

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**KAUANY INAIÊ PELIZARI KÜHL**

**INVESTIGAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO  
PARA A POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**KAUANY INAIÊ PELIZARI KÜHL**

**INVESTIGAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO  
PARA A POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA**

**Investigation of the technical viability of the use of ozone for the  
polymerization of aniline**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello.

Coorientador(a): Profa. Dra. Silvane Morés.

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**KAUANY INAIÊ PELIZARI KÜHL**

**INVESTIGAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DO OZÔNIO  
PARA A POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 10 de dezembro de 2021

---

Claiton Zanini Brusamarello  
Doutor  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Silvane Morés  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Tânia Maria Cassol  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

Dedico este trabalho à quem me apoiou e esteve do meu lado em cada momento dessa jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello, pelos ensinamentos, e principalmente por ter me apresentado a imensidão do universo polimérico. Obrigada por me incentivar e por confiar a mim o tema desse trabalho.

À Profa. Dra. Silvane Morés, por toda a disposição que teve em me ensinar e em me emprestar o inesquecível ozonizador.

À minha mãe, Hellen, minha super heroína, pois sem ela eu não conseguiria ter finalizado mais essa etapa. Ela foi minha maior incentivadora e amiga nessa jornada. Agradeço imensamente pelos sacrifícios que teve que fazer para que eu pudesse realizar o meu sonho de me formar na tão sonhada Universidade Tecnológica Federal do Paraná no curso que eu sempre quis.

À minha família, em especial a minha irmã Taynah, ao meu pai Wagner, ao meu padrasto Luiz Carlos, a minha vó Tereza, a minha tia Eliz, ao meu tio Marcelo e ao meu primo João, que não mediram esforços em me ajudar quando precisei, tenha sido em mudanças de apartamento, nas viagens que precisei fazer, ou nas vezes que tiveram que me buscar em Francisco Beltrão, agradeço a todos vocês imensamente.

Agradeço ao meu amor, Ales, por todo o companheirismo, carinho e incentivo. Você fez todo esse processo ser mais leve e alegre, assim como tudo é ao seu lado sempre.

Também gostaria de agradecer ao meu grupo de amigos e colegas de turma, mais que especiais, que sempre estiveram ao meu lado durante todo esse tempo da graduação, Bruna, Ingrithy, Israel, Larissa, Marina e Patrícia, vocês são muito especiais para mim.

Agradeço aos demais amigos e colegas que de certa forma contribuíram para a minha evolução. Em especial aos que fizeram parte da mesma gestão que eu no Centro Acadêmico de Engenharia Química, e ao pessoal da Bateria Marrecada.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte da minha jornada, desde a pré-escola até a universidade, todos vocês formaram a acadêmica que sou hoje.

À Universidade Federal Tecnológica do Paraná – Francisco Beltrão, que foi meu lar durante esses anos de graduação e me deu todo o acolhimento que precisei.

À minha sobrinha e afilhada Ana Clara, que me ensinou como é amar infinitamente, e como é ser amada da forma mais pura.

E por fim a Central de Análises de Pato Branco e ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais de Curitiba, ambas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

*“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.”*

– Antoine de Saint-Exupéry

## RESUMO

Os polímeros são macromoléculas derivadas da junção de muitas unidades de moléculas pequenas, os monômeros. Um polímero bastante utilizado e famoso é a polianilina (PAni). O presente estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade de polimerizar a anilina através do processo de ozonização sem precisar de um agente oxidante ou um codopante. Para a realização da síntese polimérica da anilina em meio ácido através do processo de ozonização, os ensaios experimentais foram realizados em soluções com diferentes valores de pH (2,00, 4,00 e 6,00) em três temperaturas (4, 25 e 50 °C) com três tempos de ozonização (30, 60 e 90 s), tendo um tempo de 4 dias de descanso das amostras após o processo de ozonização. Após esses experimentos foi escolhido o melhor pH de reação que foi o 2,00, no melhor tempo de ozonização (90 s), na temperatura mínima e máxima de 4 e 50 °C, com um intervalo de descanso de 4 e 8 dias. As amostras foram caracterizadas por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e gravimetria. Com base nas análises de TGA e DSC, constatou-se que mesmo com as mudanças de temperatura e dos tempos de descanso não houve alteração nas análises térmicas das amostras, mostrando que mesmo com essas alterações a resistência térmica continuou a mesma nas quatro amostras escolhidas. Com a análise por FTIR foi possível observar os grupos funcionais presentes nas amostras através das bandas de estiramento. A análise por MEV serviu para analisar a estrutura morfológica das amostras. A partir das caracterizações realizadas, foi possível verificar que ocorreu a produção da polianilina oxidada em meio ácido através do processo de ozonização, possuindo um grande potencial de aplicação em células solares, LEDs, coberturas anticorrosivas entre outras inúmeras aplicações.

**Palavras-chave:** polianilina; ozonização; polímero.



## ABSTRACT

Polymers are macromolecules derived from the joining of many small molecule units, the monomers. A widely used and famous polymer is polyaniline (PAni). The present study aimed to evaluate the possibility of polymerizing aniline through the ozonation process without the need for an oxidizing agent or a codopant. To carry out the polymeric synthesis of aniline in an acidic medium through the ozonation process, the experimental tests were carried out in solutions with different pH values (2.00, 4.00 and 6.00) at three temperatures (4, 25 and 50 °C) with three ozonation times (30, 60 and 90 s), with a rest period of 4 days for the samples after the ozonation process. After these experiments, the best reaction pH was chosen, which was 2.00, the best ozonation time (90 s), minimum and maximum temperature of 4 and 50 °C, with a rest interval of 4 and 8 days. The samples were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and gravimetry. Based on the TGA and DSC analyses, it was found that even with changes in temperature and rest times there was no change in the thermal analysis of the samples, showing that even with these changes the thermal resistance remained the same in the four chosen samples. With the FTIR analysis it was possible to observe the functional groups present in the samples through the stretch bands. The SEM analysis was used to analyze the morphological structure of the samples. From the characterizations carried out, it was possible to verify that the production of oxidized polyaniline in an acidic medium through the process of ozonation, has a great potential for application in solar cells, LEDs, anticorrosive coatings, among other numerous applications.

**Keywords:** polyaniline; ozonation; polymer.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação da fórmula estrutural da anilina.....	17
Figura 2 – Representação da fórmula estrutural do Politiofeno, do Polipirrol e da Polianilina .....	20
Figura 3 – Representação da polimerização por condensação.....	22
Figura 4 – Representação da polimerização por adição .....	22
Figura 5 – Representação da fórmula estrutural da Polianilina .....	23
Figura 6 – Representação do mecanismo de reação da polimerização da anilina através da oxidação química com persulfato de amônio.....	24
Figura 7 – Representação do mecanismo de reação da polimerização eletroquímica da anilina.....	25
Figura 8 – Gráfico de Pareto levando em conta somente os efeitos lineares com 95% de confiança.....	37
Figura 9 – Superfícies de respostas, em 3D e em 2D, respectivamente, correlacionando as três variáveis independentes: tempo e temperatura. A variável dependente é a massa formada de polianilina.....	38
Figura 10 – Superfícies de respostas, em 3D e em 2D, respectivamente, correlacionando as três variáveis independentes: pH e temperatura. A variável dependente é a massa formada de polianilina.....	38
Figura 11 – Superfícies de respostas, em 3D e em 2D, respectivamente, correlacionando as três variáveis independentes: pH e tempo. A variável dependente é a massa formada de polianilina.....	38
Figura 12 – Termogravimetria e Termogravimetria Derivada para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido.....	40
Figura 13 – Termogravimetria e Termogravimetria Derivada para a amostra K1.....	41
Figura 14 – Termogravimetria e Termogravimetria Derivada para a amostra K2.....	41
Figura 15 – Termogravimetria e Termogravimetria Derivada para a amostra K3.....	42
Figura 16 – Termogravimetria e Termogravimetria Derivada para a amostra K4.....	42
Figura 17 – Calorimetria Exploratória Diferencial para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido.....	43
Figura 18 – Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido .....	44
Figura 19 – Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido dando ênfase nas bandas de 1490 e 1562 $\text{cm}^{-1}$ .....	46
Figura 20 – Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica para a amostra K4 .....	47
Fotografia 1 – Processo de destilação da anilina no evaporador rotativo, modelo 901 da Fisatom.....	28
Fotografia 2 – Processo de ajuste do pH nas soluções .....	30
Fotografia 3 – Bomba de ar e ozonizador, modelo S009 da OzônioBras.....	31

Fotografia 4 – Solução que contém a polianilina após sair da centrífuga .....	32
Fotografia 5 – Amostras recém centrifugadas e prontas para irem para a estufa .....	32
Fotografia 6 – Amostras secas na estufa prontas para serem raspadas da placa e pesadas.....	32
Fotografia 7 – Polianilina polimerizada em meio ácido através da ozonização.....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados das variáveis independentes do DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional $2^3$ ) .....	29
Tabela 2 – DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional $2^3$ ).....	29
Tabela 3 – Dados das variáveis de melhor rendimento .....	33
Tabela 4 – Resultados das pesagens da polianilina .....	37
Tabela 5 – Nomenclatura das amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido e suas condições .....	40
Tabela 6 – Atribuição das principais bandas de absorção dos espectros de FTIR para a polianilina obtida pela ozonização em meio ácido.....	45

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Anilina</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2</b>	<b>Polímeros</b> .....	<b>18</b>
<b>3.3</b>	<b>Polímeros condutores</b> .....	<b>19</b>
<b>3.4</b>	<b>Polimerização</b> .....	<b>21</b>
3.4.1	Polimerização por condensação .....	21
3.4.2	Polimerização por adição .....	22
<b>3.5</b>	<b>Polianilina</b> .....	<b>23</b>
3.5.1	História da polianilina .....	23
3.5.2	Polimerização da anilina .....	24
<u>3.5.2.1</u>	<u>Polimerização química</u> .....	<u>24</u>
<u>3.5.2.2</u>	<u>Polimerização eletroquímica</u> .....	<u>25</u>
3.5.3	Aplicações da polianilina .....	26
<b>3.6</b>	<b>Ozonização</b> .....	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparação da anilina</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Delineamento experimental da síntese da polianilina</b> .....	<b>28</b>
<b>4.3</b>	<b>Preparo das soluções</b> .....	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>Preparação da anilina para a pesagem</b> .....	<b>31</b>
<b>4.5</b>	<b>Preparo das soluções que obtiveram o melhor rendimento</b> .....	<b>33</b>
<b>4.6</b>	<b>Teste de polimerização</b> .....	<b>34</b>
4.6.1	Análise termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) .....	34
4.6.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	34
4.6.3	Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) .....	35
4.6.4	Microscopia de varredura eletrônica (MEV) .....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese da anilina através da ozonização</b> .....	<b>36</b>

<b>5.2</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)</b> .....	<b>39</b>
<b>5.3</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>43</b>
<b>5.4</b>	<b>Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>44</b>
<b>5.5</b>	<b>Microscópio de varredura eletrônica</b> .....	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros são macromoléculas derivadas da junção de muitas unidades de moléculas pequenas, os chamados monômeros. Os polímeros podem ser subdivididos em dois grandes grupos: os naturais e os sintéticos. Os polímeros naturais ocorrem na natureza e podem ser extraídos por meio de métodos físicos ou químicos, como exemplos é possível citar o algodão, o amido, o colágeno, e o DNA. Alguns polímeros sintéticos que podem ser citados são os poliésteres, as borrachas, as poliamidas, os polipropilenos, os polietilenos etc. (BRAUMAN, 1991; LIU et al., 2018; COLMENARES; KUNA, 2017).

Os polímeros têm grande importância nos dias de hoje, sendo que o conhecimento sobre eles surgiu na segunda metade do século XIX. Porém foi somente em 1922 que a expressão polímero começou a ser utilizada com o mesmo teor que é usada nos dias de hoje. Esse fato se deu através do cientista alemão Hermann Staudinger (1881 – 1963), que apontou a teoria da macromolécula. O maior trunfo da descoberta dos polímeros, são que eles podem substituir materiais de maneira a manter, ou até mesmo, melhorar o funcionamento técnico e a qualidade dos produtos que irão constituir. Como exemplo disso, é possível citar os telefones celulares, que continuariam grandes e pesados se não fosse o avanço nos estudos sobre polímeros, entre tantas outras melhorias que eles possibilitam (NUNES; LOPES, 2014).

A primeira citação que relata o uso da polianilina data de mais de 150 anos atrás. A polianilina, também nomeada como PANi, é um polímero condutor que pertence ao grupo dos polímeros flexíveis, sendo ela o resultado da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. Em 1910 a síntese de polimerização da PANi foi enfim caracterizada por Green e Woodhead (FARIA, 2016; LEITE FILHO, 2018).

Já em 1980 MacDiarmid e seus colaboradores iniciaram as revisões de trabalhos que eram anteriores a eles e então perceberam que ao realizar a dopagem para semicondutores inorgânicos em polímeros na polianilina, quando ela está na sua forma de sal de esmeralda (ES), é possível perceber a existência de condutividade elétrica na partícula. Foi a partir dessa descoberta que ocorreu um crescimento nessa área de pesquisa (WALLACE, 2009).

O que fez com que a polianilina começasse a se destacar foi o fato de que ela é capaz de manifestar diversas propriedades físicas que podem se igualar às dos semicondutores convencionais. A polimerização da PANi é de fácil obtenção, e ela possui uma boa estabilidade térmica, possuindo um baixo custo em comparação a outros semicondutores. Por unir as propriedades ópticas e elétricas dos metais e dos semicondutores orgânicos, os polímeros condutores são conhecidos também como metais sintéticos. Esse polímero condutor pode ser utilizado em diversos campos da tecnologia, como em: proteção contra corrosão (BARROS, 2011), supercapacitores, sensores químicos e biológicos (HANSEN, 2017), células fotovoltaicas (MOREIRA, 2017), materiais condutores (SCHEMID, 2001) e construção de dispositivos eletromecânicos e eletrocromáticos (AUGUSTO, 2009; LIMA et al., 2018).

São grandes as dificuldades que se encontram na hora de sintetizar partículas nanométricas, uma delas é a dificuldade de evitar que aconteçam a aglomeração dessas partículas. Existem vários métodos para efetuar a síntese de polímeros que possam ser modificados para se tornarem polímeros condutores, no entanto existem duas principais, são elas: a polimerização química, como no estudo *“A comparative study of reaction kinetics of in-situ chemical polymerization of polypyrrole onto various textile fibres”* (CHATTERJEE; MAITY, 2017), e a polimerização eletroquímica, como no estudo *“Electrochemical Polymerization Provides a Function-Integrated System for Water Oxidation”* (IWAMI et al., 2021).

Existem vários estudos e experiências que foram feitos para realizar a síntese de nanopartículas de polímeros e conseguir evitar o problema de aglomeração dessas partículas. No meio desses estudos está o *“Nova síntese de nanoesferas de polipirrol estáveis usando ozônio”*, que desenvolveu uma nova metodologia simples para realizar a síntese aquosa de nanoesferas de polipirrol estáveis e não aglomeradas. O polipirrol (PPy) um outro tipo de nanopartícula à base de carbono que também é amplamente utilizado e com esse método não é necessário o uso de agentes oxidantes ou codopantes, ele usa apenas monômero de pirrol, água e ozônio (VETTER et al., 2011).

Tendo isso em vista, o propósito deste trabalho é investigar a possibilidade da viabilidade técnica da utilização do ozônio para a polimerização da anilina ao utilizar o método do artigo citado no parágrafo anterior como referência para sintetizar as nanoesferas de polianilina, para isso foram realizadas as análises de



Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e gravimetria para a caracterização do material e apontar possíveis aplicações do material gerado.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Realizar a polimerização da anilina através do método de ozonização e efetuar a caracterização do material que irá ser produzido para então, poder sugerir áreas de aplicabilidade.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Aplicar a técnica de polimerização da anilina através da ozonização;
- b) Otimizar o método de ozonização avaliando os parâmetros temperatura, pH e tempo de ozonização para obtenção do maior rendimento do polímero formado;
- c) Caracterizar o material formado através das análises por FTIR, TGA, DSC e MEV;
- d) A partir das análises de caracterização do material, apontar possíveis áreas de aplicação do polímero.

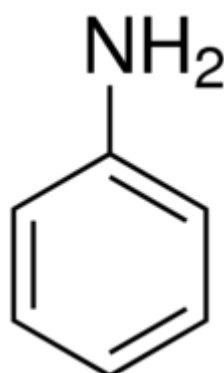
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nas seções a seguir, será feita a fundamentação teórica acerca do tema em estudo, relatando com mais profundidade a anilina, os polímeros, a polimerização, a polianilina e a ozonização.

#### 3.1 Anilina

A anilina (Figura 1), também conhecida como aminobenzeno, é uma amina aromática (composto orgânico) de fórmula química  $C_6H_5NH_2$ . Na molécula de amina têm um anel de benzeno que está ligado a um grupo amino, que pode ser derivado do alcatrão de carvão. A anilina é uma substância oleosa, que tem uma cor que vai do translúcido ao marrom-amarelado quando sofre oxidação. Ela pode se misturar com diversos solventes orgânicos, inclusive a água, que é conhecida como o solvente universal. O aminobenzeno é líquido a temperatura ambiente e ferve a cerca de  $180^{\circ}C$ . Ele é uma substância inflamável que exala excessiva fumaça quando queimada (UNGVARSKY, 2017).

Figura 1 – Representação da fórmula estrutural da anilina



Fonte: Sigma Aldrich (2021)

A anilina foi isolada pela primeira vez em 1826 por C. J. Fritzsche. Esse composto possui uma vasta gama de aplicações, sendo que a primeira delas foi como corante de tecidos. Essa descoberta ocorreu de forma acidental quando William Henry Perkin, em 1840, estava tentando sintetizar quinino a partir das aminas do alcatrão de carvão, usou um pano para limpar os tubos de ensaio que estava utilizando, e então notou que enquanto secava um dos tubos que continha

anilina, acabou manchando o pano de uma cor roxa, e então foi assim que a anilina se tornou o primeiro corante sintético a existir (WILLIAN, 2017).

Ela é utilizada nos dias de hoje principalmente na indústria química, na produção de corantes, medicamentos, aceleradores de borracha, antioxidantes, isocianatos, herbicidas e fungicidas, sendo ainda um constituinte da fabricação do petróleo, de alguns plásticos e explosivos (UNGVARSKY, 2017). Além dessas aplicações, a anilina é um intermediário indispensável na fabricação de poliuretanos, a espuma de poliuretano pode ser encontrada em materiais de construção, colchões e automóveis (WINTER; MEYS; BARDOW, 2021).

### **3.2 Polímeros**

A palavra polímero significa “várias partes” e define uma molécula extensa composta de unidades químicas repetidas que são ligadas por ligações covalentes. O que diferencia os polímeros das outras moléculas é o fato de sua cadeia ser composta pela recorrência de subunidades iguais, parecidas ou complementares.

A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero. Sendo que o polímero é criado a partir da junção de vários monômeros, porém essa ação só pode ser realizada se o monômero tiver uma funcionalidade igual ou maior que dois. A funcionalidade de uma molécula pequena é a capacidade que ela tem de se ligar a outras moléculas, ou seja, o número de ligações que ela tem disponível. No que concerne a funcionalidade de um monômero, ele pode ser mono, bi, tri e polifuncional, salientando que uma molécula monofuncional não possui a capacidade de criar polímeros (SILVEIRA, 2015).

A partir dos monômeros, podem ser formados os homopolímeros, que são cadeias constituídas por apenas um tipo de monômero, e os copolímeros, cadeias constituídas por diferentes tipos de monômeros (MATOS, 2015).

Os polímeros ainda que tenham uma caracterização química bem definida, podem apresentar diversas conformações e compreender diferentes propriedades (ALMEIDA, 2015). Possuem massa molecular elevada e ligações interatômicas primárias, dispondo de segmentos químicos repetidos variados, as macromoléculas, que descendem de monômeros repetidos de baixo peso molecular. (MANO; MENDES, 2013).

Existem duas classes de polímeros: os naturais e os sintéticos. Os polímeros naturais são utilizados pelo homem desde os tempos mais antigos, como é o caso da seda, do amido, das ceras, da celulose, entre outros. Já a síntese de polímeros sintéticos foi descoberta somente no século XX, pelo químico alemão Hermann Staudinger (1881 – 1963), quando ele propôs a teoria da macromolécula. O começo das pesquisas e aplicações dos polímeros sintéticos no início do século passado colaborou muito na revolução tecnológica que existe atualmente (SANTOS, 2014). Os polímeros sintéticos mais comuns são aqueles formados por unidades repetitivas simples. Como exemplo de polímeros sintéticos é possível citar: o Poli(cloreto de vinila) (PVC), o Poli(tetrafluoretileno)/TEFLON (PTFE), o Poli(tereftalato de etileno) (PET), Poliuretano (PU), Policarbonato (PC), entre outros (NUNES; LOPES, 2014).

Essas macromoléculas se tornaram essenciais nos dias de hoje, pois elas possuem a capacidade de entrar no lugar de materiais de forma a manter ou melhorar o desempenho técnico e a qualidade do produto que irão compor (NUNES; LOPES, 2014). Os polímeros trazem diversas vantagens, como a resistência mecânica e à corrosão, facilidade de processamento, leveza, transparência, entre outros. Suas aplicações variam de coisas simples como embalagens alimentícias a tecnologias mais complexas como o revestimento de naves e foguetes espaciais (SANTOS, 2014).

Os polímeros podem ser utilizados para resolver diversos problemas relacionados à tecnologia, uma vez que sua aplicação é fácil e vasta, e eles são materiais leves, flexíveis e isolantes.

### **3.3 Polímeros condutores**

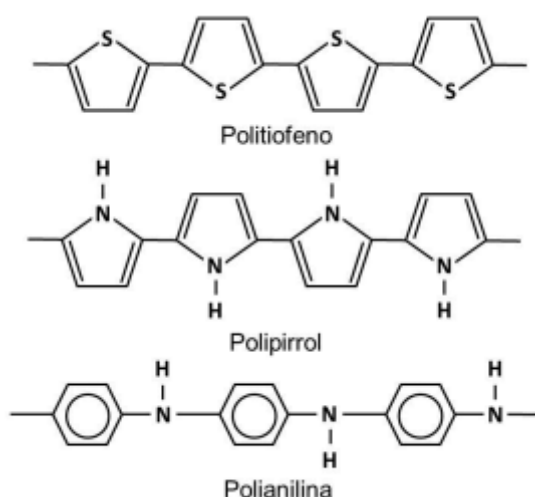
A maioria dos polímeros não manifestam propriedades que o ajudem a conduzir eletricidade, uma vez que eles não têm uma quantidade de elétrons livres que seja suficiente para compartilhar durante o processo de condução (LIMA, 2018).

No entanto por volta da década de 50, surgiu a ideia de unir as propriedades elétricas dos metais com as propriedades mecânicas dos polímeros, ocorrendo então a criação dos polímeros condutores extrínsecos, nos quais a carga condutora precisa ser adicionada ao processo. Já a partir da década de 70, os polímeros condutores intrínsecos começaram a ser estudados, essa classe de polímero

conduz corrente elétrica sem precisar da inserção de cargas condutoras. Os polímeros condutores foram descobertos de maneira acidental em 1976 por um estudante do Instituto de Tecnologia de Tóquio, Hideki Shirakawa, que ao tentar sintetizar o poliacetileno (pó preto), sem a intenção, usou uma quantidade 1000 vezes maior de catalisador do que precisava, e produziu um filme prateado, após esse incidente, Shirakawa se juntou a MacDiarmid e Heeger, em 1977, para estudar melhor a síntese ocorrida. Foi a partir dessa colaboração que os estudos da condutividade elétrica em polímeros foram aperfeiçoados. A síntese do poliacetileno revelou que não há motivos para que um polímero orgânico não possa ser um condutor de eletricidade adequado (FAEZ, 2000).

Os polímeros condutores dispõem de uma capacidade chamada electrocromica, isso significa que um material pode mudar, de maneira reversível, sua cor, quando uma tensão elétrica externa é aplicada. Essa alteração de cor ocorre quando existe uma certa redução, ou oxidação, através de uma diferença de potencial elétrico. A partir disso, é possível dizer que todos os polímeros condutores possuem potencial para serem electrocromicos, no entanto, os mais utilizados são os aromáticos derivados de polianilina (PANi), polipirrol (PPy) e politiofeno (PT) (Figura 2) (LIMA, 2018).

**Figura 2 – Representação da fórmula estrutural do Politiofeno, do Polipirrol e da Polianilina**



**Fonte: Lima (2018)**

Com essas novas propriedades, os polímeros condutores, também conhecidos atualmente como metais sintéticos, estabeleceram um nível alto de competição com materiais condutores, sendo amplamente usados. Com as

propriedades semicondutoras e eletroquímicas dos polímeros, eles começaram a ser aplicados em diversas áreas, como em: dispositivos eletrocromáticos (AUGUSTO, 2009; LIMA et al., 2018), dispositivos fotovoltaicos (MOREIRA, 2017), sensores (HANSEN, 2017), diodos emissores de luz, músculos artificiais, LEDs, anticorrosivos, entre outros (FAEZ, 2000).

### 3.4 Polimerização

A polimerização é uma reação na qual moléculas pequenas, os monômeros, que podem ser do mesmo tipo ou de tipos diferentes, são combinados quimicamente para gerar estruturas maiores, as macromoléculas.

A reação de polimerização só acontece se os monômeros possuírem uma funcionalidade igual ou maior que dois, isso porque a reação de polimerização depende do número de ligações disponíveis que um monômero dispõe, se ele tiver apenas uma ligação disponível, ele pode no máximo formar um dímero.

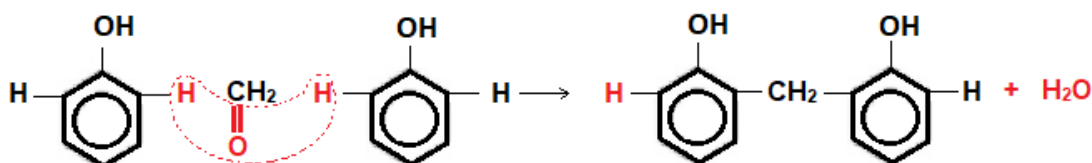
Em 1929, Wallace Carothers, químico estadunidense, dividiu a polimerização em duas categorias com base na estrutura dos polímeros, a polimerização por condensação e a polimerização por adição. Já em 1953, Paul John Flory, outro químico estadunidense, separou os tipos de polimerização em cadeias e etapas com base no mecanismo da reação. As duas classificações são muito próximas, a polimerização do tipo etapas é uma condensação que acontece entre monômeros polifuncionais ou diferentes, e a polimerização do tipo cadeia é uma reação de adição de monômeros insaturados, na qual subprodutos são formados (SILVEIRA, 2015).

#### 3.4.1 Polimerização por condensação

A polimerização por condensação (Figura 3), também conhecida como polimerização em etapas, engloba as reações em que o monômero é polimerizado por etapas, ou passo a passo, liberando moléculas de baixa massa molecular relativa, como a molécula de  $H_2O$ . Porém, existem reações nas quais essa molécula não é liberada, como é o caso do poliuretano. Cada etapa desse tipo de polimerização é basicamente uma reação entre grupos funcionais de moléculas,

fazendo com que a polimerização por condensação seja mais lenta do que a pôr adição. O polímero de condensação não precisa possuir insaturações em sua cadeia carbônica, no entanto, é necessário que os monômeros possuam grupos funcionais em suas cadeias carbônicas, dando origem a novas funções orgânicas no polímero. Exemplos desse polímero são o poliéster e o poliuretano, como foi mencionado anteriormente (RODRIGUES, 2012).

Figura 3 – Representação da polimerização por condensação

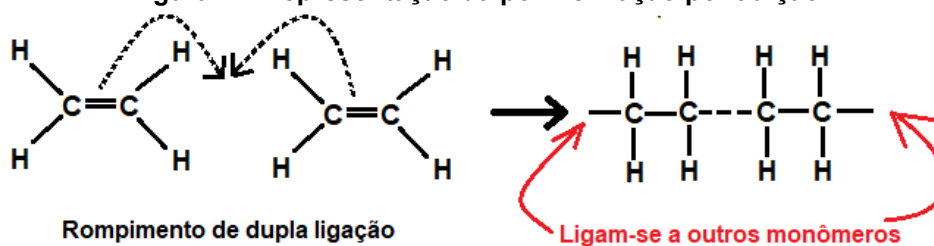


Fonte: Autoria própria (2021)

#### 3.4.2 Polimerização por adição

Na polimerização por adição (Figura 4) o monômero é completamente absorvido no polímero. Esse processo de síntese ocorre a partir da repetição de adição de um mesmo monômero, sendo que esses monômeros possuem insaturações em sua cadeia carbônica, diferentemente da polimerização por condensação. A reação de polimerização por adição compreende diversos passos, como a iniciação, na qual há a formação de um sítio reativo a partir de um iniciador e um monômero, a propagação da reação a partir dos centros reativos, e a terminação da reação, onde o polímero para de crescer. Um exemplo desse tipo de polímero é o poliestireno (RODRIGUES, 2012).

Figura 4 – Representação da polimerização por adição



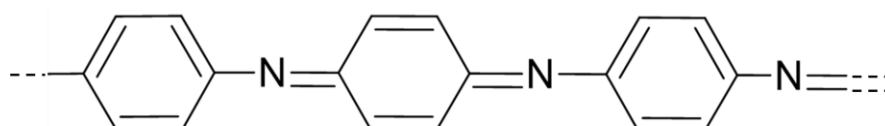
Fonte: Autoria própria (2021)



### 3.5 Polianilina

A polianilina (Figura 5), também conhecida como PANi, é um polímero condutor que faz parte da família dos polímeros flexíveis. A síntese da polianilina ocorre devido a polimerização oxidativa da anilina em meio ácido.

Figura 5 – Representação da fórmula estrutural da polianilina



Fonte: Autoria própria (2021).

#### 3.5.1 História da polianilina

As primeiras informações sobre o uso da polianilina datam por volta de 1860, quando ela era utilizada como corante de algodão e era conhecida como negro de anilina. O tempo foi passando e pouco foi estudado sobre esse composto químico. Foi somente em 1910 que a sua síntese foi enfim caracterizada por Green e Woodhead. Já em 1980, MacDiarmid e seus companheiros acadêmicos iniciaram as revisões bibliográficas de trabalhos que eram de antes de sua época e, então, perceberam que ao aplicar o conceito de dopagem para semicondutores inorgânicos na polianilina, quando ela está na sua configuração de sal de esmeralda, era possível criar uma condutividade elétrica (FARIA, 2016).

A PANi começou a se sobressair devido a sua capacidade de manifestar diversas propriedades físicas que são muito semelhantes à de materiais semicondutores tradicionais. A polianilina é um dos polímeros mais utilizados, uma vez que a sua polimerização é de fácil obtenção, além disso, ela possui uma boa estabilidade térmica e um baixo custo. Por unir as propriedades ópticas e elétricas dos metais e semicondutores inorgânicos, a polianilina é conhecida como um metal sintético, sendo um polímero condutor (AUGUSTO, 2009).

### 3.5.2 Polimerização da anilina

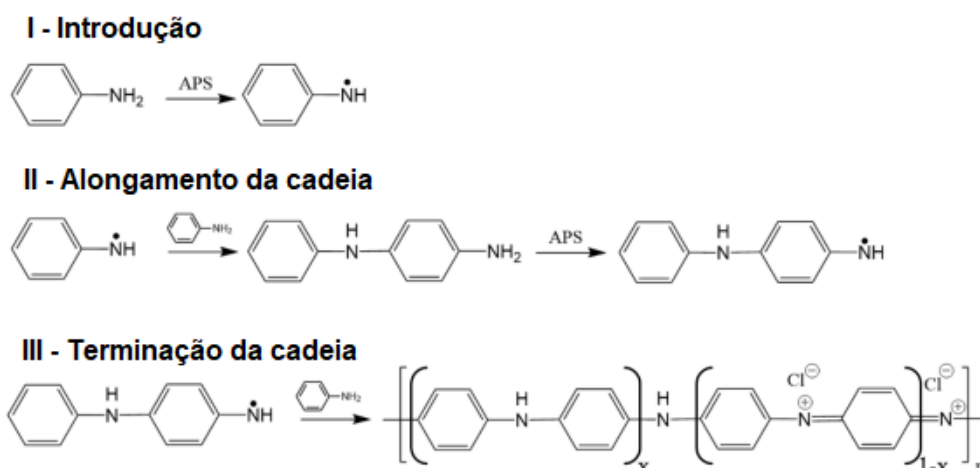
Atualmente, a oxidação da anilina em meio ácido é um dos métodos mais utilizados para realizar a síntese do polímero. Para a obtenção desse composto químico, é importante que o pH da solução seja ácido, normalmente, abaixo de 2,5, uma vez que a anilina é uma base fraca, e reage melhor em meios acidificados (GOULART, 2019).

Existem duas formas principais de se realizar a síntese da polianilina, em solução ácida, a polimerização oxidativa química e a eletroquímica.

#### 3.5.2.1 Polimerização química

A polimerização química (Figura 6) é um método simples, sendo capaz de produzir grandes quantidades de polímeros condutores (WALLACE, 2009). Para que a síntese da anilina seja realizada por via química, é necessário que seja fornecido um material oxidante, os mais utilizados atualmente são  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{FeCl}_3$ . É necessário que o pH da solução seja ácido, entre 0 e 2,5. Se a polianilina que foi obtida entrar em contato com algum tipo de substância alcalina, ocorre o efeito de desdopagem, fazendo com que a sua condutividade seja significativamente diminuída, mostrando que a condutividade deste polímero, depende fortemente do pH do meio (GOULART, 2019).

**Figura 6 – Representação do mecanismo de reação da polimerização da anilina através da oxidação química com persulfato de amônio**

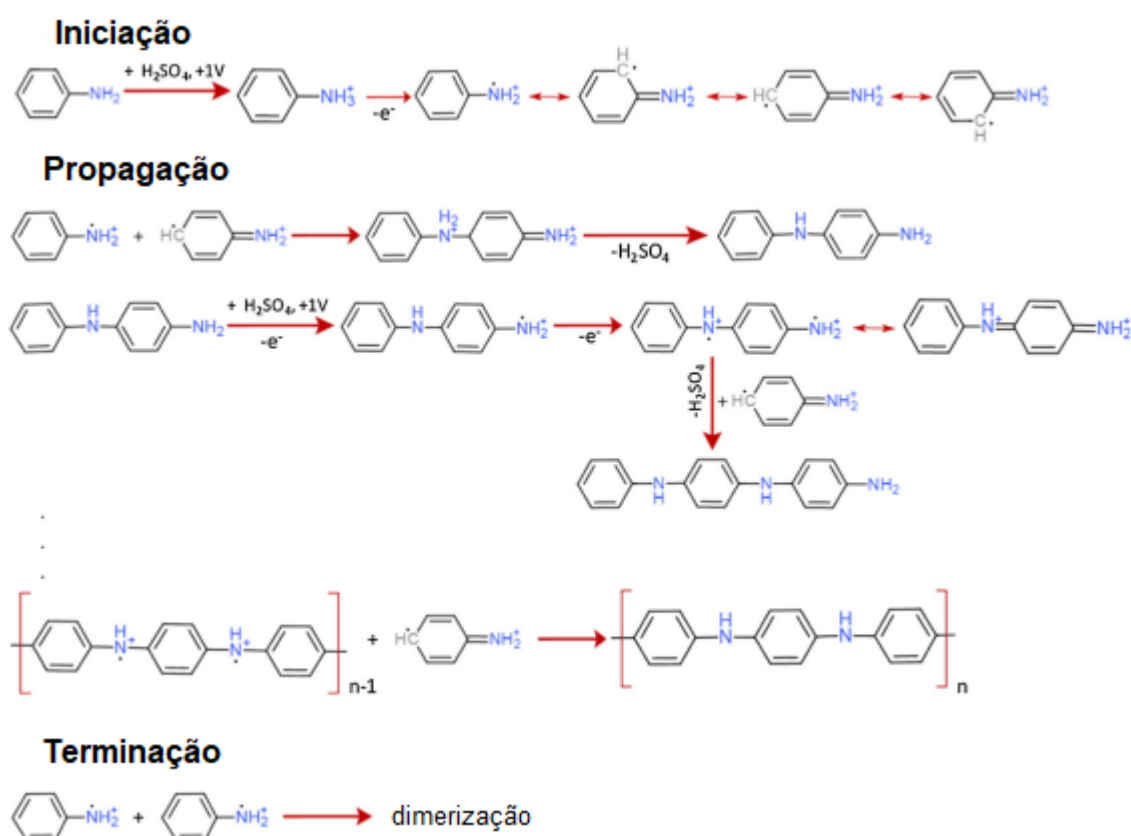


Fonte: Adaptado de ALONSO (2017)

### 3.5.2.2 Polimerização eletroquímica

Para que a polimerização eletroquímica (Figura 7) da polianilina seja realizada, é necessário que a síntese possua um eletrodo de trabalho, normalmente composto de platina, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência, ela normalmente é realizada em uma célula que possui compartimento único ou duplo. Esse tipo de polimerização é relativamente simples e tem a vantagem de conseguir um polímero condutor ao mesmo tempo que é dopado. Essa síntese produz filmes poliméricos finos que se ligam à superfície do eletrodo de trabalho (GOULART, 2019). Assim como a polimerização química, a eletroquímica também normalmente é realizada em uma solução ácida. O pH baixo ajuda a solubilizar o monômero que está na fase líquida, gerando assim o sal de esmeralda (WALLACE, 2009).

**Figura 7 – Representação do mecanismo de reação para polimerização eletroquímica de anilina.**



Fonte: Adaptado de BEREGOI *et al* (2015)

### 3.5.3 Aplicações da polianilina

As primeiras aplicações intencionais comerciais da polianilina datam do ano de 1980, quando ela era utilizada em sua forma pura ou misturada a outros polímeros, sendo aplicada para a proteção contra descargas eletrostáticas e em combate à interferência eletromagnética (ALMEIDA *et al.*, 2003).

Com o destaque que a polianilina alcançou devido a sua fácil obtenção e a sua diversidade de utilização, vários foram os estudos de aplicações que surgiram ao longo dos anos, entre eles está o estudo que emprega a polianilina em sensores/biosensores, fotocatalisadores, transistores, entre outras (VARGAS. *et al.*, 2018). As propriedades desse polímero também permitem a aplicação dele como coberturas anticorrosivas em tintas, células solares como fonte de energia alternativa, para músculos artificiais em transdutores mecânicos na área da robótica, LEDs de monitores e mostradores, entre outras inúmeras aplicações (VIDIGAL, 2015).

Moreira (2017) fabricou e caracterizou células solares de CdTe/CdS com eletrólito polimérico, sendo que o principal componente do eletrólito foi a polianilina. Em seu trabalho, Moreira, adotou técnicas de deposição por banho químico eletrodeposição pulsada para a obtenção de films de CdS e CdTe, que funcionam como janela óptica e a camada absorvedora das células, respectivamente.

Hansen (2017), sintetizou quimicamente a polianilina na presença de poli(óxido de etileno) e também na presença de ácido cloroáurico para formar nanopartículas de ouro (NPAu), as quais poderiam ser utilizadas na fabricação de biosensores eficientes para glicose.

Tanto o trabalho de Moreira (2017) e o de Hansen (2017) mostram algumas das aplicações possíveis da polianilina.

## 3.6 Ozonização

O ozônio (O<sub>3</sub>) é um gás natural formado a partir do O<sub>2</sub>, sendo muito menos estável que o oxigênio. Esse gás é produzido de forma natural na atmosfera pela ação fotoquímica dos raios ultravioleta sobre as moléculas de oxigênio. Outra forma de produção natural do ozônio é através das tempestades, quando há relâmpagos,

isso ocorre, pois, a descarga elétrica realiza a dissociação da molécula de oxigênio e dois átomos de oxigênio, e então esses dois átomos se combinam com outras moléculas de oxigênio.

O ozonizador (gerador de ozônio de forma artificial), reproduz esse fenômeno natural de descarga elétrica, porém de forma controlada (CHAVES et al. 2016). Há alguns anos o ozônio vem sendo empregado em diversas áreas, dentre elas o controle biológico e a esterilização, o tratamento de efluentes domésticos e industriais, o processo de conservação de alimentos e bebidas (BARRETO CAMILO, 2018).

Foi em 1906 que o processo de ozonização foi utilizado pela primeira vez, foi na França, mais especificamente em Nice. O processo foi utilizado para tratar água potável, e desde então a ozonização tem sido utilizada ao redor do mundo para o tratamento de efluentes. O processo de ozonização é um procedimento de oxidação química que proporciona a decomposição total ou parcial de poluentes orgânicos que são difíceis de serem degradados. Um dos motivos do ozônio ser bastante utilizado nos processos de oxidação, é que ao passar pelo processo de decomposição total de materiais orgânicos, ele produz  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; já quando o processo de decomposição é parcial, o processo de ozonização transforma as moléculas em moléculas menores, ou seja, menos complexas, no entanto, isso não significa que essas novas moléculas sejam menos ou mais tóxicas das que as originou (CHAVES et al. 2016).

O ozônio vem se destacando pelo fato de ser o segundo agente mais oxidante. Atualmente ele tem sido mais aplicado em áreas que lidam com tratamento de efluentes, uma vez que interage de forma rápida com compostos orgânicos que se encontram nesses efluentes (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006). No entanto, o ozônio também vem sendo estudado para agir como o agente oxidante em processos de polimerização química oxidativa.

O principal motivo de se utilizar o gás ozônio para realizar o processo de oxidação polimérica, é por ele ter um alto poder de oxidação, quando comparado a outros oxidantes como o peroxidissulfato de amônio, dicromato de potássio, peroxidissulfato de cetiltrimetilamônio, entre outros, e por ser de fácil geração. A ozonização é vantajosa também por aumentar a velocidade da reação e por não gerar resíduos tóxicos.

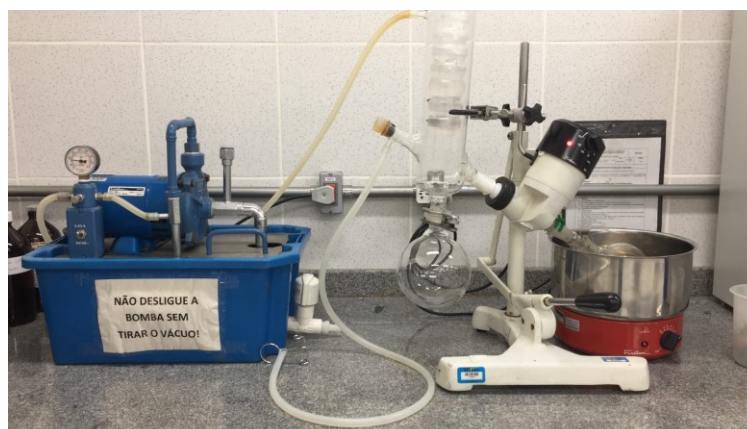
## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A metodologia adotada neste trabalho, se resume as reações de polimerização da anilina através da ozonização em meio ácido para a obtenção de um polímero livre de agentes oxidantes e codopantes, além da caracterização do material obtido através das análises propostas.

### 4.1 Preparação da anilina

A anilina foi obtida da marca Sigma Aldrich com pureza  $\geq 99,5\%$ . Ela passou por um processo de destilação no equipamento Evaporador rotativo, da marca Fisatom, modelo 801, junto da bomba de vácuo, tipo Jato d'água, modelo 830, também da marca Fisatom, como mostra Fotografia 1. Em seguida a anilina foi inertizada através do nitrogênio e acondicionada em refrigerador a fim de que ela ficasse o mais pura possível para os experimentos que foram realizados.

**Fotografia 1 – Processo de destilação da anilina no Evaporador rotativo, modelo 801 da Fisatom**



Fonte: Autoria própria (2021)

### 4.2 Delineamento experimental da síntese da polianilina

Para que fosse possível determinar a melhor condição de síntese de polimerização da anilina, foi feito um planejamento experimental. As condições de ozonização são exibidas na Tabela 1, na qual estão indicados -1 e +1 como os

pontos mínimos e máximos, respectivamente, e 0 representando ponto central das condições de ozonização. Dessa forma, foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR)  $2^3$ , com 3 variáveis independentes (pH da solução, temperatura e tempo de ozonização) em dois níveis e duplicata no ponto central.

**Tabela 1 – Dados das variáveis independentes do DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional  $2^3$ )**

Discriminantes		Níveis		
Variáveis independentes	Unidade	-1	0	+1
Temperatura ( $\pm 2$ )	° C	4,0	27,0	50,0
Tempo ( $\pm 2$ )	s	30,0	60,0	90,0
pH ( $\pm 2$ )	-	2,00	4,00	6,00

**Fonte: Autoria Própria (2021).**

Na Tabela 2, encontram-se os ensaios que foram realizados, relacionando o pH da solução, respectivas temperaturas e os tempos de ozonização. A fim de se identificar as condições operacionais que favoreciam o processo de ozonização em estudo, foi avaliada como variável resposta o rendimento de polianilina. Os valores definidos para o pH foram 2,00, 4,00 e 6,00, os de temperatura foram 4°C, 27°C e 50°C, e os tempos de ozonização foram 30s, 60s e 90s. Os valores dessas variáveis foram escolhidos com base no estudo “Nova síntese de nanoesferas de polipirrol estáveis usando ozônio” (VETTER, 2011, tradução nossa).

**Tabela 2 – DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional  $2^3$ )**

**(continua)**

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	Temperatura	Tempo de ozonização	pH	Temperatura (°C)	Tempo de ozonização (s)	pH
1	-1	-1	-1	4,0	30,0	2,00
2	-1	-1	1	4,0	30,0	6,00
3	-1	1	-1	4,0	90,0	2,00
4	-1	1	1	4,0	90,0	6,00
5	1	-1	-1	50,0	30,0	2,00
6	1	-1	1	50,0	30,0	6,00
7	1	1	-1	50,0	90,0	2,00
8	1	1	1	50,0	90,0	6,00
9	-1	0	0	4,0	60,0	4,00
10	1	0	0	50,0	60,0	4,00
11	0	-1	0	27,0	30,0	4,00

Tabela 2 – DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional 2<sup>3</sup>)

(conclusão)

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	Temperatura	Tempo de ozonização	pH	Temperatura (°C)	Tempo de ozonização (s)	pH
12	0	1	0	27,0	90,0	4,00
13	0	0	-1	27,0	60,0	2,00
14	0	0	1	27,0	60,0	6,00
15 ©	0	0	0	27,0	60,0	4,00
16 ©	0	0	0	27,0	60,0	4,00

Fonte: Autoria Própria (2021).

### 4.3 Preparo das soluções

O preparo das soluções foi feito em béqueres de 250 mL, com o auxílio de agitação magnética. Foram colocados nos béqueres 100 mL de água destilada e então foi realizada a aferição do pH no equipamento pHmetro PG1800 da marca GEHAKA, como mostra a Fotografia 2. Nos casos que foram necessárias a correção do pH, uma solução ácida de HCl (0,05 mol L<sup>-1</sup>) ou básica de NaOH (0,05 mol L<sup>-1</sup>) foi utilizada. Após feita as correções necessárias no pH, os béqueres foram para a capela para receber 1,3 mL de anilina cada, sendo que esse valor foi obtido através de cálculos substituindo o pirrol por anilina no trabalho do Vetter (2011). Os ajustes de temperatura foram feitos com banho de gelo ou banho maria, para que as soluções permanecessem nas variações que foram propostas.

Fotografia 2 – Processo de ajuste do pH nas soluções



Fonte: Autoria própria (2021)



O processo de ozonização foi feito no exaustor, ainda nas placas de agitação com o equipamento gerador de ozônio da OzônioBras Ltda (modelo S009) que foi alimentado por ar através de uma bomba elétrica. A vazão do ar que passava da bomba elétrica para o ozonizador foi mantida constante em 0,3 L/min utilizando um medidor de ar com válvula de controle. A mangueira que saía do ozonizador permaneceu em contato com a solução pelo tempo que foi definido anteriormente. Após esse tempo, as soluções foram reservadas em tubos de polietileno com tampa e permaneceram em ambiente escuro a temperatura ambiente por quatro dias para que o processo de polimerização ocorresse. Os equipamentos, como bomba de ar e o ozonizador podem ser visualizados na Fotografia 3.

**Fotografia 3 – Bomba de ar e ozonizador**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

#### **4.4 Preparação da anilina para a pesagem**

Após os 4 dias de descanso as soluções foram para a centrífuga, por aproximadamente 90 minutos a uma velocidade de 2500 rpm, para que a parte sólida pudesse se separar da parte líquida como na Fotografia 4. A seguir, foi retirada a parte líquida da amostra com o auxílio de uma pipeta, para que houvesse a máxima preservação do composto sólido e, então, o que restou da solução com o composto sólido foi depositado em placas de petri como mostra na Fotografia 5 e

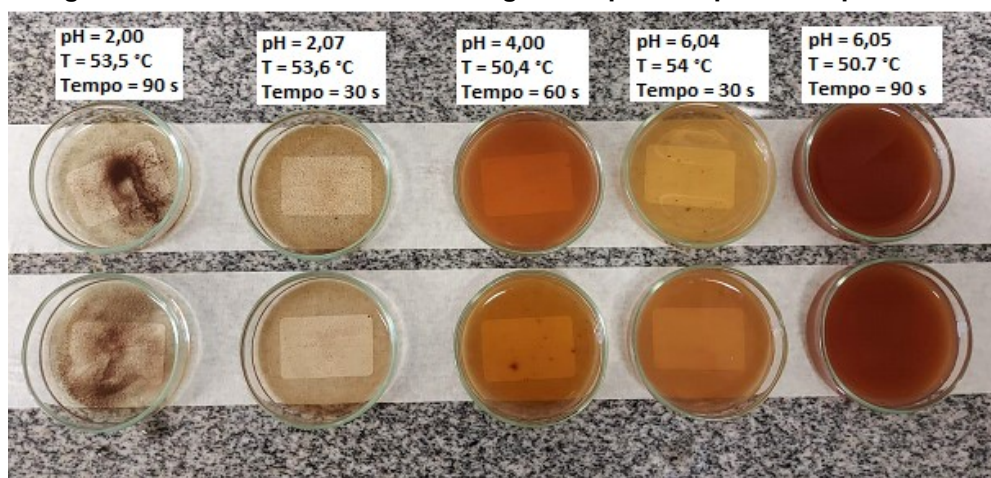
levadas à estufa à 65°C até que estivessem totalmente secas como mostra a Fotografia 6.

**Fotografia 4 – Solução que contém a polianilina após sair da centrifuga**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Fotografia 5 – Amostras recém centrifugadas e prontas para ir para a estufa**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Fotografia 6 – Amostras secas na estufa prontas para serem raspadas da placa e pesadas**



Fonte: Autoria própria (2021)

Depois que a secagem foi realizada as amostras foram raspadas das placas de petri e colocadas em papeis que foram previamente pesados, e então foram levadas à balança para que pudessem ser pesadas. Foi utilizada a Equação 1 para determinar a massa da amostra.

$$\text{Massa da amostra} = (\text{amostra} + \text{papel}) - \text{massa do papel} \quad (1)$$

Depois de feitas as pesagens dos experimentos contidos na Tabela 2, foi observado quais condições obtiveram o melhor rendimento mássico das amostras (pH = 2,00 e tempo = 90 s). Com esses dados foi possível pegar o melhor pH e tempo de ozonização para a realização de uma nova etapa de experimentos. Nessa nova etapa os experimentos foram refeitos utilizando o pH 2,00, um tempo de ozonização de 90 s e um tempo de descanso de 4 e 8 dias, essa diferença no tempo de descanso serviu para analisar se ele iria influenciar no rendimento da polianilina. E utilizando as temperaturas extremas, de 4 e 50°C para observar se a temperatura interferiria no aspecto estrutural da partícula.

#### 4.5 Preparo das soluções que obtiveram o melhor rendimento

As soluções foram preparadas com pH 2,00 e expostas a um tempo de ozonização de 90 s. As temperaturas de 4°C e de 50° foram avaliadas. O planejamento experimental de síntese da polianilina nestas condições se deu como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3 – Dados das variáveis de melhor rendimento**

pH	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Dias
2,00	90	4	4
2,00	90	50	4
2,00	90	4	8
2,00	90	50	8

**Fonte: Autoria Própria (2021)**

O preparo dessa nova rodada de soluções e a pesagem se deu da mesma maneira que as soluções iniciais foram preparadas.

## 4.6 Teste de polimerização

Todas as análises de polimerização foram realizadas com base nas metodologias dos artigos “Produção de polipirrol por polimerização química usando dopantes aniônicos e catiônicos: a influência das condições de síntese e da cinética da reação” (BRUSAMARELLO, 2020, tradução nossa) e “Nova síntese de nanoesferas de polipirrol estáveis usando ozônio” (VETTER et al., 2011, tradução nossa).

### 4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise de TGA é uma técnica termoanalítica que interpreta a modificação que ocorre na massa da amostra. Essa análise analisou a estabilidade térmica do polímero. A análise de DTG é um arranjo matemático, onde DTG é a derivada primeira da TGA (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). O equipamento que realizou as análises de TGA e DTG foi o analisador termogravimétrico (TGA-DTA-DSC) modelo SDT Q600, TA Instruments, que se encontra no laboratório Multiusuário Central de Análises (CA), situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco. Para a realização dessas análises foi utilizada uma variação de taxa de aquecimento de 0,5 a 100 °C min<sup>-1</sup>. E o tipo de atmosfera de forno escolhida foi a de ar sintético.

### 4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC, é um método calorimétrico, no qual é possível realizar a medição da variação da entalpia da amostra, quando ela é aquecida ou resfriada a uma determinada taxa. Com os dados obtidos nessa análise, foi possível determinar o ponto de fusão, de ebulição, de cristalização e de transição vítrea, entre outras ocorrências térmicas (ABREU, 2008). Essa análise foi feita no mesmo equipamento que a análise de TGA, o analisador termogravimétrico (TGA-DTA-DSC) modelo SDT Q600, TA Instruments, que se encontra no laboratório Multiusuário Central de Análises (CA), situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus

Pato Branco. As mesmas condições que foram utilizadas na análise de TG e DTG, foram utilizadas na de DSC.

#### 4.6.3 Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR fornece análises qualitativas. Esse modelo de análise é uma das mais relevantes, uma vez que mostra os grupos funcionais e as ligações presentes na amostra (UFRGS, 2020). Essa análise foi realizada no equipamento PerkinElmer Frontier, que se encontra no laboratório Multiusuário Central de Análises (CA), situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco. A região escolhida para realização da análise foi a de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.6.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Microscopia de varredura eletrônica (MEV) é uma técnica analítica, que é utilizada na caracterização morfológica, na composição química, na determinação da estrutura atômica, e associação de fases da substância estudada (DEDAVID; GOMES; MACGADO, 2007). Essa análise foi feita no equipamento Zeiss, modelo EVO MA 15, que se encontra no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), localizado na Sede Centro do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Para a análise por MEV, foi utilizada a magnificação de 100x.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese da anilina através da ozonização

Ao realizar os experimentos em diferentes pHs (2,00, 4,00 e 6,00), como foram identificados na Tabela 2, na qual foi feito o delineamento composto central rotacional  $2^3$ , foi observado que o pH que melhor obteve o rendimento em massa de polímeros, foi o pH mais ácido, já que a anilina é uma base fraca, e reage melhor em meios acidificados, então pHs na faixa de 0 e 2,00 são meios ótimos para a síntese polimérica da polianilina (GOULART, 2019). Por isso o pH 2,00 foi escolhido para ser utilizado na preparação das amostras que iriam para as análises. Já as temperaturas de 4 e 50°C foram escolhidas para verificar se elas influenciariam nas análises termogravimétricas da amostra. As amostras preparadas em maiores temperaturas obtiveram maiores rendimentos, como mostra a Tabela 4.

A reação para a preparação do polímero aconteceu em apenas uma etapa, utilizando o método de polimerização oxidativa em meio ácido. Sendo uma reação rápida, com duração média de 90 s. O resultado foram partículas granuladas de coloração preta, conforme Fotografia 7. Além do aspecto físico do polímero, notou-se que, conforme a temperatura aumentava, maior era o rendimento em massa da polianilina, de acordo com as pesagens realizadas.

Fotografia 7 – Polianilina polimerizada em meio ácido através da ozonização<sup>1</sup>



Fonte: Autoria própria (2021)

<sup>1</sup> Para a amostra 1 com pH 2,00, temperatura de 4°C, tempo de 90 s e 4 dias de descanso obteve uma massa de 0,4000g. A amostra 2 com pH 2,00, temperatura de 4°C, tempo de 90 s e 8 dias de descanso obteve uma massa de 0,4865 g. A amostra 3 com pH 2,00, temperatura de 50°C, tempo de 90s e 4 dias de descanso obteve uma massa de 0,5971g. A amostra 4 com pH 2,00, temperatura de 50°C, tempo de 90 s e 8 dias de descanso obteve uma massa de 0,5454 g.

Na Tabela 4 é possível verificar as pesagens do polímero obtido nas condições de pH de 2,00, temperaturas de 4 e 50°C, tempo de 90 s e tempo de descanso de 4 e 8 dias.

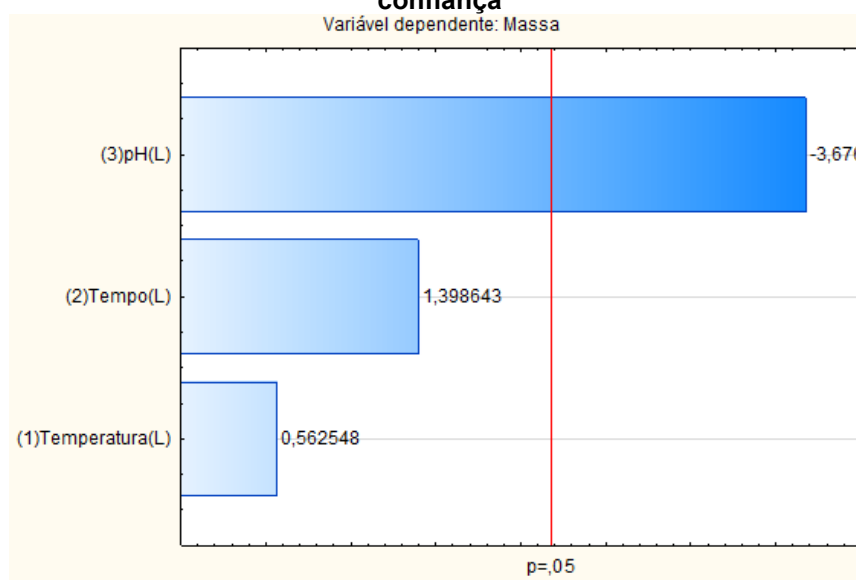
**Tabela 4 – Resultados das pesagens da polianilina**

Nº da amostra	Dias	Temperatura (°C)	Peso (g)
1	4	4	0,4000
2	8	4	0,4865
3	4	50	0,5971
4	8	50	0,5454

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 8 é possível observar o gráfico de Pareto com 95% de confiança, nele pode-se observar quais condições possuem significância quando se quer o maior rendimento mássico das amostras. A significância ocorre quando a linha vermelha do gráfico é cruzada, no caso das amostras realizadas somente o pH mostrou significância, o valor negativo de  $-3,676$  quer dizer que que o pH é significativo para menos, ou seja, quanto menor o pH, mais próximo de zero, mais significativo ele é. Já ao observar o tempo e a temperatura, é possível observar que para o intervalo escolhido com base no VETTER *et al.* (2011), essas condições não são significativas.

**Figura 8 – Gráfico de Pareto levando em conta somente os efeitos lineares com 95% de confiança**

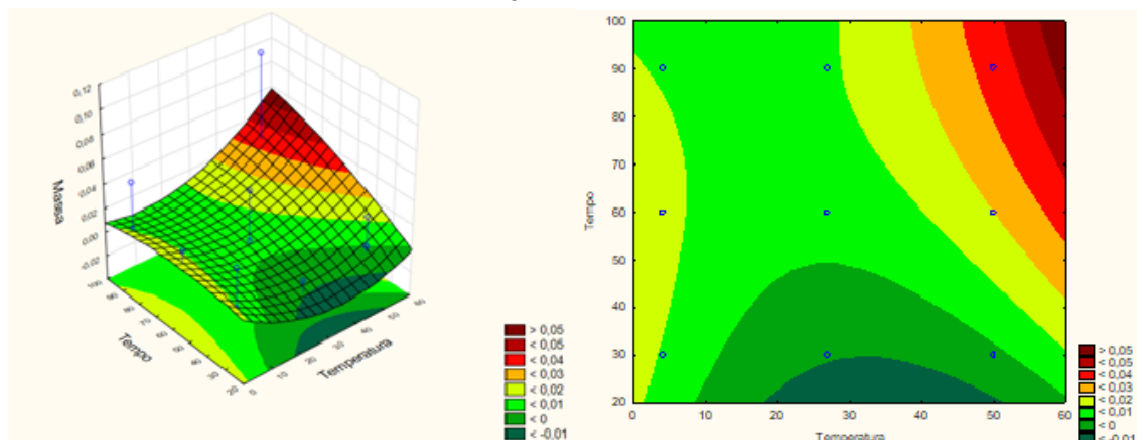


Fonte: Autoria própria (2021)

As Figuras 9, 10 e 11 representam superfícies de respostas, em 3D e em 2D, correlacionando as três variáveis independentes: temperatura, tempo e pH. Sendo que a massa formada de polianilina é a variável dependente.

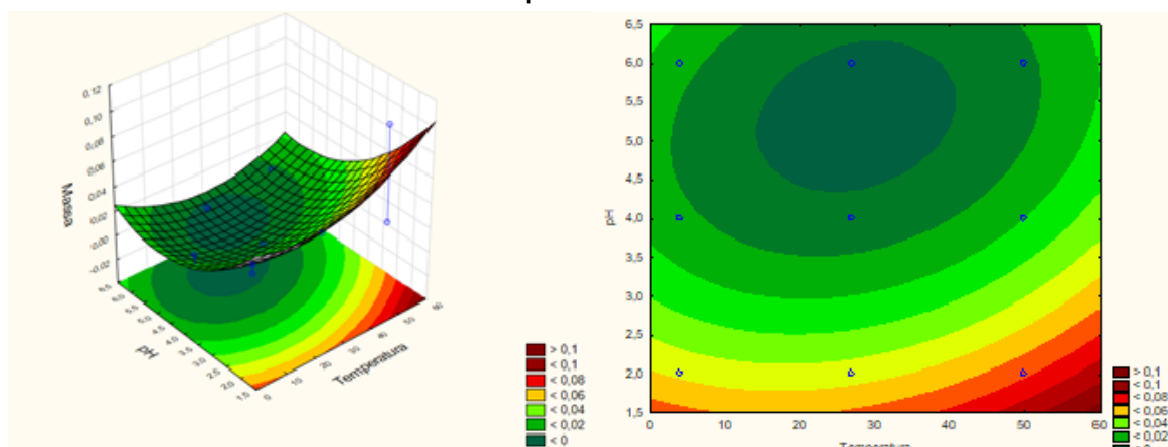


Figura 9 – Superfícies de respostas, em 3D e em 2D, respectivamente, correlacionando as três variáveis independentes: tempo e temperatura. A variável dependente é a massa formada de polianilina.



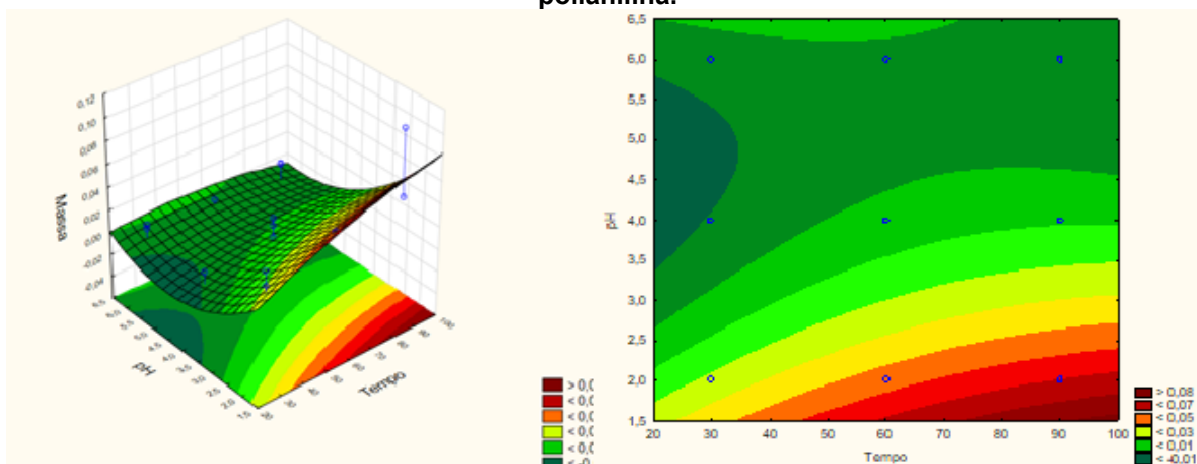
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 10 – Superfícies de respostas, em 3D e em 2D, respectivamente, correlacionando as três variáveis independentes: pH e temperatura. A variável dependente é a massa formada de polianilina.



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 11 – Superfícies de respostas, em 3D e em 2D, respectivamente, correlacionando as três variáveis independentes: pH e tempo. A variável dependente é a massa formada de polianilina.



Fonte: Autoria própria (2021)



Nas Figuras 9, 10 e 11 as áreas em vermelho significam maior rendimento mássico, enquanto as verdes significam um menor rendimento das amostras. A Figura 9 mostra que ao aumentar a temperatura e o tempo de ozonização, a produção de polianilina aumenta. Já a Figura 10 mostra que quanto menor o pH e maior a temperatura, maior é o rendimento da amostra. E por fim a Figura 11 que relaciona o pH com o tempo de ozonização também demonstra que ao diminuir o pH da solução e ao aumentar o tempo de ozonização da solução, a produção do polímero é maior.

## **5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)**

A análise de TG, consiste em uma técnica na qual a massa da amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função do tempo ou da temperatura conforme a temperatura da amostra aumenta, ou seja, essa técnica analisa o ganho ou a perda de massa em função da temperatura (UFJF, 2016).

A análise termogravimétrica (TG) proporciona o estudo da variação de massa da amostra, decorrente de uma transformação química, como a oxidação, degradação e decomposição, ou então de uma transformação física, como por exemplo, evaporação, condensação, sublimação. Sendo essa uma análise quantitativa (POLICOM, 2021).

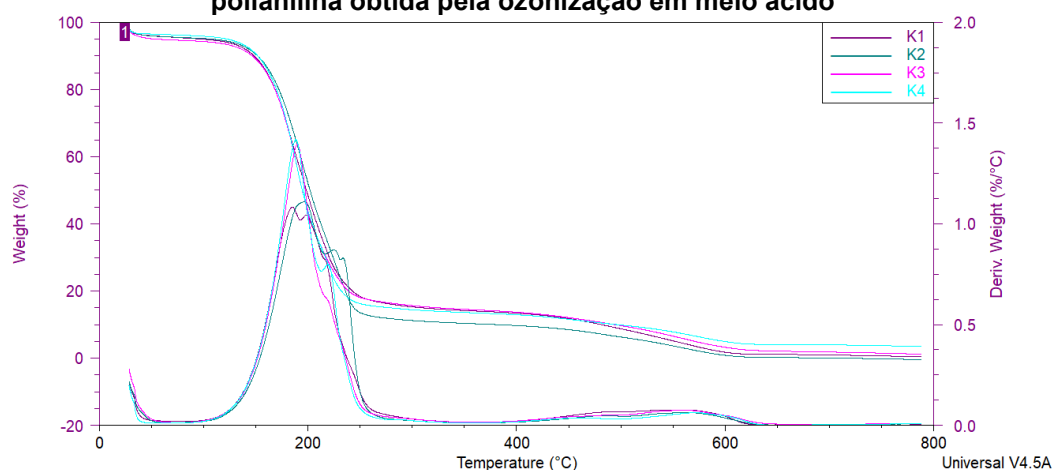
Vários são os fatores que podem afetar os resultados das análises de TG. Dentre esses fatores está a variação da taxa de aquecimento e o tipo de atmosfera. Para a realização dessas análises o tipo de atmosfera de forno escolhida foi a de ar sintético, sendo que a escolha da atmosfera interfere na decomposição na amostra. Dessa forma, o ideal é escolher um gás que influencie pouco na estabilidade da amostra. Os gases mais utilizados são o nitrogênio, uma vez que ele é um gás inerte, e o ar sintético, pois nele há a predominância do nitrogênio (PALANIAPPAN e NARAYANA, 1993; FERREIRA, 2012).

A termogravimetria derivada (DTG), permite determinar em qual temperatura na qual a taxa de variação de massa é máxima. Sendo que nessa análise é possível obter a derivada da variação de massa em relação ao tempo (CANEVAROLO, 2017; DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

A Figura 8 apresenta a curva de TG e DTG para todos os experimentos, 1, 2, 3 e 4, como descritos na Tabela 4. A partir dela foi possível observar que apesar

da temperatura em que a polimerização foi feita e os dias de descanso sofrerem alterações, essas condições não influenciaram na perda de massa em função da temperatura. Também foi possível observar que até a temperatura de aproximadamente 115 °C a massa inicial das amostras era constante. Nesse ponto normalmente há a evaporação da água, uma vez que a mesma evapora a partir de 100 °C. A estabilidade térmica retorna na faixa de temperatura de 280 °C à 380 °C, e então depois na faixa de 650 °C e assim continua até os 800 °C, temperatura final da análise.

**Figura 12 – Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

A partir da Figura 12, para um melhor entendimento das análises que se seguirão, foi construída a Tabela 5, essa tabela traz a nomenclatura das amostras utilizadas nas análises, bem como a temperatura, o pH, o tempo de ozonização e os dias de descanso de cada uma.

**Tabela 5 – Nomenclatura das amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido e suas condições**

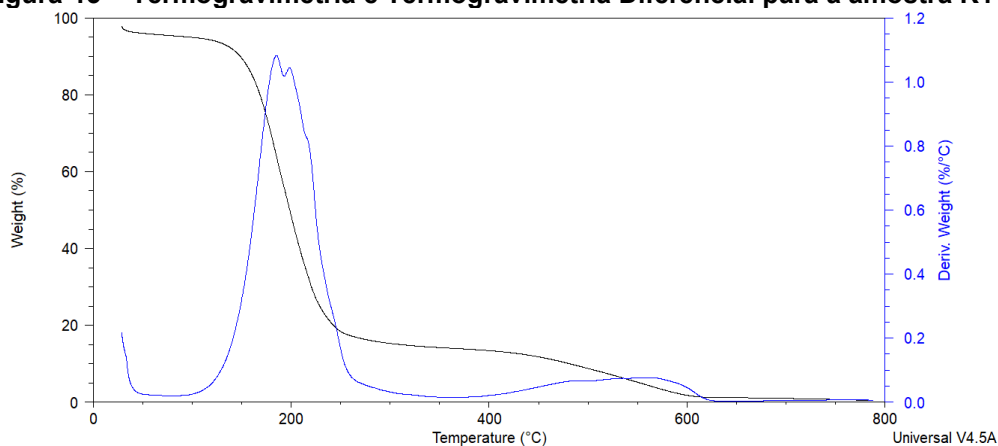
Amostras	Temperatura (°C)	pH	Tempo (s)	Dias
K1	4	2,00	90	8
K2	50	2,00	90	4
K3	50	2,00	90	8
K4	4	2,00	90	4

**Fonte: Autoria própria (2021).**

A Figura 13 apresenta a curva de TG e DTG da amostra K1, nela é possível observar que, a partir da temperatura de 116,79 °C, o processo de decomposição da

amostra se inicia, sendo que a massa residual nesse ponto é de 94,38%. A decomposição térmica termina na temperatura de 671,87 °C com uma massa residual de 1,077%. O pico de DTG começou na temperatura de 112,25 °C e terminou em 192,41°C. Os picos da termogravimetria derivada delimitam as áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

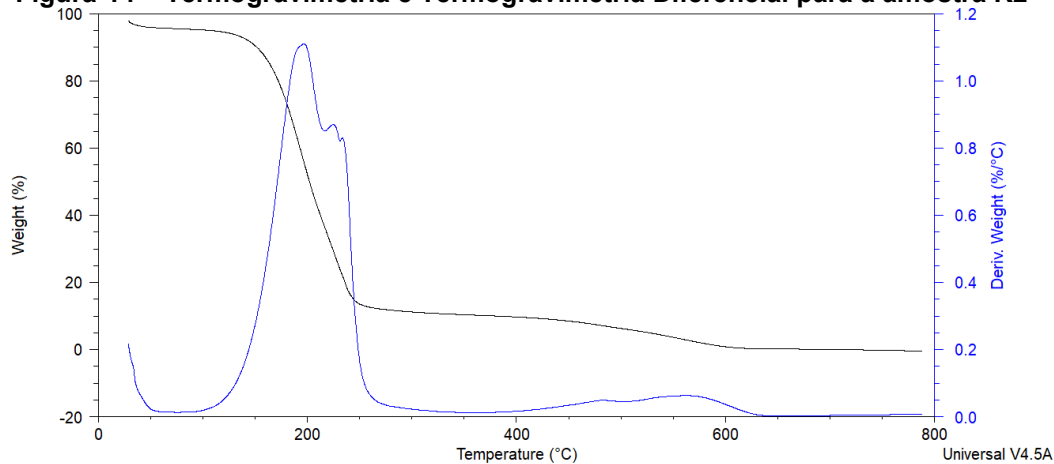
**Figura 13 – Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial para a amostra K1**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

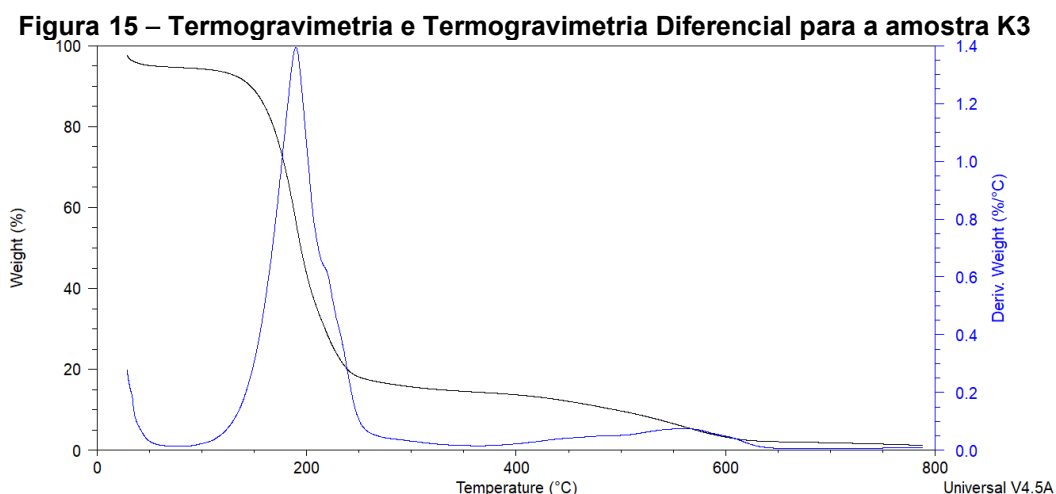
Ao observar a Figura 14 é possível verificar que para a amostra K2 o processo de decomposição se iniciou na temperatura de 130,10 °C, com uma massa residual de 93,83%. O processo teve fim na temperatura de 586,41 °C, onde a massa residual é de 1,456%. Em 109,23 °C pode-se observar o início do pico de DTG e o término dele se dá na temperatura de 215,10 °C, esse pico de DTG mostra onde a massa da amostra está variando mais rapidamente.

**Figura 14 – Termogravimetria e Termogravimetria Diferencial para a amostra K2**



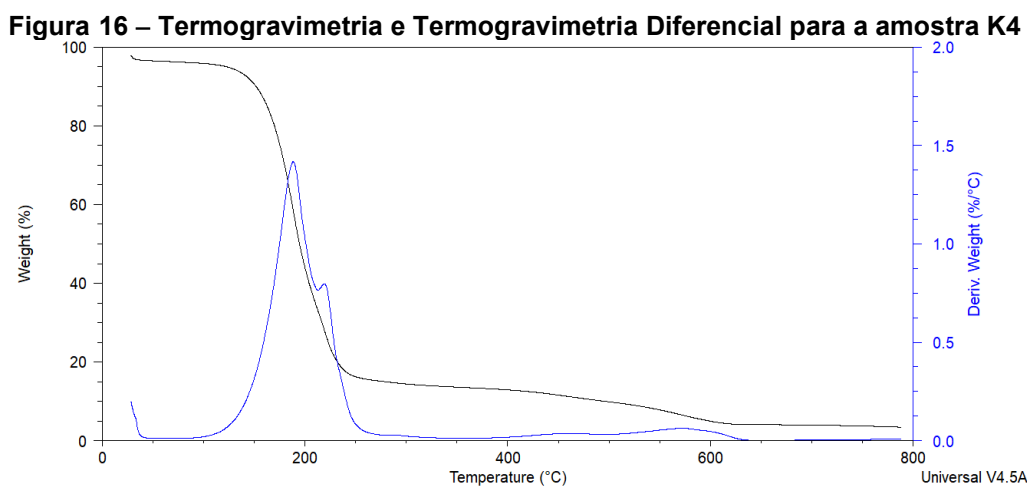
**Fonte: Autoria própria (2021).**

A análise da amostra K3 se encontra na Figura 15, nela pode-se observar que em 130,40 °C o processo de decomposição começou, com um percentual de massa de 92,75% e terminou em 624,22 °C, com um percentual de massa de 2,383%. Sendo que o pico de DTG começou em 113,01 °C e terminou em 215,01 °C, representando assim a temperatura na qual a massa da amostra está variando mais rápido.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 16 traz o gráfico correspondente às análises de TG e DTG da amostra K4, nele é possível observar que o processo de decomposições se deu início a uma temperatura de 121,33 °C com um percentual de massa de 95,11% e teve fim na temperatura de 602,29 °C, com 4,854% de massa.



Fonte: Autoria própria (2021).

Ao relembrar a Figura 12, pode-se observar que a curva de TGA das amostras possui dois estágios principais de decomposição térmica. De acordo com

Wang *et al* (2007), o primeiro estágio acontece em torno de 100°C e se refere a perda inicial que ocorre por conta da evaporação da água e então a segunda decomposição térmica que ocorre entre 350°C a 790°C é o estágio no qual ocorre a degradação da cadeia polimérica de polianilina.

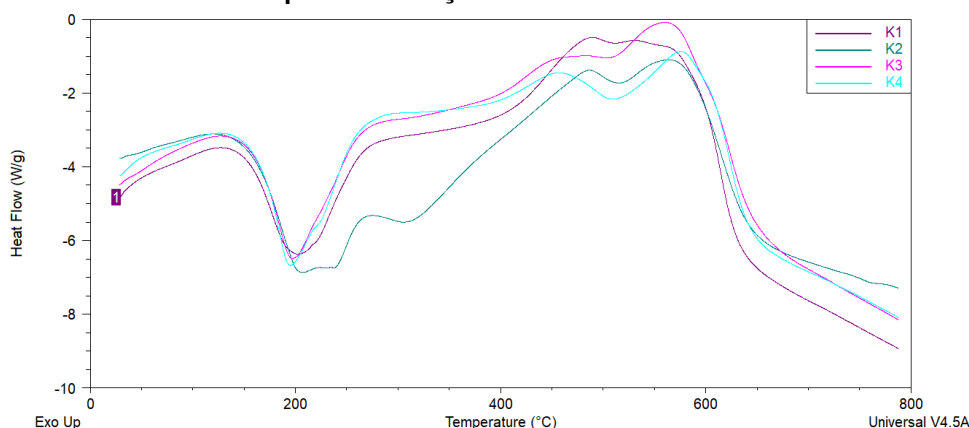
### 5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial determina a temperatura e o fluxo de calor de transições nos materiais, em função do tempo e temperatura de um forno. Nessa análise é possível obter temperaturas de transição dos polímeros como de fusão (endotérmica), cristalização (exotérmica) e transição vítrea (mudança de linha de base), e além de conseguir medir o calor específico, entalpia de fusão, cinética de reação e estabilidade (CCDM, 2021). O DSC é uma técnica qualitativa e quantitativa na qual o método calorimétrico é medido em diferenças de energia.

Se uma curva de DSC for representada por uma reta conforme há a variação de temperatura em relação ao tempo, significa que não ocorreu nenhum fenômeno físico ou químico com a amostra. Caso haja um pico para cima na curva (liberação de calor/pico negativo), essa inflexão no perfil-temperatura-tempo mostra um processo exotérmico. Caso haja um pico para baixo (absorção de calor/pico positivo), significa que ocorreu um processo endotérmico, ou seja, houve uma diminuição de temperatura na amostra (BERNAL *et al*, 2002).

A Figura 17 apresenta a curva de DSC para todos os experimentos descritos na Tabela 5.

**Figura 17 – Calorimetria Exploratória Diferencial para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido**



Fonte: Autoria própria (2021).

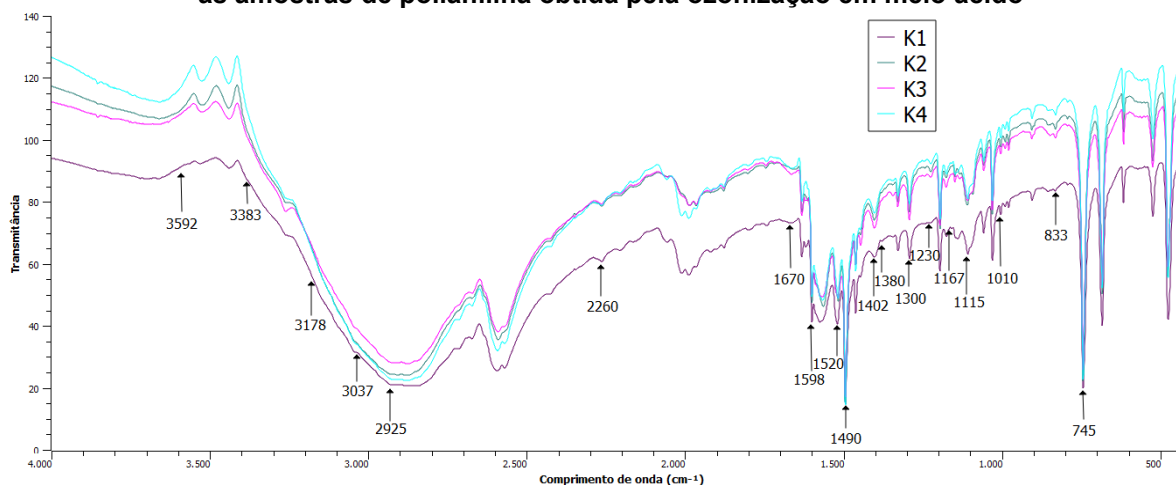
Na Figura 17 é possível observar que as curvas de DSC para a amostra de polianilina possuem ambos os picos, sendo o primeiro pico aparente o endotérmico e o segundo pico o exotérmico. O pico exotérmico é o mais importante na análise desse polímero, pois é nele que acontece a transição vítrea. Segundo Canevarolo (2017), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), é a temperatura na qual ocorre o movimento de segmentos da cadeia polimérica, ou seja, a passagem de um estado mais ordenado para um estado mais flexível (estado de “borracha”). No caso das amostras em questão essa transição vítrea ocorre na temperatura aproximada de 470 °C. Essa transição é importante para os polímeros, pois ela confere o estado flexível deles, facilitando assim as suas aplicações, como as de filmes, plásticos, revestimentos, entre outras aplicabilidades.

#### 5.4 Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR exerceu a função de elucidar as estruturas de grupos funcionais predominantes presentes na polianilina em estudo. Para cada amostra foi realizado o estudo do gráfico de FTIR, porém como o gráfico de cada amostra era extremamente semelhante, para um maior entendimento e facilidade na leitura foi elaborado apenas um gráfico, o que se encontra na Figura 18.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  da polianilina produzida através da ozonização em meio ácido são apresentados a Figura 18.

**Figura 18 – Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido**



Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com a literatura as bandas vibracionais situadas entre 3383 e 3592  $\text{cm}^{-1}$  representam a estrutura de N-H, tendo o H livre, sendo que o alongamento da cadeia de N-H ocorre em 3178  $\text{cm}^{-1}$ . Já a banda vibracional situada em 3037  $\text{cm}^{-1}$  se refere a vibração C-H do anel aromático. A banda vibracional de 1670  $\text{cm}^{-1}$  é devida a C=O e/ou C=N derivada do grupo quinoneimina e a banda de 1598  $\text{cm}^{-1}$  possui C=C a 1520 e 1402  $\text{cm}^{-1}$ . A ligação C-N de aminas aromáticas se encontram entre as bandas vibracionais de 1380, 1300 e 1230  $\text{cm}^{-1}$ . Já as bandas vibracionais de 1115, 1010 e 833 são referentes ao C-H do anel aromático 1,4-dissubstituído do benzeno (RODRIGUES et al, 2002).

De acordo com Yang e Chen (2005), os picos de absorção 1598, 1490, 1167 e 833  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas as ligações N=Q=N e N-B-N (onde Q representa o anel quinóide e B representa o benzonoide). A banda de 2925  $\text{cm}^{-1}$  representa o estiramento C-H do grupo alquila e o pico em torno de 2260  $\text{cm}^{-1}$  corresponde aos grupos de isocianato livre (-NCO) (PENHA, 2017; VARGAS et al, 2017; ZHANG et al., 2018). Já a banda a partir de 745  $\text{cm}^{-1}$  representa a ligação C-H fora do plano do anel quinóide (BRUSAMARELLO, 2014).

Na Tabela 6 se encontram os números de comprimento de onda e os grupos funcionais discriminados presentes nas amostras que foram obtidas pela polimerização através da ozonização em meio ácido.

**Tabela 6 – Atribuição das principais bandas de absorção dos espectros de FTIR para a polianilina obtida pela ozonização em meio ácido**

(continua)

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais	Referência
745	C-H fora do plano do anel quinóide	BRUSAMARELLO, 2014
833 a 1115	C-H do anel aromático 1,4 dissubstituído do benzeno	RODRIGUES, <i>et al.</i> 2002 e PENHA, 2017
1230 a 1380	C-N de aminas aromáticas	RODRIGUES, <i>et al.</i> 2002 e VARGAS, <i>et al.</i> 2017
1402 a 1598	C=C	RODRIGUES, <i>et al.</i> 2002 e VARGAS, <i>et al.</i> 2017
1670	C=O e/ou C=N derivada do grupo quinoneimina	RODRIGUES, <i>et al.</i> 2002, VARGAS, <i>et al.</i> 2017 e ZHAN, <i>et al.</i> 2018
2925	Estiramento C-H do grupo alquila	PENHA, 2017
2260	Isocianato livre (-NCO)	PENHA, 2017
3037	Vibração de C-N do anel aromático	RODRIGUES, <i>et al.</i> 2002

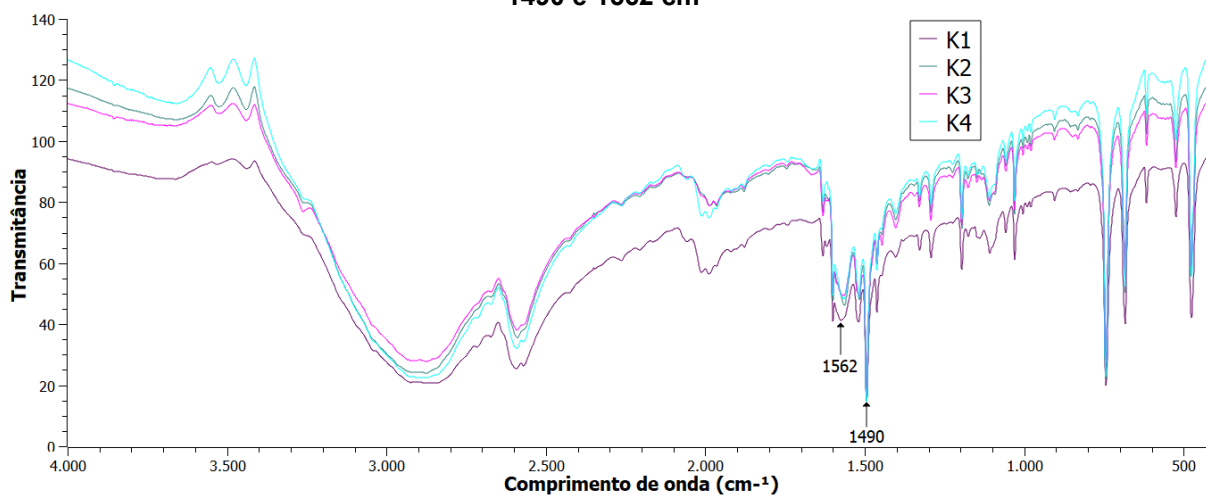
**Tabela 6 – Atribuição das principais bandas de absorção dos espectros de FTIR para a polianilina obtida pela ozonização em meio ácido**

		(conclusão)
3383 a 3592	N-H	RODRIGUES, <i>et al.</i> 2002 e ZHANG, <i>et al.</i> 2018

Fonte: Autoria própria (2021)

Os principais picos que são característicos da polianilina são atribuídos as bandas 1490 e 1562  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que esses picos significam o alongamento de C-C dos anéis benzenoide e quinóide, respectivamente, como mostra a Figura 19 (WANG, *et al.* 2007). Isso indica fortemente que o polímero foi formado.

**Figura 19 – Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier para todas as amostras de polianilina obtida pela ozonização em meio ácido dando ênfase nas bandas de 1490 e 1562  $\text{cm}^{-1}$**



Fonte: Autoria própria (2021)

## 5.5 Microscópio de varredura eletrônica

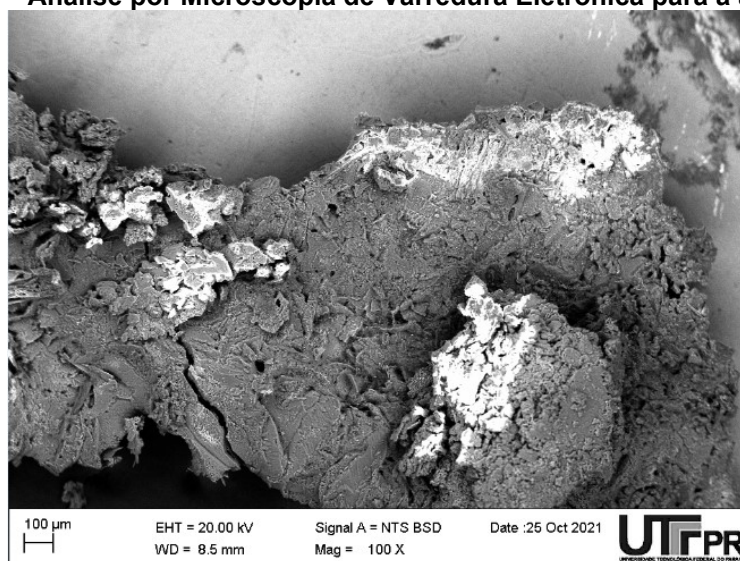
A microscopia eletrônica de varredura é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, esse feixe de elétrons interage com a amostra e gera diferentes tipos de sinais que são capazes de oferecer informações sobre a morfologia e a composição química do material (AFINKO, 2020).

No presente estudo a análise por MEV foi utilizada para observar a morfologia da amostra, uma vez que para a análise de composição química foi feita por FTIR. Com a Figura 20 foi possível analisar a morfologia do polímero K4. As outras amostras K1, K2 e K3 obtiveram morfologias muito semelhantes à da amostra K4.



Pela MEV foi possível observar que, obteve-se um polímero aglomerado. Todas as amostras enviadas para a análise por MEV formaram aglomerações. Essa aglomeração pode ter ocorrido por conta do somatório de forças de atrações eletrostáticas de Van der Waals e de acordo com o tempo em que as suspensões coloidais ficaram em suspensão, ocasionando assim a sedimentação, o que gera instabilidade nas partículas. E essa aglomeração ocorre também quando as partículas estão unidas livremente em um conjunto que pode ser quebrado por forças mecânicas (ZAMBERLAN; BORIN; FAGAN, 2015; BETIOLI, 2017).

**Figura 20 – Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica para a amostra K4**



**Fonte: CMCM UTFPR (2021).**

A partir das análises feitas por análise Termogravimétrica (TGA), por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV), e observando os gráficos e imagens que foram feitos a partir dos resultados obtidos por elas, pode-se perceber que mesmo alterando os parâmetros de temperatura e de descanso, as propriedades físicas e químicas delas não foram alteradas, permaneceram praticamente constantes. Essas informações demonstram que o polímero formado é um polímero estável, pelo menos dentro das condições que foi submetido pelas análises.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve como objetivo realizar a síntese polimérica da anilina através do processo de ozonização em meio acidificado. Ao realizar esse procedimento, foi possível obter um polímero livre de surfactantes, de fácil e rápida obtenção. Outra vantagem foi a de não precisar utilizar agentes oxidantes e codopantes e, conseqüentemente assim, eliminar o processo de separação que seria necessário.

Ao realizar os experimentos, foi possível determinar que o melhor pH para o meio é o de 2,00, corroborando assim com a literatura. Outro resultado obtido foi o tempo de ozonização da amostra, tomando o cuidado para não a degradar, ao aumentar o tempo de ozonização aumenta-se também o rendimento mássico de polianilina. Outro fator que ajuda a aumentar o rendimento da amostra é o tempo de descanso que ela fica após o processo de ozonização, um maior tempo de descanso significou um maior rendimento polimérico. Mesmo alterando os parâmetros de temperatura e o tempo de descanso da amostra, ao examinar as análises feitas, como FTIR, TGA e DSC, foi possível determinar que a alteração desses parâmetros não afeta as propriedades físicas ou químicas do polímero, apenas influencia no rendimento mássico dele.

Assim, os dados do presente trabalho indicam que foi possível obter um polímero condutor em um meio livre de surfactantes apenas utilizando o processo de ozonização em um meio ácido.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outros níveis de pH, temperatura, tempo de ozonização e tempo de descanso, para ver a influência deles no rendimento da polianilina;
- Avaliar possíveis aplicações do polímero produzido pela reação proposta no presente trabalho;
- Produzir o material polimérico utilizando ozônio produzido através de oxigênio puro ao invés de ar, e utilizar água Mili-Q ao invés de água destilada.

## REFERÊNCIAS

AFINKO. MEV: Entenda o que faz a Microscopia Eletrônica de Varredura?. **AFINKO: Soluções em Polímeros**. BLOG. 2020. Disponível em: < <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-microscopia-eletronica-mev/> >. Acesso em: 01 nov. 2021.

ALMEIDA, Álvaro De Mello et al. Aplicações tecnológicas da Polianilina - Um polímero condutor. **Revista Tecnologia E Tendências**. Canoas – RS, v. 2, p. 9–18, 2003.

ALMEIDA, Gustavo Spina Gaudêncio de. Propriedade dos polímeros. **Engenharia dos polímeros**: tipos de aditivos, propriedades e aplicações. São Paulo: Ed. Érica, 2015. p. 131 – 132. Disponível em < <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788536520483/pageid/131> > Acesso em: 10 jul. 2021.

ALONSO, Pedro Emanuel de Golveia. **Alternative synthesis methods of electrically conductive bacterial celulose-poluaniline composites for potencial drug delivery application**. 2017. Dissertação (Mestrado em Bioquímica Aplicada) –Universidade da Madeira, Funchal – PT, 2017.

ASSALIN, Márcia Regina; SILVA, Priscila Lima da; DURÁN, Nelson. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, [S. l.], v. 29, n. 1, p. 24–27, 2006.

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

BARRETO CAMILO, O. JR. **Ozonização como pós-tratamento de efluente de esgoto doméstico**. 2018. Dissertação (Mestrado em Agronomia e Medicina Veterinária) – Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2018.

BARROS, Robson Américo De. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Polianilina obtida através de uma Nova Rota Fotoquímica**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

BEREGOI, Mihaela *et al.* Electrochromic properties of polyaniline-coated fiber webs for tissue engineering applications. **International Journal of Pharmaceutics**. 2015.

BETIOLI, Andrea Murillo. **Influência dos Polímeros MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland**. 2007. Dissertação

(Pós-graduação em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALEHIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BERRIO, Linda *et al.* Sistemas de tratamiento para residuos líquidos generados: em laboratorios de analisis químico. **Revista Gestión y Ambiente**, Medellín, v. 15, n. 3. p. 113 – 124, 2012.

BRAUMAN, John I. Polymers. **American Association for the Advancement of Science**, [S. I.], v. 251, n. 4996, 1991.

BRUSAMARELLO, Claiton Zanini. **Monitoramento de Processos de Polimerização em Meio Disperso**. 2014. p. 98-100. Dissertação (Doutor em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <  
<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/129314/327498.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 23 nov. 2021.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CHAVES, Gabriela; VERONA, Laís B.; NOGUEIRA, Maria R. C.; BUSS, Marta V. **TRATAMENTOS DE ÁGUAS POR OZONIZAÇÃO: REVISÃO**. 2016. SITE. Disponível em: <  
<https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/12/Tratamentos-de-%C3%A1guas-por-ozoniza%C3%A7%C3%A3o-revis%C3%A3o.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2021.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia Eletrônica de Varredura: **Aplicações e preparação de amostras** - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: Ed. EDIPUCRS, 2007.

DENARI, Gabriela B.; CAVALHEIRO, Éder T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos, 2012. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.

FAEZ, Roselena *et al.* Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, [S.I.], n. 11. p.13 – 18, 2000.

FAGIN, Dan. Dye Me a River: How a Revolutionary Textile Coloring Compound Tainted a Waterway. **Scientific American**, [S.I.] , 2013 Disponível em: <https://www.scientificamerican.com/article/toms-river-excerpt-on-aniline-dye/>. Acesso em: 20 de jun. de 2021.

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

FERREIRA, Rondinele Alberto dos Reis. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. 2012. p 14. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. Disponível em: < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15194> >. Acesso em: 02 out. 2021.

GOULART, Bruno Henrique. **Síntese E Caracterização Da Polianilina Por Diferentes Métodos**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.

HANSEN, Betina. **Polianilina para aplicação em biossensores amperométricos de glicose**. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

KUMAR, A. *et al.* Synthesis and thermal analysis of polyaniline (PANI). **Journal of Physics: Conference Series**.v. 1531, p. 12108, 2020.

LEITE FILHO, Valfrido F. Eletropolimerização e Caracterização de Polianilina com Incorporação de Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> a diferentes pHs. 25. **Ciências Exatas e da Terra**. Ouro Preto: Ed. EDUFOP, 2018.

LIMA, P. H. C. *et al.* Polímeros condutores com propriedades electrocrômicas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 1–17, 2018.

LORENA DE OLIVEIRA, Felipe; SANDRA DE CÁSSIA, Dias. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química Nova na Escola**, [S. l.], v. 39, n. 3, p. 228–236, 2017.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luis Claudio. **A natureza e os polímeros: meio ambiente, geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros**. p. 28. 1ed. São Paulo: Bluncher, 2013. Disponível em: < <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521207405/> >. Acesso em: 22 jul. 2021.

MATOS, Simone Pires de. Processos de análise química: contexto histórico e desenvolvimento industrial. p. 54 – 55. 1 ed. São Paulo, Érica: 2015. Disponível em: < <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520032/> . Acesso em: 12 jul. 2021.

MOREIRA, Raquele Lima. **Fabricação e caracterização de células solares de CdTe/CdS com eletrólito polimérico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

NUNES, Edilene de Cássia Dutra; LOPES, Fábio Renato Silva Lopes **Polímeros: Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades**. 39 – 43. 1ed. São Paulo: Érica, 2014. Disponível em: < <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520506/>. Acesso em: 12 jul. 2021.

PALANIAPPAN, S.; NARAYANA, B. H. Conducting polyaniline salts: thermogravimetric and differential thermal analysis. **Thermochimica Acta**. v. 237, n. 1, p. 91-97, 1993.

PENHA, Pamella Kunzendorff Da. **Espumas de poliuretano à base de poliálcool de fonte renovável: estudo da biodegradação em meio enzimático e pela técnica de respirometria**. 2017. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

POLICOM. **Análises Térmicas – TGA, DTA e DSC**. 2021. SITE. Disponível em: < <https://policom.ufsc.br/analises-termicas/>>. Acesso em: 02 out. 2021.

RODRIGUES, Thyago Silva. **Polímeros naturais e sintéticos: uma abordagem das características a partir de uma transposição didática**. 2012. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) – Universidade De Brasília, Distrito federal, 2012. Disponível em: < [http://bdm.unb.br/bitstream/10483/4134/1/2012\\_ThyagoSilvaRodrigues.pdf](http://bdm.unb.br/bitstream/10483/4134/1/2012_ThyagoSilvaRodrigues.pdf) > Acesso em: 21 jul. 2021.

RODRIGUES, Paula C.; CANTÃO, Maurício P.; JANISSEK, Paulo; SCARPA, Paulo C. N.; MATHIAS, Alvaro L.; RAMOS, Luiz P.; GOMES, Maria A. B. Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. **European Polymer Journal**. v. 38, p. 2213-2217, 2002.

SANTANA, Anderson Tomas De. **Polímeros Condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores**. 2012. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Polímeros) – Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, São Paulo, 2012.

SANTOS, Zora Ionara Gama dos. **Tecnologia dos materiais não metálicos: classificação, estrutura, propriedades, processos de fabricação e aplicações**. p. 47 – 48. 1 ed. São Paulo: Érica, 2014. Disponível em: < Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536530826/>. Acesso em: 21 jul. 2021.

SCHEMID, Andréia Leal. **Estudo Espectroeletróquímico de Polianilinas Substituídas: Processabilidade dos Materiais Puros e seus Copolímeros**.

Dissertação (Mestrado em Química) – Instituição de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SIGMA ALDRICH. **Aniline**. SITE. 2021. Disponível em: < [https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/aniline931362533?gclid=CjwKCAiA4veMBhAMEiwAU4XRrybVc5UZk60ORA0E3mx6YtOutlwi0F0LCM2OnuBQvUYpuAkxzib-zRoC3doQAvD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/aniline931362533?gclid=CjwKCAiA4veMBhAMEiwAU4XRrybVc5UZk60ORA0E3mx6YtOutlwi0F0LCM2OnuBQvUYpuAkxzib-zRoC3doQAvD_BwE) >. Acesso em: 01 nov. 2021.

SILVEIRA, Benedito Inácio da. **Cinética química das reações homogêneas**. p. 351 – 372. 2 ed. São Paulo: Bluncher, 2015. Disponível em: < <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521209232/>. Acesso em: 21 jul. 2021.

UFJF. **Análise Térmica**. 2016. SITE. Disponível em (<https://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Aula-an%c3%a1lise-t%c3%a9rmica-REVISADO.pdf>). Acesso em: 02 out. 2021.

UFRGS. **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**. SITE. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/lapol/ftir.htm>. Acesso em: 13 jul. 2020.

UNGVARSKY, Janine. Aniline. **Salem Press Encyclopedia os Science**, [S. l.], v. 2p, p. 1 – 4, 2017. Disponível em: < <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=89403346&lang=pt-br&site=eds-live&scope=site> >. Acesso em: 2 jun. 2021.

VARGAS, *et al.* A polianilina no cenário ambiental: uma abordagem sobre fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 315–325, 2018.

VARGAS, L. R.; POLI, A. K.; DUTRA, R. C. L.; SOUZA, C. B.; BALDAN, M. R.; GONÇALVES, E. S. Formation of Composite Polyaniline and Graphene Oxide by Physical Mixture Method. **J. Aerosp. Technol. Manag.** v. 9, n. 1, p. 29-38, 2017.

VETTER, Christopher A. et al. Novel synthesis of stable polypyrrole nanospheres using ozone. **Langmuir**, Dakota do Norte – EUA, v. 27, n. 22, p. 13719–13728, 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/la202947e> >.

VIDIGAL, Thaís Luiza Costa. **Polianilina: análise das modificações estruturais e morfológicas devido a ação fotooxidativa**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

WALLACE, G. G. et al. **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems**. 137-137. 3ed. 6000 Broken Sound Park NW, Suite 300: CRC Press, 2009.



WILLIAM Henry Perkin. **Science History Institute**, Philadelphia, 14 de dez. de 2017. Disponível em: <https://www.sciencehistory.org/historical-profile/william-henry-perkin>. Acesso em: 25 jun. de 2021.

WANG, S. X. *et al.* Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline (PANI)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 89, n. 2, p. 609-612, 2007.

WINTER, Benedikt; MEYS, Raoul; BARDOW, André. Towards aromatics from biomass: Prospective Life Cycle Assessment of bio-based aniline. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 290, 2021. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125818> >. Acesso em: 2 jun. 2021

YANG, Chunming; CHEN; Chunyan. Synthesis, characterisation and properties of polyanilines containing transition metal ions. **Synthetic Metals**. v. 153, p. 133-136, 2005.

ZAMBERLAN, Alexandre de Oliveira; BORIN, Diego Becker; FAGAN, Solange Binotto. A Instabilidade e o Comportamento de Aglomeração em Nanopartículas Poliméricas: Processos e Técnicas de Detecção. **VII Workshop em Nanociências**. 2015. Santa Maria – RS.

ZHANG, Shuai *et al.* Water-Blown Castor Oil-Based Polyurethane Foams with Soy Protein as a Reactive Reinforcing Filler. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 15–22, 2018.