

Estudo da Obtenção através de Síntese Eletroquímica de Poliaminonaftalenos e Poliaminoantracenos

Franco D. R. Amado

Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, UESC

Christian C. Silveira, Luiz F. Rodrigues Jr., Carlos A. Ferreira, Alvaro Meneguzzi

Departamento de Materiais, UFRGS

Resumo: Os poliaromáticos são um grupo de polímeros condutores composto por poliaminonaftalenos, poliaminoantracenos, poliaminonaftóis e polinaftoquinonas com a presença de dois ou três anéis aromáticos. Neste trabalho, filmes de poliaminoantraceno (PAA) e 1,5 polidiaminonaftaleno (1,5-PDAN) foram obtidos por eletropolimerização sobre eletrodos de platina, utilizando uma célula de três eletrodos e um único compartimento. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia RAMAN foram usadas para investigar a estrutura do PAA e foi determinada que ela é similar àquela encontrada na polianilina (PAni) e nos poliaminonaftalenos. Estudos do comportamento eletroquímico por voltametria cíclica mostraram que tanto o PAA como o 1,5-PDAN apresentam somente um par redox e que o PAA não tem boa estabilidade à ciclagem repetitiva, ao contrário do 1,5-PDAN. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram filmes compactos e homogêneos, com estrutura globular para ambos os polímeros.

Palavras-chave: Poliaminoantraceno, poliaminonaftaleno, polímeros condutores.

Preparation of Polyaminonaphthalenes and Polyaminoanthracenes by Electrochemical Synthesis

Abstract: The polyaromatics are a group of polymers composed by polyaminonaphthalenes, polyaminoanthracenes and polynaphthoquinones that have aromatic systems with two or three rings. In this work, films of polyaminoanthracene (PAA) and 1,5 polydiaminonaphthalene (PDAN-1,5) have been electropolymerized on Pt electrodes in a single compartment cell with three electrodes. Fourier transform infra-red (FTIR) and Raman spectroscopies have been used to confirm that the PAA structure is similar to that of polyaniline (PAni). Electrochemical studies have shown that the PAA and the PDAN-1,5 present only one redox pair. However, the PAA did not show a good electrochemical stability, in contrast to PDAN-1,5. The micrographs showed homogeneous and compact films, with globular structure and for both polymers, although PAA showed cracks produced during drying with cold air flow.

Keywords: Polyaminonaphthalene, polyaminoanthracene, conducting polymers.

Introdução

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) são uma família de materiais descobertos há pouco mais de 30 anos^[1]. Dentre estes destacam-se os que apresentam anéis aromáticos e ligações π alternadas. Dos PICs, a polianilina é um dos mais promissores, pois apresenta valores elevados de condutividade, propriedades eletrocromáticas, propriedades de troca iônica, um processo de síntese e dopagem simples, grande estabilidade quando exposta ao ambiente, além de ser obtida a partir de um monômero de baixo custo.

Outra classe de PICs que estão recebendo atenção nos últimos anos é a dos poliaromáticos como os poliaminonaftalenos e poliaminonaftóis^[2-5], os poliaminoantracenos^[6,7] e as polinaftoquinonas^[8,9], que possuem sistemas aromáticos compostos por dois ou três anéis. Segundo Pham et al., para o caso dos poliaminonaftalenos (Figura 1) e poliaminonaftóis, o mecanismo de síntese e a estrutura do polímero obti-

do é equivalente ao da polianilina^[10-12], em que a cadeia tem seu crescimento a partir do cátion radical formado do NH_2 .

Os PICs geralmente são obtidos por oxidação química ou eletroquímica dos respectivos monômeros. A síntese química se dá, em um meio reacional adequado, a partir da oxidação do monômero pela adição de um agente oxidante capaz de conduzi-lo à oxidação.

O produto da reação de oxidação deve ser separado, lavado, purificado e seco. Por esta rota de síntese se obtém facilmente grandes quantidades de polímero, o que representa uma vantagem do método.

Já na síntese eletroquímica, a polimerização ocorre com o auxílio de uma célula eletroquímica, sobre a superfície de um ânodo imerso em um meio adequado contendo o monômero dissolvido, pela aplicação de uma diferença de potencial ou corrente, com intensidade suficiente para promover a oxidação do o monômero.

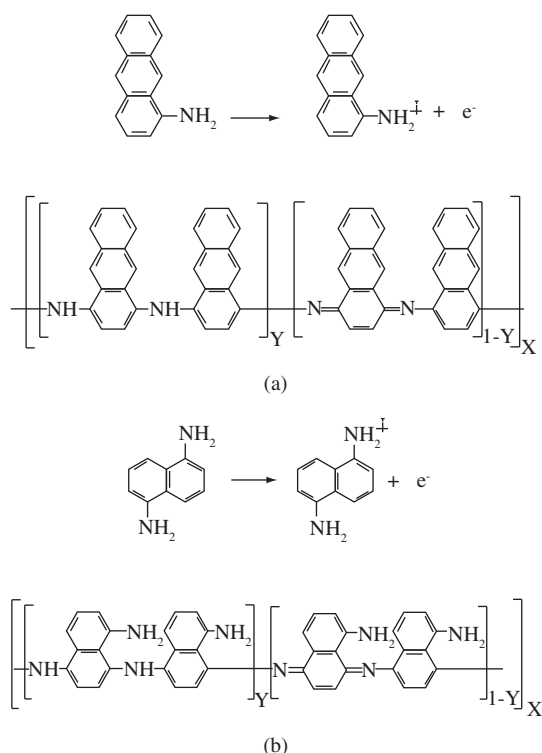


Figura 1. Esquema mostrando a formação do cátion radical e a estrutura proposta para os polímeros a) PAA; e b) 1,5-PDAN.

Apesar de possuir a desvantagem de se produzir uma quantidade pequena de polímero em relação ao método químico, o método eletroquímico apresenta algumas vantagens quando comparada com primeiro, pois neste o polímero não necessita passar pela etapa de purificação, normalmente onerosa e de difícil execução e a espessura dos filmes obtidos sobre os eletrodos poderá ser facilmente controlado, pois será função da densidade de corrente e/ou do tempo de síntese utilizados. Quando o objetivo é a obtenção de eletrodos modificados com PICs, a obtenção eletroquímica oferece a vantagem de o PIC já ser obtido como filme aderido à superfície.

Para aplicações em eletrodos modificados e em revestimentos primários para proteção contra a corrosão de metais oxidáveis, polinaftalenos e poliantracenos polisubstituídos apresentam a possibilidade de preservarem um ou mais grupamentos como aminas ou hidroxilas livres nas cadeias formadas, o que permite supor reações químicas posteriores para melhorar mecanismos de adesão de camadas aplicadas posteriormente, o que não se observa na polianilina.

Neste trabalho é apresentada a síntese eletroquímica do poli 1,5-diaminonaftaleno (1,5-PDAN) e do poli 1-aminoantraceno (PAA) e proposta uma fórmula estrutural para o PAA.

Experimental

Materiais

Os monômeros 1-aminoantraceno (1-AA) e 1,5 diaminonaftaleno (1,5-DAN) (Aldrich) foram usados sem previa

purificação. O eletrólito foi preparado com HClO_4 (Nuclear) grau analítico e água destilada e deionizada, na concentração 1 M os monômeros foram previamente dissolvidos no eletrólito na concentração de 0,006 mol/L para o 1,5-DAN e 0,025 mol/L para o 1-AA.

Síntese eletroquímica

A síntese eletroquímica foi realizada com o auxílio de uma célula de três eletrodos e um compartimento, com volume de 100 mL. Os eletrodos de trabalho e o contra eletrodo foram placas de platina 99,99% maciça e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) marca Tacussel.

A fonte de corrente e potencial utilizada foi um potenciostato EG&G modelo 362. A eletro oxidação do 1-AA foi realizada por varredura de potencial no intervalo de potencial entre 0 a 600 mV/ECS, enquanto que para o 1,5-DAN a faixa de varredura do potencial foi de 0 a 800 mV/ECS. Em ambos os casos utilizou-se uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

Métodos de caracterização

Espectroscopia de infravermelho

Os respectivos polímeros depositados nos eletrodos de trabalho foram raspados com o auxílio de uma lâmina e a partir do material coletado foram confeccionadas pastilhas a 0,1% de material polimérico com aproximadamente 100 mg de KBr. os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. Os espectros foram registrados em uma faixa entre 400-4000 cm^{-1} .

Espectroscopia Raman

Para a obtenção dos espectros Raman foi utilizado um espectrofotômetro Dilor-Jobin Yvon equipado com detector multicanal de 1024 diodos e laser de He/Ne de potência 20 mW ionizado, com excitação a 632,8 nm. As análises foram realizadas diretamente nos filmes depositados sobre os eletrodos de trabalho.

Microscopia eletrônica de varredura

As imagens das superfícies e das seções transversais dos filmes obtidos sobre os eletrodos de trabalho, lavados com água destilada e secos com jato de ar comprimido foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 20. Antes da análise as amostras foram metalizadas com ouro. A distância de trabalho usada foi de 9 mm e aceleração usada foi 20 kV

Resultados e Discussão

Propriedades eletroquímicas

Como pode ser observado no voltamograma apresentado na Figura 2a, na primeira varredura de potencial, entre

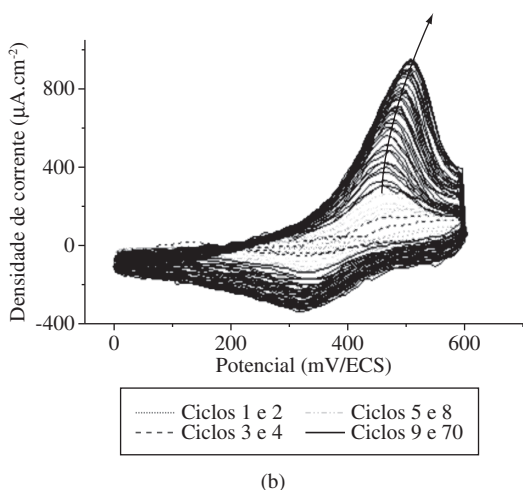
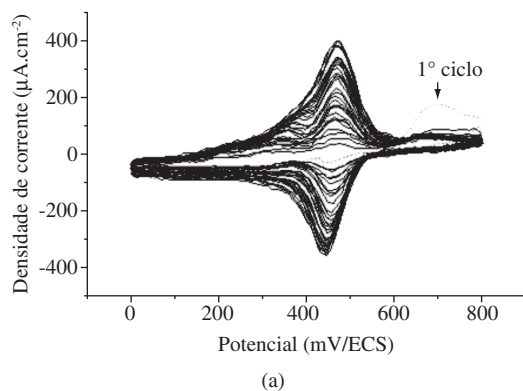


Figura 2. Voltamogramas da eletropolimerização do 1,5-DAN a) e 1-AA; e b) em HClO_4 (1 mol/L) com concentrações de 0,006 e 0,0025 (mol/L), respectivamente.

0 e +800 mV/ECS, um pico anódico é observado a aproximadamente +700 mV/ECS, que corresponde à oxidação do 1,5-DAN. Nos ciclos seguintes, entre 0 e +800 mV/ECS este pico decresce até desaparecer. A potenciais mais negativos observa-se o surgimento de um bem definido sistema redox a 450 mV/ECS (pico catódico) e 470 mV/ECS (pico anódico) que aumenta de intensidade com o decorrer dos ciclos, refletindo o crescimento do filme polimérico. Após alguns ciclos um filme amarelo dourado, compacto, uniforme e aderente é visível sobre o eletrodo.

Quando o monômero 1-AA é submetido à voltametria cíclica entre 0 e 600 mV/ECS, um par redox também é visível, com pico catódico a 320 mV/ECS e pico anódico a 500 mV/ECS (Figura 2b), também representando o crescimento de um filme sobre o eletrodo. Também neste caso pode-se claramente visualizar a presença de um filme compacto, uniforme e aderente é visível sobre o eletrodo.

Para este segundo monômero, o par redox não apresenta boa reversibilidade, dada à diferença de 180 mV entre os picos catódico e anódico no voltamograma de formação do filme, sugerindo que já durante a eletrosíntese deve estar ocorrendo alguma degradação do polímero obtido. O menor limite superior de potencial de varredura utilizado na oxidação do 1-AA tem por objetivo reduzir esta possível degradação.

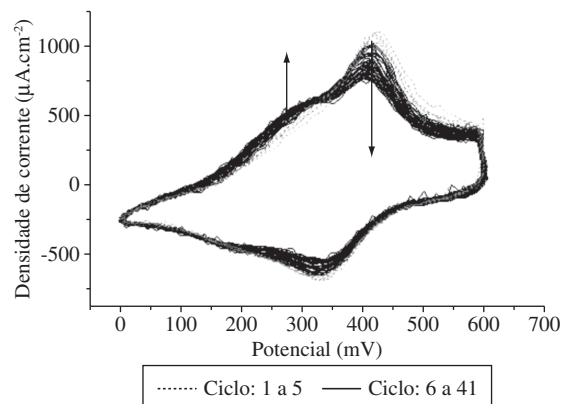


Figura 3. Resposta da voltametria cíclica do filme de PAA sobre eletrodo de platina em HClO_4 (1 mol/L) de 0 a 600 mV/ECS/ECS, a 50 mV/s.

Estabilidade à ciclagem

Com a finalidade de averiguar a estabilidade que os filmes de PAA oferecem à ciclagem repetitiva entre os limites de potencial em que aparecem os seus pares redox no meio HClO_4 aquoso sem a presença de monômero, os eletrodos recobertos com os respectivos filmes obtidos como descrito anteriormente foram submetidos à ciclagem repetitiva entre os potenciais de 0 e 600 mV/ECS, à velocidade de 50 mV/s.

A averiguação deste comportamento serve para avaliar-se a possibilidade da utilização destes filmes poliméricos obtidos como descritos acima como detectores de fenômenos em que ocorram variações de potencial e sejam medidas variações em corrente. Se o polímero apresentar um bom grau de estabilidade à ciclagem, pode-se pensar no seu emprego como sensor.

Para um eletrodo recoberto com um filme de PAA ciclado entre 0 e 600 mV/ECS, observa-se na Figura 3 para os primeiros cinco ciclos o aparecimento de um par redox nos mesmos valores de potencial verificados quando da síntese do polímero, indicando que o filme obtido permanece eletroativo após a síntese.

A partir do 5º ciclo observa-se um decaimento constante dos máximos de corrente catódica e anódica e o aparecimento de um novo sistema redox, a aproximadamente 270 mV/ECS, indicando um processo que pode ser atribuído a certa degradação do filme quando submetido à ciclagem repetitiva. Após somente 40 ciclagens o máximo de corrente anódica ainda preserva 60% de sua intensidade original.

Espectroscopia infravermelha

Como pode ser observado no espectro de infravermelho do polímero obtido da oxidação eletroquímica sobre eletrodo de platina do 1,5-DAN entre 600 e 4000 cm^{-1} , a banda que aparece em 3330 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação assimétrica do NH_2 . A banda que aparece em 1635 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\text{C} = \text{N}$ da imina. A Banda em 1598 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular assimétrica da amina secundária. Em 1529 e 1290 cm^{-1} as bandas são atribuídas às vibrações de deformação axial causada pe-

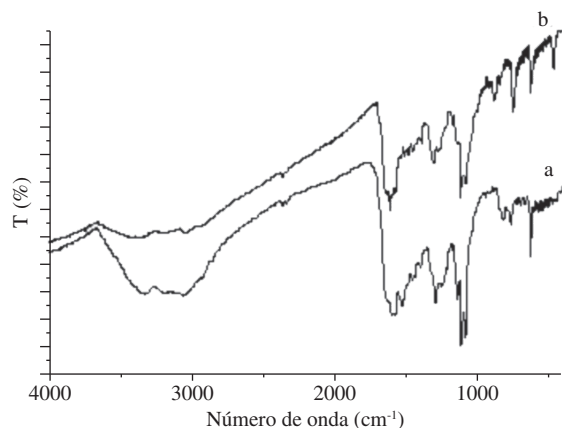


Figura 4. Espectros de infravermelho dos filmes de a) 1,5-PDAN; e b) PAA.

los grupos C-N das aminas secundárias^[13,14]. A presença do dopante (ClO_4^-) é evidenciada pelo aparecimento de um pico a 1121 cm^{-1} e em 627 cm^{-1} ^[3]. Em 826 cm^{-1} tem-se a banda atribuída à vibração de deformação fora do plano de três hidrogênios e em 772 cm^{-1} aparece a vibração de deformação da ligação fora do plano, atribuída a dois hidrogênios adjacentes. Este espectro de IR permite afirmar que a estrutura do 1,5-PDAN é aquela proposta por Pham et al.^[13-15].

A Figura 4b mostra o espectro de infravermelho para o filme obtido pela oxidação eletroquímica do 1-AA. Neste espectro observa-se em 3386 cm^{-1} uma banda que pode ser atribuída aos estiramentos N-H de aminas secundárias. Em 3047 cm^{-1} aparece a banda atribuída ao estiramento C-H sp^2 do anel. A deformação angular N-H de amina secundária é observada na banda em 1615 cm^{-1} . Em 1639 cm^{-1} aparece uma banda que pode ser atribuída ao estiramento C = N da imina, e em 1312 cm^{-1} aparece uma banda atribuída ao estiramento C-N das aminas. As bandas que aparecem em 1150 e 1045 cm^{-1} e em 626 cm^{-1} são atribuídos ao íon dopante ClO_4^- . As bandas em 885 e 470 cm^{-1} são atribuídas às deformações angulares fora do plano do anel aromático polinuclear^[16,17]. A partir da interpretação do espectro IR do polímero obtido e por analogia à estrutura proposta por Pham et al.^[13-15], pode-se sustentar a hipótese de que ocorreu a formação de um polímero, o PAA, com a estrutura proposta na Figura 1a, do tipo da polianilina^[15,16].

Espectroscopia Raman

Para melhor evidenciar as hipóteses levantadas a partir dos espectros de infravermelho obtidos tanto do 1,5-PDAN como do PAA, foram realizadas análises Raman para estes dois materiais. O espectro Raman coletado a partir dos filmes poliméricos obtidos sobre eletrodo de platina pela oxidação eletroquímica do 1,5-DAN em HClO_4 aquoso 1 M é mostrado na Figura 5. Em 1445 e 1360 cm^{-1} é observada uma banda atribuída ao estiramento da ligação C-C do anel quinóico e do naftaleno respectivamente. O estiramento do radical C-N⁺ presente no polímero protonado aparece em 1320 cm^{-1} ^[17-19]. O estiramento atribuído à ligação C-N do anel quinônico apa-

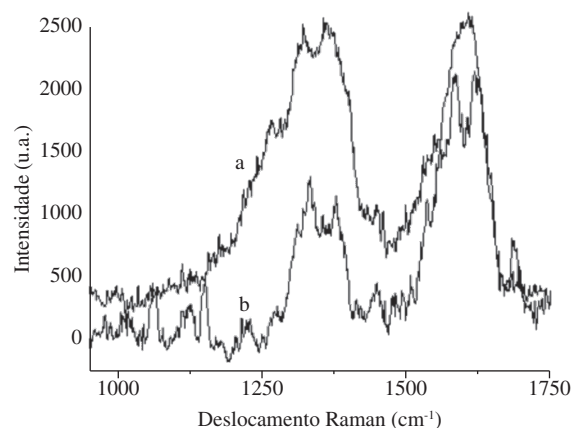


Figura 5. Espectros Raman dos filmes de a) 1,5-PDAN; e b) PAA.

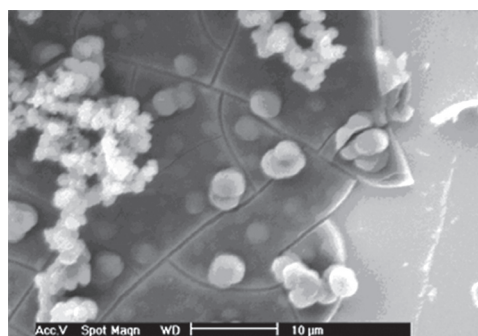
rece em 1265 cm^{-1} e esta caracteriza a estrutura proposta para o 1,5-PDAN, mostrando que uma amina fica preservada na cadeia polimérica^[20,21]. Os resultados sugerem que o polímero apresenta a estrutura proposta na Figura 5 e já evidenciada pela análise com FTIR.

O espectro Raman coletado do polímero depositado sobre um eletrodo de Pt pela oxidação eletroquímica do 1-AA em HClO_4 aquoso 1M (Figura 5) mostra duas bandas, uma em 1620 e outra em 1583 cm^{-1} , atribuídas ao anel benzóico e quinóico respectivamente. O ombro em 1556 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C = N^[20,21].

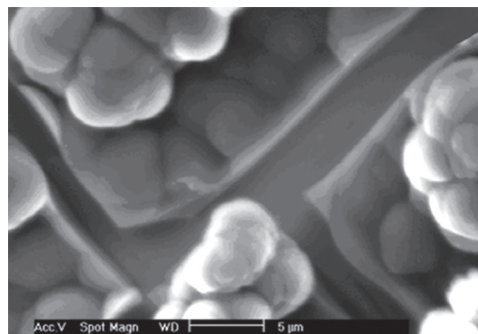
Em 1448 cm^{-1} é observada uma banda atribuída ao estiramento da ligação C-C do anel quinóico. O estiramento do radical C-N⁺ presente no polímero protonado aparece em 1331 cm^{-1} ^[20]. As bandas presentes em 1380 e 1356 cm^{-1} são atribuídos às ligações C-C do antraceno. Estes resultados permitem afirmar que o material obtido nesta eletrosíntese é um polímero com estrutura semelhante à estrutura proposta por Pham et al. para as polinaftilaminas^[13-15] e apresentada na Figura 1a.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias apresentadas nas Figuras 6a, b mostram o filme obtido sobre um eletrodo de platina pela eletrooxidação do 1-AA em solução aquosa de HClO_4 1 M. Como pode ser observado, o filme obtido se apresenta homogêneo, compacto, com estrutura globular. Observa-se também uma série de trincas no filme, produzidas durante o processo de secagem com jato de ar frio. O aparecimento de trincas no filme já durante a secagem deve estar relacionado a pobres propriedades mecânicas e de aderência deste filme à superfície do eletrodo, o que é próprio dos polímeros ricos em anéis aromáticos, que apresentam características rígidas. Quando um filme é obtido pela eletrooxidação do 1,5-DAN sobre eletrodo de platina (Figura 7) o mesmo também se mostra compacto e homogêneo.



(a)



(b)

Figura 6. Micrografias de um filme de PAA formado sobre eletrodo de Pt pela aplicação de um potencial cíclico entre 0 e 600 mV/ECS durante 100 ciclos, num meio de 0,0025 M de 1-AA + HClO₄ com eletrodo de referência de calomelano saturado e contra eletrodo de platina.

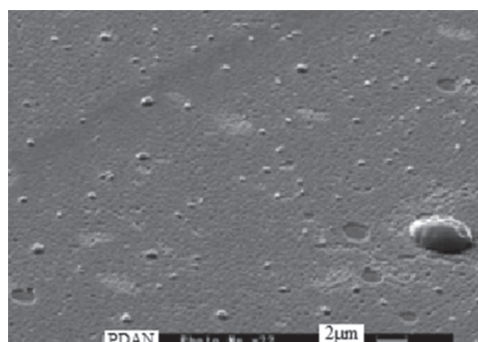


Figura 7. Microscopia de um filme de 1,5-PDAN obtido eletroquimicamente sobre eletrodo de Pt pela aplicação de um potencial cíclico entre 0 e 800 mV/ECS durante 100 ciclos em meio de 0,006 M de 1,5-DAN + HClO₄ (1 mol/L) com eletrodo de referência de calomelano saturado e contra eletrodo de platina.

Conclusão

Pode-se observar que pela voltametria cíclica do 1,5-PDAN os picos catódicos e anódico apresentam uma pequena separação no eixo dos potenciais, o que caracteriza uma boa reversibilidade do par redox, fato não observado no PAA, pois além dos picos anódicos e catódicos apresentarem uma grande separação, observa-se ainda o deslocamento do pico anódico, característico de reações cruzadas.

Pela interpretação dos espectros de IR e Raman, pode-se afirmar que o PAA possui uma estrutura tipo PANi, conforme proposta na Figura 1a, o que já foi identificado para o 1,5-PDAN, onde a polimerização ocorre através do radical amina.

Referências Bibliográficas

- Chiang, C. k.; Fincher, C. r.; Park, Y. w.; Heeger, A. j.; Shirakawa, H.; Louis, E. j.; Gau, S. c. & Macdiarmid, A. g. - Phys. Ver. Lett., **39** (17), p.1098, (1977).
- Ohsaka, T.; Ohba, M.; Sato, M. & Oyama, N. - J. Electroanal. Chem., **300**, p.51, (1991).
- Pham, M. C.; Bouallala, S.; Lé, L. A.; Dang, V. M. & Lacaze, P. C. - Electrochimica Acta, **42**, p.439, (1997).
- Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A.; Pham, M. C.; Delamar, M. & Lacaze, P. C. - Electrochimica Acta, **44**, p.2149, (1999).
- Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A.; Pham, M. C.; Lacroix, J. C.; Aeiayach, S. & Lacaze, P. C. - Synthetic Metals, **102**, p.1390, (1999).
- Faria, R. C. & Bulhões, L. O. S. - Analytica Chimica Acta, **377**, p.21, (1998).
- Faria, R. C. & Bulhões, L. O. S. - Electrochimica Acta, **44**, p.1597, (1999).
- Pham, M. C.; Hubert, S.; Piro, B.; Maurel, F.; Le Dao, H. & Takenouti, H. - Synthetic Metals, **140**, p.183, (2004).
- Haccoun, J.; Piro, B.; Tran, L. D.; Dang, L. A. & Pham, M. C. - Biosensors and Bioelectronics, **19**, p.1325, (2004).
- Pham, M. C.; Oulahyane, M.; Mostefai, M. & Chehimi, M. M. - Synthetic Metals, **93**, p.89, (1998).
- Pham, M. C.; Oulahyane, M.; Mostefai, M. & Lacaze, P. C. - Synthetic Metals, **84**, p.411, (1997).
- Pham, M. C.; Mostafei, M.; Simon, M. & Lacaze, P. C. - Synthetic Metals, **63**, p.7, (1994).
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. & Morrill, T. C. - "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York (1991).
- Socrates, G. - Infrared Characteristic Group Frequencies. Wiley, New York, 1980
- Wei, Y.; Tang, X. & Sun, Y. - Journal of polymer science, part A, Polymer chemistry, **27**, p.2385, (1989).
- MacDiarmid, A. G. & Epstein, J. A. - Faraday Discussions of the Chemical Society, **88**, p.317, (1989).
- Castiglioni, C.; Del Zoppo, M. & Zerbi, G. J. - Raman Spectrosc. 1993, **24**, 485.
- Bernard, M. C.; Torresi, S. C. & Hugot-Le Goff, A. - Electrochimica Acta, **44** (12), p.1989, (1999).
- Bernard, M. C. & Hugot-Le Goff, A. - Synthetic Metals, **85**, p.1145, (1997).
- Meneguzzi, A. - "Eletrosíntese de Filmes de Polímeros a partir de Naftalaminas Substituídas Sobre Metais Oxidáveis e Síntese Química. Aplicação na Proteção Contra Corrosão", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2000).
- M. Oulahyane, "Electrodes modifiées par des films de polymères obtenus par électropolymérisation des dérivés du diaminaphthalène. Propriétés électrocatalytiques. Application en capteur ampérométrique de l'acide ascorbique", Tese de Doutorado, Université Paris 7 – Denis Diderot, Paris (1998).

Enviado: 29/01/08

Reenviado: 03/05/08

Aceito: 06/05/08