

Estudo teórico da síntese da PANi(ADBS): Parte I: síntese do sal anilinium-DBS.

Eudes R. S. Silva¹(PG)*, José D. Santos¹(PQ), Olacir A. Araújo¹(PQ).

eudes1311@gmail.com

1 - Br 153 nº 3.105 - Fazenda Barreiro do Meio - Caixa Postal: 459. CEP: 75.132-903. Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas – Dr. Henrique Santillo. Anápolis, GO, Brasil.

Resumo: A Polianilina dopada com o Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (PANi(ADBS)) é um polímero condutor que se destaca pelo vasto número de aplicações, porém, sua condutividade só é observada em uma de suas formas, conhecida como Sal Esmeraldina, a qual é obtida através da oxidação química do sal anilinium dodecilbenzeno sulfonato (anilinium-DBS). Os mecanismos que explicam o processo de síntese desse polímero ainda não estão claros. Tendo em vista essa situação, este trabalho se propõe ao desenvolvimento de modelos teóricos que subsidiem a construção de um panorama que permita a compreensão do processo de síntese do sal anilinium-DBS. O método se consistiu em analisar os reagentes, simulando essas estruturas utilizando os métodos em mecânica quântica semi-empírico (PM7) e ab initio (DFT-B3LYP com as funções de base 3-21G, 6-311G, 6-311+G*), obtendo dados de geometria das estruturas, variação da energia e dos orbitais de fronteira. Foi possível avaliar que os dados obtidos apontam para a formação estável do sal anilinium-DBS em meio aquoso.

Palavras-chave: Anilina. ADBS. Métodos em Mecânica Quântica. Orbitais de fronteira.

Introdução

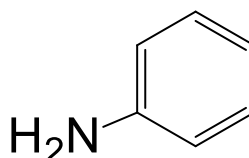
Um grupo de substâncias, denominados polímeros intrinsecamente condutores ou IPCs, tem sido amplamente estudado nos últimos 25 anos, por suas propriedades elétricas (KWON; MCLEE, 2000), próxima a dos metais em alguns casos, e ampla gama de possibilidade de aplicações (RAHAMAN; CHAKI; KHAISTGIR, 2012; KHAIRY; GOUDA, 2015).

Nesse grupo, há um destaque especial para a polianilina (PANi) (BHADRA *et al.*, 2009; LEE; KIM; YANG, 2012), por causa de suas propriedades e potenciais aplicações (ANWER; ANSARI; MOHAMMAD, 2013). Isso se deve ao fato de que a PANi é um polímero de fácil síntese, baixo custo, boa estabilidade química e abundância do seu monômero (FRANÇA, 2007; ARAÚJO; PAOLI, 2009; PAN; ZHANG; CHEN, 2010; STEJSKAL *et al.*, 2012; ASHOKAN *et al.*, 2015).

A PANi tem sido utilizada em diversos processos, no desenvolvimento de sensores químicos e de pressão (MEDEIROS *et al.*, 2012), sensores de humidade (RAMAPRASAD e RAO, 2010), dispositivos eletromecânicos (JAAOH; PUTSON; MUENSIT, 2015), capacitores, resistores, revestimento de superfícies condutoras (SATHIYANARAYANAN *et al.*, 2010; LEE; KIM; YANG, 2012), aditivo anticorrosivo em tintas (RAJASEKHARAN *et al.*, 2013), fotodegradação (WANG; MIN, 2007; SUBRAMANIAN; SUBBULAKSHMI; MURUGAN, 2014), cátodo em baterias (VARELA; TORRESI; BUTTRY, 2000; HUGUENIN, 2004), diodos Schottky (ASHOKAN *et al.*, 2015), adsorções, entre outras (ARAÚJO; PAOLI, 2009; WANG; YAN *et al.*, 2015).

A polianilina é sintetizada através da polimerização da anilina (STEJSKAL, 2002), representada na Figura 1, a qual é um dos reagentes mais baratos usados em processos de polimerização. O principal método de obtenção da polianilina ocorre através da síntese química em meio ácido utilizando um agente oxidante, se destacando quando se faz necessária à produção em larga escala (KUMAR; SHARMA, 1998).

Figura 1: Estrutura da anilina.

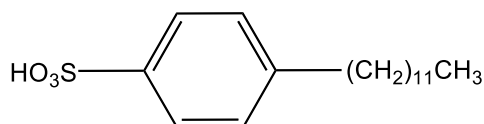


Fonte: Adaptada. (DAVID *et al.*, 2014).

A condutividade, bem como outras propriedades físico-químicas da PANi importantes para sua aplicabilidade, depende do tamanho da cadeia e do nível de dopagem, os quais podem ser influenciados pela temperatura (BLÁHA *et al.*, 2013) e pela escolha do ácido utilizado na síntese (GOMES; OLIVEIRA, 2012), quanto mais dopada e maior forem as suas cadeias, maior será a sua característica condutora (BHADRA *et al.*, 2009).

O Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (ADBS), Figura 2, tem se destacado pelos resultados apresentados, tanto pela boa solubilidade da PANi resultante em solventes comuns (PAN; ZHANG; CHEN, 2010), boa processabilidade e condutividade (BHADRA *et al.*, 2009), quanto pela estabilidade (ARAÚJO; PAOLI, 2009), e atua no processo de síntese, ao mesmo tempo, como um dopante e como um surfatante (ANWER; ANSARI; MOHAMMAD, 2013).

Figura 2: Representação da estrutura do ácido dodecilbenzeno sulfônico



Fonte: Adaptada. (BHADRA *et al.*, 2014).

Devido à insuficiência de estudos teóricos sobre o processo de polimerização, dopagem e atuação em processos de adsorção, vê-se uma necessidade de desenvolvimentos de trabalhos que preencham essas lacunas (YAN *et al.*, 2015).

Segundo Morgon (2001), os métodos em mecânica quântica podem auxiliar no desenvolvimento de estudos teóricos de propriedades, interações, formação e quebra de ligações, entre outras características de um sistema microscópico, auxiliando no entendimento dos mecanismos e, conseqüentemente, diminuindo o tempo gasto pela busca dessas informações em laboratório.

Diante disso, este trabalho se propõe a acrescentar informações que ajudem a desenvolver um panorama propício a construção de modelos de mecanismos que elucidem o processo de síntese da polianilina.

Material e Métodos

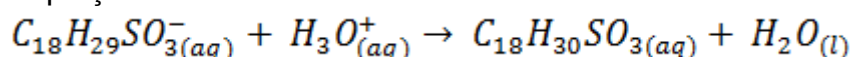
O sistema LINUX-Ubuntu foi empregado na operação das máquinas, utilizou-se o VI como editor de textos e os programas de visualização de estruturas o MOLDEN, o Gabedit e o GaussView. Como linguagem de programação foram empregadas a Bourne Again Shell (Shell Bash), a AWK e a Python com o intuito de obter as coordenadas dos modelos e coletar os dados teóricos. Os cálculos, utilizando os métodos semi-empíricos para primeira otimização da geometria das estruturas, foram realizados no software MOPAC e os cálculos utilizando os métodos ab-initio para otimização das geometrias das estruturas dos compostos isolados e das interações entre elas e para os cálculos de propriedades dessas estruturas, foram realizados no software GAUSSIAN, versões 03 e 09, os parâmetros para a escolha dos softwares foram a possibilidade da utilização com eficiência, porém sem custos e no caso do GAUSSIAN pela disponibilidade, qualidade dos resultados e popularização de sua utilização (MORGON, 2001).

As estruturas do ADBS, do ânion DBS⁻, anilina e cátion anilinium⁺, foram otimizadas no software MOPAC, utilizando o método PM7 (Parametric Method 7). Após a otimização no MOPAC, as estruturas foram re-otimizadas no software GAUSSIAN 03, com o método DFT-B3LYP utilizando as funções de base 3-21G, 6-311G e 6-311+G*, com as geometrias geradas com o método B3LYP/6-311+G* foram calculadas propriedades, tais como variações de energia e orbitais moleculares.

As geometrias otimizadas com o método B3LYP/6-311+G* também foram utilizadas para a construção dos inputs, arquivo de entrada com os dados necessários para a execução dos cálculos no software GAUSSIAN 03, com as interações entre as estruturas. Novamente, esses novos inputs foram otimizados com o método DFT-B3LYP utilizando as funções de base 3-21G e 6-311+G* e calculou-se as mesmas propriedades as quais as foram para as estruturas isoladas.

Resultados e Discussão

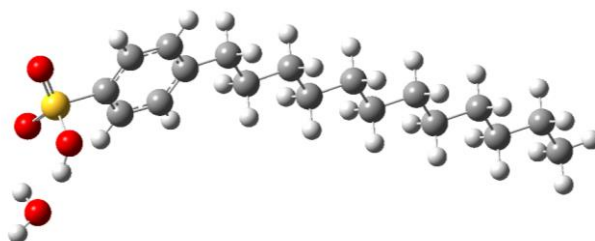
A primeira reação analisada foi a de deionização do ADBS, como mostra a seguinte equação



A variação entre as energias dos reagentes (ADBS e água) e dos produtos (ânion DBS⁻ e íon hidrônio) apresentou valor de -276,58 Kj/mol, indicando uma maior estabilidade da estrutura do ADBS.

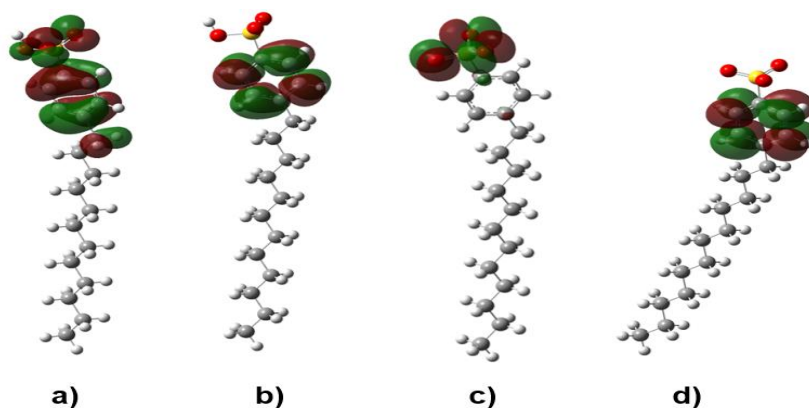
A geometria da interação entre as estruturas do ânion DBS e do hidrônio convergiu para a geometria da interação entre as estruturas do ADBS e da água. Essa última é mostrada na figura 3.

Figura 3 - Geometria otimizada da interação entre a estrutura do ADBS e da água



Em seguida, foram representados os orbitais de fronteira das estruturas do ADBS e do ânion DBS⁻, conforme a figura 4.

Figura 4 - Orbitais de Fronteira do ADBS: a) HOMO; b) LUMO e do ânion DBS: c) HOMO; d) LUMO



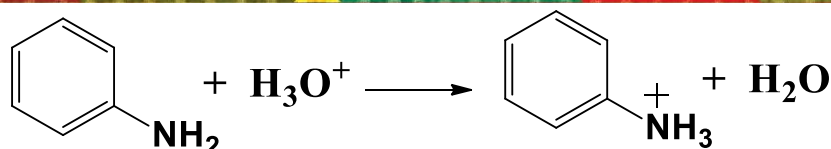
O orbital HOMO da estrutura do ADBS se localiza distribuído principalmente sobre o anel aromático e sobre os oxigênios do grupo SO₃H, enquanto o orbital HOMO na estrutura do ânion DBS se concentra apenas sobre o grupo SO₃⁻, possibilitando a esse grupo atuar mais fortemente como um nucleófilo. O LUMO se localiza sobre o anel aromático das duas estruturas. Os valores de HOMO, LUMO e gap são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de HOMO, LUMO e "gap" de energia das estruturas do ADBS e do ânion DBS⁻

ESTRUTURA	HOMO (KJ/MOL)	LUMO (KJ/MOL)	"GAP" (KJ/MOL)
ADBS	-712,30	-128,91	583,39
DBS⁻	-228,02	102,87	330,89

Os valores da variação de energia entre as estruturas e do "gap" energético evidenciam uma maior estabilidade do ADBS em detrimento ao ânion DBS⁻, evidenciando a sua natureza como um ácido fraco.

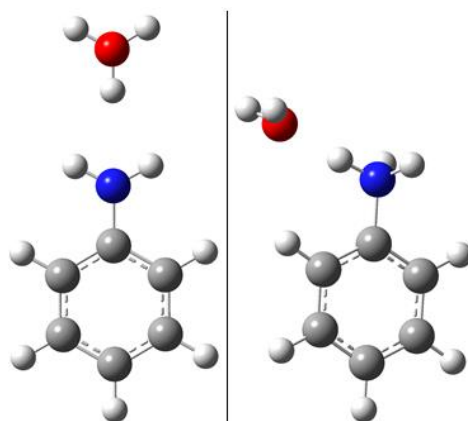
Em sequência, a segunda reação analisada foi a de ionização da anilina, como mostra a seguinte equação



A variação entre as energias dos reagentes (anilina e hidrônio) e dos produtos (cátion anilinium e água) apresentou valor de -85,41 KJ/mol, indicando uma maior estabilidade da estrutura do ADBS.

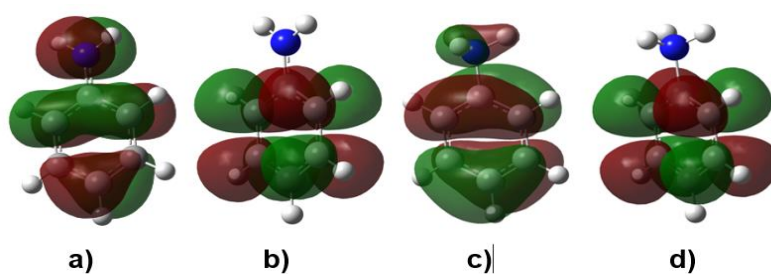
Os resultados referentes à otimização das geometrias das estruturas da anilina e do cátion anilinium⁺ estão apresentadas na figura 5.

Figura 5 - Geometrias otimizadas da interação entre as estruturas da anilina e do hidrônio e da interação entre as estruturas do cátion anilinium⁺ e da água



Em seguida, foram representados os orbitais de fronteira das estruturas da anilina e do cátion anilinium⁺, conforme a figura 6.

Figura 6 - Orbitais de Fronteira da anilina: a) HOMO; b) LUMO e do cátion anilinium⁺: c) HOMO; d) LUMO



O orbital HOMO das estruturas da anilina e do cátion anilinium⁺ se localizam distribuídos por toda a estrutura do composto. O LUMO se localiza sobre o anel aromático das duas estruturas. Os valores de HOMO, LUMO e gap são apresentados na Tabela 2.

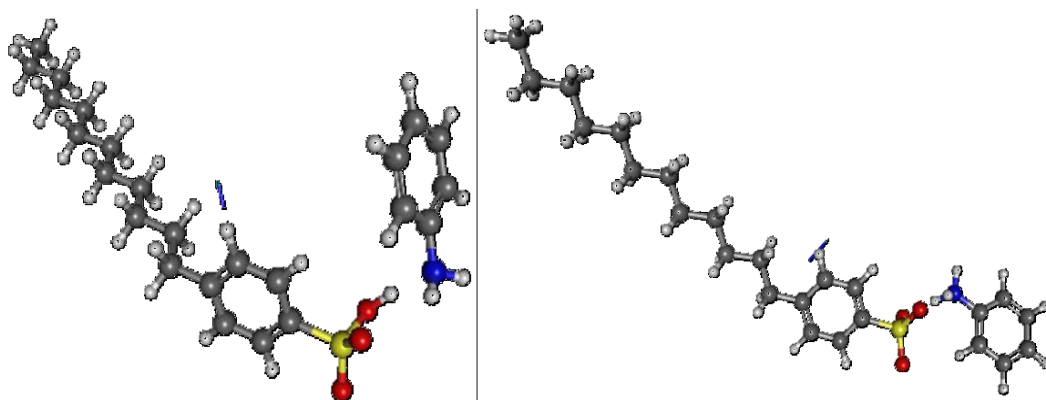
Tabela 2 - Valores de HOMO, LUMO e "gap" de energia das estruturas da anilina e do cátion anilinium⁺

ESTRUTURA	HOMO (KJ/MOL)	LUMO (KJ/MOL)	"GAP" (KJ/MOL)
anilina	-533.74	-21.24	512.50
anilinium⁺	-1117.47	-511.39	606.07

Esses valores nos permitem afirmar que a estrutura do cátion anilinium⁺ é mais estável e pode ser formada durante a solubilização da anilina.

Os resultados referentes à otimização das geometrias e às distribuições de cargas sobre as interações entre as estruturas da anilina e ADBS e da estrutura do sal anilinium-DBS estão apresentadas na figura 7.

Figura 7 - Geometrias otimizadas das interações entre as estruturas da anilina e ADBS e da estrutura do sal anilinium-DBS divididas em regiões para análise de cargas



anilina-ADBS

A variação de energia entre a interação anilina - ADBS e anilinium - DBS apresentou valor de 17,18 Kj/mol, apontando para uma maior estabilidade da anilina e do ADBS.

Porém, devido a proximidade dos valores de energia entre as interações, novos inputs foram criados adicionando-se 4 moléculas de água em cada, nas mesmas posições, visando a avaliação da variação de energia e deslocamento dos orbitais de fronteira nas estruturas. Os resultados das geometrias e orbitais de fronteira das interações foram apresentados na Figura 8 e 9, e na Tabela 3.

O HOMO da interação entre a anilina e o ADBS se localiza completamente sobre a estrutura da anilina, no caso da interação entre o anilinium e o DBS, esse orbital se desloca para o grupo -SO₃, à medida que se adiciona as moléculas de água, ambas as geometrias convergem para a formação do anilinium-DBS, com variação de energia em relação aos inputs sem água de -237,67 Kj/mol, e o HOMO se desloca completamente para a estrutura do DBS.

Figura 8 – Geometrias e orbitais HOMO: a) da interação anilina-ADBS, b) do sal anilinium-DBS, c) da interação anilina-ADBS.4H₂O e d) e do sal anilinium-DBS.4H₂O

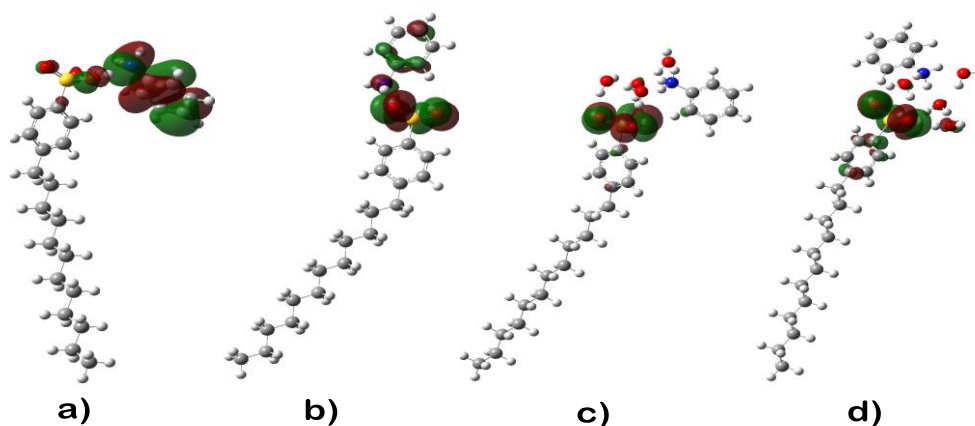
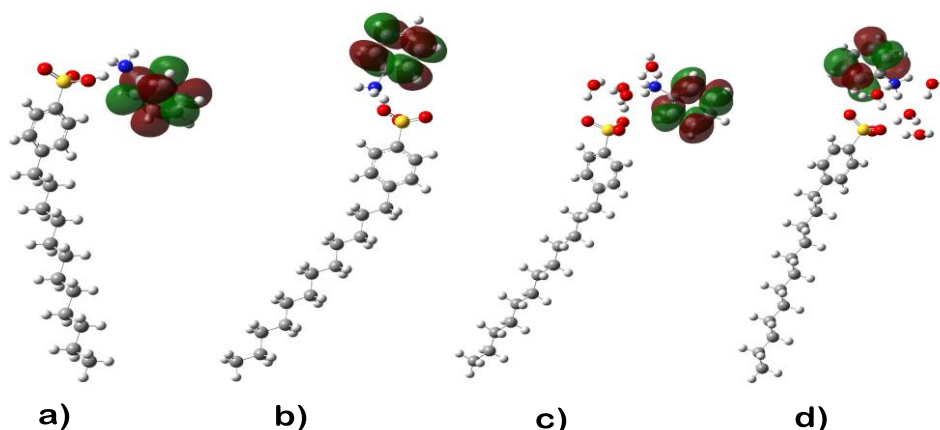


Figura 9 – Geometrias e orbitais LUMO: a) da interação anilina-ADBS, b) do sal anilinium-DBS, c) da interação anilina-ADBS.4H₂O e d) e do sal anilinium-DBS.4H₂O



O LUMO de todas as interações se localiza sobre o anel aromático da anilina/anilinium, não sendo alterado pela inserção das moléculas de água no sistema. Os valores de HOMO, LUMO e gap das interações são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de HOMO, LUMO e "gap" de energia das interações entre as estruturas da anilina e ADBS e do anilinium⁺ e DBS⁻

ESTRUTURA	HOMO (KJ/MOL)	LUMO (KJ/MOL)	"GAP" (KJ/MOL)
ANILINA-ADBS	-633,11	-121,01	512,10
ANILINIUM-DBS	-635,13	-123,19	511,95
ANILINA-ADBS.4H ₂ O	-642,93	-103,79	539,15
ANILINIUM-DBS.4H ₂ O	-646,37	-88,87	557,50

O “gap” de energia aumenta no caso da interação dos íons na presença de água, indicando que é possível a formação do sal em meio aquoso, confirmado pela variação de energia e convergência das geometrias na direção da formação do sal anilinium-DBS.

Considerações Finais

Pode-se concluir que a modelagem molecular com o método B3LYP/6-311+G*, através da análise das geometrias das estruturas e interações, distribuição de cargas e orbitais de fronteira indicam a possibilidade da formação do sal anilinium-DBS em meio aquoso.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Goiás e à FAPEG pelo apoio.

Referências

ANWER, T. ANSARI, M. O. MOHAMMAD, F. Dodecylbenzenesulfonic acid micelles assisted in situ preparation and enhanced thermoelectric performance of semiconducting polyaniline–zirconium oxide nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. Aligarh, India, v. 19, p. 1653-1658, 2013.

ARAÚJO, O. A. PAOLI, M. A. De Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: Control of doping, reduction of purification time and of residues. **Synthetic Metals**. Campinas, SP, Brazil, v. 159, p. 1968-1974, 2009.

ASHOKAN, S. PONNUSWAMY, V. JAYAMURUGAN, P. CHANDRASEKARAN, J. SUBBA RAO Y.V. Influence of the counter ion on the properties of organic and inorganic acid doped polyaniline and their Schottky diodes. **Superlattices and Microstructures**. Coimbatore, Tamil Nadu, India, v. 85, p. 282-293, 2015.

BHADRA, J. MADI, N. K. AL-THANI, N. J. AL-MAADEED, M. A. Polyaniline/polyvinyl alcohol blends: Effect of sulfonic acid dopants on microstructural, optical, thermal and electrical properties. **Synthetic Metals**. Doha, Qatar, v. 191, p. 126-134, 2014.

BHADRA, S. KHASTGIR, D. SINGHA, N. K. LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**. Kharagpur, India, vol. 34, p. 783–810, 2009.

BLÁHA, M. VARGA, M. PROKES, J. ZHIGUNOV, A. VOHLÍDAL, J. Effects of the polymerization temperature on the structure, morphology and conductivity of polyaniline prepared with ammonium peroxodisulfate. **European Polymer Journal**. Prague, Czech Republic, v. 49, n. 12, p. 3904-3911, 2013.

DAVID, T. MATHAD, J. K. PADMAVATHI, T. VANAJA, A. Part-A: Synthesis of polyaniline and carboxylic acid functionalized SWCNT composites for electromagnetic interference shielding coatings. **Polymer**. Bangalore, India, v. 55, n. 22, p. 5665-5672, 2014.

FRANÇA, E. **Produção de filmes automontados constituídos por polianilina associados ao exopolissacarídeo fúngico botrisferanal**. Londrina: UEL-PR, 2007. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 2007.

GOMES, E. C. OLIVEIRA, M. A. S. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. **American Journal of Polymer Science**. São José dos Campos, SP, Brazil, v. 2(2), p. 5-13, 2012.

HUGUENIN, F. Transporte de carga em compósitos de polianilina/V₂O₅. **Química Nova**. São Carlos, SP, Brasil, v. 27, n. 3, p. 393-398, 2004.

JAAOH, D. PUTSON, C. MUENSIT, N. Deformation on segment-structure of electrostrictive polyurethane/polyaniline blends. **Polymer**. Songkhla, Thailand, v. 61, p. 123-130, 2015.

KHAIRY, M. GOUDA, M. E. Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite. **Journal of Advanced Research**. Benha, Egypt, vol. 6, p. 555–562, 2015.

KUMAR, D. SHARMA, R. C. Advances in Conductive Polymers. **European Polymer Journal**. Delhi, India, v. 34, n. 8, p. 1053-1060, 1998.

KWON, O. MCLEE, M. L. Calculations of Band Gaps in Polyaniline from Theoretical Studies of Oligomers. **The Journal of Chemical Physics**. Auburn, Alabama, USA, vol. 104, p. 1686-1694, 2000.

LEE, B. KIM H. YANG, H. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. **Current Applied Physics**. Seoul, Republic of Korea, vol. 12, p. 75-80, 2012.

MEDEIROS, E. S. OLIVEIRA, J. E. CONSOLIN-FILHO, N. PATERNO, L. G. MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores: Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. João Pessoa, PB, Brasil. v.72, p. 62–77, 2012.

MORGON, N. H. Computação em química teórica: informações técnicas. **Química Nova**, v. 24, p. 676-682, 2001.

PAN, W. ZHANG, Q. CHEN, Y. Characterization of PAN/PANI-DBSA blend nanofibers produced by electrospinning method. **Optoelectronics and advanced materials**. Zhengzhou, P. R., China, v. 4, n. 12, p. 2118-2122, 2010.

RAHAMAN, M. CHAKI, T. K. KHASTGIR, D. Polyaniline, Ethylene Vinyl Acetate Semi-Conductive Composites as Pressure Sensitive Sensor. **Journal Applied Polymer Science**. Kharagpur, India, vol. 0, p. 1-8, 2012.

RAJASEKHARAN, V. STALIN, T. VISWANATHAN, S. MANISANKAR, P. Electrochemical Evaluation of Anticorrosive Performance of Organic Acid Doped polyaniline Based Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**. Tamil Nadu, India, v. 8, p. 11327-11336, 2013.

RAMAPRASAD, A.T. RAO, V. Chitin–polyaniline blend as humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**. Karnataka, India, vol.148, p. 117–125, 2010.

SATHIYANARAYANAN, S. KARPAKAM, V. KAMARAJ, K. MUTHUKRISHNAN, S. VENKATACHARI, G. Sulphonate doped polyaniline containing coatings for corrosion protection of iron. **Surfaces & Coatings Technology**. New Delhi, India, v. 204, p. 1426-1431, 2010.

STEJSKAL, J. EXNEROVÁ, M. MORÁVKOVÁ, Z. TRCHOVÁ, M. HROMÁDKOVÁ, J. PROKES, J. Oxidative stability of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**. Prague, Czech Republic, vol. 97, p. 1026-1033, 2012.

STEJSKAL, J. Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**. Prague, Czech Republic, v. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.

SUBRAMANIAN, E. SUBBULAKSHMI, S. MURUGAN, C. Inter-relationship between nanostructures of conducting polyaniline and the photocatalytic methylene blue dye degradation efficiencies of its hybrid composites with anatase/TiO₂. **Materials Research Bulletin**. Tamil Nadu, India. Vol. 51, p.128–135, 2014.

VARELA, H. TORRESI, R. M. BUTTRY, D. A. Study of Compensation During the Redox Process of Self-Doped Polyaniline in Aqueous Media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. São Carlos, SP, Brazil, v. 11, n. 1, p. 32-38, 2000.

WANG, F. MIN, S. X. TiO₂/polyaniline composites: An efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light. **Chinese Chemical Letters**. Zhangye, China. Vol.18, p.1273–1277, 2007.

YAN, B. CHEN, Z. CAI, L. CHEN, Z. FU, J. XU, Q. Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. **Applied Surface Science**. Zhengzhou, China, v. 356, p. 39–47, 2015.