

ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE POLIANILINA EM FELTRO DE CARBONO

Lorien Bravo Lopes (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Rafael da Silva (Orientador), e-mail: rsilva2@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/Maringá, PR.

Química/Química De Interfaces

Palavras-chave: sensor, metais pesados, eletropolimerização.

Resumo

Devido aos avanços industriais, o fenômeno da contaminação de águas e solos por metais pesados vêm aumentando consideravelmente, e os riscos para os seres vivos vem se amplificando progressivamente. Deste modo, para remediar ou minimizar esses riscos é necessário a produção de um sensor para detecção destes metais. A polianilina, polímero eletroativo condutor, pode ser utilizado para aplicações sensoriais devido a sua estabilidade e fácil síntese. Contudo, o objetivo deste trabalho foi realizar uma rota sintética simplificada para a produção de um sensor à base de polianilina para a detecção de metais pesados. O processo sintético se baseia na eletropolimerização da anilina sob um substrato de feltro de carbono em célula de três eletrodos. Na síntese, foram investigados os efeitos da taxa de varredura e o número de ciclos, para que posteriormente, possam ser avaliados no processo de detecção dos metais pesados, utilizando Cd e Pd como contaminantes modelos.

Introdução

A polianilina é um dos polímeros condutores que pertence à classe de polímeros eletroativos, e pode ser estudada como sensores devido a sua síntese ser simples e por ser estável sob condições ambientais. Possui estados de oxidação que definem a sua condutividade elétrica, sendo a sua forma mais condutora a parcialmente oxidada (sal de esmeraldina).

A polianilina tem baixa solubilidade em solventes comuns e baixa estabilidade mecânica, o que a torna mais frágil e com isso, não pode ser usada como um eletrodo independente, mas precisa de um suporte mecânico, um substrato (MILAKIN, et al., 2013). O feltro de carbono é um substrato condutor eletrônico que possui muitas vantagens, como: grande número de extremidades interativas, além de apresentar boa resistência mecânica em relação à tração e compressão. É formado por nanoestruturas com alta área superficial e porosidade, o que facilita a transferência de elétrons, e assim, melhoram as propriedades eletroquímicas do material.

Materiais e métodos

Inicialmente, peças de feltro de carbono cortadas em dimensões de 4,0x1,0 cm (AxL) foram devidamente limpas com água destilada, seguido de acetona e posteriormente secas em temperatura ambiente.

Em seguida, na etapa de recobrimento, o feltro foi aplicado como eletrodo de trabalho em um sistema com eletrólito constituído de uma solução de 40,00 mL de HCl 1M + 1,83 mL de anilina 0,5M. A solução foi purgada com nitrogênio gasoso. Ainda, na célula eletroquímica um eletrodo de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar, e um eletrodo de calomelano saturado foi aplicado como referência. A técnica de voltametria cíclica foi empregada para a eletropolimerização, com potencial variando na faixa de -0,5 a 1,0 V. Diferentes amostras foram preparadas variando o número de ciclos voltamétricos (20, 30 e 50 ciclos) e velocidade de varredura (5, 20 e 50 mV/s). Na eletropolimerização foi empregado um novo feltro de carbono para cada condição e a solução eletrolítica foi renovada para cada nova amostra preparada.

As amostras de polianilina depositadas em feltro, preparado pelo procedimento acima descrito foram caracterizados por voltametria cíclica em solução ácida de HCl 1M. Utilizou-se um eletrodo de trabalho consistindo de uma amostra de feltro de 1,0x0,5 cm. As curvas voltamétricas foram obtidas com velocidade de 20 mV/s e 4 ciclos em uma faixa de potencial de -0,2V a 1,5V.

A caracterização química da polianilina depositada em feltro foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho (FTIR) com número de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} . As amostras foram analisadas usando pastilha de KBr, sendo 0,40 mg da amostra macerado com 200,00 mg de KBr (0,2%).

Resultados e Discussão

Na voltametria cíclica (Figura 1), observou-se todos os estados de oxidação da polianilina (picos A, B, C e D) e com o aumento da taxa de varredura a densidade de corrente redox diminuiu consideravelmente. O pico C não é observado em certas curvas, isso indica que o cátion radical é rapidamente consumido em uma reação química subsequente, de acordo com a diminuição da taxa de varredura (PARSA e GHANI, 2008).

Nos picos de oxidação (A e B), foi observada uma relação entre a corrente redox e a taxa de varredura. Em comparação com as curvas que contém a mesma quantidade de ciclos, observou-se que, com o aumento da taxa de varredura a densidade de corrente redox diminuiu consideravelmente. O segundo pico das oxidações (B) exibe uma onda de oxidação mais ampla que o primeiro pico (A). Isso se dá devido à transferência de carga ocorrer com maior facilidade no pico A do que no pico B.

Os resultados da voltametria cíclica mostram que todas as amostras apresentam eletroatividade, porém, o aumento da condutividade ocorre de acordo com a quantidade de polímero depositado no substrato.

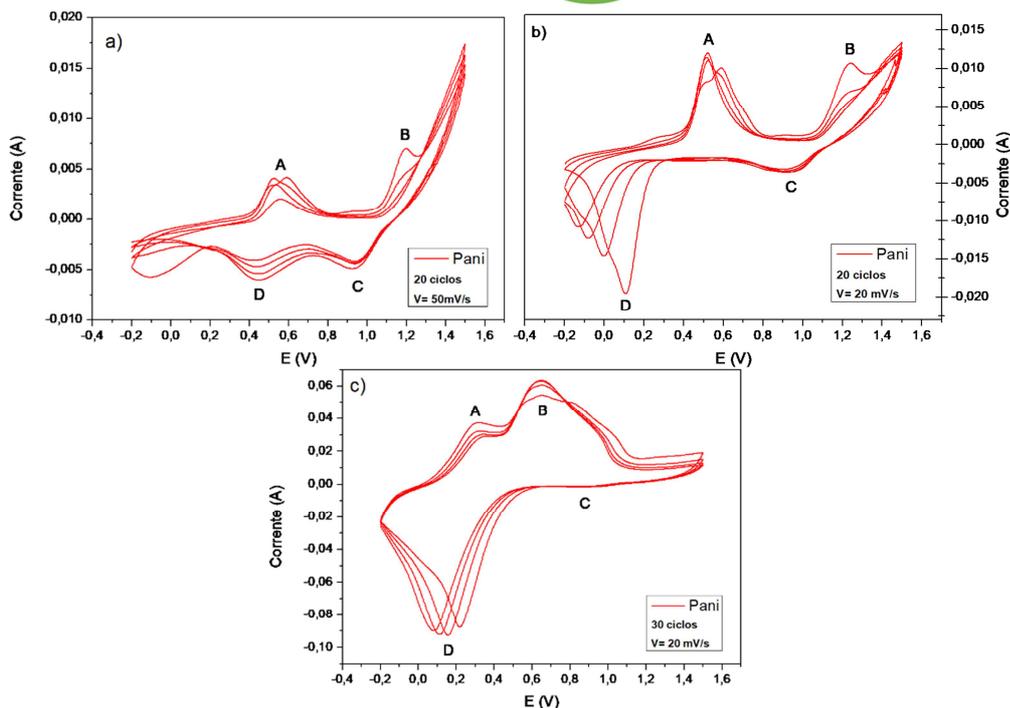


Figura 1. Curvas de voltametria ciclica com velocidade de 20 mV/s por 4 ciclos em uma faixa de potencial de -2,0 a 1,5 V com os filmes sintetizados em a) 20 ciclos, com taxa de varredura de 50 mV/s; b) 20 ciclos, taxa de varredura em 20 mV/s e c) 30 ciclos com taxa de varredura em 20 mV/s.

Os espectros de infravermelho (Figura 2) evidenciam a presença de bandas características de vibrações de anéis quinóides e benzóides da polianilina em 1597 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , os quais estão relacionados ao estiramento da ligação C=C. O perfil destas bandas é similar com o estado de oxidação da polianilina na forma sal de esmeralda (ES). A banda intensa em 1140 cm^{-1} é descrita como a "banda eletrônica", e é considerada uma medida da deslocalização de elétron, e portanto, refere-se a um pico característico da condutividade da Pani. Os picos em 1308 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} correspondem à flexão de N-H e ao componente simétrico dos modos de alongamento C-C (ou C-N), respectivamente. As bandas específicas para vibrações de ligação C-H aparecem em 2961 e 2862 cm^{-1} .

Em relação ao feltro de carbono, foi observado um pico amplo e intenso de grupos O-H centralizados em 3422 cm^{-1} , o pico de CO 1728 cm^{-1} e o pico de 1402 cm^{-1} é resultante a vibração de alongamento dos grupos C-O-O (IBRAHIM, 2017).

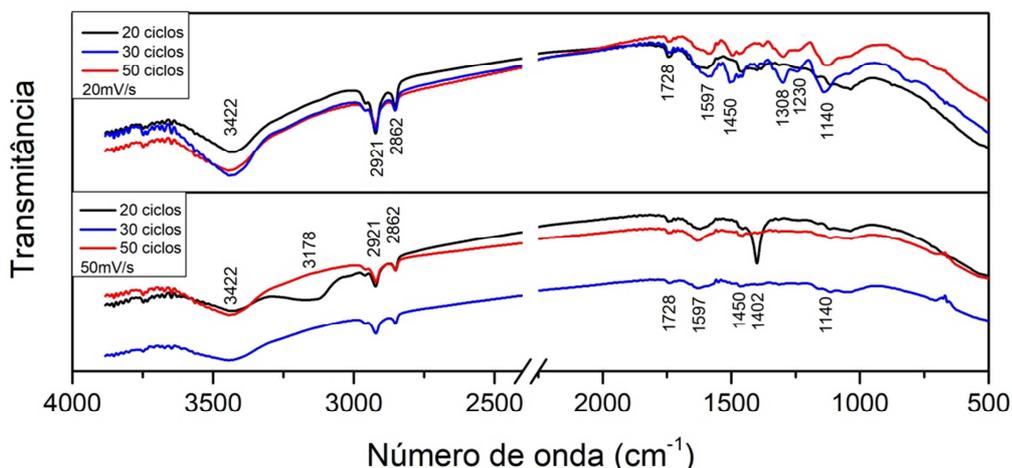


Figura 2. Espectros no infravermelho (FTIR) para o filme de polianilina sob feltro de carbono. a) Taxa de varredura em 20 mV/s, 20 ciclos, 30 ciclos e 50 ciclos; b) taxa de varredura em 50 mV/s, 20 ciclos, 30 ciclos e 50 ciclos.

Conclusões

A partir da voltametria cíclica, pode-se concluir que a polianilina produzida na superfície do feltro de carbono apresentou todos os seus estados de oxidação, indicando o sucesso da síntese.

A quantidade de polianilina depositada no substrato é diretamente proporcional à variação da quantidade de ciclos e inversamente proporcional à taxa de varredura. Com o aumento da taxa de varredura, a densidade de corrente redox diminuiu consideravelmente, mantendo o conceito de que, quanto maior a quantidade de polianilina depositada no filme melhor é a sua capacidade condutora.

No FTIR, pode-se observar, que os picos apresentados foram o da polianilina em sua forma mais condutora e do feltro de carbono.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela oportunidade de pesquisa, a fundação Araucária, a UEM, ao grupo de laboratório GMPC e ao meu orientador Rafael da Silva.

Referências

IBRAHIM, K. A. Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry** - Volume 10, May 2017, p. 2668-2674.

MILAKIN, K. A. et al. Polyaniline-Based Sensor Material for Potentiometric Determination of Ascorbic Acid. **Electroanalysis**, Vol. 25, p. 1323 – 1330, 2013.

PARSA, Ali; Ghani, Sulaiman. Electrocopolymerization of aniline and ortho-phenylenediamine via facilenegative shift of polyaniline redox peaks. **Polymer**, Vol. 49, p. 3702 – 3708, 2008.