UFPE

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Síntese, Caracterização e Aplicação de Polianilina obtida através de uma Nova Rota Fotoquímica

ROBSON AMÉRICO DE BARROS

Recife-PE, Brasil

Janeiro / 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese, Caracterização e Aplicação de Polianilina obtida através de uma Nova Rota Fotoquímica

Robson Américo de Barros

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

***Bolsista CNPq**

Recife-PE, Brasil

Janeiro / 2006

Barros, Robson Américo de
Síntese, caracterização e aplicação de polianilina obtida através de uma nova rota fotoquímica / Robson Américo de Barros. – Recife : O Autor, 2006.
95 folhas : il., fig. tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2006.

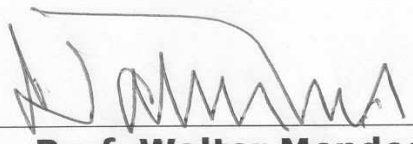
Inclui bibliografia e apêndice.

1. Química fundamental – Físico-química. 2. Fotoquímica – Polímeros condutores. 3. Polianilina – Síntese, caracterização e aplicação. 4. Região de ultravioleta – Interação luz e matéria – Agente fotossensível – Nitrato de prata. I. Título.

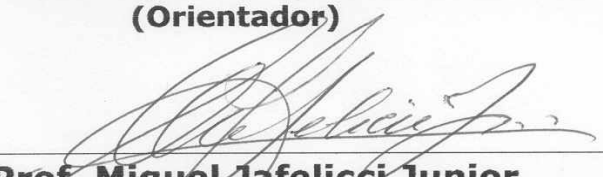
544.526.1 CDU (2.ed.) UFPE
541.3534 CDD (22.ed.) BC2006-314

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

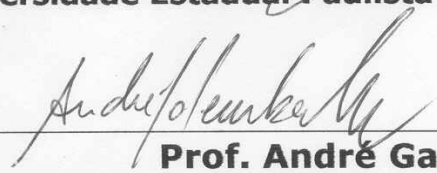
Aprovada:



Prof. Walter Mendes de Azevêdo
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)



Prof. Miguel Jafelicci Junior
Instituto de Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho



Prof. André Galembeck
Departamento de Química Fundamental da UFPE

"Síntese, Caracterização e Aplicação da Polianilina Obtida Através de uma Nova Rota Fotoquímica"

por

Robson Américo de Barros

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
18 de Janeiro de 2006

AGRADECIMENTOS

Ao professor Walter Mendes de Azevedo, pela orientação consciente e pelos conselhos sempre oportunos.

A professora Madalena Areias pela grande ajuda prestada no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de Mestrado, e às demais agências, pelo apoio financeiro.

Ao professor Marcelo Navarro por ter permitido a utilização do seu laboratório em alguns experimentos.

A todo o pessoal do Laboratório de Química do Estado Sólido(LQES), em especial a Eliete e Cristiane Reis.

A todos os profissionais da Central Analítica.

A Clécio e a Chico pelas análises de absorção e Microscopia Eletrônica de Varredura no Depto. de Física/ UFPE.

Ao pessoal da Biblioteca (Física/Química), especialmente sras. Ana Maria e Joana.

A todos os amigos do DQF, em especial a Débora, Juliana e Maria José (Méri).

A minha família, pelo apoio, amor e incentivo.Em especial para Roseli (minha irmã).

A minha noiva, Gerlane, por ter estado sempre comigo, nos bons e maus momentos.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos uma rota alternativa de síntese para obtenção de compósito polianilina e prata (PANI/Ag). O método consiste em utilizar luz de comprimento de onda de 254 nm, e uma solução aquosa de nitrato de prata ($AgNO_3$) para promover a polimerização dos monômeros de anilina e conseqüentemente a redução dos íons de prata. O compósito foi caracterizado por meio de técnicas de microanálise, difração de raios-X, absorção na região do UV-visível, absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados experimentais identificaram o pó verde-escuro do compósito como sendo PANI no estado de oxidação esmeraldina e as partículas de brilho metálico como sendo prata reduzida. Estudos preliminares realizados para identificar o mecanismo da reação revelaram que os íons Ag^+ aparentemente não tomam parte na reação inicialmente, sendo a primeira etapa da reação de polimerização devido à oxidação da anilina por radicais ·OH (radical hidroxil) provenientes da fotólise do NO_3^-. Como conseqüência desta rota de síntese, foram desenvolvidos um novo processo para preparação de padrões com polímeros condutores sobre superfícies plásticas não condutoras (papel glossy) utilizando uma impressora de jato de tinta, e um novo método para obtenção de imagens óticas (CPROM, memórias óticas de polímeros condutores) utilizando-se o PVA como matriz, para conferir propriedades mecânicas, e a polianilina como formadora dos padrões.

ABSTRACT

In this work we present an alternative route to obtain polyaniline silver composite (PANI/Ag). The method consists to use light of wavelength 254 nm and aqueous solution of silver nitrate ($AgNO_3$) to promote the anilinium monomer polymerization and the consequent silver ions reduction. The composite was characterized by microanalysis technique, X-ray diffraction, UV- visible absorption and Scanner Electronic Microscopy (SEM). The elementary analysis identified the dark-green powder of the composite as PANI in esmeraldine state of oxidation and the metallic particles bright as reduced silver. Preliminary reaction mechanism proposed revealed that apparently the Ag^+ ions do not take part, initially, in the reaction mechanism being the ·OH (Hydroxyl radicals) responsible for the aniline oxidation originated in the NO^-_3 photolysis. As a consequence of this new route of synthesis proposed, a new pattern method for preparation of conducting polymer pattern in non conductor plastic surfaces (glossy paper) and optical images (CPROM, conductor polymers optical memories) using PVA as a supporting matrix and PANI as the pattern producer was also developed.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Alguns polímeros não convencionais: (a) Politiofeno; (b) Polipirrol; (c) Polianilina **5**

Figura 02: Estrutura de Bandas para dois comportamentos elétricos. Da esquerda para a direita: isolante, semicondutor 6

Figura 03: Modelo do sóliton no poliacetileno. Da esquerda para a direita: sóliton negativo, sóliton nêutron, sóliton positivo 8

Figura 04: Estrutura eletrônica de polímeros que suportam defeito do tipo pólarons e bipólarons 11

Figura 05: Processos de formação de pólaron-bipólarons na PAni 12

Figura 06: Dopagem protônica da base esmeraldina (BE) para sal de esmeraldina (SE) 16

Figura 07: Mecanismo de polimerização de Wei 17

Figura 08: Mecanismo de polimerização fotoquímica para polímeros condutores: (1) Sistemas fotocatalizados; (2) Sistemas de fotoexcitação do monômero 19

Figura 09: Estrutura do poli – (álcool vinílico)(PVA) 21

Figura 10: Máquina piloto para impressão de PAni-ADBS sobre superfície de substrato plástico 26

Figura 11: Padronização da solução de $AgNO_3$ 0,050 mol.L^{-1}.(■)Curva de titulação.(—)Curva de 1º derivada 29

Figura 12: Sistema utilizado na titulação potenciométrica. (a) Solução de $AgNO_3$; (b) Eletrodo de trabalho(Ag); (c) Eletrodo de referência(Ag/AgCl); (d) Solução saturada de KCl; (e) Solução de acetato de sódio 0,50 mol.L^{-1}; (f) Solução padrão de NaCl 0,10 mol.L^{-1} 30

Figura 13: Difratograma de raios X do compósito após tratamento com solução 1,0 mol.L^{-1} de NH_4OH. Os picos intensos são atribuídos à prata 46

Figura 14: Espectro de absorção do compósito tratado com NH_4OH dissolvido em DMSO 48

Figura 15: Espectro de absorção do compósito PAni/Ag tratado com NH_4OH, e dissolvido em ácido fórmico 49

Figura 16: Espectro de absorção da solução coloidal após: (a)1h, (b)1h e 30 min, (c) 2h, (d) 2h e 30 min, (e) 3h, (f) 3h e 30 min, (g) 4h, (h) 8h 50

Figura 17: Espectro na região do infravermelho para o compósito tratado 51

Figura 18: Micrografia do compósito: (A)Estrutura fibrilar;(B)Estrutura globular;(C)Estrutura cristalina 54

Figura 19: (A) Fibra com a aproximadamente 1 μm de largura; (B) Fibra com aproximadamente 1000μm de comprimento 55

Figura 20: Espectro Característico de fluorescência de Raios X das fibras (EDS) 55

Figura 21: Espectro na região do UV-visível do precipitado tratado com NH_4OH e dissolvido em DMSO obtida irradiando-se por 2 horas uma solução de nitrato de anilínio 0,500 mol.L^{-1} 57

Figura 22: Espectro de absorção do composto azo proveniente da reação do NO_2^- com a sulfanilamida (vermelho) e do composto azo proveniente da reação do NO_2^-nitrito com a anilina (preto) 60

Figura 23: Variação da absorbância do composto azo formado a partir da reação do nitrito com a sulfanilamida em função da concentração de anilina presente no meio 61
Figura 24: Curva de titulação obtida para a mistura 4 da Tabela 01 71
Figura 25: Processo de formação de imagem com polianilina através do método fotoquímico: Etapa 1, folha tratada com solução de nitrato de anilínio sendo impressa com solução saturada de nitrato de prata; Etapa 2, folha após impressão; Etapa 3, irradiação com luz UV da folha impressa; Etapa 4, folha impressa após a irradiação 77
Figura 26: Espectros de absorção atômica da polianilina fotosintetizada sobre o substrato.(a) polianilina dopada (b) polianilina desdopada 78
Figura 27: (a) Superfície do substrato antes da lavagem com solução 1,0 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio. (b) Superfície do substrato depois da lavagem com solução 1,0 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio 80
Figura 28: Micrografia do substrato impresso.(A) Caracteres impressos e fotopolimerizado(número 73);(B) e (C) interface das regiões impressas e não impressas em diferentes magnificações 81
Figura 29: Difratogramas de raios X do lado inverso do substrato: (A) lado inverso do substrato puro; (B) lado inverso do substrato com PAni/ Ag^0 82
Figura 30: Blendas de PAni - PVA 84
Figura 31: Espectro de absorção da blenda PAni-PVA tratada com solução de hidróxido de amônio 85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01: Concentração das soluções de anilina usadas nas misturas com a solução padrão de Ag^{+} 0,050 $mol.L^{-1}$ 37
Tabela 02: Concentrações das soluções de anilina e de $AgNO_3$ empregadas na impressão dos substratos no procedimento 1 e no procedimento 2 40
Tabela 03: Composição centesimal do compósito sintetizado após tratamento com NH_4OH 44
Tabela 04: Atribuição das bandas do infravermelho para PAni na forma de base esmeraldina 52
Tabela 05: Medidas de potencial das soluções 0,0250 $mol.L^{-1}$ e 0,0050 $mol.L^{-1}$ de $AgNO_3$ 66
Tabela 06: Medidas de potencial das misturas de soluções antes e depois da irradiação 67
Tabela 07: Concentração de cátions Ag^{+} 69
Tabela 08: Concentração de Ag^{+} obtida através da titulação potenciométrica 72

ÌNDICE

Capítulo 1- Introdução **1**
1.1 Motivações 1
1.2 Objetivos 2
1.3 Fundamentação Teórica 3
1.3.1 Polímeros: Conceitos Básicos 3
1.3.2 Estrutura Eletrônica e Condutividade em Polímeros Intrinsecamente Condutores 6
1.3.3 Aplicações Tecnológicas dos Polímeros Condutores 12
1.3.4 Polianilina 14
1.3.4.1 Método usual de obtenção da PANI 16
1.3.5. Blendas Polimérica 20
1.3.6. Poli(Álcool Vinílico) 21
1.3.7. Impressoras a Jato de Tinta 23

Capítulo 2- Seção Experimental **27**
2.1. Reagentes 28
2.2. Preparo das soluções reagentes 28
2.3. Equipamentos 29
2.4. Procedimento Experimental 31
2.4.1. Síntese do Compósito PANI/Ag 31
2.4.2. Mecanismo Reacional 33
2.4.2.1. Experimentos realizados na ausência de Ag^+ 33
2.4.2.1.1. Fotopolimerização da Anilina 33
2.4.2.1.2. Efeito do Íon nitrato na Fotopolimerização da Anilina 33
2.4.2.1.3. Determinação de Nitrito 34
2.4.2.1.3.1. Determinação da Interferência da Anilina na Reação do Nitrito com a Sulfanilamida 35
2.4.2.2. Experimentos Realizados na Presença de Ag^+ 35
2.4.2.2.1. Efeito do Ag^+ na Fotopolimerização do Nitrato de Anilínio 35
2.4.2.2.2. Efeito da Radiação da Solução de Nitrato de Anilínio na Cinética de Polimerização com Ag^+ 35
2.4.2.3. Experimentos Eletroquímicos 36
2.4.2.3.1. Determinação da Concentração de Ag^+ usando Medidas Diretas de Potencial 36
2.4.2.3.2. Determinação da Concentração de Ag^+ das Misturas usando Medidas Relativas de Potencial 37
2.4.2.4. Experimentos Complementares 38
2.4.2.4.1. Determinação do Consumo Ag^+em Solução Concentrada de $AgNO_3$ 38
2.4.2.4.2. Irradiação da Solução Monomérica de Nitrato de Anilínio em Presença de DMSO 38
2.4.3. Procedimento Experimental para Impressão dos Substratos 38
2.4.3.1. Procedimento 1 38
2.4.3.2. Procedimento 2 39
2.4.4. Preparação das Blendas Polianilina/ Poli(Álcool Vinílico)(PANI-PVA) 41

Capítulo 3- Resultados e Discussão **42**
3.1. Considerações Gerais Sobre os Procedimentos e os Parâmetro Empregados na Síntese da PANI em meio Aquoso 43
3.2. Caracterização da PANI 44
3.2.1. Microanálise 44
3.2.2. Difratometria de Raios-X 46
3.2.3. Caracterização Espectroscópica na Região do UV- visível 47
3.2.3.1. Compósito 47
3.2.3.2. Fase Líquida 49
3.2.4. Caracterização Espectroscópica na Região do Infravermelho 51
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura 53
3.3. Investigação Sobre o Mecanismo Reacional 56
3.3.1. Experimentos realizados na ausência de Ag^+ 56
3.3.1.1.. Determinação de nitrito a partir da fotólise do nitrato da solução de anilina e avaliação da interferência da anilina na formação do azo composto formado a partir da reação do nitrito com a sulfanilamida. 59
3.3.2. Resultado dos Experimentos Realizados na Presença de Ag^+ 62
3.3.2.1. Resultado dos Experimentos Eletroquímicos 64
3.3.2.2. Medidas Diretas de Potencial 66
3.3.2.3. Resultados Complementares 72
3.4. Sugestão de Mecanismo 74
3.5. Resultados da Impressão com Polímeros Condutores 76
3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura 79
3.5.2. Difratometria de raios-X dos Padrões Impressos 81
3.6. Caracterização das Blendas Obtidas pela Nova Rota de Síntese 83

Capítulo 4-Conclusões e Perspectivas **86**
4.1. Conclusões 87
4.2. Perspectivas 88

Referências **90**

Apêndice
Trabalhos já publicados

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Motivações

No final dos anos 70, descobriu-se que polímeros orgânicos conjugados exibem, sob determinadas condições, valores de condutividade elétrica próximos aos dos metais [5], além de outras propriedades (ópticas e eletroquímicas) bastante diferentes daquelas dos polímeros convencionais. A polianilina (PAni) [6, 8], um desses polímeros, destaca-se pela facilidade de síntese, elevada estabilidade ambiental e possibilidade de ter sua condutividade alterada por meio de dopagem por protonação ou da variação de seu estado de oxidação. Estas e outras características conferem a PAni um alto potencial para aplicações tecnológicas. Apesar disso, este polímero apresenta algumas desvantagens como sua baixa processabilidade que dificulta suas aplicações e que precisam ser resolvidos. Dentre as estratégias comumente adotadas para melhorar a processabilidade da PAni e de outros polímeros condutores destacam-se a modificação estrutural dos monômeros [8], a preparação de blendas com polímeros convencionais processáveis [65], variação nas condições de síntese [8] e a viabilização de novas rotas sintéticas [121b].

A síntese fotoquímica, uma das novas rotas de síntese para polímeros condutores, tem se destacado perante as demais vias de síntese (química e eletroquímica) por fornecer um caminho alternativo e relativamente simples para deposição de polímeros condutores sobre a superfície de diversos tipos de materiais [63]. A rota não se limita, como na síntese eletroquímica, somente à formação de filmes de polímeros condutores sobre superfícies condutoras, como metais, vidros condutores etc, mas também à formação de filmes de polímeros condutores sobre superfícies não condutoras, como substratos isolantes à base de papel, plásticos, etc, abrindo desse modo, um novo horizonte na preparação de dispositivos eletrônicos flexíveis e de baixo custo [57]. O método também prevê uma via inteiramente nova para preparação de padrões de polímeros condutores[64, 133], memórias óticas e imagens ativas [62,

122] que, por sua vez, teriam amplas aplicações em microeletrônica e na indústria fotográfica.

1.2. Objetivos

Este trabalho teve os seguintes objetivos:

1) Desenvolver uma nova rota de síntese para polianilina baseada no processo fotoquímico e caracterizar os produtos obtidos.

2) Desenvolver uma nova metodologia para preparação de padrões com polianilina sobre substratos flexíveis isolantes, utilizando a combinação da técnica jato de tinta e a síntese fotoquímica desenvolvida.

3) Desenvolver uma nova metodologia para preparação de blendas poliméricas e imagens ativas de polianilina em matrizes de PVA (poli(álcool vinílico)), por meio da síntese fotoquímica desenvolvida.

4) Propor um mecanismo de reação para explicar o processo de fotopolimerização do monômero anilina.

1.3. Fundamentação Teórica

1.3.1. Polímeros: Conceitos Básicos

Os polímeros são definidos geralmente como substâncias compostas de moléculas muito grandes (macromoléculas) que resultam da união de muitas subunidades que se repetem. As subunidades moleculares usadas para sintetizar os polímeros são chamadas de monômeros, e as reações pelas quais os monômeros são unidos são chamadas reações de polimerização. Por se tratar de uma espécie química diferente os polímeros depois de formados apresentam propriedades físico-químicas bastante diferentes daquelas dos monômeros de partida [1].

Uma das maneiras pela qual podemos classificar os polímeros é com relação à reação química que o originou [2]. Sendo assim, dois tipos bastante conhecidos de reações orgânicas podem formar polímeros: reações de condensação e reações de adição. A primeira é caracterizada pela eliminação simultânea de uma pequena molécula (freqüentemente água), que ocorre quando o monômero (ou os monômeros) possui pelo menos dois diferentes grupos funcionais, capazes de reagir entre si. Assim, poliésteres são produzidos através da esterificação entre um diol e um diácido, com eliminação de água. Da mesma forma, diaminas e diácidos podem produzir poliamidas, também conhecidas como nylons. Os polímeros resultantes de reações deste tipo são denominados como polímeros de condensação [1]. Por outro lado reações de adição, que produzem os chamados polímeros de adição, diferem das reações de condensação por não apresentarem produtos de eliminação. Exemplos deste tipo de polímeros são os polímeros vinílicos, que incluem o polietileno (monômero: $CH_2=CH_2$), o poli (cloreto de vinila), ou PVC ($CH_2=CHCl$), o poliestireno ($CH_2=CHC_6H_5$) e o poli(álcool vinílico) ou PVA. As reações de adição, também conhecidas como polimerização em cadeia, são caracterizadas pela adição contínua de monômeros à cadeia polimérica em crescimento. Entretanto, para que o processo de

crescimento tenha início é necessária à presença de uma pequena quantidade de uma substância chamada de iniciador. A função do iniciador é provocar a formação de um radical livre na molécula do monômero a qual reage com um segundo monômero, formando um novo radical livre (um radical dimérico), e assim sucessivamente. Se no processo de contato com o iniciador forem formados íons ao invés de radicais a polimerização é dita ser catiônica (quando se formam cátions) ou aniônica (quando se formam anions) [3].

Do ponto de vista tecnológico os polímeros são matérias altamente versáteis, sendo utilizados como matéria-prima nos mais diversos campos da indústria. Entre suas aplicações mais comuns, pode-se citar a preparação de peças de plásticos, objetos descartáveis como copos e pratos, embalagens para alimentos, fibras, revestimentos, filmes fotográficos, etc. Os polímeros também são extensivamente empregados na indústria de tintas e vernizes, e na industria eletrônica como suporte para componentes elétricos/eletrônicos ou em isolamento elétrico. Ainda os polímeros podem ser combinados com outros materiais (inclusive outros polímeros) para formar compósitos ou blendas, que apresentam propriedades diferentes daquelas dos materiais não combinados. Dessa forma, progressos constantes para aplicações específicas, permitem uma participação cada vez maior e mais importante dos polímeros em nossa sociedade [4].

Há pouco mais de 20 anos, foi descoberto que o *trans*-poliacetileno poderia ter suas propriedades elétricas alteradas, passando de isolante a condutor, após tratamento com agentes dopantes, oxidantes ou redutores [5-8]. Até aquele período, os polímeros eram conhecidos por suas excelentes propriedades isolantes. Com esta modificação surgiu então uma nova e promissora classe de materiais: a dos polímeros condutores. Esses novos materiais, também chamados de “Metais Sintéticos”, podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante aos metais ou semicondutores inorgânicos.

Desde a descoberta e a publicação dos primeiros trabalhos sobre o *trans*-poliacetileno, houve um crescimento significativo na pesquisa por novos polímeros que apresentassem um comportamento semelhante ao do poliacetileno. Como resultado novos polímeros condutores foram sintetizados e caracterizados, como, por exemplo, o politiofeno (PTh) [9, 10], o polipirrol (PPy) [7, 11] e a polianilina (PAni); cujas estruturas, nas formas reduzidas e não dopadas estão representadas na Figura 01.

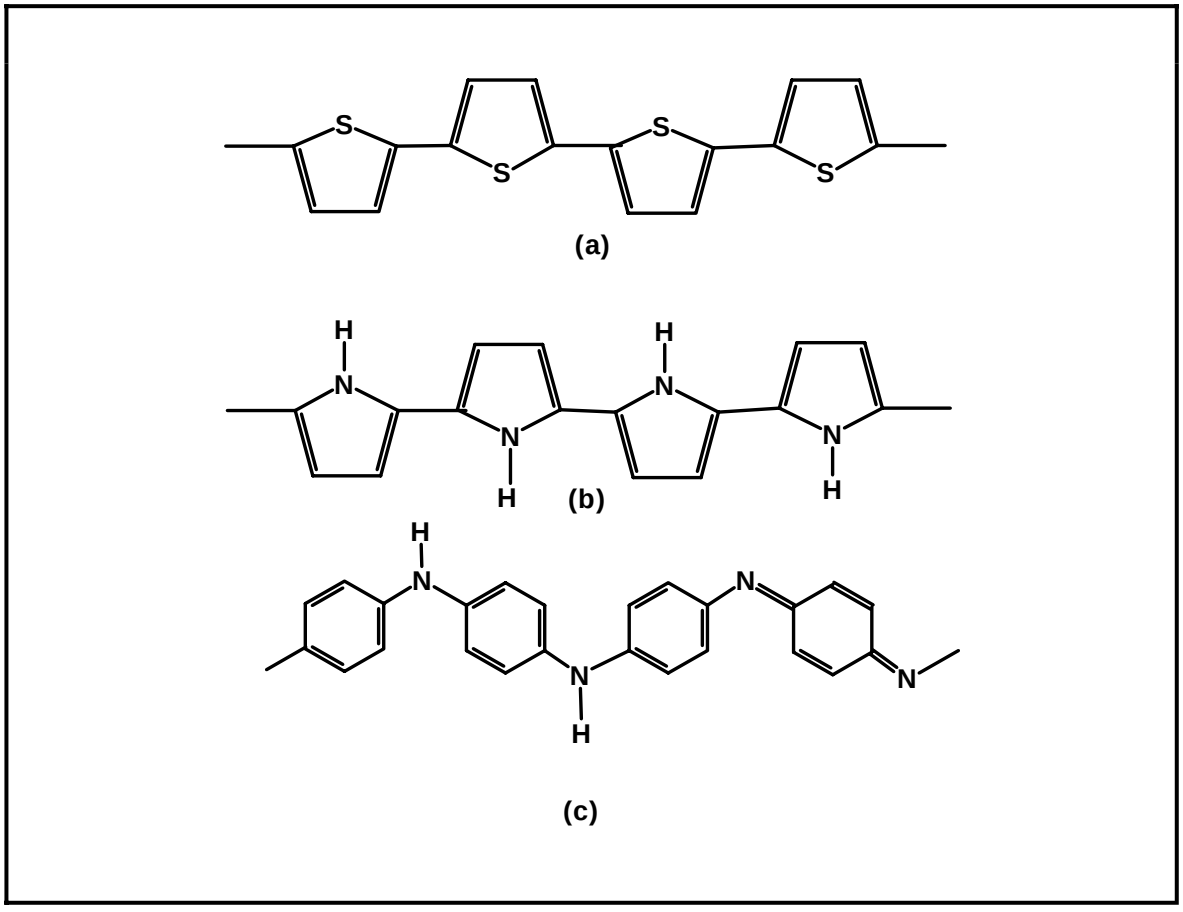


Figura 01: Alguns polímeros não convencionais: (a) Politiofeno; (b) Polipirrol; (c) Polianilina.

1.3.2. Estrutura Eletrônica e Condutividade Elétrica em Polímeros Intrinsecamente Condutores.

A condutividade elétrica nos polímeros condutores esta associada à criação de defeitos na estrutura do polímero [13-18]. Estes defeitos originam o aparecimento de níveis de energia localizados na região do "*gap*" da estrutura como mostra a Figura 02. A criação destes defeitos ocorre por um processo chamado dopagem, em analogia à dopagem de semicondutores inorgânicos [12, 16]. Porém, distinguem-se da dopagem de um semicondutor inorgânico por envolver, na maioria dos casos, reações entre o dopante e a estrutura do polímero que difere da dopagem dos semicondutores inorgânicos. Nos materiais poliméricos o processo de dopagem pode ser visto como uma reação de oxi-redução, onde o polímero neutro isolante é convertido em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico (ou ânion) e um contra-íon que é a forma reduzida do dopante (ou forma oxidada).

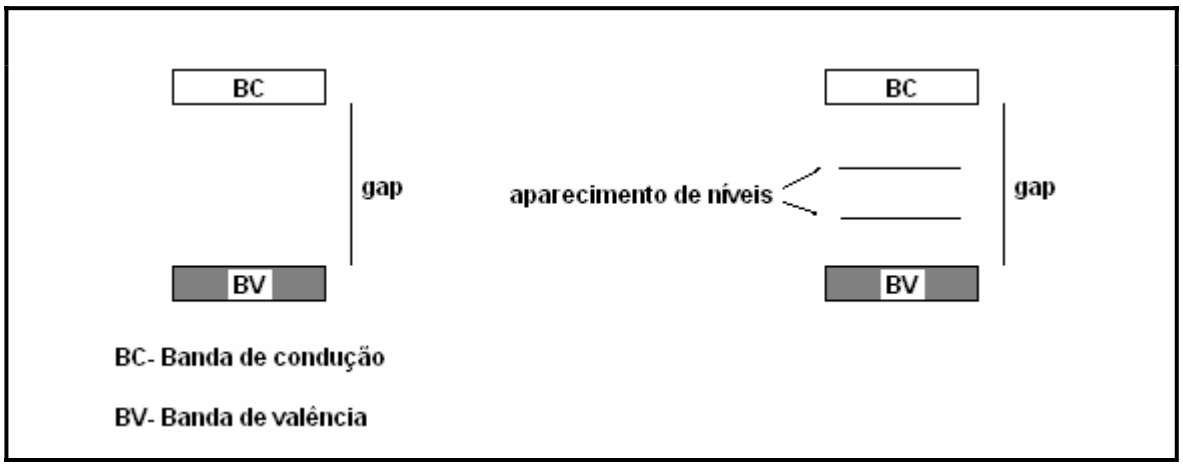


Figura 02: Estrutura de Bandas para dois comportamentos elétricos. Da esquerda para a direita: isolante, semicondutor.

O primeiro modelo proposto para explicar a estrutura eletrônica dos polímeros condutores foi desenvolvido com base no poliacetileno [7].

Este polímero apresenta isomeria conformacional que permite a formação de quatro possíveis isômeros: *cis*-cisóidepoliacetileno, *cis*-transóidepoliacetileno, *trans*-cisóidepoliacetileno e o *trans*-transóidepoliacetileno. Resultados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) comprovaram que todos estes isômeros apresentavam sinais de elétrons desemparelhados, entretanto, no isômero *trans* os elétrons estariam mais deslocalizados [20]. Medidas de condutividade comprovaram que o isômero *trans*-transóide é o mais condutor após tratamento com substâncias doadoras ou retiradoras de elétrons [7, 14-16].

Estas observações serviram mais tarde para suportar a idéia de que a condutividade no poliacetileno seria devido à existência de defeitos estruturais na cadeia polimérica que seriam formados durante o processo de polimerização. Estes defeitos que correspondem quimicamente a radicais livres seriam provenientes de elétrons desemparelhados de alguns átomos de carbonos da cadeia polimérica. Na configuração *cis* este defeito por unir duas estruturas de energia ligeiramente diferentes, seria localizado, enquanto que na configuração *trans* o defeito por unir estruturas exatamente de mesma energia (híbridos de ressonância degenerados), permite um rearranjo na cadeia do polímero envolvendo o radical livre e os elétrons-π da ligação dupla mais próxima, simulando um deslocamento do defeito para o átomo de carbono vizinho como mostra a Figura 03. Este defeito foi chamado de sóliton devido à semelhança com o fenômeno físico observado onde, em um meio não dispersivo, uma onda se propaga continuamente sem sofrer atenuação.

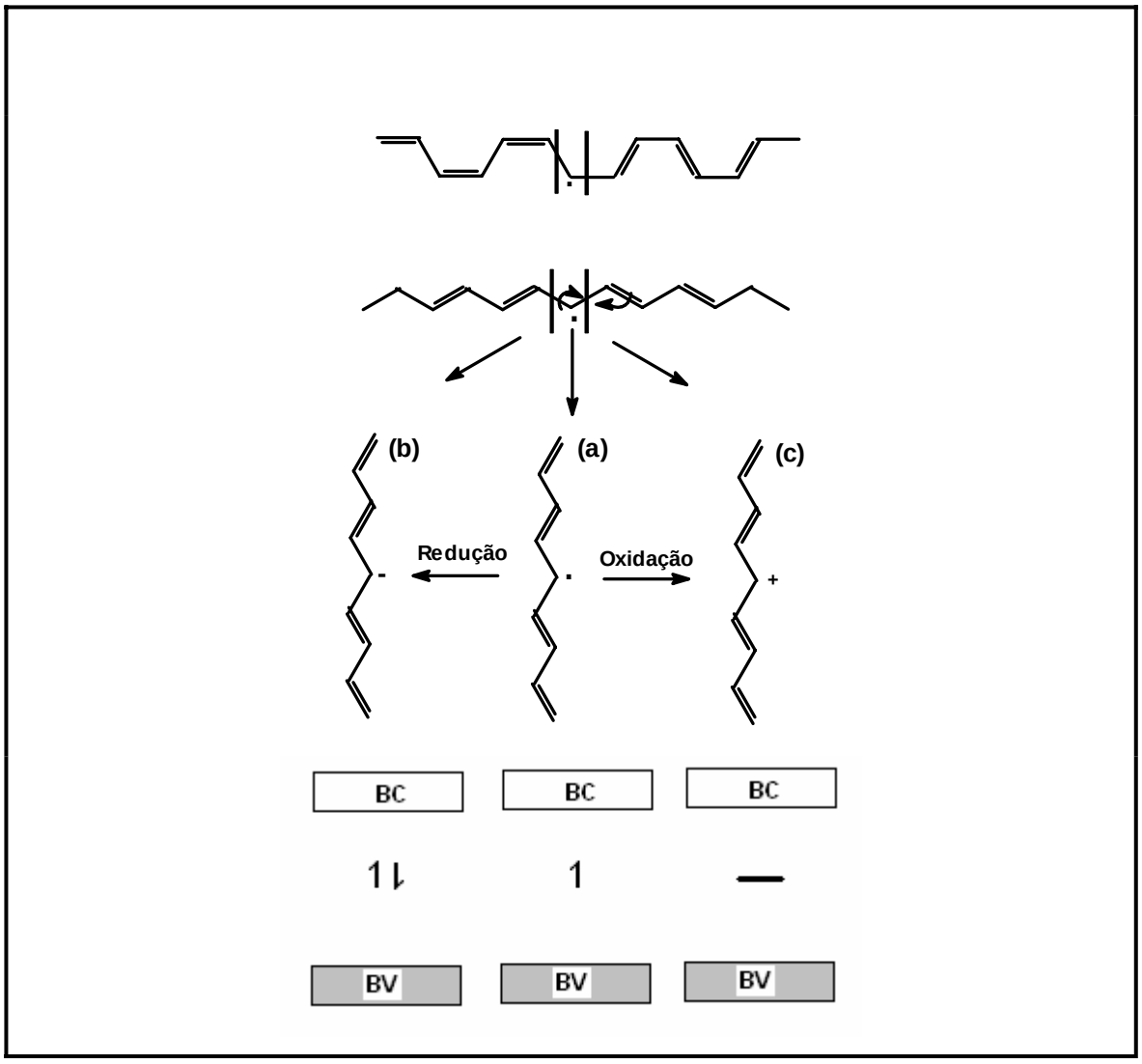


Figura 03: Modelo do sóliton no poliacetileno. Da esquerda para a direita: sóliton negativo, sóliton neutro, sóliton positivo.

Em termos da estrutura eletrônica, o defeito sóliton, é responsável pelo aparecimento de um único nível de energia localizada exatamente no meio do "*gap*", devido à degenerescência do sistema no estado fundamental. Este nível de energia por estar associado a um radical livre (sóliton neutro) apresenta um elétron desemparelhado. Porém, é possível através do processo redox não apenas aumentar o número de defeitos formando uma banda de energia semipreenchida, como também retirar ou adicionar elétrons, dando origem à formação de sólitons positivos

(carbocátion) e a formação de sólitons negativos (carbânion), respectivamente.

O modelo de sólitons, entretanto, é limitado apenas a sistemas que apresentam degenerescência do estado fundamental. Tal requisito, porém, não é preenchido pelos polímeros condutores que apresentam estruturas aromáticas na cadeia polimérica, como no caso dos poli-aromáticos. Ao se retirar, por exemplo, elétrons-π dos poli-aromáticos ocorre um rearranjo interno na cadeia polimérica resultando na transformação de anéis análogos ao benzeno em anéis similares à quinona. Devido ao menor caráter aromático das estruturas quinoidais, estas apresentam maior energia em relação às estruturas benzenóides violando, portanto, a degenerescência inicial do sistema, tornando o modelo de sólitons inadequado para explicar a condutividade desses sistemas.

Para explicar a condutividade no caso dos poli-aromáticos foi proposto então um novo modelo teórico que se baseia na formação de dois novos tipos de defeitos estruturais: pólarons e bipólarons [18, 20]. Segundo este novo modelo o defeito do tipo pólaron seria gerado a partir da remoção do primeiro elétron do sistema conjugado, o qual daria, por sua vez, origem a uma carga localizada na cadeia polimérica. A presença de pólarons na cadeia introduziria como conseqüência dois novos níveis eletrônicos localizados na região do "*gap*", um estado pólaron ligante semipreenchido localizado acima da banda de valência e um estado pólaron antiligante vazio localizado abaixo da banda de condução (Figura 04). O outro tipo de defeito (bipólaron) por sua vez seria gerado a partir da remoção de um segundo elétron da cadeia polimérica, a qual originaria um par de cargas positivas que acrescentando energia ao sistema teria como conseqüência a formação de níveis eletrônicos no "*gap*" que estariam mais afastados da banda de valência. Esses níveis bipólarons formados, por sua vez, estariam completamente desocupados (Figura 04).

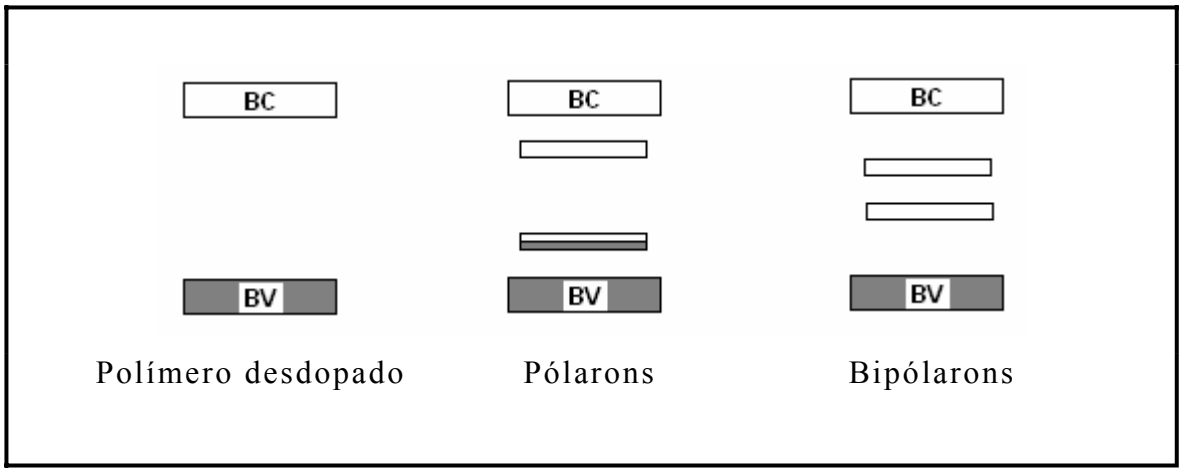


Figura 04: Estrutura eletrônica de polímeros que suportam defeito do tipo pólarons e bipólarons.

Embora, a polianilina (PAni) suporte, no estado condutor, defeitos do tipo pólarons-bipólarons, ela apresenta algumas peculiaridades que a distingue dos outros polímeros condutores. Em primeiro lugar, os elétrons de menor potencial de ionização são os elétrons não-ligantes dos átomos de nitrogênio [15]. Em segundo, a formação das unidades quinoidais, na PAni não são simplesmente estruturas alternativas de ressonância. A formação destas unidades requer também a remoção de prótons, [21] como é ilustrado na Figura 05.

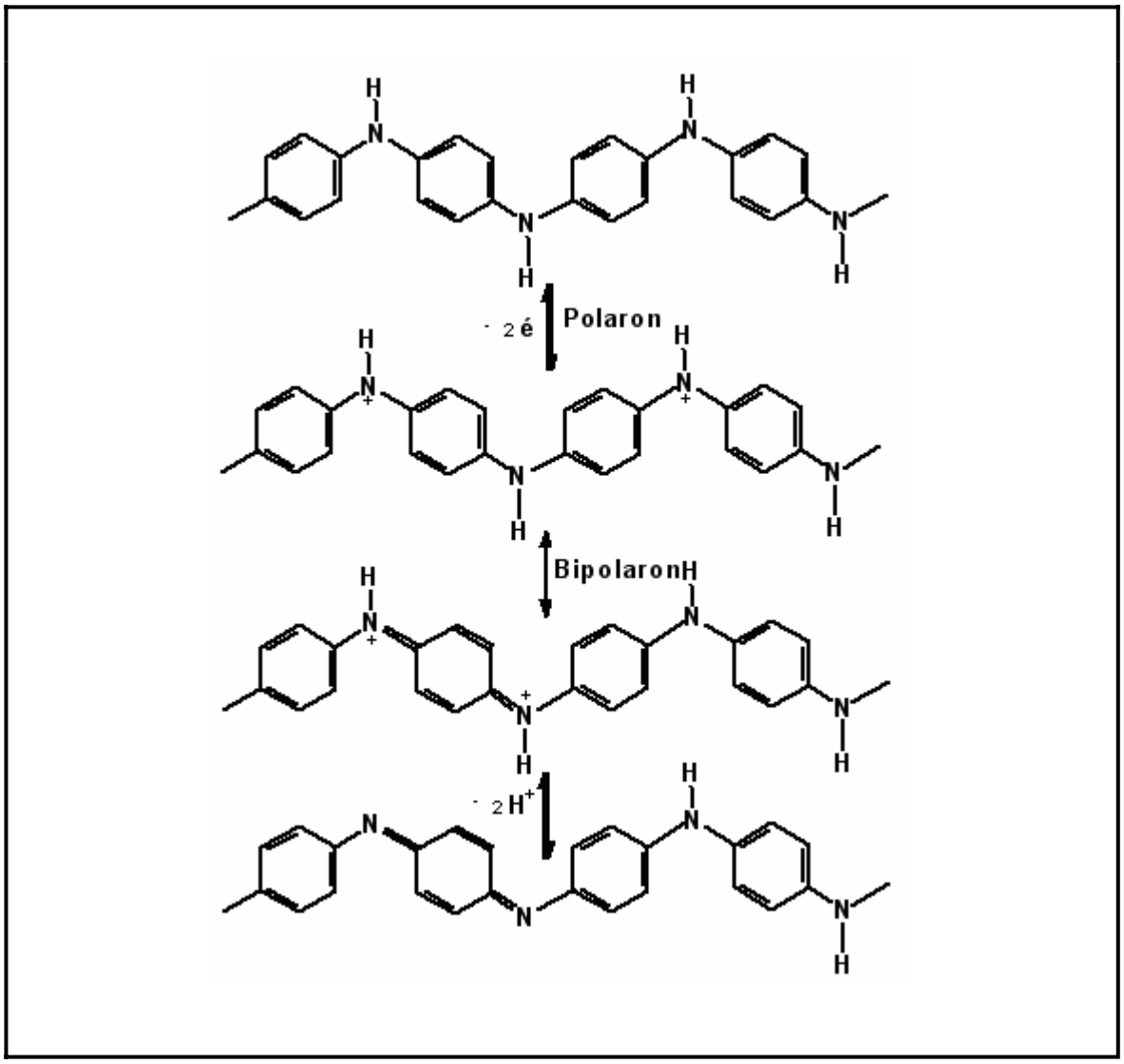


Figura 05: Processos de formação de pólaron-bipólarons na PAni.

Estas peculiaridades na estrutura da PAni permitem ainda que a formação dos defeitos do tipo pólaron e bipólaron possam ser criados por meio simplesmente de dopagem por protonação, fazendo com que as reações ácido - base neste polímero sejam importantes [8, 22, 23].

1.3.3. Aplicações Tecnológicas dos polímeros condutores

Desde a sua descoberta no final da década de 70 várias aplicações foram propostas para serem desenvolvidas com os polímeros condutores, de modo que, aplicações inicialmente sugeridas já são uma realidade hoje, e muitas outras estão bem próximas de se concretizar [24]. Uma das primeiras aplicações propostas consistiu em utilizar estes polímeros como eletrodos reversíveis em baterias recarregáveis, cujo princípio são os processos de redução e oxidação eletroquímicos [25, 7]. Com isto baterias de lítio-polímero, principalmente com polipirrol e polianilina [26-28], já podem ser encontradas no mercado apresentando vantagens específicas; como compatibilidade ambiental e baixo custo.

Materiais eletrocrômicos (ME) utilizando polímeros condutores também têm atraído muito interesse ultimamente [29]. Polipirrol, politiofeno, polianilina e seus derivados e alguns outros polímeros condutores têm sido largamente estudados devido a suas propriedades eletrocrômicas [29-31], isto é, a capacidade de mudar persistente e reversivelmente sua cor de acordo com estímulos eletroquímicos. Estes ME podem ser utilizados para formação de imagens e mostradores eletrônicos, janelas "inteligentes" [32] e sistemas militares de camuflagem [33].

A utilização de polímeros condutores no desenvolvimento da tecnologia de diodos emissores de luz também tem recebido bastante atenção [34]. Nestes materiais a eletroluminescência resulta do decaimento radiativo de excítons, formados pela recombinação de buracos e elétrons. Os componentes ativos mais estudados para o uso em diodos emissores de luz são o PPV e PPP, seus derivados e copolímeros [35], embora outros polímeros como a PAni sejam utilizados em funções auxiliares [36, 37]. Estes dispositivos encontram diversas aplicações, como em tecnologias de mostradores e telas planas [34, 35].

Polímeros condutores também têm se mostrado uma alternativa bastante atraente para vários materiais tradicionalmente utilizados na indústria da microeletrônica, apresentando potencial para uma ampla gama de aplicações. Em microlitografia [38] utilizada para definir os padrões condutores sobre substratos isolantes nos circuitos integrados, os polímeros condutores podem funcionar como dissipadores de carga para litografia por feixe de elétrons ou para metrologia microscópica por varredura eletrônica [39]. O objetivo é evitar o acúmulo de cargas sobre o material, o que acarretaria imprecisão nos processos de gravação e de medidas dimensionais do padrão condutor no circuito integrado, uma vez que estes processos funcionam à base de feixes de elétrons. Polímeros condutores têm fornecido uma nova rota para metalização, isto é, formação de interconexões entre componentes eletrônicos ativos, particularmente em tecnologia de placas de circuito impresso [40]. Polímeros de interesse para metalização incluem a PAni, o polipirrol e o politiofeno [41]. Camadas de polímeros condutores têm sido desenvolvidas para proteger circuitos contra problemas associados à carga ou descarga eletrostática, com numerosas vantagens sobre materiais convencionais [42]. Polianilina e derivados têm sido estudados há bastante tempo na área de proteção de prata, cobre e aço contra corrosão, e resultados bastante promissores têm sido conseguidos [43]. Há ainda muitas aplicações potenciais para polímeros condutores em microeletrônica, tais como substituição de trilhos de metais nos chips semicondutores [40], mas diversos avanços ainda se fazem necessários, principalmente no sentido de aumentar a condutividade e melhorar a estabilidade ambiental desses materiais.

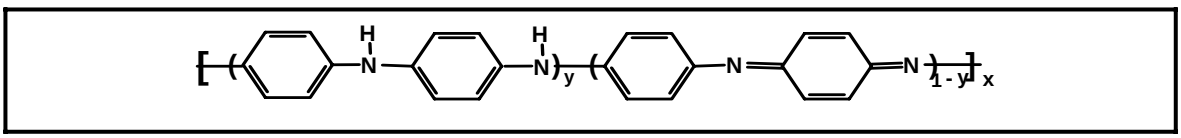
Outras aplicações ainda se encontram em desenvolvimento, entre as quais: dispositivos de conversão fotoelétrica (como baterias solares e sensores luminosos) [44], "músculos artificiais" (dispositivos eletromecânicos capazes de converter eficientemente eletricidade em energia mecânica) [45], sensores químicos sensíveis e seletivos (principalmente para moléculas inorgânicas como O_2, Cl_2, NO_2 ou CO_2

compostos orgânicos voláteis em fase gasosa) [46]. Vários resultados promissores já foram obtidos, entretanto, muitos resultados e investimentos ainda são necessários para a obtenção de dispositivos confiáveis e de larga duração. Com isto, pode-se especular que empregos inesperados e fascinantes para estes materiais surgirão nos próximos anos.

1.3.4. Polianilina

A polianilina é um dos polímeros intrinsecamente condutores que mais tem despertado interesse nos últimos anos [8]. Em parte, por apresentar vantagens como baixo custo, facilidade de síntese e de dopagem em meio aquoso, estabilidade ambiental, propriedades eletrônicas, efeito eletrocrômico e condutividade moderadamente alta em comparação aos demais polímeros condutores, diversas aplicações têm sido propostas para este polímero. Entre estas aplicações merecem destaque o seu uso em baterias recarregáveis [44], microeletrônica [48], dispositivos eletrocrômicos [12], sensores químicos e bioquímicos [49], blindagem contra interferência eletromagnética [24], dosímetria para radiação ionizante [50] e dispositivos fotônicos [51].

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é em geral dada pela fórmula abaixo:



Onde y pode variar continuamente de 0 (PAni completamente oxidada, contendo somente nitrogênio imina) a 1(PAni completamente reduzida, contendo somente nitrogênio amina). Os diferentes graus de oxidação da PAni dependem do valor de y, sendo designados pelos termos leucoesmeraldina (y = 1), protoesmeraldina (y = 0,75), esmeraldina (y =

0,5), nigranilina (y = 0,25) e pernigranilina (y = 0). Esmeraldina (ou sal de esmeraldina) é o estado de oxidação em que a polianilina, após dopagem, alcança os mais altos valores de condutividade (até dez ordens de grandeza maiores que o polímero não-dopado [8]). A dopagem ocorre através de protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (de cor azul), resultando na formação do sal esmeraldina (de cor verde, forma dopada condutora), onde o ânion do ácido dopante age como contra-íon, neutralizando as cargas positivas dos prótons (ver Figura 06).

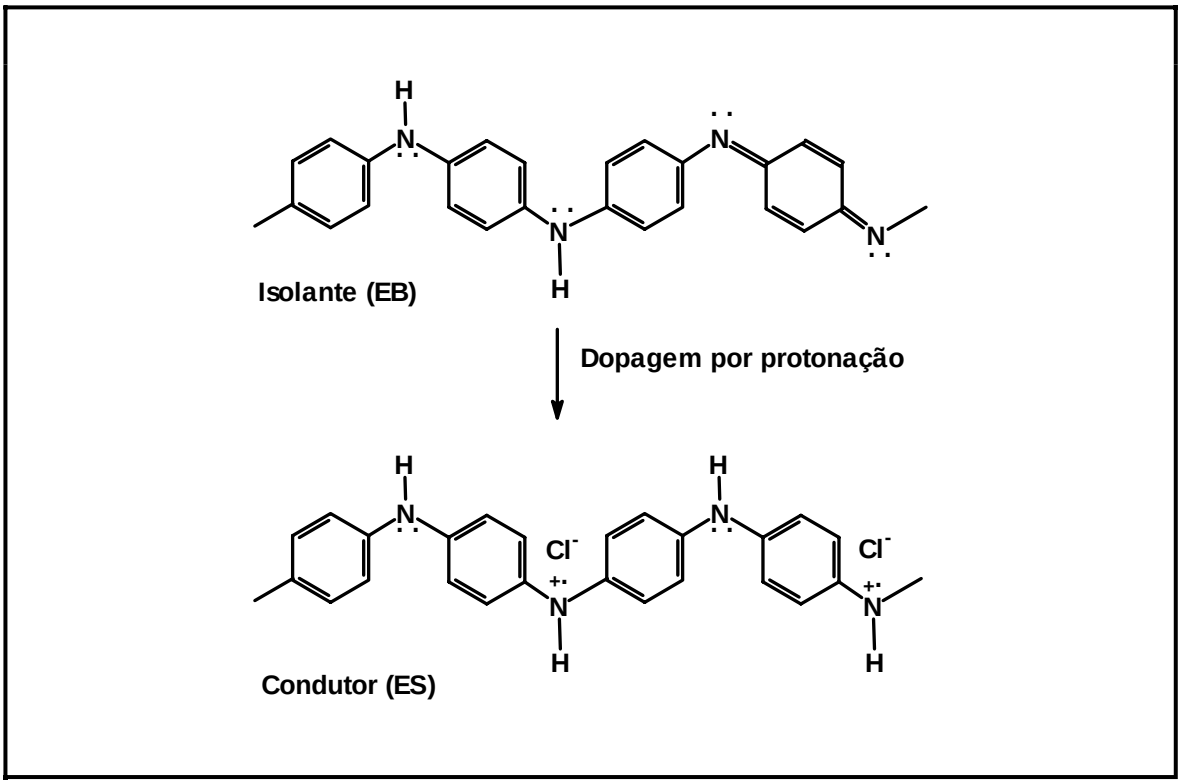


Figura 06: Dopagem protônica da base esmeraldina (BE) para sal de esmeraldina (SE).

1.3.4.1. Método usual de obtenção da PAni

A síntese da polianilina [6] é usualmente obtida pelo método químico ou eletroquímico, obtendo-se o polímero na forma de pó ou de filme, respectivamente. A síntese química convencional é feita utilizando-se uma grande variedade de agentes oxidantes (por exemplo, $(NH_4)_2S_2O_8$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, MnO_2 e $FeCl_3$) em meio ácido (geralmente HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 ou outros ácidos inorgânicos ou orgânicos) e as propriedades do material resultante são largamente influenciadas pelo meio reacional [52]. A síntese química tem ainda a vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e também em grande quantidade, na forma de um pó verde. A síntese eletroquímica [6, 8], por sua vez, é obtida pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como carbono vítreo. A síntese eletroquímica tem as vantagens de não necessitar de agentes oxidantes e ser de fácil caracterização "*in situ*" por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

Independentemente da síntese da PAni ser química ou eletroquímica, acredita-se que o mecanismo de polimerização em meio ácido é cátion-radicalar, iniciando-se a partir da oxidação do monômero de anilina, pela remoção de um elétron do par isolado do nitrogênio, para formar um cátion-radical que é estabilizado por ressonância. Dependendo do pH do meio este cátion-radical pode reagir com um outro cátion radical para formar as espécies diméricas: p- aminodifenilamina, N, N - difenilhidrazina e benzidina. Estas espécies, uma vez formadas, tendo um potencial de oxidação menor [6, 53] do que os da anilina são, mas facilmente oxidadas fazendo com que acoplamentos sucessivos as moléculas do monômero promovam o crescimento da cadeia (Figura 07).

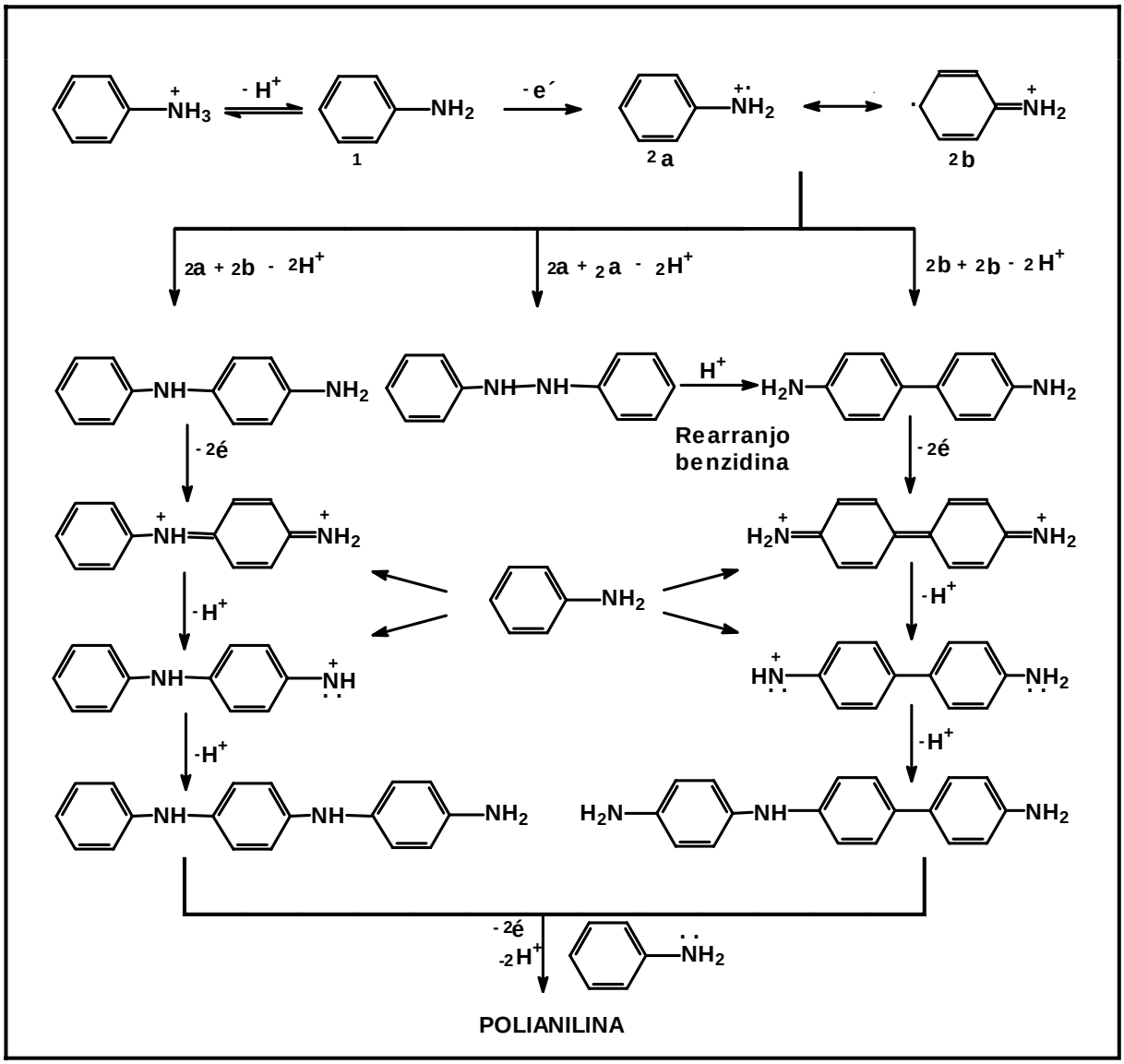


Figura 07: Mecanismo de polimerização de Wei.

Vários estudos têm sido realizados no sentido de melhorar as propriedades da PAni. De modo que já se sabe, que fatores como condições de oxidação, tipo de ácido dopante (isto é, contra-íon), tempo de reação, meio reacional e, principalmente, temperatura, influenciam decisivamente no tamanho das cadeias, morfologia, condutividade e demais propriedades (espectroscópicas, eletroquímica, etc).

Apesar do conhecimento de vários parâmetros de síntese que servem para melhorar certas propriedades do polímero condutor, o

problema da solubilidade não foi resolvido. Isto faz com que comercialmente o desenvolvimento de dispositivos ainda não seja uma realidade. Sendo assim, várias estratégias foram desenvolvidas para abordar o problema, onde entre as mais comuns se destacam a: solubilização do polímero em sistemas especiais [54, 55], síntese de derivados solúveis da PAni com propriedades semelhantes [56, 57], solubilização induzida pelo contra-íon [8, 58], blendagem com polímeros convencionais facilmente processáveis [65-74], e de suspensões em líquidos não-condutores [59]. Esta última abordagem tem apresentado resultados interessantes para a preparação de circuitos impressos, onde plantas piloto para preparação de transistores já têm sido divulgadas [60].

Outra alternativa para contornar o problema é o desenvolvimento de novas rotas de síntese que ampliem as possibilidades de utilização da PAni e dos demais polímeros condutores. Deste modo à síntese fotoquímica para polímeros condutores, tem se destacado ultimamente por apresentar certas vantagens frente aos métodos convencionais de síntese. A síntese fotoquímica, embora já conhecida e aplicada há algum tempo na indústria eletrônica para proteção de superfícies metálicas de dispositivos eletrônicos e na preparação de circuito impressos com polímeros convencionais [61], somente recentemente vem recebendo atenção para obtenção de polímeros condutores. Em comparação com as rotas de síntese química e eletroquímica, a rota fotoquímica para polímeros condutores tem como uma de suas vantagens à preparação de imagens ativas (imagens capazes de terem suas propriedades óticas e elétricas controladas por estímulos externos) [62] e também na preparação de padrões condutores com amplas utilidades em processos litográficos, fotográficos e na preparação de memórias óticas permanentes. Outra grande vantagem da síntese fotoquímica é a possibilidade da preparação *in situ* de filmes finos de polímeros condutores sobre superfícies de materiais não condutores como plástico e papel, como também sobre superfícies condutoras e semicondutoras, superando os métodos eletroquímicos convencionais que são restritos à

formação de filmes finos apenas sobre superfícies condutoras e semicondutoras [63]. Assim, a rota de síntese fotoquímica promete abrir novos caminhos para utilização de polímeros condutores.

O mecanismo de polimerização fotoquímica para polímeros condutores está dividido em dois processos: fotocatalítico e fotoexcitação do monômero. No primeiro caso (Figura 08(1)), buracos gerados na superfície do catalisador pela ação da radiação são usados para oxidar o monômero e promover a polimerização. No segundo caso (Figura 08(2)), o monômero após excitação sofre oxidação, por transferência de elétrons para um aceitador (receptor), para formar um cátion radical que reagindo em seguida com outro monômero dá origem por meio de acoplamentos sucessivos, ao crescimento da cadeia [62]. Para processos fotocatalisados, polímeros como politiofeno e polipirrol já têm sido sintetizados satisfatoriamente sobre a superfície de silício (fotocatalisador) [62]. E, pelo processo de excitação dos monômeros, polímeros como poliazepina e polipirrol também já foram sintetizados.

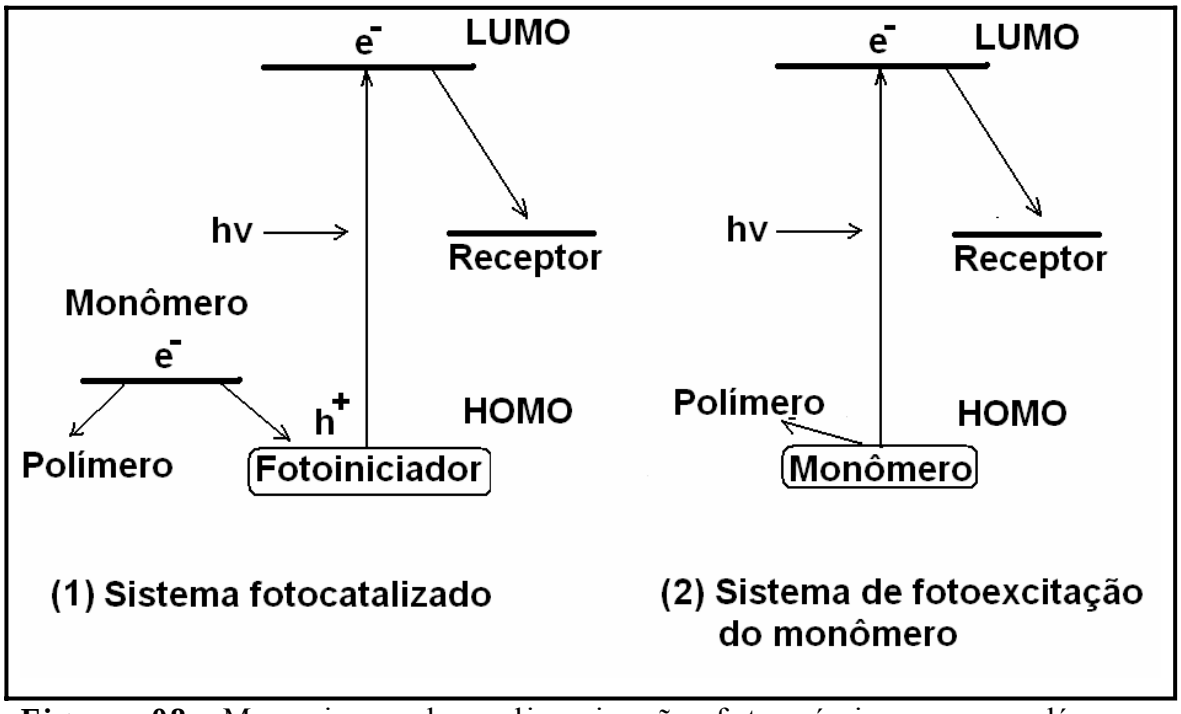


Figura 08: Mecanismo de polimerização fotoquímica para polímeros condutores: (1) Sistemas fotocatalizados; (2) Sistemas de fotoexcitação do monômero.

Para polianilinas o processo de fotopolimerização tem sido realizado basicamente pela via fotocatalítica, onde TiO_2 e complexos de rutênio e de cobre são usados como fotocatalisadores [62, 64]. Entretanto, para o caso da fotopolimerização com complexos de rutênio e cobre, existe o inconveniente da polimerização não ocorrer em sistemas contendo apenas o monômero, sendo necessário tanto à presença de dímeros, como também de uma substância aceitadora de elétrons.

1.3.5. Blendas Poliméricas

Como já mencionado na secção (1.3.4) a técnica de preparação de blendas consiste em uma das estratégias empregadas para melhorar a processabilidade de polianilinas e dos demais polímeros condutores. A técnica procura combinar as excelentes propriedades mecânicas de polímeros convencionais facilmente processáveis com as propriedades ópticas e elétricas dos polímeros condutores. Ao contrário das combinações de polímeros que usam ligações químicas para unir as cadeias, no processo de formação de blendas à combinação é feita pela mistura entre os polímeros sem que haja ligações químicas entre eles. As blendas também são chamadas de compósitos; embora o termo seja melhor empregado quando se tem uma mistura heterogênea, com pronunciada separação de fases, como no campo de polímeros reforçados por fibras ou com partículas dispersas [65]

A preparação de blendas pode ser realizada de diversas formas, desde a mistura mecânica [66], até a síntese química ou eletroquímica. A síntese química é em geral preferida, sendo realizada principalmente pela incorporação do monômero à matriz polimérica que em contato com o oxidante, leva à polimerização *in situ*. Blendas transparentes de PAni com nylon-6 [67] e com poli - (etileno teraftalato) (PET) [68], tem sido preparadas por este método. Um segundo método consiste na adição do polímero e do oxidante (simultânea ou separadamente) a uma solução

ácida de anilina, como por exemplos na preparação de blendas de polianilina com poli(acrilamida) [69], poli (álcool vinílico) [70] e nafion [71]. Em uma outra variação desse método, a anilina pura ao invés da solução ácida do monômero é adicionada a uma solução contendo ácido, oxidante e o polímero matriz. Filmes de PAni-PVA e alguns outros polímeros hidrossolúveis foram preparados por este método, com pequenas variações [72]. Um outro método consiste na dissolução de ambos os polímeros, PAni e polimero usado como matriz, em um solvente comum, e em seguida, evaporar lentamente o solvente. Desta forma, obtém-se uma blenda polimérica em forma de filme. Pode-se também usar, nesta metodologia, uma mistura de solventes a fim de tornar os polímeros mais miscíveis entre si. Blendas de PAni com poli (ácido amílico) [73] e PVC [74] foram preparadas por este método.

1.3.6. Poli (álcool vinílico)

O poli - (álcool vinílico)(Figura 09), é o polímero hidrossolúvel sintético mais produzido no mundo [75]. Comercialmente, é produzido pela hidrólise de poli (acetato de vinila) (PVAc), uma vez que o monômero álcool vinílico, não existe. A descoberta do PVA data de 1924, quando Herman e Haehnel adicionaram uma base a uma solução alcoólica de PVAc (insolúvel em água), obtendo o poli(álcool vinílico), de cor esbranquiçada.

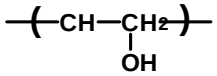


Figura 09: Estrutura do poli – (álcool vinílico)(PVA).

Sua excelente resistência química e propriedades físicas contribuíram para o seu largo uso industrial. O polímero é um ótimo adesivo e possui resistência a diversos solventes, igualadas por poucos polímeros. Suas principais aplicações são em fibras, adesivos, produção

de polímeros derivados, empacotamentos hidrossolúveis para pesticidas, herbicidas, fertilizantes e filmes protetores temporários [75].

Recentemente, aplicações tecnológicas avançadas, têm sido propostas para este polímero. Por exemplo, o PVA tem sido usado na liberação controlada de substâncias em organismos vivos, devido à sua baixa toxicidade [76], também tem sido usado na preparação de filmes fotocondutores [77, 78]. Outras aplicações para o PVA incluem a preparação de filmes contendo substâncias fotossensíveis para gravações holográficas [79]. Sendo assim, sais de íons metálicos (dicromatos e $FeCl_3$ [80]) podem ser facilmente incorporados ao polímero, e mostram-se efetivos na fabricação de hologramas simples e até na preparação de memórias ópticas.

De modo semelhante a outros polímeros, o PVA pode ter suas propriedades mecânicas melhoradas por meio do processo de reticulação. O processo de reticulação consiste na formação de ligações entre as cadeias poliméricas. As ligações podem ser de diversas naturezas, desde simples ligações químicas entre átomos pertencentes à mesma cadeia até cadeias poliméricas diferentes unindo-se uma as outras. A reticulação provoca uma notável diminuição na solubilidade do polímero. Entre as diversas técnicas utilizadas para promover a reticulação do PVA, destacam-se as que utilizam as propriedades oxidativas de sais de dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$). Neste caso a reticulação do polímero ocorre devido à formação do íon Cr^{+3} que é resultante da redução do dicromato. A reticulação do PVA pode ser feita fotoquimicamente usando luz visível ou ultravioleta [81]. Tal possibilidade viabiliza o uso dos filmes de PVA contendo sais de dicromato no desenvolvimento de dispositivos para gravação ótica de imagens e grades de difração. Recentemente este método foi empregado em nosso laboratório para obtenção de imagens ópticas e preparação de grade de difração formada da blenda PVA-PAni usando filmes fotossensíveis de PVA-dicromato [82].

1.3.7. Impressoras a jato de tinta

Um dos grandes avanços tecnológicos para este século será o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos a base de plásticos e de material de baixo custo utilizando equipamentos simples sem a necessidade de inúmeras etapas litográficas como a empregada em tecnologia para semicondutores inorgânicos. Impressoras a jato de tinta, um equipamento atualmente de ampla utilização doméstica e de escritório, têm atraído bastante atenção ultimamente como método rápido e eficiente para preparação de dispositivos elétricos para microeletrônica. A metodologia permite a impressão direta de circuitos em grande quantidade sem requerer equipamentos especiais. Além disso, apresenta facilidade e simplicidade de fabricação de diversos materiais ativos, compatibilidade com vários substratos, rapidez, contato mínimo com a superfície do substrato (o que não causa danos mecânicos) e principalmente baixo custo. Ainda pelo fato da impressão ser realizada com o auxilio de computadores permite um maior controle e precisão na preparação dos dispositivos [83-86].

Nas impressoras a jato de tinta, a impressão é feita por intermédio de um dispositivo auxiliar chamado de cabeça de impressão, que percorre toda a extensão da página lançando tinta, através de pequenos orifícios, na superfície do substrato. As impressoras de jato de tinta podem ser de dois tipos: "jato de bolhas (*Bubble Jet*- nome derivado da maneira na qual a tecnologia térmica funciona)" e " piezoelétrica" [86].

As impressoras do tipo *Bubble Jet* utilizam calor para transferir a tinta do cartucho para o papel. Sua cabeça de impressão consiste de um número de unidades denominadas de *nozzles* (compartimento contendo abertura por onde sai à tinta), e cada *nozzle* contém um elemento resistivo que aquece a tinta em um câmara a uma temperatura de mais de 200°C. Isto vaporiza a tinta, fazendo com que ela forme bolha, e a pressão resultante faz com que a tinta esguiche do *nozzle* na forma de uma pequena gotícula, quando a bolha deixa o *nozzle*, cria-se um vácuo

atrás dela. A natureza rejeita o vácuo, então, a tinta é puxada do cartucho para câmara *nozzle*, substituindo a tinta que acabou de ir para a página. O *nozzle* pode esguichar uma gotícula de tinta centenas de vezes por segundo, de modo que a velocidade na qual o *nozzle* resfria pode ser um fator limite quando se trata da velocidade a que a impressora opera. As impressoras térmicas têm que ser resistentes ao calor, para que no processo de aquecimento não sofra modificação de suas propriedades [86].

Com as impressoras piezoelétricas o processo funciona de uma forma uma pouco diferente. Em vez de aquecer um elemento, cada câmara *nozzle* contém uma pequena peça de cristal Piezo. Quando uma corrente elétrica é aplicada a um cristal Piezo, ele vibra ou contrai-se e se expande, e é esse movimento que força a tinta para fora do *nozzle* como um pistão. Assim como um pistão, o cristal ao se movimentar diminui o volume da câmara e isto faz a tinta jorrar do *nozzle*. Assim que o cristal Piezo retorna a seu estado normal de descanso, ele cria um efeito de vácuo e a câmara é recarregada com tinta do cartucho. Esta tecnologia é claro, pode ter inúmeras vantagens. Primeiro, porque não há calor e então o *nozzle* não tem que resfriar antes da próxima gota ser aquecida. Segundo, a quantidade de tinta que pode resistir à elevada temperatura de uma impressora térmica é limitada, então, uma maior quantidade de tinta pode ser utilizada com a tecnologia Piezo. Além do mais, como os *nozzles* Piezo não são submetidos ao efeito constante de aquecimento e refriamento, eles podem geralmente durar mais do que aqueles utilizados em impressoras térmicas [85,86].

Quanto ao modo de impressão, as impressoras de jato de tinta, de maneira semelhante à impressão de jornais e revistas, utilizam pequenos pontos denominados “pixels”(menor caractere capaz de ser impresso) para formar os padrões (conjunto de pixel). Diferenciam-se, porém, do modo de impressão de jornais e revistas por possuírem um maior controle, sendo capazes de enviar quantidades precisas de tinta para a superfície do substrato. Quanto menor a gota, maior o controle e maior a

qualidade do resultado final. O tamanho da gotícula é da ordem de 10^{-12} litros. Impressoras térmicas tendem a produzir um tamanho de gotícula entre seis e dez picolitros. Isso é aproximadamente um quarto da largura de um fio de cabelo - o limite de resolução do olho humano.

A boa qualidade da impressão é dependente da resolução - a quantidade de pontos que se pode comprimir em um ponto. E neste particular, diversas empresas americanas têm investido no desenvolvimento de impressoras de alta resolução. Assim, enquanto nas tradicionais impressoras térmicas, só são depositadas três gotas de tinta por ponto, a tecnologia HP PhotoRET III possibilita que sejam depositadas 29 gotas por ponto, permitindo uma taxa de deposição de 7,3 milhões de gotas por segundo, dependendo do tipo de papel e da qualidade da imagem [87].

Do ponto de vista tecnológico, várias aplicações têm sido propostas para utilização da técnica de impressão jato de tinta. Entre as principais áreas de aplicação, já em desenvolvimento destacam-se: o uso em biotecnologia no desenvolvimento de biosensores [86], como método para microdeposição de proteínas ativas e síntese de DNA [85], na preparação de LEDs poliméricos [85, 88], etc. Em eletrônica, a técnica é utilizada para preparar dispositivos como papel condutor e diodos e em microeletrônica para preparar capacitores e transistores inteiramente poliméricos [89-95].

Para polímeros condutores a tecnologia de impressão a jato de tinta oferece em particular um novo método para preparação de dispositivos eletrônicos flexíveis. As atuais metodologias utilizadas para este fim, em geral, necessitam de condições químicas e aparelhagem especial [96]. Assim polianilinas dopadas com ADBS (ácido dodecil benzênico sulfônico) têm sido depositadas sobre substratos isolantes por meio da metodologia de impressão por gravura (Figura 10) e o polipirrol depositado por um método desenvolvido por MacDiarmid et al [97], em que várias etapas de processamento são requeridas. Em contrapartida, padrões de polímeros condutores obtidos por impressão jato de tinta

dispõem de um método direto e rápido. O processo envolve a solubilização do polímero ou do monômero em um solvente adequado [85], o qual é utilizado como tinta para a impressão. No caso da impressão com o monômero, a superfície deve sofrer um pré-tratamento com um oxidante que após entrar em contato com o monômero, promova a polimerização.

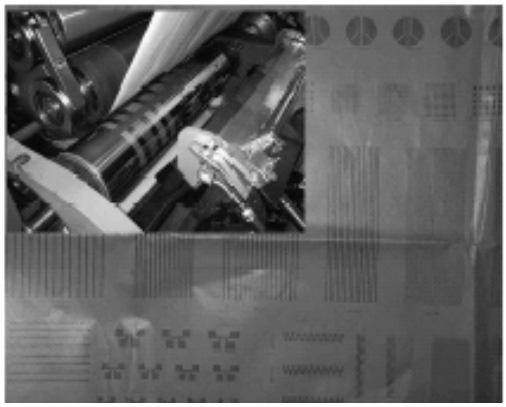


Figura 10: Máquina piloto para impressão de PAni-ADBS sobre superfície de substrato plástico.

Atualmente, apenas derivados de politiofenos entre os polímeros condutores têm sido utilizados com excelente performance elétrica para preparação de transistores com potencial aplicação para microeletrônica [98]. Sendo o fator que mais limita o emprego dos demais polímeros a insolubilidade destes na maioria dos solventes.

Capítulo 2 - Experimental

2.1. Reagentes

Todos os reagentes empregados nos experimentos foram de grau analítico. Anilina e hidróxido de amônio (NH_4OH), Nuclear; ácido nítrico (HNO_3), Cinética; nitrato de prata ($AgNO_3$) e sulfanilamida, Vetec; dimetil sulfóxido (DMSO), Riedel-de Haen; ácido clorídrico (HCl), Bicloridrato de *n* - (1-naftil) etilenodiamida, nitrato de sódio ($NaNO_3$), nitrito de potássio (KNO_2), cloreto de sódio (NaCl), acetato de sódio e nitrato de alumínio($Al(NO_3)_3$), Merck; acetonitrila e ácido fórmico, Aldrich; ácido sulfúrico (H_2SO_4) perclórico ($HClO_4$) Quimex; Poli(alcool vinílico)(PVA), Reagen; e suas soluções, quando necessário, foram preparadas com água destilada e deionizada e purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore.

2.2. Preparo das soluções reagentes

A anilina utilizada neste trabalho foi purificada por meio de duas destilações sucessivas e guardada em um freezer até o momento de preparar as soluções. As soluções foram preparadas pela dissolução da anilina em solução aquosa de HNO_3, sob vigorosa agitação, para resultar em concentrações de 0,050; 0,250; 0,500 e 1,000 $mol.L^{-1}$em monômeros e 1,0 $mol.L^{-1}$ em HNO_3(formalmente soluções ácidas de nitrato de anilínio 0,050; 0,250; 0,500 e 1,000 $mol.L^{-1}$). As soluções ácidas de hidrogenossulfato de anilínio, cloreto de anilínio e perclorato de anilínio 0,500 $mol.L^{-1}$ foram preparadas de maneira similar. As soluções de nitrato de anilínio utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram obtidas a partir da diluição de alíquotas da solução 0,500 $mol.L^{-1}$ de nitrato de anilínio, (em cada diluição o pH foi ajustado para 2 com HNO_3).

A solução de sulfanilamida foi preparada dissolvendo-se a sulfanilamida em uma solução aquosa de HCl, para resultar em uma concentração 0,050 $mol.L^{-1}$.

A padronização da solução 0,050 mol.L^{-1} de $AgNO_3$ foi realizada por intermédio de uma titulação potenciométrica com solução 0,10 mol.L^{-1} de NaCl utilizada como solução padrão.

A curva de titulação potenciométrica proveniente da padronização da solução diluída de $AgNO_3$ é mostrada na Figura 11. Na curva, o ponto de equivalência da titulação foi obtido mediante o cálculo de 1º derivada para cada ponto da curva utilizando o programa Origin 5.0.

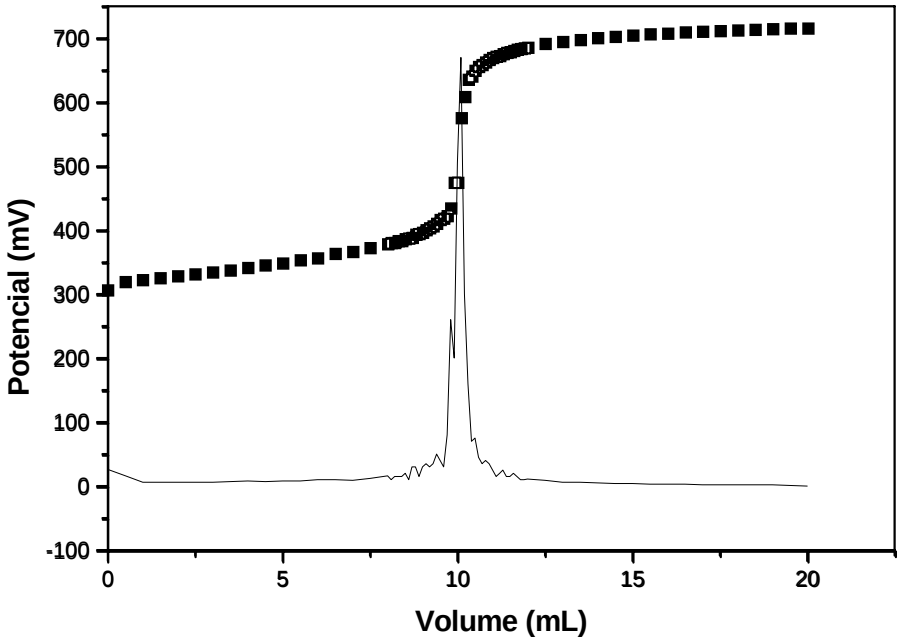


Figura 11: Padronização da solução de $AgNO_3$ 0,050 mol.L^{-1}.(■)Curva de titulação.(—)Curva de 1º derivada.

2.3. Equipamentos

As amostras (soluções monoméricas ou mistura da solução monomérica nitrato de anilínio com solução de $AgNO_3$, como também os substratos impressos) foram irradiadas em uma caixa, com uma lâmpada germicida de mercúrio de 8 watts, com emissão na região de comprimento

de onda de 254 nm. Todas as amostras líquidas foram irradiadas sob agitação e a distância da placa de Petri para a lâmpada foi de 4,0 cm.

A padronização da solução 0,050 mol.L^{-1} de $AgNO_3$ pela titulação potenciométrica, foi realizada utilizando-se o sistema da Figura 12.

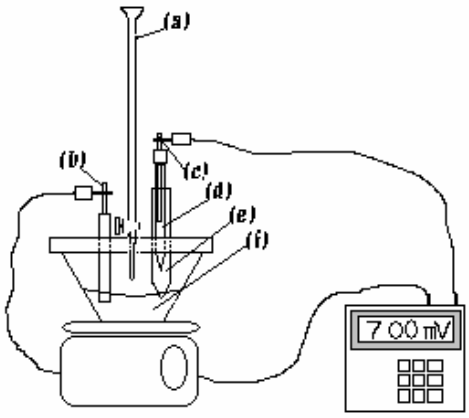


Figura 12: Sistema utilizado na titulação potenciométrica. (a) Solução de $AgNO_3$; (b) Eletrodo de trabalho(Ag); (c) Eletrodo de referência(Ag/AgCl); (d) Solução saturada de KCl; (e) Solução de acetato de sódio 0,50 mol.L^{-1}; (f) Solução padrão de NaCl 0,10 mol.L^{-1}.

Todos os potenciais (provenientes da padronização da titulação potenciométrica, das medidas diretas e relativas de potencial) foram medidos em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl (em KCl saturado). Os experimentos eletroquímicos foram realizados com um potenciômetro METHRON modelo 744 pH Meter. Uma célula convencional de dois eletrodos foi usada nos experimentos eletroquímicos. Um eletrodo de disco de prata (d = 5mm) foi usado como eletrodo de trabalho (Figura 12), onde, após cada medida, o eletrodo era cuidadosamente polido usando uma suspensão aquosa de alumina 0,5 μm de diâmetro.

A impressão dos substratos (papel glossy e transparência da HP) foi realizada com uma impressora CANON modelo BCJ 4000. Os filmes de PVA foram secados em uma estufa a vácuo da FANEM operando a uma temperatura de 70°C.

As medidas de absorção na região do UV-visível foram realizadas no espectrômetro da Perkin Elmer modelo lambda 6 utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm para amostras líquidas. Para os filmes de PVA as medidas foram feitas colocando-se diretamente o filme de PVA no suporte para cubetas. Os resultados foram analisados com o programa PECSS da Perkin Elmer.

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas utilizando-se a técnica de pastilhas de KBr, com um espectrômetro Bruker modelo IFS66 com transformada de Fourier (FTIR), e os resultados analisados pelo programa Spectroscopic Software OPUS da Bruker.

A microanálise das amostras foram obtidas usando-se o Analisador elementar Carlo Erba Instruments modelo EA 1110.

As micrografias e as microanálises das amostras foram obtidas usando os microscópios eletrônico de varredura da Jeol, modelo JSM 5900 ou o miscroscópio eletrônico Jeol, modelo JSM-6360 acoplado com o dispositivo EDS da Noran. As amostras foram fixadas em uma fita dupla face de carbono (presa a um cilindro de alumínio, *stubs*) e recobertas com uma fina camada de ouro com espessura de ~20nm, depositada por *sputtering*, sob vácuo.

As análises de difração de raios-x das amostras foram realizadas no difratômetro de Raios-x da Rigaku DMAX, modelo 2400 usando radiação de Cu, α = 1,54178A.

2.4. Procedimento Experimental

2.4.1. Síntese do compósito PAni/Ag

O procedimento da síntese fotoquímica do compósito PAni/Ag, consistiu em:

1) Adicionar a uma placa de Petri, de nove centímetros de diâmetro, previamente limpa, 10 mL de uma solução 0,500 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio e, em seguida, juntar a esta mais 20 mL de uma solução 0,50 mol.L^{-1} de $AgNO_3$.

2) A placa de Petri foi então colocada dentro da caixa e irradiada durante 8 horas.

3) Após o término do tempo estipulado para polimerização a placa foi removida da caixa e a mistura reacional obtida (solução heterogênea, contendo uma fase sólida, de cor verde-escura junto com um material de brilho metálico e uma fase líquida de cor amarelada) foi transferida em porções de 5 mL para um tubo de ensaio e depois centrifugada durante 10 minutos. A fase líquida, de cor amarelada, (sobrenadante) foi removida do tubo com uma pipeta de Pasteur após cada centrifugação e em seguida analisada por espectroscopia de absorção na região do UV-visível.

4) O compósito foi então lavado extensivamente com porções de 5 mL de água, e o sobrenadante resultante de cada lavagem foi removido conforme o procedimento da etapa (3).

5) Por último, o compósito foi lavado com um total de aproximadamente 100 mL de acetonitrila (para remoção de oligômeros), utilizando o mesmo procedimento descrito na etapa (4), e depois colocado para secar em um dessecador a vácuo contendo sílica-gel. Após a secagem, o pó foi pesado e a massa obtida foi de aproximadamente 0,400 gramas.

Os espectros de absorção dos compósitos foram obtidos para amostras após tratamento com solução aquosa 1,0 mol.L^{-1} de NH_4OH e para amostras do compósito após tratamento com HCOOH (ácido

fórmico). O tratamento das amostras com NH_4OH foi feito colocando-se aproximadamente 0,21 gramas do pó seco em 10 mL de solução básica e depois agitando vigorosamente por 24 horas. Após este período, alíquotas da mistura foram transferidas para um tubo de ensaio e centrifugadas durante 30 minutos. O sobrenadante resultante de cada porção de mistura centrifugada foi então removido cuidadosamente com uma pipeta de Pasteur, e a parte sólida colocada em um dessecador e deixado secar sob vácuo por 72 horas. Em seguida, 0,01 gramas do compósito na forma de pó seco foi colocado em um béquer de 20 mL contendo 10 mL de DMSO e deixado agitando durante uma hora. Cessada a agitação, uma alíquota da solução sobrenadante foi diluída, na proporção de 5:1 com DMSO, e a solução resultante foi analisada usando DMSO puro como referência. O tratamento com ácido fórmico consistiu em dissolver 0,01 gramas do compósito tratado com NH_4OH em 20 mL de ácido fórmico PA, e em seguida, depois de agitar vigorosamente por duas horas a temperatura ambiente, e em seguida foi feito a análise usando ácido fórmico puro como referência.

2.4.2. Mecanismo reacional

2.4.2.1. Experimentos realizados na ausência de Ag^+

2.4.2.1.1. Fotopolimerização da anilina

A fotopolimerização da anilina foi realizada adicionando-se 20mL de solução 0,500 $mol.L^{-1}$ de nitrato de anilínio a uma placa de Petri previamente limpa e em seguida, após a mesma ter sido colocada dentro da caixa de UV, irradiou-se, sob agitação, por duas horas. Repetiu-se o mesmo procedimento utilizando soluções de sulfato de anilínio, cloreto de anilínio e perclorato de anilínio

2.4.2.1.2. Efeito do íon nitrato na fotopolimerização da anilina

Dissolveu-se a frio e sob agitação 0,426 gramas de $NaNO_3$ em uma placa de Petri com 20 mL de solução de sulfato de anilínio 0,500 $mol.L^{-1}$.

Em seguida a mistura foi colocada dentro da câmara de UV e irradiada por duas horas. Repetiu-se o experimento substituindo o $NaNO_3$ por $Al(NO_3)_3$. Neste caso a massa dissolvida de $Al(NO_3)_3$ foi de 1,067 gramas.

2.4.2.1.3. Determinação de nitrito

A determinação de nitrito foi realizada por meio do método espectrofotométrico da sulfanilamida. Este método baseia-se na facilidade de reação entre ácido nitroso e a sulfanilamida para formar um sal diazônio segundo a reação [130]:

$$NH_2SO_2C_6H_4NH_2HCl + HNO_2 \rightarrow NH_2SO_2C_6HN{\equiv}NCl + H_2O$$

O sal diazônio formado não é muito estável e, por isso adiciona-se um outro reagente, o bicloridrato de (1-naftil) etilenodiamina, que reage com o sal diazônio para formar um composto nitrogenado mais estável que absorve próximo a 543 nm.

Esta metodologia foi aplicada para determinação de nitrito em três situações: (a) Solução de nitrato de anilínio 0,500 $mol.L^{-1}$, quando esta foi irradiada por 2 horas. (b) Solução de cloreto de anilínio 0,500 $mol.L^{-1}$, quando esta foi também irradiada por 2 horas. (c) Solução de nitrato de anilínio 0,500 $mol.L^{-1}$ não irradiada. Nas três situações o procedimento empregado foi o seguinte: 1mL da solução a ser analisada foi diluída para um balão de 10 mL. Em seguida 0,5 mL dessa solução diluída foi colocada em um outro balão de 10mL, contendo água, adicionou-se ao mesmo 1mL de solução 0,050 $mol.L^{-1}$ de sulfanilamida agitou-se o sistema, e deixou-se descansar por 2 minutos. Em seguida, adicionou-se ao balão 1mL de solução padrão 0,025 $mol.L^{-1}$ de bicloridrato de (1-naftil) etilenodiamina completou-se o volume restante do balão com H_2O, e agitou-se novamente o sistema, deixando-o descansar por mais 2 minutos antes da análise.

2.4.2.1.3.1. Determinação da interferência da anilina na reação do nitrito com a sulfanilamida.

Experimentos realizados com a adição de bicloridrato de (1-naftil) etilenodiamina e nitrito a uma solução de anilina mostraram que estes reagem formando um composto que também absorve em 543 nm. Por este motivo, determinou-se a interferência da concentração de anilina na formação do azo composto formado a partir da reação do nitrito com a sulfanilamida.

A determinação foi realizada adicionando-se 1mL de solução padrão 0,050 $mol.L^{-1}$ de sulfanilamida a um balão volumétrico de 10mL seguida da adição de 0,1mL de solução 0,025 $mol.L^{-1}$ KNO_2. A mistura foi agitada por 2 minutos. Depois se adicionou ao mesmo balão 1mL de solução padrão de bicloridrato de (1-naftil) etilenodiamina, agitou-se, novamente, por mais 2 minutos e completou-se o volume com H_2O. Por último mediu-se a absorção em 543nm. Repetiu-se o mesmo procedimento anterior para mais três soluções (solução 2, 3 e 4) onde adicionou-se a estas 1mL de solução de anilina 0,050 $mol.L^{-1}$, 0,500 $mol.L^{-1}$ e 1,000 $mol.L^{-1}$ respectivamente.

2.4.2.2. Experimentos realizados na presença de Ag^+.

2.4.2.2.1. Efeito do Ag^+ na fotopolimerização do nitrato de anilínio

Para se avaliar o efeito da presença do íon Ag^+ adicionou-se 10 mL de solução 0,50 $mol.L^{-1}$ de $AgNO_3$ a uma placa de Petri contendo 10 mL de solução 0,500 $mol.L^{-1}$ de nitrato de anilínio e em seguida irradiou-se por duas horas sob agitação. Repetiu-se o experimento para uma solução 0,50 $mol.L^{-1}$ de $NaNO_3$.

2.4.2.2.2. Efeito da radiação da solução de nitrato de anilínio na cinética de polimerização com Ag^+

Este efeito foi estudado irradiando-se por duas horas 20 mL de solução 0,500 $mol.L^{-1}$ de nitrato de anilínio. A solução foi filtrada e 5

mL do filtrado foi transferido para um tubo de ensaio. A este tubo foi adicionado 1mL de solução 0,10 mol.L^{-1} de $AgNO_3$. O tubo foi então lacrado com parafilme e guardado no escuro. Repetiu-se o experimento com a mesma solução, porém, sem irradiar.

Também foi irradiado por duas horas em uma placa de Petri uma mistura de 10 mL de solução 0,500 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio com 10 mL de solução 0,50 mol.L^{-1} de $AgNO_3$. Após esse tempo, o produto foi transferido para uma proveta de 50 mL, lacrado com parafilme e guardado no escuro por 24 horas.

2.4.2.3. Experimentos eletroquímicos

2.4.2.3.1. Determinação da concentração de Ag^+ usando medidas diretas de potencial.

Foram transferidos 10 mL de $AgNO_3$ 0,050 mol.L^{-1} para uma cela de vidro e adicionou-se 10mL de solução diluída de anilina. Em seguida a solução foi agitada e após repouso, o potencial foi lido. Em seguida, a mistura foi transferida para uma placa de Petri e sob agitação foi irradiada por 2 horas. Terminada a irradiação, o volume da solução foi corrigido com H_2O, devido às perdas por evaporação, e uma alíquota de 10 mL da solução foi transferida para uma cela de vidro e o potencial da solução foi lido. A Tabela 01 apresenta as concentrações das soluções diluídas de anilina usadas em cada uma das misturas formadas com a solução padrão de Ag^+ 0,050 mol.L^{-1}.

Tabela 01: Concentração das soluções de anilina usadas nas misturas com a solução padrão de Ag^+ 0,050 $mol.L^{-1}$.

Mistura	Conc. da solução de anilina ($mol.L^{-1}$)	Conc. da solução de Ag^+ ($mol.L^{-1}$)
01	0,005	0,050
02	0,010	0,050
03	0,015	0,050
04	0,020	0,050
05	0,025	0,050
06	0,030	0,050
07	0,035	0,050
08	0,040	0,050
09	0,045	0,050
10	0,050	0,050
11	0,055	0,050
12	0,060	0,050
13	0,065	0,050
14	0,080	0,050
15[a]	0,500	0,050

a = Concentração da solução de anilina usada como padrão.

2.4.2.3.2. Determinação da concentração de Ag^+ das misturas usando medidas relativas de potencial (titulação potenciométrica)

Alíquotas de 5mL de cada uma das misturas apresentadas na Tabela 01 foram transferidas para uma cela e em seguida e sob agitação, tituladas com uma solução 0,05 $mol.L^{-1}$ de NaCl. As variações de potencial foram lidas com o sistema em repouso, para cada alíquota da solução titulante adicionada. O aparato experimental foi semelhante ao do esquema da Figura 12. O mesmo procedimento foi empregado para as misturas após irradiação por 2 horas.

2.4.2.4. Experimentos complementares

2.4.2.4.1. Determinação do consumo de Ag^+ em solução 0,05 mol.L^{-1} de $AgNO_3$ após 24 horas.

Adicionou-se 10mL de solução 0,500 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio a 10mL de solução 0,10 mol.L^{-1} de $AgNO_3$, em seguida, mediu-se o potencial da mistura. A mistura foi em seguida irradiada por 2 horas. Após a irradiação mediu-se novamente o potencial da mistura que em seguida foi guardada no escuro por 24 horas.

2.4.2.4.2. Irradiação da solução monomérica de nitrato de anilínio em presença de DMSO.

Adicionou-se 5mL de solução 1,000 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio a 5mL de solução 0,50 mol.L^{-1} de $AgNO_3$, em seguida, juntou-se a essa mistura mais 10 mL de DMSO(puro) e sob agitação a irradiou por 4 horas.

2.4.3. Procedimentos experimentais empregados para impressão dos substratos

2.4.3.1. Procedimento 1

Neste procedimento a tinta do cartucho da cabeça de impressão foi substituída por uma mistura de 10 mL da solução monomérica com 10 mL da solução de $AgNO_3$, em seguida selecionou-se o padrão a ser impresso (por meio de um *software*) e imprimiu-se os padrões em papel *glossy* e transparência no lado de maior rugosidade. O substrato impresso foi então colocado dentro da câmara de UV e irradiado por 10 minutos.

Na impressão dos substratos foram empregadas diversas combinações envolvendo as concentrações das soluções monoméricas e de $AgNO_3$ da Tabela 02. O modo de preparação foi tal que cada uma das concentrações das soluções monoméricas (0,250; 0,500 e 1,000 mol.L^{-1})

foi misturada com cada uma das concentrações das soluções de $AgNO_3$ (0,50; 1,00; 2,50 $mol.L^{-1}$ e saturada). Desta forma, todas as possíveis combinações de concentração dos dois reagentes foram testadas.

2.4.3.2. Procedimento 2

Neste procedimento o substrato a ser impresso foi inicialmente imerso por 2 a 3 minutos em um recipiente contendo a solução do monômero e depois colocado para secar em um dessecador a vácuo por 15 a 20 minutos. A tinta do cartucho neste procedimento foi substituída apenas pela solução de $AgNO_3$, ao invés de uma mistura de soluções (como no procedimento 1). A etapa de impressão consistiu em colocar o substrato na impressora e imprimir o padrão selecionado no lado rugoso da mesma. Após a impressão, o substrato foi colocado dentro da câmara e irradiado durante 10 minutos.

De modo semelhante ao procedimento 1 foram testadas nesta metodologia várias combinações envolvendo as concentrações de monômero e de oxidante. A combinação das soluções foi feita da seguinte maneira: para cada concentração da solução monomérica (0,250; 0,500 e 1,00 $mol.L^{-1}$) da Tabela 02, que foi empregada na etapa de imersão foram preparadas 4 (quatro) amostras de substrato. Em seguida cada uma dessas amostras foi impressa com uma solução $AgNO_3$ de concentração diferente.

Tabela 02: Concentrações das soluções de anilina e de $AgNO_3$ empregadas na impressão dos substratos no procedimento 1 e no procedimento 2.

Concentração de anilina ($mol.L^{-1}$)	**Concentração de $AgNO_3$ ($mol.L^{-1}$)**
0,250	0,50
0,250	1,00
0,250	2,50
0,250	Saturada
0,500	0,50
0,500	1,00
0,500	2,50
0,500	Saturada
1,000	0,50
1,000	1,00
1,000	2,50
1,000	Saturada

As análises espectroscópicas na região do UV-visível dos substratos impressos foram obtidas da seguinte metodologia: depois de impressos os padrões, os substratos foram recortados em pedaços retangulares, contendo a região impressa, e mergulhadas em um béquer com solução 1,0 $mol.L^{-1}$ de NH_4OH. Após secagem, as amostras foram completamente imersas em um béquer contendo DMSO ou ácido fórmico, durante 10 minutos.

Os estudos morfológicos foram realizados para amostras de substratos plásticos sem tratamento prévio com solução de nitrato de anilínio, para amostras tratadas com solução de nitrato de anilínio e também para amostras irradiadas e impressas com solução de $AgNO_3$.

2.4.4. Preparação das blendas polianilina e poli(álcool vinílico)(PAni-PVA) utilizando a nova rota de polimerização para polianilina.

O procedimento para obtenção das blendas consiste em:

1) Dissolver a quente e sob agitação 0,15 gramas de PVA em aproximadamente 10mL de água contida num béquer de 25 mL. A agitação (de moderada a intensa) e a temperatura (um pouco abaixo dos 100°C) devem ser continuamente monitoradas para evitar a formação de bolhas, o que compromete a qualidade dos filmes. Mesmo após a dissolução do PVA, deve-se manter a agitação e o aquecimento, até que haja evaporação de água suficiente para diminuir o volume da solução até cerca da metade (5 a 6 mL de uma solução transparente e viscosa).Então, desliga-se o aquecimento e deixa-se que a solução atinja a temperatura ambiente.

2) Adiciona-se, então, sob agitação, 3 mL de solução 0,50 $mol.L^{-1}$ de nitrato de prata e após cinco minutos 0,3 mL de solução 0,500 $mol.L^{-1}$ de nitrato de anilínio. Espera-se mais cinco minutos e cuidadosamente transfere-se a solução para uma placa de Petri pequena. Em seguida o sistema é colocado para secar numa estufa a vácuo, a uma temperatura de aproximadamente 70 C. No início da secagem o vácuo é diminuído bruscamente devido à evaporação rápida do solvente, por esse motivo deve-se monitorá-la constantemente de modo a mantê-lo fixo. Nas condições deste trabalho um filme transparente e incolor foi obtido em menos de 3 horas.

3) Depois de pronto o filme é recoberto com uma máscara com a imagem que se deseja copiar e é colocado dentro da câmara e em seguida irradiado durante 20 minutos.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1. Considerações gerais sobre os procedimentos e os parâmetros empregados na síntese da PAni em meio aquoso.

Os procedimentos (agitação e lavagem do precipitado) e os parâmetros (concentração do ácido 1,0 $mol.L^{-1}$ e da solução monomérica 0,500 $mol.L^{-1}$) usados na síntese fotoquímica da PAni foram estabelecidos com base na síntese química convencional para polianilina [99, 100]. Utilizamos o ácido nítrico para preparar a solução de anilina para evitar a precipitação dos cátions prata (que formam sais insolúveis com a maioria dos ânions) durante a mistura das soluções reagentes. A proporção entre as soluções reagentes, $AgNO_3$ (oxidante) e íon anilínio (redutor), empregada na síntese foi estabelecida com base no processo de polimerização da PAni na forma esmeraldina, que requer teoricamente um consumo de 2 moles de elétrons por mol de anilina para formar o polímero. A síntese foi realizada em uma placa de Petri sob agitação constante com o objetivo de aumentar a exposição da mistura à radiação e para evitar que os produtos formados na superfície impedissem a exposição de camadas mais internas da mistura à radiação de UV, respectivamente. O tempo de síntese (de oito horas) foi estipulado com base no tempo necessário para que o pó de cor verde escuro formado durante a irradiação recobrisse totalmente a superfície da mistura da placa.

3.2. Caracterização da PAni

Com o intuito de se obter o máximo de informações a respeito do produto sintetizado, após a obtenção da PAni, foram empregadas técnicas como microanálise, difratometria de raios X, espectrofotometria na região do UV-visível e do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1. Análise Elementar

Embora a análise elementar não seja uma técnica de caracterização que proporcione informações a respeito da disposição e das ligações entre átomos em uma molécula, ela pode justificar a estequiometria do produto obtido, através da quantificação de determinados elementos.

O resultado da análise elementar do compósito preparado, após tratamento com solução de NH_4OH apresentado na Tabela 03, mostra um rendimento de 52,32 % para a PAni. Os 47,68 % restantes podem ser atribuídos em grande parte à presença da prata metálica que é observada em quantidade apreciável no fundo da placa de Petri no final da síntese. Uma pequena contribuição neste percentual também pode ser atribuída à presença de oxigênio proveniente de H_2O residual [101].

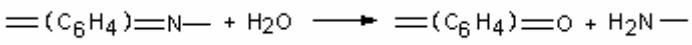
Tabela 03: Composição centesimal do compósito sintetizado após tratamento com NH_4OH.

01	02	03	04	05	06
Polímero	**H (%)**	**C (%)**	**N (%)**	**Total (%)**	**Fórmula**
PAni-base (teórico)	5,00	79,54	15,46	100	$C_{24}H_{18}N_4$
Compósito	2,68	41,79	7,85	52,32	$C_{24,8}H_{19}N_4$

Comparando-se a fórmula empírica obtida para o compósito com a fórmula empírica obtida, teoricamente, para a PAni na forma de base

esmeraldina [101] (coluna 06, da Tabela 03), verifica-se que existe uma boa concordância estequiométrica entre as proporções dos elementos em ambas as fórmulas, indicando, portanto que a PAni é um dos produtos de síntese dessa rota sintética.

Outra informação importante obtida diretamente da análise elementar, diz respeito à extensão da hidrólise que o polímero pode sofrer durante a etapa de síntese. A hidrólise do polímero, que ocorre de forma mais pronunciada em meio ácido, acontece quando a ligação entre os átomos de nitrogênio e carbono da cadeia polimérica é substituída pela ligação entre oxigênio (provenientes da água) e carbono [100] (Ver equação abaixo).



Uma maneira de se estimar a extensão da hidrólise é por meio da razão entre as porcentagens de carbonos (coluna 03, Tabela 03) e de nitrogênio (coluna 04, Tabela 03) resultantes da análise elementar [101]. Se, a razão resultar em um valor maior do que 6, isto indica que a hidrólise é acentuada e que, portanto, as cadeias poliméricas devem ser curtas. Em caso contrário se à razão for menor do que 6, isto indica que é mínima a taxa de hidrólise. Em nosso caso, a razão de 5,3 é um forte indicativo de uma baixa taxa de hidrólise.

3.2.2 Difratometria de Raios X

A difração de Raios X é uma técnica de caracterização que é empregada quando se deseja obter informações a respeito da estrutura composição e estado de materiais policristalinos. Esta análise funciona como uma "impressão digital", tendo cada material cristalino um típico difratograma.

Em nosso caso empregamos esta técnica com o objetivo de confirmar as informações obtidas na análise elementar referente à presença de prata metálica no compósito. Os dois picos de difração intensos que aparecem no difratograma da Figura 13 ,próximo a 2θ = 38° e 2θ = 45° são atribuídos a presença de prata metálica [102-107].

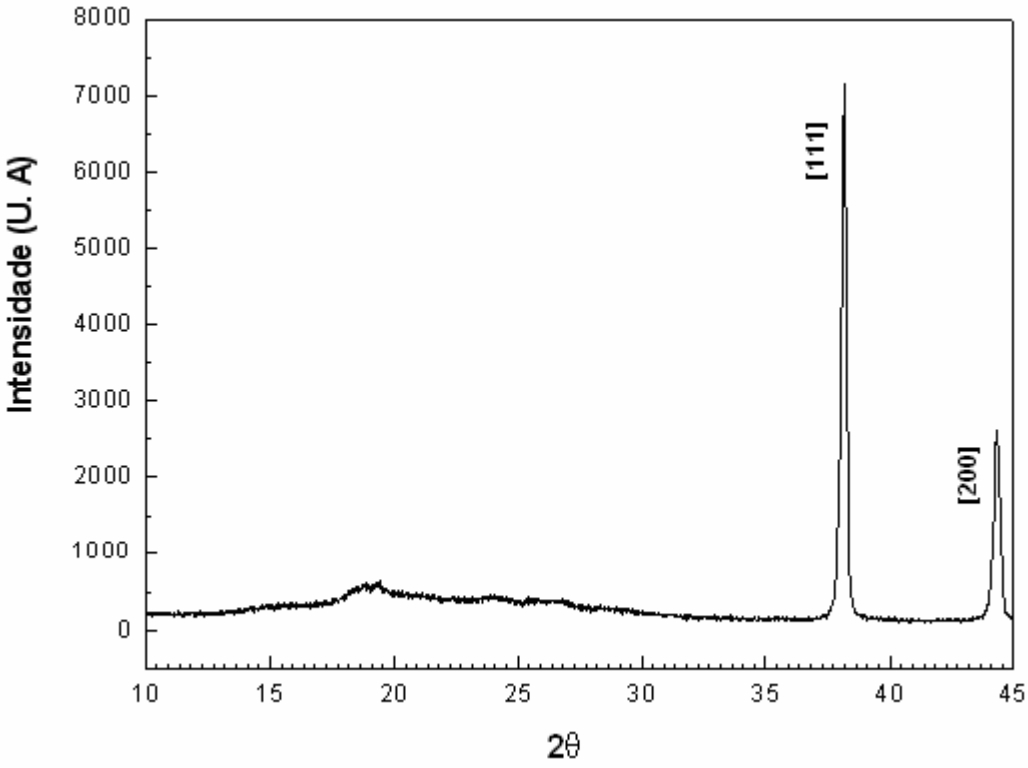


Figura 13: Difratograma de raios X do compósito após tratamento com solução 1,0 mol.L^{-1} de NH_4OH. Os picos intensos são atribuídos à prata.

3.2.3. Caracterização espectroscópica na região do UV-visível

3.2.3.1. Compósito

A espectroscopia de absorção na região do UV-visível é uma técnica de caracterização espectroscópica que consiste na análise de estados eletrônicos em moléculas ou substâncias. Essa região do espectro eletromagnético pode fornece informações a respeito de sistemas π conjugados, especialmente em sistemas aromáticos.

Para a PAni (um poli-aromático) está técnica de caracterização tem sido bastante útil porque este polímero apresenta bandas de absorção bem características nesta região do espectro eletromagnético. O espectro de absorção da PAni sofre uma significativa mudança na região do UV-visível, dependendo do estado de oxidação ou de dopagem, de modo que estes estados podem ser facilmente identificados por um conjunto de bandas características de cada estado com esta técnica.

O espectro de absorção do compósito dissolvido em DMSO após o tratamento com NH_4OH é mostrado na Figura 14. O espectro apresenta duas bandas de absorção; uma em 320 nm e outra em 630 nm. Estas bandas de absorção são características da PAni desdopada no estado esmeraldina (base esmeraldina) [101, 108]. A primeira banda é atribuída às transições eletrônicas $\pi - \pi^*$ envolvendo anéis benzenóides e/ou quinóides [109]. E a segunda banda é atribuída a uma transição $n - \pi^*$ envolvendo elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio para a banda de condução π^* [110].

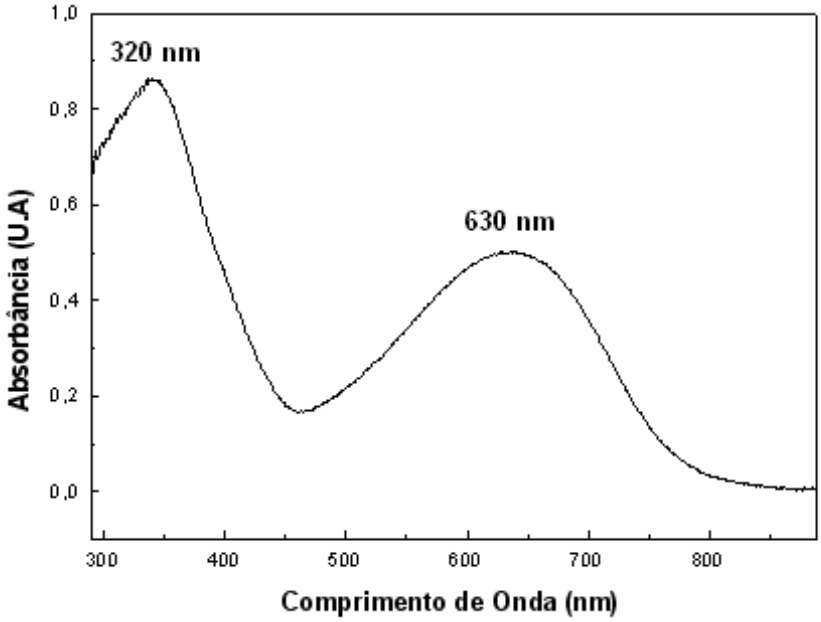


Figura 14: Espectro de absorção do compósito tratado com NH_4OH dissolvido em DMSO.

A análise do polímero na forma protonada (sal esmeraldina) foi feita usando-se o ácido fórmico como solvente. A justificativa foi o fato do ácido fórmico ser um bom solvente para a PAni e também de ser ele próprio o agente dopante [60].

O espectro de absorção da PAni dissolvida em ácido fórmico apresentado na Figura 15 mostra a presença de três bandas de absorção. A primeira banda em 350 nm, está associada às transições eletrônicas $\pi - \pi^*$ envolvendo anéis benzenóides e/ou quinóides, como no caso do espectro da base esmeraldina apresentado na Figura 14. A segunda (425 nm) e a terceira banda (770 nm) estão associadas às transições eletrônicas envolvendo bandas polarônicas de maior e de menor energia, respectivamente [111]. Estes resultados possuem uma boa concordância com os resultados encontrados na literatura para o espectro de absorção da PAni dopada na forma de sal esmeraldina [108, 109].

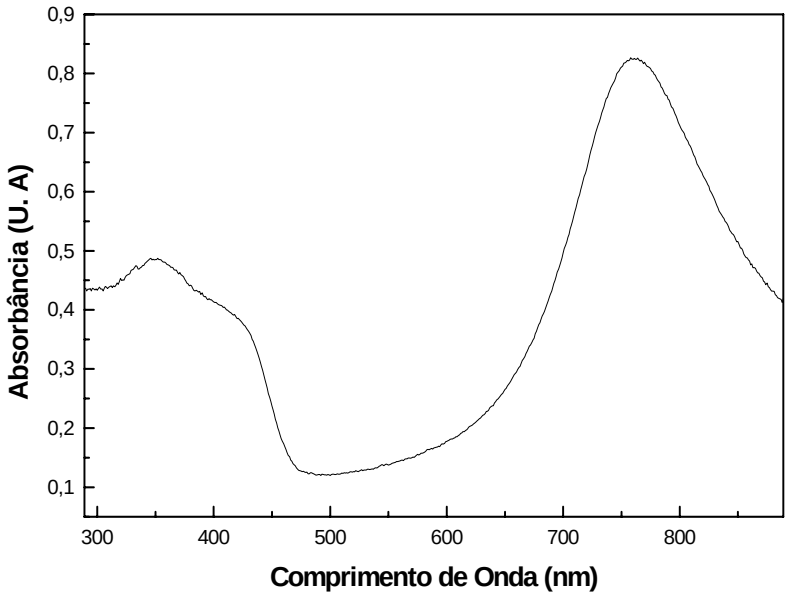


Figura 15: Espectro de absorção do compósito PAni/Ag tratado com NH_4OH, e dissolvido em ácido fórmico.

3.2.3.2. Fase líquida

Considerando que soluções coloidais de prata apresentam em muitos casos uma coloração amarela [103, 112] e podem ser formadas em sistemas aquosos por fotorredução [113], resolveu-se analisar a fase líquida do produto reacional que apresentava uma mudança de coloração, de incolor para amarelo, após meia hora de irradiação. A Figura 16 mostra o espectro de absorção na região do UV-visível da fase líquida obtido em diferentes intervalos de tempo de irradiação. A solução de referência empregada na obtenção dos espectros foi um mistura não irradiada de soluções de nitrato de anilínio e nitrato de prata de mesma concentrações das soluções utilizadas na síntese do compósito.

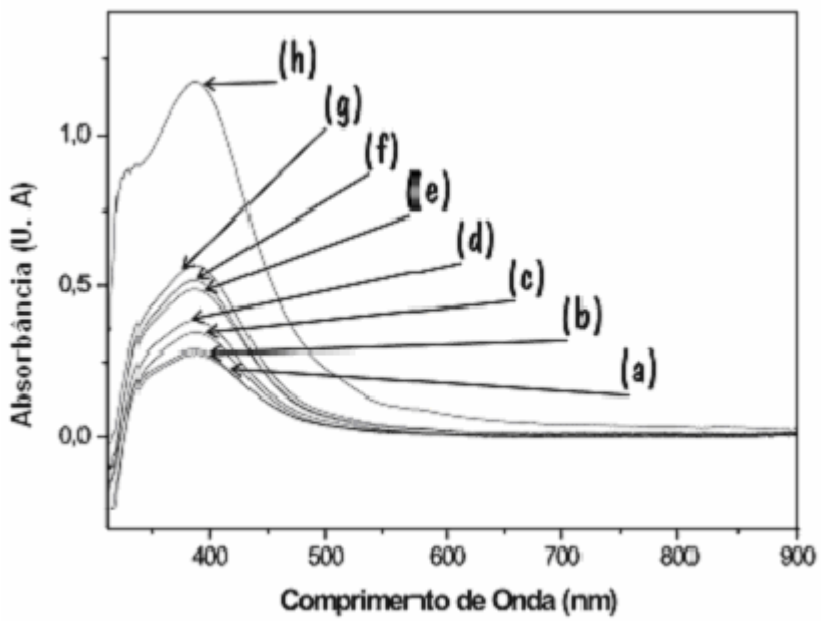


Figura 16: Espectro de absorção da solução coloidal após: (a)1h, (b)1h e 30 min, (c) 2h, (d) 2h e 30 min, (e) 3h, (f) 3h e 30 min, (g) 4h, (h) 8h.

Analisando os espectros verifica-se que todos eles exibem uma banda na região de 400 nm e uma outra próxima a 320 nm (ombro). Estas bandas de absorção são características de soluções coloidais de prata e estão associadas, respectivamente, as componentes dipolar e quadrupolar da superfície de ressonância de plasma das partículas metálicas em solução[114, 113a, 113c, 102]. Este resultado portanto confirma nossas suposições sobre a formação de colóides de prata durante a síntese.

3.2.4. Caracterização espectroscópica na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional é uma técnica espectroscópica bastante útil que pode ser usada na caracterização e determinação estrutural da polianilina. O princípio fundamental desta técnica baseia-se no fato de que as moléculas possuem freqüências específicas de suas vibrações internas, fornecendo informações sobre a estrutura molecular. Assim, por intermédio desta técnica é possível não somente constatar a presença de PAni como produto de síntese como também indicar por meio de estiramentos específicos o grau de oxidação do polímero sintetizado [109, 115, 116].

A Figura 17 mostra o espectro na região do infravermelho do compósito depois do tratamento com NH_4OH enquanto que na Tabela 04 são mostradas as principais bandas de absorção na região do infravermelho para PAni na forma de base esmeraldina.

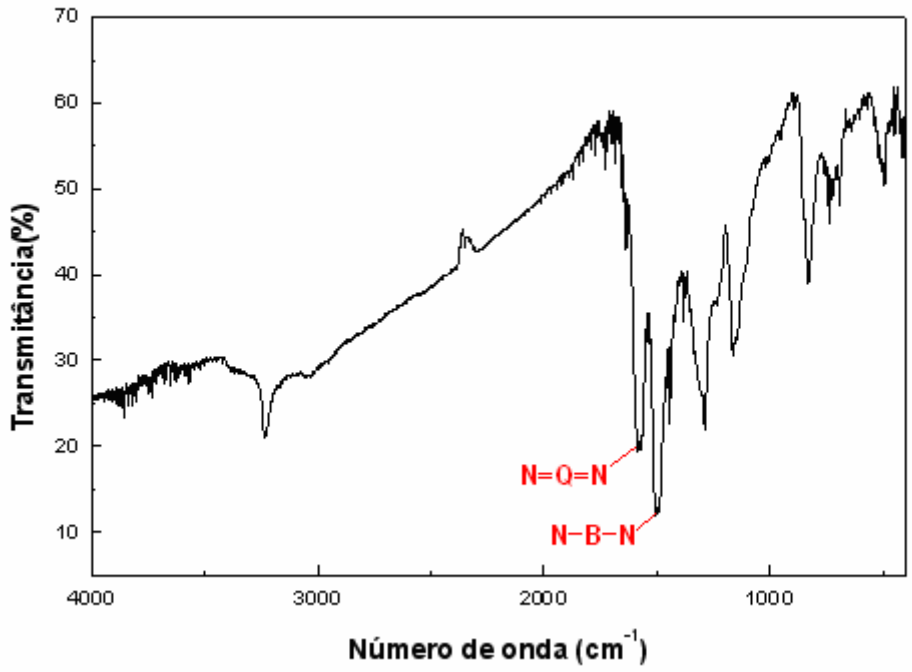


Figura 17: Espectro na região do infravermelho para o compósito tratado.

Tabela 04: Atribuição das bandas do infravermelho para PAni na forma de base esmeraldina.

Grupo	Freqüência (cm^{-1})
N-H (estiramentos de aminas)	3250[120]
N=Q=N (estiramentos quinóides)	1590[109b, 101, 116]
N-B-N (estiramentos benzênicos)	1495[109b, 101, 116]
C-N (estiramentos de aminas aromáticas secundárias)	1300[109b]
Banda eletrônica	1164[117]
C-H (estiramentos no plano para anéis aromáticos)	1010-1170[109b, 119, 120]
C-H (estiramentos fora do plano para anéis benzênicos p-substituídos)	823[109b, 119, 120]
C-H (estiramentos fora do plano para anéis benzênicos orto e meta substituídos)	742,725[109b, 119, 120]

No espectro o pico próximo a 1375 cm^{-1} é atribuído à presença de NO_3^- (resíduo remanescente do ácido dopante)[118] enquanto que os picos em 2333 e 2363 cm^{-1} são devido ao CO_2 presente na atmosfera[115].

Informações qualitativas sobre o nível de oxidação do polímero podem ser obtidas comparando-se as intensidades entre os estiramentos benzênico e quinóide. Esta comparação, em geral, é feita a partir da razão entre as intensidades dos dois estiramentos. De modo que uma razão próxima de zero está associada a um nível de oxidação máximo para o polímero (pernigranilina), enquanto que uma razão maior do que um, pelo contrário, está associada a um nível de oxidação mínimo para o polímero (leucoesmeraldina). Já o nível de oxidação intermediário (esmeraldina) é indicado quando se tem uma razão próxima de 1 (um). Com respeito ao espectro do compósito observa-se claramente que a razão entre as

intensidades dos estiramentos benzênicos e quinóides está próxima de 1, indicando que o polímero está na forma esmeraldina. Tal resultado, portanto corrobora os resultados de absorção no UV-visível obtidos para o compósito (seção 3.2.3).

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

Esta técnica de caracterização foi empregada para obtenção de informações acerca da morfologia do compósito. Para isto analisaram-se as amostras, sem tratamento posterior a síntese, obtidas pela secagem do compósito após poucas lavagens com água. Isto foi feito como medida preventiva para evitar que o menor resquício de íons Ag^{+} presentes na amostra viessem a precipitar na forma de hidróxido de prata e causasse erros relativos à interpretação da morfologia do material. Evitou-se também lavar excessivamente o compósito para não ocultar informações referentes à morfologia do material, que poderia ocorrer pela remoção de estruturas de pequenas dimensões.

A Figura 18 mostra a micrografia de uma amostra do compósito preparado a partir do procedimento acima.

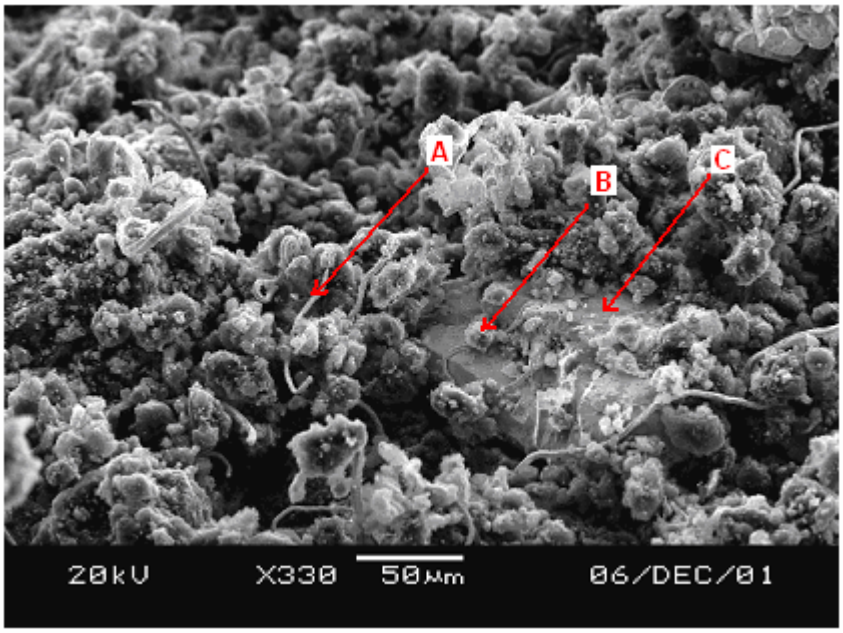


Figura 18: Micrografia do compósito: (A) Estrutura fibrilar;(B)Estrutura globular;(C)Estrutura cristalina.

Uma análise geral desta micrografia permite observar a presença de três morfologias distintas: uma fibrilar(A), em quantidade apreciável, no material; uma forma com aspecto cristalino(C), e uma outra com formato globular(B). Uma análise mais detalhada da micrografia permite ainda distinguir uma enorme variedade de tamanhos para as estruturas fibrilares, a qual encontra-se melhor evidenciada na Figura 19, onde se observa que fibras de espessura de 1µm (micrografia A) e fibras com 1000 µm de comprimento (micrografia B) podem ser obtidas. Análises qualitativas de espectrometria de fluorescência de Raios X (utilizando o sistema EDS acoplado ao MEV) demonstraram serem essas fibras constituídas de prata na forma cristalina (Figura 20).

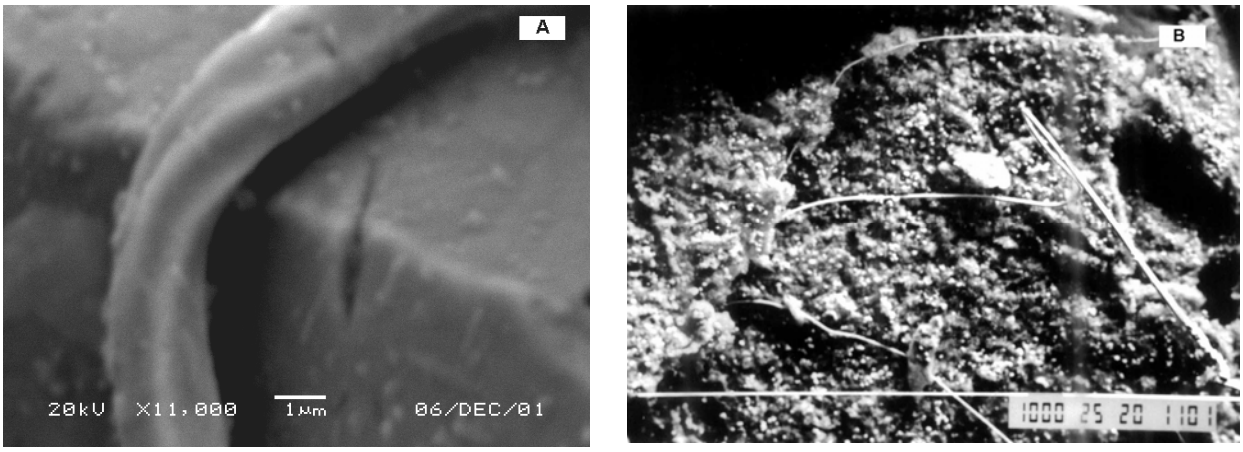


Figura 19: (A) Fibra com a aproximadamente 1 µm de largura; (B) Fibra com aproximadamente 1000µm de comprimento.

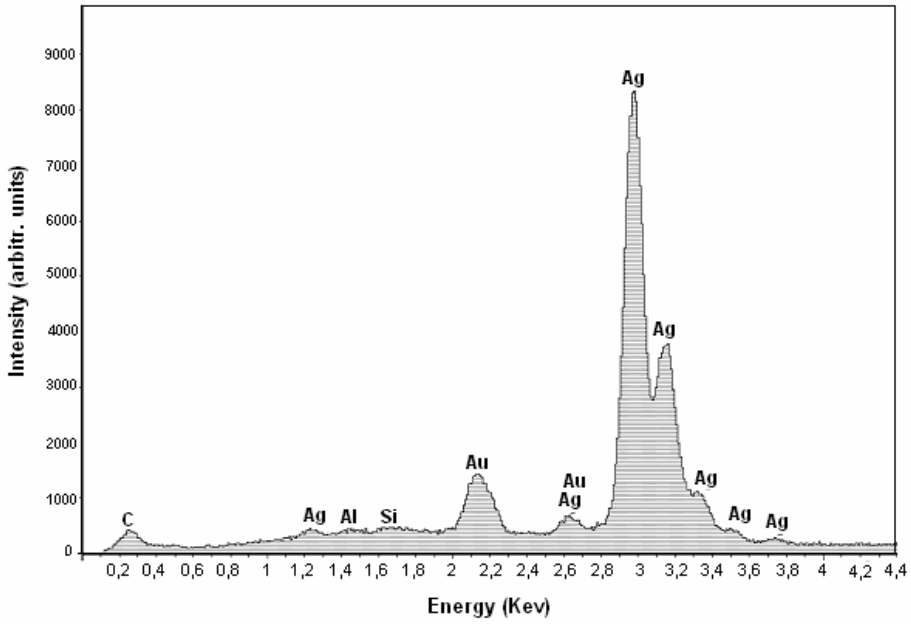


Figura 20: Espectro Característico de fluorescência de Raios X das fibras (EDS).

As estruturas em formas de cristais que podem ser vistas na Figura 18C e 19A foram atribuídos a cristais de $AgNO_3$, uma vez que análises posteriores com amostras obtidas após várias lavagens com água revelaram-se completamente isentas destas formas. Quanto à morfologia globular é atribuído à presença da PAni no compósito, cujas características morfológicas quase sempre apresentam semelhante formato [121].

3.3. Investigação sobre o mecanismo reacional

3.3.1. Na ausência de Ag^{+}.

As soluções ácidas de amostras 0,500 $mol.L^{-1}$ de cloreto de anilínio, hidrogenosulfato de anilínio, perclorato de anilínio e nitrato de anilínio apresentaram de um modo geral uma mudança de coloração, de incolor para marrom, durante a irradiação, entretanto, somente na placa contendo a solução de nitrato de anilínio ocorre à formação de um precipitado de cor verde-escuro, minutos depois de iniciada a irradiação. Desligando-se a fonte de UV, a precipitação cessa. A Figura 21 mostra o espectro na região do UV-visível obtido em DMSO para o precipitado da solução de nitrato de anilínio após o mesmo ter sido lavado com acetonitrila, solução de NH_4OH 1,0 $mol.L^{-1}$ e depois de secado a vácuo durante 48 horas. Pode-se observar nesta Figura que as bandas de absorção que aparecem em 320 nm e 630 nm são características da PAni na forma de base esmeraldina [101, 108], confirmando assim que o precipitado é polianilina.

As demais soluções ácidas de anilina não sofreram polimerização, nem mesmo quando o tempo de exposição ao UV foi aumentado para 12 horas, ocorrendo apenas intensificação da coloração marrom da solução. Tal coloração pode ser um indicativo de degradação da anilina.

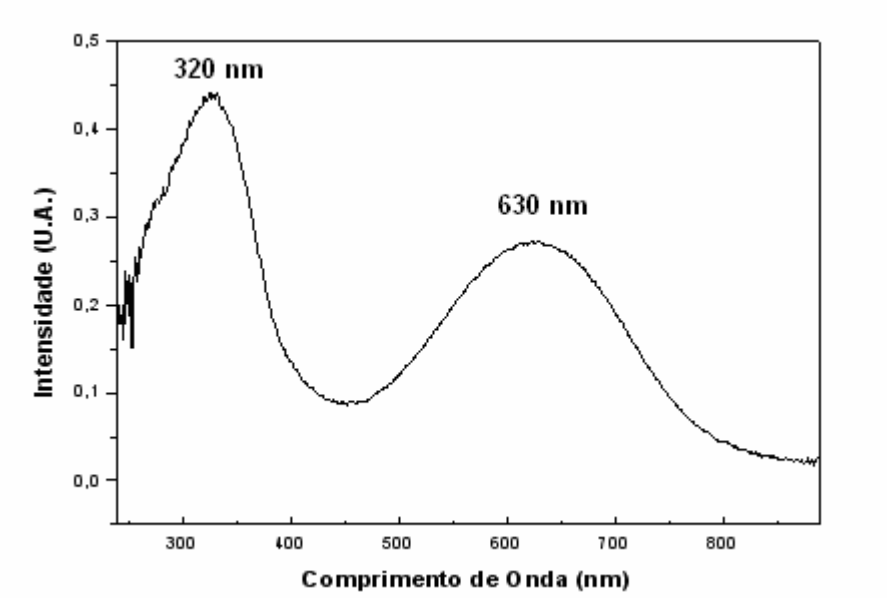


Figura 21: Espectro na região do UV-visível do precipitado tratado com NH_4OH e dissolvido em DMSO obtida irradiando-se por 2 horas uma solução de nitrato de anilínio 0,500 $mol.L^{-1}$.

Uma vez que os parâmetros experimentais (temperatura, pH, solvente, tempo e potência da lâmpada) foram mantidos os mesmos para todas as soluções utilizadas no experimento, os resultados sugerem uma participação do íon nitrato no processo de polimerização da polianilina. Outras evidências disto provêm dos resultados obtidos para os experimentos relativos ao *Efeito do íon nitrato na fotopolimerização da anilina (item 2.4.2.1.2)* e da *Determinação de nitrito (item 2.4.2.1.3)*. Quando os sais $NaNO_3$ ou $Al(NO_3)_3$ foram adicionados à qualquer uma das três soluções de anilina (cloreto de anilínio, sulfato de anilínio e perclorato de anilínio) seguido de irradiação, as soluções que antes, na ausência desses sais, não polimerizavam, passaram a polimerizar.

Tais resultados são extremamente importantes, pois mostram pela primeira vez uma função reativa para o íon nitrato na polimerização foto-induzida da polianilina com $AgNO_3$, até então desconhecida [32, 121b, 122, 123]. Todas as proposições apresentadas na literatura sempre atribuíram apenas ao íon Ag^+ a função de receptor de elétrons,

reservando para o íon nitrato apenas a função de contra-íon na dopagem do polímero. Esta função passiva para íons nitrato, porém, não concorda nem com os resultados acima descritos nem com as recentes descobertas feitas na área de Tecnologia de Oxidação Avançada [124], na qual atribui a presença de íons nitratos e nitritos dissolvidos em águas de rios o principal fator responsável pela degradação fotoquímica de matéria orgânica [125-127]. Segundo esse método de fotodegradação, os íons nitrato e nitrito dissolvidos em água seriam precursores de potentes radicais oxidantes, que seriam formados a partir da fotólise desses íons. O mecanismo reacional da fotólise tem sido investigado por vários grupos [126, 128], em diferentes condições experimentais, sendo consenso geral que o radical ·OH (radical hidroxila) é o principal oxidante formado durante a irradiação [128], como mostra o esquema abaixo para a fotólise dos íons NO_3^- e NO_2^-.

Esquema

Fotólise do íon nitrato

$$[NO_3^-] \xrightarrow{h\nu} [NO_3^-]^* \quad (1)$$

$$[NO_3^-]^* \longrightarrow NO_2^- + O(^3P) \quad (2)$$

$$[NO_3^-]^* \longrightarrow \cdot O^- + NO_2\cdot \quad (3)$$

$$\cdot O^- + H_2O \longrightarrow \cdot OH + OH^- \quad (4)$$

Fotólise do íon nitrito

$$[NO_2^-] \xrightarrow{h\nu} [NO_2^-]^* \quad (5)$$

$$[NO_2^-]^* \longrightarrow \cdot O^- + NO\cdot \quad (6)$$

$$\cdot O^- + H_2O \longrightarrow \cdot OH + OH^- \quad (7)$$

3.3.1.1. Determinação de nitrito a partir da fotólise do nitrato da solução de anilina e avaliação da interferência da anilina na formação do azo composto formado a partir da reação do nitrito com a sulfanilamida.

A determinação de nitrito foi realizada com o objetivo de se confirmar a fotólise do nitrato, cujos produtos de decomposição incluem a formação de nitrito e radical ·OH.

O íon nitrito em meio ácido pode reagir tanto com a sulfanilamida como também com outras classes de aminas. Deste modo, optou-se por avaliar a extensão desta reação com a anilina, que é um dos constituintes do meio reacional. Para isto empregou-se um método semelhante àquele da sulfanilamida, porém agora usando anilina para formar o composto azo ao invés de sulfanilamida.

O resultado, apresentado na Figura 22, mostra que a anilina de fato reage com o nitrito e o composto formado absorve na mesma região espectral, sendo um pouco deslocada para o vermelho (espectro preto), que o composto formado com a sulfanilamida (espectro vermelho). Comparando-se os espectros podemos observar que o composto azo formado a partir da reação do íon nitrito com a anilina em presença de bicloridrado de N(1-naftil)etilenodiamina apresenta uma absortividade menor do que o azo composto formado a partir da reação da mesma quantidade de íons nitrito com sulfanilamida.

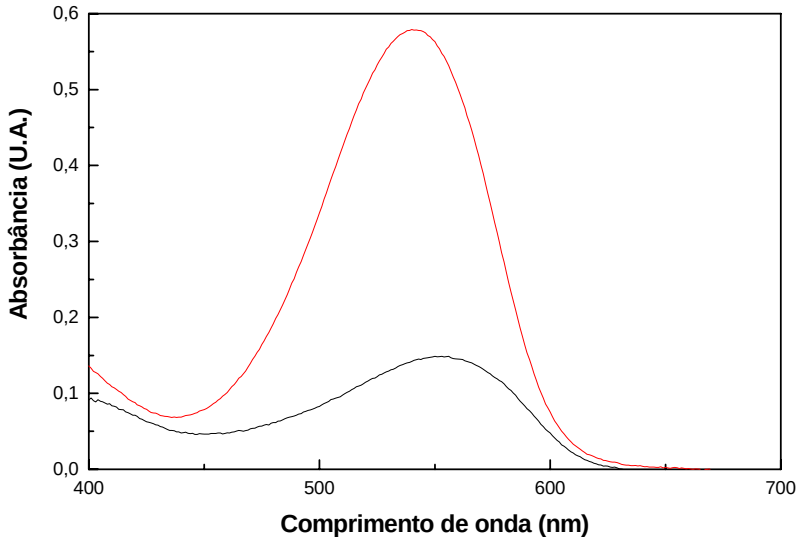


Figura 22: Espectro de absorção do composto azo proveniente da reação do NO_2^- com a sulfanilamida (vermelho) e do composto azo proveniente da reação do NO_2^-nitrito com a anilina (preto).

Apesar da absortividade molar do composto azo formado com anilina ser menor do que o formado com a sulfanilamida sua interferência não é desprezível, podendo causar erros relevantes na aplicação do método espectrofotométrico da sulfanilamida para determinação de nitrito. Sendo assim, avaliou-se a magnitude dessa interferência usando várias concentrações de anilina, com o intuito de estabelecer um limite de concentração livre de interferência. A Figura 23 mostra o efeito da interferência na intensidade do composto azo formado com a sulfanilamida causada pela concentração de anilina. O espectro em verde é relativo ao composto azo formado com sulfanilamida quando a concentração de anilina e igual a zero. O espectro em vermelho é referente a concentrações equivalentes (iguais) de anilina e sulfanilamida. Quando a concentração de anilina é dez vezes maior do que a concentração de sulfanilamida observa-se que a intensidade da absorção sofre uma significativa diminuição em sua intensidade (azul), e quando é vinte vezes a intensidade é praticamente zero (preto). Concluiu-

se, portanto, que para uma aplicação correta do método padrão da sulfanilamida é necessário manter a sua concentração sempre superior à concentração da anilina presente no meio.

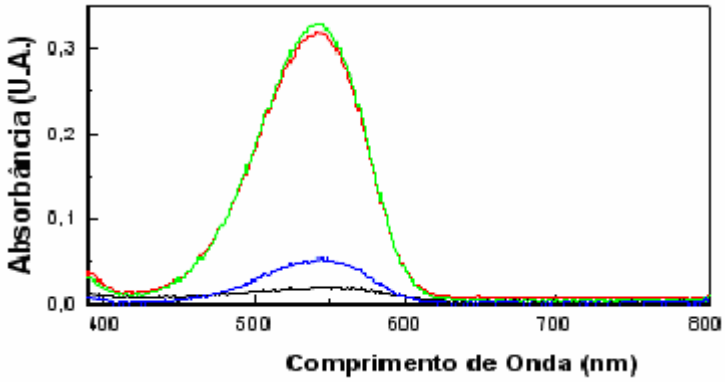


Figura 23: Variação da absorbância do composto azo formado a partir da reação do nitrito com a sulfanilamida em função da concentração de anilina presente no meio.

Uma vez tomada às precauções acima, procederam-se os testes qualitativos para determinação de nitrito nas soluções de nitrato de anilínio e de cloreto de anilínio irradiadas com UV e para solução de nitrato de anilínio sem ser irradiado (ver *item 2.4.2.1.3. Determinação de nitrito*). Como conseqüência dos testes realizados observou-se que:

a) Para solução de nitrato de anilínio irradiada: o teste foi positivo, formando-se uma coloração rosa no tubo de ensaio, após a adição das soluções de sulfanilamida e bicloridrato (reagentes). Tal coloração é característica do azo composto formado da reação dos reagentes com o nitrito em solução.

b) Para a solução de cloreto de anilínio irradiado: o teste foi negativo, e a coloração original da solução (levemente amarelada) permaneceu inalterada após a adição dos reagentes. Este resultado é interessante porque mostra que nas condições do experimento não ocorre formação de nitrito proveniente da mineralização da anilina.

c) Para a solução de nitrato de anilínio não irradiada: o teste também foi negativo, mostrando, portanto, que a solução de nitrato de anilínio antes de ser irradiada não contém íons nitrito, estes só se formam após a irradiação.

3.3.2. Na presença de Ag^+

A irradiação da mistura da solução de nitrato de anilínio com as soluções 0,500 $mol.L^{-1}$ de $AgNO_3$ e $NaNO_3$ (*item 2.4.2.2.1. Efeito do Ag^+ na fotopolimerização do nitrato de anilínio*) teve como resultado a formação de uma quantidade muito maior de PAni na placa de Petri que continha os íons Ag^+ do que na placa que continha íons Na^+. Uma possível explicação para isso pode ser atribuída ao processo químico envolvido na formação do polímero da solução contendo o íon Na^+. Quando se irradia uma mistura de cloreto de anilínio (solução 0,500 $mol.L^{-1}$) com cloreto de sódio (solução 0,500 $mol.L^{-1}$M) não ocorre polimerização mesmo após oito horas. Portanto, para todos os efeitos, o íon Na^+ não interage com anilina, de modo que podemos considerar a formação do polímero, no experimento com $NaNO_3$, como sendo exclusivamente proveniente da reação fotoquímica envolvendo os cátions anilínios e os íons nitrato presente em solução. Tal consideração não satisfaz o caso da polimerização envolvendo íons Ag^+. Como a concentração de NO_3^- neste sistema é igual à concentração de nitrato no sistema com Na^+, se o processo fosse exatamente o mesmo, nos dois casos, era de se esperar uma quantidade equivalente de polímero tanto em um sistema como no outro. Assim, o aumento da quantidade de material depositado na placa leva a crer que algo diferente ocorre no sistema contendo íons Ag^+, restando agora saber se a diferença é devida a um efeito apenas catalítico da prata ou se é devido a um efeito proveniente de uma reação direta entre os íons de prata e a anilina assistida por luz, ou devida a um processo conjunto desses dois processos.

Parte da resposta para esses questionamentos é obtida pelo resultado do experimento do item *2.4.2.2.2 Efeito da radiação da solução de nitrato de anilínio na cinética de polimerização com* Ag^+, onde adicionamos 1 mL de solução 0,10 $mol.L^{-1}$ de $AgNO_3$ a um tubo de ensaio contendo solução de anilina que havia sido irradiada e também a um tubo de ensaio contendo solução de anilina não irradiada. Os dois tubos foram lacrados com parafilme e guardados no escuro. Depois de 24 horas verificou-se que havia se formado um precipitado verde-escuro em quantidade apreciável (1/4 do volume de solução no tubo) no tubo de ensaio cuja solução de anilina havia sido irradiada. Também se observou no fundo desse tubo de ensaio um material com brilho metálico que de acordo com a discussão do item 3.2.2.são evidências da formação de prata metálica. Enquanto que no outro tubo de ensaio cuja solução de anilina não havia sido irradiada, a mistura permaneceu inalterada, vindo a sofrer polimerização somente após um mês.

Este resultado é coerente com o fato já conhecido na literatura de que dímeros e oligômeros de anilina são mais facilmente oxidados do que o monômero de anilina [6, 53]. Sendo assim durante a irradiação da solução de nitrato de anilínio, que já sabemos polimerizar sob irradiação com UV, ocorre à formação de cadeias grandes que dão origem ao polímero e também a formação de cadeias menores (oligômeros), que podem vir ou não a formar mais polímero. Desse modo, quando cessa a irradiação estão presentes no sistema: polímeros, oligômeros, anilina, além de outros subprodutos. Acredita-se que a reação, em curto espaço de tempo, dos cátions prata com a solução de anilina irradiada não se deve na verdade a uma reação entre os íons Ag^+ e a anilina (cujo potencial de oxidação é alto), mas a uma reação dos íons Ag^+ com os oligômeros presentes em solução, cujos potenciais de oxidação são mais baixos do que o da anilina.

Um resultado similar foi obtido quando se irradiou por duas horas uma mistura de solução de nitrato de anilínio com solução 0,500 $mol.L^{-1}$ de $AgNO_3$ seguido da transferência dos produtos da reação para uma

proveta. Antes de se guardar a proveta no escuro, o volume ocupado pelo polímero correspondia à metade do volume total da solução enquanto que depois de 24 horas, o volume ocupado subiu para 100%. Com relação à prata formada, tanto em uma situação quanto na outra (após 24 horas), tem-se que antes de se guardar a proveta não havia sinais visíveis da presença de prata metálica, mas depois de 24 horas formou-se no fundo do tubo um material de brilho metálico, o qual foi confirmado por difratometria raios X.

Esses resultados (dos experimentos dos itens 2.4.2.2.1; 2.4.2.2.2) demonstram que os íons Ag^+ estão envolvidos em uma segunda etapa do processo de polimerização da anilina quando uma mistura de soluções aquosas de nitrato de anilínio e $AgNO_3$ é irradiada e não em virtude de uma reação direta com a anilina presente em solução.

3.3.2.1. Experimentos eletroquímicos

Métodos potenciométricos de análise baseiam-se nas medidas de potencial proveniente de células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. Sua montagem experimental é, em geral, simples e de baixo custo, requerendo apenas um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um medidor de potencial para realização das medidas.

O eletrodo de trabalho empregado pode ser de quatro tipos: de primeira ordem, de segunda ordem, de terceira ordem e de redox. E, em todos os quatro tipos tem como função responder à atividade da substância que está sendo analisada (analito), na forma de uma diferença de potencial. O eletrodo de referência, por sua vez, tem a função de manter um potencial fixo [131].

Assim, nos experimentos de medidas diretas de potencial para determinação da concentração de Ag^+, utilizou-se como eletrodo de trabalho um eletrodo de primeira ordem de prata, cuja resposta eletroquímica, na forma de potencial, provém diretamente do equilíbrio

existente entre os íons Ag^+ (analito) da solução e a superfície do eletrodo.

A vantagem de se utilizar um eletrodo de primeira ordem em medidas diretas de potencial se deve à facilidade de execução e da rapidez na obtenção dos dados. Porém, por apresentar alguns inconvenientes relativos à reprodutibilidade, em virtude da variação da área do eletrodo, a metodologia requer a introdução de fatores de correção para contornar tais distorções.

O fator de correção tem então por finalidade corrigir as variações que a área do eletrodo sofre após os polimentos realizados antes dos experimentos, o qual visa à retirada de óxidos formados ou compostos que adsorvem sobre a mesma. Assim, mesmo depois de lavado com água após uma medida de potencial em solução, a superfície do eletrodo pode apresentar mudanças.

As oscilações nas medidas de potencial também podem estar relacionadas com a precisão do potenciostato. Por este motivo realizou-se varias medidas de potencial em duas amostras padrão de $AgNO_3$ 0,0250 $mol.L^{-1}$ e 0,0050 $mol.L^{-1}$ e observou-se as variações de potencial que estão na Tabela 05.

Tabela 05: Medidas de potencial das soluções 0,0250 mol.L^{-1} e 0,0050 mol.L^{-1} de $AgNO_3$.

Ensaio	Potencial($AgNO_3$ 0,0250 mol.L^{-1})/ mV	Potencial($AgNO_3$ 0,0050 mol.L^{-1})/mV
01	506	465
02	504	465
03	503	463
04	504	463
05	504	463
06	504	463
07	505	462
08	504	462
09	504	462
10	505	461

Com as medidas de potencial da Tabela 05 realizou-se um teste Q para verificar se todas as medidas estavam dentro de uma faixa de oscilação aceitável [132]. Assim, as 10 leituras realizadas para cada concentração mostraram que as flutuações estão dentro de uma faixa aceitável. Sendo assim, as variações observadas nas medidas dos potenciais devem-se a variações da área do eletrodo.

3.3.2.2. Medidas diretas de potencial

Os valores para os potenciais das misturas da Tabela 01 (procedimento experimental *item 2.4.2.3.1 Determinação da concentração de Ag^+ usando medidas diretas de potencial*) das soluções diluídas de anilina com a solução 0,0250 mol.L^{-1} de $AgNO_3$, para antes (E_i) e também para depois da irradiação com UV (E_f), são mostrados na Tabela 06. Ao lado dos mesmos encontram-se os fatores de correção (f)

com os seus respectivos potenciais: potencial inicial corrigido (E_i^{cor}) e potencial final corrigido (E_f^{cor}).

A obtenção dos fatores para correção dos potenciais das misturas (colunas 3 e 6, Tabela 06) foi realizada medindo-se o potencial de cada uma das misturas (irradiada ou não) e, em seguida, medindo-se o potencial de uma solução padrão 0,0250 $mol.L^{-1}$ de $AgNO_3$, o fator foi então calculado a partir da divisão da primeira medida feita para o padrão por cada uma das medidas realizadas posteriormente para o mesmo padrão. Os potenciais corrigidos são então obtidos mediante a multiplicação dos potenciais das misturas pelos fatores de correção ($E_{(medido)} \times f = E^{cor}$).

Tabela 06: Medidas de potencial das misturas de soluções antes e depois da irradiação.

Concentração de anilina ($mol.L^{-1}$)	E_i(mV)	f_i	E_i^{cor}(mV)	E_f(mV)	f_f	E_f^{cor}(mV)
0,005	503	1,000	503	499	1,002	500
0,010	496	1,010	501	500	0,998	499
0,015	497	1,010	502	502	0,996	500
0,020	503	0,998	502	494	1,010	499
0,025	501	1,000	501	498	1,000	498
0,030	501	0,998	500	492	1,010	497
0,035	502	1,000	502	491	1,020	501
0,040	504	0,994	501	500	1,000	500
0,045	495	1,010	500	498	0,996	496
0,050	503	0,998	502	499	1,000	499
0,055	503	0,996	501	501	0,998	500
0,060	503	1,000	503	496	1,010	501
0,065	502	0,998	501	499	0,998	498
0,080	500	1,010	504	501	1,000	501
0, 500	502	0,998	501	501	0,996	499

Potencial inicial(E_i); fator de correção inicial (f_i); potencial inicial corrigido(E_i^{cor});potencial final (E_f); fator de correção final (f_f); potencial final corrigido(E_f^{cor}).

Os valores obtidos para os potenciais das misturas não irradiadas ($E_{i(mV)}$ da Tabela 06), estão um pouco abaixo do valor teórico, de 507mV, calculado pela equação de Nernst para o potencial de uma solução aquosa 0,0250 $mol.L^{-1}$ de $AgNO_3$. Tal diferença provavelmente se deve a influência que os íons nitrato e anilínio provocam sobre a atividade dos íons prata em solução e também a área do eletrodo.

Um fato interessante com respeito aos dados da Tabela 06 está relacionado aos potenciais de cada uma das misturas antes e depois da irradiação. Comparando-os, verifica-se que os mesmos não sofrem variações significativas, permanecendo aproximadamente constantes antes e depois da irradiação. Implicando que os cátions prata não estão sendo consumidos durante as duas horas de irradiação, muito embora ocorra polimerização da anilina nesse período.

Os valores para concentração dos cátions prata na mistura, antes e depois da irradiação com UV são mostrados na Tabela 07. O cálculo foi realizado aplicando-se a equação de Nernst (Equação 1) [131] para os valores de potenciais corrigidos (E_i^{cor}(mV)e E_f^{cor}(mV))da Tabela06.

$$E = 0,602 + 0.05914 \log [Ag^+] \qquad \text{Equação (1)}$$

Na equação (1), o valor de 0,602V para o potencial padrão da prata é devido ao fato de termos utilizado em nossas medidas um eletrodo de Ag^+/AgCl como referência.

Tabela 07: Concentração de cátions Ag^+.

Misturas	C_{Ag+} antes da irradiação ($mol.L^{-1}$)	C_{Ag+} depois da irradiação ($mol.L^{-1}$)	$C_{Ag+\ depois}/C_{Ag+\ antes}$
1	0,0212	0,0188	0,89
2	0,0196	0,0183	0,93
3	0,0201	0,0192	0,95
4	0,0201	0,0186	0,92
5	0,0198	0,0174	0,87
6	0,0191	0,0169	0,88
7	0,0201	0,0194	0,96
8	0,0197	0,0190	0,96
9	0,0188	0,0161	0,85
10	0,0200	0,0174	0,87
11	0,0198	0,0189	0,95
12	0,0209	0,0197	0,94
13	0,0199	0,0178	0,89
14	0,0217	0,0198	0,91
15	0,0196	0,0185	0,94

Como é possível observar na Tabela 07, comparando-se os valores de concentração dos íons Ag^+ calculados a partir da aplicação da equação de Nernst para os potenciais das misturas antes e após irradiação (Tabela 06) verifica-se que os mesmos não apresentam grandes variações, reforçando assim a conclusão feita anteriormente de que os íons Ag^+ não são consumidos de modo significativo nas primeiras horas de polimerização.

Resultado completamente diferente deste é descrito na literatura para irradiação com UV de uma mistura de pirrol e $[AuCl_4]^-$. Neste caso assim que o sistema é irradiado ambos os reagentes pirrol e $[AuCl_4]^-$ são consumidos, formando-se polipirrol (polímero condutor) e Au^0[63], e não apenas um dos reagentes como é o caso do nosso experimento com anilina.

Para nos certificarmos desse resultado resolvemos adotar um método mais seguro, que ao invés de realizar medidas diretas realizasse medidas potenciométricas relativas, partimos, assim, para *o método de titulação potenciométrica*. A grande vantagem de se utilizar esse método é devido a não ser necessário se ater aos valores absolutos dos potenciais para se obter as concentrações dos íons Ag^+, mas apenas a variação de potencial no ponto de equivalência da solução titulante e titulada. Outra vantagem é que por meio deste método não precisamos nos preocupar com as variações provenientes da diminuição de atividade dos íons Ag^+, nem com as pequenas alterações na superfície do eletrodo uma vez que não se realiza polimento entre as medidas de potencial. Este método é muito superior ao método anterior para determinação da concentração de Ag^+ antes e depois da irradiação, e pelos motivos já apresentados acima também é de maior confiabilidade.

A Figura 24 mostra o perfil característico das curvas de titulação obtidas para uma das mistura. A curva é invertida em comparação com a curva de padronização da solução de $AgNO_3$(Figura 11), porque, neste caso, a solução continha íons prata no início da titulação. Os íons Ag^+ antes da titulação com a solução 0,050 $mol.L^{-1}$ de NaCl estão em concentração máxima e portanto também apresentam um potencial máximo. À medida que se vai adicionando as alíquotas da solução de NaCl, os íons prata presentes em solução vão precipitando na forma de AgCl insolúvel, e o potencial, em correspondência com a queda de atividade do íon Ag^+ vai caindo gradativamente. O ponto de equivalência da titulação ocorre quando a atividade dos íons Ag^+ torna-se mínimo. Deste ponto em diante o potencial medido será devido apenas ao Ag^+ proveniente do produto de solubilidade do AgCl , que é por sua vez dependente da concentração de Cl^- na solução.

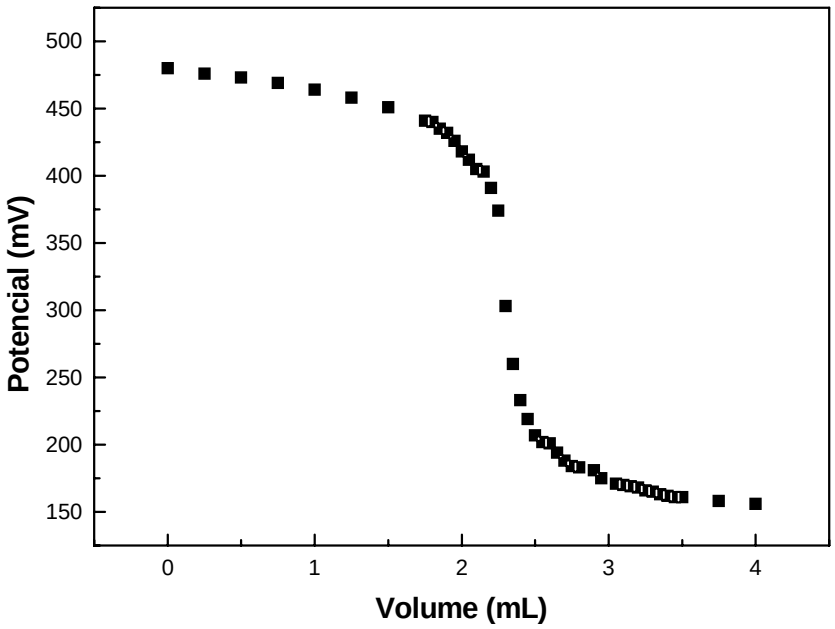


Figura 24: Curva de titulação obtida para a mistura 4 da Tabela 01.

Fazendo-se o cálculo de 1º derivada (via recurso computacional) para cada ponto da curva obtém-se o volume de titulante (solução de NaCl) no ponto de equivalência da titulação. Com base nesse volume obtém-se o valor da concentração dos íons Ag^+ na solução.

O mesmo procedimento foi aplicado para as demais misturas (ver Tabela 01) e forneceu de modo similar os valores de concentração dos íons Ag^+ para antes e para depois da irradiação. Seus valores são mostrados na Tabela 08.

Tabela 08: Concentração de Ag^+ obtida através da titulação potenciométrica.

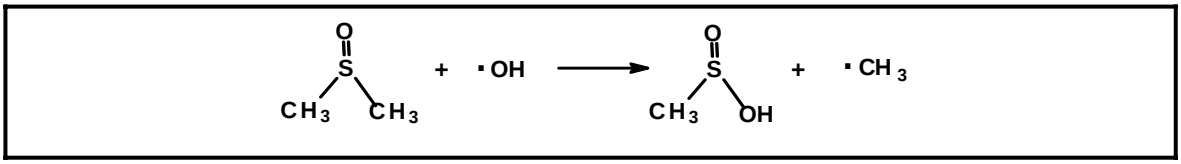
Mistura	C_{Ag+} antes da irradiação ($mol.L^{-1}$)	C_{Ag+} depois da irradiação ($mol.L^{-1}$)	$C_{Ag+\ depois}$/ $C_{Ag+\ antes}$
01	0,0245	0,0225	0,92
02	0,0250	0,0245	0,98
03	0,0245	0,0240	0,98
04	0,0250	0,0235	0,94
05	0,0245	0,0245	1,00
06	0,0245	0,0235	0,96
07	0,0245	0,0230	0,94
08	0,0250	0,0245	0,98

Comparando-se os valores obtidos para a concentração de Ag^+, antes e depois da irradiação, para cada uma das misturas, observa-se que os mesmos são praticamente iguais. Levando, portanto as mesmas conclusões a que havíamos chegado utilizando o método de medida direta de potencial: que os íons Ag^+ não são consumidos de modo significativo durante as duas horas de irradiação da mistura para formar o polímero.

3.3.2.3. Resultado dos Experimentos Complementares

1) Comparando-se os valores de potencial antes e depois da irradiação por duas horas da mistura com Ag^+ 0,10 $mol.L^{-1}$ verificou-se que os mesmos são praticamente iguais (antes,522mV; depois, 520mV). Medindo-se, porém o potencial da solução irradiada 24 horas depois se observou que a mesma sofre em comparação com o potencial da solução irradiada após duas horas, uma queda significava(para 503mV). Também se observa após 24 horas a formação de uma quantidade substancial de polímero e prata metálica (quase 80% do volume total da solução).

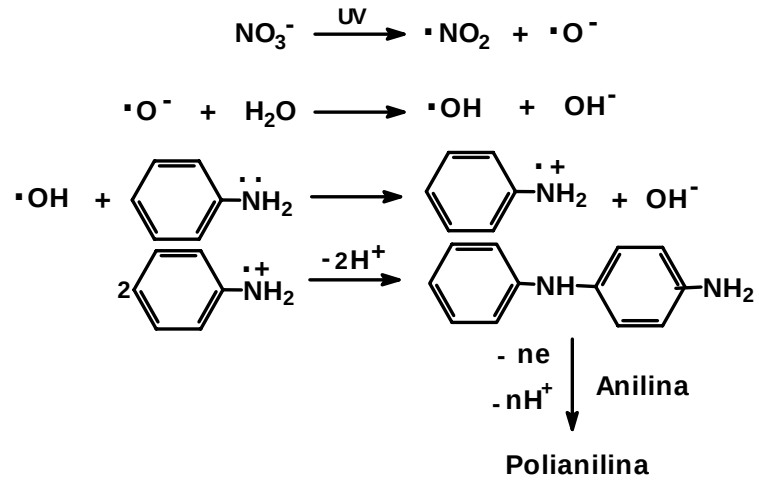
2) A produção fotoquímica de radicais ·OH tem sido determinada por métodos indiretos uma vez que a alta reatividade, curto tempo de vida e baixa concentração desta espécie química dificultam a determinação direta. A determinação indireta, geralmente, é realizada utilizando substância que reagem com o radical ·OH para formar um composto de fácil determinação por técnicas usuais de análise. O DMSO é uma dessas substâncias que tem recebido bastante atenção ultimamente como forma de determinação de ·OH, proveniente da fotólise de íons nitrato e nitrito em efluentes de rios [129]. A reação entre o DMSO e o radical ·OH ocorre segundo a equação abaixo:



Com base nessas informações sobre o DMSO imaginou-se que se a polimerização da anilina em nosso sistema fosse devido à oxidação do monômero pelo ·OH gerado da fotólise do nitrato então, a polimerização poderia ser inibida adicionando-se DMSO ao sistema antes de irradiá-lo. De fato, não ocorre polimerização quando a mistura de soluções de nitrato de anilínio e nitrato de prata foram irradiados por seis horas com UV, mas apenas uma mudança de coloração da solução de incolor para amarelo. Assim, este resultado é um forte indicativo de que radicais ·OH podem estar sendo gerados a partir da fotólise dos íons nitrato e atuando como oxidante na polimerização da anilina.

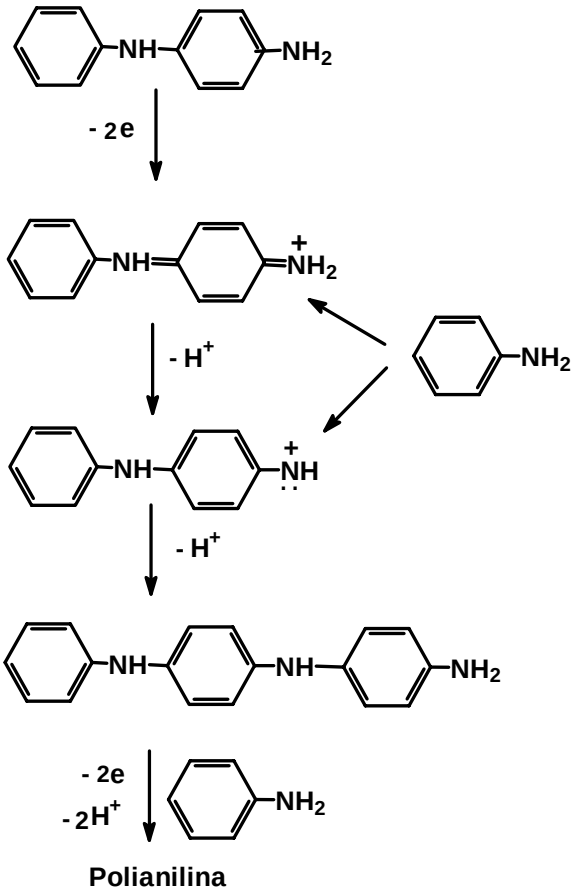
3.4. Sugestão de Mecanismo

Os resultados provenientes dos experimentos realizados irradiando-se soluções de nitrato de anilínio com ou sem Ag^+, conduziram-nos a formulação do seguinte mecanismo de polimerização(Esquema 1).



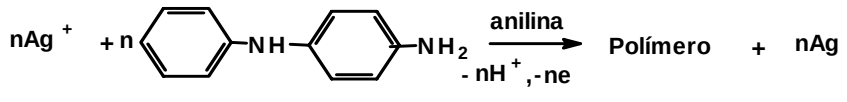
Esquema 1

Neste mecanismo a etapa inicial consiste na formação de ·OH (radical hidroxila) a partir da fotólise do íon NO_3^- [126, 128]. Esta etapa independe da presença de Ag^+. O ·OH formado sendo um potente oxidante ataca sem dificuldade a anilina produzindo um cátion radical [53].Desta etapa em diante, imagina-se que o processo segue de modo semelhante ao mecanismo de polimerização química descrito abaixo(Esquema 2).



Esquema 2

Cessando-se a irradiação a fotólise do nitrato deixa de ocorrer e o radical ·OH deixa de ser gerado. As cadeias de oligômeros e dímeros que estão em solução também deixam de crescer pela falta de ·OH. Isto ocorre para a solução de nitrato de anilínio sem Ag^+ cuja formação de polímero cessa quando se para a irradiação. O mesmo não ocorre com a solução contendo Ag^+. Neste caso, ao cessar a irradiação os íons Ag^+ presentes em solução podem facilmente reagir com os oligômeros e dímeros de anilina presentes em solução cujo potencial de oxidação é menor do que o da anilina e formar mais polímero (Esquema 3).



Esquema 3

3.5. Impressão com polímeros condutores

Na seção 1.3.7, nos referimos a trabalhos encontrados na literatura que propõe técnicas diversificadas para preparação de dispositivos eletrônicos por meio da deposição de polímeros condutores sobre a superfície de substratos flexíveis. Estas técnicas embora sejam eficientes neste campo, apresentam o inconveniente de necessitarem de múltiplas etapas de processamento bem como, uso de equipamentos especiais. A síntese fotoquímica proposta neste trabalho, entretanto, viabiliza uma metodologia simples, rápida e de baixo custo para sintetizar polímeros condutores sobre a superfície de substratos flexíveis. O processo consiste em lavar o substrato com uma solução aquosa do monômero e em seguida após a secagem a vácuo (que dura em média de 15 a 20 minutos) imprimir com uma impressora jato de tinta um padrão previamente selecionado por computador, utilizando como tinta uma solução aquosa de nitrato de prata. O substrato impresso é então irradiado com luz de UV, e promove simultaneamente a polimerização *in situ* do monômero e a redução dos íons Ag^{+}. Na Figura 25 são mostradas todas as etapas envolvidas no processo de preparação dos padrões de polianilina.

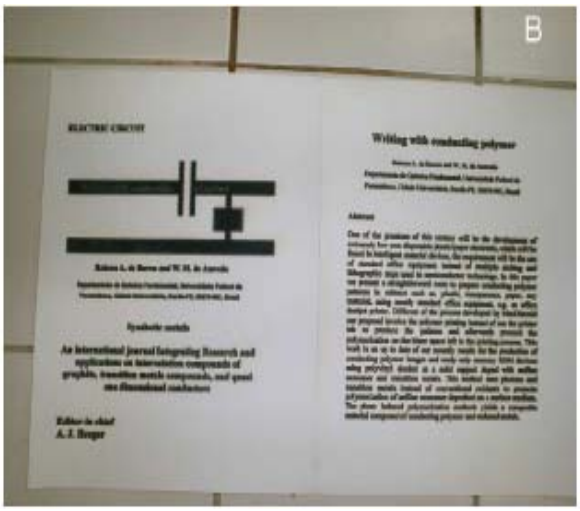
No processo, após o padrão ser impresso e irradiado com luz UV, forma-se instantaneamente, uma imagem, de cor verde-escuro, semelhante ao processo de revelação fotográfica. Aumentando-se o período de exposição do substrato impresso a radiação de luz UV, observa-se uma intensificação da coloração verde, o que significa um aumento na quantidade de polímero formado. Um teste qualitativo para mostrar que a PAni foi sintetizada pode ser realizado imergindo a folha, impressa e irradiada, em uma solução alcalina; nesse caso o padrão antes verde-escuro, torna-se azul (cor da PAni na forma de base esmeraldina). Espectros de absorção na região do UV-visível para o substrato impresso sem tratamento e após tratamento com NH_4OH 1,0 $mol.L^{-1}$, utilizando ácido fórmico e DMSO respectivamente como solvente, são mostrados na Figura 26. As bandas de absorção que aparecem nos espectros são

características de polianilina na forma de sal esmeraldina (a) e base esmeraldina (b) [8], respectivamente.

Etapa 1

Etapa 3

Etapa 2



Etapa 4

Figura 25: Processo de formação de imagem com polianilina através do método fotoquímico: Etapa 1, folha tratada com solução de nitrato de anilínio sendo impressa com solução saturada de nitrato de prata; Etapa 2, folha após impressão; Etapa 3, irradiação com luz UV da folha impressa; Etapa 4, folha impressa após a irradiação.

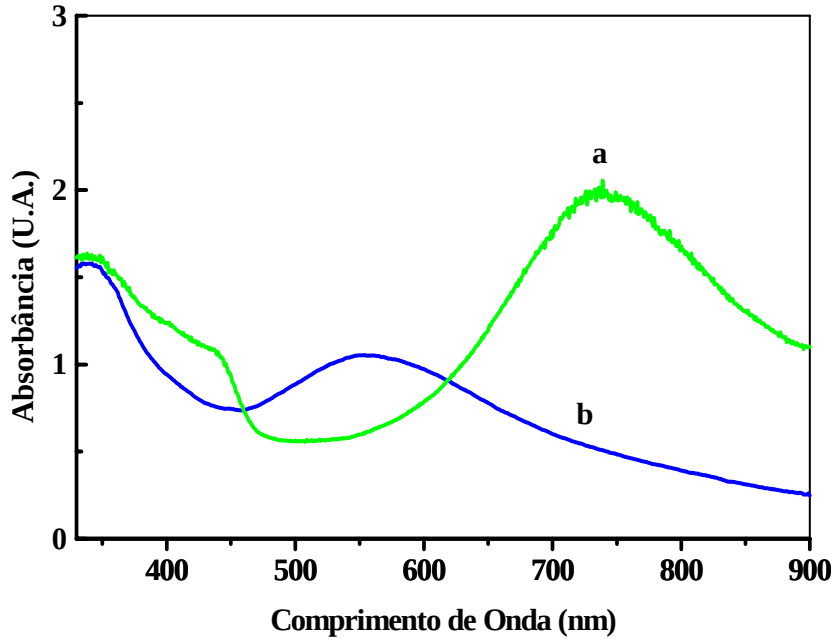


Figura 26: Espectros de absorção atômica da polianilina fotosintetizada sobre o substrato.(a) polianilina dopada (b) polianilina desdopada.

Os resultados de impressão mostrados foram obtidos utilizando-se o procedimento 2, onde uma solução monomérica de concentração 1,0 mol.L^{-1} foi usada para lavar a área a ser impressa e uma solução saturada de $AgNO_3$ foi usada como tinta para impressão. Os seguintes fatores podem estar associados ao bom desempenho desse procedimento:

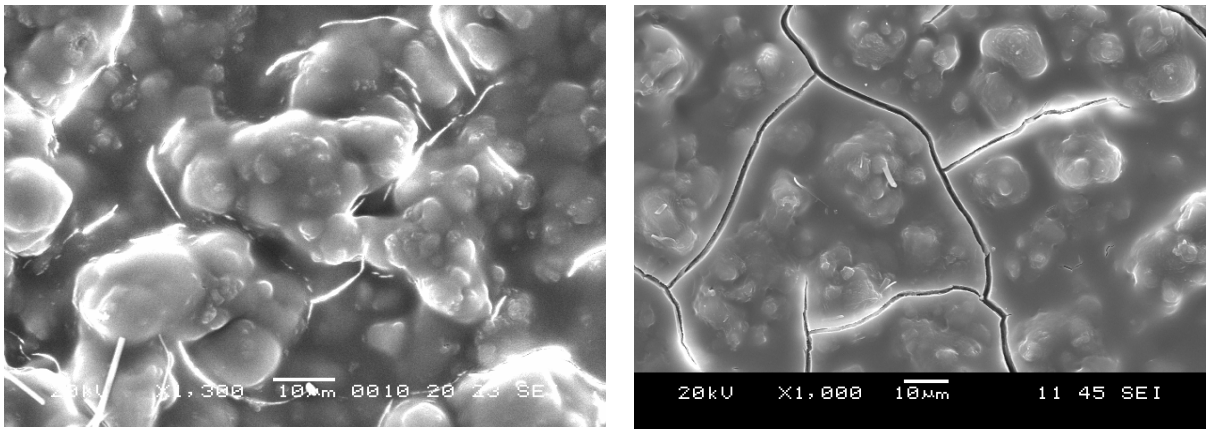
(1) Ausência de degradação térmica da solução monomérica, já que utilizamos para imprimir os substratos apenas solução de $AgNO_3$ (que é mais resistente à temperatura de operação da cabeça de impressão) ao invés de um mistura das duas soluções (solução monomérica e solução de $AgNO_3$) como no procedimento 1. Este inconveniente da temperatura é devido ao fato da impressora utilizada ser uma impressora térmica(*bubble Jet*), cujo princípio de funcionamento baseia-se no aquecimento momentâneo da tinta a um valor superior a 200 °C para poder em seguida transferi-la para o papel.

(2) Uma maior interação entre o oxidante ($AgNO_3$) e o monômero (anilina) e uma menor interação entre o oxidante e a superfície do substrato. Isto ocorre em virtude da proteção provocada pelo sal de anilina que se deposita sobre a superfície do substrato, após a etapa de lavagem com a solução monomérica. Assim a solução oxidante ao ser impressa sobre a folha lavada, atacará preferencialmente os monômeros (cujo contato é maior) ao invés de atacar a superfície do substrato. Os motivos pelos quais as demais combinações do procedimento 2 não deram bons resultados deve-se provavelmente ao efeito de diluição (ver procedimento experimental Seção 2.4.3).

É interessante ressaltar que a impressão dos padrões é feita no lado inverso do substrato pelo fato deste lado apresentar uma ótima absorção do monômero e conseqüentemente uma boa aderência do polímero formado. Ao passo que o lado usual de impressão por possuir uma película, cujo material era solúvel em água, acabava sendo removida juntamente com a PAni sintetizada durante o processo de lavagem com solução de NH_4OH.

3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 27 mostra as micrografias obtidas para o substrato (glossy paper) antes e após a imersão na solução 1,0 $mol.L^{-1}$ de nitrato de anilínio. Comparando-se as duas superfícies vemos que ambas são rugosas, diferenciando-se, apenas, pelo fato da superfície lavada ser um pouco mais compacta e também por apresentar rachaduras. Não se vê na superfície, presença de cristais do sal de anilina indicando, portanto que a solução de anilina foi possivelmente absorvida pelo substrato.



(a) (b)

Figura 27: (a) Superfície do substrato antes da lavagem com solução 1,0 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio. (b) Superfície do substrato depois da lavagem com solução 1,0 mol.L^{-1} de nitrato de anilínio.

Na Figura 28 são mostradas as micrografias para o substrato após impressão. A micrografia (28a) mostra as imagens de um recorte do substrato contendo alguns caracteres impressos e polimerizados (número 73). Onde se observa uma perfeita distinção entre as regiões polimerizadas e não polimerizadas do substrato. As micrografias (28b) e (28c) mostram em diferentes magnificações a interface entre as áreas impressas (lado esquerdo) e não impressas (lado direito) do substrato. A diferença entre as áreas se dá, basicamente, pela maior rugosidade nas regiões impressas do substrato.

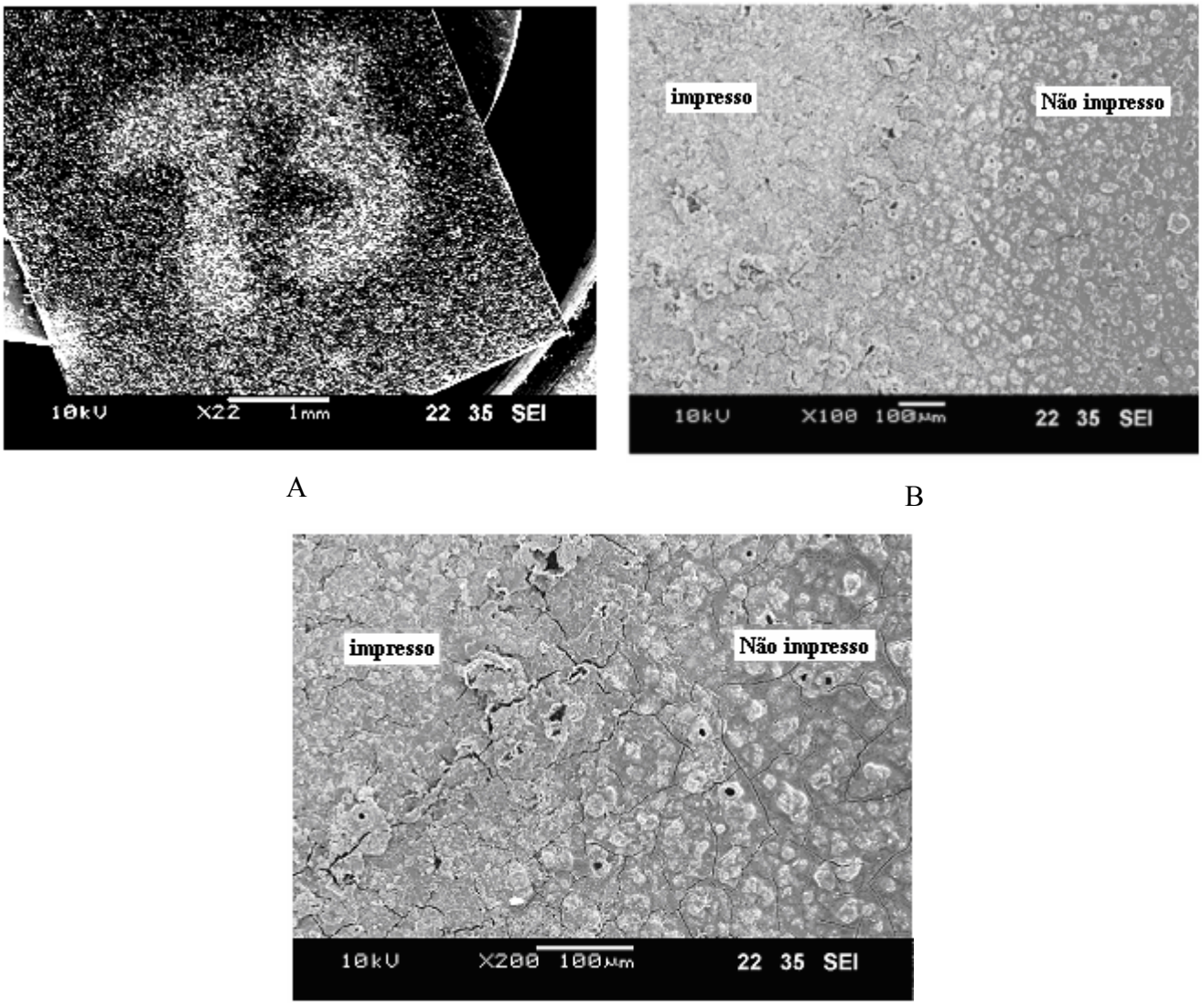


Figura 28: Micrografia do substrato impresso.(A) Caracteres impressos e fotopolimerizado(número 73);(B) e (C) interface das regiões impressas e não impressas em diferentes magnificações.

3.5.2. Difratometria de Raios X dos Padrões Impressos

Esta técnica foi utilizada para detectar a presença de prata reduzida sobre a superfície do substrato impresso após a irradiação com UV. O difratograma obtido para o lado inverso do substrato (lado usual de impressão) após a fotopolimerização é mostrado na Figura 29B, enquanto que na Figura 29A é mostrado o difratograma do lado inverso do substrato puro.

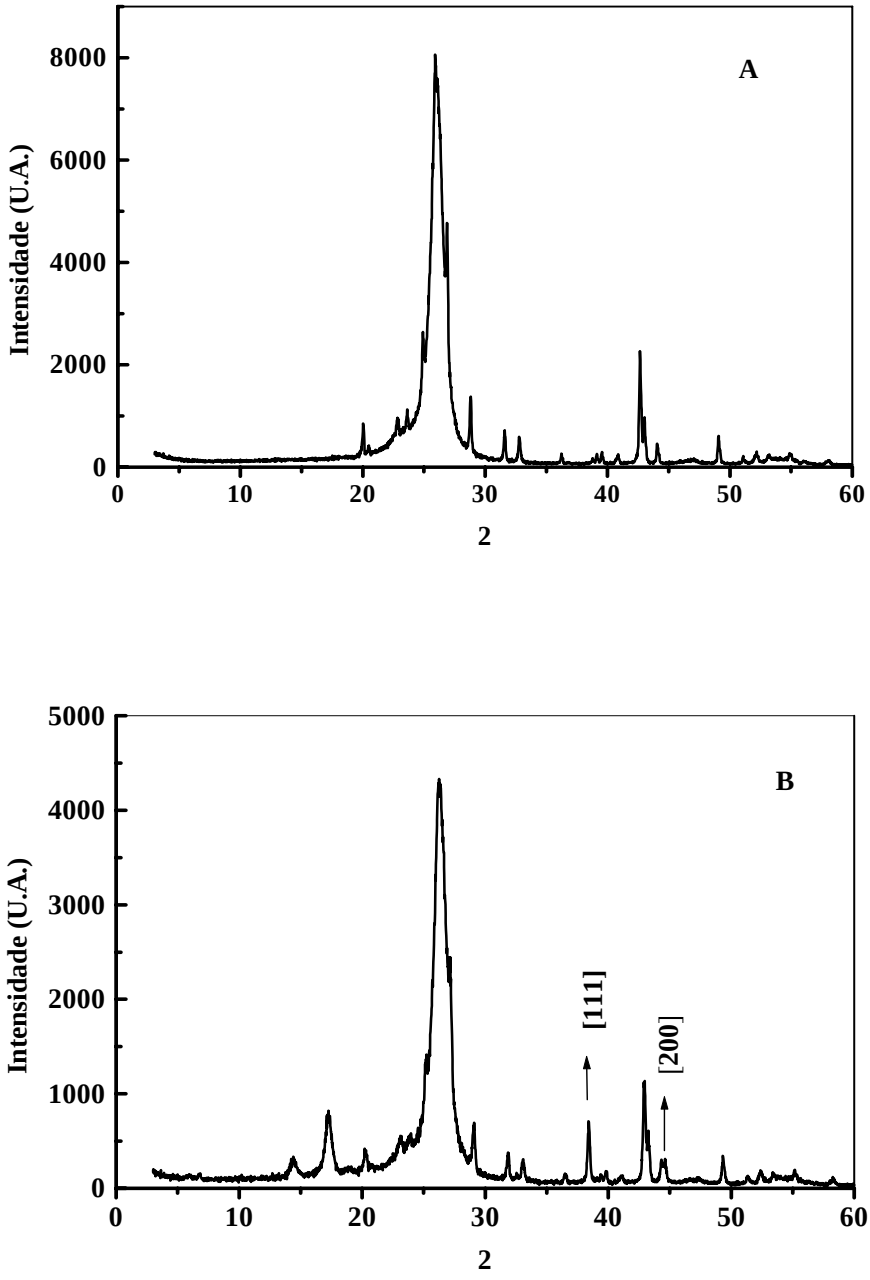


Figura 29: Difratogramas de raios X do lado inverso do substrato: (A) lado inverso do substrato puro; (B) lado inverso do substrato com PAni/ Ag^0.

Observa-se que os difratogramas de raios X têm perfis quase idênticos. Os picos de difração que aparece em 2θ = 38,3 e 2θ = 44,5 na

Figura 29B são atribuídos aos padrões de difração da prata metálica (Ag^0) nos planos [111] e [200] respectivamente [102-107]. Os outros picos de difração que aparecem próximo a $2\theta = 44,5$ são, possivelmente, devidos aos cristais de nitrato de prata ou nitrato de anilínio ou óxido de prata. Sendo assim este resultado é um forte indicativo da formação de prata metálica durante o processo de fotopolimerização.

O processo de impressão utilizando-se o procedimento 1 não deu bom resultado. Visualmente nenhum substrato impresso após irradiação apresentou indício de polimerização (coloração verde característica da formação de PAni na forma de sal de esmeraldina). Ademais problemas relacionados ao entupimento e perda da cabeça de impressão após cada impressão através desta metodologia inviabilizaram um estudo mais aprofundado de otimização.

3.6. Caracterização das blendas obtidas pela nova rota de síntese

A Figura 30 mostra uma imagem (blenda PAni - PVA) formada através do método fotoquímico desenvolvido. Como se pode observar a metodologia permite através de máscaras apropriadas controlar espacialmente as áreas do filme de PVA onde se deseja polimerizar a PAni. Algo praticamente impossível para os métodos usuais (através da mistura mecânica dos polímeros e através de polimerização química) de preparação de blendas [66-74].

Figura 30: Blendas de PAni - PVA.

Neste processo a formação da imagem tem início com a irradiação do filme de PVA (filme contendo anilina e $AgNO_3$) ainda transparente. Imediatamente após iniciada a irradiação o filme sofre uma gradativa mudança de coloração tornando-se verde nas áreas irradiadas. Esta coloração se intensifica com o passar do tempo, ficando completamente opaca após 20 minutos de irradiação. Após a etapa de formação das imagens o filme é lavado com uma mistura de etanol e água na proporção de 2:1, respectivamente, para remoção dos íons Ag^+ e estabilização da imagem. A imersão do filme em uma solução de hidróxido de amônio 0,10 $mol.L^{-1}$ (diluída em etanol) converte a cor verde da imagem para azul. Uma nova imersão em uma solução 0,10 $mol.L^{-1}$ de HNO_3 (também diluída em etanol) torna verde novamente a imagem.

Na Figura 31 é mostrado o espectro de absorção na região do UV-visível característico das blendas (PAni-PVA) após imersão da mesma em solução 0,10 $mol.L^{-1}$ de hidróxido de amônio. A referência utilizada foi um filme de PVA puro.

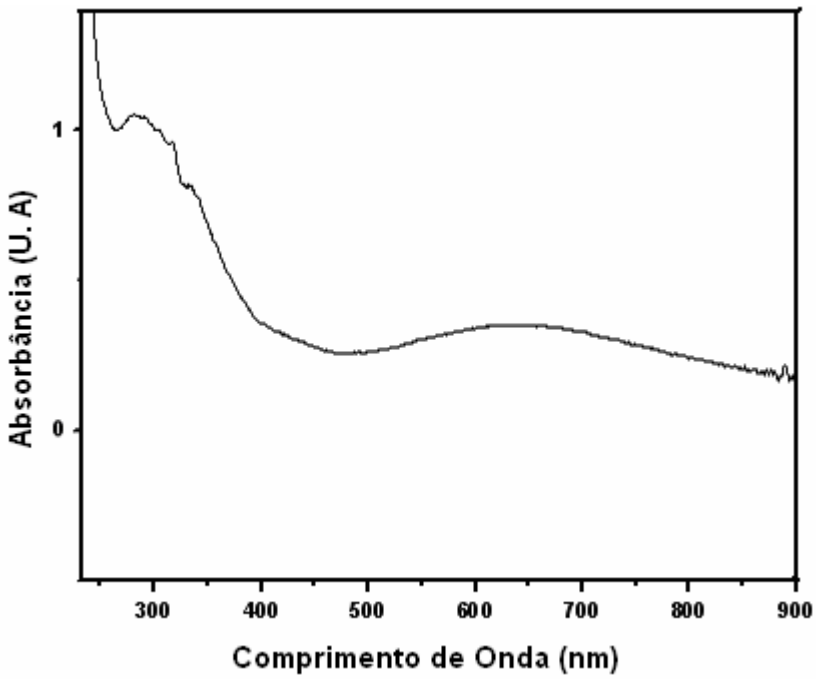


Figura 31: Espectro de absorção da blenda PAni-PVA tratada com solução de hidróxido de amônio.

Como podemos observar o espectro exibe duas bandas de absorção uma próxima à 320 nm e uma outra próxima à 630 nm, as quais correspondem tipicamente as bandas de absorção da PAni na forma de base esmeraldina [8, 101, 108-110].

Capítulo 4 – Conclusão e Perspectivas

4.1. Conclusão

Neste trabalho desenvolvemos uma rota alternativa de síntese para obtenção do compósito polianilina e prata (PAni/Ag). A síntese consiste na irradiação com luz de comprimento de onda de 254 nm de uma mistura de soluções aquosas de nitrato de prata e nitrato de anilínio para promover a polimerização da anilina conseqüentemente e a redução dos íons prata. Os resultados das caracterizações do produto reacional obtido após oito horas de irradiação, revelou que prata metálica no estado coloidal é um dos constituintes da fase líquida e que polianilina (no estado de oxidação esmeraldina) e prata metálica são os constituintes da fase sólida (compósito). Resultados de microscopia eletrônica de varredura revelaram ainda que a morfologia da prata metálica sintetizada é fibrilar.

Estudos iniciais sobre o mecanismo reacional demonstraram que os íons nitrato presentes no meio reacional servem como fotoiniciadores capazes de promover a fotopolimerização da anilina. Neste caso foi atribuída a formação de ·OH (radical hidroxila), um dos produtos provenientes do processo da fotólise do nitrato [125-127], o principal responsável pela oxidação da anilina nas etapas iniciais polimerização. A evidência experimental da fotólise do íon nitrato foi obtida a partir da determinação de íons nitrito (pelo método colorimétrico da sulfanilamida) presente no meio reacional, após a irradiação, o qual, assim como o radical ·OH, consiste em um dos produtos da fotólise do nitrato [126, 128]. Experimentos eletroquímicos empregando medidas direta e indireta de potencial (titulação potenciométrica) também demonstraram que os íons prata presentes no meio reacional durante a irradiação não são consumidos (ao menos em quantidades apreciáveis) no início do processo de polimerização, tomando lugar em etapas posteriores, a partir da reação com oligômeros formados nas etapas iniciais em decorrência do processo de polimerização proveniente da fotólise do íon nitrato.

A rota de síntese desenvolvida apresentou como uma de suas principais vantagens à possibilidade de ser utilizado como método alternativo para preparação de imagens e padrões com polímeros condutores. Onde no processo de preparação das imagens utilizamos álcool polivinílico (PVA) dopado com o monômero de anilina e $AgNO_3$ como suporte. A imagem é formada fixando-se uma máscara sobre o filme de PVA dopado e em seguida irradiando-a com luz de UV. O processo de preparação dos padrões é igualmente simples, nele uma solução de $AgNO_3$ é utilizado como tinta em uma impressora jato de tinta para imprimir um substrato (papel e transparência) antes tratado com uma solução monomérica de anilina e em seguida irradiado com luz de UV por x minutos. Tanto neste processo como no anterior (imagem) o polímero é obtido *in-situ* imediatamente após iniciada a irradiação.

4.2. Perspectivas

Tendo apenas iniciado este trabalho são inúmeras as perspectivas para sua continuação. Assim com relação ao compósito deverão ser realizadas medidas de condutividade (pelo método quatro pontas), dosagem da prata reduzida para determinarmos o rendimento da reação além de um estudo mais rigoroso sobre a influência dos parâmetros de síntese (tempo, temperatura, concentração, comprimento de onda e potência da lâmpada de UV) nas características do material obtido. Também deverá ser realizada uma investigação sobre os fatores de síntese que determinam a morfologia da prata reduzida.

Com respeito ao mecanismo reacional pretendemos repetir os experimentos eletroquímicos e realizar uma caracterização mais detalhada dos produtos de síntese da polimerização da anilina com e sem prata por GC-MS.

Com relação às imagens (blendas) uma caracterização mais precisa deverá ser realizada utilizando DSC e espectroscopia vibracional. Além disso, medidas de condutividade deverão ser realizadas, para verificarmos a possibilidade de confecção de dispositivos eletrônicos.

Pretendemos também realizar testes de gravação de imagens utilizando outras matrizes poliméricas e posteriormente estender o método de preparação das blendas para outros polímeros condutores, como politiofeno e o polipirrol (adaptando convenientemente a metodologia).

Com respeito à metodologia de impressão também deverão ser realizados estudos de otimização, que enfatizem as propriedades elétricas, e também uma melhor caracterização dos produtos obtidos. Ainda pretendemos realizar testes para preparação dos padrões empregando outros tipos de substratos.

Com relação às características da superfície de impressão estudos já em andamento indicam que a eficiência do processo depende bastante da rugosidade do substrato. Assim pretendemos aprofundar os estudos sobre as características das superfícies que favorecem uma maior adesão do polímero.

Referências

REFERÊNCIAS

[1] T.W.G. Solomons, *Química Orgânica 1*, 6ª ed, Livros Técnicos e Científicos S.A ,(1996), 417
[2] S.L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2 nd ed, John Wiley & Sons (1993)
[3] T.W.G. Solomons, *Química Organica 2*, 6ª ed, Livros Técnico e Científicos S.A., (1996), 149.
[4] F. L. Marten, em J. I. Kroschwitz,(Ed) *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons (1990), 1233
[5] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc,Chem. Commun*. (1977), 578.
[6] E. M. Geniés, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met*. 36 (1990), 139.
[7] J. M. Daltamir, M. A. de Paoli, L. A. Oswaldo, *Química Nova*. 23 (2000), 204.
[8] L. H. C. Mattoso, *Química Nova*. 19 (1996), 388.
[9] A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance, *J. Eletroanal. Chem*. 121 (1981), 355.
[10] K. Kaeriyama, em: H. S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 2, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 7, 271.
[11] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc.,Chem. Commun. (1979), 635.
[12] L. Audrey, *Companion*, *Ligações Química*, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, (1970)90-92.
[13] R.A. Zoppi, M. A. de Paoli, *Química Nova*, 16 (1993), 560.
[14] J. L. Brédas, G. B. Street, *J. Am. Chem. Soc*. 18 (1985), 309.
[15] J. M. Souza, *Dissertação de Mestrado*, Dept. de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1994.
[16] R. Faez, C. Reis, P. S. Freitas, O. K. Kosima, G. Ruggeri, M. A. de Paoli, *Química Nova na Escola*, 11 (2000),13.
[17] M. A. de Paoli, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Ed. Especial (2001), 9.
[18] J. E. G. Souza, *Dissertação de Mestrado*, Dept. de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2000.
[19] E.M. Conwell, em: H.S.Nalwa(ed),Hardbook of organic Carductive Molecules and Plymers,Vol.4, John Wiley Sons (Chichester,1997), Ch.1,1.
[20] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, H. Shirakawa, E. J. Luis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*. 39 (1977),1098.
[21] E.M. Geniés, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem*. 220 (1987), 67.
[22] S. K. Sahoo, R. Nagarajan, S. Roy, L. A. Samuelson, J. Kumar, A. L. Cholli, *Macromolec*. 37 (2004), 4130.
[23] S. Stafstrom, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*. 59 (1987),1464.
[24] S. Roth, W. Graupner, *Synth. Met*. 55-57 (1993),3623.
[25] C. Arbizzani, M. Mastragostino, B. Scrosati, em: H. S. Nalwa(ed) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol.4, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 11, 595.
[26] A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, B. O. Humphrey, *Synth. Met*. 18 (1987), 393.

[27] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synth. Met*. 28 (1989), C629.
[28] E. M. Geniés, P. Hang, Ch. Santier, *Synth. Met*. 289(1989), C647.
[29] A. Hugot-Le-Goff, em : H. S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Poymers*, Vol.3, John Wiley & Sons (chichester, 1997), Ch. 14, 745.
[30] A. Volkov, G. Tourillon, P. C. Lacaze, J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem*. 161 (1984), 419.
[31] T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem*. 161 (1984), 399.
[32] N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, *J. Mater. Chem*. 8 (1998), 497.
[33] J. P. Ferraris, C. Henderson, D. Torres, D. Mecker, *Synth. Met*. 72 (1995), 147.
[34] J. R. Sheats, Y. L. Chang, D. B. Roitman, A. Stocking, *Acc. Chem. Res*. 32 (1999), 193.
[35] J. H. Borroughes, D.D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* 347 (1990), 539.
[36] G. Gustafsson, G. M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Synth. Met*. 55-57 (1993), 4123.
[37] H. L. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Z. Wang, D.D. Gleber, A.J. Epstein, *Synth. Met*. 78(1996), 33.
[38] E. Reichmanis, L. F. Thompson, *Ann. Rev. Mater. Sci*. 17 (1987), 235.
[39] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, R. D. Kaplan, S. Perreault, *J. Vac. Sci. Technol*. B7 (1989), 1519.
[40] M. Angelopoulos, em : T.A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (Eds), *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd. Edition, Marcel Dekker (New York, 1998), Ch. 32, 921.
[41] W.S. Huang, M. Angelopoulos, J. R. White, J. M. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 189 (1991) 227.
[42] R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, H. H. Kuhn, *Synth. Met*. 28 (1989), 823.
[43] D. W. De Berry, *J. Electrochem. Soc*. 132 (1985), 132.
[44] M. Kaneko, em: H. S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4,John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 13. 661.
[45] R. H. Baughman, *Synth. Met*. 78 (1986), 339.
[46] W. Gopel, *Sensors an Actators* B18 (1994), 1.
[47] E. M. Geniés, M. Lapkowski, C. Santier, E. Vieil, *Synth. Met*. 18 (1987), 631.
[48] L. H. C. Mattoso, M. Ferreira, O. N. Oliveira, *Polímeros: Ci. Tecnol*. 23 (1994), abr/Jun.
[49] M. V. Deshpande, D. P. Malnerkar, *Prog. Polym. Sci*. 18,(1993), 623.
[50] W. M. de Azevedo, A. P. da Costa Lima. E. S. de Araújo, *Rad. Protect. Dosim*. 84 (1999), 77.
[51] K. S. Wong, S. G. Han, Z. V Vardeny, *J. Appl.. Phys*. 70 (1991), 1896.
[52] G. Bora, M. Sparpaglione, *Synth. Met*. 72 (1995),135.
[53] Y. Wei, G. W. Jang, C.C. Chan, K. F. Hsueh, R. Hariharan, S. A. Patel, C. K. Whitecar. *J. Phys. Chem*. 94 (1990), 7716.
[54] M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S. P. Ermer, A. Ray, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 160 (1988),151.
[55] A.Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith. *Synth. Met*. 26(1988), 383.
[56] S. Ito, K. Murata, S. Teshima, R. Aizawa, Y. Asako, K. Takahashi, B. M. Hoffman, *Synth. Met*. 96(1998), 161.
[57] W. A. Gazott, M. A. de Paoli, *Synth. Met*. 80 (1996), 263.
[58] O. T. Ikkala, J. Laaksor, K. Vakiparta, E. Virtanen, H. Ruohonen, H. Jarvinen, T. Taka, P. Passiniemi, Y. Cao, A. Andreatta, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met*. 69 (1995), 97.

[59] O. Quadrat, J. Stejskal, P. Kratochvil, C. Klason, D. McQueen, J. Kubat, P. Sáha, *Synth. Met*. 97 (1998), 37.
[60] G. Li, C. Martinez, S. Semancik. *J. Am. Chem.. Soc*. 127 (2005), 4903.
[61] P. Suppan, *Chemistry and Light*, Royal Society of Chemistry, (1994), 194.
[62] N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, *J. Mater. Chem*. 8(3), (1998), 502.
[63] M. A. Breimer, G. Yevgeny, S. Sy, O. A. Sadik, *NanoLett*, Vol.1, No 6, (2001), 306.
[64] S. Uemura, K. Teshima, S. Tokuda, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *Synth. Met*. 101 (1999), 701.
[65] J. Anand, S. Palaniappan, D. N. Sath Yanarayana, *Prog. Polym. Sci*., Vol. 23,(1998), 993.
[66] A. Lian, S. Besner, L. H. Dao, *Mat.Lett*. 21 (1994), 215.
[67] Y. H. Park, S. H. Choi, S. K. Song, S. Miyata, *J. Appl. Polym. Sci*.45 (1992), 843.
[68] H. Zhang, C. Li, *Synth. Met*. 44 (1991), 143.
[69] N. V. Bhat, N. V. Joshi, *J. Appl. Polym. Sci*. 50 (1993), 1423.
[70] S. A. Chen, W.G. Fang, *Macromol*. 24 (1991), 1242.
[71] N. Li, J. Y. Lu, L. H. Ong, *J. Appl. Electrochem*. 22 (1992), 3512.
[72] (a) M. Morita, *J. Polym, Sci. Polym. Phys*. 32 (1994), 231. (b) M. Morita, I. Hoshida, *Macromol. Chem*.193 (1992), 921.
[73] M. Angelopoulos, N. Patel, R. Saraf, *Synth. Met*. 55 (1999), 1552.
[74] M. Thangarathinavelu, A. K. Tripathi, T. C. Goel, I. K. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994), 1347.
[75] F. L. Marten, em J. I Kroschwitz (Ed) Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons (1990), 1233.
[76] T. Hinai, H. Muruyama, T. Suzuki, S. Hayashi, J. Appl. Polym. Sci. 45 (1992), 1849.
[77] C. C. Yen, T. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci*. 40 (1990), 53.
[78] C. J. Huang, C. C. Yen, T. C. Chang. *J.Appl. Polym. Sci*. 42 (1991), 2237.
[79] S. Lelievre, J. J. A. Couture, *Appl. Opt*. 29 (1990), 4384.
[80] G. Manivannan, R. Changkakoti, R.A. Lessard, *Opt. Eng*. 32 (1993), 671.
[81] B. Duncalf, A. S. Dunn, *J. Appl. Polym. Sci*., 8 (1964), 1768.
[82] E. H. L. Falcão, W. M. Azevedo, *Synth. Met*. 128 (2002), 149.
[83] A. Y. Sankhe, B. D. Booth, N. J. Wiker, S. M. Kilbey, *Langmuir* 21 (2005), 5332.
[84] J. Mei, M. R. Lovell, M. H. Mickle, *IEEE Trans. Electron. Packo. Manuf*. Vol. 28. No3, (2005), 265.
[85] P. Calvert, *Chem. Mater*, 13 (2001), 3299.
[86] L. Setti, A. F. Morgera, B. Ballarin, A. Filippini, D. Frascaro, C. Piana, *Biosens. Bioelectron.* 20 (2005), 2019.
[87] www.sr.umijui.tche.br/~magnos.bot/historia_sobre_algumas_impressor123.html
[88] J. Bharathan, Y. Yang. *Appl. Phys. Lett*. 72 (1998), 2660.
[89] M. L. Chabinyc, W. S. Wong, A. C. Arias, *Proceed. IEEE,* Vol. 93 No 8 (2005), 1491.
[90] F. Xue, Y. Su, *IEEE Trans. Electron. Devices Lett*. Vol. 52.No.9 (2005), 1982.

[91] J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H. W. Li, W. T. S. Huck, H. Sirringhaus, *Nature*. Vol. 3 (2004), 171.
[92] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. I. Karan, W. Wu, E. P. Woo, *Science*. Vol. 2. 90 (2000), 2123.
[93] Y. Liu, T. Wi, K. Varahramyan, *Solid-State. Electron*. 43 (2003), 1583.
[94] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Thin. solid. Filmes*. 438-439 (2003), 279.

[95] C. M. Hong, S. Wagner, *IEEE. Electron. Device. Lett*. Vol. 21, No 8 (2000), 384.
[96] T. Makela, S. Jussila, M. Vilkman, H. Kosonen, K. Korhonen, *Synth. Met*. 135-136 (2003), 41-42.
[97] D. Hohnholz, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met*. 121 (2001),1327.
[98] G. P. Collins, *Scient. Am. Bra*. Set (2004), 80.
[99] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, *Synth. Met*. 18 (1987), 285.
[100] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met*, 24 (1988), 193-201.
[101] A. Yasuda, T. Shimidzu, Synth. Met. 61 (1993), 249-245.
[102] D. Zhang, L. Qi, J. Yang, J. Ma, H. Cheng, L. Huang, *Chem. Mater*. 16 (2004), 872-876.
[103] Y. Yonezawa, A. Takami, T. Sato, *J. Appl. Phys*. 63(3), (1990), 1297.
[104] Y. Byun, E. C. Hwang, S. Y. Lee, Y. Y. Lyu, J. H.. Yim, *Mater. Sci. Eng*. B117 (2005), 11-16.
[105] Y. Zhou, *Mater. Sci. Eng*. B67 (1999), 95-98.
[106] H. W. Lu, S. H. Liu, X. L. Wang, X. F. Qian, J. Yin, Z. K. Zhu, *Mater. Chem. Phys*. 81 (2003), 104-107.
[107] Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhany, Z. Chen, *Mat. Lett*. 17 (1993), 314-318.
[108] J. Stejskal, P. Kratochuil, *Synth. Met*. 61 (1993), 225-231.
[109] (a) R. Mathew, D. Yany, B. R. Mattes, M. P. Espe, *Macromolec*, 35, (2002), 75. (b) M. Inoue, R. E. Navarro, M. B. Ionoue, *Synth. Met*. 30 (1989), 199.
[110] Y. H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A. J. Heeger, *Synth. Met*. 29 (1989), E289.
[111] M. Wan, *Synth. Met*. 31 (1989), 51.
[112] A. Henglein, P. Mulvan, T. Linnert, A. Holzwarth, *J. Phys. Chem*. 96 (1992), 2411.
[113] (a) H. H. Huang, H. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu, *Langmuir*, 12 (1996), 909. (b) S. Kundu, M. Mandal, S. K. Ghosh, T. Pal, *J. Colloid Interface. Sci.* (2003) ((c) Y. Yonezawua, T. sato, S. Kuroda, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans*, 87 (12) (1991), 1905.
[114] N. Okada, Y. Hamanaka, A. Nakamura, I. P. Santos, L. M. L. Marzan, *J. Phys. Chem*. B, 108 (26) (2004), 8751.
[115] A. P. Monkman, P. Adems, *Synth. Met.* 40 (1991), 87
[116] X. R. Zeng, T. M. Ko, *Polymer*. 39 (5) (1998), 1187.
[117] W. R. Salaneck, B. Liedberg, O. Inganas, R. Erlandsson, I. Lundstron, A. G. MacDiarmid, M. Halpern, N. L. D. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryt*, 121 (1985), 191.
[118] S. Mu, J. Kan, *Synth. Met*. 98 (1998), 51.
[119] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyado. I. Harada, *Macromolec*, 21 (1988), 1297.
[120] E. F. V.B. N. da Silva, *Dissertação de Mestrado*, Dept. Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 1994.
[121] (a) M. S. Ram, S. Palaniappan, *J. Mater. Sci*, 39 (2004), 3067.(b)R.A.deBarros,W.M. de Azevedo,F.M d Aguiar,Mater.Charact.50 (2003), 131.
[122] O.J..Murphy,G.D.Hitchens,D.Hodko,U.S.pat.5,919,402, Jul.6,1999.
[123] P.K.Khanna, N.Singh, S.Charan, A.K.Viswanath, Mater.Chem.Phys.92 (2005), 214.
[124] (a) O. Legrini, E. . Oliveros, A. M. Braun, *Chem. Rev*. 93 (1993), 671. (b) S. Chiron, A. F. Alba, A. Rodrigues, E. G. Calvo, *Wat. Res*. Vol. 34.No2 (2000), 366.
[125] M. Dellagreca, M. R. Lesce, F. cermola, M. Rubino, M. Isidori, *J. Agric. Food. Chem.* 52 (2004), 6228.
[126] R. G. Zepp, J. Holgné, H. Bader, *Environ. Sci. Technol*. 21, (1987), 443.
[127] R. G. Zepp, P. F. Schlotzhawer, R. M. Sink, *Envion. Sci. Tecnol*. 19 (1985), 74.

[128] J. Mack, J. R. Bolton, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 128 (1999), 1.
[129] (a) P. P.Vaughan, N.V. Blough, *Environ. Sci. Technol*. 32 (1998), 2947. (b) T.Kondo, L.J.Kins Chenbacen, H.Kim, P.Riesz J. phys. Chem. 97 (1993), 522.
[130] APHA, AWWA, UEF, *Standard Methods for the Examination of water and Wastewater* 18th ed, Washington. D.C. American Public Health Association editors. 1992.
[131] D.C. Harris, *Análise Química Quantitativa*. 6 ed, LTC, Rio de Janeiro, (2005), 303-327.
[132] N. Baccan, J. C. de Andrade, O. E. S. Godinho, J. S. Barone, *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3 ed, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, (2001), 24-26.
[133] R.A. de Barros, CR. Martins, WM. de Azevedo, Synth.Met 155 (2005), 35.

Apêndices
(Trabalhos Publicados)

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT
Synthetic Metals 155 (2005) 35–38
SYNTHETIC METALS
www.elsevier.com/locate/synmet

Writing with conducting polymer

R.A. de Barros [a], C.R. Martins [b], W.M. de Azevedo [a,*]

[a] *Departamento de Química Fundamental, CCEN-UFPE, Cidade Universitária, 50740-540 Recife, PE, Brazil*
[b] *Departamento de Engenharia Química, CTG-UFPE, Cidade Universitária, 50740-521 Recife, PE, Brazil*

Received 19 January 2005; received in revised form 13 April 2005; accepted 6 May 2005
Available online 13 October 2005

Abstract

In this paper, we present an original and straightforward route to prepare conducting polymer pattern in substrates such as, plastic, transparence sheet, glossy paper or in any substrate material found in standard working office. This process consist in replacing the conventional ink used in any DeskJet printer, for a solution of transition metal that will be used to print the desired pattern on a substrates previously soaked in an aqueous solution of conducting polymer monomer. Soon after the patterns are written a UV light is used to develop the printed characters. The measured conductivity of the printed conducting polymer patterns in glosss paper is the order of 2×10^{-2} S/cm. This contribution describes the use of a fast and low-cost technology to produce organic microstructures for microelectronic applications.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Polyaniline; UV-irradiation; Silver nanoparticles

1. Introduction

Since the discovery of conducting polymers (CP) three decades ago in 1977 [1] there have been many efforts of the scientific community to understand its fundamental charge transport mobility and to find new technological application that explore the advantages that electronic polymers possess over conventional metals and inorganic semiconductors. Although conducting polymer is a versatile material, unfortunately the majority of conducting polymer has low solubility in almost all solvent, is infusible, besides is difficult to process into a useful product. Since the processing of polymer material is a major issue, when considering device implementation, many different synthetic routes to prepare conducting polymer has been implemented to overcome these problems. Among several technological applications with CP, the development of low-cost disposable plastic/paper electronics or all plastic electronics devices seems to be the breakthrough for many practical and inexpressible applications for the next decade [2]. Many organic electronics devices, such as field effect transistor (FETs) using conducting polymer, have been already developed [3–8]. However, the fabrication of FETs involves the process of photolithography, vacuum deposition, or printing of polymers, which requires multiple processing steps and special equipments. Recently, MacDiarmid has developed a quite simple and inexpressibly method to obtain custom patterns from conducting polymer namely the "line patterning" [2], using office equipments such as a standard laser printer. Considering this recently development and the synthesis route developed in our laboratory, to prepare conducting polymer using transition metal ions assisted by light [9], in this paper, we present a straightforward and low-cost method to produce conducting polymer patterns using a conventional DeskJet printer.

2. Experimental

Aniline and pyrrole (Nuclear) were distilled twice under atmospheric pressure and stored in dark and at low temperature prior to synthesis. Ammonium hydroxide (Merck), ethanol (Merck), nitric acid (Merck), silver nitrate (Merck), DMSO (Merck), acetonitrile (Aldrich) and all other reagents

* Corresponding author. Tel.: +55 81 21267461; fax: +55 81 21268442.
E-mail address: wma@ufpe.br (W.M. de Azevedo).

0379-6779/$ – see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.synthmet.2005.05.014

were used without further purification. All aqueous solutions were prepared using distilled and deionized water. Stock solution of aniline and pyrrole, of desired concentration, in nitric acid and silver nitrate in aqueous solution was prepared and stored at low temperature before use.

First, the ink of the printer ink cartridge of a Cannon BCJ-4000 DeskJet printer, was replaced by a silver nitrate solution, then the patterns (lines or characters) were designed on a computer using a drawing software and printed on a substrate (paper, glossy paper or transparence sheet) previously soaked in an aqueous solution of conducting polymer monomer. The next step a germicide lamp 20 W was used to reveal the patterns.

The UV–vis spectral characterization was performed with a Perkin-Elmer spectrophotometer model Lambda 6 and the X-ray diffraction (XRD) patterns using a Rigaku DMAX model 2400 X-ray diffractometer with a Cu target ($\lambda = 1.54178$ Å). Samples conductivity was measured using standard four probe method employing a Keithley 617 current source and ET-2500 Minipa DVM instrument.

3. Results and discussion

Figs. 1 and 2 show the complete sequence for the printing and development of the conducting patterns process. In Fig. 1(A), the DeskJet printer is printing the patterns or character on a glossy premium film substrate, as we can see in Fig. 1(B), after the printing process is finished nothing can be seen on the paper sheet, however, after the development with the UV lamp Fig. 2(A), a clear image can be seen in Fig. 2(B), The reaction is instantaneous, as soon as the glossy film interacts with the light, the green or black (depends on the monomer aniline or pyrrole) polymer patterns is revealed as a indication that the conducting polymer is synthesized. Additionally, in the case of polyaniline, the green color is an indication that the polymer is synthesized in the conducting

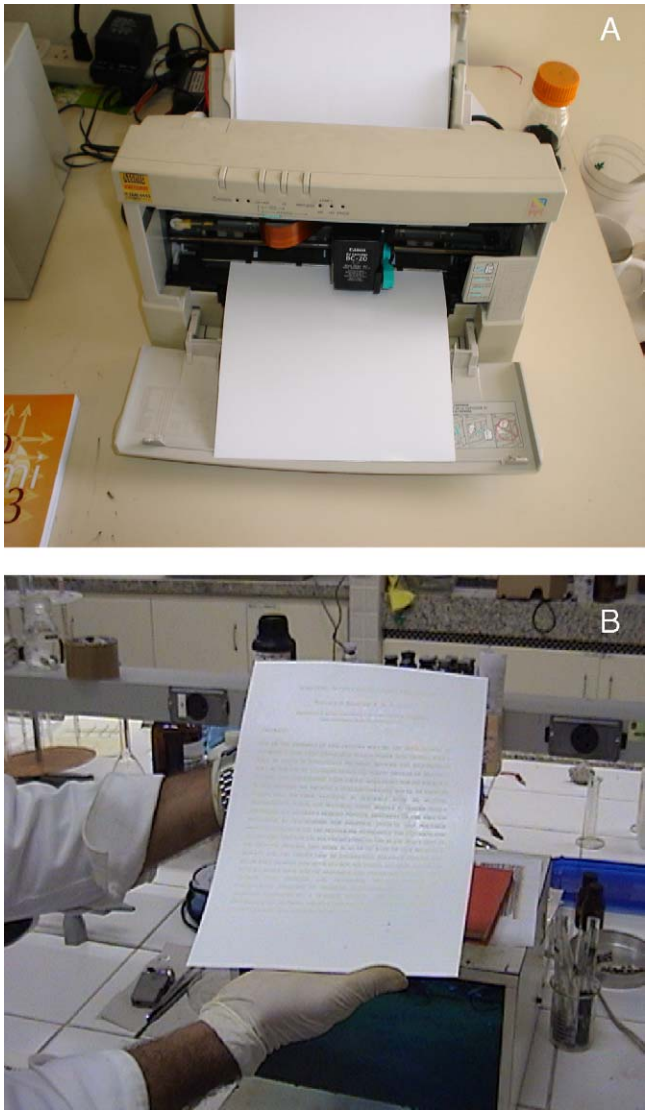


Fig. 1. Patterns printed on a glossy premium film substrate with a Canon BCJ 4000 DeskJet printer (A) and no developed patterns (B).

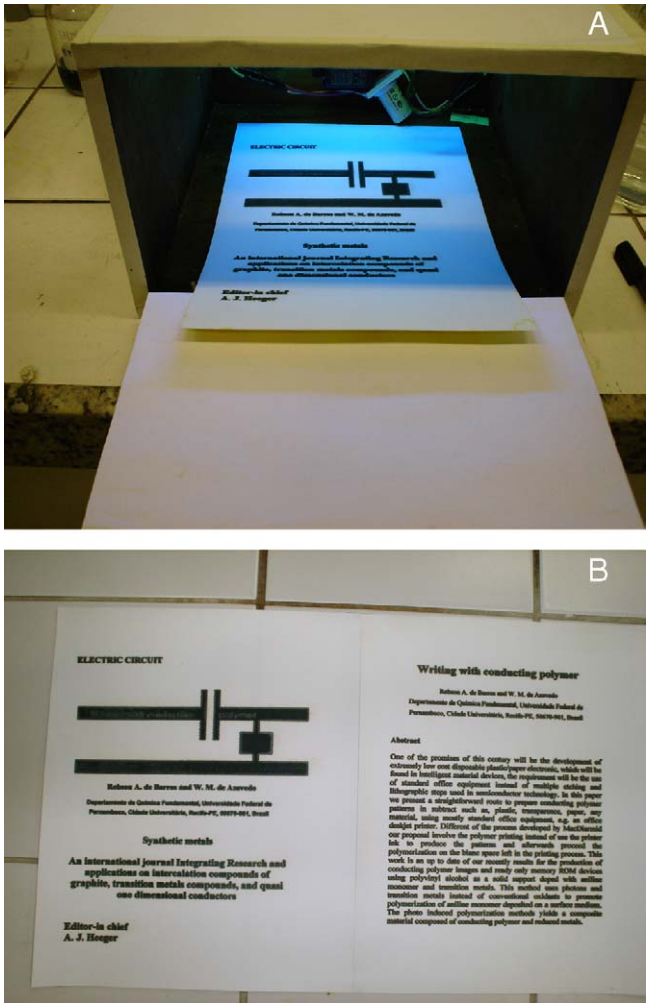


Fig. 2. UV photo development with the germicide lamp (A) and developed patterns (B).

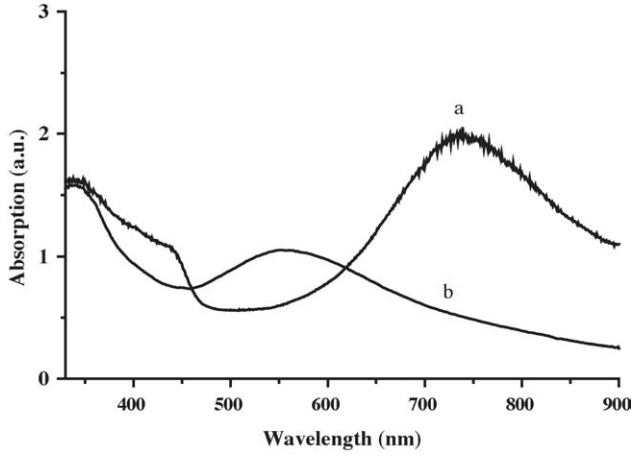


Fig. 3. UV–vis absorption spectra of polyaniline synthesized on a transparence sheet (a) treated with H_2SO_4 solution (b) treated with NH_4OH solution.

state, as show in the absorption spectra of Fig. 3(a) for the synthesis carried out on a transparence sheet. It is interesting to mention here, that the adherence of the conducting polymer to the substrate is very high, after synthesis is finished the glossy premium film or transparence sheet substrate can be washed with acid or base solution thoroughly and the patterns still remains attached to substrate. It means that we can change the polymer conductivity state as shown in Fig. 3(b). Fig. 4 shows the X-ray diffraction patterns for the glossy film Fig. 4(A) and for the polyaniline/Ag synthesized on the glossy film Fig. 4(B), as one can see, besides the crystalline structure presented by glossy film, in Fig. 4(B) we are able to point out four more X-ray peaks, where the peaks at $2\theta = 38.3$ and 44.5 were assigned to the [1 1 1] and [2 0 0] silver particle patterns [10], and the two other peak are may be due to $AgNO_3$ or aniline nitrate crystals precipitated on the film surface. The conductivity of the samples prepared in glossy premium film is of the order of 2.0×10^{-2} S/cm, it is a significantly value considering that the viscosity parameters of the oxidizing solution are not fully maximized for the printer head, additionally this value is the same order of magnitude of the films casting from solution such as DMSO, formic acid [11]. From these results, we may conclude that this technique can be used in the development of conducting polymer patterns in standard office paper using a DeskJet printer, and could be used for the development of low prices electronic devices, as we can see in Fig. 2(B), where a RC circuit has been fabricated with polyaniline.

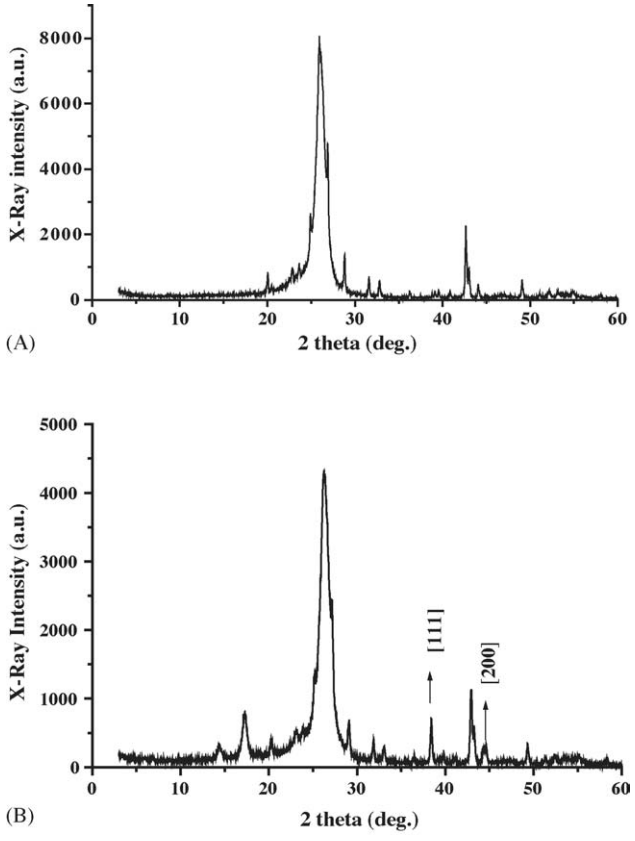


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of glossy films (A) and polyaniline/Ag/glossy films composite (B).

4. Conclusions

We have succeed to develop a more simple, rapid, inexpensive, a new patterns technique to produce high adherent conducting polymer patterns using a conventional DeskJet printer. This new route uses the transition metal solution to write the desired patterns in a substrate film previously soaked in an aqueous solution of conducting polymer monomer, and uses the UV light to process the chemical reaction and develop the desired patterns. The conductivity of the patterns printed in gloss premium films is the order of 2×10^{-2}; a quite high value considering that parameter like viscosity of the oxidizing solution is not maximized for the printer head. This new technique will be suitably to the development of all polymer microelectronic circuits devices.

Acknowledgments

The Author thank to Dr. G.C. do Nascimento (Metrology laboratory ITEP/PE) for his assistance in the SEM and X-ray measurements, and to NanoSemiMat/CNPq under contract #550.015/01-9, CNPQ contract 350752/91-5 and 473144/03-4 for financial support.

References

[1] C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
[2] D. Hohnholz, A.G. MacDiarmid, Synth. Met. 121 (2001) 1327.
[3] J.A. Rogers, Z.N. Bao, V.R. Raju, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2716.

[4] C.J. Drury, C.M.J. Mutsaers, C.M. Hart, M. Matters, D.M. de Leeuw, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 108.
[5] Z.N. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V.R. Raju, A.J. Lovinger, Chem. Mater. 9 (1997) 1299.
[6] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, Science 290 (2000) 2123.
[7] T. Kawase, H. Sirringhaus, R.H. Friend, T. Shimoda, Tech. Digest IEDM (2000) 623.
[8] T. Kawase, H. Sirringhaus, R.H. Friend, T. Shimoda, Adv. Mater. 13 (2001) 1601.
[9] R.A. de Barros, W.M. de Azevedo, F.M. de Aguiar, Mater. Charact. 50 (2003) 131.
[10] Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang, Z. Chen, B. Lu, C. Wang, Mater. Lett. 17 (1993) 314.
[11] Y. Cao, J. Qiu, P. Smith, Synth. Met. 69 (1995) 187.

ELSEVIER

Materials Characterization 50 (2003) 131–134

MATERIALS CHARACTERIZATION

Photo-induced polymerization of polyaniline

R.A. de Barros[a], W.M. de Azevedo[a,*], F.M. de Aguiar[b]

[a] *Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, Recife, PE 50670-901, Brazil*
[b] *Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, Recife, PE 50670-901, Brazil*

Received 22 February 2003; accepted 18 April 2003

Abstract

A straightforward route to prepare polyaniline is presented in which photons and metallic ions replace conventional oxidants to promote polymerization of aniline monomer. The photopolymerization methods yield a composite material that has been characterized by its UV, visible and Raman spectroscopic analysis and by scanning electron microscopy and X-ray microanalysis as well. Intriguing forms of silver wires embedded in polyaniline are observed, typically of 1 μm wide and up to 100 μm long. It is shown that the morphology of the resulting conducting polymer strongly depends on the excitation wavelength, while a globular morphology is found for the UV synthesis and a fibrillar one is found for visible light excitation.
© 2003 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Polymer; Photopolymerization; Silver wire; Polyaniline

1. Introduction

Electrically conducting organic polymers have been investigated intensively in the last 2 decades [1] due to their intriguing physical properties and potential application in advanced technologies. Among these polymers, polyaniline has received particular attention because of its high electrical conductivity, which can be reversibly controlled by oxidation or protonic doping mechanisms [2]. In addition, polyaniline exhibits excellent environmental stability, and its undoped form is solution processable from both organic and aqueous acid solutions [3,4]. Usually, polymerization can be achieved by chemical [5] or electrochemical processes [6], which provide films with different morphologies, and consequently slightly different physical and chemical properties. A less studied route to synthesize a conducting polymer is the photopolymerization process. Such process can be divided into two categories: (1) photopolymerization with photocatalytic systems; and (2) photoexcitation of the monomer itself leading to a conducting polymer [7]. For the former case, polythiophene and polypyrrole have been satisfactorily deposited on n-type Si wafers [8,9] in which photogenerated holes in the n-type Si wafer could oxidize pyrrole or thiophene derivatives initiating polymerization. For photoexcitation of the monomer itself, polymer-like 1,2 polyazepine was obtained by photolysis of phenyl azides [10], and polypyrrole was obtained by photopolymerization without photosensitization. However, it takes a long time to obtain polypyrrole pattern [7]. Polyaniline was also obtained by using a Nd:YAG laser to

* Corresponding author. Tel.: +55-81-3271-8440; fax: +55-81-3271-8442.
E-mail address: wma@npd.ufpe.br (W.M. de Azevedo).

1044-5803/$ - see front matter © 2003 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/S1044-5803(03)00080-9

irradiate an Au electrode in a solution containing aniline under an applied external bias [7]. For this case, the detailed polymerization mechanism is yet unknown and so merits further investigation.

In this paper, an alternative route to prepare polyaniline is presented; this route requires no conventional oxidative reagents or bias voltage applied to electrode. Instead, only photons in the UV or visible region are used to induce polymerization of aniline in aqueous solution of transition metal salts. The UV, visible, infrared and Raman characterization indicate that the formed polymer is polyemeraldine salt, the conducting form of polyaniline, and elemental analysis and scanning electron microscope (SEM) measurements confirm that the formed product consists of polyaniline and metal wire clusters. Also the SEM measurements show that the morphologies of the conducting polymer are strongly influenced by the wavelength used.

2. Experimental results

Aniline (Nuclear) was distilled twice under atmospheric pressure and stored in dark and at low temperature prior to synthesis. Ammonium hydroxide (Merck), ethanol (Merck), nitric acid (Merck), silver nitrate (Merck), DMSO (Merck), acetonitrile (Aldrich) and all other reagents were used without further purification. All aqueous solutions were prepared using distilled and deionized water.

The polyaniline photopolymerization synthesis has been done in open Petri dishes where a 0.5 M solution of aniline in 1.0 M nitric acid was added to a 0.5 M silver nitrate solution, and the mixture was illuminated with 365 nm wavelength from a 20 W germicide mercury lamp for a minimum of 2 h. The reaction temperature was kept around 30 °C, after that the solution was centrifuged for 5 min and the precipitated material washed with water and acetonitrile several times until the remaining solution became clear. The UV–visible and infrared spectral characterization were performed with a Perkin Elmer spectrophotometer model Lambda 6 and with a FTIR Bruker model IF 66 spectrophotometer, respectively. The microscopy and microanalysis evaluations were performed using a JEOL JSM 5900 SEM with a Noran Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) system.

3. Results and discussion

When the solution containing aniline and silver ions was illuminated by UV radiation or visible light, the solution continuously changed its color from transparent to light green and reached a steady state as a dark green solution. At the end of the process, depending on the length of time required for the synthetic process, a green precipitate was obtained. To confirm that the precipitated powder was polyaniline, an aliquot of the as-made material was dissolved in DMSO, and the spectral analysis in the UV-visible and infrared region was performed. Fig. 1A shows that the absorption spectrum exhibits three absorption bands, one at 350 nm and two other at 420 and 900 nm, which are characteristic of doped polyaniline [11]; the growing absorption band at 600 nm can be attributed to partially undoped polymer since the as-made sample was washed with water (pH = 6) several times. However, this process does not completely undope the polymer; that happens only when the composite is treated with a NH_4OH solution. Fig. 1B shows that the resulting spectrum exhibits only

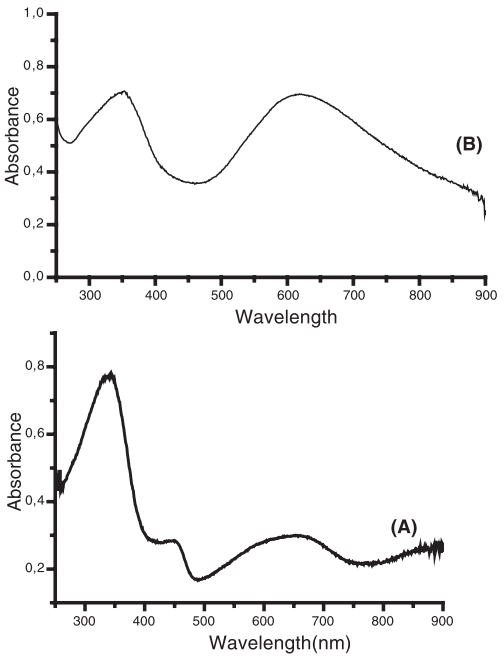


Fig. 1. Electronic absorption spectra of polyaniline composite. (A) As-made (B) ammonium hydroxide treaded polymer.

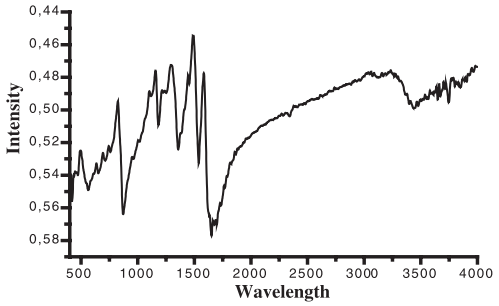


Fig. 2. Infrared spectra of polyaniline composite treaded with ammonium hydroxide.

two absorption bands, one at 350 nm and other at 600 nm, characteristic of the polyemeraldine base [11]. The infrared analysis also confirmed this assumption. As can be seen in Fig. 2, the composite exhibits infrared absorption bands characteristic of polyemeraldine base. From the results above, we can unambiguously conclude that the polymer obtained is polyaniline. The preliminary mechanism suggested to explain the polymer formation can be seen in Fig. 3, where we use the photoexcitation of the monomer process leading to the conducting polymer proposed by Kobayashi et al. [7]. In our case, we believe that the photon excites the aniline monomer, and the silver anion behaves like an electron acceptor.

Notice that if we keep the solution in the dark, polymerization does not occur. This implies that silver ions are unable to oxidize the aniline monomer in this aqueous solution. However, when a photon interacts with the solution, it promotes the aniline monomer to the excited state and then electrons can be transferred

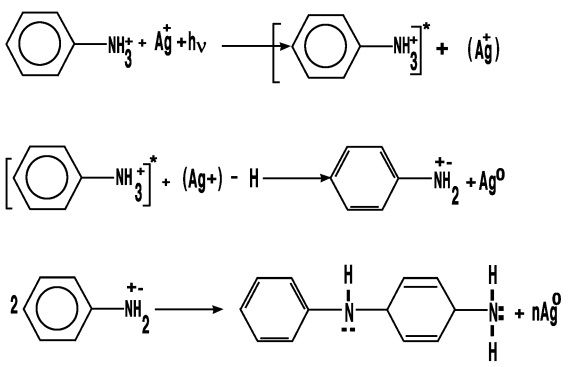


Fig. 3. Proposed mechanisms for polyaniline composite synthesis.

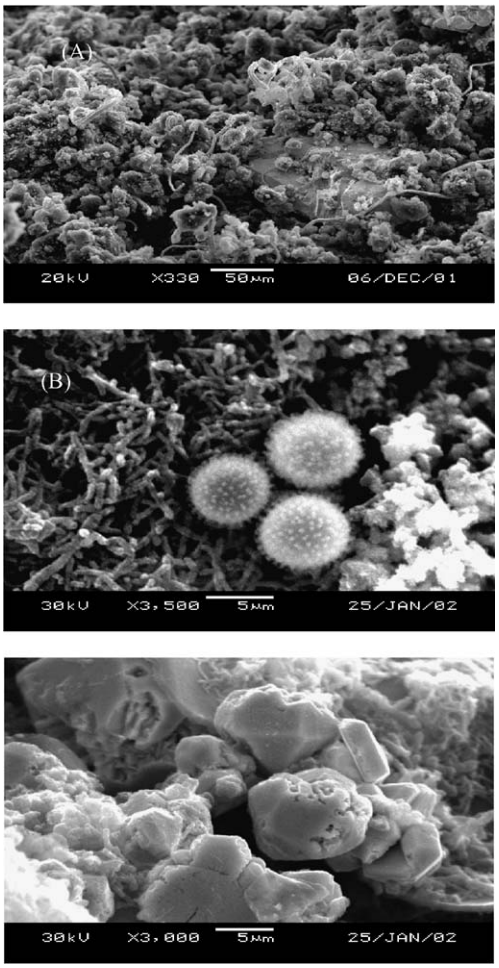


Fig. 4. Scanning electron micrographs of polyaniline composite. (A) UV synthesis, (B) visible light synthesis and (C) more detail of (B).

from the excited monomer to the silver ions leaving one aniline radical cation, which can interact with a second aniline radical cation through a head-to-tail coupling, resulting in an aniline polymerization and consequently the silver ions reduction to metal. This assumption is supported by Fig. 4A where the SEM result clearly shows that for UV synthesis, we are able to distinguish a granular morphology for polyaniline, whereas well-defined nano- and microsilver wire growth is observed. On the other hand, when the excitation wavelength changes to the visible region, only a more fibrillar morphology is observed for polyaniline, and there is an absence of silver wire mixed with the polymer (Fig. 4B). Rather, we are able

to distinguish some well-defined crystalline structure in Fig. 4C, possibly related to $AgNO_3$ crystal growth. We are presently performing more detailed X-ray studies in order to better characterize this formation. These results suggest that the polymerization dynamics is strongly dependent on the excitation energy. For the visible excitation, we had noted that the time required for polymerization is greater than that for UV excitation; this time may be a possible factor in the resultant structures. Conductivity measurements using the four points probe on pressed composite pellets reveal that the composite conductivity is of the order of $\sigma = 5$ S/cm, comparable to that conventional polymer synthesis [2].

4. Conclusions

A straightforward route to prepare polyaniline is presented where instead of conventional oxidants, only photons and metallic ions are used to promote polymerization of aniline monomer. Similar methods previously proposed require a polymer propagator that must be added in order to promote polymerization [12]. The photopolymerization methods yield a composite material where silver nano- and microwires are formed along with polyaniline. It is also shown that the morphology of the conducting polymer is strongly dependent on the excitation wavelength: A more globular morphology is observed for the UV synthesis, whereas a more fibrillar morphology is detected for visible light synthesis.

Acknowledgements

This work was supported in part by CNPq/NanoSemiMat, CPNq/RENAMI and FINEP/CTPETRO.

References

[1] Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymer, vols. 1 and 2. New York: Marcel Dekker, 1986.
[2] MacDiarmid AG, Chiang JC, Richter AF, Epstein AJ. Polyaniline. A new concept in conducting polymers. Synth Met 1987;18:285.
[3] Angelopoulos M, Ray A, MacDiarmid AG, Epstein AJ. Polyaniline: processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity. Synth Met 1987;21:21.
[4] Angelopoulos M, Astúrias GE, Ermer SP, Ray A, Scherr EM, MacDiarmid AG. Polyaniline solutions, films and oxidation state. Mol Cryst Liq Cryst 1988;160:151.
[5] MacDiarmid AG, Chiang JC, Halpern M, Huang WS, Mu SL, Somasiri NLD, et al. Polyaniline: inter conversion of metallic and insulating forms. Mol Cryst Liq Cryst 1985;121:173.
[6] Geniès EM, Boyler A, Lapkowwski M, Tsintavis C. Polyaniline a historical survey. Synth Met 1990;36:139.
[7] Kobayashi N, Teshima K, Hirohashi R. Conducting polymer image formation with photoinduced electron transfer reaction. J Mater Chem 1998;8(3):497.
[8] Noufi R, Tench D, Harren LF. Protections of n-GaAs photoanodes with photoelectrochemically generated polypyrroly films. J Electrochem Soc 1980;127:2310.
[9] Skotheim T, Lundstrom I, Prejza J. Stabilization of N-Si photoanodes to surface corrosion in aqueous electrolyte with a thin film of polypyrrole. J Electrochem Soc 1981;128:1625.
[10] Meijer EW, Nijhuis S, Vroonhoven FCBM. Poly-1,2-azepines by the photopolymerization of phenyl azides precursors for conducting films. J Am Chem Soc 1988;110:7209.
[11] Andreatta A, Cao Y, Cao JC, Chiang JC, Heeger AJ, Smith P. Electrically conductive fibers of polyaniline spun from solution in concentrated sulfuric acid. Synth Met 1988;26:383.
[12] Uemura S, Teshima K, Tokuda S, Kobayashi N, Hirohashi R. Photo polymerized conducting polyaniline micropattern and its application. Synth Met 1999;101:701.