

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA PARA CONSTRUÇÃO DE BIOCSENSOR ELETROQUÍMICO

Gleice S. L. Magalhães¹, Érica F. Southgate¹, Eliana M. Alhadef^{1*}, Maria José O. C. Guimarães¹

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

*ema@eq.ufrj.br

Resumo: Os polímeros condutores têm despertado grande interesse na indústria devido ao grande potencial para aplicações tecnológicas. Este trabalho trata especialmente da polianilina devido à sua ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese. O objetivo final é a aplicação em biossensor eletroquímico para detecção e quantificação de etanol. Foram estudadas diferentes condições de síntese da forma condutora esmeraldina, e investigada a influência do agente dopante e da temperatura do meio reacional no rendimento da reação e nas condutividades. A caracterização da polianilina que apresentou a maior condutividade foi realizada através de análises térmica gravimétrica e diferencial, espectroscopia na região do infravermelho, difração por Raio X, e voltametria cíclica, comparando com polianilina comercial.

Palavras-chave: Polianilina, Esmeraldina, Síntese e caracterização, Biossensor eletroquímico..

Synthesis and Characterization of Polyaniline for Electrochemical Biosensor Construction

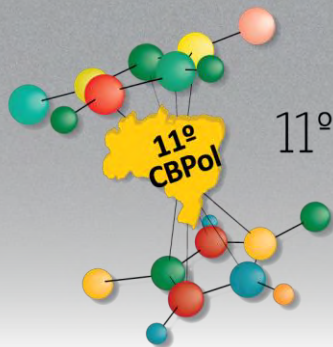
Abstract: Conductors polymers have many attractive interests to the industry due their highly technological applications. This work treats specially of polyaniline because it's large electrical conductivity, electrochemical properties, associate to the chemical stability in environmental conditions and synthesis facility. The main of this work is the application in a construction of an electrochemical biosensor for ethanol detection and quantification. Different conditions of synthesis of the conductor emeraldine polyaniline form were studied, investigated the influence of the agent dopant and the reactional environment conditions temperature on the reaction yield and conductivities. The polyaniline that showed the best conductivity were characterized by differential and thermal gravimetric analysis, infrared spectroscopy, X ray diffraction, and cycle voltammetry, comparing with the commercial polyaniline.

Keywords: Polyaniline, Esmeraldine, Synthesis and characterization, Electrochemical biosensor.

Introdução

A polianilina

Atualmente os materiais poliméricos são utilizados em grande escala, em diversos setores da economia mundial como, por exemplo, em indústrias automobilística, naval, aeroespacial, construção civil, eletrônicos, etc. Particularmente, os polímeros intrinsecamente condutores possuem grande potencial para aplicações tecnológicas, tais como: em baterias recarregáveis, revestimentos, diodos emissores de luz, sensores, biossensores, dissipadores eletrostáticos, etc, devido principalmente, às suas propriedades ópticas e elétricas. Entre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem atraído grande atenção devido à sua ampla faixa de condutividade elétrica, propriedades eletroquímicas e ópticas, associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese. Agentes protonantes, conferem ao polímero solubilidade em solventes



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

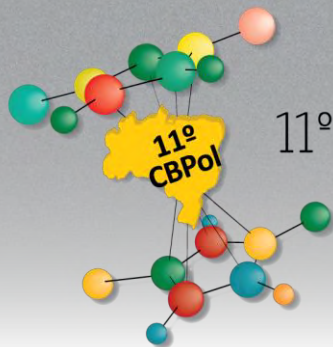


orgânicos e compatibilidade com alguns polímeros convencionais na obtenção de blendas. Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Nos últimos anos, a polianilina (PANI) e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção pela estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e de dopagem a baixo custo [1-2, 4]. A polimerização química da polianilina permite produzir em escala industrial, obtendo-se em alguns casos, polímeros de alta massa molecular, o que favorece a condutividade e a resistência mecânica. A sua síntese pode ser realizada utilizando agentes oxidantes como iniciadores $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$, e dopadas com ácidos inorgânicos (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4) e ácidos orgânicos funcionalizados, como ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) e ácido canforsulfônico (CSA). O rendimento, a estrutura e as propriedades do produto obtido dependem de fatores como pH, ácido empregado, razão agente oxidante/anilina, temperatura e tempo de reação[2].

Os biossensores

Os biossensores são dispositivos bioeletrônicos capazes de detectar rapidamente espécies químicas e/ou biológicas (analito), tanto qualitativa como quantitativamente. O elemento biológico ou o elemento sensor tem a propriedade de reconhecer seletivamente e interagir com o analito. Podem ser empregados na superfície sensora microrganismos ou materiais oriundos de organismos como anticorpos, ácido nucléico, células, organelas, proteínas, enzimas entre outros. Quanto ao tipo de transdutores os biossensores podem ser classificados como : eletroquímico (movimento de íons, difusão de espécies); óptico (mudança de temperatura); piezoelétrico (alteração de massa e/ou microviscosidade); termométrico (absorção ou emissão de radiação eletromagnética).

Os biossensores eletroquímicos podem ser de três tipos: amperométrico, condutimétrico ou potenciométrico [3]. As vantagens dos biossensores em relação às técnicas convencionais não se limitam à sensibilidade e seletividade, mas ao fato de, geralmente, dispensarem um elaborado pré-tratamento da amostra (praticidade), rapidez nas análises e gastos mínimos de reagentes, proporcionando assim, agilidade na obtenção dos resultados, e redução no custo financeiro.



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



Experimental

Reagentes

Ácidos HCl e Dodecilbenzenosulfônico (DBSA), Anilina, Peróxido de amônio, Metanol, Água destilada, Polianilina (Sigma), Soluções de KCl (0,1M), Ferrocianeto de Potássio (1mM).

Síntese da Polianilina

Foram realizadas reações de polimerização da anilina com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e ácido clorídrico (HCl), ambos em água como solvente. Os ensaios foram realizados em duplicatas e conduzidos a 0°C e a 25°C. À água destilada foram adicionados o ácido (DBSA ou HCl), e a anilina mantendo-se agitação constante durante 30 minutos. Logo após, adicionado persulfato de amônio (iniciador), a temperatura constante. Após 24 horas adicionado metanol para precipitar a polianilina (PANI), e após 24 horas de decantação, filtrada a vácuo e seca em estufa à 60°C.

A nomeação das amostras de polianilina foi dada de acordo com condições usadas durante a polimerização. A primeira letra é o P de polianilina. A segunda remete ao ácido usado na polimerização, D para o DBSA e H para o HCl, depois, um número correspondente a temperatura de reação (0 ou 25°C) e, enfim, a última letra, A ou B, para diferenciar as duplicatas.

Condutividade

A análise de condutividade dos materiais foi realizada na forma de pastilha, e determinada em multímetro digital Icel Manaus Escort MD 6700, com medidas para 120 segundos.

Difração de Raio X

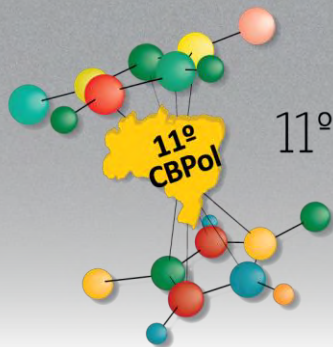
Os materiais foram caracterizados por em difratômetro Rigaku Miniflex operado no intervalo $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e 1seg/passos.

Termogravimetria (TGA)

A análise térmica foi realizada utilizando-se um sistema da Perkin-Elmer, TGA7 a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de N_2 .

Infravermelho

A análise de Infravermelho foi feita no espectrômetro Spectrum 100 FT-IR da Perkin Elmer na faixa de comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1} .



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



Potenciometria Cíclica

Voltametria cíclica realizada em Potenciostato Autolab da Echochimie, acoplado a computador com interface gráfica de controle (software *GPES-General Purpose Electrochemical System*).

Resultados e Discussão

Condutividade

A Tabela 1 apresenta a condutividade média da PANI sintetizada com diferentes agentes dopantes e temperaturas de reação.

Tabela 1: Medidas de Condutividades

Amostra	Comercial	PD0A	PD0B	PD25A	PC25B	PH0	PH25
Cond. (S/cm)x10 ⁻³	11,8	3,82	5,36	12,78	9,93	1,18	0,96

As amostras PD25A/B apresentaram os maiores valores de condutividade média, chegando até a superar a da PANI comercial (Sigma). A dopagem com DBSA apresentou maior condutividade, além de ter sido observado também um maior rendimento na obtenção de produto.

Difração de Raio X

A PANI comercial e a PANI sintetizada possuem perfis similares, e grau de cristalinidade condizente com a PANI sal esmeraldina (forma condutora).

Termogravimetria (TG)

A figura 1 apresenta as curvas de TG e DTG (derivada) de PANI comercial (a) e PD25A (b).

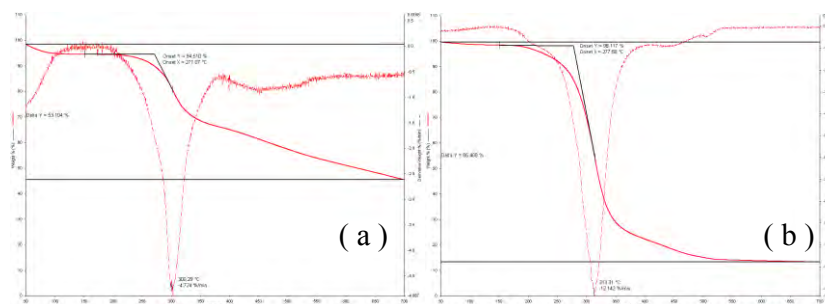


Figura 1: Curvas de TGA e DTG : (a) PANI comercial, (b) PD25A.



Analisando as curvas de TGA e DTG, observa-se que a temperatura inicial de degradação de 271°C da PANI comercial e 278°C para PD25A. A temperatura do pico máximo de degradação foi 300°C para a comercial e 313°C para PD25A. As curvas de TGA das amostras comercial e PD25A, com 47% e 14% de cinzas, respectivamente. Este resultado indica que a comercial pode conter carga inorgânica para aumentar a condutividade, corroborado pela análise de DRX com baixa cristalinidade para PANI comercial.

Infravermelho

Os espectros de FTIR da PANI comercial e PD25A são mostrados na figura 2 (a) e (b).

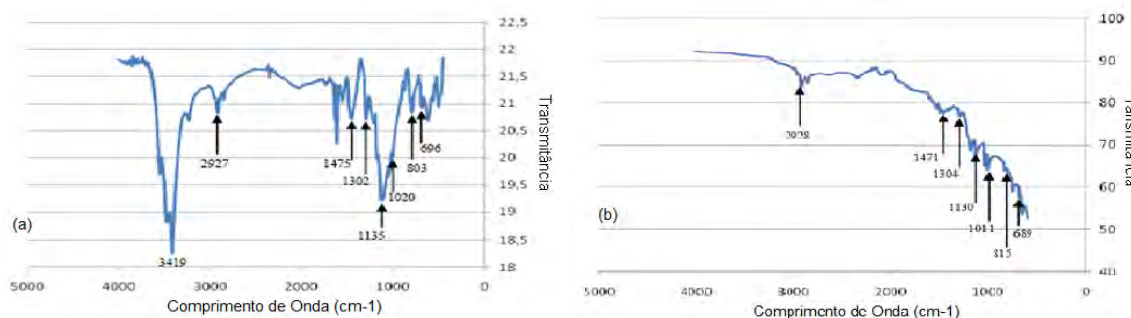
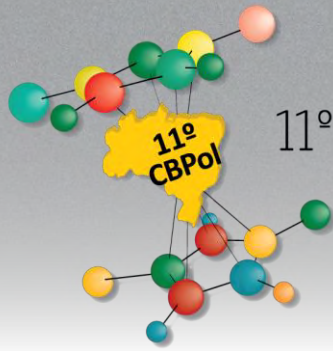


Figura 2: Espectros de FTIR: (a) PANI; (b) PD25A.

Pela análise dos espectros de FTIR, verificou-se a presença de bandas características nas mesmas regiões, confirmando a similaridade na composição química. Pela tabela 2 é possível identificar os principais grupamentos funcionais da polianilina, já destacados no espectro.

Tabela 2: Comprimentos de Ondas Característicos da PANI-DBSA

Grupamentos Funcionais	PANI-DBSA (cm ⁻¹)
C-H	801
C=H(anéis benzenóides)	1007
C-N	1297
C=C(anéis benzenóides)	1461
C-H (-CH ₂)	2922
O-H	3444



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



Voltametria Cíclica

A Figura 3 mostra os voltamogramas obtidos para PANI comercial (Vermelho) e PD25A (Azul), em solução eletrolítica de ferrocianeto 1mM e cloreto de potássio 0,1 M, com velocidade de varredura de 100 mV/s. Os voltamogramas não apresentaram características de reversibilidade.

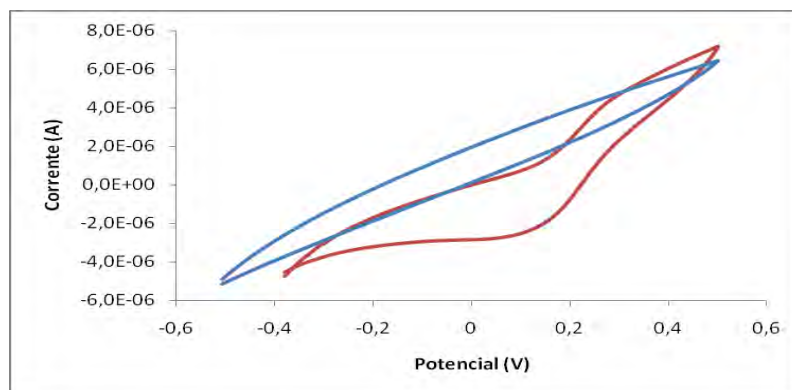


Figura 3. Voltamogramas de intensidade: (Vermelho) PANI comercial/grafite/epóxi; (Azul) PD25A/grafite/epóxi.

Conclusões

Os melhores resultados de condutividade foram obtidos para a polianilina sintetizada com DBSA a temperatura de 25°C. A análise por infravermelho permitiu identificar na amostra PD25A bandas de absorção dos grupamentos funcionais característicos de polianilina esmeraldina. Na análise de TGA verificou-se uma perda de 86% de material para a PD25A, e de somente 54% para a comercial. Testes com voltametria cíclica devem ser realizados visando melhorar a resposta voltamétrica.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C. Dhand; M. Das; M. Datta; B.D. Malhotra, *Bios. and Bioelect.*, 2011, 26, 2811-2821.
2. C. Li; G. Shi, *Electroc. Acta*, 2011, *in Press*.
3. D. R. Thévenot; K. Toth; R. A. Durst; G. S. Wilson, *Bios. and Bioelect.*, 2001, 16, 121-131.
4. M. Ates; A. S. Sarac, *Prog. in Org. Coat.*, 2009, 66, 337-358.