



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA – MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG
Coordenadoria Geral de Pesquisa – CGP
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bloco 06 – Bairro Ininga
Cep: 64049-550 – Teresina-PI – Brasil – Fone (86) 215-5564 – Fone/Fax (86) 215-5560
E-mail: pesquisa@ufpi.br; pesquisa@ufpi.edu.br

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS PANI/TIO₂ E PANI/ZRO₂ DESDOPADOS E DOPADOS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

Rafael Marinho Bandeira (bolsista do PIBIC/CNPq), José Milton Elias de Matos (Colaborador, Depto. de Química UFPI), Maria Letícia Vega (Co-Orientadora, Depto. de Física – UFPI), Helder Nunes da Cunha (Orientador, Depto. de Física – UFPI)

Introdução

Polímeros condutores têm conquistado a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos. O interesse neste tipo de material deve-se, às excelentes condições de processabilidade, comportamento ótico, mecânico, magnético e elétrico. Além disso, suas propriedades se assemelham às dos metais e semicondutores inorgânicos [1,2]. Devido este comportamento, os polímeros condutores apresentam elevado potencial em aplicações tecnológicas, tais como: janelas inteligentes, biossensores, sensores químicos e térmicos, materiais de baterias recarregáveis, proteção contra corrosão metálica, diodos, transistores e etc [1-2].

A descoberta dos polímeros orgânicos como condutores de carga elétrica nas últimas décadas, tem estimulado inúmeros pesquisadores a trabalharem nessa linha de pesquisa, principalmente devido às inúmeras aplicações tecnológicas possíveis [1-4]. Polímeros quando dopados, podem ter sua condutividade aumentada pela adição de dopantes ou de outro elemento, como é o caso de alguns óxidos ou sais iônicos [2,3]. Neste trabalho, estamos apresentando resultados experimentais obtidos em amostras de PANi pura e dopadas a diferentes concentrações de ácido benzóico.

Metodologia

O primeiro passo para obtenção dos filmes de PANi com ou sem óxido consiste inicialmente na adição de 20 ml de anilina bidestilada (Vetec) a um volume de 500 mL de uma solução alcoólica de ácido sulfúrico 0,5 molL⁻¹ (Vetec) mantido em banho de gelo sob agitação mecânica até atingir a escala de -10 °C. Em seguida uma solução do agente oxidante persulfato de amônio [(NH₄)₂S₂O₈] (Vetec) foi lentamente gotejado nesta mistura inicial por 30min. Decorridos os 30min de gotejamento, esperou-se por 4h para que a síntese ácida termine com a formação do sal esmeraldina (SE), forma dopada do polímero. Ao final desta etapa foi obtida uma solução esverdeada de polianilina dopada. A solução foi então lavada com acetona, e o material obtido na fase anterior foi deixado por 24h sob

agitação em solução de NH_4OH $0,1 \text{ molL}^{-1}$ no procedimento de desdopagem para obter a PANi desdopada ou base esmeraldina (BE) [1,2,4]. A PANi foi então filtrada, lavada com água MilliQ e seca em estufa, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. O pó depois de seco foi desaglomerado, para facilitar sua solubilidade junto ao solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) (Synth).

Resultados e Discussão

Os espectros de impedância elétrica obtidos em temperatura ambiente para os filmes desdopados de PANi, apresentam alta resistividade DC e os ruídos presentes em baixas frequências podem confirmar isso. Pode-se ainda extrapolar um valor correspondente à resistência da PANi, encontrando o valor de aproximadamente 10^8 ohm , o que é posteriormente confirmado com as medidas de corrente em função da tensão. Como pode ser observado na Figura 01, existe uma forte evidência da diminuição da resistividade do polímero com o aumento da dopagem do mesmo pelo ácido benzóico, com uma resistividade DC que varia de $10^8 \text{ } \Omega$ para $10^3 \text{ } \Omega$ aproximadamente, com a dopagem variando entre 0 e 25% em massa do ácido benzóico no polímero.

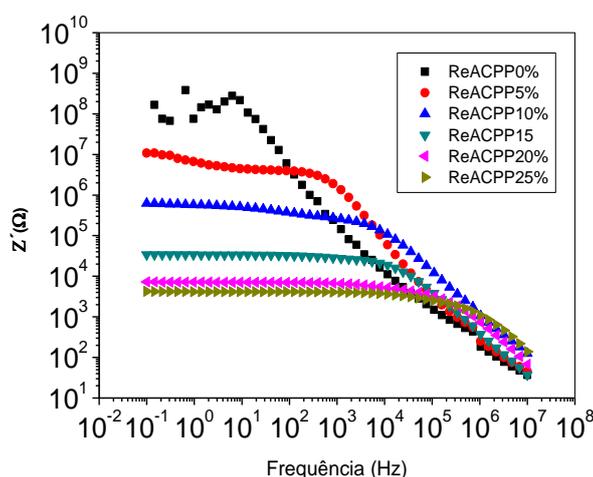


Figura 01. Caracterização elétrica AC da PANi pura dopada com ácido benzóico – Medida real.

Medidas de espectrometria ótica na região do infravermelho foram realizadas e com base nos resultados pôde-se determinar a absorção vibracional de grupos característicos da PANi não dopada e dopada com o ácido benzóico. Os espectros de FTIR da PANi dopada em suas várias concentrações com ácido benzóico mostram uma acentuada absorção em números de onda superiores a 2000 cm^{-1} que é típico da PANi condutora, quando comparada a sua forma desdopada, como pode ser observado na Figura 02a. A ocorrência da elevação da banda está relacionada à absorção de portadores de carga. A Figura 02b mostra os principais picos 1589 e 1497 cm^{-1} correspondem respectivamente à quinona e ao anel de benzeno. A absorção em 1300 cm^{-1} corresponde a um elétron π induzido por protonação. O pico encontrado em 1169 atribui-se à vibração da estrutura $-\text{NH}^+$ que é formada durante a protonação. Quando os filmes de PANi estão dopados, os picos 1589 e 1497 cm^{-1} são observados como pertencentes à absorção quinona e do anel de benzeno. Respectivamente, os filmes não dopados situam-se em outros comprimentos de onda de absorção sendo evidenciados em 1591 e 1499 cm^{-1} como pode ser visto na Figura 02b. No

espectro da PANi desdopada encontramos ainda o pico correspondente ao estiramento C-N derivado de uma amina aromática secundária em 1304 cm^{-1} , enquanto que na região de 1100 a 1200 cm^{-1} , a flexão C-H aromático no plano é observada. Deformações fora do plano de ligação C-H em anéis 1,4 dissustituídos são localizados na região de 800 a 880 cm^{-1} .

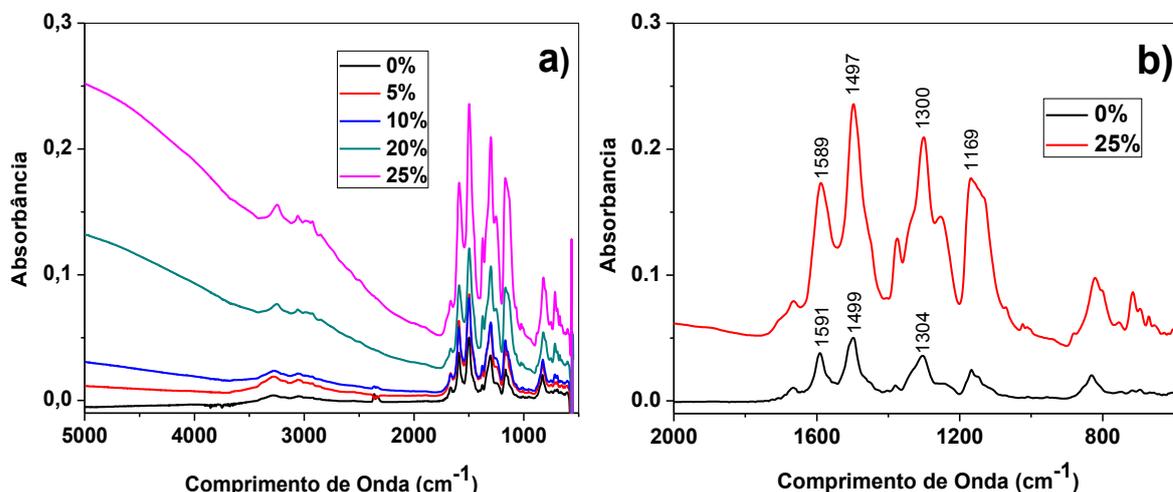


Figura 02. Espectro FTIR da PANi desdopada e dopada com ácido benzóico (% em massa relativa) a) a várias concentrações, b) a 0% e 25%.

Conclusões

Como resultados, conseguiu-se obter filmes de PANi, de excelente qualidade. Isso pôde ser visto, quando observou-se o brilho e a flexibilidade dos filmes auto-sustentados. Com as caracterizações elétricas, podemos constatar que na PANi, o ácido benzóico é um dopante muito forte, variando sua condutividade DC de 10^8 para $10^3\ \Omega$ em uma dopagem de 0 a 25%. As medidas de FTIR mostraram-se bastante coerentes tendo uma banda localizada entre 2000 e 5000 cm^{-1} que se destacava no aumento da absorção, a medida que aumentou-se a quantidade de ácido benzóico no filme de PANi e seus picos característicos foram bem determinados quando comparados à literatura.

Referências

- [1] Kaner, R. B.; Macdiarmid, A. G. *Scient. Am.*, 60, Fev, 1988.
- [2] Okabayashi, K.; Goto, F.; Abe, K.; Yoshida, T. *Synth. Met.*, 18, 365, 1987.
- [3] Sathiyarayanan, S. et al, G., *Synthetic Metals*, 205-213, 2007.
- [4] Takei et al, T. *Journal of the American Chemical Society*. 16634-16640, 2006.

Palavras-Chave: Polianilina, Resistividade Elétrica, Ácido Benzóico.