

POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL OXIDATIVA E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA NANOESTRUTURADA DOPADA COM 4,5-BIS(CARBOXIMETILSULFANIL)-1,3-DITIOLA-2-TIONA.

Ivan Martins Siqueira ¹ & Antonio Gerson Bernardo da Cruz ²

1. Discente do Curso de Engenharia de Materiais, IT/UFRRJ; 2. Professor do DEQUIM/ICE/UFRRJ.

Palavras-chave: PANI; polimerização interfacial; nanoestruturas; 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona.

Introdução

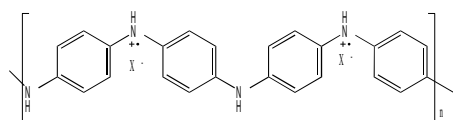
Polímeros condutores nanoestruturados vêm recebendo um crescente interesse nos últimos anos em aplicações como materiais como: sensores químicos, LED's, materiais antiestáticos, material de eletrodo para baterias orgânicas, entre outros (Huang et al, 2004). Dentro dessa classe, a polianilina (PANI) vem se destacando devido à sua facilidade de síntese e de dopagem, baixo custo e excelente condutividade. PANI é conhecida por resultar em 4 diferentes estados, sendo que apenas a forma de sal de esmeraldina é condutora e apresentam três estados eletrônicos: o bipólaron, o polaron localizado e deslocalizado. PANI existe em uma grande variedade de morfologias supramoleculares sendo que nanogrânulos são obtidos quando dopada com ácidos fortes. A oxidação na presença de ácidos fracos normalmente produz nanotubos ou nanotiras. Isto ocorre devido a presença de sais de anilínio com o ácido, os quais se organizam em micelas e fornecem um molde que guia o crescimento dos nanotubos. O perfil de acidez durante a oxidação da anilina (ANI) foi reconhecido como sendo o fator chave para a formação de PANI nanoestruturada.

A polimerização interfacial representa um modo fácil de se sintetizar PANI nanoestruturada em um sistema de bifásico. A polimerização da ANI na interface ocorre em alguns minutos. Comparado ao método convencional que resulta em partículas agregadas, a polimerização interfacial permite um controle mais uniforme na distribuição entre as partículas de PANI.

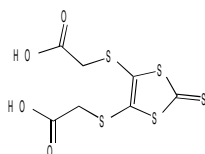
É bem sabido que as propriedades físicas e químicas da PANI podem ser moduladas pelo contra-íon derivado do dopante (Hino et al, 2006) sendo que o desenvolvimento de novos dopantes para a PANI tem sido largamente pesquisado nos últimos anos. Neste trabalho relatamos a síntese interfacial e a caracterização da PANI na presença do derivado ácido 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona, DMIT-(EtO₂H)₂ para a obtenção de um novo material nanoestruturado com propriedades promissoras para o campo da química da matéria condensada.

Metodologia

Anilina, ANI, (Sigma-Aldrich) foi dissolvida em diclorometano e a esta solução foi adicionada uma solução aquosa contendo 10⁻³ M do ácido DMIT-(EtO₂H)₂ e persulfato de amônio, APS, (Vetec) em uma razão APS/ANI 1,5:1. A reação foi realizada em temperatura ambiente por 24 h. A PANI obtida foi filtrada e vigorosamente lavada com água e etanol repetidamente para remover as impurezas e armazenada para secagem à vácuo. Os filmes obtidos por casting da PANI dissolvida em DMF sobre vidro ITO foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas na região do UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-1800), IV-ATR (Bruker vertex-70) e por voltametria cíclica (Autolab PGSTAT-302N) em célula de três eletrodos usando como referência um eletrodo Ag/AgCl H₂SO₄ como eletrólito de suporte.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1- (a) Sal de esmeraldina; **(b)** bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona; polimerização interfacial da ANI **(c)** t = 0 h; **(d)** t = 2 h.

Resultados e Discussão

Figura 1 (b-c) mostra que a difusão e polimerização da ANI ocorre na interface entre as fases orgânica e aquosa. Como a polimerização interfacial é controlada por difusão, o tempo de 24h é suficiente para completar a reação. O sal de anilínio formado com o ácido na interface atua como um surfactante que ao encontrar com o APS forma o radical na forma aquosa iniciando a polimerização. À medida que a cadeia de PANI cresce, esta atua como estabilizador interfacial. A PANI obtida mostrou-se parcialmente solúvel em acetona e bem solúvel em N,N-dimetilformamida (DMF), acetonitrila (ACN) e N-metilpirrolidona (NMP).

O espectro UV das amostras denominadas PANI-A e PANI-B (PANI-B = amostra acidificada em pH 2,0) mostra os picos característicos da PANI como o duplete em 1568 e 1490 cm^{-1} atribuídos aos modos quinóide (Q) e benzóide (B) da PANI, respectivamente. A diferença de intensidade relativa Q/B indica a presença de diferentes graus de oxidação no polímero. O pico em 3226 cm^{-1} é atribuído ao estiramento N-H. Os picos em 1242 e 1298 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da ligação C-N da PANI dopada associado aos estados de oxidação (O) e protonação (P), respectivamente. O pico em 1145 pode ser atribuída às deformações C-H associados aos modos $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ e $\text{B}-\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ que ocorre durante a protonação, sendo a sua intensidade relativa, é um indicativo no nível de dopagem (D) da PANI. A dopagem da PANI pelo $\text{DMIT}(\text{CO}_2\text{H})_2$ foi confirmada pela presença das bandas características do ligante DMIT em 1041 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{S})$) em 879 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{S})$) além dos modos relativos ao íon carboxilato em 1710 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$) e 590 cm^{-1} ($\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$). Foram observadas diferenças significativas entre os espectros das duas amostras. A partir das razões entre as intensidades relativas das bandas Q/B, O/P e a intensidade da banda D verificou-se que a amostra PANI-A apresenta um nível de dopagem levemente superior sugerindo a forma 50% oxidada do sal de esmeraldina que é a forma condutora. O grau de protonação e oxidação das amostras foi praticamente igual sendo a PANI-B levemente mais protonada.

Do espectro na região do UV-Vis-NIR observa-se um pico intenso para a PANI-A em 2,64 eV (469 nm) relativo ao estado polarônico e uma banda larga que se estende em direção à região do infravermelho próximo (NIR) acima de 900 nm relativo ao estado bipolarônico, confirmando que a PANI encontra-se na forma dopada. Para PANI-B, a banda polarônica se desloca para 2,59 eV (478 nm).

A energia de gap (E_g) da PANI foi estimado tomando o ponto médio entre a energia do topo da banda da transição $\pi-\pi^*$ e a energia do mínimo na PANI não-dopada, dissolvida em DMF, segundo a equação:

$$E_g(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda_{\text{max}} \cdot 1,6 \times 10^{-19} \text{ J / eV}}$$

Os valores de E_g (3,43 eV para PANI-A e 3,33 eV para PANI-B) mostraram que a acidificação causa uma discreta redução na diferença de energia entre o HOMO e o LUMO indicando uma melhor relação entre as formas quinóide e benzóide na PANI-B.

O comportamento eletroquímico e redox das amostras de PANI dopadas foi estudado através de voltametria cíclica (VC). Os voltamogramas mostraram que as amostras são eletroativas e sofrem processos redox relativos à conversão da PANI da forma reduzida à forma parcialmente oxidada, seguida de uma posterior conversão à forma totalmente oxidada. Para as amostra estudadas, estes picos surgiram na faixa de 0 a 0,4 V e de 0,6 a 0,8 V.

Conclusão

Foi obtida PANI através da polimerização interfacial da anilina na presença do derivado ácido 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona. A caracterização mostrou que a PANI encontra-se na forma dopada via protonação dos nitrogênios imínicos. A análise por voltametria cíclica e por UV-Vis-NIR, bem como as razões entre as bandas vibracionais quinóide e benzóide, Q/B, das amostras obtidos dos espectros IV-ATR revelou que esta se encontra na forma de sal de esmeraldina parcialmente oxidada. A PANI obtida mostrou-se bastante solúvel em ACN, DMF e NMP e razoavelmente solúvel em acetona.

Referências Bibliográficas

Huang, J. A general chemical route to polyaniline nanofibers. *Journal of American Chemical Society*. v.126 pag. 851–855, 2004.

Hino, T. Synthesis and characterization of polyanilines doped with several carboxylic acids and with a carboxylic acid equivalent. *Polymer International*. v. 55 p. 243–247, 2006.