

## INTERCALAÇÃO DE ANILINA EM CARBOXILATO DE METAL PARA A PRODUÇÃO DE SENSORES QUÍMICOS

Sabrina Cristina Alves da Silva<sup>1</sup> (IC), Fábio da Silva Lisboa (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá

**Palavras-chave:** Anilina. Carboxilato. Polianilina.

### Introdução

Os compostos lamelares são caracterizados pelo empilhamento de camadas ao longo de um eixo cristalográfico. Os átomos em uma mesma lamela ou camada, estão ligados através de ligações covalentes. Já em relação às ligações entre lamelas, elas podem ser feitas através de ligações de van der Waals, eletrostáticas ou ligações de hidrogênio. O espaço entre as lamelas é chamado de espaço interlamelar, onde é possível realizar a intercalação com outras espécies.

Os carboxilatos de metais podem formar compostos lamelares. Eles podem ser definidos como o produto de uma reação entre íons de metais e sais solúveis de ácidos graxos.

Partindo da possibilidade de intercalação de uma espécie no espaço interlamelar, este trabalho teve como objetivo sintetizar o laurato de níquel, para que a partir da reação deste com anilina, esta se polimerizasse no espaço interlamelar do laurato, formando a polianilina.

A polianilina (PAni) é um composto polimérico, obtido através da polimerização de seu monômero, a anilina. Há muitos estudos relacionados à PAni e suas aplicações, visto que esta apresenta propriedades atrativas como processamento simples, baixo custo e estabilidade dos estados condutores (Medeiros et al.; 2012). A PAni pode ser encontrada de 4 formas diferentes a depender de seu grau de oxidação, são elas: leucoesmeraldina, pernigralina, base esmeraldina e sal esmeraldina, sendo apenas a última delas condutora. A polianilina na sua forma sal esmeraldina, por apresentar características condutoras, pode ser muito útil para a produção de, por exemplo, um sensor químico.

Os sensores, em geral, são utilizados para medir concentrações e monitorar atividades químicas. Porém no caso dos sensores químicos, eles também realizam o reconhecimento de componentes químicos, como por exemplo a concentração de uma determinada substância (Trevisan; Poppi, 2006).

Um exemplo do uso de sensor químico, descrito na literatura, envolve a aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados em dispositivos eletroquímicos para a detecção de fármacos (Gehrmann et al., 2010).

Assim, a interação entre o laurato de níquel com anilina, e a subsequente formação da polianilina, pode gerar um material composto, cuja aplicação será na construção de um eletrodo que funcione como sensor químico.

### Metodologia

Primeiramente realizou-se a síntese do carboxilato de metal utilizado na pesquisa, o laurato de níquel. A Figura 1 representa um esquema de sua síntese.

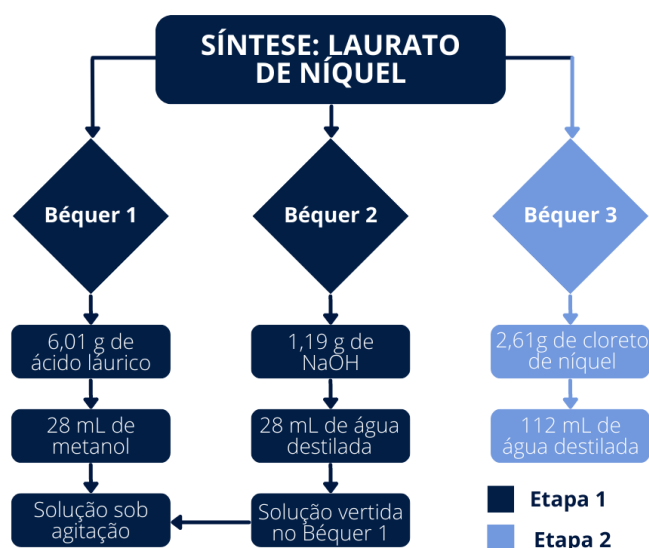


Figura 1. Esquema da síntese do laurato de níquel.

Com as soluções das etapas 1 e 2 preparadas, a solução da etapa 2 foi colocada em uma bureta, para que gotejasse lentamente sobre a solução preparada na etapa 1, que foi mantida sob agitação a 900 rpm, até o fim do gotejamento e após isso, durante mais 1 hora.

Ao final do gotejamento, houve a formação de um precipitado de cor verde clara. O precipitado foi lavado 3 vezes, com 5 mL de acetona para cada vez, e filtrado à vácuo.

Feito isso, o precipitado foi armazenado em um dessecador por alguns dias. Depois de seco, o sólido foi macerado e obteve-se um pó verde claro muito fino, o laurato de níquel (Figura 2).



Figura 2. Laurato de níquel sintetizado.

Com o laurato de níquel sintetizado, foi feita então a reação deste laurato com anilina, para possível obtenção da polianilina.

A reação foi feita na proporção 1:15. Desta forma, utilizou-se 0,10g do laurato de níquel para 1,5 mL de anilina. A reação foi feita em um tubo de ensaio e foi deixada em contato por 24h (Figura 3).

Após 24h observou-se que a dispersão havia se tornado sólida/gelatinosa e a tonalidade do verde havia se tornado mais intensa (Figura 4).



Figura 3. Reação do laurato de níquel com anilina.



Figura 4. Reação do laurato de níquel com anilina após 24h.

O sólido foi filtrado a vácuo e deixado em um dessecador por 5 dias, para secagem. Após esse período foi macerado e obteve-se um pó fino, de coloração verde clara (Figura 5).



Figura 5. Sólido obtido da reação entre laurato de níquel e anilina.

## Resultados e discussão

Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 6 apresenta o espectro obtido para o laurato de níquel.

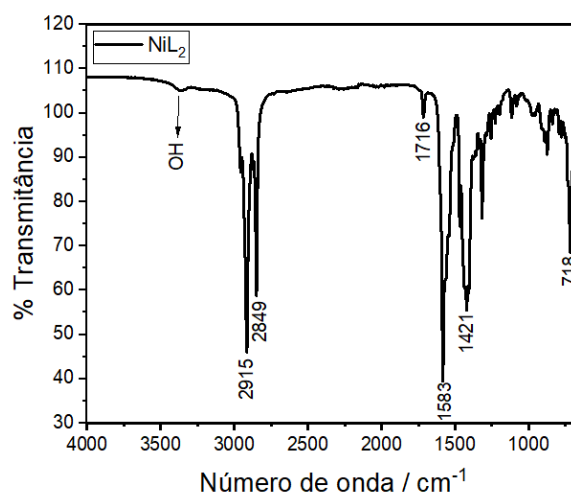


Figura 6. Espectro obtido para o laurato de níquel sintetizado.

As atribuições à cada uma das bandas em destaque no espectro estão apresentadas na Tabela 1.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
718	Modo rocking de vibração dos grupos metilênicos do carboxilato <sup>2</sup> .
1421	Estiramento simétrico do carboxilato <sup>2</sup> .
1583	Estiramento assimétrico do carboxilato <sup>2</sup> .
1716	Banda característica do ácido láurico, o que indica ácido residual no composto <sup>2</sup> .
2849	Estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> <sup>2</sup> .
2915	Estiramento assimétrico de CH <sub>2</sub> <sup>2</sup> .

Tabela 1. Atribuições às bandas obtidas através de FTIR para o laurato de níquel.

A partir dos valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do carboxilato, respectivamente 1583 cm<sup>-1</sup> e 1421 cm<sup>-1</sup>, é possível calcular sua diferença de número de onda, que nesse caso é  $\Delta\nu = 162$  cm<sup>-1</sup>. Isso indica que o grupo COO<sup>-</sup> está coordenado em forma de ponte bidentada entre dois centros metálicos, forma

característica dos carboxilatos de metais, o que é mais um indicativo de que o laurato de níquel foi sintetizado.

Já para o composto formado entre laurato de níquel e anilina, obteve-se o espectro apresentado na Figura 7.

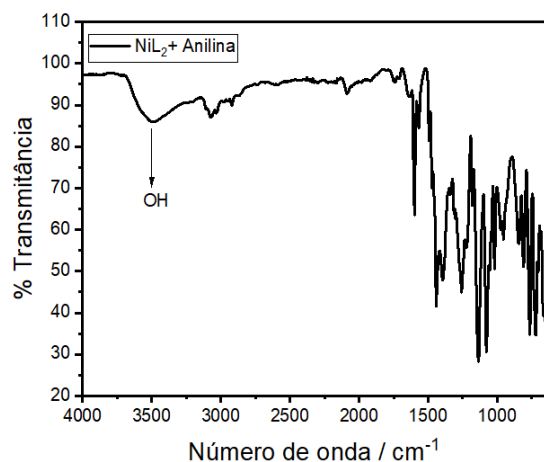


Figura 7. Espectro obtido para a polianilina sintetizada.

Observa-se que grande parte das bandas do composto estão nas regiões abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  e há bandas mais largas nas regiões acima de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser um indicativo de que a polianilina na sua forma sal esmeraldina foi formada, visto que estas bandas são típicas da forma condutora da polianilina (Trchová, et al., 2004).

Para melhor observação das bandas nas regiões abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , a Figura 8 é uma ampliação da Figura 7.

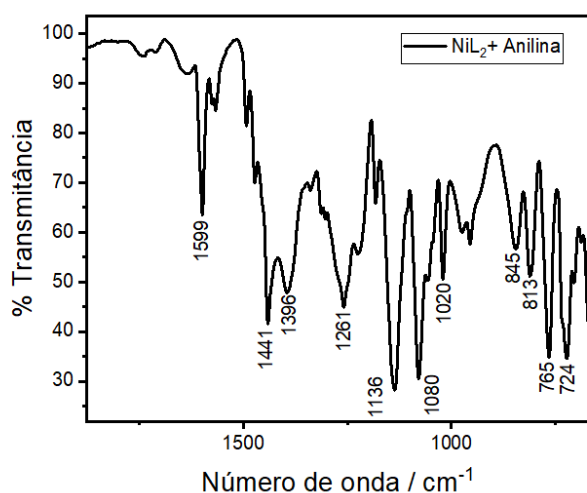


Figura 8. Espectro obtido para a polianilina sintetizada, nas regiões em torno de  $650\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

As atribuições a cada uma das bandas em destaque, estão apresentadas na Tabela 2.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1591	Corresponde ao estiramento C=C do anel quinóide <sup>4</sup> .
1441	Corresponde a vibração de estiramento C=C do anel benzóide <sup>4</sup> .
1396	Pode ser atribuído a um alongamento de uma ligação C-N vizinha de um anel quinóide <sup>4</sup> .
1261	Banda característica da forma protonada condutora, que é interpretada como uma vibração de estiramento C-N <sup>+</sup> na estrutura do polaron <sup>4</sup> .
1136	Banda atribuída à um modo de vibração da estrutura -NH <sup>+</sup> =, formada durante a protonação <sup>4</sup> .
1080	Bandas atribuídas à um modo de curvatura no plano C-H aromático <sup>4</sup> .
1020	Bandas atribuídas à um modo de curvatura no plano C-H aromático <sup>4</sup> .
845	Deformações fora do plano de C-H em anéis 1-4-dissubstituídos <sup>4</sup> .
813	Deformações fora do plano de C-H em anéis 1-4-dissubstituídos <sup>4</sup> .
765	Modo rocking de vibração dos grupos metilênicos do carboxilato em questão <sup>2</sup> .
724	Modo rocking de vibração dos grupos metilênicos do carboxilato em questão <sup>2</sup> .

Tabela 2. Atribuições às bandas obtidas através de FTIR para a polianilina.

Observa-se ainda, as bandas mais largas nas regiões acima de  $2000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 7). A banda na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a presença de água no composto. Já a banda na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de alongamento N-H da amina secundária. Trata-se de uma importante banda da polianilina.

### Conclusões

A partir das análises através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier dos compostos obtidos é possível dizer que sintetizou-se o laurato de níquel e a polianilina. As bandas características observadas e o tipo de coordenação do metal ao carboxilato auxilia na interpretação de que um composto lamelar foi sintetizado, o laurato de níquel. Já o espectro referente ao composto formado por laurato de níquel e anilina apresenta bandas características em regiões abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  e bandas largas características da polianilina nas regiões acima de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , através do que pode-se inferir que a polianilina foi formada, porém outras caracterizações seriam

necessárias para uma constatação mais acertiva.

### Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Fábio da Silva Lisboa por ter trabalhado comigo durante esse período, por toda paciência e conhecimento compartilhado comigo.

À Universidade Federal de Itajubá, em especial o Instituto de Física e Química.

Ao Laboratório de Síntese Curie por me acolher durante a pesquisa.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFEI (LCE).

Ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) pelo apoio financeiro.

### Referências

1. GEHRMANN, Jessica Laís et al. Aplicação de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados em Dispositivos Eletroquímicos para a Detecção de Fármacos. 2010.
2. LISBOA, Fábio da Silva. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m) metílica do Ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. 2010.
3. MEDEIROS, E.S.; OLIVEIRA, J.E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 62-67, 2012.
4. TRCHOVÁ; Miroslava, ŠEDĚNKOVÁ; Ivana, TOBOLKOVÁ; Eva, STEJSKAL; Jaroslav. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films, Polymer Degradation and Stability, Volume 86, Issue 1, 2004, p. 179-185. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004001077>
5. TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. Química analítica de processos. Química Nova, v. 29, n. 5, p. 1065-1071, 2006.