

## Relatório Parcial

Título do projeto de pesquisa: Avaliação da influência de suportes poliméricos na formação de estruturas dendríticas de Polidapsona

Bolsista: Naiana Serafim da Silva Goulart

Orientador(a): Kamila Pereira Cardoso

Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

### Resumo

Polímeros condutores possuem propriedades condutoras combinadas com propriedades poliméricas. Nos estudos de polímeros condutores, a polidapsona tem-se mostrado muito promissora, pois apresenta em sua estrutura ligações duplas conjugadas, que em condições específicas, podem gerar corrente elétrica. Além disso, estudos anteriormente desenvolvidos pelo grupo de pesquisa mostraram que a polidapsona pode formar estruturas dendríticas. Essas estruturas podem apresentar grupos terminais reativos, expandindo ainda mais as áreas de aplicação desse polímero. Para avaliar a formação de estruturas dendríticas, polidapsona e PVC, ambos na forma de pó, foram dissolvidos em N-metil pirrolidona e a solução foi depositada sobre um substrato. Desta forma, foram preparados filmes blenda (polidapsona com PVC) variando a quantidade de PVC, à espessura do filme e o processo de homogeneização. Os filmes com proporções mássicas de 1:0,5 e 1:1 com deposição de 1 gota sobre o substrato apresentaram a formação de diferentes estruturas. No filme 1:0,5 foi possível observar estruturas esféricas e porosas, enquanto que o filme 1:1 observou-se estruturas na forma de agulhas.

### 1. Introdução

O desenvolvimento e a obtenção de novos materiais são imprescindíveis para o avanço tecnológico da humanidade, pois, assim, é possível expandir ainda mais as áreas de aplicações já existentes ou até mesmo gerar novos produtos. Os polímeros, por exemplo, são materiais que chamam a atenção devido sua versatilidade em diferentes áreas de aplicações. Além disso, polímeros que antes eram conhecidos apenas como materiais isolantes, hoje constituem uma classe chamada de “polímeros condutores”, os quais são capazes de conduzir corrente elétrica

sem alterar suas propriedades poliméricas. Estes polímeros apresentam inúmeras áreas de aplicações, como em revestimentos anti-corrosivos [1], sensores químicos [2], componentes em dispositivos eletrônicos [3], blindagem de radiações eletromagnéticas [4], entre outras.

A condutividade nos polímeros condutores é proporcionada por meio de dopagem por agentes redutores ou oxidantes, passando de isolantes a condutores [4]. Eles apresentam estrutura molecular composta por duplas ligações alternadas que permitem, com a adição desses agentes dopantes, o fluxo de elétrons ao longo de suas estruturas [5]. Através do método de dopagem, vários outros polímeros têm apresentado condutividade elétrica, dentre eles: estão o poliacetileno, polipirrol, politiofeno e a polianilina [3]. A polianilina é o que mais tem se destacado por apresentar facilidade de síntese e dopagem, assim como uma boa condutividade elétrica de aproximadamente  $10^4$  S/cm [6]. Os polímeros intrinsecamente condutores, principalmente a polianilina, são promissores na forma de filmes para proteção contra corrosão em metais.

A polidapsona por sua vez, tem sua estrutura formada por duplas ligações conjugadas, que em condições específicas, podem gerar condutividade elétrica. Outra característica observada é a possibilidade de formar estruturas dendríticas; que são estruturas que possuem alta densidade, hiper-ramificações e podem apresentar grupos terminais reativos. Essa disponibilidade de grupos funcionais reativos nas extremidades permite a ramificação destas estruturas com massa molecular controlada [7]. Devido a essas propriedades, os polímeros hiper-ramificados se tornam muito importantes, pois abrem espaço para novas pesquisas em diferentes áreas de aplicação.

Os polímeros condutores também se mostram promissores na forma de filmes para proteção contra corrosão em metais. Blendas de polianilina e PVC dispostas sobre substratos como aço-carbono e ligas de alumínio foram avaliadas em testes de corrosão, apresentando boa eficiência. Os estudos mostraram que as blendas foram mais eficazes para proteção quando comparadas com filmes de polianilina e PVC puros [8-9]. A utilização de policloreto de vinila (PVC) como suporte polimérico, além de ser promissor no desenvolvimento de filmes blenda para aplicação, também pode influenciar na formação de estruturas, assim como uma auto-organização.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo desenvolver filmes de polidapsona utilizando PVC como matriz polimérica. Na preparação dos filmes serão utilizadas diferentes proporções

mássicas entre polidapsona e PVC, a fim de avaliar a possibilidade de formação de estruturas dendríticas de polidapsona.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1. Síntese da polidapsona**

A síntese da polidapsona foi preparada conforme procedimento descrito por Ananya e Sengupta [8], e já detalhado no relatório parcial. Para isso, foi utilizado o monômero dapsona (Aldrich, 97%), ácido clorídrico (HCl, Impex, 37%), persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Dinâmica, P.A) como agente oxidante e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, Impex, P.A 28-30%).

### **2.2. Preparo dos filmes**

Para os filmes de PVC puro e blendas, foi utilizado policloreto de vinila na forma de pó (PVC, Aldrich, Mw 43, Mn 22). Sendo assim, o filme de PVC puro foi preparado utilizando 0,05 g de PVC, dissolvido em 25 mL de N-metil pirrolidona (NMP, Aldrich, 99,5%). O processo de dissolução ocorreu sob agitação com auxílio de um bastão de vidro. Os filmes blenda (polidapsona com PVC) foram desenvolvidos utilizando polidapsona (polidap) resultante da síntese química e PVC na forma de pó, dissolvidos em NMP. Assim, primeiramente dissolveu-se o PVC em 25 mL de NMP. Após a completa dissolução do PVC foi adicionado polidapsona em pó agitando com o bastão de vidro. Os filmes foram gotejados sobre placas de alumínio (AA2024 com 1,6 cm de diâmetro) utilizando uma micropipeta de 500 µL. As gotas depositadas sobre as placas foram espalhadas com a ponta da micropipeta. Os filmes foram secos na estufa a 50°C por aproximadamente 10 horas.

Os filmes blenda foram preparados variando a quantidade em massa de PVC na mistura. Deste modo, seguiu-se a proporção mássica de polidap:PVC de 1:0,25; 1:0,5; 1:1 e 1:2. Nos filmes blenda (polidap:PVC) 1:0,5 e 1:1, foram considerados alguns parâmetros para estudos: espessura dos filmes e banho de ultrassom. Para controle da espessura foram preparados filmes com deposição de 1 e 5 gotas sobre a placa de alumínio. O gotejamento foi controlado também em uma balança analítica para se obter filmes com massas aproximadas.

Para uma tentativa de evitar formação de bolhas de ar e melhorar a dispersão das partículas, as misturas foram colocadas em banho ultrassônico (BU) por 5 minutos e novamente depositadas sobre as placas de alumínio. As misturas restantes, após o banho de ultrassom e deposição sobre as placas, foram armazenadas por 10 dias em condições ambiente, e

novamente depositadas sobre o substrato. A Tabela 1 apresenta os filmes preparados e as massas de polidapsona, PVC e NMP utilizadas em cada filme. O filme de polidapsona puro, foi preparado conforme escrito no relatório parcial.

Tabela 1. Filmes de polidapsona, PVC e blenda (polidap:PVC).

Nº	Amostras	Parâmetros	Polidap (g)	PVC (g)	NMP (mL)
1	Polidapsona	5 gotas	0,7000	-	10
2	PVC	1 gota	-	0,0500	25
3	Blenda 0,25-1	Proporção 1:0,25; 1 gota	0,0506	0,0125	25
4	Blenda 0,5-1	Proporção 1:0,5; 1 gota	0,0509	0,0251	25
5	Blenda 0,5-5	Proporção 1:0,5; 5 gotas	0,0509	0,0251	25
6	Blenda 0,5-1 BU	Proporção 1:0,5; 1 gota; banho ultrassom	0,0509	0,0251	25
7	Blenda 0,5-5 BU	Proporção 1:0,5; 5 gotas; banho ultrassom	0,0509	0,0251	25
8	Blenda 0,5-1 BU-10	Proporção 1:0,5; 1 gota; banho ultrassom; 10 dias de armazenamento	0,0509	0,0251	25
9	Blenda 1-1	Proporção 1:1; 1 gota	0,0513	0,0512	25
10	Blenda 1-5	Proporção 1:1; 5 gotas	0,0513	0,0512	25
11	Blenda 1-1 BU	Proporção 1:1; 1 gota; banho ultrassom	0,0513	0,0512	25
12	Blenda 1-5 BU	Proporção 1:1; 5 gotas; banho ultrassom	0,0513	0,0512	25
13	Blenda 1-1 BU-10	Proporção 1:1; 1 gota; banho ultrassom; 10 dias de armazenamento	0,0513	0,0512	25
14	Blenda 2-1	Proporção 1:2; 1 gota	0,0508	0,1095	25

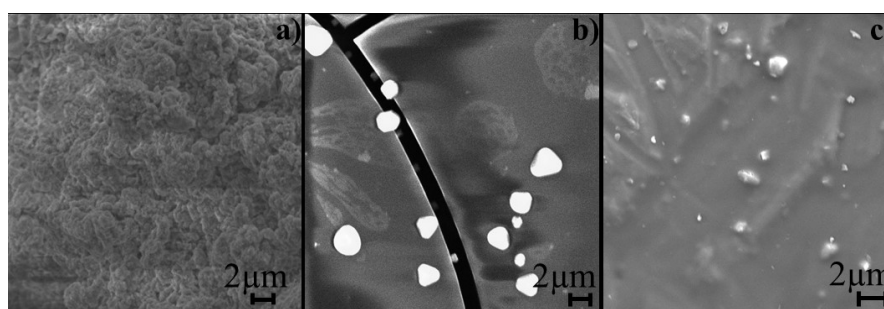
### 2.3. Caracterizações das amostras

A morfologia e a composição química dos filmes poliméricos foram observadas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) e EDS (espectroscopia de energia dispersiva) em um MEV-FEG Tescan Mira 3 e em um Tescan Vegan 3 respectivamente, operando em 10 KV. A amostra de polidapsona em pó e do filme de PVC puro, também foram avaliados por MEV; para isso ambos foram recobertos com uma fina camada de ouro para promover maior condutividade durante a análise. As demais amostras foram analisadas sem a metalização. A espessura dos filmes também foi avaliada em um microscópio confocal CYBER Technologies CT100.

### 3. Resultados

#### 3.1 Polidapsona e PVC

A morfologia da polidapsona em pó e dos filmes de polidapsona e PVC puros foram avaliadas por MEV. A Figura 1a apresenta a polidapsona em pó, onde é possível observar um aglomerado de partículas e a rugosidade de sua superfície. A Figura 1b apresenta partículas de polidapsona dispersas no filme, com geometrias e tamanhos diferentes. Algumas partículas apresentaram formato triangular com os vértices arredondados. Já na Figura 1c, é possível visualizar várias partículas de PVC, com morfologias distintas e tamanhos bem menores quando comparadas com as partículas de polidapsona da Figura 1b.



**Figura 1:** MEV: Polidapsona em pó (a) Filme de polidapsona (b) Filme de PVC (c), com aumento de 10 KX.

#### 3.2 Filmes blenda (polidap:PVC)

Os filmes blenda foram depositados sobre as placas de alumínio por meio de gotejamento com auxílio de uma micropipeta. Desta forma, os filmes não apresentaram uma deposição homogênea sobre o substrato, resultando em espessuras mais finas na região central e mais espessas nas bordas. A espessura média dos filmes com deposição de 1 gota foi avaliada por microscopia confocal, onde os valores obtidos estão apresentados na Tabela 2.

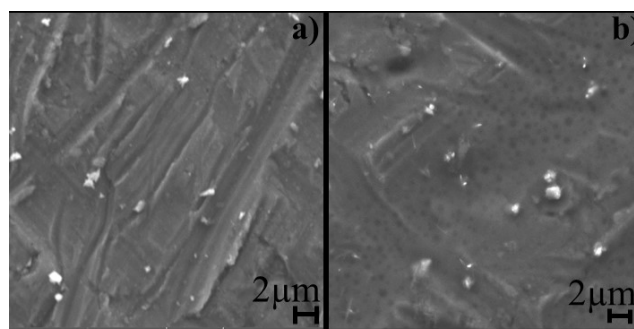
Tabela 2. Espessura média dos filmes blenda com deposição de 1 gota determinada por microscopia confocal.

Amostras	Espessura média (μm)
Blenda 0,25-1	1,20
Blenda 0,5-1	1,30
Blenda 1-1	1,12
Blenda 2-1	1,10

Foi possível verificar que as espessuras médias dos filmes foram aproximadas. Com exceção do filme blenda 0,5-1 que apresentou a maior espessura de 1,30  $\mu\text{m}$ , notou-se uma diminuição na espessura dos demais filmes com o aumento da quantidade do PVC.

### 3.2.1 Filmes blenda 0,25-1 e blenda 2-1

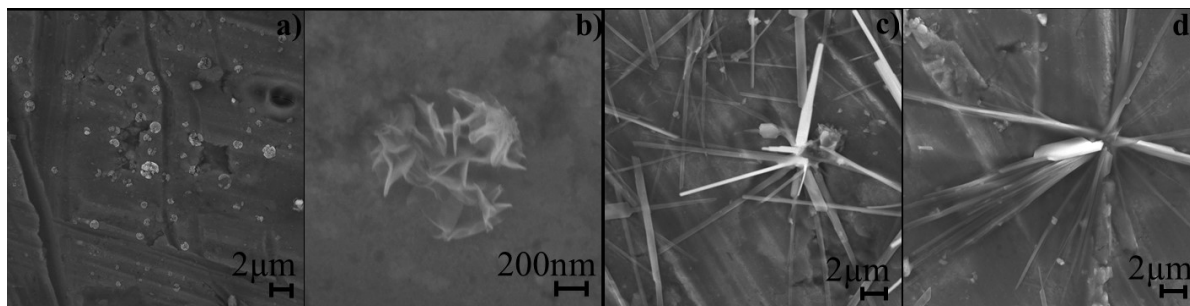
Os filmes blendas com proporções mássicas de polidap:PVC de 1:0,25 e 1:2 com deposição de 1 gota sobre o substrato estão apresentados nas Figuras 2a e b, respectivamente. Nos dois filmes foi possível observar ranhuras características das placas de alumínio. O filme blenda 2-1 que contém mais PVC na mistura (Figura 2b) apresentou regiões esféricas de cor escura que podem ser resultados de poros presentes no filme. Ambos os filmes apresentaram partículas dispersas com geometrias e tamanhos diferentes, não sendo visualizado partículas com características parecidas com as de polidapsona apresentada na Figura 1b. Os filmes blendas 0,25-1 e 2-1 não foram eficazes na formação de estruturas dendríticas, não sendo observados estruturas organizadas.



**Figura 2.** MEV dos filmes blenda 0,25-1 (a) e 2-1 (b) com aumento de 10 KX.

### 3.2.2 Filmes blenda 0,5-1 e blenda 1-1

Os filmes blendas 0,5-1 e 1-1 com deposição de 1 gota sobre o substrato apresentaram a formação de diferentes estruturas. Na Figura 3a é observada estruturas esféricas e porosas com diferentes tamanhos, formadas no filme blenda 0,5-1. Esta estrutura está mais evidenciada na Figura 3b. Em 2014, Min Ji Kim e colaboradores obtiveram estruturas semelhantes para a polianilina, denominadas de ouriço do mar, a partir da auto-organização de nanofios de polianilinas dispersos em óleo de silicone [11]. Sendo assim, o PVC utilizado precisa ser mais profundamente avaliado, assim como a possibilidade de formação de estruturas auto-organizadas. No filme blenda 1-1, apresentado nas Figuras 3c e d, observou-se várias estruturas na forma de agulhas com crescimento radial.



**Figura 3.** MEV dos filmes: blenda 0,5-1 com aumento de 10 KX (a) e 150 KX (b); blenda 1-1 com aumento de 10KX (c e d).

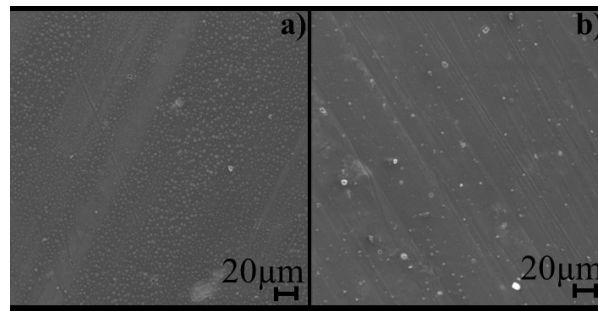
Diante das análises obtidas por MEV, apresentadas na Figura 3, foi possível verificar que as misturas de polidapona:PVC com proporções mássicas de 1:0,5 e 1:1 e deposição de 1 gota foram promissoras na formação de diferentes estruturas.

### 3.2.3 Filmes blenda 0,5-5 e blenda 1-5

Os filmes blendas 0,5-5 e 1-5 com deposição de 5 gotas foram analisadas por MEV, conforme as Figuras 4a e b, respectivamente. Na Figura 4a é possível observar regiões esféricas com coloração mais clara, que podem ser decorrentes de microbolhas formadas no momento de preparação do filme ou na evaporação do solvente. No filme 1-5, apresentado na Figura 4b, não houve a formação de microbolhas, sendo apenas visualizadas partículas dispersas no filme.

Os filmes blendas 0,5-5 e 1-5 foram preparados a partir da mistura utilizada nos filmes blenda 0,5-1 e 1-1 variando apenas a quantidade de gota depositada para 5 gotas. Nas Figuras 4a e b, foi possível observar que não houve a formação de estruturas semelhantes as visualizadas nos filmes 0,5-1 e 1-1, apresentadas na Figura 3. Diante disso, pode-se afirmar que filmes com espessuras mais finas são mais promissores, sendo neste caso, a deposição de 1 gota mais eficaz quando comparada com a de 5 gotas.

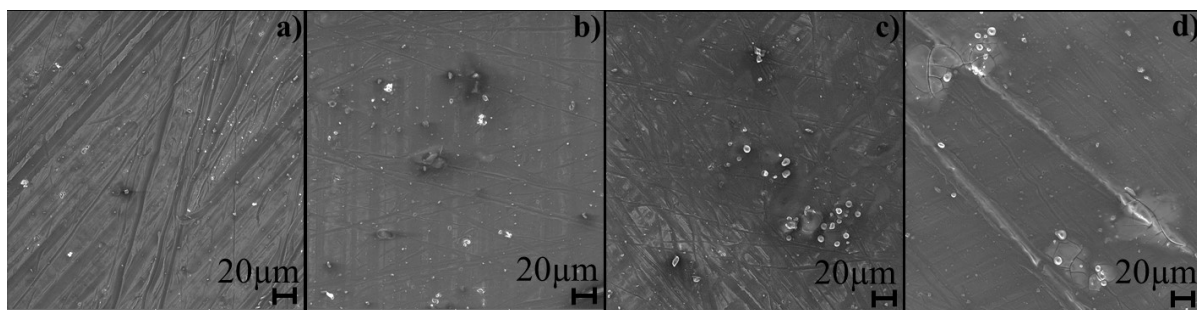




**Figura 4.** MEV dos filmes: blenda 0,5-5 (a) e blenda 1-5 (b) com aumento de 1 KX.

### 3.2.4 Filmes blendas com banho de ultrassom

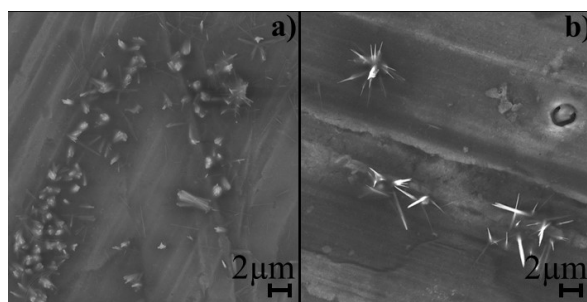
Os filmes blenda 0,5-1 e 0,5-5 BU, blenda 1-1 e 1-5 BU colocados em banho de ultrassom não apresentaram a formação de estruturas, sendo observadas somente partículas dispersas, conforme Figuras 5a, b, c e d, respectivamente.



**Figura 5.** MEV dos filmes: blenda 0,5-1 BU (a), blenda 0,5-5 BU (b), blenda 1-1 BU (c), blenda 1-5 BU (d) com aumento de 1 KX.

Porém, os filmes preparados a partir das misturas restantes armazenadas por 10 dias após o banho de ultrassom, apresentaram a formação de estruturas semelhantes as observadas no filme blenda 1-1 (Figura 3c e d), conforme a Figura 6a e b. Sendo assim, o processo de banho ultrassônico pode ter dificultado a recristalização das estruturas aciculares, sendo novamente formadas durante o armazenamento de 10 dias.





**Figura 6.** MEV dos filmes: blenda 0,5-1 BU-10 (a), blenda 1-1 BU-10 (b) com aumento de 10 KX.

### 3.3 Composição química

As estruturas formadas nos filmes blenda 0,5-1, blenda 1-1, blenda 0,5-1 BU-10 e blenda 1-1 BU-10, foram avaliadas por EDS, afim de identificar a composição química. Essa análise foi realizada de forma pontual nas estruturas formadas. A Tabela 3 apresenta a composição relativa em massa de enxofre (S) e cloro (Cl), considerando enxofre proveniente da polidapsona e cloro do PVC, presentes nas estruturas.

**Tabela 3.** Composição relativa em massa de S e Cl presente nas estruturas obtidas nos filmes blendas: 0,5-1;1-1; 0,5-1 BU-10 e 1-1 BU-10.

Elemento	Blenda 05-1	Blenda 1-1	Blenda 0,5-1 BU-10	Blenda 1-1 BU-10
S	-	1	1	1
Cl	-	0,9	0,7	0,7

A análise de EDS foi realizada 30 dias após a análise por MEV, deste modo, as estruturas esféricas e porosas presentes no filme blenda 0,5-1 não foram mais visualizadas, que podem ser justificadas por baixa estabilidade do filme. Segundo R. E. Prud'homme, os filmes blendas são sensíveis a umidade e temperatura, o que pode ter causado a modificação do filme [12]. As demais estruturas agulhadas presentes nos filmes blenda 1-1, blenda 0,5-1 BU-10 e blenda 1-1 BU-10 puderam ser analisadas pois não apresentaram alterações. Conforme a Tabela 3 é possível verificar que as partículas formadas apresentam maior teor de enxofre podendo indicar que as partículas são formadas por polidapsona.

## 5. Conclusões

Diante dos resultados obtidos pode-se dizer que os filmes blendas polipsona:PVC foram promissores na obtenção de filmes com maior aderência e homogeneidade, assim como na visualização de estruturas supramoleculares e possível auto-organização. Além de observar que os filmes preparados com proporções mássicas de polidapsona:PVC 1:0,5 e 1:1 (blendas 0,5-1 e 1-1) e a espessura obtida com deposição de 1 gota sobre o substrato foram promissores na formação de estruturas organizadas quando comparado com os demais. O processo de banho ultrassônico não foi eficiente, tendo dificultado a formação das estruturas. Desta forma, é necessário realizar um estudo mais aprofundado para verificar a influência do PVC na blenda, assim como a espessura e a estabilidade dos filmes na formação de estruturas dendríticas.

## 6. Divulgação dos Resultados

O projeto de pesquisa foi apresentado no V Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto de Ciência e Tecnologia da Unifesp, em São José dos Campos, sob o título: **“Filmes de Polidapsona - Estudo Preliminar da Formação de Estruturas Dendríticas e Autoorganizadas”**, autoria de Naiana S. S. Goulart, Alexandra H. Barros, Luiz F. A. Ferrão, Elizabete Y. Kawachi, Kamila P. Cardoso, apresentado em outubro de 2017.

O projeto de pesquisa também foi apresentado em forma de Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) na Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP, no curso de engenharia química com o título: **Avaliação da Formação de Estruturas Dendríticas de Polidapsona Suportada em Matriz Polimérica**, autoria de Naiana S. S Goulart, em junho de 2018.

## Referências

- [1] G. F. Almada, “Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores,” Universidade de São Paulo, 2007.
- [2] E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, L. G. Paterno, and L. H. C. Mattoso, “Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores,” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 7, no. 2, pp. 62–77, 2012.
- [3] A. T. De Santana, “POLÍMEROS CONDUTORES : Anderson Tomas de Santana,” UEZO Centro Universitário Estadual de Zona Oeste, 2012.
- [4] R. Faez, M. C. Rezende, I. M. Martin, and M.-A. De Paoli, “Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas,” *Polímeros*, vol. 10, no. 3, pp. 130–137, Sep. 2000.

- [5] Y. F. Filho, “SÍNTESE , DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA COM SAIS DE Fe ( II ) e Fe ( III ),” Univ. Fed. Do Espírito St., no. II, p. 84, 2009.
- [6] L. H. C. Mattoso, “Polyanilines: Synthesis, structure and properties,” *Quimica Nova*, vol. 19, no. 4, pp. 388–399, 1996.
- [7] Tomália, D. A.; Baker, H.; J. Dewald; Hall M. e colaboradores. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polymer Journal* 17 (I), 117-132, (1985).
- [8] R. M. Bandeira, J. van Drunen, G. Tremiliosi-Filho, J. R. dos Santos, and J. M. E. de Matos, “Polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection of carbon steel,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 106, pp. 50–59, May 2017.
- [9] R. M. Bandeira, “Estudos da proteção à corrosão da liga de alumínio AA7075-t6 por revestimentos a base de polianilina,” Instituto de Química de São Carlos, 2017.
- [10] Dan, A.; Sengupta, P. K.; Synthesis and Characterization of Conducting Poly (aniline-*co*-diaminodiphenylsulfone) Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 2337-2347 (2003).
- [11] M. J. Kim, Y. D. Liu, and H. J. Choi, “Urchin-like polyaniline microspheres fabricated from self-assembly of polyaniline nanowires and their electro-responsive characteristics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 235, pp. 186–190, 2014.
- [12] R. E. Prud’homme, “Crystallization and morphology of ultrathin films of homopolymers and polymer blends,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 54–55, pp. 214–231, 2016.