e elétricas, as quais possibilitam o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores [1, 2].

O método de síntese da PANI geralmente é escolhido em função da aplicação a que este polímero se destina [3], podendo ser sintetizada por oxidação química [4] ou eletroquímica [5] da anilina em meio ácido. A síntese química convencional da PANI pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes e diferentes ácidos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar por meio das técnicas de DRX, UV-Vis-NIR e condutividade a quatro pontas a influência da temperatura da síntese química (0, 10, 20°C) na obtenção da PANI sobre um substrato de PET e na forma de pó.

## Experimental

### *Materiais*

Monômero anilina (Aldrich, 99,5%) foi purificado a temperatura ambiente por destilação e armazenado em freezer protegido da luz. O persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Merck, 98%) e ácido clorídrico (HCl, Merck, 99%) foram usados sem tratamento prévio. A água foi purificada pelo sistema Mili-Q (Millipore Inc. 18,2 Ω cm). O PET foi adquirido da Nashua (XF-20, Nashua). O gás nitrogênio seco foi adquirido da White Martins S.A., com 99% de pureza.

### *Métodos*

O filme de PANI no estado de oxidação esmeraldina dopado com HCl foi depositado sobre o substrato de PET por meio da técnica de polimerização *in-situ*, como descrito por Manzoli *et al.*, 2011 [6]. Foram avaliadas três temperaturas de síntese (0° 10° e 20°C). A pastilha de PANI pó foi feita por meio de prensagem da polianilina obtida da polimerização *in-situ*, após secagem a vácuo. A caracterização física da polianilina depositada em forma de filme sobre o substrato de PET (PANI/PET) e da polianilina na forma de pó (PANI pó) foi realizada com a técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando o instrumento Shimadzu (Lab X xrd-6000 model) com velocidade de varredura de 1°C/min. A condutividade elétrica da PANI/PET e da PANI pó foi obtida por meio da técnica condutividade a quatro pontas, utilizando uma fonte tensão-corrente programável da Keithley modelo 236, ligada a um equipamento de medida de condutividade da Signatone contendo quatro pontas em linha eqüidistante. Os espectros UV-Visible-NIR da PANI/PET e da PANI pó foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu Spectrophotometer (UV-1601PC model) de 400 a 1800nm. A espessura foi calculada na região da interface PANI/PET nas imagens de microscopia obtidas com a técnica de AFM, por meio do software Gwyddion (Versão 2.18, Novembro 2008).

## Resultados e Discussão

Os valores de condutividade elétrica medidos pela técnica condutividade a quatro pontas para a polianilina na forma de filme depositado sobre PET (PANI/PET) e na forma de pó (PANI pó) em diferentes temperaturas de síntese, estão mostrados na Tabela I.

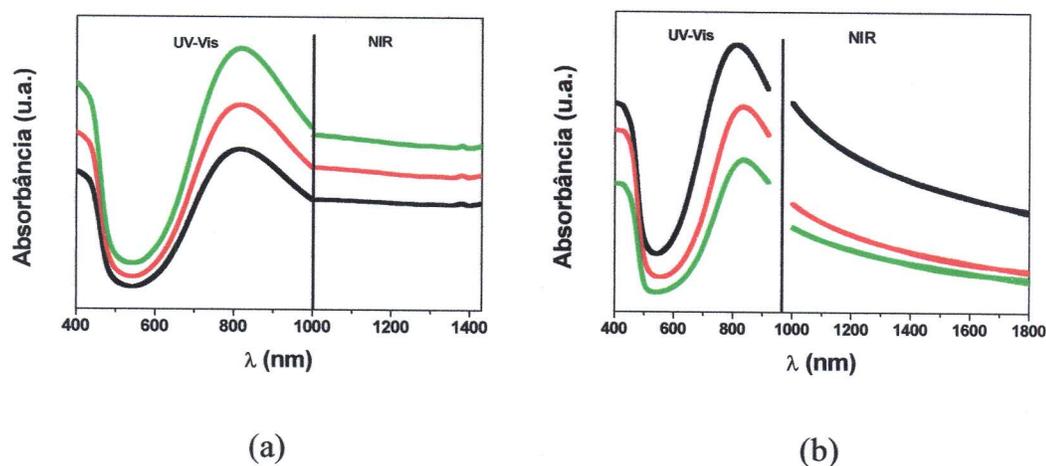
**Tabela 1** - Espessura e condutividade elétrica da PANI/PET e da PANI pó obtidos em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Espessura (nm) do filme de PANI/PET	Condutividade PANI filme (S/cm <sup>-1</sup> )	Condutividade PANI PÓ (S/cm <sup>-1</sup> )
0	138,6 ± 15,4	1,07x10 <sup>-2</sup> ± 2,8	0,01255 ± 1,2
10	91,7 ± 14,5	2,10x10 <sup>-3</sup> ± 2,7	0,09820 ± 2,3
20	62,0 ± 7,7	6,70x10 <sup>-4</sup> ± 1,2	0,18882 ± 1,6

A condutividade elétrica da polianilina depositada sobre o substrato de PET diminuiu com o aumento da temperatura de síntese. Em temperaturas mais baixas de síntese a cinética de polimerização é mais lenta, favorecendo a formação de agregados poliméricos maiores, aumentando a espessura da camada e, assim, aumentando a condutividade do filme sobre o substrato de PET. Já, para a PANI em forma de pó foi observado um efeito inverso, isto é, a condutividade aumentou com o aumento da temperatura de síntese. Como as pastilhas feitas com os pós de PANI nas três temperaturas de síntese possuem a mesma espessura, a condutividade elétrica pode ser relacionada ao tamanho das partículas formadas. Assim, em temperaturas mais baixas de síntese há a formação de glóbulos maiores, diminuindo a área superficial e, dessa forma, diminuindo a condutividade elétrica.

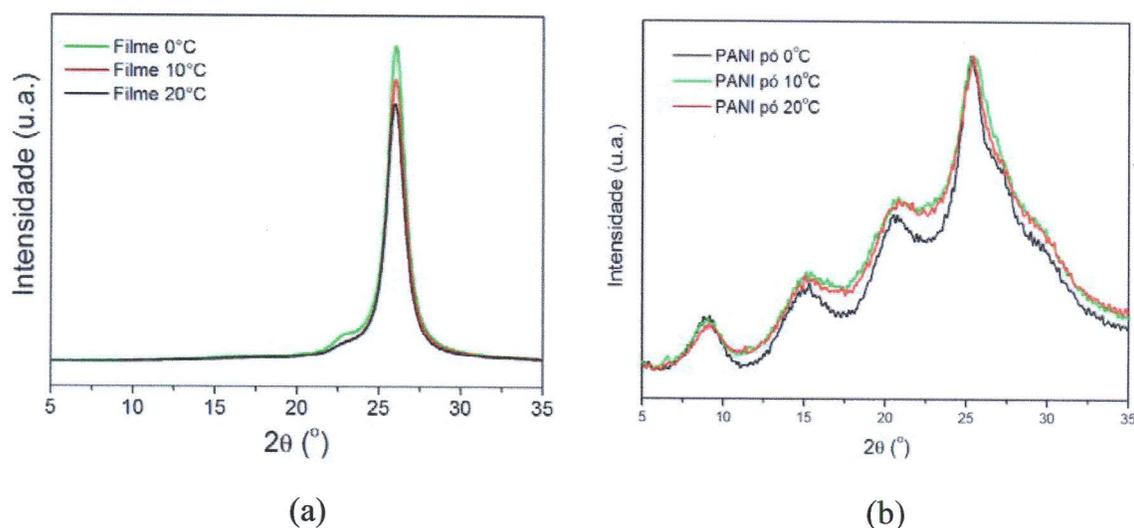
As Fig.1a e 1b mostram respectivamente os espectros UV-Vis-NIR para a PANI/PET e PANI em pó dopadas com HCl obtidas em três diferentes temperaturas de síntese sendo, 0, 10 e 20°C. Nestes espectros são observadas duas bandas ao redor de 420 nm e 800 nm, relacionadas às absorções polarônicas, as quais são devidas a cátions radicais de poli(semiquinona), característicos de polímeros condutores [7, 8]. Observa-se que nas sínteses obtidas em diferentes temperaturas a PANI/PET e PANI em pó foi efetivamente dopada e o grau de dopagem não foi alterado, uma vez que os espectros demonstraram bandas polarônicas na mesma região de comprimento de onda. Podemos observar também que a absorbância aumentou com a diminuição da temperatura da síntese, o que pode estar relacionado com um aumento da quantidade de material depositado na temperatura de 0°C.

Na PANI/PET observou-se que com o aumento da temperatura, houve uma diminuição constante do pico polarônico localizado e da cauda transportadora livre entre 1000-2000 nm. E, na PANI em pó observa-se o inverso. O aumento da cauda transportadora livre está associada a maior condutividade.



**Figura 1** – Espectros UV-Vis-NIR da PANI/PET e PANI na forma de pó em três diferentes temperaturas: (—) 0°C, (—) 10°C e (—) 20°C.

Na Fig. 2b observa-se que o difratograma é característico da PANI na forma de pó, sintetizada quimicamente [9], indicando que o material obtido apresenta-se monofásico e policristano, uma vez que todos os picos difratados são correspondentes a este material.



**Figura 2** – Difratograma de raios X: (a) PANI/PET, (b) PANI em pó.

## Conclusões

Verificou-se alterações na condutividade elétrica, devido a mudança na cristalinidade, no aumento da cauda polarônica e a conformação dos grãos em diferentes temperaturas nos filmes finos de PANI/PET e em PANI na forma de pó. A investigação possibilitou verificar os efeitos superficiais, tais como aumento na razão entre a área e o volume, os quais ocasionaram alteração das propriedades elétricas de um material em função da temperatura de síntese da PANI. Portanto, a nanotecnologia busca um melhor aproveitamento das propriedades dos nanomateriais obtidas por meio do controle do tamanho e das formas para desenvolvimento de várias outras aplicações.

## Agradecimentos

Ao suporte técnico e de infraestrutura da Embrapa Instrumentação e financeiro da FAPESP (2010/04188-6), IBAS (490807/2007-0), INCT NAMITEC (573738/2008-4).

## Referências Bibliográficas

1. T. Lindfors; A. Ivaska *Anal. Chem.* 2004, 76, 4387-4394.
2. T. Lindfors; L. Harju; A. Ivaska *Anal. Chem.* 2006, 78, 3019.
3. S. A. Travain; R. F. Bianchi; E. M. L. Colella; A. M. Andrade; J. A. Giacometti *Polimeros* 2010, 17, 334-338
4. A. Malinauskas, *Polymer*, 2001, 42, 3957-3972.
5. C. C. Silveira, L. F. Rodrigues, C. A. Ferreira, A. Meneguzzi *Polímeros: Ciência e tec.* 2008, 18, 244-248.
6. A. Manzoli, C. Steffens, R. T. Paschoalin, A. A. Correa, W. F. Alves, F. L. Leite, P. S. P. Herrmann, *Sensors* 2011, 11, 6425-6424.
7. A. E. Job, P. S. P. Herrmann, D. O. Vaz, L. H. C. Mattoso *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 1220–1229.
8. R. F. M. Lobo, M. A. P. Silva, M. Raposo, R. M. Faria, *Nanotechnology* 2003, 14, 101-108.
9. P. D. Galiani; J. A. Malmonge; D. P. Santos; L. F. Malmonge *Polímeros: Ciência e tec.* 2007, 17, 93-97.