



## Síntese de polianilina através da ozonização e a investigação de como as variáveis na atuam na polimerização

### Synthesis of polyaniline through ozonation and the investigation of how variables act in polymerization

Emily Aparecida Kerber <sup>1</sup>, Silvane Morés <sup>2</sup>, Claiton Zanini Brusamarello <sup>3</sup>

#### RESUMO

O presente artigo científico aborda a síntese da polianilina por meio do processo de ozonização e a investigação das variáveis que influenciam sua polimerização. A polianilina é um polímero condutor amplamente utilizado em aplicações como sensores, dispositivos eletrônicos e revestimentos anticorrosivos, devido às suas propriedades elétricas e químicas únicas. A ozonização é uma técnica promissora para a síntese de polianilina, pois num ponto de vista ambiental tende a ser uma reação "limpa" e produz menos resíduos e subprodutos indesejados, que comparado a polimerização com perclorato de ferro (III) se torna mais vantajosa. Neste estudo, foram investigadas diversas variáveis, como o pH, a temperatura da reação, o tempo de reação, tempo de descanso e a temperatura de descanso, para determinar seu impacto na eficiência da polimerização. Os resultados indicaram que o pH desempenhou papel crítico na obtenção de polianilina. Além disso, o tempo de descanso mostrou influenciar significativamente a taxa de polimerização. Este estudo contribui para o entendimento aprofundado da síntese de polianilina por ozonização e oferece informações valiosas para o desenvolvimento de processos de fabricação mais eficientes e controlados, com potencial aplicação em uma ampla gama de tecnologias avançadas e abrindo portas para a criação de materiais inovadores.

**PALAVRAS-CHAVE:** anilina; ozônio; reação; estatística.

#### ABSTRACT

This scientific paper addresses the synthesis of polyaniline through the ozonation process and the investigation of the variables that influence its polymerization. Polyaniline is a conductive polymer widely used in applications such as sensors, electronic devices and anti-corrosion coatings due to its unique electrical and chemical properties. Ozonation is a promising technique for the synthesis of polyaniline, as from an environmental point of view it tends to be a "clean" reaction and produces less waste and unwanted by-products, which compared to polymerization with iron (III) perchlorate becomes more advantageous. In this study, several variables, such as pH, reaction temperature, reaction time, resting time and resting temperature, were investigated to determine their impact on polymerization efficiency. The results indicated that Ph played critical roles in obtaining polyaniline. Furthermore, resting time has shown to significantly influence the polymerization rate. This study contributes to the in-depth understanding of polyaniline synthesis by ozonation and offers valuable information for the development of more efficient and controlled manufacturing processes, with potential application in a wide range of advanced technologies and opening doors for the creation of innovative materials.

**KEYWORDS:** aniline; ozone; reaction; statistic.

#### INTRODUÇÃO

A polianilina (PAni) é um polímero condutor orgânico que despertou um grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades eletroquímicas e ópticas

<sup>1</sup> Bolsista do(a) Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. E-mail: emilykerber@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7750074455437985.

<sup>2</sup> Docente no Departamento Acadêmico de Química (DAQBI). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. E-mail: mores@utfpr.edu.br. ID Lattes: 3426864919408594.

<sup>3</sup> Docente no Departamento Acadêmico de Engenharias (DAENG). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. E-mail: claitonz@utfpr.edu.br. ID Lattes: 9115740329749856.



únicas. Ela é formada a partir da polimerização da anilina, que é um monômero aromático contendo um anel benzênico e um grupo amina (CIRIC-MARJANOVIC, 2013). A PANi possui boa estabilidade química, resistência mecânica e facilidade de processamento, o que a torna atrativa para aplicações práticas (STEJSKAL, 2002). No processo de polimerização, o agente oxidante é utilizado para converter a anilina em uma forma oxidada, que então se polimeriza em cadeias longas de polianilina. Tradicionalmente, agentes oxidantes como perclorato de ferro (III) e persulfato de amônio têm sido utilizados nesse processo (CIRIC-MARJANOVIC, 2013).

Observando que o ozônio é um agente oxidante poderoso e eficiente, que reage rapidamente com a anilina, levando à sua oxidação e subsequente formação de cadeias de polianilina. A combinação dos monômeros com o ozônio tem despertado interesse na síntese de polímeros, utilizando o ozônio como agente oxidante durante o processo de polimerização (VETTER, 2011). Além disso, a utilização do ozônio na polimerização é considerada uma rota mais ecológica, pois não requer o uso de agentes oxidantes tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente.

O objetivo deste trabalho foi realizar a polimerização da anilina com ozônio em diferentes condições experimentais, como pH, temperatura, tempo de reação e tempo de descanso tendo como resposta a análise gravimétrica.

## MATERIAIS E METODOS

Como referência, foi adotado o estudo intitulado “*Novel Synthesis of Stable Polypyrrole Nanospheres Using*” (VETTER, 2011) como ponto de partida para a realização de um planejamento experimental fatorial  $2^3$  com duplicata do ponto central, com o objetivo principal de investigar a influência das variáveis na obtenção de polianilina. Adotando-se uma abordagem que envolveu a manipulação de três níveis distintos para cada variável de interesse, nesse contexto, inicialmente foi realizado um estudo para a identificação das variáveis: pH, temperatura de reação, tempo de descanso e temperatura de descanso.

Foi utilizado monômero anilina da marca Sigma Aldrich com pureza  $\geq 99,5\%$ . A anilina foi previamente destilada e inertizada em atmosfera de  $N_2$ , sendo posteriormente armazenada em refrigerador e ao abrigo de luz. Realizou-se a primeira batelada com todas as variáveis: pH, temperatura de reação, tempo de reação e temperatura de descanso. A segunda batelada contemplou as variáveis pH, tempo de reação e temperatura de reação, com a temperatura de descanso mantida constante a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Os experimentos foram conduzidos considerando três valores distintos para cada variável, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1 - Variáveis utilizadas nos experimentos e seus valores**

Variáveis	Unidade	Valores		
		-1	0	1
pH	-	0,50	1,75	3,00
Tempo de reação	Segundos	90	165	240
Temperatura de reação	$^\circ\text{C}$	30	50	80
Tempo de descanso	Dias	2	5	8
Temperatura de descanso	$^\circ\text{C}$	20	30	40

Fonte: Elaborado pelos autores (2023)



A preparação da solução foi conduzida em um béquer com agitação magnética, onde água destilada foi adicionada. Em seguida, uma solução ácida de HCl ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi introduzida para ajustar o pH ao valor desejado, sendo aferido utilizando um medidor de pH, modelo PG1800 da marca GEHAKA. Posteriormente, foram transferidos 50 mL da solução para frascos de Erlenmeyer com capacidade de 125 mL, a fim de realizar as reações. Estes frascos foram submetidos a um banho-maria até alcançarem a temperatura de reação desejada. Após esta etapa, uma única amostra foi transferida por vez para uma capela, utilizando um agitador magnético com aquecimento para manter a temperatura de reação constante. Em seguida, 1,3 mL de anilina foram adicionados à solução e a homogeneização foi realizada com o auxílio da agitação magnética.

Após a etapa de homogeneização, o processo de ozonização foi iniciado com a utilização de ozônio gerado pelo equipamento da OzonioBras Ltda (modelo S009). Nesse processo, uma válvula foi conectada para medir o fluxo de ar fornecido ao ozonizador, mantendo uma vazão constante de  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ , e uma bomba de ar foi utilizada para alimentá-lo. O ozônio foi introduzido na solução por meio de uma mangueira permanecendo no interior da solução pelo tempo exato de reação do experimento. Após o término do tempo de reação, a solução foi deixada em repouso por 5 minutos e posteriormente transferida para tubos Falcon de 50 mL. Em seguida, foi armazenada em uma incubadora do modelo B.O.D – Solab, cuja temperatura era controlável."

Após o período de repouso, as soluções foram submetidas à centrifugação utilizando uma centrífuga do modelo MTD III Plus, fabricada pela Alpax, durante 90 minutos a uma velocidade de 3500 rpm. Após a centrifugação, as amostras foram transferidas para placas de Petri de plástico com discos de papel filtro quantitativo de 11 cm de diâmetro do modelo JP41 - faixa preta, da marca J.Prolab, previamente pesados. Subsequentemente, as amostras foram colocadas em uma estufa do modelo Luca-80/150, fabricada pela Lucadema, a uma temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas para permitir a evaporação da solução, resultando na obtenção da massa exclusiva da polianilina. A equação 1 foi empregada para calcular a massa da polianilina."

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

## RESULTADOS E DISCUSSOES

Foi realizado na primeira batelada os 28 experimentos mostrados na Tabela 2, sendo estes realizados em triplicata. Seus resultados obtidos são a média das triplicatas.

**Tabela 2 – Experimentos, suas variáveis e suas massas de polianilina obtidas na primeira batelada**

Experimento	pH	Tempo RX	Temperatura RX,	Tempo descanso	Temperatura descanso	Massa polianilina, g
1	-1	-1	-1	1	-1	0,2014
2	-1	1	-1	-1	-1	0,0575
3	-1	-1	1	-1	-1	0,0694
4	-1	1	1	1	-1	0,2724
5	1	-1	-1	-1	-1	0,0107
6	1	1	-1	1	1	0,0172
7	0	0	0	0	-1	0,0656
8	1	-1	1	1	-1	0,0204
9	1	1	1	-1	-1	0,0127
10	0	0	-1	0	0	0,0389

**XIII Seminário de Extensão e Inovação**  
**XXVIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR**

Ciência e Tecnologia na era da Inteligência Artificial: Desdobramentos no Ensino Pesquisa e Extensão  
 20 a 23 de novembro de 2023 - *Campus Ponta Grossa, PR*



**SEI-SICITE**  
2023



11	-1	0	0	0	0	0,2531
12(C)	0	0	0	0	0	0,0685
13(C)	0	0	0	0	0	0,0709
14	0	-1	0	0	0	0,0542
15	0	1	0	0	0	0,0332
16	0	0	0	-1	0	0,0661
17	0	0	0	1	0	0,0412
18	1	0	0	0	0	0,0229
19	0	0	1	0	0	0,0254
20	-1	-1	-1	-1	1	0,1891
21	-1	1	-1	1	1	0,2198
22	1	-1	-1	1	1	0,0169
23	1	1	-1	-1	1	0,0123
24	0	0	0	0	1	0,0720
25	-1	1	1	-1	1	0,1416
26	-1	-1	1	1	1	0,2164
27	1	-1	1	-1	1	0,0339
28	1	1	1	1	1	0,0212

Fonte: Elaborado pelos autores (2023)

Foi realizado na segunda batelada os 26 experimentos mostrados na Tabela 3, sendo estes realizados em triplicata. Seus resultados obtidos são a média das triplicatas.

**Tabela 3 – Experimentos, suas variáveis e suas massas de polianilina obtidas na segunda batelada**

Experimento	pH	Tempo RX	Temperatura RX	Tempo descanso	Massa polianilina, g
1	-1	-1	-1	-1	0,1464
2	-1	1	-1	-1	0,2000
3	1	-1	-1	-1	0,0223
4	1	1	-1	-1	0,0249
5	0	0	0	-1	0,0220
6	-1	-1	1	-1	0,2343
7	-1	1	1	-1	0,2681
8	1	-1	1	-1	0,0187
9	1	1	1	-1	0,0206
10	0	0	-1	0	0,0152
11	-1	0	0	0	0,2130
12	0	-1	0	0	0,0110
13 (C)	0	0	0	0	0,0213
14 (C)	0	0	0	0	0,0212
15	0	1	0	0	0,0271
16	1	0	0	0	0,0190
17	0	0	1	0	0,0246
18	-1	-1	-1	1	0,1957
19	-1	1	-1	1	0,2640
20	1	-1	-1	1	0,0255
21	1	1	-1	1	0,0300



22	0	0	0	1	0,0222
23	-1	-1	1	1	0,2546
24	-1	1	1	1	0,3098
25	1	-1	1	1	0,0282
26	1	1	1	1	0,0331

Fonte: Elaborado pelos autores (2023)

Utilizando o software Statística versão 7.0, foi conduzida uma análise de regressão múltipla, tendo a massa de polianilina como variável dependente. Na primeira batelada, as variáveis independentes consideradas foram pH, tempo de reação, temperatura de reação, tempo de descanso e temperatura de descanso. Na segunda batelada, as variáveis independentes incluídas foram pH, tempo de reação, temperatura de reação e tempo de descanso.

Para avaliação, foram empregados os valores de  $p$ , que indicam a influência das variáveis independentes na variável dependente. Valores menores de  $p$  indicam maior influência da variável independente na variável dependente (MORAIS, 2005). A Tabela 4 apresenta os resultados, indicando que, na primeira batelada, pH e tempo de descanso exibiram os valores de  $p$  mais baixos. Por outro lado, na segunda batelada, apenas o pH demonstrou significância estatística, com um valor de  $p$  inferior a 0,05.

**Tabela 4 - Variáveis e seus valores de  $p$  em cada batelada**

Variáveis	Primeira Batelada	Segunda Batelada
pH	0,0000	0,0000
Tempo de reação	0,8219	0,3495
Temperatura de reação	0,7289	0,2992
Tempo de descanso	0,0555	0,4228
Temperatura de descanso	0,3547	-

Fonte: Elaborado pelos autores (2023)

A investigação realizada revelou que as variáveis de maior influência foram o pH e o tempo de descanso. Observou-se que experimentos conduzidos com um pH de 0,50 e um tempo de descanso prolongado de 8 dias resultaram em rendimentos significativamente superiores em comparação com aqueles realizados com um pH de 3,00 e apenas 2 dias de descanso. Essa observação sugere que, no âmbito deste estudo, o pH e o tempo de descanso desempenharam papéis cruciais no rendimento da reação de polimerização da anilina. Essa descoberta não apenas fornece insights valiosos para estudos futuros, mas também simplifica o processo, tornando-o mais eficiente em termos de recursos e tempo.

A comparação dos resultados com a pesquisa com o título "Investigação da viabilidade técnica da utilização do ozônio para a polimerização da anilina" (KÜHL, 2021) revela que o pH também desempenhou um papel significativo na obtenção de uma maior massa de polianilina, alinhando-se com os achados da presente investigação.

## CONCLUSÃO

Em resumo, este estudo sobre a polimerização da anilina destacou a importância crítica das variáveis de pH e tempo de descanso no processo de formação da polianilina. Através da análise aprofundada desses fatores cruciais, foi possível aprimorar nossa compreensão sobre como controlar e otimizar a síntese deste polímero. Portanto, a



compreensão detalhada da influência dessas variáveis na polimerização da anilina é de suma importância para otimizar a síntese da polianilina.

Em síntese, a pesquisa dessas variáveis fundamentais na polimerização da anilina não apenas aprofunda nosso conhecimento sobre o uso do ozônio como agente oxidante na produção da polianilina, mas também abre novas perspectivas. Estudos futuros podem revelar que a utilização do ozônio como agente oxidante possibilita a obtenção de polianilina com propriedades controladas, tais como morfologia, condutividade elétrica e estabilidade. A combinação da polianilina e ozônio oferece novas oportunidades para o desenvolvimento de materiais com propriedades avançadas e diversas aplicações.

### Agradecimentos

Agradeço em principal o CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo auxílio financeiro fornecido ao longo da trajetória desse trabalho. Gostaria de agradecer também a meu orientador Claiton Zanini Brusamarello pela oportunidade e o meu namorado Igor Miguel Becker pelo apoio ao longo do trabalho.

### Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

### REFERÊNCIAS

CIRIC-MARJANOVIC, G. **Synthetic Metals**. Elsevier B.V, Sérvia, v. 38, p.1–47, 2013. ISSN: 03796779. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>. Acesso em: 01 set. 2023.

KÜHL, K. I. P. **Investigação da viabilidade técnica da utilização do ozônio para a polimerização da anilina**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/28859>. Acesso em: 23 out. 2023

MORAIS, C. M. **Escalas de Medida, Estatística Descritiva e Inferência Estatística**. Bragança: Escola Superior de Educação, Bragança, p.1-30, 2005. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10198/7325>. Acesso em: 15 ago. 2023

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. **Polyaniline. preparation of a conducting Polymer. Pure and Applied Chemistry**, v.74, p.857-867, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac200274050857>. Acesso em: 02 set. 2023

VETTER, C. A. et al. **Novel synthesis of stable polypyrrole nanospheres using ozone. Langmuir**, v. 27, n. 22, p. 13719–13728, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la202947e>. Acesso em: 25 ago. 2023. ISSN: 07437463.