

Investigação da viabilidade técnica da utilização do ozônio para polimerização da anilina

Investigation of the technical feasibility of using ozone for aniline polymerization

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade de polimerizar a anilina através do processo de ozonização sem precisar do auxílio de agentes oxidantes ou de um agente co dopante. Os ensaios experimentais de polimerização da anilina por meio do ozônio foram realizados em soluções com diferentes valores de pH (2,00, 4,00 e 6,00) em temperatura ambiente. A reação foi capaz de ser retardada com o uso do ozônio, o que resultou em uma menor superoxidação da polianilina e menor desestabilização das partículas, expondo que um pH mais ácido facilita a formação das partículas de polianilina. Com os resultados obtidos foi possível concluir que há produção de partículas de polianilina, em especial quando o pH da solução está em 2,00.

PALAVRAS-CHAVE: Ozonização. Polímero. Polianilina.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the possibility of polymerizing aniline through the ozonation process without needing the aid of an oxidizing agent or a co-doping agent. The experimental tests for polymerization of aniline using ozone were carried out in solutions with different pH values (2.00, 4.00 and 6.00) at room temperature. The reaction was able to be delayed with the use of ozone, which resulted in less polyaniline superoxidation and less destabilization of the particles, exposing that a more acidic pH facilitates the formation of the polyaniline particles. With the results obtained, it was possible to conclude that there is a production of polyaniline particles, especially when the pH of the solution is 2.00.

KEYWORDS: Ozonation. Polymer. Polyaniline.

Kauany Inaiê Pelizari Kühn
kauany@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Claiton Zanini Brusamarello
claitonz@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Silvane Morés
mores@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A polianilina, conhecida também como PANi, é um polímero condutor da família dos polímeros flexíveis e é a consequência da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. Existem dados que relatam o uso da polianilina há mais de 150 anos atrás. Em meados de 1860 ela era conhecida como negro de anilina e era empregada como corante de algodão. Foi apenas no início do século seguinte, por volta de 1910, que estudos sobre a síntese de polimerização da anilina começaram, sendo essa síntese caracterizada por Green e Woodhead. Por volta dos anos de 1980 MacDiarmid e seus colegas começaram a revisar trabalhos anteriores a eles e descobriram a existência de condutividade elétrica ao aplicar o conceito de dopagem para semicondutores inorgânicos em polímeros na polianilina quando a mesma está em sua forma de sal de esmeralda (ES), e for a partir desse momento que houve uma expansão nessa área de pesquisa (WALLACE et al., 2009; FARIA, 2016)

A PANi começou a se destacar pelo fato de manifestar inúmeras propriedades físicas que se assemelham às dos semicondutores convencionais. Além de sua polimerização ser fácil, ela possui uma boa estabilidade térmica e em comparação a outros semicondutores tem um custo baixo. Os polímeros condutores unem as propriedades ópticas e elétricas dos metais e dos semicondutores inorgânicos, sendo assim conhecidos como “metais sintéticos”. Em razão dessas propriedades únicas, a polianilina vem sendo um dos polímeros mais estudados nas últimas décadas. Ela pode ser utilizada em vários campos da tecnologia, como em: baterias recarregáveis, sensores químicos e biológicos, proteção contra corrosão, células fotovoltaicas, supercapacitores, materiais condutores e construção de dispositivos eletrocromáticos e eletromecânicos (AUGUSTO, 2009).

Uma das grandes dificuldades que existem ao sintetizar partículas nanométricas é o de evitar a aglomeração dessas partículas. Não existe um método único para realizar a síntese de polímeros que possam ser transformados em polímeros condutores, porém as mais comuns são: a polimerização química e a polimerização eletroquímica. Além dessas duas sínteses vários estudos e tentativas foram feitas para sintetizar nanopartículas de polipirrol (PPy), um outro tipo de polímero, e conseguir contornar o problema de aglomeração das nanopartículas. Dentre esses estudos está o *Novel Synthesis of Stable Polypyrrole Nanospheres Using Ozone* que estuda um método novo e simples para a síntese aquosa de nanoesferas de polipirrol estáveis e não aglomeradas, nesse método não é necessário o uso de surfactantes, ele utiliza apenas monômero de pirrol, água e ozônio (VETTER et al., 2011).

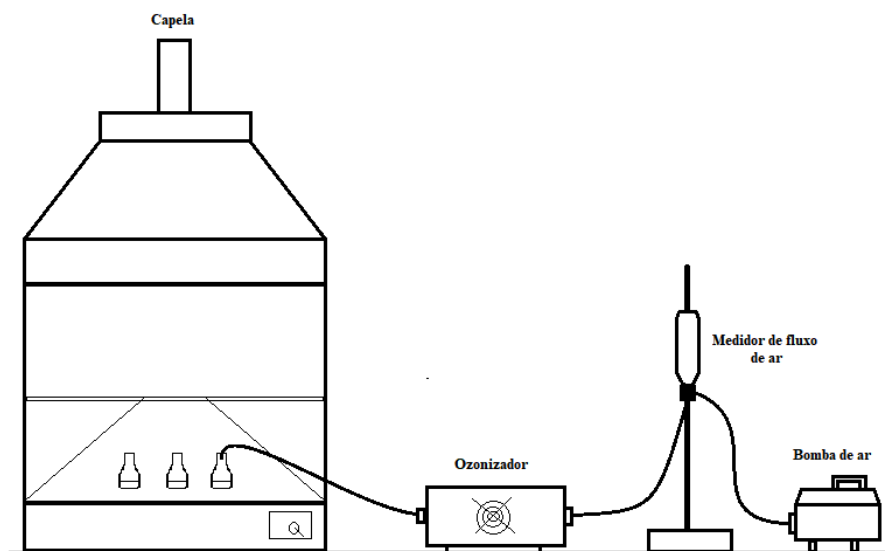
Em vista disso, o objetivo deste trabalho é investigar a possibilidade da viabilidade técnica da utilização do ozônio para a polimerização da anilina ao replicar o método do artigo citado no parágrafo anterior para sintetizar as nanoesferas de polianilina.

METODOLOGIA

A anilina foi obtida da marca Sigma Aldrich com pureza $\geq 99,5\%$. Ela passou por um processo de destilação, em seguida foi inertizada através de nitrogênio e acondicionada em refrigerador a fim de evitar uma pré-oxidação.

Para a preparação da síntese da anilina pelo ozônio foram preparadas três sínteses da anilina que diferiram em valor de pH (2,00, 4,00 e 6,00). As reações de sínteses se processaram todas em temperatura ambiente e da seguinte forma, três frascos de Erlenmeyer de 125 mL foram separados, e colocados 100 mL de água destilada em cada. Após serem feitas as aferições de pH de cada frasco, foram realizados os ajustes do pH de cada um utilizando uma solução ácida ou uma solução básica. Após a realização dos ajustes de pH os Erlenmeyers foram colocados em placas de agitação magnéticas até que houvesse uma melhor homogeneização da solução. Em seguida os frascos foram levados para a capela com o objetivo de adicionar a anilina, foram adicionados 1,3 mL de anilina em cada um dos frascos e então eles retornaram para a placa de agitação magnética e ficaram por aproximadamente 1 min. Posteriormente os frascos voltaram para a capela para dar início ao processo de ozonização, o ozônio foi obtido através de um gerador de ozônio que foi alimentado por ar. O processo de ozonização da solução foi feito através de uma mangueira que saía do ozonizador e entrava em contato direto com o líquido do Erlenmeyer e permanecia lá por exatos 60 s, o mesmo procedimento foi feito com os outros dois frascos e então eles foram levados novamente para as placas de agitação magnética por aproximadamente 1 min. Depois de terminado todo esse processo as soluções foram transportadas para tubos falcon de 50 mL para descansarem por quatro dias.

Figura 1 – Mostra o esquema de como foi feito o processo de ozonização da polianilina.



Fonte: autoria própria (2020).

A preparação da solução para as análises se iniciou após os quatro dias de descanso das soluções, elas foram para a centrífuga, as próprias centrifugaram por 1 h cada a uma velocidade de 2500 rpm. Posteriormente as amostras foram colocadas em placas de petri e levadas ao dessecador de vidro a vácuo e por lá ficaram por alguns dias até que estivessem totalmente secas para que elas pudessem ser pesadas.

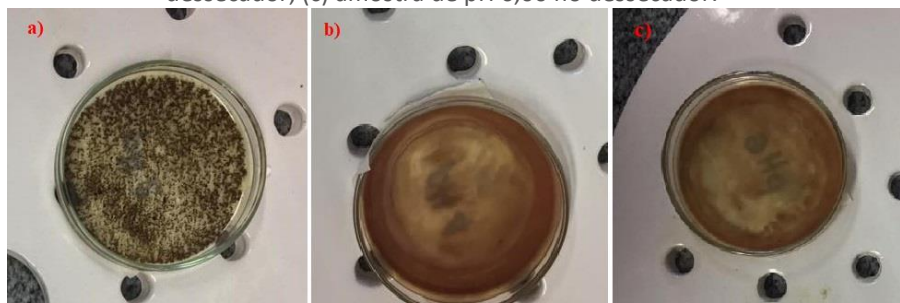
Por conta da pandemia causada pelo vírus Covid-19 tivemos que parar a parte experimental do processo por aqui, uma vez que sou do grupo de risco e não poderia continuar indo para o laboratório realizar as análises experimentais, tais

como: MEV (microscópio de varredura eletrônica), FTIR (espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier), TGA (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria exploratória diferencial) e o Método da sonda quatro pontas (ou de quatro terminais).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após passado o tempo de secagem das amostras no dessecador, elas foram pesadas e as massas obtidas foram as seguintes: a amostra de pH 2,00 obteve uma massa de 0,0037 g, e as amostras de pH 4,00 e pH 6,00 obtiveram um resultado de -0,0001 g. Pode-se observar que nas reações de pH 4,00 e pH 6,00 a massa final obtida foi menor do que a massa inicial, como a massa que foi trabalhada é muito pequena, esse valor negativo pode ser atribuído a um erro experimental como por exemplo a diferença de umidade no local no dia das pesagens.

Figura 2 – (a) amostra de pH 2,00 no dessecador; (b) amostra de pH 4,00 no dessecador; (c) amostra de pH 6,00 no dessecador.



Fonte: autoria própria (2020).

O pH foi um grande fator nesse processo de polimerização da anilina, uma vez que ele foi a única variável do experimento possível de ser avaliado no decorrer do trabalho. Analisando a Figura 2 pode-se observar o papel que o pH desempenhou nesse processo, visto que há uma diferença visível entre o pH 2,00 e os pHs 4,00 e 6,00, sendo a formação de partículas mais visível no menor pH. Quando o pH da solução diminui, a reação é capaz de ser retardada, podendo resultar em uma menor superoxidação da polianilina, uma vez que a superoxidação é termodinamicamente mais favorável em pHs maiores, ou seja, um pH mais baixo diminuiria a taxa de decomposição do ozônio, fazendo com que haja uma menor desestabilização das partículas, mostrando que um pH mais ácido facilita a formação das partículas de polianilina (VETTER et al., 2011).

CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo do trabalho, foram feitos os experimentos de polimerização da anilina utilizando o ozônio como agente oxidante. A polimerização da anilina através do processo de ozonização desempenhou a função de formar nanopartículas de polianilina de forma prática e sem precisar do auxílio de agentes oxidantes como o FeCl_3 ou um agente co dopante, como o caso dos surfactantes.

Apesar de não ter sido possível realizar as análises por conta da pandemia do Covid-19, foi observado, mesmo que a olho nu, que há produção das partículas de polianilina, em especial quando o pH do meio é de 2,00 como é exibido na Figura 2.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão.

REFERÊNCIAS

AUGUSTO, Tatiana. **Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina** Introdução. 2009. Tese (Trabalho de conclusão: disciplina de preparação pedagógica) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2009.

FARIA, Wesley Dantas. **Preparo de amostra empregando a polianilina como material adsorvente**. 2016. Tese (Trabalho de conclusão de curso em Química) – Universidade de São João del-Rei, Minas Gerais, 2016.

VETTER, Christopher A. et al. **Novel synthesis of stable polypyrrole nanospheres using ozone**. Langmuir, [S.l.], v. 27, p. 13719-12728. 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la202947e>. Acesso em: 04 set. 2019.

WALLACE, G. G. et al. **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**. 3. Ed. 6000 Broken Sound Park NW, Suite 300: CRC Press, 2009. P. 137 – 137.