

Estudo da Eletropolimerização “Verde” de Polianilina (PANI) e politiofeno (PTh) em solventes eutéticos profundos naturais (NADES) com caráter ácido

Carla Fernanda Inocencio

Beatriz Alves Fernandes

Prof. Dr. Rafael Martos Buoro

Instituto de química de São Carlos/ Universidade de São Paulo

carlainocencio@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar misturas binárias de NADES derivados de ácidos orgânicos considerando cloreto de colina como HBA e ácidos acético, láctico e cítrico como HBD, como meio de eletropolimerização de PANI e PTh, com adição de pontos quânticos de grafeno (GQDs), avaliando-se propriedades elétricas e eletrocromicas, visando eliminar a necessidade de dopantes ácidos.

Métodos e Procedimentos

Os NADES ácidos foram preparados com diferentes razões molares de seus componentes representados na tabela 1. Os componentes dos seus respectivos NADES foram misturados e sintetizados sob agitação vigorosa e temperatura controlada (80°C) até a obtenção de uma mistura homogênea, seguindo o método descrito por Buoro, Almeida e Brett (2024). Os filmes de PANI foram formados seguindo método descrito por Fernandes et al. (2012), por meio da técnica de voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo imerso em soluções de 0,7 mol L⁻¹ de anilina preparados em NADES, com os seguintes parâmetros janela de potencial de - 0,2 V até + 1,2 V vs. Ag/AgCl, 6 ciclos, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. síntese O GQD foi sintetizado pelo método descrito por Duong et al. (2012) com aquecimento de 0,5 g de ácido cítrico

monohidratado a 200°C por aproximadamente 30 minutos, ou até fundir-se e sua cor mudar de branco para laranja, indicando a formação dos GQDs. Os GQDs funcionalizados com heteroátomo de nitrogênio seguido pelo método descrito por Zhu et al. (2023). A caracterização do filme da PANI foi realizada em solução tampão fosfato pH 7.0 por voltametria cíclica.

Tabela 1. NADES

NADES	HBA	HBD ₁	HBD ₂	Razão molar
1	ChCl	ACit anidro	-	1:1: 4(H ₂ O)
2		ALat	-	1:1
3		ACit	ALat	1:1:1

Resultados

Os resultados indicam que os NADESs estudados são um meio adequado para a eletropolimerização, evidenciado pelo aumento do sinal eletroquímico da PANI em relação ao número crescente de ciclos. Dentre os sistemas avaliados, o NADES 1 (à base de ácido cítrico) apresentou melhor estabilidade e definição dos picos eletroquímicos, sendo, portanto, selecionado para estudos posteriores. A introdução de GQDs nesse meio teve como objetivo a formação de um nanocompósito PANI/GQD-NADES, visando potencializar o

processo de eletropolimerização. Além disso, foram investigados GQDs funcionalizados com nitrogênio (GQD-N). O voltamograma cíclico apresentado na Fig.1 ilustra o perfil de polimerização da PANI a partir do NADES 1. A eletropolimerização do filme de PANI em NADES 1 foi avaliada na ausência e na presença do GQD e GQD-N frente a sulfonamidas. Entretanto, a aplicação dos eletrodos PANI/NADES, com ou sem modificação por GQDs, na detecção dos fármacos avaliados não resultou em desempenho superior em relação ao eletrodo não modificado. Este achado sugere que a interação entre os GQDs e a matriz polimérica pode não ter favorecido a transdução do sinal para esta classe de analitos. Embora não tenha sido observado desempenho satisfatório para a detecção de fármacos, a estrutura híbrida PANI/NADES/GQD apresenta características que podem ser exploradas em outras aplicações, tais como dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitores) ou filmes protetores contra corrosão. Ao contrário da PANI, a eletropolimerização do PTh em NADES foi insatisfatória, principalmente devido à baixa solubilidade do monômero nesses meios, o que limitou a formação das espécies reativas necessárias ao processo.

Conclusões

A eletropolimerização de PANI em NADES com ácidos orgânicos, como o HBD, foi possível na ausência e na presença de ácidos dopantes. Com adição dos dopantes, os picos de oxidação/redução da PANI foram mais bem definidos do que os observados para a eletropolimerização em solução aquosa, o que constitui uma vantagem sobre o processo de polimerização em meio aquoso.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 00, FAPESP (2023/09747-3) e Programa Unificado de Bolsas – PUB.

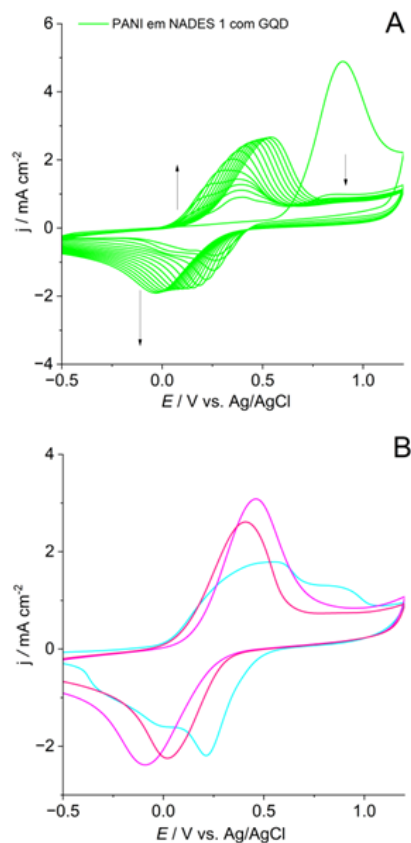


Fig 1. Voltamogramas cíclicos obtidos em GCE na presença de anilina 0,7 M em NADES 1 A) contendo GQDs B) — solução tampão fosfato 0,1 M (pH 7): — NADES 1; NADES 1 + GQD; — NADES 1 + GQD-N.

Referências

- L. S.S. Cariati, R. M. Buoro, Evaluation of ionic natural deep eutectic solvents (NADES) modified binders towards the chemical properties of carbon paste electrodes, *Electrochemistry Communications*. 109 (2019).
- P.M.V. Fernandes, J. M Campiña, C. M. Pereira, F. Silva, Electrosynthesis of Polyaniline from Choline-Based Deep Eutectic Solvents: Morphology, Stability and Electrochromism, *Journal of Electrochemical Society*, 159 (2012).