

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIANILINA (PANI) E PANI/ PVS/PS E FIBRA DE SISAL: POTENCIAL APLICAÇÃO COMO SENSOR BIOQUÍMICO

Talia Aparecida Rodrigues Epifânio ¹; Rafael Antônio Ferreira Martins ²; Gislayne Elisana Gonçalves ³;

1 Talia Aparecida Rodrigues Epifanio, Bolsista (IFMG), Licenciatura em Física, IFMG Campus Ouro Preto, Ouro Preto - MG; taliaarodrigues@hotmail.com

2 Rafael Antônio Ferreira Martins, Licenciatura em Física, IFMG Campus Ouro Preto, Ouro Preto - MG

3 Gislayne Elisana Gonçalves: Pesquisador do IFMG, Campus Ouro Preto; gislayne.egoncalves@ifmg.edu.br

RESUMO

A polianilina, conhecida como PANi, é denominada de "metal sintético", por ser caracterizada como um polímero semicondutor e combinar características ópticas e elétricas de metais e semicondutores inorgânicos com propriedades do plástico. Assim como outros polímeros semicondutores, possui uma vasta aplicação no desenvolvimento de nanotecnologias ligadas às necessidades industriais, médicas e bioquímicas. A partir da análise de suas propriedades, foi decidido pelo uso da matriz de PANi visando a preparação e caracterização ótica, morfológica e elétrica de filmes finos Polialina (Pani)/ Polivinil sulfato de sódio (PVS) e Poliestireno (PS), bem como PANi/fibra de sisal para possíveis aplicações como materiais ativos em sensores bioquímicos, para identificação de índices de ureia, e de pressão, respectivamente. Em 2018, este trabalho iniciou-se com a preparação da Pani, dos filmes poroso de PS e a seleção das fibras de sisal. Os filmes de PANi/fibra de sisal foram depositados por casting, enquanto os filmes porosos de PS foram preparados por meio da técnica de spin coating. Fez-se a deposição de Pani e PVS no vidro e no PS, por meio da técnica de camada por camada e investigou-se, por meio das medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta visível (UV-vis), o comportamento óptico de todas as amostras produzidas. Agora nessa nova etapa do trabalho, pretende-se inicialmente preparar os Filmes porosos de PS com Pani, amostras de PANi/(PVS e os e nanocompósitos de matriz polimérica de PANi inseridas com fibras de sisal. Então o comportamento elétrico dos sistemas fabricados será analisado por meio das medidas de condutividade dc (campo contínuo), ac (campo alternado) através das técnicas de espectroscopia de impedância. Além disso, os filmes de PANi/ fibras de sisal serão analisados também por meio de ensaios eletromecânico a fim de observar quais condições de modificação são mais eficientes para a obtenção de um material sensível a esforços compressivos. Enquanto os filmes finos de Pani/PVS e Pani/PVS/PS terão caracterização ótica feita por meio da técnica de espectroscopia de absorção UV-vis, morfológica por artifício da técnica de SPM (Microscopia de varredura por sonda) no modo de AFM (microscopia de força atômica) e MEV (microscopia eletrônica de varredura , bem como por meio da técnica de SPM no modo de AFM. Por fim, os sistemas PANi/PVS e PS produzidos serão testados como sensores bioquímico de ureia e os filmes de PANi/ fibras de sisal serão testados como sensores de pressão. Toda pesquisa foi e será realizada no centro de microscopia (CM) no IFMG, Campus Ouro Preto e no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM) da UFOP. Vale mencionar que esse projeto permitiu a união das áreas da Física e da Automação Industrial, já que usará Arduino comunicando com sensor de cor. Assim busca-se um maior desempenho no âmbito da pesquisa e desenvolvimento de polímeros no intuito de aperfeiçoar e/ou reduzir os custos do processo de arquitetura dos sensores mencionados, para promover o desenvolvimento de pesquisa em ciência aplicada, tal como é objetivo do IFMG, como um todo.

INTRODUÇÃO:

A polianilina, também conhecida como PANi, é denominada de "metal sintético", por ser caracterizada como um polímero condutor e combinar características ópticas e elétricas de metais e semicondutores inorgânicos com propriedades do plástico. Assim como outros polímeros condutores, possui uma vasta aplicação no desenvolvimento de nanotecnologias ligadas às necessidades industriais, médicas e bioquímicas. Possui uma condutividade máxima de $5 \text{ S } [cm]^{-2}$, com dopagem tipo-p e uma área vasta de aplicações. A partir da análise de suas propriedades, foi decidido pelo uso desses materiais visando a preparação e caracterização ótica e elétrica de filmes finos PANi/PVS e PS, bem como PANi/fibra de sisal para possíveis aplicações como materiais ativos em sensores bioquímicos e de pressão, especificamente voltados para seu uso na identificação de índices de ureia. Neste trabalho serão apresentados dados referentes à síntese da polianilina de baixo peso molecular realizados no IFMG, Campus Ouro Preto e no LAPPEM (Laboratório

de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais) da UFOP e dados iniciais relativos às observações e estudos relacionados à construção de um sensor capaz de discernir as variações de cor de níveis de ureia na circulação sanguínea. A ureia é uma substância produzida pelo fígado, sendo resultado da digestão de proteínas da alimentação, que, se assumindo altos valores, pode se tornar tóxica ao organismo, causando uremia. Através de uma câmara escura à vácuo, serão colocadas amostras para identificação do grau de ureia por intermédio de um sensor de cor, este se comunicando com um Arduino e gerando dados que serão coletados e tratados posteriormente. Com base no projeto, Física e Automação Industrial são áreas que trabalharam juntas na busca de um maior desempenho no âmbito da pesquisa e desenvolvimento de polímeros no intuito de aperfeiçoar e/ou reduzir os custos do processo de exame de níveis de ureia em um organismo, na tentativa de fabricação própria com os recursos disponíveis pela instituição de ensino.

METODOLOGIA:

Os procedimentos realizados a fim de se desenvolver a síntese da polianilina de baixo peso molecular (PAni) foram feitos com o uso de substâncias similares e/ou inofensivas às usadas no experimento: sal de cozinha (NaCl) para o Persulfato de Amônio e água destilada (H₂O) como representação do Ácido Clorídrico (HCl) (figura 1), como um modo dos bolsistas do projeto aprenderem e se familiarizarem com o desenvolvimento das reações, métodos e uso dos instrumentos necessários à prática. Após a anilina ser destilada a uma temperatura de mais de 150°C, é necessário colocá-la na geladeira por vinte e quatro horas.

Polimerização: Preparou-se 1 litro de solução HCl 1M; Pesou-se aproximadamente 11,52 g do sal Persulfato de Amônio; Diluiu-se o Persulfato de Amônio em 200 ml de solução HCl 1 M no béquer de 600 ml (bequer 1) e colocou-se 300 ml de HCl no béquer de 1000 ml (bequer 2); Colocou-se o monômetro (20 ml de Anilina destilada) no bequer 2; Colocou-se os 2 bequeres nos recipientes com gelo e esperou-se estabilizar a temperatura em torno de 0°C; Usando um bastão de vidro, misturou-se o conteúdo do bequer 1 no bequer 2 cuidadosamente e vagarosamente. Verificou-se se o peixinho estava agitando a solução homoganeamente (figura 1);



Figura 1: Bequer 1 (NaCl diluído em H₂O representando Persulfato de Amônio diluído em HCl 1 M) e Bequer 2 (H₂O representando HCl 1 M)

Após a lavagem com a acetona, a solução com NH₄OH 0,1 M precisa ser desdopada. Para isto, o “BOLO” de polímero deve ser colocado em 1000 ml da solução de NH₄OH em um bequer e deixado em agitação por dezesseis horas; Após a desdopagem, é necessária a medição do PH, para certificar-se de que está em torno de 10 (figura 2). Caso seja menor que o desejado, o

processo de desdopagem é repetido por mais algumas horas. Então, o “BOLO” é lavado com acetona.



Figura 2: Resultado da fase de Desdopagem.

Secagem:

A solução de PANi é deixada a vácuo para sucção até que não haja nenhuma gota e, em seguida, o polímero deve ser colocado em uma placa de Petry (figura 3). Isto deverá ser feito com uma espátula cuidadosamente, para que os filtros de papel não sejam misturados ao pó (figura 3); A placa, juntamente ao polímero, deverá ser colocada na dessecadora, a fim de ser submetida ao vácuo da bomba mecânica, e deixada por vinte e quatro horas ou mais.



Figura 3: Resultado da fase de secagem da PANi.

A segunda etapa consistiu na preparação do poliestileno (PS). Inicialmente pesou-se 1,2g de Poliestileno (PS) e depois 12,3ml de THF e misturou lentamente ao PS (figura 6). Feito isso, colocou-se a mistura no agitador magnético a 65°C por 50 minutos, procedimentos capturados pela Figura 6. Houve também a realização a limpeza do vidro o qual foi depositado o PS, demonstrada pela Figura 7, de forma que no início emergiu-o em acetona e colocou por 180s na ultrassom, em seguida emergiu-o na solução de álcool isopropílico e também colocou na ultrassom durante 180s. Com o vidro limpo e seco, posicionou-o no culler. Tal culler foi ligado à uma fonte de alimentação e após os processos anteriores, depositou-se a solução de PS com o auxílio de uma micropipeta de 50 μ L, ligou-se a fonte com 12V de D.D.P. e deixou a amostra girando por 1 minuto (figura 4).



Figura 4: PS/ PS e THF

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Após a deposição do poliestireno (PS) foi feita a análise da morfologia da amostra para identificar se haviam buracos no material, o que se objetivava durante todo o processo. Pois em tais aberturas será depositada bicamadas de Pani/PVS, a fim de analisar o comportamento elétrico desse material, comparando-o com as bicamadas de Pani/PVS depositadas no vidro. Tal análise foi feita por meio da técnica AFM (microscopia de força atômica) e foi obtido os buracos esperados, apesar de estarem um pouco irregulares (figuras 5-6), tais irregulares não afetaram o resultado, visto que possibilitará condições para a deposição da Pani/PVS.

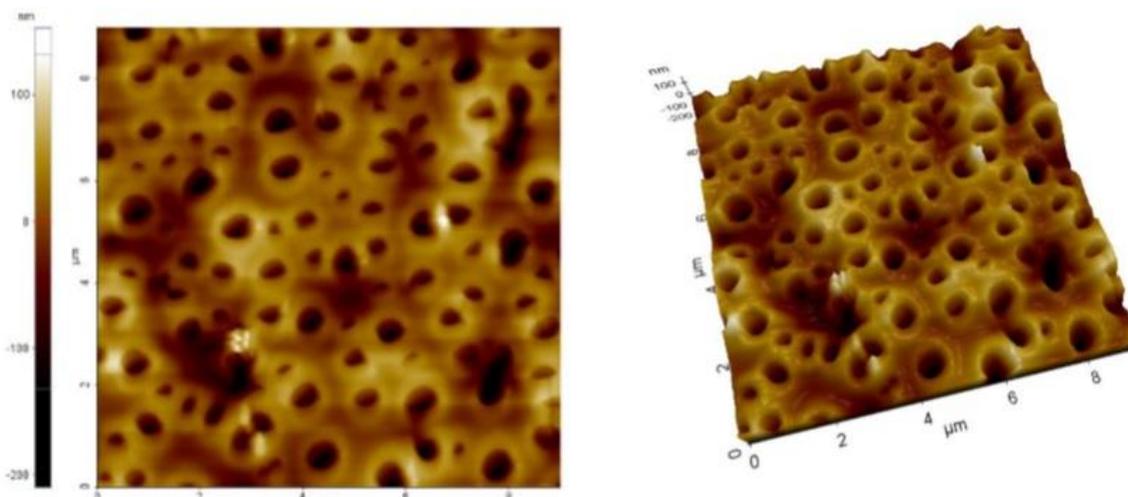


Figura 4 e 5: Imagem obtida a partir da análise morfológica por meio de AFM.

O processo de modificação das fibras de sisal com polianilina provoca uma mudança de coloração do material, como podemos observar na Figura 6:

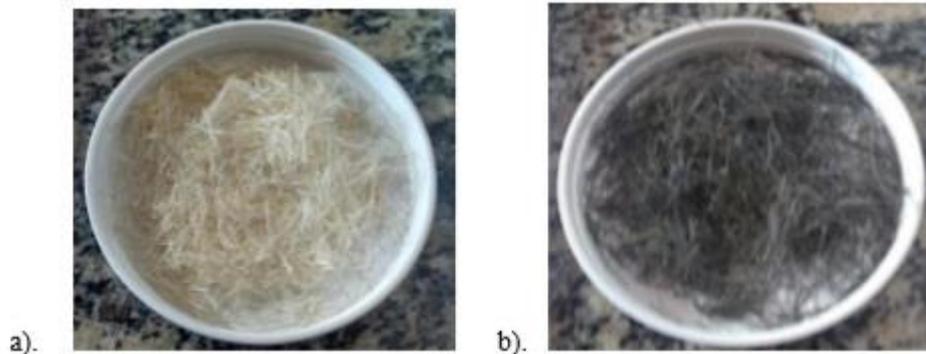


Figura 6 - a) Fibra do sisal picotada antes do tratamento alcalino **b)** Fibra do sisal após o tratamento alcalino.

Esta mudança de cor foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados desta análise foi um visível aumento da rugosidade da fibra, como pode ser observado na Figura 7:

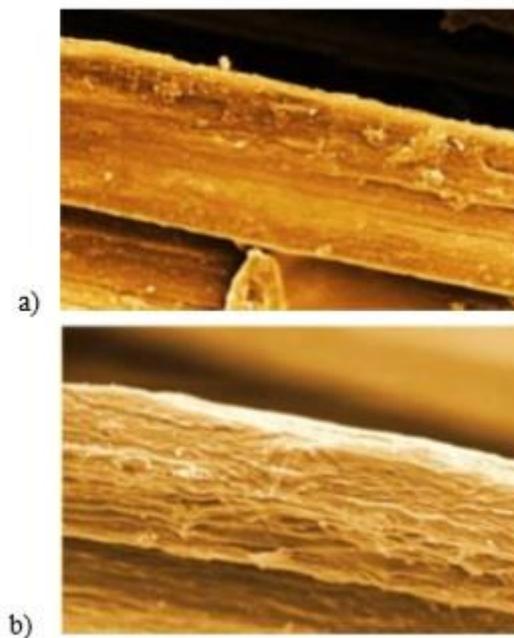


Figura 7 - Imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura na ordem de 10 μ m. **a)** Fibra antes do tratamento **b)** fibra após tratamento alcalino.

O aumento da rugosidade é de essencial importância para a adesão PAni/fibra. Como o tratamento alcalino removeu 6% da lignina presente na fibra, este espaço melhorou a adesão da PAni no processo de polimerização “in situ”. Para a análise eletromecânica do sistema compósito, foi construído um porta-amostras para medidas de resistividade elétrica capaz de suportar as condições de compressão aplicadas ao longo do procedimento. Este portaamostras foi conectado a um Eletrômetro Keithley como mostra o esquema da Figura 8.

Após a conexão, o porta-amostras é acondicionado entre os pratos da máquina de ensaios universais EMIC DL 2000.

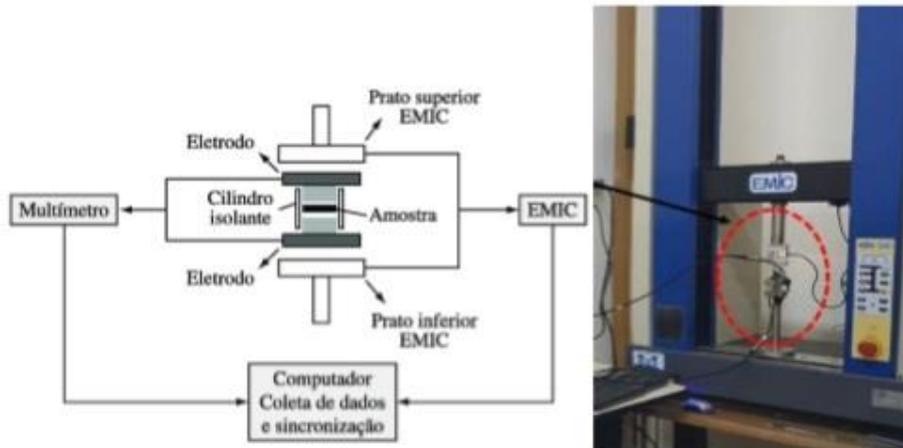


Figura 8: a) Esquema montagem da análise eletromecânica. b) Equipamento EMIC.

Os resultados apresentados nos gráficos a seguir mostram a variação da corrente em relação a uma tensão variando de 0V a 3V e a pressão aplicada variando entre 0,0 MPa e 1,0 MPa.

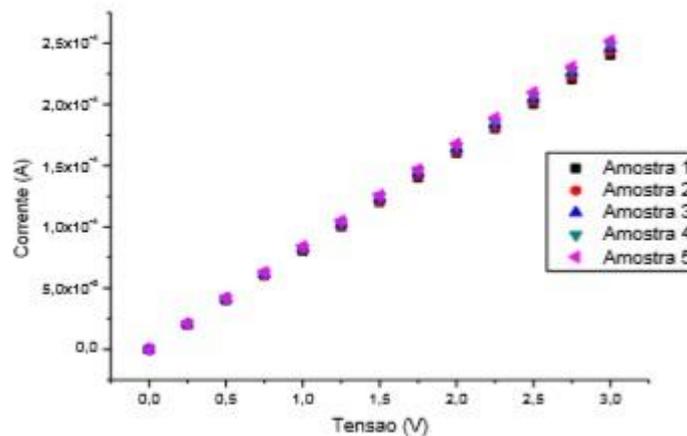


Gráfico 1: Variação da corrente elétrica em uma tensão (0-3V) sobre Pressão 0.

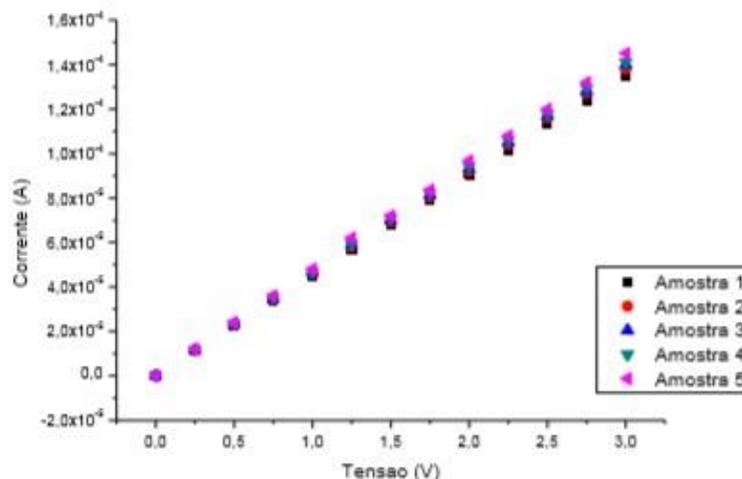


Gráfico 2: Variação da corrente elétrica em uma tensão (0-3V) sobre Pressão 0,25MPa.

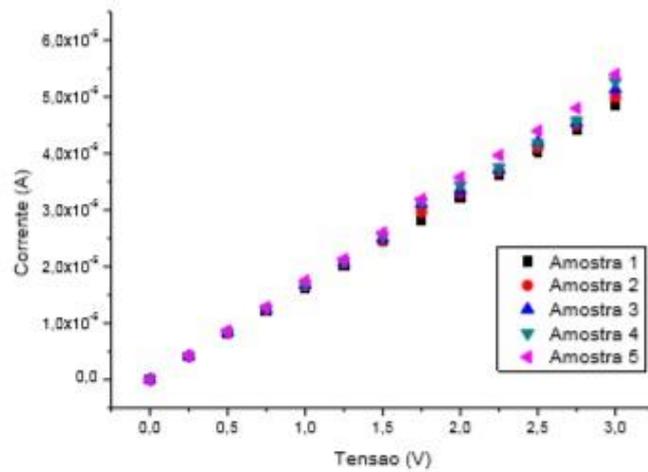


Gráfico 3: Variação da corrente elétrica em uma tensão (0-3V) sobre Pressão 0,50 Mpa.

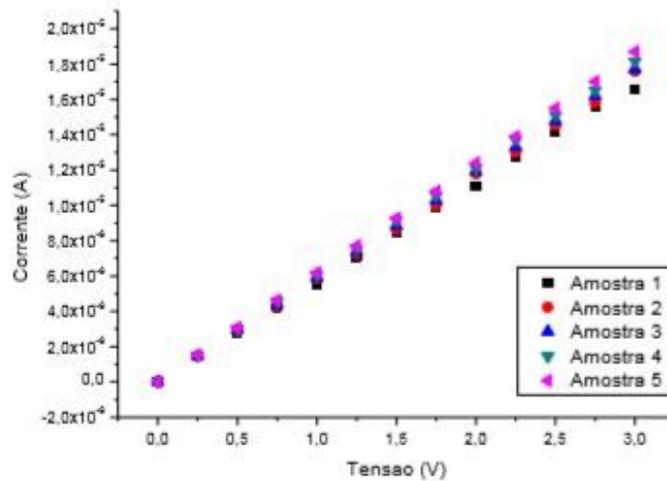


Gráfico 4: Variação da corrente elétrica em uma tensão (0-3V) sobre Pressão 0,75 Mpa.

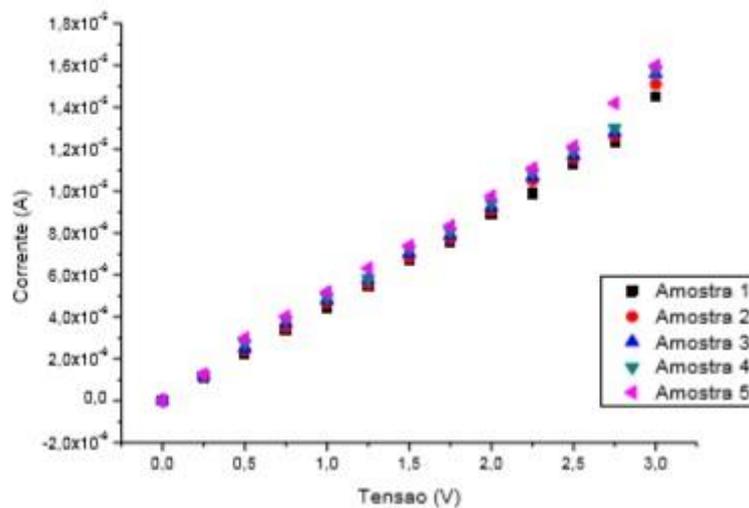


Gráfico 5: Variação da corrente elétrica em uma tensão (0-3V) sobre Pressão 1 Mpa.

Colocando o fator de correção em cada gráfico obtemos o seguinte o seguinte resultado para cada mudança de pressão como visto no Gráfico 6.

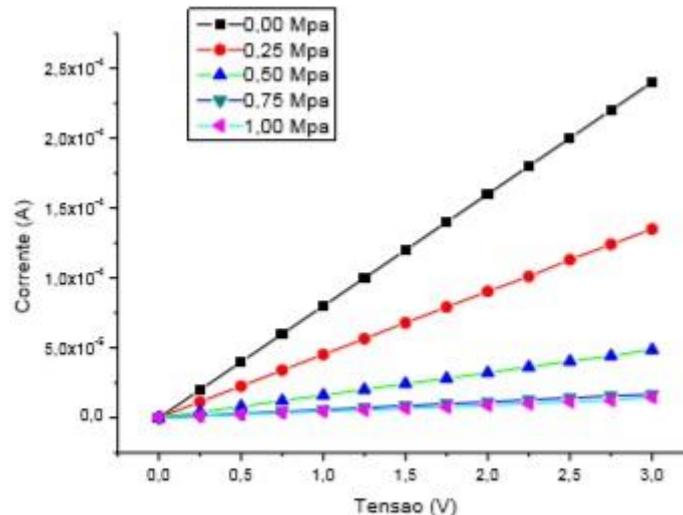


Gráfico 6: R2 do sistema compósito em ocasião das variações de pressão.

Pode-se observar pelos resultados apresentados que o sistema compósito da Amostra 1 (menor concentração de PANi), demonstrou melhores medidas e resultados dentro do esperado, não sofrendo degradação como os demais. Ademais observamos que o sistema compósito se tornou eletricamente mais resistente em função da pressão aplicada. Como podemos observar os dados do gráfico 7.

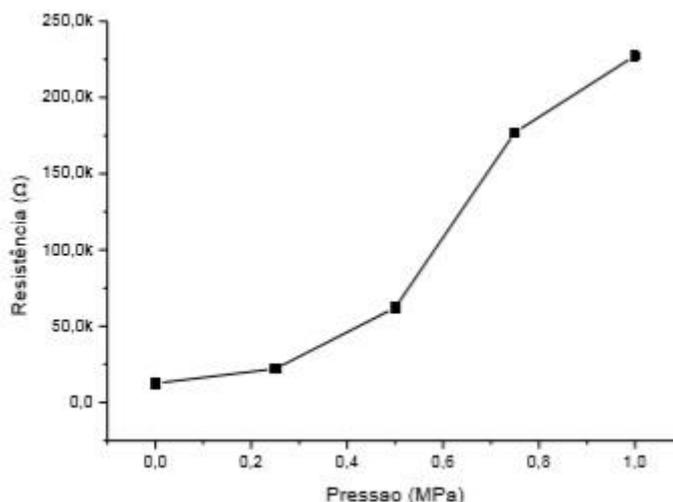


Gráfico 7: Aumento da resistência em função da pressão.

O sistema compósito produzido se torna mais resistivo com a aplicação de pressão mecânica. Esse aumento da resistência elétrica do dispositivo Sisal/PAni torna possível a aplicação do mesmo como sensor de pressão em locais onde a faixa de medida esteja entre 0 MPa e 1 MPa.

CONCLUSÕES:

A área da física da matéria condensada apesar de desenvolvida, ainda apresenta muitas partes que podem se tornar mais eficientes diante de medições. Um exemplo é a medição dos níveis de

ureia no sangue. Neste trabalho, foi tratada a otimização de um sensor de ureia a partir da preparação e caracterização de filmes de polianilina (PAni) e PAni/ PVS/nanopartículas de ZnO e nanotubos de carbono. Foi realizada primeiramente a síntese da polianilina (PAni), posteriormente do Poliestileno (PS) e enquanto isso, o sensor de pressão foi um instrumento estudado para ser aprimorado e os programas na IDE do Arduino foram construídos de forma a possibilitarem o funcionamento desejado para os dispositivos utilizados, como motor de passo, motor de corrente contínua e sensor de cor e estudadas as possibilidades de construção de um aplicativo de modo a coletar os dados de cada amostra através de fotos e de uma câmera à vácuo. No decorrer do trabalho, houve algumas dificuldades quanto aos recursos para a finalização do sensor, utilização dos laboratórios para a caracterização dos filmes produzidos e ao tempo necessário de aprendizagem para a fabricação do aplicativo. Apesar disso, conseguiu-se resultados tanto no campo da esquematização do sensor quanto nas sínteses dos nanomateriais. O efeito em relação a aquisição de experiência no campo estudado também foi algo promissor. Adquiriu-se prática nos laboratórios frequentados para a os experimentos executados, no avanço do mecanismo do sensor e estruturação dos programas, além da escrita científica e acadêmica em relatórios e apresentações em eventos na instituição de ensino do qual o projeto é vinculado. O trabalho em equipe tornou-se mais eficiente com o desenvolvimento das tarefas, porém o tempo foi uma das questões que influenciaram à não conclusão de todos os objetivos do projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- CHIANG C.K.; FINCHER C.R.; JR., PARK Y.W.; HEEGER A.J. "Electrical conductivity in doped polyacetylene." *Phys.Rev. Lett.*, v. 39, p. 1098-1101, 1997.
- JAISWAL M., Menon R. "Polymer electronic materials: a review of charge transport." *Polymer Internation*, v.55, p.1371-1384, 2006.
- GREENHAM N.C., FRIEND R.H. "Semiconductor device physics of conjugated polymers." *Sol. Stat. Phys.* v. 49, 1, 1995.
- CORREA, A. A., PAULA, G.F., PEREIRA, R. C., NAIME, J.M., MATTOSO L. H. C., BULHÕES, L. O. S. "Língua eletrônica para café usando sensores de PHMB/PEDOT-PSS, PHMB/Ftalocianina e microeletrodo sem filme." In: 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- TOKO, K. Electronic Tongue. "Biosensor and Bioelectronic." *Essex*, v. 13, no 6, p. 701709, 1998.
- TOKO, K. Taste sensor. "Sensors and Actuators B. Chemical." *Lausanne*, v. 64, p.205215, 2000.
- D'AMICO, A; DI NATALE, C.; PAOLESSE, R. "Portraits of glasses and liquids by arrays of nonspecific chemical sensors: trends and perspective." *Sensors and Actuators B Chemical*, *Lausanne*, v. 68, p. 324-330, 2000.
- SOUZA, F.G; PAIVA, L.O; MICHEL, R.C.; OLIVEIRA, G.E. "Modificação da Fibra de Coco com Polianilina e o seu Uso como Sensor de Pressão." *Polímeros*, v.21, no 1, p. 39-46, 2011.
- POPE M.; SWENBERG C.E. "Electronic Process in Organic Crystals and Polymers." 2nd. Ed., Oxford University Press, 1999.
- NALWA H.S. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. V.4, John Wiley & Sons, 1997. BERNIER P. Advances in Synthetic Metals: Twenty Years of Progress in Science and Technology. 1st Ed., Elsevier, 1998.
- EISING, M. "Dispositivos Sensores de Gases Baseados no Compósito Nanotubos de Carbono e Polianilina." Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2014.
- YILMAZ O.F.; CHAUDHARY S.; OZKAN M. "A hybrid organic-inorganic electrode for enhanced charge injection or collection in organic optoelectronic devices." *Nanotechnology*, v.17, p.3662-

3667, 2006.

S. W. KIM, B. H. HWANG, J. H. LEE, J. I. KANG, K. W. MIN, W. Y. KIM, 2,4-in monochrome small molecular OLED display for mobile application, Current Applied Physics, no 2, p. 335, 2002.

HIGGINS R.W.T.; ZIDI N.A.; MONKMAN A. P. “Emeraldine base polyaniline as an alternative to poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hole-transporting layer.” Advanced Functional Materials, v. 11, Issue 6, p. 407-412, 2001.

CARTER S. A.; ANGELOPOULOS M.; KARG S.; BROCK P. J.; SCOTT J. C. “Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance”. Appl. Phys. Lett. v. 70, p. 2067, 1997.

PAUL, G.K.; BHAUMIKA, A.; PATRA, A.S.; BERA, S.K. “Enhanced photo-electric response of ZnO/polyaniline layer-by-layer self-assembled films Materials Chemistry and Physics.” v. 106, p. 360–363, 2007.

SALVATIERRA, R.V.; OLIVEIRA, M.M.; ZARBIN, A.J.G. “Nanocompósitos de nanotubos de carbono e polianilina obtidos por polimerização interfacial.” 32ª reunião anual da Sociedade Brasileira de Química.

DUTTA K.; DE, S. K.; “Double dielectric relaxations in SnO₂ nanoparticles dispersed in conducting polymer.” Journal of Applied Physics, no 102, p.084110, 2007.

EDERTH, J; HESZLER, P.; HULTA’KER, A.; NIKLASSON, G.A.; GRANQVIST, C.G. “Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties.” Thin Solid Films, v. 445, p.199-206, 2003.

Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual:

III Seminário de Inovação, Pesquisa, PósGraduação e Extensão (III SIPEX), realizada no dia 16/10/2018 no IFMG Campus Ouro Preto.