

UNIVERSIDADE DE SOROCABA
Pró-Reitoria de Pós-Graduação, Pesquisa, Extensão e Inovação – Propein

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS TECNOLÓGICOS E
AMBIENTAIS**

Denicezar Angelo Baldo

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTA CONDUTORA
A BASE DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Sorocaba/SP
2021

Denicezar Angelo Baldo

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTA CONDUTORA
A BASE DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Processos Tecnológicos e Ambientais

Orientador: Norberto Aranha
Co-Orientador: Marco Vinicius Chaud

**Sorocaba/SP
2021**

Ficha Catalográfica

B149p Baldo, Denicezar Angelo
Produção e caracterização de tinta condutora a base de polianilina e nanopartículas metálicas / Denicezar Angelo Baldo. – 2021.
77 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Norberto Aranha
Dissertação (Mestrado em Processos Tecnológicos e Ambientais)
– Universidade de Sorocaba, Sorocaba, SP, 2021.

1. Polianilinas. 2. Nanopartículas. 3. Polímeros condutores. 4. Polímeros – Tecnologia. 5. Voltametria. 6. Impedância (Eletricidade).
I. Aranha, Norberto, orient. II. Universidade de Sorocaba. III. Título.

Denicezar Angelo Baldo

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTA CONDUTORA
A BASE DE POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba

Aprovado em: 30/06/2021

BANCA EXAMINADORA:

Prof.(a) Dr. Norberto Aranha
Universidade de Sorocaba

Prof.(a) Dr. José Luiz Antunes de Almeida
Fatec - Sorocaba

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'DK', written on a light blue background.

Prof.(a) Dr. Daniel Komatsu
Fatec - Sorocaba

Dedico este trabalho a todos os
Professores que me acompanharam na
minha vida tanto acadêmica como de
Pesquisa e a todos os Mestres e Doutores
que compartilharam vosso conhecimento
para nosso crescimento intelectual e
pessoal

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por tudo que tem feito por mim.

Agradeço à Universidade de Sorocaba (UNISO) pela bolsa de estudos da qual foi possível a minha entrada no mestrado e ao Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais por me oportunizar um aperfeiçoamento de excelência e por possibilitar o meu ingresso no programa de mestrado.

Agradecer a minha família, meus pais Cezario Baldo e Ilivia Maria Lazzarotto Baldo que sempre me apoiaram nos estudos e ajudaram na formação do meu caráter, sem eles não seria nada, agradecer

A minha esposa Maria Aparecida Alves de Lima que me apoiou nesta estrada e me aguentou nos dias de surto com o trabalho.

Agradecer ao Professor Marcos Vinicius Chaud e a Marcia Rebello e a todos do Labnus que me apoiaram para seguir no Mestrado e desenvolver esta dissertação, assim como o uso do laboratório e dos equipamentos nele presentes.

Pelo apoio de Venâncio Alves Amaral e a Juliana F. de Souza pelo apoio e risadas que tivemos no laboratório, em especial ao Fernando Batain e Carolina A. Santos que auxiliaram no trabalho com as nanopartículas, sem as nanopartículas deles não teria possibilidade do desenvolvimento deste trabalho

Pelo apoio de Thais F. R. Alves na melhora do trabalho assim como de Daniel Komatsu, Daniel Bertoli Gonçalves e Jose Luiz Antunes de Almeida que foram a banca examinadora deste trabalho, apoiando e melhorando o mesmo.

Agradecer também a UFSCAR e aos pesquisadores Lucas F. de Lima e Marystela Ferreira que cederam o uso do laboratório para as análises de Voltametria Cíclica, completando e muito o trabalho

Agradecer também ao Professor Jose Martins e a Thais H Paulino pelo uso do laboratório nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), e por todo auxílio dado no desenvolvimento deste trabalho.

Agradecer ao meu orientador Professor Norberto Aranha que me acompanhou no desenvolvimento deste trabalho, para que o mesmo fosse o mais bem desenvolvido possível, assim como agradecer a quem está lendo este trabalho, espero que possa ajudá-lo em sua pesquisa.

Cada pessoa deve Trabalhar para o seu aperfeiçoamento e ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade – “Marie Curie”

RESUMO

INTRODUÇÃO: A Polianilina (PANI) tem atraído a atenção da comunidade científica devido às suas características condutoras. Em sua fase condutora este material encontra-se insolúvel, no entanto, o uso de tecnologias recentes faz com que seja promissora a possibilidade de torná-la solúvel, sendo assim utilizável para novas aplicações. **OBJETIVOS:** O presente projeto visa a síntese da PANI dispersa em uma solução aquosa em conjunto com nanopartículas bimetálicas (prata e ouro), em comparação com as misturas de PANI com nanopartículas de ouro ou prata para utilização como tinta condutora. **MÉTODOS:** A síntese da PANI foi realizada em conjunto com as nanopartículas metálicas em baixa temperatura (10 °C), permitindo uma maior integração da PANI com as nanopartículas. Foi realizada a caracterização física e química das amostras obtidas neste estudo. **RESULTADOS:** O método utilizado resultou em um aumento na quantidade de PANI gerada quando sintetizada com as nanopartículas metálicas. As nanopartículas metálicas apresentaram tamanhos entre 16,61 nm e 22,48 nm, o que permitiu uma maior integração com a PANI; seus níveis de polidispersidade foram 0,306 e 0,311, permitindo uma boa homogeneidade das amostras. Os valores de potencial zeta das nanopartículas metálicas foram elevados, indicando um certo nível de instabilidade das ligações de hidrogênio, porém isso se torna útil visto que o meio que a PANI se encontra oxidada é com ligações de hidrogênio. As análises de microscopia ótica mostraram que todas as PANIs apresentaram boa percolação visual, sendo a amostra de PANI-BIM (PANI com nanopartículas bimetálicas) a que teve melhor resultado. Os resultados de UV-Vis podem indicar que a interação das nanopartículas metálicas melhorou a síntese da PANI, o que resultou em uma maior produção de PANI ao final do processo. A voltametria cíclica mostrou que a interação da PANI com as nanopartículas metálicas melhora a densidade de cargas, sendo que a PANI-BIM apresentou o melhor resultado. Todas as medidas de voltametria apresentaram bons índices de oxidação e densidade de corrente, sendo o melhor resultado para a PANI-BIM. As análises de MEV e EDS confirmaram a boa percolação das amostras, bem como a presença das nanopartículas metálicas dispersas nas amostras. **CONCLUSÃO:** Os métodos de síntese utilizados garantiram a produção de soluções estáveis de PANI com nanopartículas metálicas, o que resultou em amostras com boa condutividade elétrica após sua secagem. As soluções foram de fácil aplicação sobre superfícies como acrílico e placa de circuito impresso comercial. A mistura adequada de nanopartículas de prata e ouro, dispersas na PANI, foram fundamentais para gerar uma tinta condutora com potencial para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Polianilina. Blendas de polianilina. Nanopartículas. Ouro. Prata. Voltametria Cíclica. Impedância.

ABSTRACT

INTRODUCTION: Polyaniline (PANI) has attracted the attention of the scientific community due to its conductive characteristics. In its conductive phase, this material is insoluble. However, the use of recent technologies promises the possibility of making it soluble, thus being used for new applications. **Aim:** The current project aims to synthesise of PANI dispersed in an aqueous solution with bimetallic nanoparticles (silver and gold) compared to with mixtures of PANI with gold or silver nanoparticles for use as conductive paint. **METHODS:** The PANI synthesis was carried out in conjunction with the metallic nanoparticles at low temperature (10 °C), allowing greater integration of the PANI with the nanoparticles. The physical and chemical characterisation of the samples obtained in this study was carried out. **RESULTS:** The method used resulted in an increase in PANI generated when synthesised with metallic nanoparticles. The metallic nanoparticles presented sizes between 16.61nm and 22.48nm, allowing a greater integration with PANI; its polydispersity levels were 0.306 and 0.311, allowing good sample homogeneity. The zeta potential values of the metallic nanoparticles were high, indicating a certain level of hydrogen bond instability. However, it becomes useful since the medium that the PANI is oxidised is with hydrogen bonds. The optical microscopy analysis showed that all PANIs had good visual percolation, and the sample of PANI-BIM (PANI with bimetallic nanoparticles) had the best result. The results of UV-Vis indicate that the interaction of metallic nanoparticles improved the PANI synthesis, which resulted in a higher PANI production at the end of the process. Cyclic voltammetry showed that PANI's interaction with metallic nanoparticles improves charge density, with PANI-BIM showing the best result. All voltammetry measurements showed reasonable rates of oxidation and current density, being the best result for PANI-BIM. The SEM and EDS analysis confirmed the samples' good percolation and the presence of metallic nanoparticles dispersed in the samples. **CONCLUSION:** The synthesis methods used ensured stable PANI solutions with metallic nanoparticles, which resulted in samples with good electrical conductivity after drying. The solutions were easy to apply on surfaces such as acrylic and commercial printed circuit board. The proper mixture of silver and gold nanoparticles, dispersed in PANI, were fundamental to generate a conductive paint with potential for technological applications.

Keywords: Polyaniline. Polyaniline blends. Nanoparticles. Gold. Silver. Cyclic voltammetry. Impedance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tipos de Polímeros Intrinsecamente Condutores	21
Figura 2 - Estados da Polianilina.....	23
Figura 3 - Processo de Síntese PANI	30
Figura 4 - Solução de HCl + Anilina	31
Figura 5 - Solução de HCl + Persulfato de Amônio	31
Figura 6 - Aplicando a solução de HCl e persulfato a solução em agitação	32
Figura 7 - Alteração de cor comprovando a formação de PANI.....	32
Figura 8 - PANI Formada.....	33
Figura 9 - Processo de síntese da PANI com nanopartícula de Prata	34
Figura 10 - Processo de Síntese de Nanopartícula de Prata.	35
Figura 11 - Nano de Prata + Persulfato de amônio a 1 Normal de HCl.....	35
Figura 12 - Processo de síntese da PANI com nanopartícula bimetálica.....	37
Figura 13 - Resultado da Síntese.....	39
Figura 14 - Microscopia da PANI e sua possível Percolação.....	43
Figura 15 - Formação de Percolação Apresentando uma Rede Condutiva.....	43
Figura 16 - Gráficos de Espectroscopia UV-Vis da PANI e PANI com nanopartículas	45
Figura 17 - Espectro UV-VIS Nanopartículas Metálicas Removendo a PANI.....	46
Figura 18 - Demonstração do Sentido do Ciclo.....	47
Figura 19 - Voltamograma da PANI e PANI com nanopartículas metálicas.	48
Figura 20 - PANI produzida e PANI com pH 5,9	49
Figura 21 - Voltamograma da PANI produzida com a PANI AgNP.....	50
Figura 22 - Voltamograma da PANI-AgNP e AgNP	51
Figura 23 - Voltamograma da PANI-AuNP e AuNP	51
Figura 24 - Voltamograma da PANI produzida com a PANI AuNP.....	52
Figura 25 - PANI-BIM e PANI Literatura	53
Figura 26 - Voltamograma da PANI produzida com a PANI BIM.....	53
Figura 27 - Voltamograma	55
Figura 28 - Voltametria Cíclica das Amostras de PANI	57
Figura 29 - Diagrama de Nyquist em Impedância Difusional	60
Figura 30 - Circuito Equivalente	60
Figura 31 - Voltamograma RT	61
Figura 32 - Curvas de Impedância das Amostras de PANI e PANI com Nanopartículas Metálicas.....	62
Figura 33 - MEV das amostras de PANI com Nanopartículas com Magnificação de 1000X.....	64
Figura 34 - M.E.V da PANI com Magnificação de 140000X.....	65
Figura 35 - EDS a Interferência do Elétron em contato com o Átomo.....	66
Figura 36 - Espectro de Fluorescência de raios-X da PANI.....	67
Figura 37 - EDS PANI com Nanopartículas de Prata (PANI-AgNP).....	68
Figura 38 - EDS PANI com Nanopartículas de Ouro	68
Figura 39 - EDS PANI com Nanopartículas Bimetálicas	69
Figura 40 - Aplicação de todas as PANIs em Condução.....	70
Figura 41 - Testes de Tensão dos LEDs	71
Figura 42 - Aplicação manual da PANI sobre a placa de circuito	72
Figura 43 - Placa em funcionamento com trilha de PANI.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Utilização da PANI em conjunto com Nano Compósito de Prata.....	25
Tabela 2 - Utilização da PANI em conjunto com Nano Compósito de Ouro	26
Tabela 3 - Utilização da PANI em conjunto com outros polímeros.....	27
Tabela 4 - Zeta Potencial e Níveis de Estabilidade	41
Tabela 5 - Valores de Potencial Zeta e Estabilidade	42
Tabela 6 - Valores de tensão de varredura e densidade de corrente.....	48
Tabela 7 - Valores de tensão de varredura e densidade de corrente.....	57
Tabela 8 - Valores de impedância das amostras de PANI	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ag	Prata
Ag-AuNPS	Nanopartícula Bimetálica
AgCl	Cloreto de Prata
AgNPS	Nanopartícula de Prata
Ag-V ₂ O ₅	Prata e Pentóxido de Vanádio
Au	Ouro
Au-AgCl	Ouro e Cloreto de Prata
AuNPS	Nanopartícula de Ouro
CMC	Carboximetilcelulose
cMWCNTs	Nano tubos de Carbono com Paredes Múltiplas
DLS	Dynamic Light Scattering
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FC	Ferroceno
FC+	Ferrocênio
FeCl ₃	Percloroato de Ferro
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GCE	Eletrodo de Carbono Vítreo
HAuCl ₄ .3H ₂ O	Ácido Cloroáurico
HCl	Ácido Clorídrico
HIPs	Poliestireno de Alto Impacto
ICP	Polímeros Inerentemente Condutores
ITO	Superfícies de Óxido de Índio e Estanho
LDL	Lipoproteínas de Baixa Densidade
LED	Diodo Emissor de Luz
LED	Diodo Emissor de Luz
M.E.V	Microscópio Eletrônico de Varredura
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PANI	Polianilina
PANI-AgNP	Polianilina + Nanopartícula de Prata
PANI-AuNP	Polianilina + Nanopartícula de Ouro
PANI-BIM	Polianilina + Nanopartícula Bimetálica
PCB	Placas de Circuito Impresso

PCE	Polímeros Condutores de Eletricidade
PMMA	Poli (Metacrilato de Metila)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPY	Polipirrol
PVA	Poliacetato de Vinila
PVP	Polivinilpirrolidona
Zeta	Zeta Potential Analyzer

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Geral	18
2.2	Específicos	18
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1	Tinta Condutora.....	19
3.2	Polímeros Condutores.....	20
3.2.1	Produção da Polianilina - PANI	22
3.2.2	Integrações com a PANI.....	24
3.2.3	Polianilina e Prata	24
3.2.4	Polianilina e Ouro.....	25
3.2.5	Associação da PANI com demais Polímeros	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	Materiais.....	29
4.2	Métodos.....	29
4.2.1	Síntese da PANI.....	29
4.2.2	Síntese de nanopartículas de prata.....	33
4.2.3	Síntese da PANI com nanopartículas de Ouro	36
4.2.4	Síntese da Tinta Condutora a base de PANI-BIM	36
4.3	Caracterização	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Potencial Zeta e DLS.....	40
5.2	Microscopia Óptica	42
5.3	Espectroscopia Uv-Vis	44
5.4	Caracterização por Voltametria Cíclica	47
5.5	Voltametria Cíclica	54
5.6	Impedância	59
5.7	Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V)	64
5.7.1	EDS.....	66
5.8	Testes Elétricos	70
6	CONCLUSÕES.....	73
7	REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

Inúmeras pesquisas e desenvolvimentos têm surgido na área de polímeros condutores, motivados principalmente pela criação de novos materiais que sejam eficientes eletricamente e com baixo risco ambiental. Isso deu origem aos principais polímeros condutores, sendo eles polipirrol, politiofeno, poli(perinaftaleno), polianilina (PANI), entre outros. (HUMPOLICEK et al., 2012; KAWAHARA et al., 2014; XU et al., 2014).

Esses polímeros condutores têm como finalidade serem substitutos de materiais semicondutores usados na área eletrônica ou de engenharia (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; KAWAHARA et al., 2014). Podem funcionar como substitutos ao cobre em PCBs (printed circuit board), que são placas geralmente compostas por um material plástico recoberto por uma fina camada metálica de cobre, tendo como utilidade a prototipagem e a construção final de circuitos eletrônicos (YANO, 2012).

Outra aplicação para esses polímeros é em embalagens antiestática para produtos eletrônicos ou até mesmo como revestimento na forma de tinta para proteção de tubulações contra descargas eletrostática. Sua capacidade condutora se deve ao fato da sua estrutura ser composta por cadeias conjugadas entre ligações simples e duplas, facilitando assim a passagem da corrente elétrica (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; KAWAHARA et al., 2014). Essas aplicações resultaram ainda na criação de novos materiais que podem ser utilizados como blindagem de campos eletromagnéticos e proteção de circuitos eletrônicos. Esta função de blindagem eletrostática foi peça chave para criação de tecnologias militares furtivas (SANTANA, 2012).

Recentemente, as indústrias vêm se adaptando à utilização desses materiais e alguns fabricantes já lançaram produtos como tintas condutoras para aplicação em circuitos de baixa complexidade para prototipagem, reduzindo a utilização de uma base 100% de prata ou ouro nas de tintas condutoras. (KAWAHARA et al., 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a). Isso é muito importante do ponto de vista ambiental, pois durante o processo de formação das trilhas em placas PCBs, o cobre dissolvido é convertido em sais de cobre por meio da solução de FeCl_3 . Esta solução é utilizada apenas uma vez, sendo necessário seu descarte após o processo, no entanto, o

descarte nem sempre é realizado de forma adequada, em alguns casos tendo como destino o esgoto comum (KAWAHARA et al., 2014).

Uma solução para as PCBs surge com o desenvolvimento de impressões diretas funcionais, uma vez que o processo de impressão a jato de tinta é aditivo muitas questões são resolvidas de maneira econômica em comparação à litografia e prototipação, eliminando o problema do descarte (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; GOMES et al., 2012; KAWAHARA et al., 2014; KO et al., 2007).

Com essas pesquisas também foi possível observar a compatibilidade dos polímeros condutores com demais polímeros; muitos têm a capacidade de se misturar e agregar suas características condutoras a outros polímeros, formando uma espécie de blenda polimérica. Isto é uma grande vantagem, pois agrega à um determinado polímero a função condutora dos ICPs (Polímeros Inerentemente Condutores), como o caso da mistura da PANI com HIPS (Poliestireno de Alto Impacto), gerando assim um material extremamente rígido com propriedades condutoras (MEDEIROS et al., 2012; MÜLLER et al., 2011).

A PANI teve sua primeira descoberta em 1862, sendo um dos primeiros polímeros condutores criados, por possuir características únicas referentes à sua oxidação, sendo elas: base esmeralda (meio oxidado), sal de esmeralda (meio oxidado protonado), perningranilina (totalmente oxidada) e leucoesmeraldina (totalmente reduzida), variando conforme o grau de protonação. Essas características chamaram a atenção da comunidade científica, porém só em meados dos anos 80 que começaram a ser realizados experimentos com PANI (HUSSIN et al., 2017).

A PANI, que é um polímero semicondutor, pode ser sintetizada em sua forma mais condutiva ou totalmente isolante, alterando suas cadeias durante o processo de síntese, removendo ou adicionando elétrons livres, através da integração de outros materiais metálicos ou não (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; KAWAHARA et al., 2014).

Apesar de suas características, a PANI pouco tem sido utilizada como material condutor, suas aplicações têm-se voltado para sensores. Isso ocorre devido a este polímero alterar sua coloração conforme as características do meio em que se insere, podendo assim modificar a sua tonalidade de azul a verde conforme a acidez do meio, tornando-se interessante no uso de marcadores. Porém, outros estudos incluem a PANI como proteção eletroestática e anticorrosiva, visto que no estado perningranilina (azul) ela se torna extremamente isolante, impossibilitando a passagem de elétrons

no meio, reduzindo deste modo o processo de corrosão (SANTANA, 2012; KAWAHARA et al., 2014; REIS, 2016; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b).

As tintas condutoras disponíveis atualmente no mercado são na sua maioria compostas por 90% de materiais metálicos nobres (ouro ou prata), o que eleva o custo de produção e venda. Há também tintas mais baratas à base de carbono ou grafite, porém são de baixa eficiência (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; GHAREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; KAWAHARA et al., 2014; QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014).

Nesse cenário, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma tinta condutora a base de PANI contendo nanopartículas de ouro e prata. A ideia de utilizar a PANI é no sentido de reduzir a quantidade de ouro e prata, diminuindo custo, porém mantendo uma condutividade adequada. A preferência por esses dois metais se deve a capacidade condutora da prata e a dificuldade de oxidação do ouro, tendo em vista a melhora em ambos os casos, reduzindo a quantidade aplicada e melhorando a qualidade do material (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; GHAREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; KAWAHARA et al., 2014; QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014).

A utilização de materiais metálicos nesta pesquisa encontra-se em escala nano, reduzindo em muito a quantidade de material metálico nobre quando comparado às tintas condutoras convencionais. Sua incorporação é necessária para melhorar a eficiência energética do material, disponibilizando mais íons livres na solução, tornando mais eficiente como condutor e mantendo sua estabilidade química em comparação às tintas condutoras a base de carbono ou grafite (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver uma tinta condutora para aplicação em placas de circuito impresso (PCBs).

2.2 Específicos

- Produzir a PANI isoladamente.
- Produzir tinta condutora com PANI e nanopartículas de Ag e Au.
- Verificar o tamanho das nanopartículas metálicas e sua estabilidade.
- Análise das bandas UV-Vis referentes a PANI e as nanopartículas metálicas.
- Análise da capacidade resistiva e condutiva das amostras.
- Analisar sua aplicação sobre diferentes superfícies, bem como a sua composição.
- Avaliar a condutividade da tinta em uma superfície isolante ou PCB.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Tinta Condutora

A tinta condutora tem apresentado vantagens significativas às técnicas convencionais de produção por PCBs, facilitando a aplicação, com menores riscos ao meio ambiente e rápida produção (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012).

Uma variedade de tintas condutoras tem sido produzida comercialmente como a “Bare Conductive Electric Paint”, baseada em carbono, voltada para setores amadores como, por exemplo, produção caseira na área de tecnologia e eletrotécnica e em setores educacionais como universidades e colégios de estudo técnico, podendo ser aplicado com uso de pinceis a mão livre, que apesar de ser uma técnica fácil e rápida, gera uma geometria grosseira, com camadas espessas e desproporcionais, causando possíveis rachaduras após o processo de secagem (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; KAWAHARA et al., 2014).

Apesar de apresentar boas vantagens a tinta condutora a base de carbono tem algumas limitações quando utilizada em papel, sua resistência elétrica se eleva reduzindo assim sua eficiência condutora. Com isso há a necessidade da incorporação de materiais metálicos em sua composição, como a prata e o ouro, reduzindo assim os problemas descritos anteriormente. Um exemplo comercial disponível é a CircuitWorks MicroTip Conductive Pen da Chem-Tronics. A empresa desenvolveu uma caneta com tinta condutora a base de prata ou níquel (CHEMTRONICS, [s.d.]; CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; KAWAHARA et al., 2014).

Por se tratar de tintas, quando aplicadas sobre papel ou material flexível seus traços espessos podem se tornar frágeis quando flexionados, rachando e dificultado a passagem da carga elétrica (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; KAWAHARA et al., 2014).

Outro problema é a presença de grandes aglomerados de prata na tinta condutora. O que dificulta, por exemplo, sua utilização em impressoras a jato de tinta, pois podem ocorrer entupimentos tornando a sua escolha não aplicável quando utilizada prata em sua composição. (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; KAWAHARA et al., 2014)

A impressão a jato de tinta é uma técnica importante pois permite desenvolver padrões geométricos variados para os dispositivos, pré-desenvolvidos via software,

impressos diretamente sobre o local de aplicação (DE SOUSA, 2012; GOMES et al., 2012). Isso reduz os custos com prototipagem industrial que utilizam atualmente de gravação a ácido, bem como o uso da litografia, que tem como insumos placas de silício como base e um gás ácido para gravação. Este método apesar de ter custo elevado, é o mais utilizado na indústria de microprocessadores devido ao tamanho nanométrico dos componentes. (CUMMINS; DESMULLIEZ, 2012; GOMES et al., 2012; KAWAHARA et al., 2014)

3.2 Polímeros Condutores

PCEs (Polímeros condutores de eletricidade) têm atraído a comunidade científica pela versatilidade de suas características, seu baixo custo, facilidade em formar filmes poliméricos, alta condutividade elétrica e resistência mecânica (HUSSIN et al., 2017; QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014).

Os PCEs apresentam características elétricas similares às dos metais, com vantagens adicionais como a leveza e propriedades mecânicas típicas dos compostos poliméricos (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; REIS, 2016; RODRIGUES, 2018).

Por sua vez esses materiais quando expostos a agentes redutores e a um meio oxidante sofrem um aumento de condutividade em 10 ordens de grandeza, podendo assim alcançar a condutividade de metais (REIS, 2016).

Pelo fato de também serem polímeros conjugados, sua estrutura é formada de ligações simples e duplas percorrendo sua cadeia polimérica. Devido a isso, acabam por gerar orbitais, nuvens eletrônicas onde se encontram os elétrons livres para uma sobreposição contínua (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; REIS, 2016).

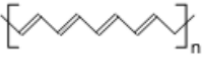
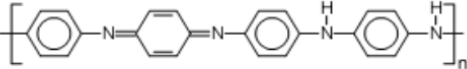
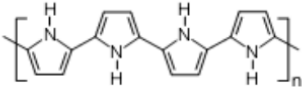
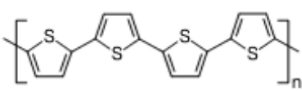
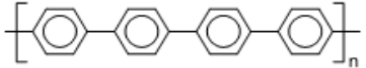
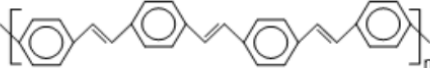
Os metais, por sua vez, possuem um movimento livre de elétrons através de sua estrutura. Sendo assim, para que um polímero seja de fato condutor, ele deve ter não somente portadores de cargas (íons), mas um sistema orbital (Ligações lônicas) para que assim os portadores de cargas se movimentem entre os orbitais. (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017)

Os PCEs, tem como característica sua baixa processabilidade, devido às cadeias serem rígidas e compactas, o que se torna essencial para um salto de carga entre as cadeias, muito necessário quando aplicada uma variação de tensão,

permitindo assim a passagem livre dos elétrons gerando corrente elétrica. (GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017)

Uma grande variedade desses polímeros está disponível, principalmente na indústria eletrônica, para embalagens de microeletrônicos sensíveis a descargas elétricas. Pode-se ver os tipos disponíveis de PCEs na Figura 1 (SANTANA, 2012; GHAHREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017).

Figura 1 - Tipos de Polímeros Intrinsecamente Condutores

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Fonte: REIS, Bruno Bandeira. Polianilina e o advento dos polímeros condutores: uma breve análise. **Conexão Eletrônica**. Três Lagoas, v. 13, n. 1, 2016. Disponível em: [http://revistaconexao.aems.edu.br/edicoes-anteriores/2016/ciencias-exatas-e-da-terra-engenharias-e-ciencias-agrarias-5/?queries\[search\]=POLIANILINA+E+O+ADVENTO+DOS+POL%C3%80MEROS+CONDUTORES](http://revistaconexao.aems.edu.br/edicoes-anteriores/2016/ciencias-exatas-e-da-terra-engenharias-e-ciencias-agrarias-5/?queries[search]=POLIANILINA+E+O+ADVENTO+DOS+POL%C3%80MEROS+CONDUTORES). Acesso em: 1 julho.2019.

Uma alternativa aos PCEs e a Polianilina (PANI) é um polímero composto por cadeias de anéis fenólicos contendo grupamentos de (-NH-), um diferencial quando se compara a outros polímeros condutores, já que possui um átomo de nitrogênio entre os anéis. Essa característica garante graus variáveis de oxidação, quando comparados aos PCE adicionais (CHIANG; MACDIARMID, 1986; SANTANA, 2012; REIS, 2016).

Por sua vez, a PANI tem sido estudada pela sua facilidade de obtenção e manipulação, visto que a mesma é preparada a partir de soluções aquosas estáveis

em ambientes secos ou úmidos (CHIANG; MACDIARMID, 1986; SANTANA, 2012; GHAREMANI HONARVAR; LATIFI, 2017; REIS, 2016; STILWELL; PARK, 1988).

3.2.1 Produção da Polianilina - PANI

A obtenção da polianilina ocorre pelo processo de oxidação da anilina, correlacionando a sua condutividade ao pH, podendo em meios ácidos obter um ganho condutivo adicional quando oxidada em sal esmeraldina (CHIANG; MACDIARMID, 1986).

A PANI apresenta compatibilidade com vários meios ácidos além do HCl, sendo possível sua protonação e redução com HNO_3 (ácido nítrico) e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) (AMARAL et al., 2001; BOAVENTURA et al., 2009; SANTANA, 2012). Assim como, pode ser sintetizada com outros agentes de oxidação, sendo eles $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Persulfato de Amônio), Cr_2O_4 (Ácido Dicrômico), MnO_2 (Dióxido de Manganês) e entre outros (SANTANA, 2012; REIS, 2016).

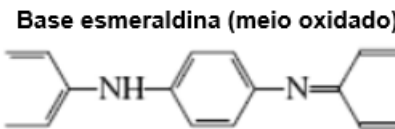
Para a síntese química da PANI Esmeraldina é utilizado o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante e HCl como ácido para sua protonação; esta síntese necessita ser realizada em baixas temperaturas favorecendo o aumento das cadeias da PANI e conseqüentemente sua eficiência. A oxidação química que emprega $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e HCl é a mais utilizada pelo fato de formar uma PANI mais pura, com maior quantidade, baixa cristalização e o seu resultado já é da PANI dopada (SANTANA, 2012; REIS, 2016). A utilização de outros ácidos produziria a PANI porém, como a força do ácido está relacionada à sua oxidação, pode gerar uma PANI menos oxidada, mais conhecida como Base Esmeraldina, a qual não apresenta boa condutividade (SANTANA, 2012; KAWAHARA et al., 2014; REIS, 2016).

A PANI é encontrada em quatro estados de oxidação distintos, ilustrados na Figura 2. O grau de protonação da PANI influencia seu estado de oxidação e por conseqüência o alto índice de condutividade elétrica (HUSSIN et al., 2017).

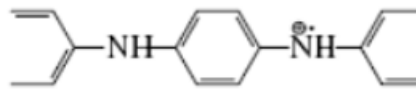
A PANI condutora é denominada de “sal de esmeraldina”, a qual se encontra em um estado misto, meio oxidado e meio protonado, devido a oxidação e protonação da base esmeraldina que ocorre concomitantemente, e sua característica é a cor verde predominante (BOAVENTURA, 2009; HUSSIN et al., 2017; KAWAHARA et al., 2014).

A base esmeraldina ocorre quando o processo de síntese é realizado com um ácido mais fraco ou quando não se atinge o tempo necessário para sua protonação, neste caso sua cor característica é o azul (BOAVENTURA, 2009; HUSSIN et al., 2017; KAWAHARA et al., 2014).

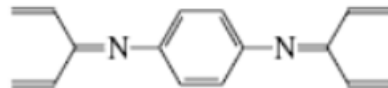
Figura 2 - Estados da Polianilina.



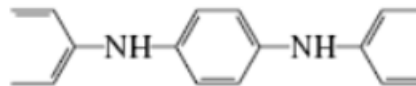
Sal de esmeraldina (meio oxidado, protonado)



Perningranilina (totalmente oxidado)



Leucoemeraldina (totalmente reduzida)



Fonte: BOAVENTURA, Raquel Ferreira da Silva. Estudo da síntese de polianilina e sua industrialização. 2009. Tese (Mestrado em Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial) - Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto, 2009.

A perningranilina ocorre quando o processo é realizado por um tempo demasiadamente longo com um ácido muito forte, ela oxida por completo gerando a cor predominante purpura (BOAVENTURA, 2009; HUSSIN et al., 2017; KAWAHARA et al., 2014).

A leucoemeraldina é a PANI totalmente reduzida, isso ocorre quando utilizado de um agente redutor apenas, ou nos primeiros minutos de síntese, sua cor característica é o amarelo (BOAVENTURA, 2009; HUSSIN et al., 2017; KAWAHARA et al., 2014).

3.2.2 Integrações com a PANI

A PANI se configura como um polímero de fácil produção e estável em diversos meios. Devido a essa característica é atrativa na criação de diversos materiais através de técnicas de dopagem (SANTANA, 2012; REIS, 2016). Essa dopagem pode ser desenvolvida tanto com nano compósitos como com outros materiais carbônicos, como grafeno, e outros materiais não carbônicos (QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a).

No caso dos nano compósitos utiliza-se de nanopartículas metálicas, sendo as mais comuns prata, ouro, paládio, cobre, entre outras (QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b).

Pela sua característica redutora a polianilina também pode ser utilizada como agente redutor durante a síntese, sendo descrita em muitas publicações como meio para redução de prata e entre outros materiais metálicos. (LI et al., 2013a; QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a)

Quando integrada com nanopartículas, seu uso mais comum é como sensor, variando desde sensores químicos como de gás, até sensores biológicos para identificação de antígenos (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a). Cada um possui seu aspecto e apresentações distintas, bem como características e aplicações diversas, isso também se aplica a dopagem com sais metálicos (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a).

3.2.3 Polianilina e Prata

A utilização de PANI para redução da prata emprega principalmente a síntese química com algumas variações de aplicação, como por exemplo, a alteração do agente redutor e do ácido para sua integração. Esta redução da prata é utilizada para melhorar a fixação do metal a PANI, para a produção de sensores, em que o tamanho da prata está relacionado com a qualidade do sensor. Estudos mostraram que a utilização de nanopartículas de prata em conjunto com a PANI, a PANI atuando como marcador e as nanopartículas como um absorvedor de água em um sensor de humidade, quanto menor o tamanho da nanopartícula de prata maior absorção de vapor de água do meio (BOBER et al., 2011; FUKU et al., 2010; LI et al., 2013a; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a).

Contudo, ocorrem utilizações do sal de prata para geração de sensores, sendo desde sensores de gases até biossensores. Este último por sua vez é mais atribuído à utilização do ouro, porém há pesquisas que confirmam a utilização da prata em biossensores, sendo as mais comuns descritas na Tabela 1 (QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b).

Tabela 1 - Utilização da PANI em conjunto com Nano Compósito de Prata

Tipo de Sensor	Leitura	Composto	Referência
Sensor de Gás	Etanol	PANI/Ag	(CHOUDHURY, 2009)
Sensor de Gás	Trietilamina e Tolueno	PANI/Ag	(LI et al., 2013b)
Sensor de Gás	Vapor de Água	PANI/Ag	(FUKE et al., 2010)
Sensor de Gás	Vapor de Água	PANI/Ag-V ₂ O ₅	(DIGGIKAR et al., 2013)
Biosensor	LDL	PANI/Au-AgCl	(YAN et al., 2008)

Nota: Polianilina (PANI); Prata (Ag); Pentóxido de vanádio (V₂O₅); Ouro (Au); Low-Density Lipoprotein (LDL); Cloreto de Prata (AgCl).

Fonte: Adaptado de SEN, Tanushree. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: A review. **RSC Advances**, Maharashtra, 2016, e6, p42196-42222.

Existem várias maneiras de produzir sensores de gás com a PANI e prata, com auxílio de variações da síntese de PANI, e em conjunto com variações de outros sais de prata, nanopartículas de prata ou óxidos de prata, formando em cada situação sensores específicos, como de etanol e Trietilamina e Tolueno (CHOUDHURY, 2009; DIGGIKAR et al., 2013; FUKE et al., 2010; LI et al., 2013b).

Já para biossensores a utilização de PANI com prata é pequena, visto a toxicidade da prata, principalmente quando ionizada, por isso sua utilização como biossensor geralmente ocorre em conjunto com o ouro ou de algum material que estabilize a prata (YAN et al., 2008).

Outra utilização se dá pelo uso de nanopartículas de polianilina em meio a nanopartículas de prata na produção de filtros de água para remoção de isótopos radioativos Zn₆₅ e Co₆₀ (MAHMOUD et al., 2018).

3.2.4 Polianilina e Ouro

A utilização de ouro junto a PANI tem sido aplicada na produção de biossensores, mas também pode ser aplicado como sensores de gás padrão. Essas aplicações podem ocorrer tanto com o sal de ouro como em solução de nano partículas metálicas. A Tabela 2 apresenta a composição de alguns biossensores (QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b).

Conforme mostrado na Tabela 2, existem diversos tipos de sensores que utilizam a integração da PANI com ouro. No caso do sensor de gás, a PANI foi usada na forma de nanofios, aplicando nanopartículas metálicas sobre eles foi possível criar um material condutivo que em contato com o sulfeto de hidrogênio altera sua resistência, podendo assim ser usado como um sensor eletroquímico (SHIRSAT et al., 2009).

Tabela 2 - Utilização da PANI em conjunto com Nano Compósito de Ouro

Tipo de Sensor	Leitura	Composto	Referência
Sensor de Gás	Sulfeto de Hidrogênio	PANI/Au	(SHIRSAT et al., 2009)
Biosensor	Glicose	Grafeno/PANI/Au	(XU et al., 2014)
Biosensor	Colesterol	PANI/Au/Quitosana	(RUECHA et al., 2014)
Biosensor	Colesterol	PANI/Au/Grafeno	(SAINI et al., 2012)
Biosensor	Antígeno específico da próstata	PANI/Au	(DEY et al., 2012)
Biosensor	Clorpirifos	Au/PANI/cMWCNTs/Quitosana	(SUN; QIAO; WANG, 2013)
Biosensor	LDL	Au–AgCl/PANI	(DIGGIKAR et al., 2013)
Biosensor	Gene de fusão BCR / ABL (na leucemia mieloide crônica)	Au/PANI em GCE	(WANG et al., 2014)
Biosensor	Hibridização de DNA	PPY/PANI/Au	(WILSON et al., 2012)

Nota: Polianilina (PANI); Prata (Ag); Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs); Ouro (Au); Low-Density Lipoprotein (LDL); Cloreto de Prata (AgCl); Ácido Desoxirribonucleico (DNA); Glassy Carbon Electrode (GCE); Polypyrrole (PPy).

Fonte: Adaptado de SEN, Tanushree. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: A review. **RSC Advances**, Maharashtra, 2016, e6, p42196-42222.

A integração da PANI com grafeno e nanopartículas de ouro é a base de um sensor de glicose oxidase, cuja afinidade da glicose com o grafeno facilita a ligação entre eles. As nanopartículas de ouro auxiliam na biocompatibilidade e a PANI em seu nível condutor como a base para o sensor eletroquímico. Com o aumento do índice de glicose oxidase ocorre um aumento na passagem de corrente elétrica no sensor, tornando assim um sensor eletroquímico (XU et al., 2014).

Saini et al. utilizaram a mesma base PANI, grafeno e nanopartículas de ouro, porém com um método de síntese diferente, assim como os materiais oxidantes e o tempo de síntese. Com essas variações foi possível produzir um biosensor capaz de detectar colesterol (SAINI et al., 2012).

A polianilina é biocompatível, porém sua utilização com ouro gera uma estabilidade maior, tornando-a ideal para o uso de biossensores, pois reduz sua toxicidade ao meio em que se insere (DEY et al., 2012; HUMPOLICEK et al., 2012; XU et al., 2014).

3.2.5 Associação da PANI com demais Polímeros

A polianilina por sua vez apresenta compatibilidade significativa com vários tipos de polímeros disponíveis no mercado, agregando sua capacidade condutora às características do polímero a ser empregado, sendo desde um aumento de resistência, quando utilizado Poliestireno, quanto mecânica com sua capacidade de transformação em hidrogel aplicado a Poliacetato ou Polivinilpirrolidona. Os polímeros mais empregados na mistura com a PANI são Poliacetato de Vinila (PVA), Polimetilmetacrilato (PMMA), Polivinilpirrolidona (PVP) e Poliestireno de Alto Impacto (HIPs) (MEDEIROS et al., 2012; MÜLLER et al., 2011; QAZI; RAI; BOCCACCINI, 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b).

Contudo existem vários estudos comprovando a aplicação da PANI com outros materiais, desde biopolímeros a cadeias carbônicas como o grafeno e o grafite (RUECHA et al., 2014; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a).

A Tabela 3 apresenta algumas das aplicações para a PANI, com isso é possível observar seu uso, do qual é classificado exclusivamente como sensores, devido à capacidade da PANI se portar como marcador, pela sua capacidade de mudança de cor através de um meio ácido (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a)

Tabela 3 - Utilização da PANI em conjunto com outros polímeros

Tipo de Sensor	Leitura	Composto	Referência
Sensor de Gás	NH ₃	PANI/PMMA	(ZHANG et al., 2014)
Biosensor	Colesterol	PANI/CMC	(BARIK et al., 2010)
Biosensor	H ₂ O ₂	PANI/Quitosana	(DU et al., 2009)

Nota: Polianilina (PANI); Amônia (NH₃); Polimetilmetacrilato (PMMA); Carboximetilcelulose (CMC); Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂).

Fonte: Adaptado de SEN, Tanushree. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: A review. **RSC Advances**, Maharashtra, 2016, e6, p42196-42222.

Também é possível a produção de sensores de gás com a utilização da PANI associada a outros polímeros. Na Tabela 3 encontra-se uma aplicação da PANI com polímero capaz de detectar gás de amônia, isto foi possível através da produção de fibras lineares de PMMA recobertas com PANI. Esta integração foi capaz de ser

extremamente sensível a amônia, com leitura na faixa de 1 a 30 ppm (ZHANG et al., 2014).

Em outro estudo, a PANI com quitosana é utilizada na construção de um sensor de peróxido de hidrogênio, onde a PANI é nanoestruturada em fibras e mergulhada em uma solução de quitosana, formando um filme de quitosana sobre a estrutura de PANI, mantendo assim sua bioatividade nativa em catalisar a redução de peróxido de hidrogênio (DU et al., 2009).

Apesar da utilização da PANI com outros em polímeros ser muito útil, deve-se ter uma atenção redobrada referente à quantidade de PANI misturada ao polímero. Apesar de ela ter a capacidade de se misturar bem a outros polímeros, sua quantidade deve ser limitada, pois quando utilizada em grande quantidade a PANI modifica as características, tornando o polímero mais cristalino, alterando assim suas propriedades físico-química, contudo isso pode apresentar uma característica positiva, dependendo da qual será a função do material (REIS, 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho para a produção da PANI foram: anilina para síntese (marca Synth), persulfato de amônio P.A - A.C.S 98% (marca Synth) e ácido Clorídrico 37% P.A – A.C.S da (marca Neon Química).

As nanopartículas metálicas foram sintetizadas no Laboratório de Biomateriais e nanotecnologia da Uniso - LABNus, utilizando nitrato de prata e cloreto de ouro em meio a uma solução de citrato.

4.2 Métodos

A síntese química da PANI segundo a literatura (BOAVENTURA, 2009; SANTANA, 2012) é realizada utilizando um agente oxidante (persulfato de amônio) e um agente protonador e redutor (ácido clorídrico), em meio aquoso estéril (água tipo 1 ultrapura), e em temperaturas na faixa de 2 a 10 °C para uma melhor formação de cadeias da PANI.

O método utilizado neste trabalho para a preparação da PANI foi uma variação da síntese química utilizada na literatura (BOAVENTURA, 2009; SANTANA, 2012). Neste caso utilizou-se um meio de nanopartículas metálicas (síntese feita de nanopartículas), em vez de um meio aquoso estéril (água tipo 1 ultrapura), com o propósito dessas nanopartículas atuarem como agente dopante melhorando a condutividade da PANI, sintetizada a 10 °C.

4.2.1 Síntese da PANI

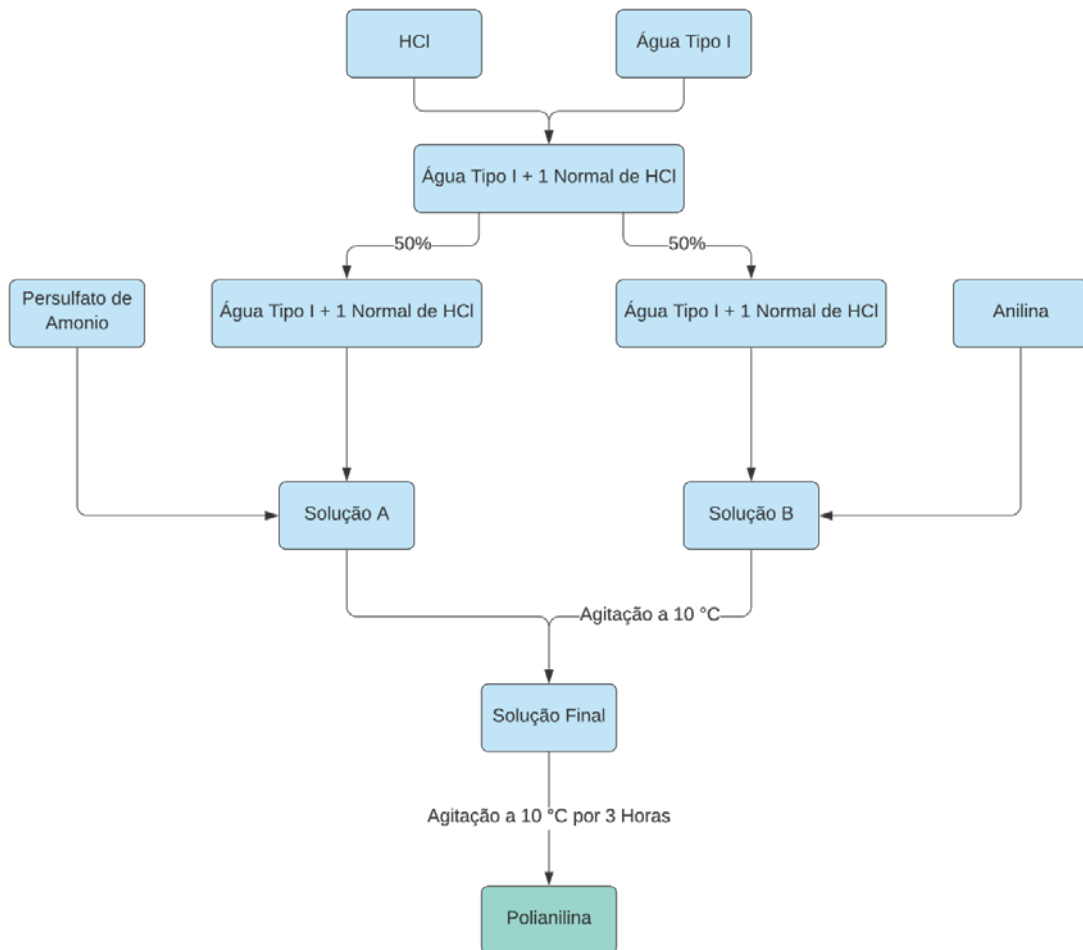
A Figura 3 apresenta o fluxograma com o método utilizado para a síntese química da PANI (BOAVENTURA, 2009; KARIM et al., 2007; MATTOSO, 1993; REIS, 2016).

O processo de preparação da PANI consiste em adicionar 1 ml de ácido clorídrico em 12 ml de água ultrapura (Tipo I), sob agitação física com um bastão de vidro, formando uma solução de 1 normal. Após a mistura, a solução é separada

igualmente em dois frascos, sendo um Becker encamisado para manter a temperatura controlada em 10 °C (Figura 4), e um Becker comum.

À solução transferida para o Becker encamisado é adicionado 24 µl de Anilina e mantido a 10 °C sob agitação constante, formando a solução B, como apresentado na Figura 4.

Figura 3 - Processo de Síntese PANI



Nota: Ácido Clorídrico (HCl).
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 4 - Solução de HCl + Anilina



Fonte: Elaboração Própria

No Becker comum, é acrescentado 360 mg de persulfato de amônia e posto em agitação com um bastão de vidro, formando a solução A. Observa-se que ao adicionar o persulfato ocorre o branqueamento da solução conforme mostrado na Figura 5. Porém após a agitação a coloração branca desaparece e volta a ser transparente.

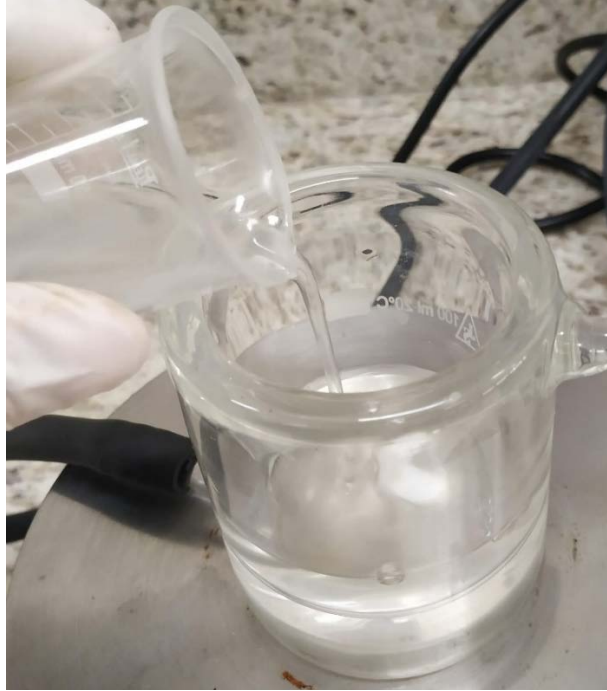
Figura 5 - Solução de HCl + Persulfato de Amônio



Fonte: Elaboração Própria

Na etapa seguinte é acrescentada a solução A em B (Figura 6), mantendo a agitação e a temperatura de 10 °C por 3 horas. Durante o processo de agitação ocorre a alteração de cor, confirmando o início da síntese de PANI como mostra a Figura 7.

Figura 6 - Aplicando a solução de HCl e persulfato a solução em agitação



Fonte: Elaboração Própria

Figura 7 - Alteração de cor comprovando a formação de PANI



Fonte: Elaboração Própria

Esta alteração de cor ocorre na sequência de castanho para vinho, e de vinho para azul, finalizando em verde que representa a formação da PANI esmeraldina, mostrado na Figura 8.

Figura 8 - PANI Formada

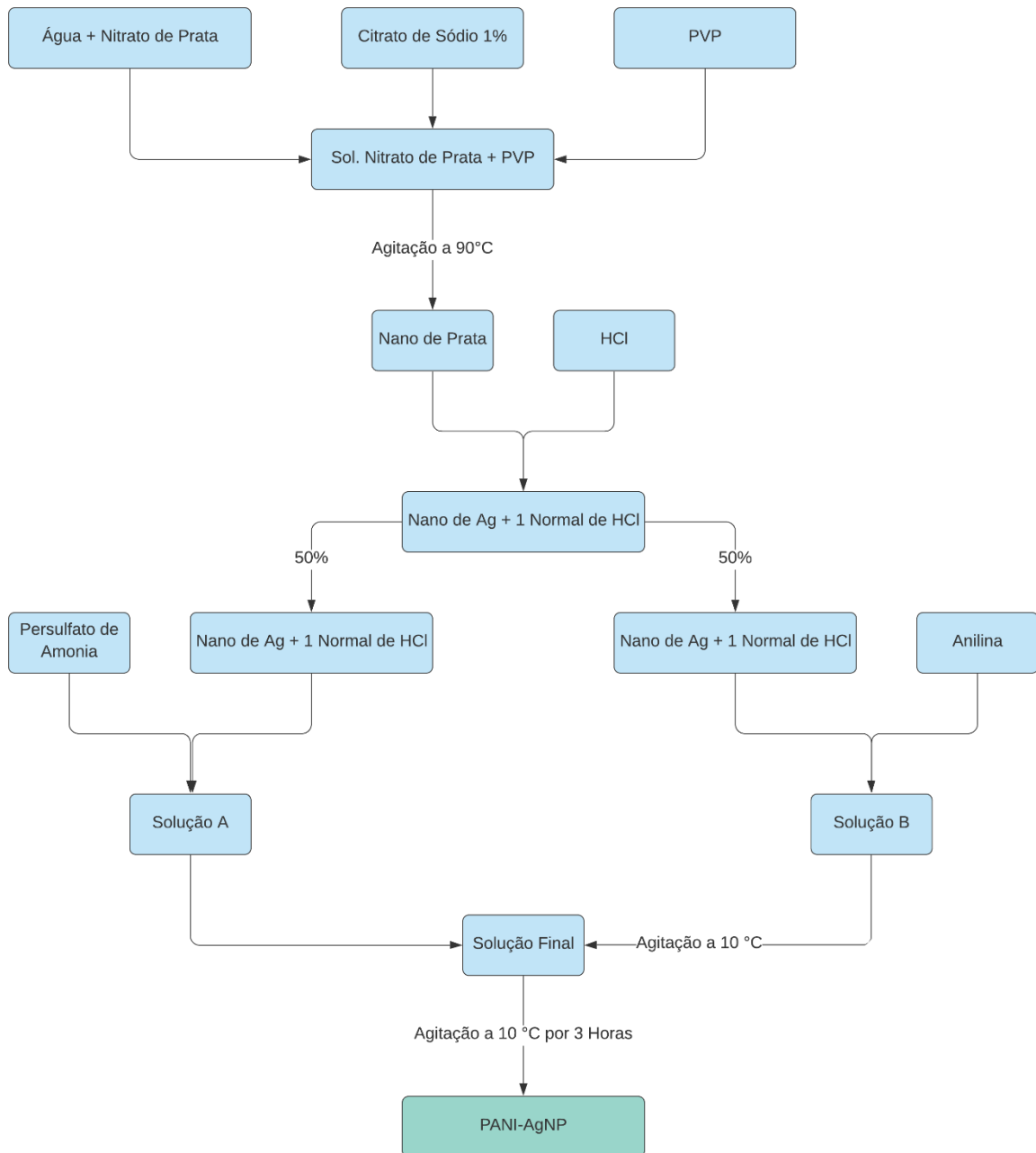


Fonte: Elaboração Própria

4.2.2 Síntese de nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata (AgNPs) foram preparadas utilizando reator encamisado de vidro acoplado a agitador mecânico (Marca: Tecnal® - Modelo: TE-039) e banho termostático (Brookfield - TC 550, Massachusetts, EUA). Foram utilizados 250 mL de solução aquosa contendo 45 mg de nitrato de prata (AgNO_3) aquecida até 90 °C sob agitação constante, a qual foi adicionado 10 mL de citrato de sódio 1 %, para a redução química da prata. Em seguida adicionou-se 135 mg de polivinilpirrolidona (PVP) (Santos et al., 2012). Essa mistura ficou sob agitação durante 30 minutos a 80 °C. Após este processo a agitação do sistema foi interrompida e resfriada até temperatura ambiente. Para realização deste processo, a técnica foi adaptada de Santos e colaboradores (BATAIN et al., 2019; SANTOS et al., 2012).

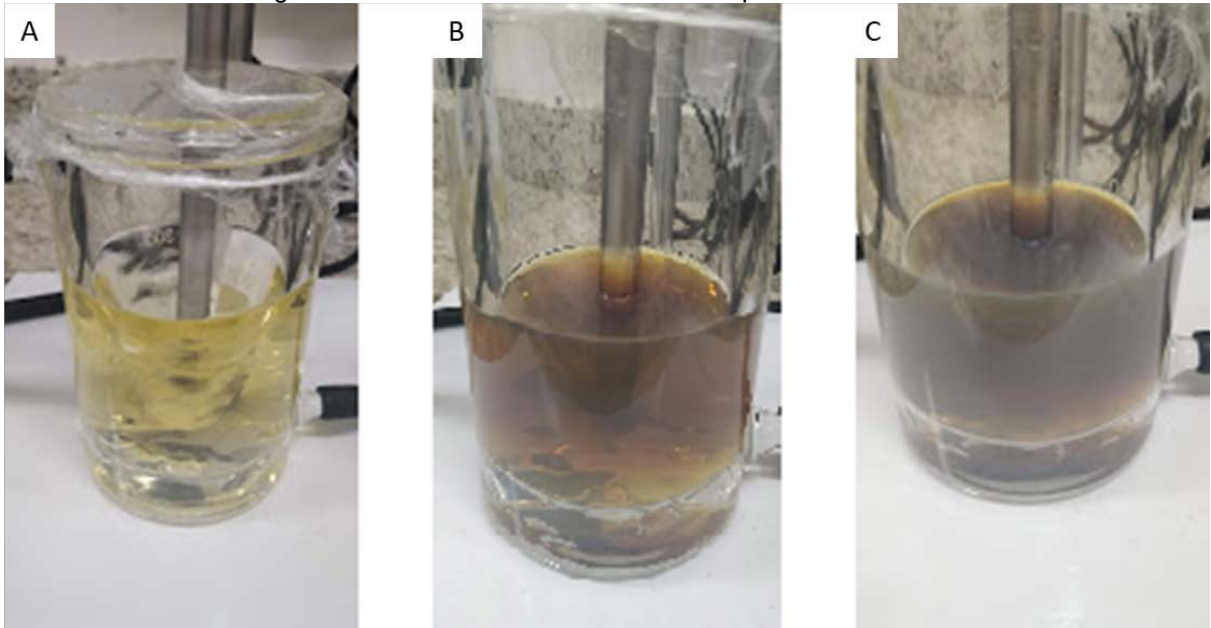
Figura 9 - Processo de síntese da PANI com nanopartícula de Prata



Nota: Polivinilpirrolidona (PVP); Prata (Ag); Ácido Clorídrico (HCl).
 Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 10 mostra as etapas do processo de síntese, onde se pode ver a mudança de coloração quando ocorre a formação de nanopartículas de prata. Em seguida mistura-se 12 mL da solução de nanopartículas de prata com 1 mL de HCl, formando 1 normal de solução. Metade desta solução é posta sob agitação com uma barra magnética em um Becker encamisado a 10 °C, acrescentando 24 µl de anilina, gerando a solução B.

Figura 10 - Processo de Síntese de Nanopartícula de Prata.



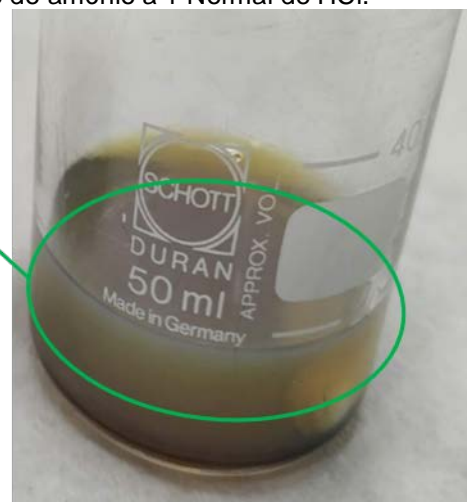
Nota: A – Início da Síntese cor amarelada (Solução de Nitrato de Prata e Agente Redutor); B – em processo de síntese cor acinzentada levemente amarelada; C – Final da Síntese, cor acinzentada que confirma a formação de nanopartículas de prata

Fonte: Elaboração Própria

Na solução restante de nanopartículas metálicas é adicionado 360 mg de persulfato de amônio. Durante este processo ocorre uma mudança na coloração, similar ao observado na síntese da PANI, que está relacionado a reação do persulfato quando em contato com a água (Figura 11).

Figura 11 - Nano de Prata + Persulfato de amônio a 1 Normal de HCl.

Clareamento da solução
Devido à presença de persulfato de amônio



Fonte: Elaboração Própria

Após aproximadamente 5 segundos de agitação manual com um bastão de vidro a coloração retorna ao normal, confirmando que não ocorreu mudança na formação das nanopartículas, gerando assim a solução A (Figura 9).

Em seguida adiciona-se a solução A em B, segundo o fluxograma da Figura 9, iniciando assim a síntese de PANI com nanopartículas de prata. Durante esta etapa ocorre a mudança na coloração da mistura e, após 15 minutos a solução torna-se verde. A mistura foi mantida sob agitação a 10 °C por 3 h, assim como na síntese da PANI pura (Figura 3).

4.2.3 Síntese da PANI com nanopartículas de Ouro

A síntese de PANI com nanopartículas de ouro seguiu o mesmo procedimento realizado com a prata, no item 4.2.2, apenas foi substituído o nitrato de prata pela solução de ácido tetracloroáurico. As nanopartículas de ouro (AuNP), foram preparadas em reator encamisado acoplado a um banho termostático (Brookfield - TC 550, Massachusetts, EUA), utilizando 100 mL de uma solução aquosa contendo 12,3 mg de ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), em temperatura de 100 °C. Em seguida, foi adicionado ao reator 5 mL da solução aquosa de citrato de sódio 1% e 1,5 vezes a massa do polímero (36,9 mg) de polivinilpirrolidona (PVP) sob agitação mecânica constante (Marca: Tecnal® - Modelo: TE-039) e vigorosa durante 10 minutos. Após esse processo, o aquecimento do sistema foi suspenso e a agitação mecânica foi mantida por mais 15 minutos e resfriada à temperatura ambiente sem a utilização de banho de gelo (MELO JR et al., 2012).

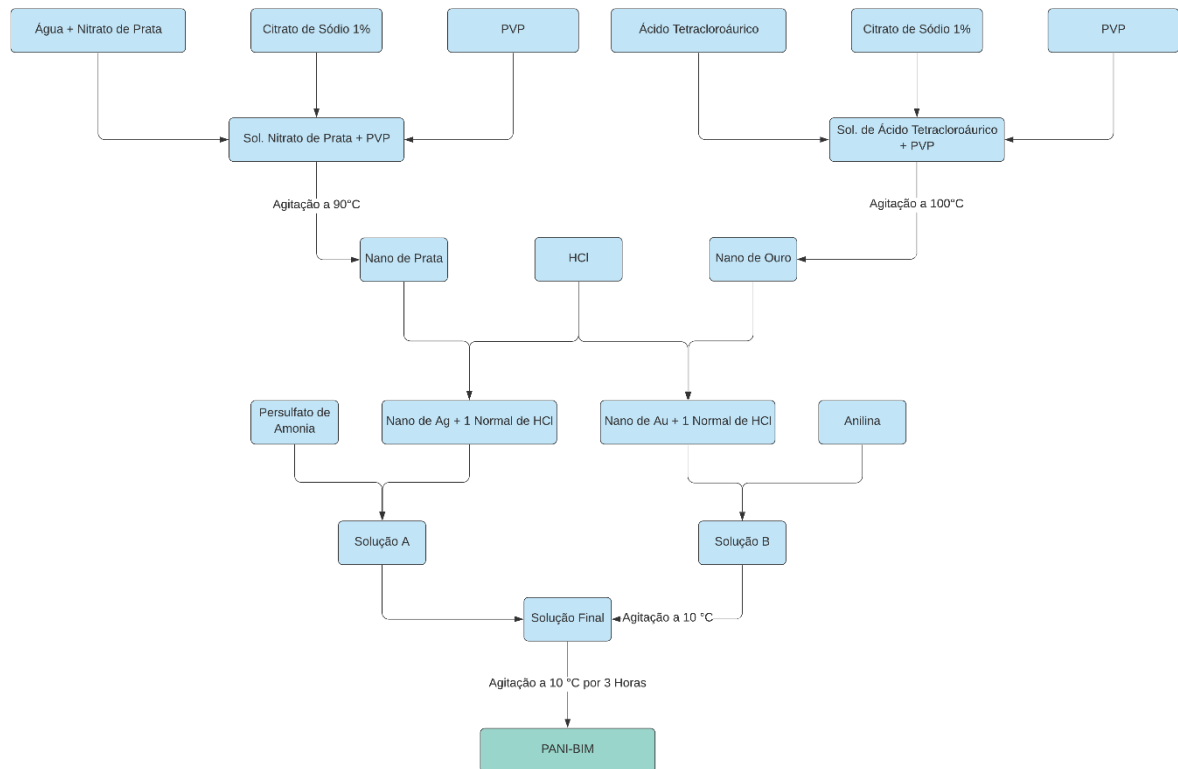
4.2.4 Síntese da Tinta Condutora a base de PANI-BIM

As etapas da síntese da tinta condutora com PANI e as nanopartículas de prata e de ouro, denominada de PANI-BIM, é apresentada na Figura 12. Separou-se 6 ml de nano de prata e 6 ml de nano de ouro e, em cada uma dessas soluções, adicionou-se 500 µl de HCl, tornando ambas as soluções em 1 normal. Estas soluções funcionam como agente dopante responsável por protonar a polianilina, tornando-a no sal esmeraldina.

Após este processo 6 ml da solução de nano de prata com 1 normal é misturada a 360 mg de persulfato de amônio, agitando a amostra com um bastonete de vidro,

resultando na solução A. Para a síntese da solução B, misturou-se 6 ml da solução de nano de ouro com 24 µl de anilina, sob agitação a 10 °C. Na etapa seguinte adiciona-se a solução A em B, sob agitação por 3 horas a 10 °C formando a solução final.

Figura 12 – Processo de síntese da PANI com nanopartícula bimetálica



Nota: Polivinilpirrolidona (PVP); Prata (Ag); Ouro (Au); Bimetálica (BI); Ácido Clorídrico (HCl).
Fonte: Elaboração Própria.

4.3 Caracterização

Para as análises de potencial zeta e DLS das nanopartículas metálicas foi utilizado o equipamento da Brookhaven modelo 90Plus PALS e uma cubeta de plástico. Na análise de potencial zeta foram utilizadas 1,5 ml de solução de nanopartículas metálicas, posicionando o eletrodo de detecção do equipamento dentro da cubeta em conjunto com as nanopartículas metálicas. Para as análises de DLS utilizou-se 3 ml da solução de nanopartículas metálicas.

Na microscopia ótica foi utilizado um microscópio de luz polarizada da marca Topcon modelo TO 25^a. Sobre uma lâmina de vidro plana retangular é adicionado a quantidade de 100 µL da solução de PANI (ou PANI com nanopartículas metálicas), e sobre esta gota coloca-se uma lamínula para o melhor espalhamento da amostra,

com isso foram geradas imagens com 100X de ampliação para observação da percolação da amostra.

As análises de Uv-Vis foram utilizadas no equipamento da marca Femto modelo 800XI com uma cubeta de Quartzo 3 mL, preenchida pela amostra de PANI (ou PANI com nanopartículas metálicas) para ser realizada a leitura de 200 a 600nm, com resolução de 2 nm.

Nas análises de voltametria cíclica foi utilizado um equipamento eletroquímico da marca Autolab modelo PGSTAT30. Para a caracterização das amostras na primeira varredura de voltametria cíclica foi utilizando um eletrodo de ITO em meio a uma solução de HCl 0,1 mol/L, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s no intervalo de -0,40 a 0,90 V. Nas análises de voltametria padrão e impedância a amostra foi depositada sobre um filme “casting” em substratos de ouro utilizando KCl 0,1 mol/L e $K_3(Fe(CN)_6)$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s no intervalo de -0,25 a 0,80 V.

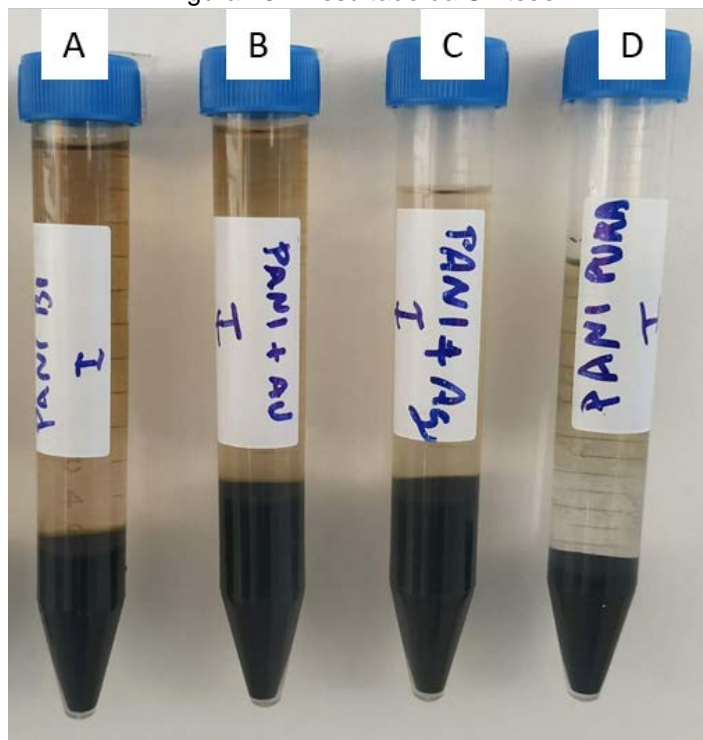
As análises de M.E.V foram realizadas no equipamento IT200 da Jeol. As amostras foram preparadas aplicando uma gota de 2 μ L da solução de PANI (ou PANI com nanopartículas metálicas) em um stub, aguardou-se o tempo necessário para a secagem total da solução em temperatura ambiente, sendo logo em seguida realizado a análise das amostras com uma tensão de aceleração de 20 kV, corrente de sonda (Feixe de Elétrons) de 30 μ A em alto vácuo. Para as análises de EDS foi utilizado uma corrente se sonda de 60 μ A para uma melhor detecção dos elementos presentes na amostra.

Para os testes elétricos foi utilizada uma placa de acrílico na qual foram realizadas pequenas trilhas, em seguida foram posicionados LEDs em cada trilha correspondente, aquecendo as pontas metálicas do LED para sua fixação na placa de acrílico. As trilhas foram preenchidas com PANI (ou a PANI com nanopartículas metálicas) e, após sua secagem, foi aplicado uma tensão de 3 V em cada trilha. Em outro teste, foi utilizada uma placa de portão eletrônico da marca Peccinin modelo CP4000, na qual foi danificada sua trilha de alimentação 220 V com uma retifica de mão, sendo aplicada a PANI para a reconstituição da trilha.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As soluções finais de PANI e PANI com nanopartículas metálicas são apresentadas na Figura 13, onde se pode observar a diferença nos volumes quando se misturam nanopartículas metálicas à solução de PANI. Os volumes obtidos ao final das sínteses foram: 3 mL para a amostra A (PANI + Bi), 4 mL para as amostras B (PANI + Au) e C (PANI + Ag), e 1,5 mL para a amostra D (PANI pura). Comparando com a PANI padrão (PANI pura), a amostra A (PANI + Bi) apresentou um rendimento 200 % maior, para as amostras B (PANI + Au) e C (PANI + Ag) o rendimento foi de 267 %.

Figura 13 - Resultado da Síntese



Nota: Amostra A: PANI + Nano Bimetálica; Amostra B: PANI + Nano de Au; Amostra C: PANI + Nano de Ag; Amostra D: PANI Pura
Fonte: Elaboração Própria

O fato de a solução de nanopartícula metálica aumentar a quantidade de PANI gerada se deve a interação das nanopartículas de prata com a PANI. Segundo a literatura a PANI pode reduzir o nitrato de prata para a sua escala nano, assim como a prata pode ser utilizada para a redução da PANI (CHOUDHURY, 2009; LI et al., 2013a; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a). Essa característica de interação da PANI com

a prata melhorou a síntese, aumentando a quantidade de PANI gerada. Este resultado é muito interessante pois não há relato na literatura sobre a atuação de nanopartículas metálicas no aumento da formação de PANI.

Outro ponto a se destacar é a síntese realizada neste trabalho que se trata de uma polimerização *in situ*, a qual é uma variação do processo apresentado na literatura (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b). A literatura apresenta dois processos: 1 - a primeira rota, em que a síntese de PANI e a síntese das nanopartículas metálicas ocorrem simultaneamente (LI et al., 2013a); 2- a segunda rota, em que a síntese da PANI inicia quando a síntese das nanopartículas metálicas encontra-se na metade do processo (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016a)

A síntese de nanopartículas metálicas necessita de temperaturas elevadas (cerca de 80 a 100 °C) para uma melhor formação (BATAIN et al., 2019; DOS SANTOS et al., 2012), ao passo que a síntese da PANI tem que ser realizada em temperaturas reduzidas (abaixo de 10°C) (SANTANA, 2012). Devido a isso foi adaptada uma variação da segunda rota de polimerização *in situ*, em que a síntese de PANI foi realizada após a síntese das nanopartículas metálicas, permitindo um maior controle da temperatura da síntese e melhor formação de PANI (CHOUDHURY, 2009; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016b).

5.1 Potencial Zeta e DLS

Para pesquisas que envolvam nanopartículas a análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) se torna extremamente viável, principalmente por realizar análises em suspensão onde a maioria das nanopartículas são encontradas. Esta técnica usa como princípio a interferência da luz com base no movimento browniano para identificar as partículas e, utilizando da técnica Stokes-Einstein, determinar seu tamanho (KUMAR; DIXIT, 2017). Para saber a variação de tamanho presente na amostra usa-se o índice de polidispersidade (PDI). Esta medida altera entre escalas de 0 e 1, onde 1 é 100% heterogenia e 0 representa 100% homogenia. O ideal seria os valores estarem próximos de 0 porém, as nanopartículas nem sempre se comportam como esperado, podendo ter formatos diferentes assim como tamanhos diferentes (KUMAR; DIXIT, 2017).

O potencial Zeta tem como princípio determinar a carga superficial da nanopartícula em suspensão. Isso se deve ao fato das nanopartículas possuírem uma

carga na sua superfície. Esta carga atrai uma fina camada de contra-íons para a sua superfície (Stern), com isso formam-se duas camadas que se deslocam em conjunto à nanopartícula na suspensão. O potencial zeta por sua vez mede o limite entre as camadas chamado potencial zeta; os valores variam em seu máximo de -100 mV a 100 mV (KUMAR; DIXIT, 2017). Para uma boa estabilidade as nanopartículas precisam estar com o potencial zeta entre -30 mV ou 30 mV, valores abaixo de -30 mV ou 30 mV indicam baixa estabilidade e grande chance de aglomeração de íons de hidrogênio (valores citados em modulo) (KUMAR; DIXIT, 2017).

A Tabela 4 apresenta os valores possíveis de leitura do potencial zeta na faixa de 0 a 60, podendo este valor ser positivo ou negativo, indicando a estabilidade das partículas, sendo o valor maior que 60 uma estabilidade excelente, já ao se aproximar de 0 ocorre floculação ou coagulação das partículas presentes na solução (KUMAR; DIXIT, 2017).

Tabela 4 - Zeta Potencial e Níveis de Estabilidade

Potencial Zeta	Nível de Estabilidade
0 a 5	Floculação ou Coagulação
10 a 30	Instabilidade de Incipiente
30 a 40	Estabilidade Moderada
40 a 60	Boa Estabilidade
Mais de 60	Excelente Estabilidade

Fonte: Kumar, Ajeet. Methods for characterization of nanoparticles. **Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids**, p43-58, 2017. ISBN 9780081005576. DOI 10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005576000031?via%3Dihub> em: 10 fev. 2019.

As nanopartículas utilizadas neste estudo tiveram valores excelentes, tanto em tamanho quanto em polidispersidade, visto que para uma nanopartícula metálica ser considerada nano, necessita estar abaixo de 100nm segundo KUMAR (KUMAR; DIXIT, 2017). Como mostrado na Tabela 5 o diâmetro das partículas ficou entre 16,61, para a nanopartícula de ouro, e 22,48nm para a nanopartícula de prata, o que se torna interessante pois pode-se ter uma maior quantidade de nanopartículas interagindo com o polímero.

A diferença de tamanho para o ouro e a prata, apesar do método aplicado ser o mesmo, se deve ao fato do ouro ter maior facilidade de redução, em comparação a prata.

Tabela 5 - Valores de Potencial Zeta e Estabilidade

Amostras de NPs	Diâmetro (nm)	Polidispersidade (PDI)	Potencial Zeta (mV)
AgNPs	22,48 ± 0,53	0,310 ± 0,030	-14,02 ± 5,20
AuNPs	16,61 ± 0,18	0,306 ± 0,004	-10,44 ± 6,43
Ag-AuNPs (1:1)	21,62 ± 1,10	0,311 ± 0,027	-12,64 ± 3,46

Nota: Nanopartículas de Prata (AgNPs); Nanopartículas de Ouro (AuNPs); Nanopartículas Bimetálica (Ag-AuNPs).

Fonte: Elaboração Própria

Com a formação da PANI + Bi (Ag-Au-NPs) obteve-se um tamanho de partícula intermediário (21,62 nm), que está próxima ao da prata, isso se deve a uma limitação do equipamento, pois ele tem melhor eficácia em ler as partículas maiores primeiro. Este resultado pode ser comprovado pela variação de 1,10, sendo que para as nanopartículas de prata e ouro esses valores foram de 0,53 e 0,18, respectivamente.

As nanopartículas obtidas apresentaram baixos valores de potencial Zeta, que variaram entre -10,44 a -14,02 mV, como mostrado na Tabela 5. O baixo valor obtido para o potencial Zeta indica uma grande probabilidade de ligações iônicas com hidrogênio, o que permitiria uma grande probabilidade de ligações ao meio (KUMAR; DIXIT, 2017).

Os resultados deste trabalho mostram que os valores médios obtidos para as nanopartículas de prata e ouro foram de 0,310 e 0,306, respectivamente, com uma variação de 0,004 a 0,030. Os resultados de polidispersidade confirmam que as nanopartículas apresentam certo grau de homogeneidade, o que é útil para melhor aplicação da nanopartícula sobre o polímero (KUMAR; DIXIT, 2017).

5.2 Microscopia Óptica

A microscopia óptica das amostras de PANI é apresentada na Figura 14. Esta técnica permite confirmar a formação da PANI esmeraldina, com sua cor característica verde, principalmente quando a PANI está em alta concentração como é o caso apresentado (REIS, 2016).

Nas imagens de microscopia óptica é possível observar a percolação das partículas da PANI, o que permite estimar se sua capacidade de condução é eficiente ou não, uma vez que quanto maior sua percolação maior é sua condutividade porém, menor é sua capacidade de combinação com outros polímeros, como ilustrado da

Figura 15 (REIS, 2016). Esta capacidade da PANI de se aglomerar deve-se à propriedade de percolação dos polímeros condutores (REIS, 2016).

Na Figura 14 pode-se ver a característica de percolação nas diferentes composições. A amostra D apresentou-se a mais percolada, as amostras A e B com percolação intermediária, e a amostra C a menos percolada.

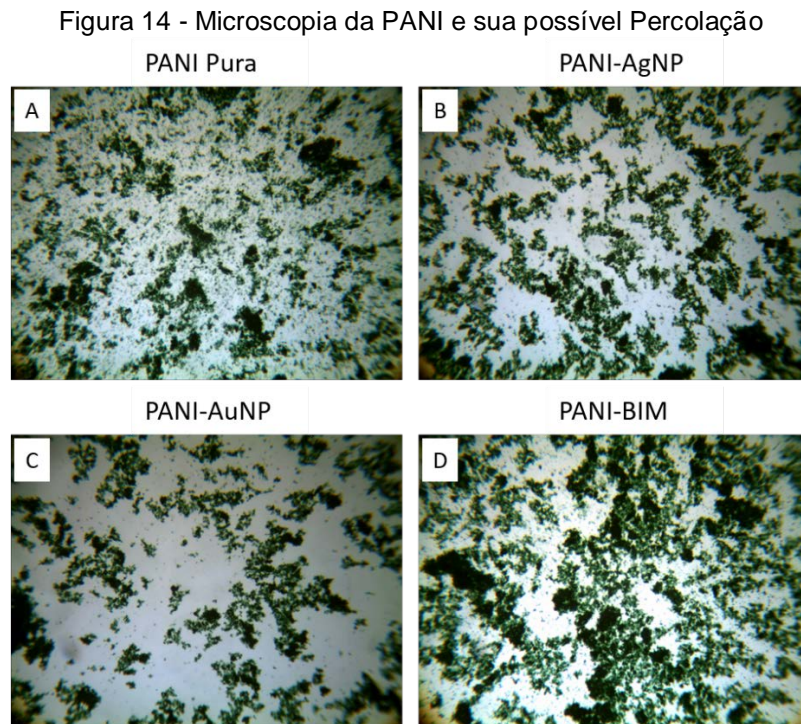
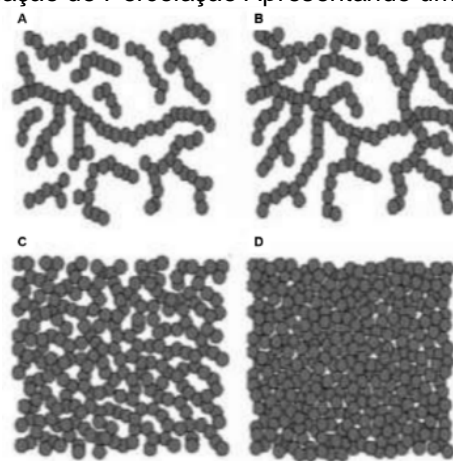


Figura 15 - Formação de Percolação Apresentando uma Rede Condutiva



Nota: A: No Limiar de Percolação; B: Pouco Acima do Limiar de Percolação; C: Acima do Limiar; D: Muito Acima do Limiar

Fonte: Adaptado de BOAVENTURA, Raquel Ferreira da Silva. Estudo da síntese de polianilina e sua industrialização. 2009. Tese (Mestrado em Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial) - Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto, 2009.

Contudo a amostra D apresenta melhor passagem de corrente devido à elevada percolação, porém baixa capacidade de combinação a demais polímeros, podendo ser mais eficientemente condutiva; já a amostra C apresenta baixa capacidade de passagem de corrente, porém alta capacidade de combinação com outros polímeros, sendo assim de baixa eficiência condutiva, porém de alta versatilidade na aplicação de polímeros

Em todas as amostras é possível observar a presença predominante da cor verde, confirmando que a PANI se encontra no seu estado esmeraldina.

Para uma boa aplicação como tinta, precisa-se levar em consideração o limiar de percolação, o qual dita a capacidade de passagem de corrente de um polímero. Quanto maior for o limiar, maior é a formação de redes estruturais que fazem a ligação das partículas (REIS, 2016), como ilustrado na Figura 15.

Sendo assim, o limiar de percolação deve ser intermediário, para preservar as características do polímero, mantendo-o como uma tinta para ser aplicada sobre o material e tendo uma boa capacidade de condução.

5.3 Espectroscopia Uv-Vis

A técnica de espectroscopia UV-Vis tem sido amplamente aplicada em diversas áreas, sendo desde a área farmacêutica para análises de dissolução de fármacos através da análises de concentração em um meio aquoso, até a utilização para caracterização de novos materiais através de seu comprimento de onda específico, muito usado na engenharia de materiais e na caracterização de nanopartículas (DESAI et al., 2012).

Segundo Castilho as nanopartículas de prata têm seu comprimento de onda em 408 nm na escala de luz visível (CASTILHO et al., 2011). Sendo que tal variação no comprimento de onda se deve a concentração e ao tamanho das nanopartículas metálicas.

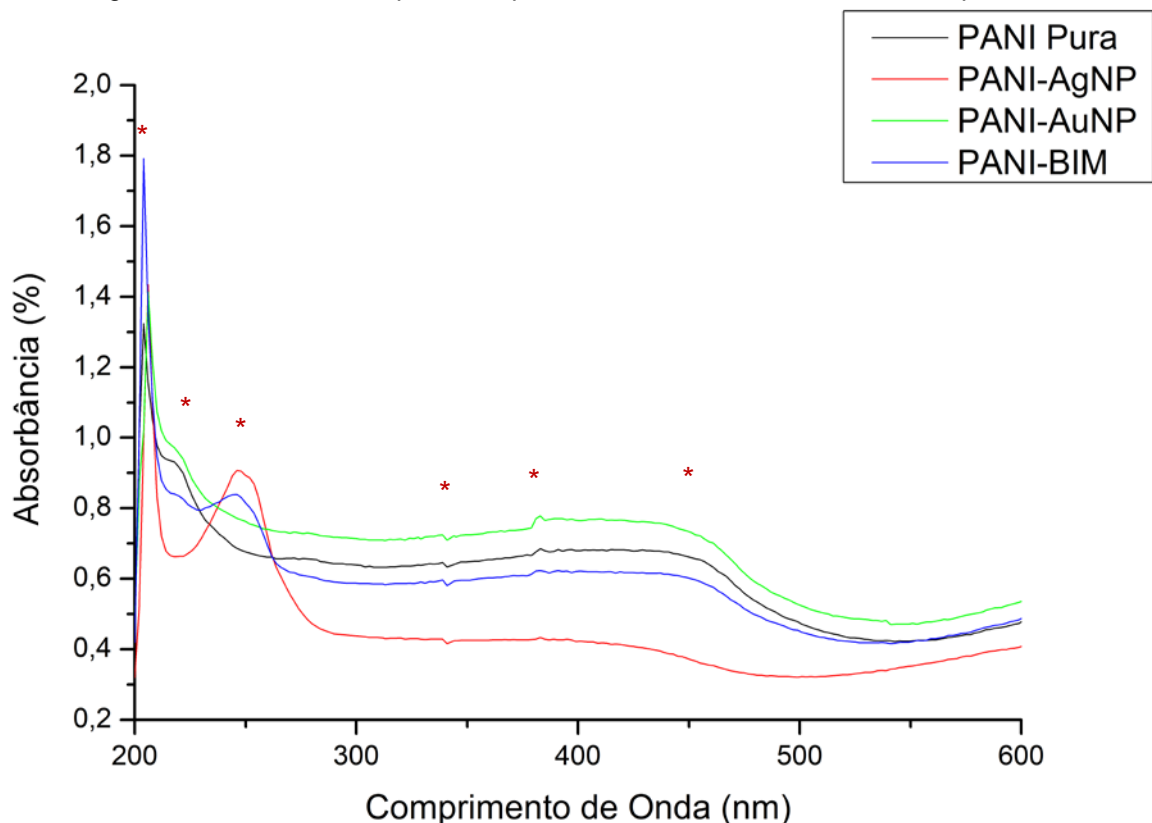
As nanopartículas de ouro apresentam o comprimento de onda mais afastado, que segundo Castilho, tal comprimento de onda fica localizado em 524,60 nm podendo variar conforme concentração ou tamanho das partículas (CASTILHO et al., 2011)

Com a mistura de nanopartícula de ouro com a nanopartícula de prata para formação da nanopartícula bimetálica conseguem-se somar suas respectivas bandas,

tendo um pico de absorbância em 408 nm e outro em 524,60 nm, porém podendo ocorrer leves deslocamentos conforme Zhang (ZHANG et al., 2018).

Segundo Leite Filho (2015) as bandas da PANI são localizadas na faixa de 410-460 nm que é atribuído ao cátion radical da PANI em seu estado esmeraldina, porém podendo variar até de 550-600 nm conforme o grau de oxidação. Contudo Radhakrishnan confirma que este pico pode vir até antes, conforme o tipo de agente de oxidação empregado, sendo ele possível a partir de 350 nm (STEJSKAL; KRATOCHVÍL; RADHAKRISHNAN, 1993). O espectro UV-Vis da PANI, segundo Stejskal, apresenta picos característicos em 325nm a 360nm, como também podem aparecer em 400 nm a 430 nm (STEJSKAL; KRATOCHVÍL; RADHAKRISHNAN, 1993). Nas amostras sintetizadas obteve-se um resultado diferente.

Figura 16 - Gráficos de Espectroscopia UV-Vis da PANI e PANI com nanopartículas



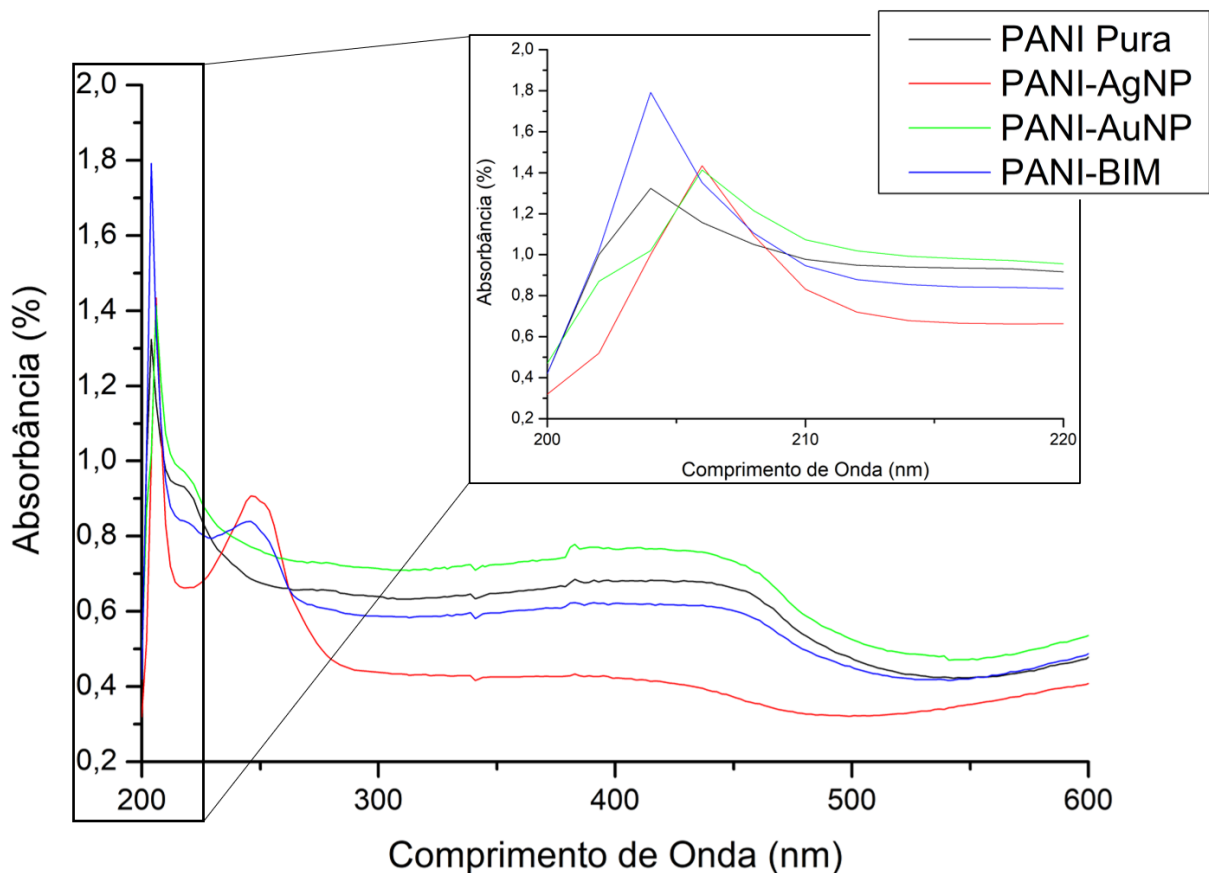
Fonte: Elaboração Própria

A Figura 16 apresenta os espectros da PANI e da PANI com nanopartículas metálicas, com a presença de picos nas faixas de 205 nm a 210 nm, assim como um ombro em 220 nm e o pico em 345 nm os quais, segundo a literatura, estão relacionados com a PANI, sendo indicativo que a síntese já ocorreu (STEJSKAL; KRATOCHVÍL; RADHAKRISHNAN, 1993). Outro pico em 250 nm, mais intenso nas

amostras de PANI+Ag e PANI+Bi, pode indicar uma interação da prata com a síntese da PANI, já o pico 380 nm e o ombro em 440 nm podem estar relacionados as nanopartículas de ouro (STEJSKAL; KRATOCHVÍL; RADHAKRISHNAN, 1993).

Na Figura 17 observa-se claramente o pico correspondente a síntese da PANI entre 205 e 207 nm, o qual também está presente nas amostras de PANI com nanopartículas metálicas. Este fato pode ser um indicativo da melhora da qualidade da síntese que, conseqüentemente, pode indicar uma maior formação do polímero nessas condições. Isto explicaria o resultado apresentado na Figura 13, onde foi possível constatar um aumento da quantidade de PANI quando sintetizada junto às nanopartículas metálicas. Além disso, os resultados das medidas de voltametria cíclica, que serão discutidos mais a frente, indicaram um aumento da capacidade de condutividade da PANI com nanopartículas metálicas.

Figura 17 - Espectro UV-VIS Nanopartículas Metálicas Removendo a PANI



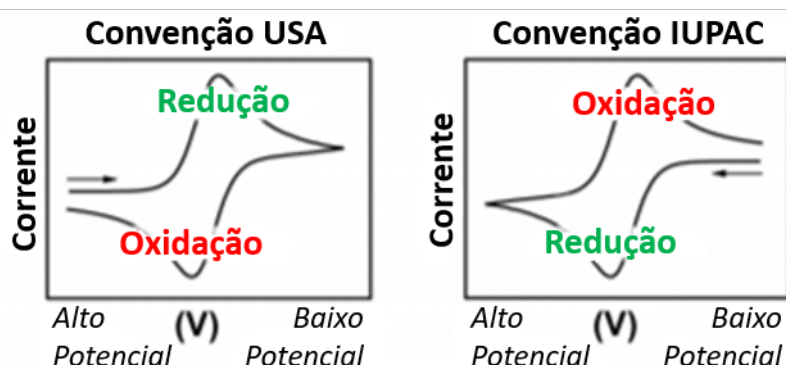
Nota: As análises foram realizadas utilizando a PANI Pura como Branco por isso a sua ausência no gráfico.

Fonte: Elaboração Própria

5.4 Caracterização por Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica qualitativa de extrema importância para estudo de materiais condutores e semicondutores através da análise eletroquímica em ambientes parcialmente agressivos ao material. A técnica consiste na varredura linear de um potencial de um eletrodo em meio a uma solução que não sofre agitação. Aplicando-se uma onda triangular sobre a amostra em múltiplos ciclos, estes ciclos são responsáveis por descobrir os pontos anódicos e catódicos da amostra através de seu potencial (FILHO, 2018; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015). Além disso também auxilia na caracterização específica de um material, com a passagem do ciclo os pontos anódicos e catódicos do material são apresentados em forma de picos, dos quais pode-se observar sua curva de oxidação ou de redução que podem variar conforme o sentido, como apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Demonstração do Sentido do Ciclo

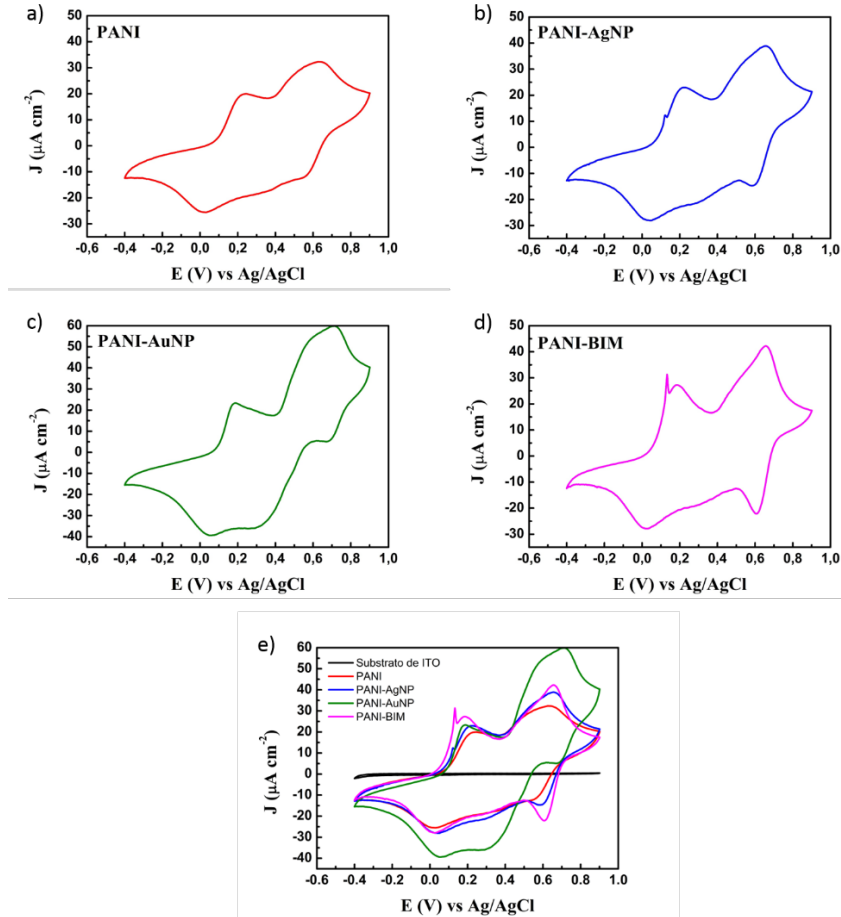


Fonte: Elgrishi, Noémie. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 3 nov. 2017. ISSN 19381328 online. DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. Acesso em: 20 jan. 2019

A técnica de caracterização por voltametria cíclica utilizada no trabalho é destrutiva, porém necessária para analisar os picos de oxidação e redução do material, pois necessita de um grande potencial e de vários ciclos para a confirmação do material, para isso a amostra é depositada sobre uma pequena placa de vidro retangular com uma fina camada de ouro. O ouro irá atuar como o eletrodo da amostra, logo em seguida é variado a tensão e a corrente até a degradação total da amostra, contudo, com tais dados pode-se entender como o material se comporta, qual é o material que está sendo analisado e como ele está distribuído, (ELGRISHI et al., 2018; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

A Figura 19 apresenta os resultados das medidas de voltametria cíclica realizadas em todas as amostras produzidas.

Figura 19 – Voltamograma da PANI e PANI com nanopartículas metálicas.



Fonte: Elaboração Própria

A partir desses gráficos de voltametria da Figura 19 foi possível obter os valores de tensão de varredura e densidade de corrente, apresentados na Tabela 6.

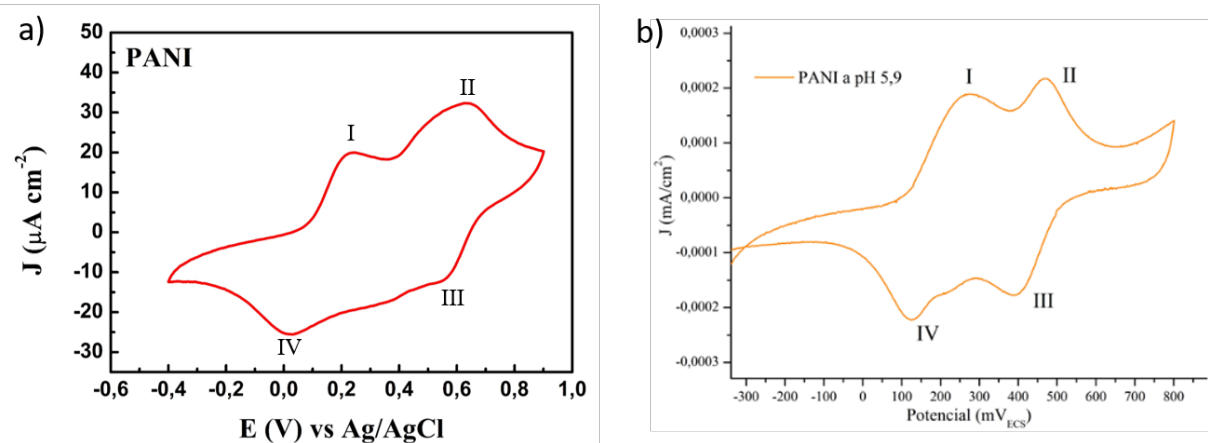
Tabela 6 - Valores de tensão de varredura e densidade de corrente

	Tensão de Varredura				Densidade de Corrente			
	Pico I (V)	Pico II (V)	Pico III (V)	Pico IV (V)	Pico I ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Pico II ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Pico III ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Pico IV ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
<i>PANI</i>	0,2	0,65	0,58	0,05	20	33	-14	-25
<i>PANI-AgNP</i>	0,2	0,65	0,62	0,02	23	40	-15	-28
<i>PANI-AuNP</i>	0,19	0,7	0,7	0,05	25	60	5	-39
<i>PANI-BiM</i>	0,15	0,65	0,63	0,03	33	43	-24	-28

Fonte: Elaboração Própria

O formato das curvas da Figura 19 junto com os valores da Tabela 6, auxiliaram na análise dos resultados de voltametria cíclica. Para uma melhor análise, é apresentada na Figura 20 a curva de voltametria da PANI pura em comparação a literatura.

Figura 20 - PANI produzida e PANI com pH 5,9



Fonte: Voltamograma “a”: Elaboração Própria; Voltamograma “b”: Filho, Valfrido Furtado Leite. **Eletropolimerização e Caracterização de Polianilina com Incorporação de Nanopartículas de TiO₂ a Diferentes pHs.** Ouro Preto: UFOP, 2018. *E-book*. Disponível em: <http://www.editora.ufop.br/index.php/editora/catalog/book/147>. Acesso em: 14 Fev. 2019

O voltamograma “a” da Figura 20 se assemelha ao voltamograma da literatura apresentado no gráfico “b”, em que a PANI foi produzida com HCl em pH 5,9. Apesar da PANI neste trabalho (voltamograma “a” Figura 20) ter sido sintetizada em pH 1,3 (medida de pH realizada após a síntese), esta apresentou uma maior condutividade com índice de energia por cm⁻². O fato do voltamograma “a” não apresentar os picos tão bem definidos como no caso da PANI com pH 5,9 (voltamograma “b”) pode indicar uma baixa redução da PANI (FILHO, 2018). Isto pode estar relacionado com a qualidade do reagente utilizado neste trabalho, que se trata da anilina comercial, diferente da literatura em que se utilizou uma anilina PA.

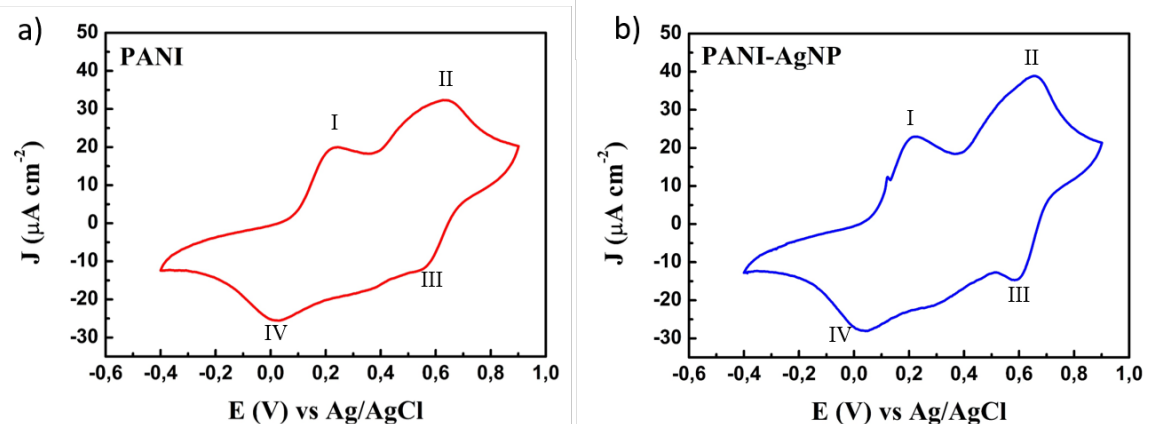
Por sua vez no voltamograma “a” da Figura 20, pode observar o primeiro pico (I) da PANI ocorrendo em 0,20 V com uma densidade de corrente de 20 µA.cm⁻². Segundo Filho (2018) este pico é referente à transformação da anilina na forma reduzida para a forma semi-oxidada conhecida por esmeraldina.

Em seguida o segundo pico (II) característico da PANI, ocorrendo em 0,65 V com uma densidade de corrente de 33 µA.cm⁻² que corresponde à transformação da esmeraldina para a forma completamente oxidada da polianilina, a pernigranilina (FILHO, 2018). Em sua fase reversa encontra-se o terceiro pico (III) característico,

ocorrendo em 0,58 V com uma densidade de corrente de $-14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ que corresponde à redução da pernigranilina na esmeraldina; em seguida tem-se o quarto pico (IV) com valores de 0,05 V com uma densidade de corrente de $-25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, que corresponde ao pico de redução da esmeraldina na leucoemeraldina, que seria a fase mais reduzida do polímero (FILHO, 2018).

Na Figura 21 é apresentada a curva de voltametria da PANI com nanopartículas de prata (PANI-AgNP) em comparação com as curvas da literatura. Na curva “a” observa-se os picos nas mesmas posições da literatura, com os valores de varredura para o pico (I) e (II), respectivamente 0,20 V e 0,65 V, porém com um aumento na densidade de corrente de $23 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente. Os picos (III), (IV) de redução, apresentaram valores de 0,62 V e 0,02 V, com densidade de corrente de $-15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $-28 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, tendo um ganho de $-1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o pico (III), e $-3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o pico (IV), valores estes não muito significativos, mas que podem indicar uma melhora da síntese quando realizada em meio a nanopartículas de prata.

Figura 21 - Voltamograma da PANI produzida com a PANI AgNP

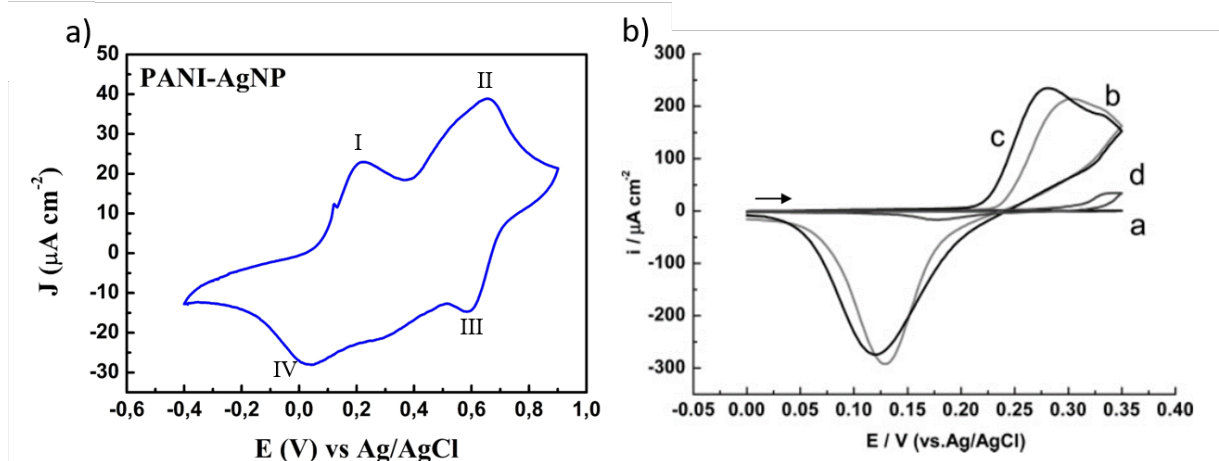


Fonte: Elaboração Própria.

Comparando os voltamogramas da Figura 21, observa-se que a densidade de corrente correspondente ao pico I para a PANI pura, que foi de $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, torna-se maior quando se utilizam nanopartículas de prata, atingindo o valor de $23 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtendo um ganho na densidade de corrente. Para o pico II, esses valores foram de $33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PANI pura) para $40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (PANI-AgNP). Para o pico III tem-se $-14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a PANI pura e $-15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a PANI-AgNP. No pico IV obteve-se $-25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a PANI pura e $-28 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a PANI-AgNP.

Outro ponto a observar é a melhora do voltamograma “b” com o voltamograma “a”, apresentando picos mais bem definidos. Isso ocorre devido à interação das nanopartículas de prata com a PANI.

Figura 22 – Voltamograma da PANI-AgNP e AgNP



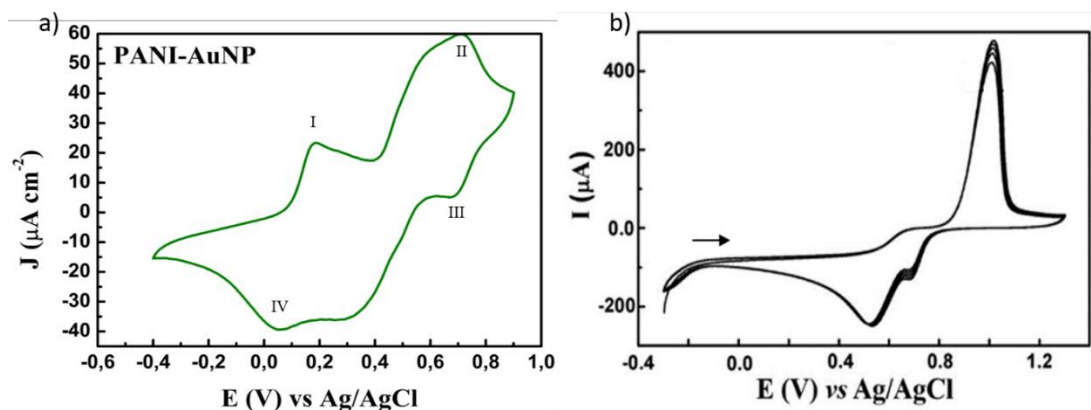
Nota: (a) Eletrodo ITO, (b) Eletrodo de Prata convencional (c) Eletrodo de AgNP (Nanopartícula de Prata) em ITO (Superfícies de Óxido de Índio e Estanho) e (d) Eletrodo de AgSD (Prata Submergida) em ITO

Fonte: Voltamograma “a”: Elaboração Própria; Voltamograma “b”: Chang, Gang. Silver-Nanoparticle-Attached Indium Tin Oxide Surfaces Fabricated by a Seed-Mediated Growth Approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 3, p. 1204-1209, 21 Out. 2004. ISSN 15206106 online. DOI 10.1021/jp046652h.

Esta interação pode ser observada na Figura 22, onde observa-se o voltamograma das nanopartículas de prata “b”, com seus picos definidos, dos quais interagem com a PANI no voltamograma “a”, melhorando assim sua qualidade em densidade de corrente.

Na Figura 23 é apresentado o voltamograma da PANI com nanopartículas de ouro (PANI-AuNP) em comparação com o voltamograma de nanopartículas de ouro.

Figura 23 – Voltamograma da PANI-AuNP e AuNP

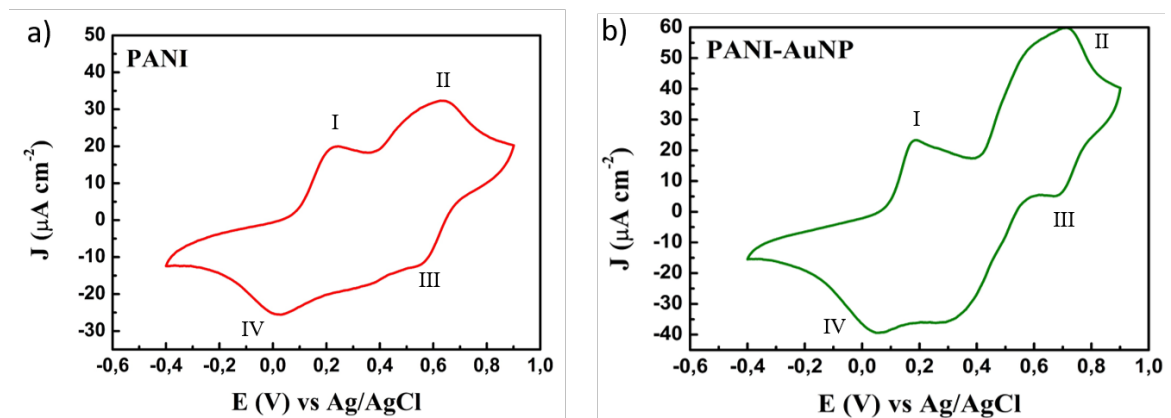


Fonte: Voltamograma “a”: Elaboração Própria; Voltamograma B: Lima, Lucas F.. Electrochemical sensor for propylparaben using hybrid Layer-by-Layer films composed of gold nanoparticles,

poly(ethylene imine) and nickel(II) phthalocyanine tetrasulfonate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 310, 17 Feb. 2020. ISSN 09254005 online. DOI 10.1016/j.snb.2020.127893.

No voltamograma “a” da Figura 23 ocorre uma deformação na curva da amostra, particularmente no pico II correspondente a 0,7 V. O aspecto desta curva assemelha-se a curva “b”, para nanopartículas de ouro, que apresenta uma tensão de 1 V (LIMA; PEREIRA; FERREIRA, 2020). Esta deformação implicará negativamente na capacidade de condução da PANI-AuNP, que será visto mais a frente nos resultados de voltametria cíclica.

Figura 24 - Voltamograma da PANI produzida com a PANI AuNP



Fonte: Elaboração Própria

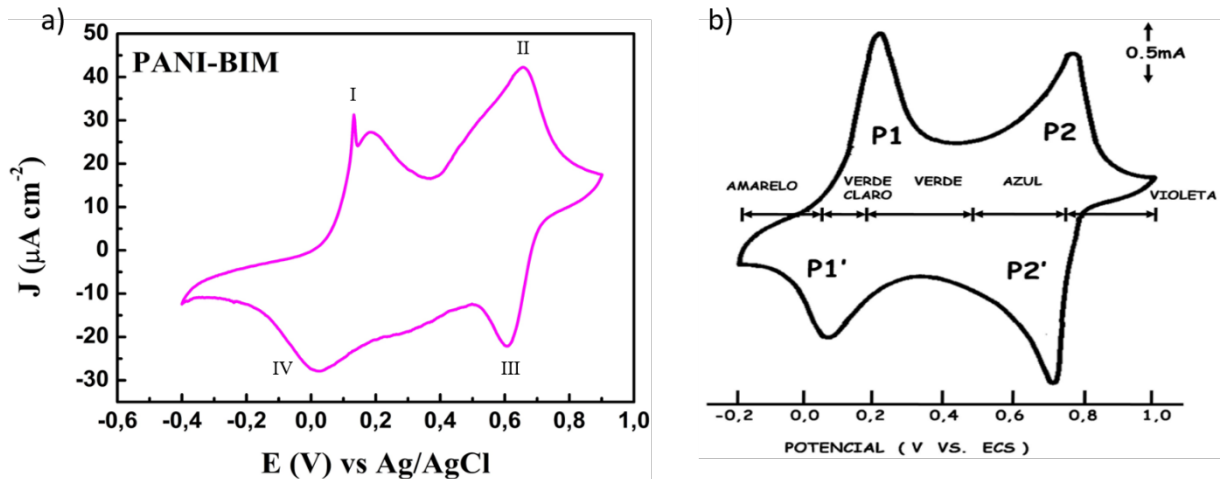
Na Figura 24 tem-se os voltamogramas da PANI (voltamograma “a”) e PANI-AuNP (voltamograma “b”), onde é possível observar que no início da varredura no pico (I) não ocorreram grandes alterações, apresentando o pico característico de redução da PANI em aproximadamente 0,19 V, com uma densidade de corrente de 25 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. No pico (II) aparenta ocorrer uma alteração na oxidação da PANI para seu estado esmeraldina, deixando-a com um ganho na densidade de corrente de 60 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; tal valor é bem elevado em comparação às demais amostras e pode indicar uma melhor estabilidade da PANI com nanopartícula de ouro, podendo assim suportar cargas elétricas intensas por mais tempo.

Na fase reversa ocorre a presença dos mesmos picos, sendo eles, o pico (III) em 0,7 V com uma densidade de corrente de 5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, e o pico (IV) em 0,05 V com uma densidade de corrente de -39 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Contudo ocorreu uma deformação entre eles que pode indicar uma maior interação da nanopartícula de ouro com a PANI. Por sua vez o pico (IV) indicou ser o pico com maior carga negativa, podendo assim dizer

que a PANI com nanopartículas de ouro pode suportar cargas elevadas, principalmente cargas negativas.

Na Figura 25 compara-se a curva de voltametria da PANI com nanopartículas de prata e ouro (PANI-BIM) com a da PANI pura apresentada na literatura.

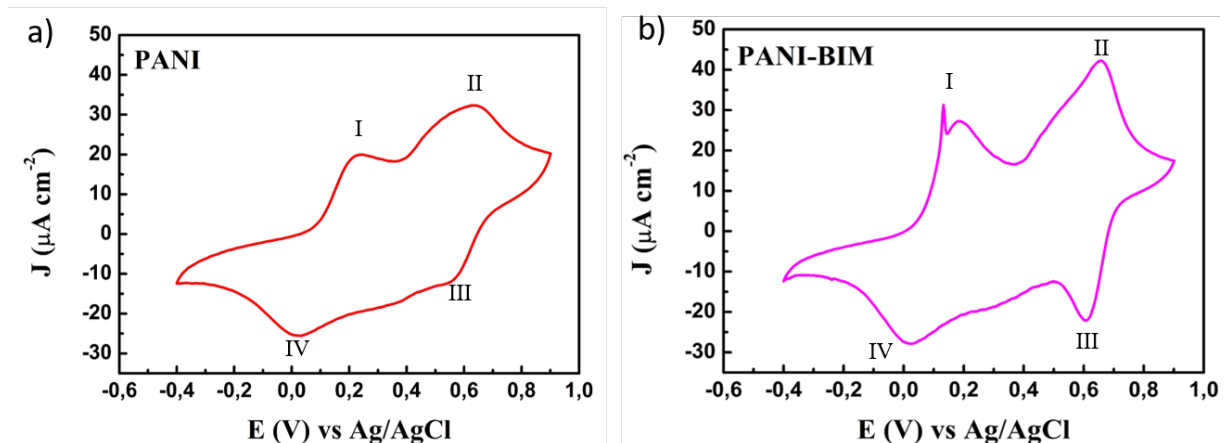
Figura 25 - PANI-BIM e PANI Literatura



Fonte: Voltamograma "a": Elaboração Própria; Voltamograma B: Filho, Valfrido Furtado Leite. **Eletropolimerização e Caracterização de Polianilina com Incorporação de Nanopartículas de TiO_2 a Diferentes pHs.** Ouro Preto: UFOP, 2018. *E-book*. Disponível em: <http://www.editora.ufop.br/index.php/editora/catalog/book/147>. Acesso em: 14 Feb. 2019

Na curva "a" da Figura 25 observa-se uma melhora no voltamograma da PANI-BIM com um acréscimo na densidade de corrente, refletindo nos picos de oxidação (II e IV) e redução (I e III). Este perfil do gráfico "a" comparado com a curva "b" da PANI pura, indica que ocorreu uma síntese quase perfeita como descrito na literatura (FILHO, 2018).

Figura 26 - Voltamograma da PANI produzida com a PANI BIM



Fonte: Elaboração Própria

No voltamograma “b” da Figura 26, ocorreu a presença do pico I em 0,15 V com uma densidade de corrente de $33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $13 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ maior do que o obtido para a PANI pura voltamograma “a”. No pico II “b” houve um ganho na densidade de corrente bem maior, em 0,65 V tem-se uma densidade de corrente de $43 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mais elevada que para a PANI pura “a”, com uma melhor definição do pico de oxidação. O pico III, que ocorreu em 0,63 V “b”, foi o pico de redução mais bem definido em comparação com os demais, com uma densidade de corrente de $-24 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, uma diferença de $-10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a mais que a PANI pura “a”, comprovando uma melhora em sua densidade de corrente e eficiência para este pico. O pico IV obtido em 0,03 V “b”, com uma densidade de corrente de $-28 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, apresentou uma melhora de $-3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ em relação a PANI pura “a”, que apesar de ter pouca diferença apresenta uma melhor definição, indicando a melhora da síntese.

A PANI pura é a base de todas as composições testadas neste trabalho, e apresentou pouca redução. Apesar disso, a interação das nanopartículas metálicas melhorou significativamente a síntese da PANI como apresentado nos voltamogramas, tornando a mesma mais próxima do que se encontra na literatura. Outro ponto positivo é o aumento na densidade de corrente apresentado devido à interação da PANI com as nanopartículas metálicas.

Entre as nanopartículas, a primeira a apresentar um ganho na sua capacidade condutiva foi a PANI com nanopartícula de prata, com um ganho pequeno, porém o suficiente para a melhora da PANI pura; por sua vez a de ouro apresentou uma deformação na voltametria podendo ser instável condutivamente, isso será observado mais claramente nos resultados dos testes de voltametria cíclica. A síntese com nanopartícula bimetálica apresentou-se a mais eficiente, mantendo a integridade estrutural da PANI, melhorando-a, além de elevar o ganho em densidade de corrente.

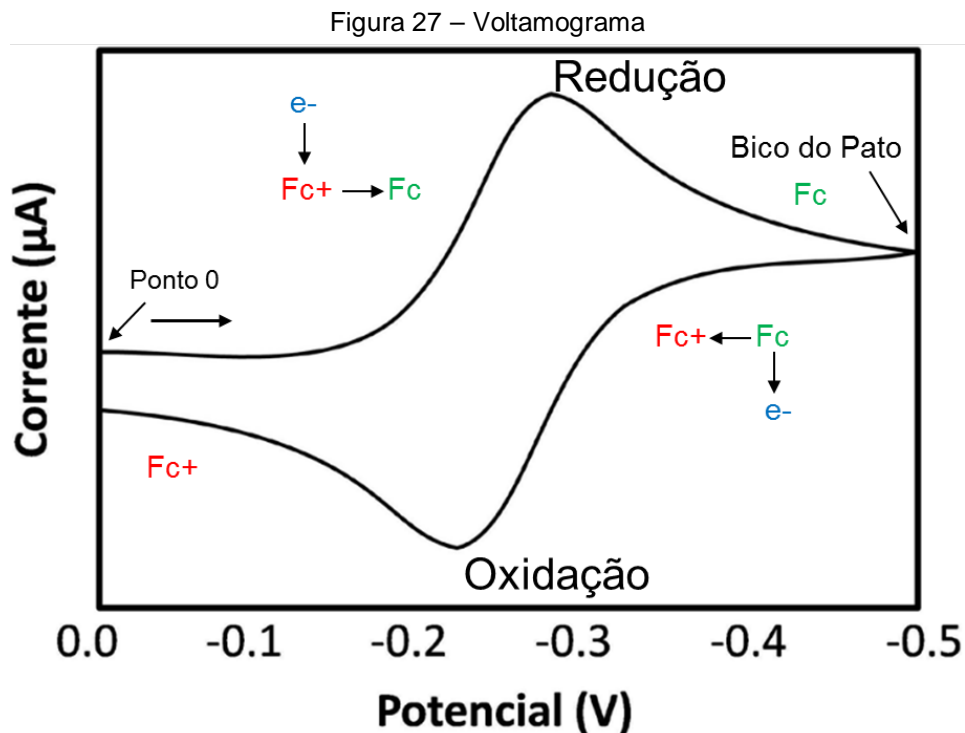
5.5 Voltametria Cíclica

Esta análise eletroquímica tem como princípio os fenômenos que ocorrem entre a fina camada de solução e a superfície do eletrodo de trabalho, atuando uma corrente em forma triangular, cria-se um voltamograma, que é obtido através das curvas de corrente e potencial, quanto maior a corrente mais eficiente é o material (ELGRISHI et al., 2018).

A análise da amostra é realizada através de uma fina placa retangular de vidro a qual atua como um eletrodo, onde é depositada a amostra a qual é submetida a variação de corrente e tensão, similar a técnica de “caracterização por voltametria cíclica”, porém com menor intensidade potencial, o que torna esta análise não destrutiva e essencial para uma análise das características condutoras da amostra. Sendo assim a voltametria é de grande importância para ICPs (Polímeros Inerentemente Condutores) (ELGRISHI et al., 2018).

Visto que o Voltamograma apresenta o quão estável é o ICP quando ocorre a passagem de corrente elétrica sobre ele, na Figura 27 é apresentado um exemplo de voltamograma (ELGRISHI et al., 2018). Neste processo de voltametria as amostras passam pelos seus pontos de redução e oxidação.

Este formato característico da Figura 27, se deve a equação de Nernst relacionado ao potencial de uma célula eletroquímica. Com isso é possível analisar a redução de elétrons da solução de Fc^+ (ferrocênio) para Fc (ferroceno), ou seja, no início da rampa de redução Fc^+ começa a ganhar elétrons até a saturação da amostra utilizada como eletrodo (ELGRISHI et al., 2018).



Fonte: Filho, Valfrido Furtado Leite. **Eletropolimerização e Caracterização de Polianilina com Incorporação de Nanopartículas de TiO_2 a Diferentes pHs**. Ouro Preto: UFOP, 2018. *E-book*. Disponível em: <http://www.editora.ufop.br/index.php/editora/catalog/book/147>. Acesso em: 14 Fev. 2019

Quando ocorre a mudança de ciclo atinge o ponto denominado “bico do pato”, assim inicia o ciclo negativo em que F_c começa a perder elétrons voltando a ser F_{c+} , no ponto 0, relacionando assim que não há variações entre F_c ou F_{c+} , ou seja, a solução encontra o equilíbrio conforme Figura 27 (ELGRISHI et al., 2018).

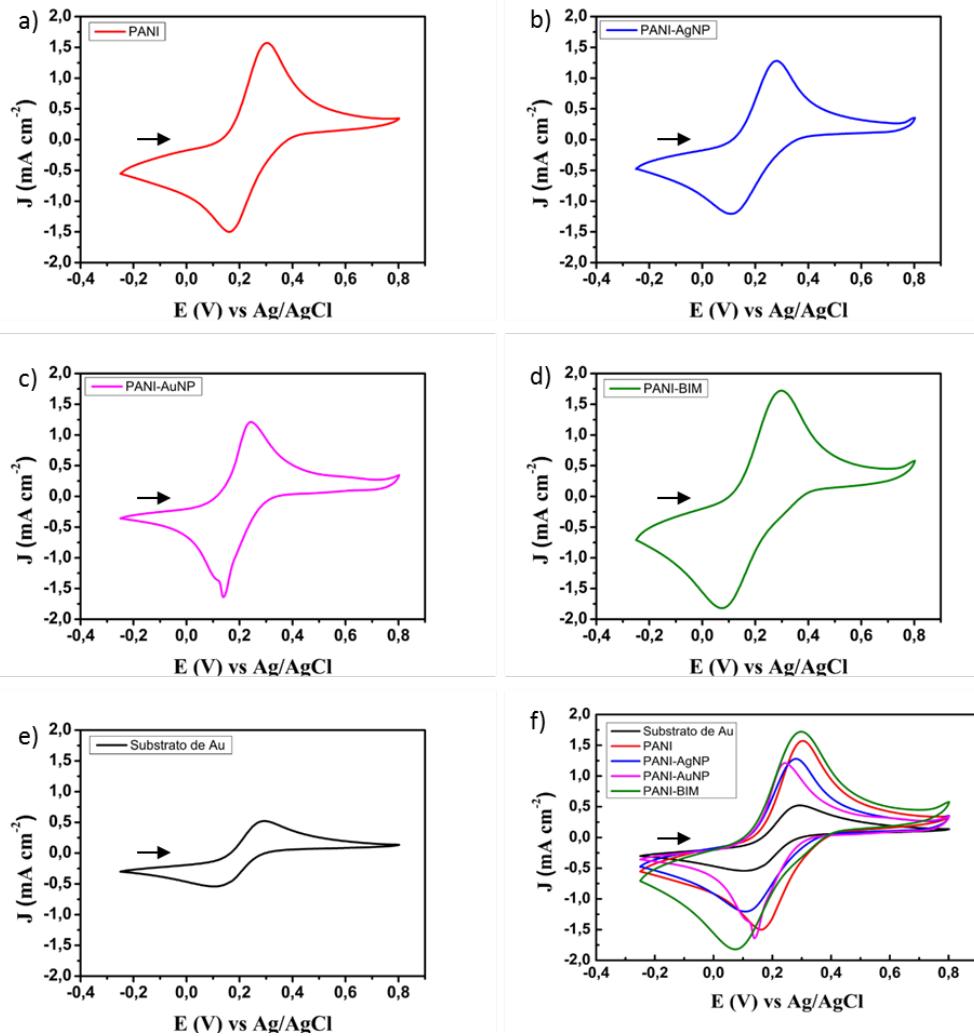
A reversibilidade serve para analisar se a amostra apresenta boa estabilidade química, sendo assim quanto mais os ciclos se parecerem com o formato característico, mais estável é a amostra (ELGRISHI et al., 2018; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015). Por sua vez o pico indica o quanto a amostra tem capacidade condutiva, sendo assim quanto maior o pico maior a densidade de carga que a amostra é capaz de suportar (ELGRISHI et al., 2018; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015)

A equação de Nernst é uma ferramenta excelente para análises de mudança de concentração ou uma mudança potencial de um eletrodo (ELGRISHI et al., 2018; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

A voltametria cíclica é de grande importância para este estudo, pois através dela podem-se observar os picos de oxidação e redução, assim como a densidade de carga suportável do material, bem como sua estabilidade. Com isso foram realizados os voltamogramas das amostras de PANI resultando na Figura 25.

A Figura 28 mostra os voltamogramas para todas as amostras estudadas (PANI pura e com nanopartículas metálicas). Inicialmente pode-se ver que as curvas apresentam o mesmo perfil, o denominado formato de “pato”, característico da voltametria cíclica o que, segundo a literatura, é um indicativo de boa estabilidade do material em todas as amostras estudadas (ELGRISHI et al., 2018; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

Figura 28 - Voltametria Cíclica das Amostras de PANI



Nota: Polianilina (PANI), Polianilina + Nanopartículas de Prata (PANI-AgNP), Polianilina + Nanopartícula de Ouro (PANI-AuNP), Polianilina + Nanopartícula Bimetálica, Substrato de Ouro (Substrato de Au)

Fonte: Elaboração Própria

A partir dos gráficos de voltametria da Figura 28 foi possível obter os valores de tensão de varredura e densidade de corrente, apresentados na Tabela 6.

Tabela 7 - Valores de tensão de varredura e densidade de corrente

	Tensão de Varredura		Densidade de Corrente	
	Fase Positiva (V)	Fase Negativa (V)	Fase Positiva ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Fase Negativa ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
<i>PANI</i>	0,30	0,18	1,60	-1,50
<i>PANI-AgNP</i>	0,29	0,13	1,25	-1,25
<i>PANI-AuNP</i>	0,25	0,15	1,20	-1,70
<i>PANI-BIM</i>	0,30	0,07	1,70	-1,80

Fonte: Elaboração Própria

No voltamograma da amostra “a” da Figura 28 o pico de redução ocorreu em 0,3 V com uma densidade de corrente de 1,6 mA cm⁻², já em sua fase reversa, encontra-se seu pico de oxidação em 0,18 V, com uma densidade de corrente de -1,5 mA.cm⁻².

O voltamograma da PANI com Nanopartículas de Prata (Figura 28, amostra b), apresenta um pico de redução em 0,29 V, com uma densidade de corrente de 1,25 mA.cm⁻², aproximadamente 22% menor em comparação a PANI (curva a). Isto indica uma menor redução na síntese com nanopartículas de prata. O pico de oxidação ocorre em 0,13 V, com uma densidade de corrente de -1,25 mA cm⁻², valor menor em comparação ao pico da PANI pura (curva a), confirmando uma menor oxidação presente na síntese com nanopartículas de prata.

Para a PANI com nanopartícula de ouro houve uma melhora, com um ganho no pico de oxidação como se pode ver na Figura 28 (amostra c). Em 0,25 V ocorre o pico de redução com uma densidade de corrente de 1,20 mA.cm⁻², valor este aproximado ao da PANI com nanopartícula de prata. Em 0,15 V aparece o pico de oxidação com uma densidade de corrente de -1,70 mA.cm⁻², mais elevada que a da PANI pura. Este resultado pode auxiliar a PANI com nanopartícula de ouro na condutividade de correntes negativas.

No voltamograma da PANI com nanopartícula bimetálica, observa-se um aumento tanto no pico de redução como no pico de oxidação, o que pode significar uma melhor estabilidade e capacidade condutora da amostra. Seu pico de redução ocorreu em 0,3 V, com uma densidade de corrente de 1,70 mA cm⁻². Já o pico de oxidação ocorreu em 0,07 V, com uma densidade de corrente de -1,80 mA cm⁻². Apresentando assim um ganho nos picos de redução e oxidação, sendo o ganho maior no de oxidação, em comparação a PANI

Analisando o resultado de densidade de corrente, observa-se que no pico de redução (indica a passagem de Fc⁺ para Fc) a amostra com baixo desempenho em densidade de corrente (intensidade do pico) foi a PANI-AuNP, subsequente da PANI-AgNP, e da PANI pura, por fim a que apresentou melhor resultado foi a PANI-BIM.

Nos picos de oxidação (indicam a passagem de Fc para Fc⁺), a amostra com baixo desempenho de densidade de corrente (intensidade do pico) foi a PANI-AgNP e a PANI pura, sendo as melhores PANI-AuNP e a PANI-BIM com relação a densidade de corrente.

Esses resultados podem explicar o motivo pelo qual a PANI com nanopartículas de ouro ou prata é mais utilizada como sensor do que em materiais condutores, visto que as amostras com nanopartículas de ouro ou prata apresentaram resultados inferiores do que a PANI pura. Porém, quando em conjunto, as nanopartículas bimetálicas mostraram uma melhora significativa na intensidade dos picos (oxidação e redução) bem como na densidade de corrente. No caso da amostra contendo PANI com nanopartículas de prata e de ouro (PANI-BIM), agrega-se a melhor capacidade de condução da prata com a capacidade antioxidante do ouro. Isto justifica o melhor desempenho da PANI-BIM em comparação com as demais amostras.

5.6 Impedância

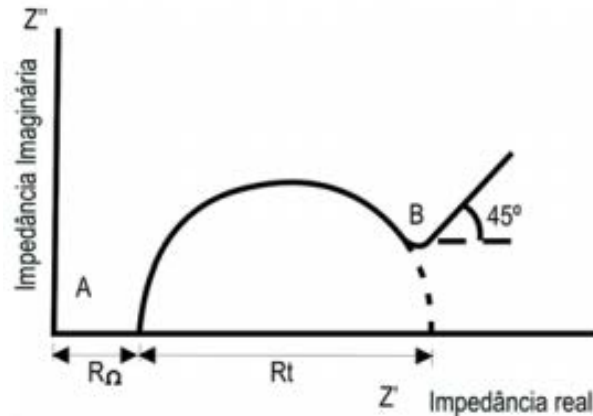
A técnica de impedância tem como princípio o estudo de interfaces eletrodo/solução. Devido a isso é de suma importância para caracterização de materiais semicondutores e condutores e permite estudar a característica geral de um sistema sobre diversas condições de processos. Com esta técnica é possível analisar a capacidade condutiva de um semicondutor, como também processos de grande complexidade como painéis solares e baterias de íons de lítio (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006). Seu funcionamento é bem simples, ou seja, aplicando-se uma corrente alternada e variando sua frequência em função do tempo, bem como a potência. Com essa variação é possível identificar processos específicos de uma amostra, detalhe do qual as técnicas mais comuns de eletroquímica não são capazes de fazer, pois analisam o sistema como um todo (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

Por não apresentar uma resposta linear, acaba dificultando a análise dos resultados, principalmente quando se utilizam grandes amplitudes de frequência e potência, tornando inviável a medida. Quando utilizados sinais de pequena amplitude, como 5 mV, e pequenas variações de frequência, pode-se analisar com maior facilidade os resultados (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

A medida de impedância é apresentada em um diagrama de Nyquist (Figura 29), no qual são representados os valores de impedância para diferentes frequências (RIBEIRO, 2015). O diagrama de Nyquist é composto por uma parte real (Z') e uma parte imaginária (Z''), sendo que a parte real pode ser representada por termos resistivos, e a imaginária por termos indutivos ou capacitivos (RIBEIRO, 2015). As

medidas são geradas com base em uma larga escala de frequência, de 100KHz a 10MHz, porém em geral trabalha-se em uma faixa de frequência de 10^{-4} Hz a 10 KHz para facilitar a análise dos resultados (RIBEIRO, 2015).

Figura 29 - Diagrama de Nyquist em Impedância Difusional

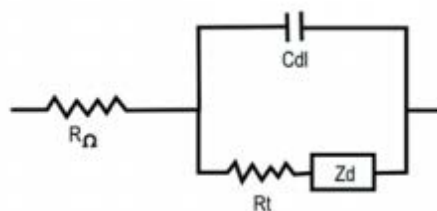


Nota: A – Região de Altas Frequências (100 a 70 KHz); B – Região de Baixas Frequências (10^{-3} a 10^{-4} Hz)

Fonte: Ribeiro, D V. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **RIEM - IBRACON Structures and Materials Journal**, Salvador, v. 8, n. 4, p. 529-546, Ago. 2015. ISSN 1983-4195. DOI 10.1590/S1983-41952015000400007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/riem/a/3FMqWgfrgzzRxVpRjzchvMD/?lang=pt#ModalTutors>. Acesso em: 06 Jul. 2019

No diagrama de Nyquist da Figura 29 o semicírculo representa a resistência R_t , que é a resistência a transferência de carga, sendo assim, quanto maior seu diâmetro maior será a resistência, em contrapartida menor será sua taxa de oxidação. O diagrama de Nyquist pode ser representado por um circuito resistivo em conjunto com capacitivo e indutivo, como ilustrado na Figura 30. (RIBEIRO, 2015)

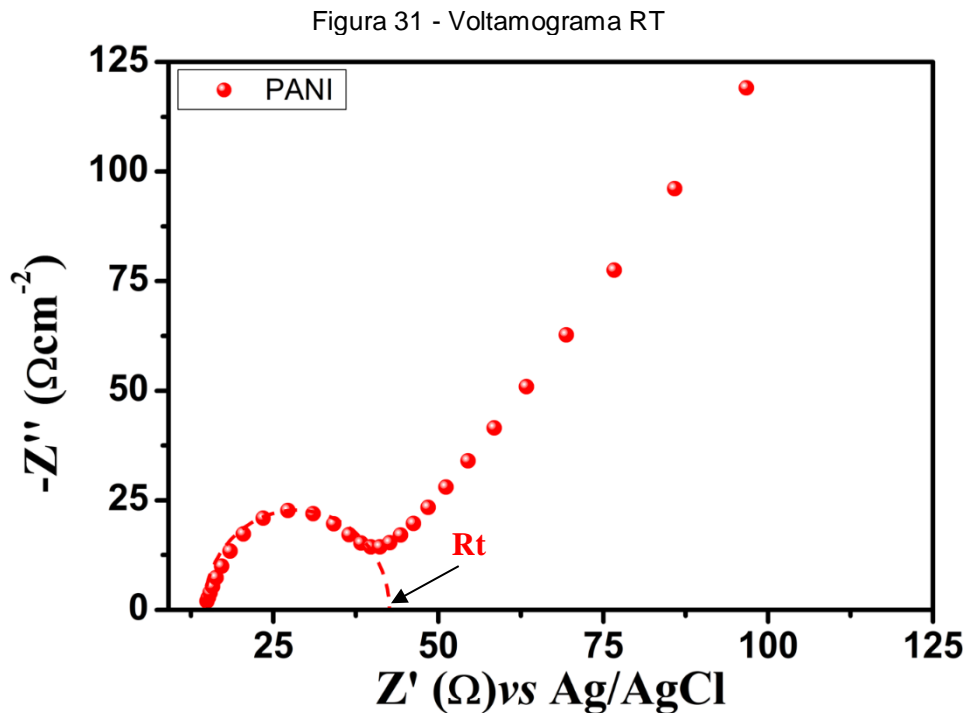
Figura 30 - Circuito Equivalente



Fonte: Ribeiro, D V. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **RIEM - IBRACON Structures and Materials Journal**, Salvador, v. 8, n. 4, p. 529-546, Ago. 2015. ISSN 1983-4195. DOI 10.1590/S1983-41952015000400007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/riem/a/3FMqWgfrgzzRxVpRjzchvMD/?lang=pt#ModalTutors>. Acesso em: 06 Jul. 2019

Na análise realizada em 5.5 (voltametria cíclica) foi possível observar a capacidade do material em suportar uma grande densidade de corrente, no caso das

medidas de impedância o que se deseja visualizar é a sua resistência à passagem de elétrons. Como não há a necessidade de análises complexas, deseja-se apenas verificar a capacidade de condução do material desenvolvido, ou seja, obter o valor de R_t . Para isso foi considerado o diâmetro do semicírculo da curva para cada amostra estudada. Na Figura 31 é apresentado o voltamograma para a amostra de PANI pura, onde está indicado como se obteve o valor de R_t .



Fonte: Elaboração Própria

Na Figura 31 são apresentadas as curvas de impedâncias das diferentes amostras sintetizadas. Quanto menor for o diâmetro do semicírculo, menor será sua resistividade e, conseqüentemente, melhor será a sua condutividade, em contrapartida quanto maior for o diâmetro do semicírculo maior será sua resistência a oxidação. Para isso aplica-se uma corrente elétrica, variando sua frequência.

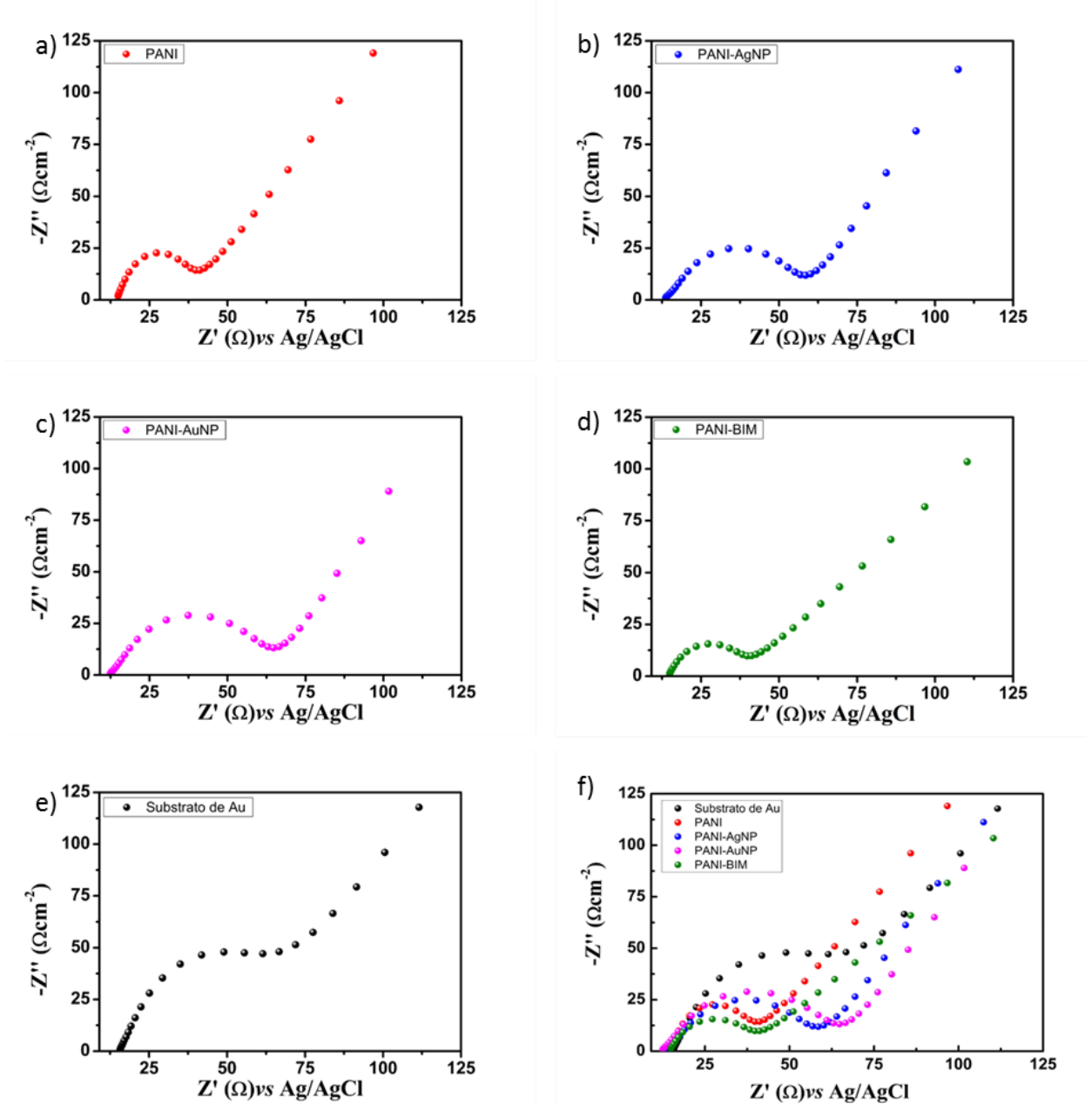
Para uma melhor análise dos resultados são apresentados na Tabela 7 os valores da resistência R_t , para as amostras de PANI e PANI com nanopartículas metálicas, obtidos a partir dos voltamogramas presentes na Figura 32.

Tabela 8 - Valores de impedância das amostras de PANI
Impedância

Material	Resistência Rt (Ω)
PANI	45,75
PANI-AgNP	62,50
PANI-AuNP	67,75
PANI-BIM	42,25
Substrato de Au	87

Fonte: Elaboração Própria

Figura 32 - Curvas de Impedância das Amostras de PANI e PANI com Nanopartículas Metálicas



Nota: Polianilina (PANI), Polianilina + Nanopartículas de Prata (PANI-AgNP), Polianilina + Nanopartícula de Ouro (PANI-AuNP), Polianilina + Nanopartícula Bimetálica, Substrato de Ouro (Substrato de Au)

Fonte: Elaboração Própria

A Figura 32e mostra o voltamograma para o substrato de ouro, onde se pode observar um diâmetro elevado do semicírculo em comparação as demais curvas, correspondendo a um valor de $R_t = 87\Omega$. Tem-se então que o ouro apresenta uma maior resistividade, além de uma maior resistência a oxidação. O substrato de ouro é utilizado como base para aplicação da PANI, como um eletrodo, evitando assim interferências nas análises devido às suas características. Essas informações podem ser usadas como referência para a análise das diferentes amostras estudadas, ou seja, quanto menor for o valor de R_t melhor será o comportamento do material, bem como da passagem de elétrons por redução da resistência.

O valor de $R_t = 45,75\Omega$ obtido para a PANI pura (Figura 32a) é $41,25\Omega$ menor do que o valor de R_t para o substrato de ouro (Figura 32e), confirmando a melhor condutividade da PANI, apesar da sua maior oxidação.

A curva para a amostra de PANI+AgNP (Figura 32b) apresentou um valor de $R_t = 62,50\Omega$, que se comparado com o substrato de ouro exibe uma diferença de $24,5\Omega$, confirmando sua melhor condutividade. Se comparado a PANI pura a diferença foi de $16,75\Omega$, indicando que a amostra de PANI+AgNP apresenta uma maior resistência elétrica. Este fato é uma justificativa do porquê a PANI+AgNP não é utilizada como material condutivo, porém como apresenta maior dificuldade em se oxidar, a PANI+AgNP é mais utilizada na produção de sensores.

A amostra de PANI+AuNP (Figura 32c) apresentou-se como a mais resistiva dentre as demais composições, com uma resistência $R_t = 67,75\Omega$. Apesar de melhor condutora do que o ouro, uma vez que teve uma diferença de $19,25\Omega$ em comparação ao substrato, a PANI+AuNP teve maior resistência do as amostras de PANI+AgNP e PANI pura, tendo portanto uma menor condutividade. Devido à sua baixa condutividade, baixa oxidação e ter a presença de ouro, a PANI+AuNP é de grande uso na área médica como biossensores (RUECHA et al., 2014; SAINI et al., 2012; SHIRSAT et al., 2009; XU et al., 2014).

A amostra de PANI+Bim (Figura 32d) apresentou-se mais condutiva, tendo uma resistência aproximada de $R_t = 42,25\Omega$, tendo uma diferença de $44,75\Omega$ em comparação ao substrato, $25,5\Omega$ em comparação a PANI+AuNP, $20,25\Omega$ em comparação a PANI+AgNP e $3,5\Omega$ em comparação a PANI pura.

Os resultados de impedância apresentados acima corroboram os resultados de voltametria cíclica discutidos em 5.5.

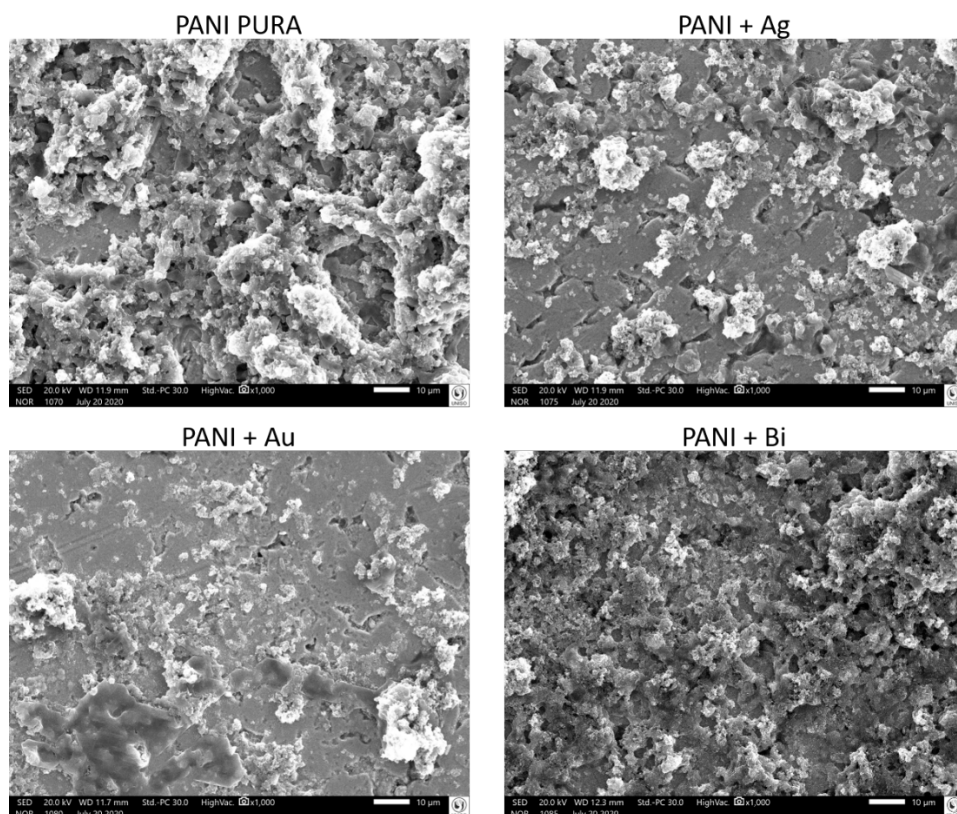
Visando a utilização da tinta condutora em circuitos de baixa potência, a PANI-BIM mostrou-se promissora dentre as demais amostras estudadas, sendo possível a sua utilização tanto na construção de trilhas para circuito impresso como para reparo de trilhas danificadas.

5.7 Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V)

A utilização do M.E.V para esta pesquisa torna-se importante uma vez que permite observar como a PANI se distribui quando aplicada como tinta condutora. Outro fator é observar as nanopartículas metálicas e as partículas de PANI que estão dispersas na amostra, assim como realizar um EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) para confirmar a presença das nanopartículas metálicas.

As amostras que melhor se distribuíram no stub foram a PANI+Au e a PANI+Ag (Figura 33), porém com uma menor percolação como já havia sido observado nas análises de microscopia óptica em 5.2. Este fato dificulta a sua condutividade, como visto nas análises de voltametria cíclica (5.5) e impedância (5.6).

Figura 33 - MEV das amostras de PANI com Nanopartículas com Magnificação de 1000X

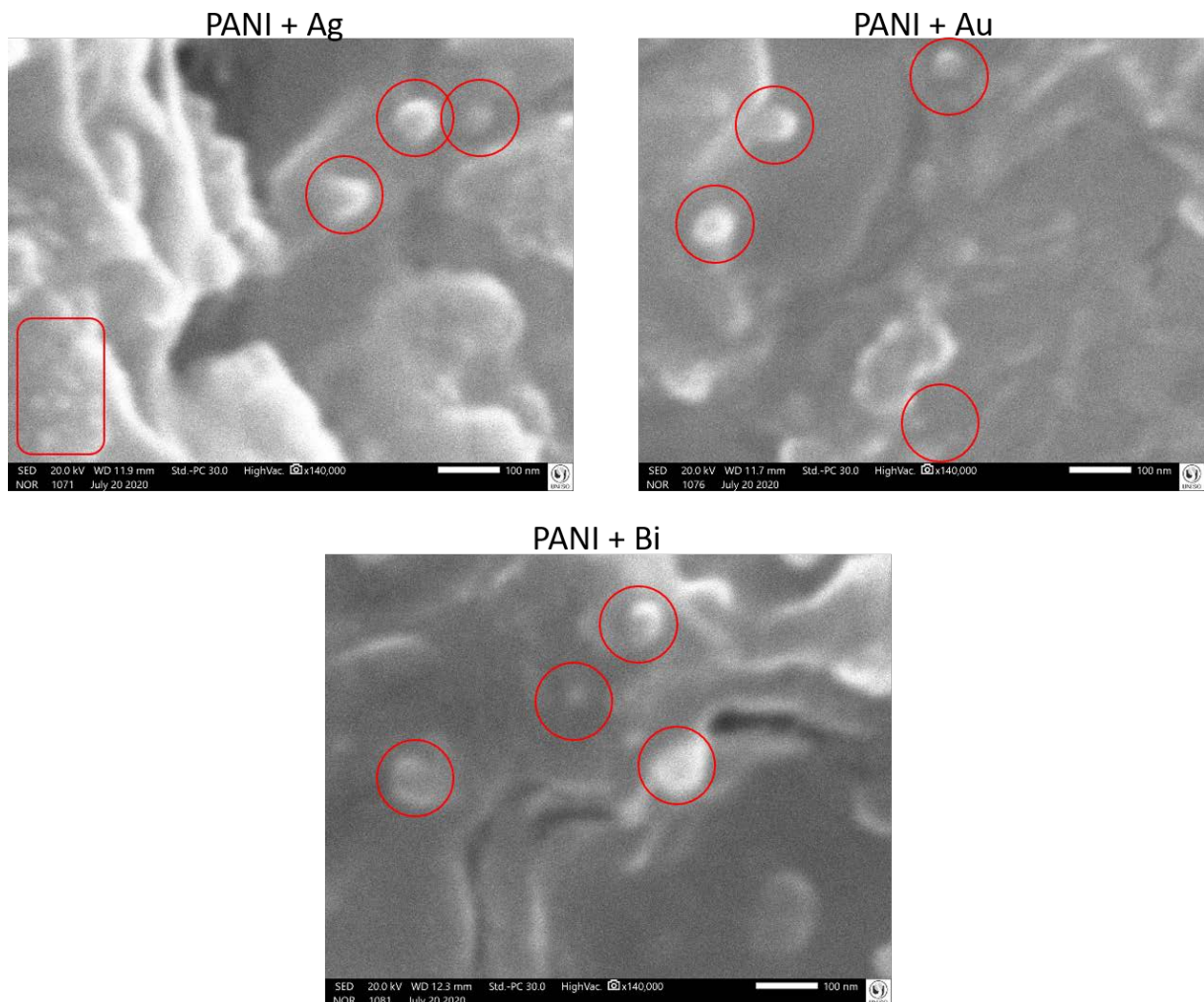


Fonte: Elaboração Própria

A PANI pura e a PANI+BIM (Figura 33) foram as que apresentaram maior percolação, também confirmadas pelas análises de microscopia óptica em 5.2. Comparando essas duas amostras a PANI+BIM apresentou melhor uniformidade, já a PANI pura teve menor dispersão e menor uniformidade. O bom resultado de percolação dessas duas amostras indica uma melhor condução elétrica da tinta, podendo ser aplicada em menores quantidades com o mesmo resultado de condutividade.

Para uma melhor visualização das nanopartículas presentes na tinta condutora, foi utilizado um aumento de 140000x, como mostra a Figura 34. Apesar de não ser possível melhorar a qualidade focal das fotos, é possível observar a presença das nanopartículas. A baixa quantidade de nanopartículas presentes se deve ao seu tamanho e a baixa concentração utilizada na produção das tintas.

Figura 34 - M.E.V da PANI com Magnificação de 140000X

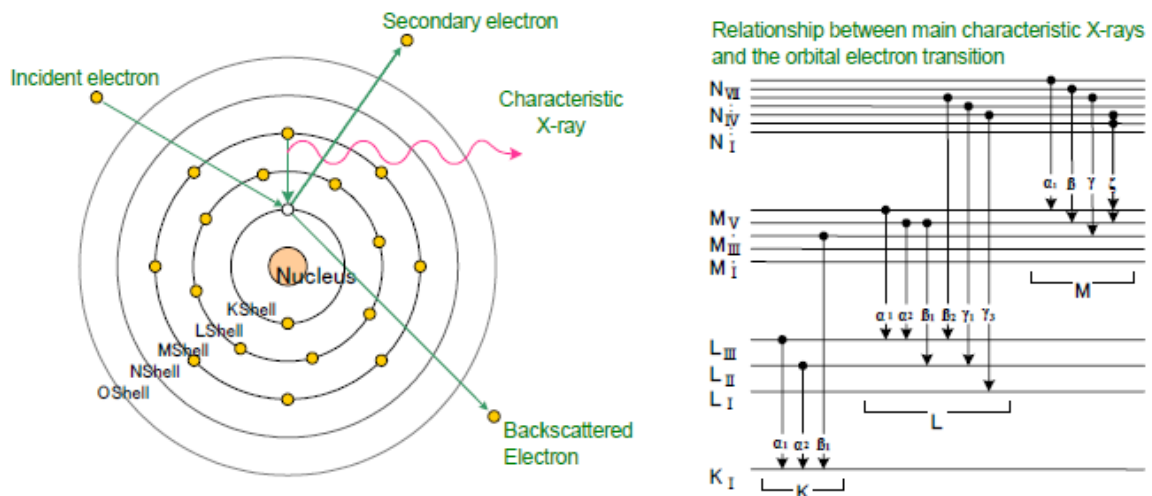


Fonte: Elaboração Própria

5.7.1 EDS

Como complementação às análises do MEV foram realizadas as medidas de EDS. O EDS é uma técnica de fluorescência que permite identificar diferentes átomos presentes na amostra, bem como sua dispersão. A Figura 35 mostra o esquema dos orbitais K, L, M, N ou O, com as possíveis transições eletrônicas (α , β , γ e ζ).

Figura 35 - EDS a Interferência do Elétron em contato com o Átomo



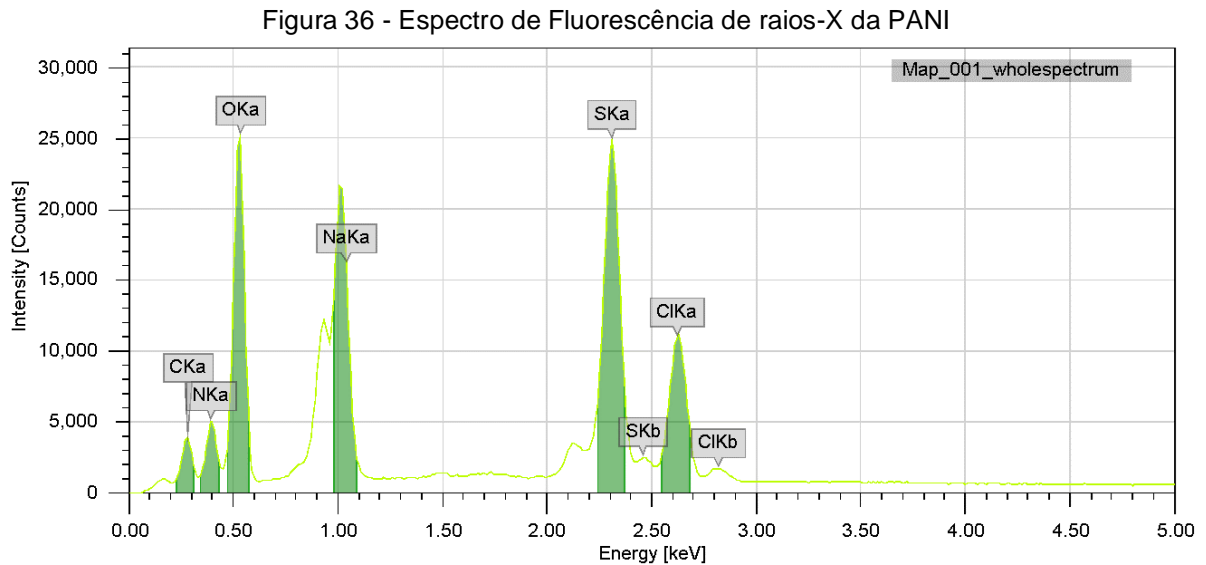
Fonte: Manual de Instruções JSM-IT200 Scanning Electron Microscope. **Jeol**, Japão, Mar. 2018

Quando ocorre o choque de um elétron disparado do M.E.V com o átomo da amostra, o elétron pertencente ao átomo da amostra é removido, gerando uma vacância que é preenchido por outro elétron da camada superior. Para que isso ocorra o elétron da camada superior precisa perder energia, e esta energia é emitida na forma de raios-X característico de cada amostra (ESTANAGEL, 2019).

Nesse processo ocorre o efeito Auger, que permite identificar as transições, sendo elas: $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, que ocorre quando um elétron decai da camada L para a camada K; $K\beta$, que ocorre quando um elétron decai da camada M para a camada K. Para as transições da camada M para a camada L tem-se $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$; da camada M para a L, $L\beta_2$, $L\gamma_1$ e $L\gamma_3$; da camada N para a camada M, $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$ e $M\zeta$ e assim suscetivelmente conforme ilustrado na Figura 35.

A Figura 36 apresenta o espectro de energia de fluorescência de Raios-X da PANI pura. Nele, pode-se ver os picos do carbono, nitrogênio, oxigênio, sódio, enxofre e cloro, presentes na amostra. O carbono, nitrogênio e oxigênio referem-se à PANI, o

sódio e o enxofre ao persulfato de amônia, e o cloro do ácido clorídrico. A intensidade desses picos está relacionada à concentração de cada elemento na amostra.

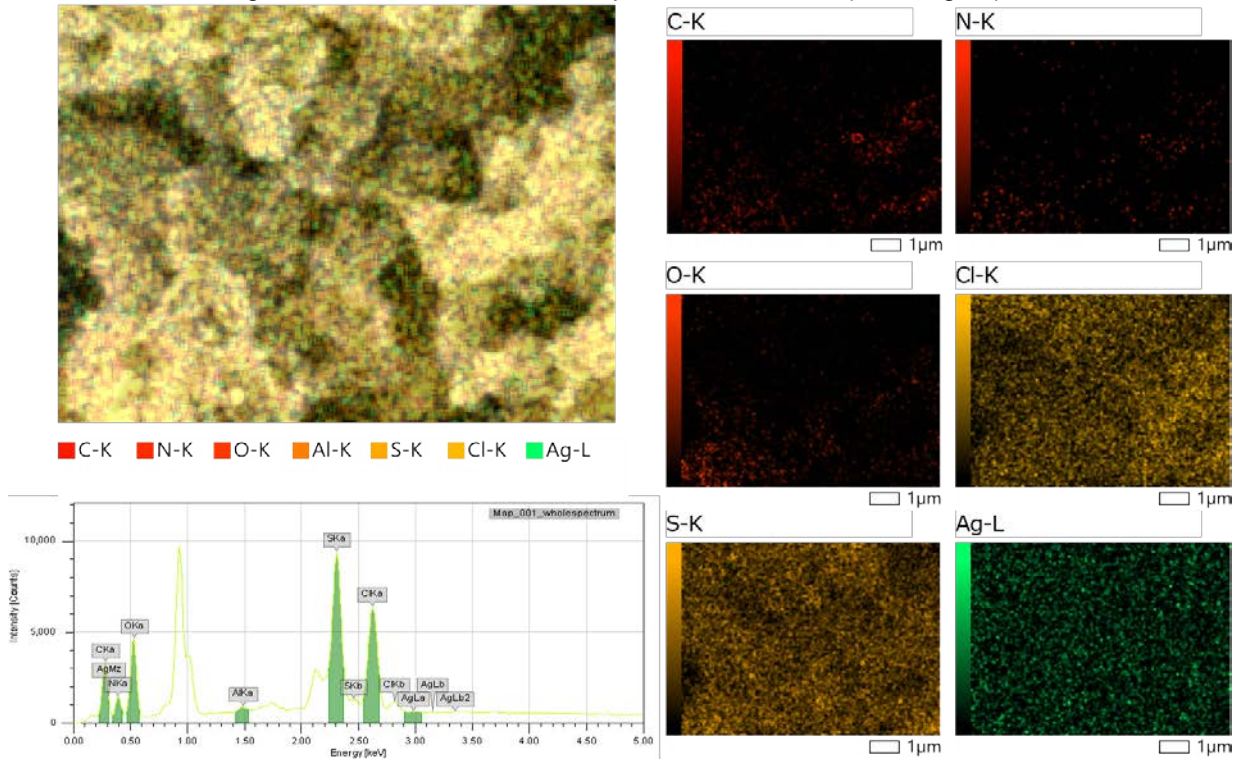


Fonte: Elaboração Própria

A Figura 37 apresenta o gráfico de energia com a presença dos picos e as fotos com a distribuição dos elementos na superfície da amostra. No gráfico de energia é possível observar a presença dos picos referentes aos elementos que constituem os reagentes utilizados na síntese. O pico relacionado a prata se refere às nanopartículas que se encontram solúveis na tinta. Sua presença é pouco perceptível na foto maior devido à sua baixa concentração, porém, na imagem menor pode-se ver claramente que a prata se encontra dispersa de forma homogênea.

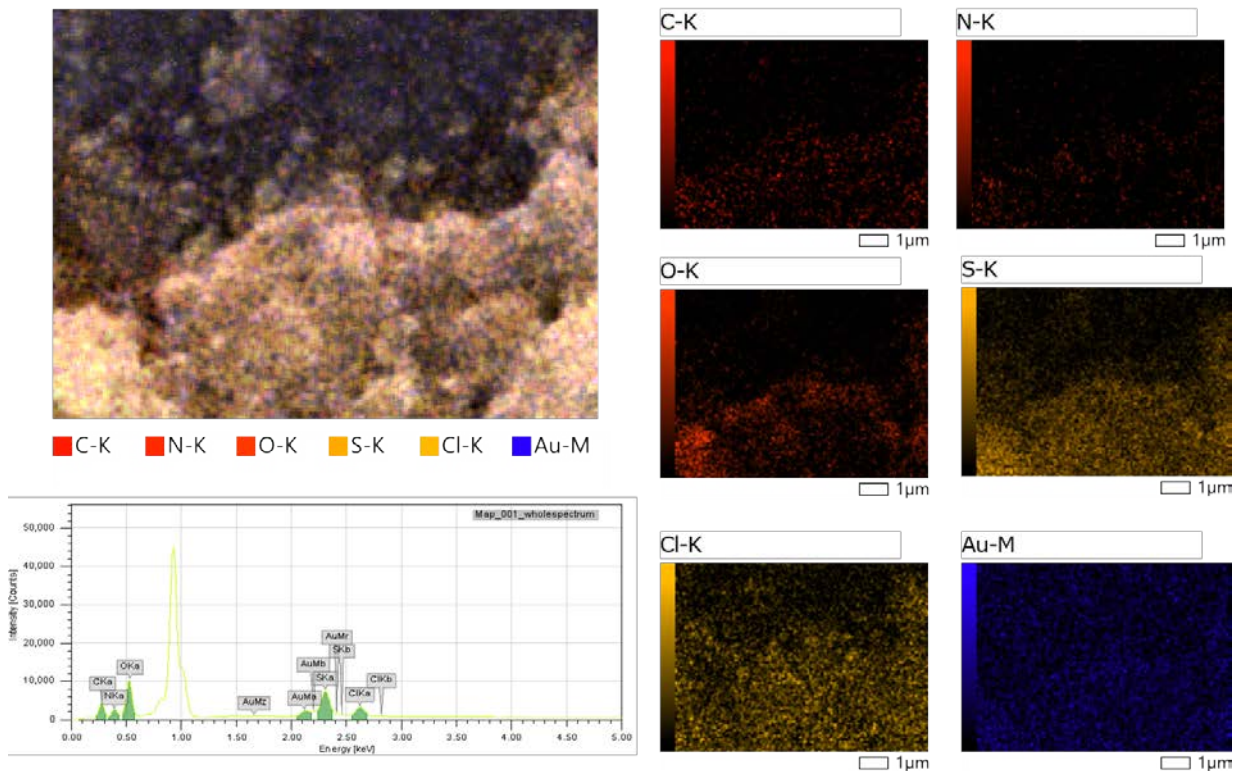
Os resultados de EDS para a PANI com nanopartícula de ouro (PANI-AuNP) são apresentados na Figura 38. O gráfico de energia segue o mesmo padrão que os demais apresentados anteriormente. Nele, pode-se ver as bandas de energia aparentes do ouro em um único orbital M, sendo $M\alpha$, $M\beta$, $M\zeta$ e $M\gamma$, quando o elétron salta da camada N para a camada M. Nesta amostra as bandas aparentes do espectro se mantiveram no mesmo orbital, comprovando a presença de ouro, porém por estarem no mesmo orbital e com bandas de baixa intensidade, é um indicativo da pouca concentração do ouro. Nas imagens pode-se ver a distribuição dos elementos, sendo que o ouro se apresentou distribuído em toda a amostra, porém não de uma forma homogênea como no caso da prata.

Figura 37 - EDS PANI com Nanopartículas de Prata (PANI-AgNP)



Fonte: Elaboração Própria

Figura 38 - EDS PANI com Nanopartículas de Ouro



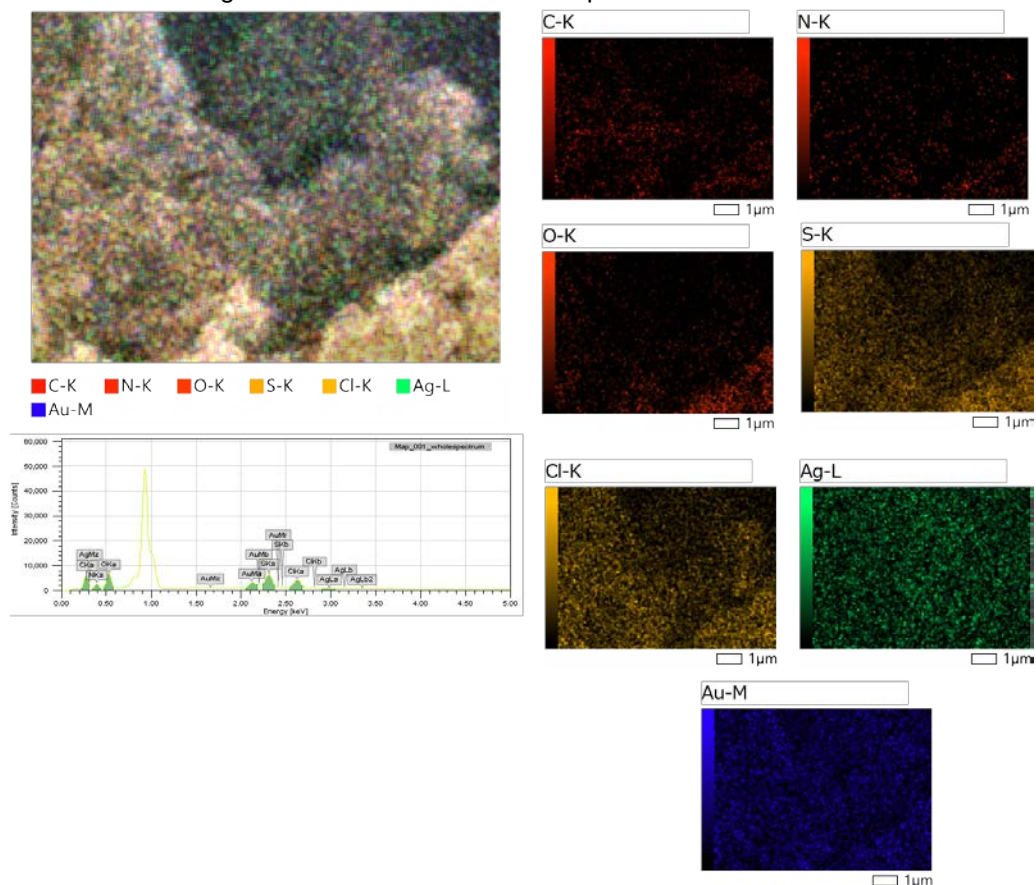
Fonte: Elaboração Própria

A Figura 39 apresenta o espectro de EDS da PANI com nanopartículas bimetálicas, onde é possível observar o padrão mantido de carbono, nitrogênio,

oxigênio enxofre e cloro, referentes a síntese da PANI, além da prata e ouro referentes as nanopartículas empregadas para a formação da bimetálica.

Nele observa-se a presença das bandas de energia aparentes da prata $L\alpha$, $L\beta_1$ e $L\beta_2$, e $M\zeta$, confirmando o decaimento do elétron da camada M para a camada L, em $L\alpha_1$ e $L\beta_1$, da camada N para a camada L, em $L\beta_2$, e da camada O para a camada L, em $L\zeta$, semelhante ao espectro de EDS da Figura 37. É possível também observar a presença das bandas de energia referentes ao ouro em um único orbital M, sendo $M\alpha$, $M\beta$, $M\zeta$ e $M\gamma$, quando o elétron decai da camada N para a camada M do átomo de ouro. Esse espectro é similar ao da Figura 38. Nesta amostra de PANI-BIM as bandas aparentes do espectro se mantiveram no mesmo orbital comprovando a presença do ouro, e com baixa intensidade, confirmando a baixa concentração de ouro presente na amostra.

Figura 39 - EDS PANI com Nanopartículas Bimetálicas



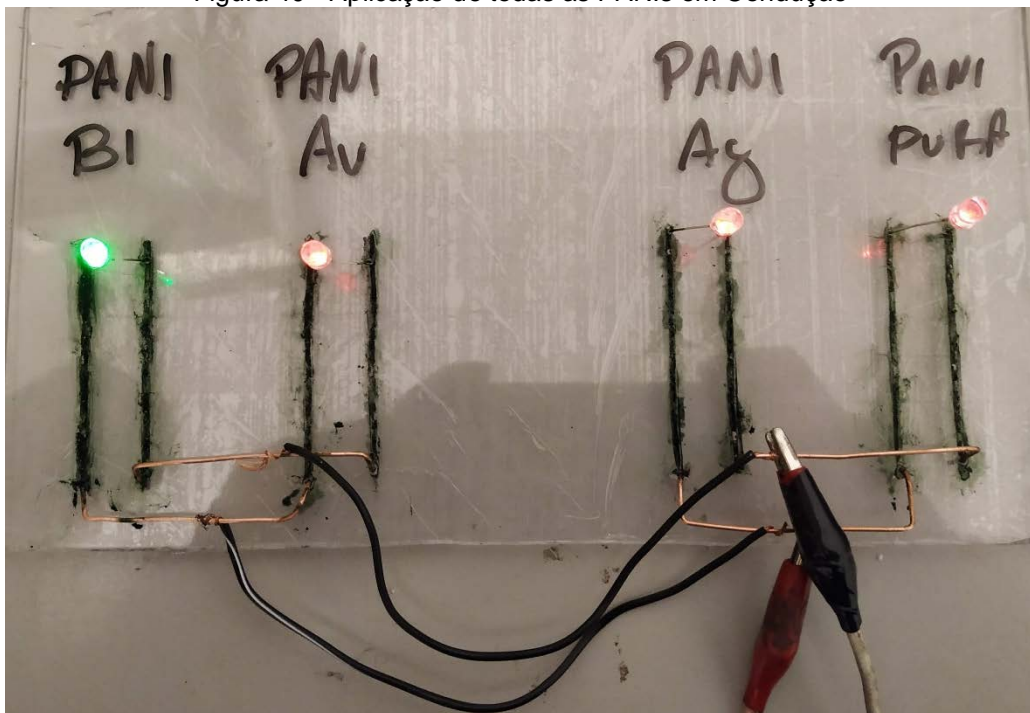
Fonte: Elaboração Própria

Nas imagens que mostram a distribuição dos átomos na amostra, pode-se ver claramente que, neste caso, tanto a prata quanto o ouro se apresentaram com distribuição homogênea em toda a superfície, diferente da amostra de PANI-AuNP.

5.8 Testes Elétricos

Na Figura 40 é apresentada a montagem experimental de todas as trilhas formadas com as tintas sintetizadas, PANI-BIM, PANI+AuNP, PANI+AgNP e PANI pura. Todas foram interligadas com um fio de cobre em suas bases para compartilhar da mesma fonte, no caso uma pilha de 3V. Essa montagem permitiu observar o desempenho das tintas como condutoras de eletricidade para o acionamento dos LEDs. Em todos os casos o resultado foi positivo.

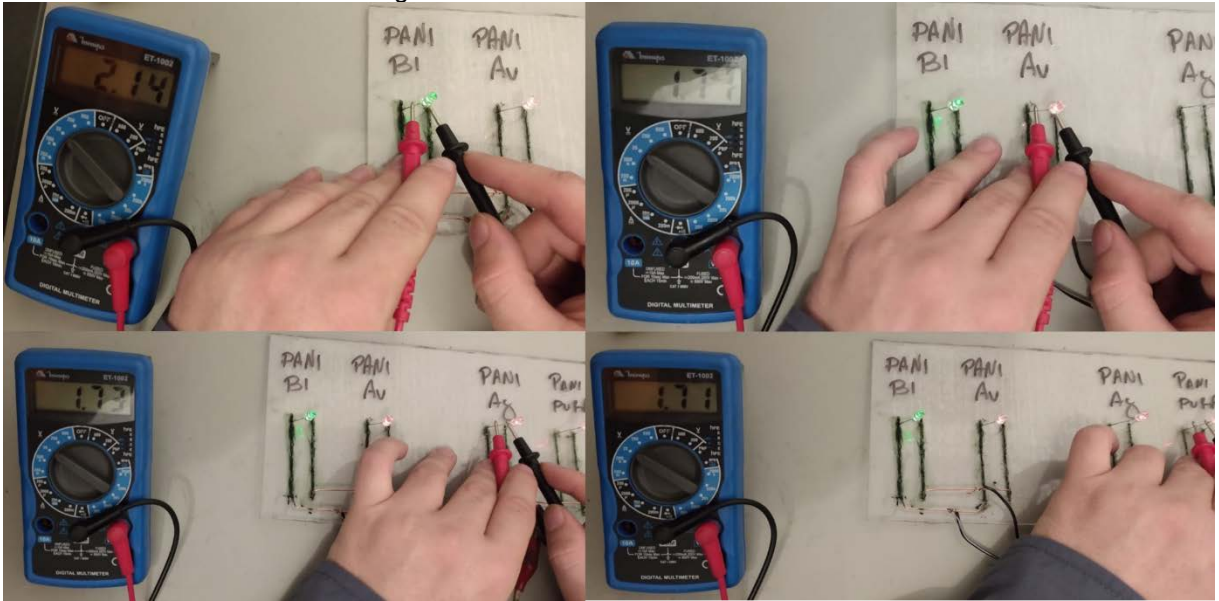
Figura 40 - Aplicação de todas as PANIs em Condução



Fonte: Elaboração Própria

Para uma análise mais detalhada, mediu-se a tensão sobre cada LED para identificar o efeito das tintas sobre esse parâmetro. A montagem para essas medidas está apresentada na Figura 41. Para a trilha feita com a PANI bimetálica obteve-se uma maior tensão sobre o LED, de 2,14V; seguido da PANI com nanopartícula de prata com 1,73V; PANI com nanopartícula de ouro e PANI pura com 1,71V. Portanto, a PANI-BIM mostrou-se ser mais condutora, seguida da PANI pura, e a PANI-AgNP e PANI-AuNP as menos condutoras. Este resultado está em concordância com as medidas de voltametria cíclica discutidas em 5.4 e 5.5. A amostra de PANI bimetálica apresentou maior capacidade de carga elétrica, sendo a amostra com melhor estabilidade e com uma das menores resistências à passagem de corrente elétrica.

Figura 41 - Testes de Tensão dos LEDs



Fonte: Elaboração Própria

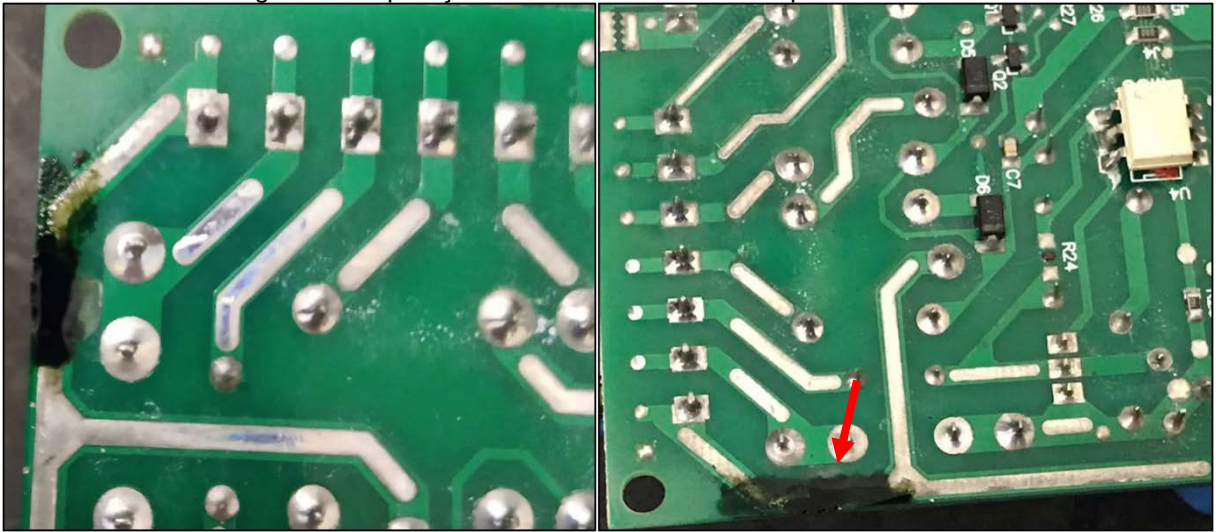
Os valores de corrente elétrica não foram realizados devido à escala do equipamento, visto que a corrente de um LED é extremamente baixa.

Outro teste para verificar o desempenho da tinta condutora foi realizado em uma placa de circuito impresso comercial. Para este teste utilizou-se apenas a PANI-BIM por ser a composição que apresentou os melhores resultados. Neste caso a ideia foi utilizar a tinta como reparo de uma trilha rompida no circuito impresso.

A Figura 42 mostra a placa de controle de um portão eletrônico, onde se realizou um corte da trilha em seu ponto de alta tensão de entrada, aplicando a tinta para a reconstrução da ligação elétrica. Este ponto da trilha é por onde escoava toda a corrente elétrica necessária para alimentar a placa e a carga conectada a ela. Após sua secagem, a aderência da PANI bimetálica na placa foi excelente, sendo capaz de reconstituir a trilha danificada.

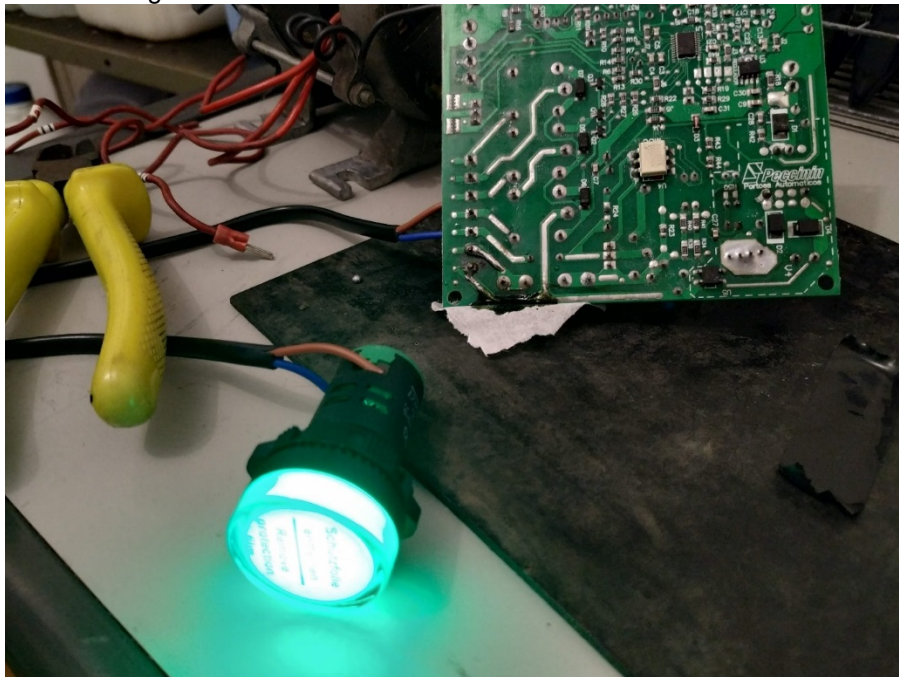
Em seguida foi realizado o primeiro teste após a secagem do material, como ilustrado na Figura 43. Nesse teste foi utilizado um conjunto de LEDs como carga, ligados ao circuito da placa. Ao se ligar o circuito observou-se o acendimento dos LEDs, confirmando a eficiência da tinta condutora na restauração da trilha.

Figura 42 - Aplicação manual da PANI sobre a placa de circuito



Fonte: Elaboração Própria

Figura 43 - Placa em funcionamento com trilha de PANI



Fonte: Elaboração Própria

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de uma tinta condutora à base do polímero polianilina (PANI) e nanopartículas metálicas de prata e ouro. Foi proposto um método de síntese alternativo ao encontrado na literatura, o qual mostrou-se muito eficiente, gerando uma concentração elevada do polímero quando misturado com as nanopartículas metálicas.

Nos espectros de Uv-Vis foi possível observar os picos característicos da prata e do ouro nas amostras de PANI com as nanopartículas, bem como o pico de síntese da PANI.

A técnica de “voltametria cíclica de caracterização” mostrou a presença de pequena variação na estrutura da PANI, a qual interferiu na sua condutividade. Nas amostras de PANI com nanopartículas metálicas houve um aumento significativo na capacidade de condução de todas as composições (PANI-AgNP, PANI-AuNP e PANI-BIM). Este teste também indicou que a amostra de PANI-AuNP não apresentou redução na sua densidade de corrente, apesar da sua curva de voltametria cíclica apresentar-se mais deformada do que as demais.

Os resultados de “voltametria cíclica padrão” mostraram que todas as amostras estudadas apresentaram uma boa estabilidade elétrica, ou seja, as amostras permaneceram íntegras após a passagem de corrente elétrica. As que apresentaram melhor resultado nos testes de densidade de corrente foram, na sequência, a PANI com nanopartículas bimetálicas (PANI-BIM), seguido da PANI pura, e as amostras de PANI-AuNP e PANI-AgNP que ficaram com valores bem próximos.

As medidas de voltametria cíclica confirmaram que a tinta condutora, obtida a partir da síntese da PANI em solução contendo nanopartículas de prata e ouro (PANI-BIM), apresentou uma maior densidade de corrente em relação as demais composições (PANI-AgNP e PANI-AuNP), bem como da própria PANI pura.

O resultado das medidas de impedância, que analisa a resistividade do material à passagem de corrente elétrica, mostrou a PANI com nanopartículas bimetálicas (PANI-BIM) como a melhor em termos de condutividade, ou seja, a PANI-BIM apresentou menor resistência à passagem de corrente elétrica. Este resultado se deve à capacidade condutora da prata em conjunto com a estabilidade à oxidação do ouro. Esta amostra também apresentou uma boa estabilidade à passagem de corrente elétrica.

Apesar da sua característica condutora a PANI pura apresentou menor condutividade, maior resistividade, e menor estabilidade, comparado com a PANI-BIM.

A PANI com nanopartículas de prata (PANI-AgNP) apresentou inicialmente uma boa condução elétrica, a qual foi decaindo com o tempo. Este resultado observado foi devido à oxidação da prata presente na tinta condutora.

A PANI com nanopartículas de ouro (PANI-AuNP) foi a amostra que apresentou a menor condutividade elétrica, que se manteve ao longo do tempo devido à estabilidade do ouro frente à oxidação.

As análises de M.E.V mostraram a presença de pequenas partículas nas amostras de PANI-BIM, PANI-AgNP e PANI-AuNP, confirmando a incorporação dos metais na PANI. Os dados de EDS mostraram a distribuição homogênea das nanopartículas metálicas na superfície das tintas após sua secagem. Sendo a PANI-BIM a mais homogênea.

Nos testes de bancada todas as amostras de PANI se mostraram condutoras, sendo a PANI-BIM a mais eficiente, seguida da PANI-AgNP, PANI-AuNP, e a PANI pura como a menos condutora.

Deste modo, a PANI bimetálica se mostrou uma boa alternativa como tinta condutora, agregando a estabilidade da nanopartícula de ouro com a condutividade da nanopartícula de prata, tendo a PANI como base.

Nas análises foi comprovada a eficiência da PANI bimetálica em comparação com as demais PANIs com nanopartículas metálicas, e até mesmo com a PANI Pura. Mesmo a PANI-BIM contendo baixa concentração de nanopartículas metálicas (Au e Ag), mostrou-se mais condutora e quimicamente estável que as demais.

A facilidade de aplicação da tinta condutora sobre diferentes superfícies, agregado aos seus resultados elétricos, mostrou que esta pode ser efetiva na utilização como trilha condutora em placas de circuito impresso.

Referências

- BARIK, A. et al. Polyaniline - Carboxymethyl cellulose nanocomposite for cholesterol detection. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 10, p. 6479–6488, 2010.
- BATAIN, F. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de prata e ouro co-estabilizadas com diferentes copolímeros anfifílicos. 15° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 15, 2019, Bento Gonçalves. **Anais [...]**. Bento Gonçalves: ABPOL, 2019. p. 2485–2489
- BOAVENTURA, R. F. DA S. **Estudo da síntese de polianilina e sua industrialização**. Portugal. Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2009.
- BOBER, P. et al. Polyaniline-silver composites prepared by the oxidation of aniline with mixed oxidants, silver nitrate and ammonium peroxydisulfate: The control of silver content. **Polymer**, v. 52, n. 26, p. 5947–5952, 2011.
- CASTILHO, M. L. et al. Simulação Do Espectro De Absorção De Nanopartículas De Ouro E Prata. XIV INIC - Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, 14, 2011, São José dos Campos. **Anais**. São José dos Campos: UNIVAP, 2011 , p. 1–4.
- CHEMTRONICS. **CircuitWorks Conductive Pens**. Disponível em: <<https://www.chemtronics.com/circuitworks-conductive-pen>>. Acesso em: 9 jun. 2020.
- CHIANG, J. C.; MACDIARMID, A. G. “Polyaniline”: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, v. 13, n. 1–3, p. 193–205, 1986.
- CHOUDHURY, A. Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 138, n. 1, p. 318–325, 2009.
- CUMMINS, G.; DESMULLIEZ, M. P. Y. Inkjet printing of conductive materials: A review. **Circuit World**, v. 38, n. 4, p. 193–213, 2012.
- CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.
- LIMA, L. F.; PEREIRA, E. A.; FERREIRA, M. Electrochemical sensor for propylparaben using hybrid Layer-by-Layer films composed of gold nanoparticles, poly(ethylene imine) and nickel(II) phthalocyanine tetrasulfonate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 310, n. November 2019, 2020.
- SANTANA, A. T. **Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores**, 2012.
- SOUSA, S. C. L. DE. **Estudo da interação tinta / papel na impressão inkjet**. [s.l.] Universidade da Beira Interior, 2012.
- DESAI, R. et al. Size distribution of silver nanoparticles: UV-visible spectroscopic assessment. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 4, n. 1, p. 30–34, 2012.

DEY, A. et al. Mediator free highly sensitive polyaniline–gold hybrid nanocomposite based immunosensor for prostate-specific antigen (PSA) detection. **J. Mater. Chem.**, v. 22, n. 29, p. 14763–14772, 2012.

DIGGIKAR, R. S. et al. Formation of multifunctional nanocomposites with ultrathin layers of polyaniline (PANI) on silver vanadium oxide (SVO) nanospheres by in situ polymerization. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 12, p. 3992–4001, 2013.

SANTOS, C. A. et al. Antimicrobial effectiveness of silver nanoparticles co-stabilized by the bioactive copolymer pluronic F68. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 10, p. 1–6, 2012.

DU, Z. et al. Simple fabrication of a sensitive hydrogen peroxide biosensor using enzymes immobilized in processable polyaniline nanofibers/chitosan film. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 6, p. 1794–1797, 2009.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

ESTANAGEL, T. H. P. **ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DE EXTRATOS SECOS DE PLANTAS MEDICINAIS E PLANTAS MEDICINAIS MOÍDAS PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**. Sorocaba: Universidade de Sorocaba, 2019.

FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 34, n. 1, p. 12–21, 2015.

FUKE, M. V. et al. Effect of particle size variation of Ag nanoparticles in Polyaniline composite on humidity sensing. **Talanta**, v. 81, n. 1–2, p. 320–326, 2010.

GHAHREMANI HONARVAR, M.; LATIFI, M. **Overview of wearable electronics and smart textiles** **Journal of the Textile Institute**, 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00405000.2016.1177870>>

GOMES, T. C. et al. Thermal inkjet printing of polyaniline on paper. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 24, p. 7200–7204, 2012.

HUMPOLICEK, P. et al. Biocompatibility of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7–8, p. 722–727, 2012.

HUSSIN, H. et al. Synthesis of water-soluble polyaniline by using different types of cellulose derivatives. **Polymers and Polymer Composites**, v. 25, n. 7, p. 515–520, 2017.

KARIM, M. R. et al. Synthesis of Core-Shell Silver – Polyaniline Nanocomposites by Gamma Radiolysis Method. p. 5741–5747, 2007.

KAWAHARA, Y. et al. Building functional prototypes using conductive inkjet printing. **IEEE Pervasive Computing**, v. 13, n. 3, p. 30–38, 2014.

KO, S. H. et al. Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 134, n. 1, p. 161–168, 2007.

KUMAR, A.; DIXIT, C. K. Methods for characterization of nanoparticles. **Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids**, p. 44–58, 2017.

L. FILHO, V. F. **Eletropolimerização e caracterização de polianilina com incorporação de nanopartículas de TiO₂ a diferentes pHs**. 147. ed. Ouro Preto:

LI, Z. et al. Polyaniline / Ag Nanocomposite Synthesized by Using Aniline as Dispersant and Stabilizer of Nanosilver Sol. p. 3933–3938, 2013a.

LI, Z. F. et al. Understanding the response of nanostructured polyaniline gas sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 183, p. 419–427, 2013b.

Manual de Instruções JSM-IT200 Scanning Electron Microscope. Jeol, Japão: Tokyo, Mar. 2018

MAHMOUD, M. E. et al. Green solid synthesis of polyaniline-silver oxide nanocomposite for the adsorptive removal of ionic divalent species of Zn / Co and their. 2018.

MATTOSO, L. H. C. M. **Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados**. [s.l: s.n.].

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 62–77, 2012.

MÜLLER, F. et al. Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 259–264, 2011.

QAZI, T. H.; RAI, R.; BOCCACCINI, A. R. Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: A review. **Biomaterials**, v. 35, n. 33, p. 9068–9086, 2014.

REIS, B. B. POLIANILINA E O ADVENTO DOS POLÍMEROS CONDUTORES : uma breve análise. **Rev. Conexão Eletrônica**, v. 13, p. 13, 2016.

RIBEIRO, D. V. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **RIEM - IBRACON Structures and Materials Journal**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

RODRIGUES, P. **Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedade de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada** /. [s.l: s.n.].

RUECHA, N. et al. Novel paper-based cholesterol biosensor using graphene/polyvinylpyrrolidone/polyaniline nanocomposite. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, p. 13–19, 2014.

SAINI, D. et al. Gold-Nanoparticle Decorated Graphene-Nanostructured Polyaniline Nanocomposite-Based Bionzymatic Platform for Cholesterol Sensing. **ISRN Nanotechnology**, v. 2012, p. 1–12, 2012.

SEN, T.; MISHRA, S.; SHIMPI, N. G. Synthesis and sensing applications of

polyaniline nanocomposites: A review. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42196–42222, 2016a.

SEN, T.; MISHRA, S.; SHIMPI, N. G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: A review. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42196–42222, 2016b.

SHIRSAT, M. D. et al. Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 8, p. 1–4, 2009.

STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; RADHAKRISHNAN, N. Polyaniline dispersions 2. UV-Vis absorption spectra. **Synthetic Metals**, v. 61, n. 3, p. 225–231, 1993.

STILWELL, D. E.; PARK, S. Electrochemistry of Conductive Polymers: II . Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline . **Journal of The Electrochemical Society** , v. 135, n. 9, p. 2254–2262, 1988.

SUN, X.; QIAO, L.; WANG, X. A Novel Immunosensor Based on Au Nanoparticles and Polyaniline/Multiwall Carbon Nanotubes/Chitosan Nanocomposite Film Functionalized Interface. **Nano-Micro Letters**, v. 5, n. 3, p. 191–201, 2013.

WANG, L. et al. Graphene sheets, polyaniline and AuNPs based DNA sensor for electrochemical determination of BCR/ABL fusion gene with functional hairpin probe. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 51, p. 201–207, 2014.

WILSON, J. et al. Polypyrrole–polyaniline–Au (PPy–PANI–Au) nano composite films for label-free electrochemical DNA sensing. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 171–172, n. Complete, p. 216–222, 2012.

XU, Q. et al. Graphene/polyaniline/gold nanoparticles nanocomposite for the direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 190, p. 562–569, 2014.

YAN, W. et al. Fabrication of a label-free electrochemical immunosensor of low-density lipoprotein. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 4, p. 1275–1281, 2008.

YANO, V. **Placas de circuito impresso Métodos de produção**. Disponível em: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/vitoryano/el06d-laboratorio-de-eletronica/pci-parte1.pdf/at_download/file>. Acesso em: 9 jun. 2020.

ZHANG, H. DI et al. High-sensitivity gas sensors based on arranged polyaniline/PMMA composite fibers. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 219, p. 123–127, 2014.

ZHANG, W. et al. Tip-Selective Growth of Silver on Gold Nanostars for Surface-Enhanced Raman Scattering. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 17, p. 14850–14856, 2018.