

Preparação da polianilina dopada com ácido oleico por reprotonação da base esmeraldina

Amanda Raíssa Nunes Pereira (IC)^{1*}, Olacir Alves Araújo (PQ)¹

amandanunesrp@gmail.com

¹ Universidade Estadual de Goiás - Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo. BR 153, Nº 3105 Anápolis. Caixa Postal 459, CEP 75132400.

Resumo: Os polímeros intrinsecamente condutores tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa desde a sua descoberta. Um dos tipos de polímeros condutores mais estudados é a polianilina (PAni), por apresentar características físico-químicas que permitem sua aplicação tecnológica, dentre elas como agente de adsorção de corantes orgânicos. Neste trabalho preparou-se a PAni dopada com ácido oleico a partir da reprotonação de sua forma básica, a base esmeraldina. As amostras foram caracterizadas por determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas e por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. As amostras foram obtidas na forma de grânulos esféricos, cujo tamanho médio apresentou dependência em função do teor de ácido oleico e do etanol usado como solvente.

Palavras-chave: Polímero condutor. PAni. Ácido oléico. Grânulos. Reprotonação

Introdução

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) tem cativado a atenção de vários grupos de pesquisa desde a sua descoberta. Os polímeros tornam-se condutores através da injeção de cargas na conjugação presente na estrutura molecular, processo este que é sempre citado como dopagem, em analogia com a dopagem dos semicondutores inorgânicos. Resultando em investigações científicas que vão desde o desenvolvimento de novas rotas de síntese até a sua utilização em diversas aplicações tecnológicas como: diodos emissores de luz, sensores químicos e biosensores como narizes eletrônicos, músculos artificiais, etc. (LIU ET al, 2015; PRASANNA et al, 2015; SHUMAKOVICHA et al, 2012; BHADRAA et al, 2009; MAIA et al, 2000; FAEZ et al, 2000).

Um dos tipos de polímeros condutores mais estudados é a polianilina (PAni), descoberta ainda na década de 1970. A polianilina se destaca como sendo o mais promissor por razões de baixo custo do monômero, rota sintética simples, reações com rendimento relativamente alto quando comparado aos demais polímeros condutores e propriedades eletromagnéticas, estruturais, mecânicas e solubilidade em função do ácido dopante (ZHOU et al, 2013; DUBALA et al, 2013; BHADRAA et al, 2009; LIU et al, 2009; ARAÚJO e De PAOLI, 2009; REDDY et al, 2008).

Uma das rotas de obtenção da polianilina é através da síntese por oxidação química. O $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PAni, pois apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos e os produtos da sua redução são de fácil tratamento e baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais e ácidos inorgânicos (STEJSKAL e GILBERT, 2002).

A dopagem de polímeros condutores compreende a oxidação ou redução das ligações π , diminuindo ou aumentando a quantidade de elétrons relacionados ao polímero no decorrer da dopagem. A PAni é dopada por protonação e, neste caso, não ocorre a alteração do número de elétrons. (NETO, 2014).

A PAni obtida neste trabalho foi redopada com ácido oleico, originando a PAni(AO). O ácido oleico é o principal constituinte de óleos de oliva e canola. É obtido a partir da hidrólise de algumas gorduras animais e de certos óleos vegetais. É considerado não tóxico e biodegradável (NETO, 2014).

Material e Métodos

Síntese da PAni(HCl)

A síntese química da polianilina foi realizada através da polimerização química, em um balão de três bocas de fundo chato com capacidade para 2L. A anilina foi adicionada à solução de 1,8 L de ácido clorídrico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em quantidade suficiente para que sua concentração fosse de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Este sistema permaneceu em banho de gelo até a temperatura atingir o intervalo de $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$. O persulfato de amônio (PSA) na proporção de 1:1,25 em mol, em relação à anilina, foi dissolvido em 180 mL da solução de HCl, em um béquer. Em seguida, esta solução foi adicionada ao sistema reacional contendo a solução de anilina, lentamente, para minimizar o efeito de aquecimento. O sistema permaneceu em banho de gelo, sob agitação mecânica por 4 horas. Após a formação da suspensão da PAni(HCl), esta foi filtrada e lavada com água purificada.

Preparação da base esmeraldina

Na preparação da base esmeraldina (BE) a PANi(HCl) foi adicionada em solução aquosa de hidróxido de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção de 10 g para 10 mL, permanecendo em agitação mecânica por 24 horas, para a obtenção da base esmeraldina, por desprotonação. Em seguida a suspensão da BE foi filtrada sob pressão reduzida usando bomba de vácuo e funil de Buchner, e lavada com água purificada até completa remoção do íon cloreto, sendo seca em estufa a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, até massa constante.

Reprotonação da base esmeraldina com ácido oleico

Em um béquer de 2,0 L, ao qual foi conectado um agitador mecânico com haste e hélice de metal, foram adicionados 500 mL de uma solução etanólica aquosa e quantidade pré-determinada de ácido oleico. Este sistema ficou sob agitação vigorosa durante 20 minutos. Em seguida foram adicionados 10,000 g de base esmeraldina. O sistema permaneceu sob agitação durante um período mínimo de 4 horas. Também foi avaliada a proporção de água purificada. Após o período de reação, o material obtido foi filtrado sob vácuo e lavado com 500 mL da solução etanólica. Em seguida secou-se em estufa a vácuo a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, até massa constante. A quantidade de ácido oleico foi calculada para as proporções molares BE:AO 1:2 e 1:3, tendo como referência os 10,000 g de BE e a massa molar da unidade de repetição igual a $362,436 \text{ g.mol}^{-1}$.

Resultados e Discussão

Foram preparadas cinco amostras de PANi(HCl), com volume inicial da solução de síntese igual a 2 L. À solução foram adicionadas anilina e persulfato de amônio. A reação é exotérmica, sendo de grande importância o controle da temperatura (em todas as cinco amostras a temperatura ficou entre $6\text{-}9 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e do tempo de adição do agente oxidante, sendo esse adicionado lentamente, em um período de 40-60 minutos, evitando assim um rápido aquecimento do sistema reacional. As

quantidades dos reagentes, concentrações e massa final da base esmeraldina após desprotonar estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidades de HCl, PSA, Anilina, NH_4OH e massa da base esmeraldina, após desprotonação.

HCl 37,5%	Anilina PA	PSA PA	NH_4OH 1 mol.L ⁻¹	Massa da BE
50,78mL	36,46mL	114,0366g	200mL	25,6529 g
50,78mL	36,44mL	114,0255g	323mL	17,2810 g
50,77mL	36,48mL	114,1836 g	300mL	25,3386 g
50,78mL	36,46mL	114,1288 g	300mL	31,6947 g
50, 79mL	36,45mL	114,1642 g	250mL	19,9885 g

Como mostrado na Tabela 1, foram necessários utilizar diferentes quantidades de NH_4OH para desprotonar as amostras de PANi(HCl). Para cada amostra obteve-se quantidade diferentes de base esmeraldina. Uma solução de AgNO_3 foi usada para monitorar a presença do íon cloreto, proveniente da neutralização do HCl pelo NH_4OH , e garantir a remoção dos subprodutos da reação de neutralização.

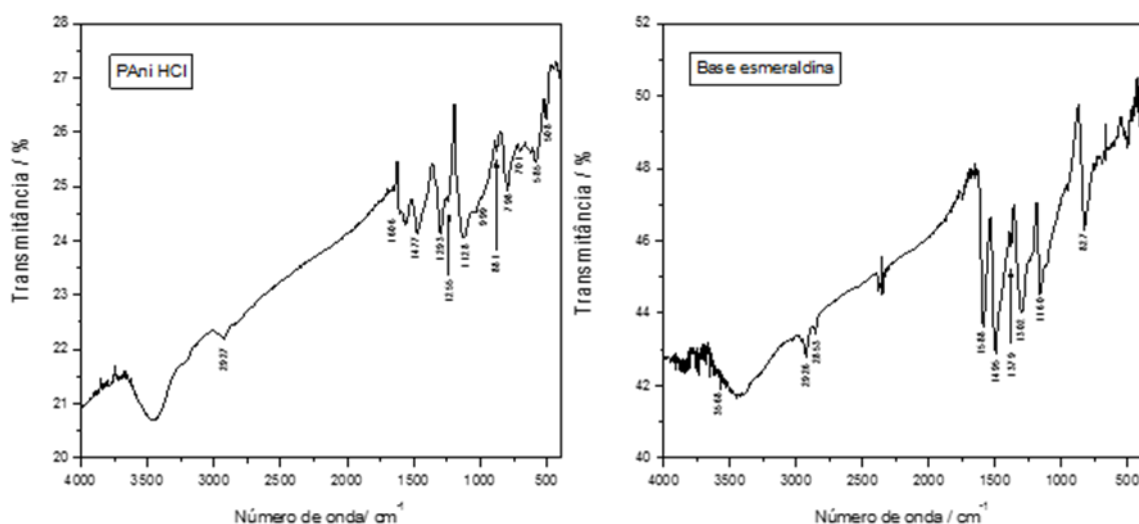
As amostras foram caracterizadas por determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas e por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Os resultados de condutividade elétrica das amostras de PANi(HCl), obtidos pelo método de 4 pontas foi satisfatório, resultando em uma condutividade de $1,63 \cdot 10^1 \text{ Scm}^{-1}$. Obteve-se resultados para amostra de PANi(HCl), pois a condutividade da base esmeraldina foi muito baixa, não sendo possível realizar a medida.

A Figura 1 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho do sal esmeraldina, PANi(HCl), e da Base esmeraldina, BE. Os picos característicos da PANi nas formas isolantes e condutoras ocorrem na região do 1600 a 400 cm^{-1} . A banda intensa na região de 4000 a 1600 cm^{-1} é atribuída a absorção dos condutores de carga livres, presentes na forma esmeraldina, e geralmente sobrepõem às absorções em 3500-3000 cm^{-1} associadas aos estiramentos N-H de amins. A banda de absorção na região de 3500 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramento da ligação O—H de água presente como umidade nas amostras. As absorções em 2927 na PANi(HCl) e 2926 e 2853 cm^{-1} na BE, foram atribuídos ao estiramento de

C—H em anel aromático. No espectro da BE foram observadas absorções em 1583 cm^{-1} , atribuída ao estiramento N=Q=N, nos anéis quinoides (Q) e C=C no anel aromático, 1495 cm^{-1} atribuída ao estiramento N—B—N e C=C do anel benzenóide (B), em 1302 cm^{-1} atribuída ao estiramento C—N de amina aromática e dobramento C—C, em 1214 cm^{-1} atribuída ao estiramento C—N [Símbolo][Símbolo], 1160 cm^{-1} atribuída à vibração de dobramento no plano da ligação C—H em aromático e 827 cm^{-1} correspondente ao dobramento fora do plano de C—H em anel benzênico *p*-di-substituído. A protonação da PANi pelo HCl é evidenciada, ao comparar o espectro na forma isolante, com o espectro na forma condutora, PANi(HCl), pois observa-se a deslocalização dos principais picos de absorção da forma isolante.

Figura 1- Espectro vibracional na região do infravermelho da amostra PANi(HCl) e da base esmeraldina obtido em pastilha.



Para a reprotonação fez-se primeiro a proporção de 1:2, cuja amostra foi denominada PANi(AO)-2.3. Adicionou-se 500 mL de solução etanólica (proporção água:etanol 7:3, v/v) e 17,5 mL de ácido oleico em agitação mecânica a 291 rpm por 20 minutos. Em seguida 10,000 g de base esmeraldina foi colocada para agitar juntamente com a emulsão. Observou-se que no instante em que a BE entra em contato com a emulsão ocorre a formação de grânulos esféricos, os quais permaneceram ao longo das 4 horas de agitação, a amostra foi obtida na forma de grânulos esféricos, que após secagem, apresentou massa de 23,687g, correspondendo ao rendimento de 58,39%.

A preparação das amostras na proporção de 1:3 foi realizada em triplicata, as quais foram denominadas PAni(AO)-3.3. Utilizou-se a mesma quantidade da solução etanólica, 500 mL, alterando-se a quantidade de ácido oleico, 26,3 mL, sob agitação mecânica a 500 rpm. Observou-se que conforme aumenta-se a velocidade de agitação, as gotículas de ácido oleico tornam-se mais dispersas, ocasionando também a diminuição no tamanho dos grânulos formados. Após secagem obteve-se os seguintes valores de massa e rendimento, como mostra a Tabela 2:

Tabela 2 - Valores de massa e rendimento da PAni reprotonada na proporção 1:3

PAni 1:3	Massa (g)	Rendimento (%)
PAni (AO) - 3.3A	30, 5818	87,72g
PAni (AO) - 3.3B	30, 7658	88,49 g
PAni (AO) - 3.3C	30, 0933	85,63 g

Comparando as amostras PAni(AO)-2.3 e PAni(AO)-3.3, observou-se que a quantidade de ácido oleico influenciou no tamanho dos grânulos. Assim, foi realizada uma terceira etapa de reprotonação, alterando a concentração da solução etanólica. Manteve-se a proporção de 1:3, 500 mL da solução etanólica (proporção água:etanol 1:1 v/v) e 10,000g de BE, sob as mesmas condições de tempo e agitação (500 rpm e 4 h). Essa amostra foi denominada PAni(AO)-3.5 A. Após purificação e secagem, obteve-se 29,8148g de amostra, correspondendo ao rendimento de 84,44%. Essas amostras apresentaram grânulos maiores do que as amostras PAni(AO)-2.3 e PAni(AO)-3.3, como mostra a Figura 2. Observou-se que o tamanho médio dos grânulos variou tanto em função do teor de ácido oleico quanto com o teor de etanol na solução. Conforme aumenta-se a quantidade de ácido e diminui-se o teor de etanol, o tamanho médio dos grânulos também aumentam. Os grânulos maiores apresentaram diâmetro médio de 3,0 mm.

Figura 2 – Fotografia dos grânulos das amostras de: (A) PAni (AO) 2.3, (B) PAni (AO) 3.3 e (C) PAni (AO) 3.5.



As Figuras, 3, 4 e 5 mostram os espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido oleico e das PANi(AO) – 2.3 e PANi(AO) – 3.3. O espectro vibracional de absorção no infravermelho da amostra de ácido oleico, Figura 1, mostrou uma banda de absorção em 2925 e em 2855 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento assimétrico e simétrico C-H de cadeias alifáticas. O espectro apresenta deslocamento da banda atribuída ao estiramento C=O para uma região de frequência mais baixa, localizada em 1714 cm^{-1} , indicativo da formação de dímeros de ácidos graxos, referentes à existência de ligações de hidrogênio. As absorções em 1465 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular de grupos metileno (CH_2), e em 1415 cm^{-1} à deformação C—H no plano. A absorção em 1287 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C-O do grupo carboxílico. Em 938 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular fora do plano de O—H e em 723 cm^{-1} ao movimento de rock em cadeias alifáticas. As Figuras 4 e 5 mostram as bandas de absorção características da PANi (discutidas na Figura 1), e as absorções em 2925 e 2985 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de estiramento assimétrico e simétrico C-H de cadeias alifáticas, e em 1711 atribuída ao estiramento C=O do grupo carboxílico, são indicativos da presença do ácido oleico na estrutura da polianilina.

Figura 3 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ácido oleico.

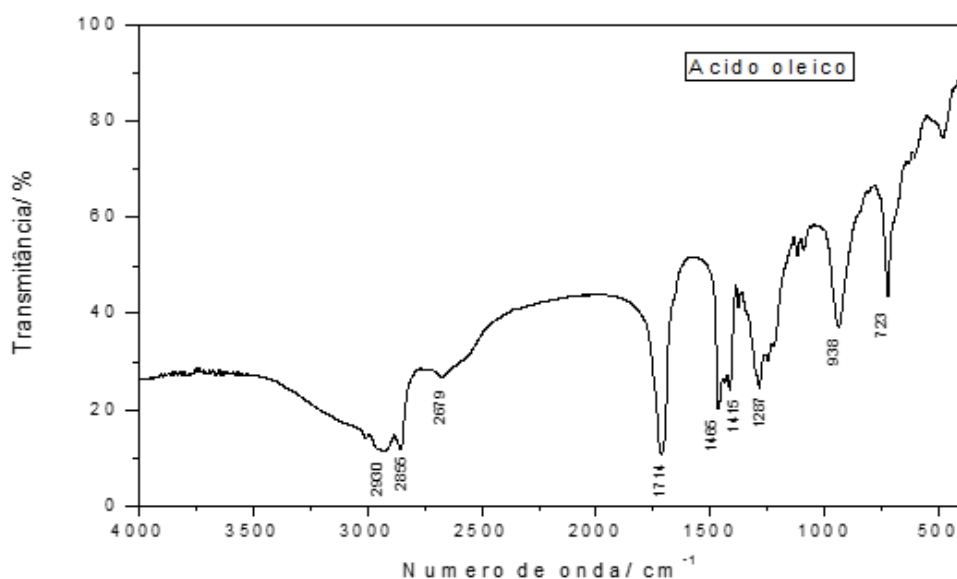


Figura 4- Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho da PAni (AO) – 2.3.

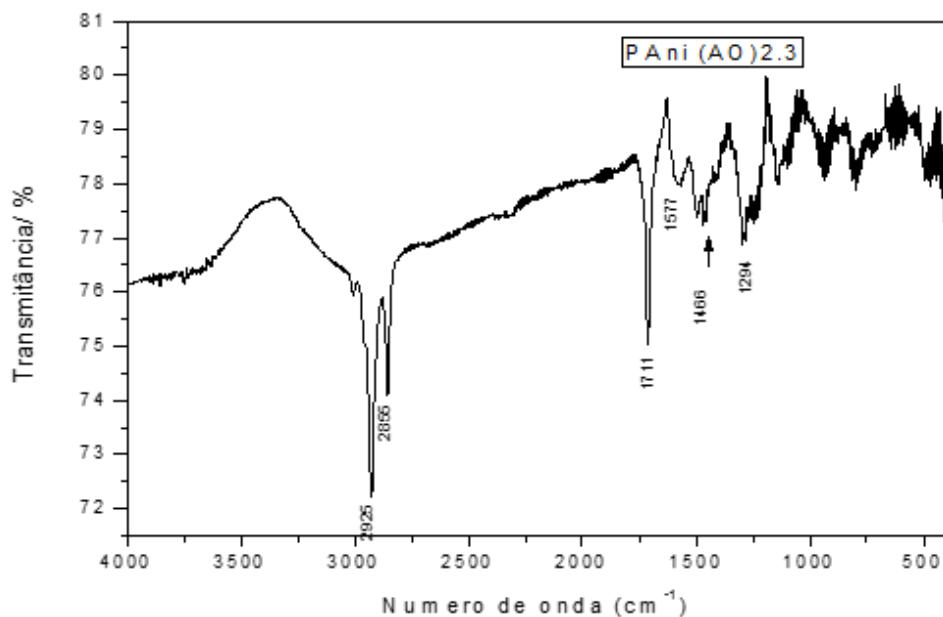
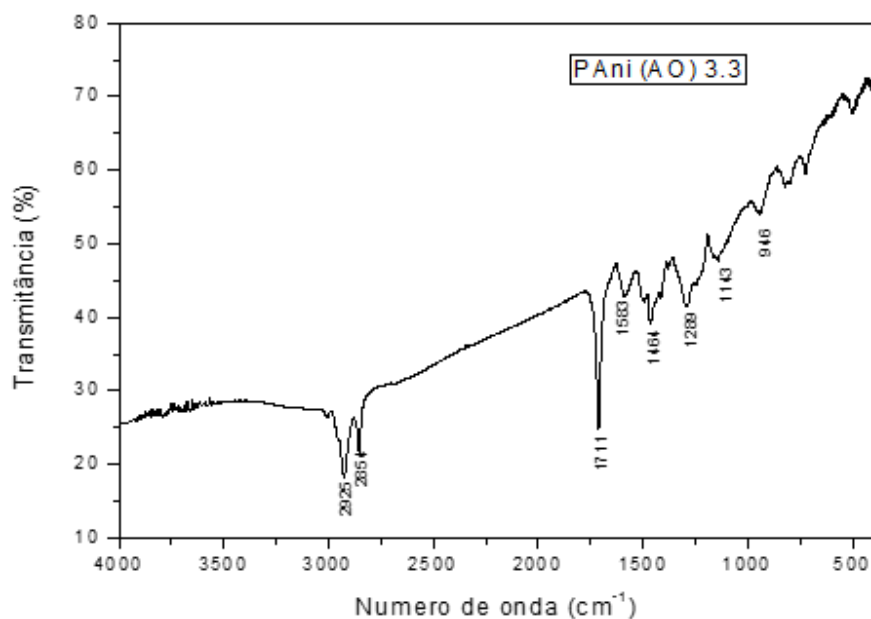


Figura 5- Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho PAni (AO) – 3.3.



Considerações Finais

Os resultados mostraram que foi possível obter a PANi(AO) pelo método de reprotonação da base esmeraldina. As amostras foram obtidas na forma de grânulos esféricos, cujo tamanho médio apresentou dependência em função do teor de ácido oleico e do etanol usando como solvente. Os grãos maiores apresentaram tamanho médio de 3,0 mm. Esse material será aplicado na adsorção de corante orgânico em meio aquoso.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UEG pela concessão da bolsa de iniciação científica.

Referências

- ARAÚJO, O. A., DE PAOLI, M-A.; 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*, vol. 159, p. 168-1974, 2009.
- BHADRAA, S., DIKHASTIGIRA, D., SINGHAA, N. K., LEEB, J. H.; Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, VOL. 34, p. 783-810, 2009.
- DUBALA, D. P., PATIL, S. V., GUND, G. S., LOKHANDE, C. D., Polyaniline-polypyrrole nanograined composite via electrostatic adsorption for high performance electrochemical supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, p. 240-247, 2013.
- FAEZ, R., REZENDE, M. C., MARTIN, I. M., DE PAOLI, M-A. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, p. 130-137, 2000.
- LATHI, P. S.; MATTIASSON, B.; Appl. Catal. B: Environ. 2007, 69, 207.
- LIU, P. Syntheses and characterization of organo-soluble conducting polyaniline doped with oleic acid. *Synthetic Metals*, vol. 159, p. 148-152, 2009.

MAIA, D. J., DE PAOLI, M-A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G., NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, vol. 23, p. 3957-3972, 2001.

PRASANNA, G. D., ASHOK, R. L., PRASAD, V. B., JAYANNA, H. S. Syntesis and characterization of magnetic and conductive nickel ferrite-polyaniline nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, Vol.49 (21), p. 2649-2657, 2015.

REDDY, K. R., LEE, K. P., GOPALAN, A. I. Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 320, p. 49-56, 2008.

SHUMAKOVICHA, G., KUROVAB, V., VASIL'EVAA, I., PANKRATOVC, D., TROKHOVA, G., MOROZOVA, O., YAROPOLOVA, A.: Laccase-mediated synthesis of conducting polyaniline, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 77, p. 105-110, 2012.

STEJSKAL, J., GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, p. 857-867, 2002.

NETO, W. S. Síntese e caracterização da polianilina dopada com ácido oléico e preparação de seus híbridos com ferritas de cobalto para aplicação em fotodegradação, p. 30-31, 2014.

ZHOU, S., ZHANG, H., ZHAO, Q., WANG, X., LI, J., WANG, F. Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors, *Carbon*, vol. 52, p. 440-450, 2013.