

Cálculos DFT de trímeros da polianilina: um estudo teórico.

Maurício Gustavo Rodrigues¹ (IC), *Ricardo Celeste¹ (PQ). rricardoceleste@yahoo.com.br

(1) UNICENTRO – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava – PR.

Palavras Chave: corrosão, DFT, polianilina.

Introdução

A polianilina (PANI) tem sido largamente estudada devido a suas propriedades em condução elétrica, eletroluminescência, baterias recarregáveis e aplicações como inibidor de corrosão. Esta última aplicação é especialmente utilizada em pesquisa na área de eletroquímica. Foi demonstrado que o tamanho da conjugação efetiva da PANI raramente excede a três unidades anilina e estes trímeros são mais eficientes na inibição de corrosão¹.

A PANI existe em três estados de oxidação estáveis, chamados de base leucoemeraldina (LEB), base esmeraldina (EB) e base pernigranilina (PB), sendo a primeira a forma mais reduzida e a última a forma mais oxidada. De modo similar, o trímero da anilina também existe nestes três estados de oxidação chamados analogamente de LEB, EB e PB, e cada um deles apresenta um isômero. Na figura 1 mostra-se a molécula de anilina e um dos isômeros da forma PB, a título de ilustração.

Este estudo computacional que estamos propondo visa, no futuro, estudar o processo da adsorção do trímeros da PANI em uma superfície de alumínio para compreender-se o fenômeno da inibição de corrosão por estas moléculas.

Resultados e Discussão

As estruturas de cada par de isômeros dos trímeros da PANI foi otimizada utilizando o pacote computacional *Gaussian03* com funcional híbrido B3LYP² e base 6-31G+d. Na Tabela I apresentamos a diferença de energia entre os pares de isômeros da PANI, que nos permite escolher a forma mais estável.

Tabela I. Diferença das energias totais dos isômeros dos trímeros da PANI.

	Diferença de Energia
EB	3,382Kcal/mol
LEB	157,86Kcal/mol
PB	179,8Kcal/mol

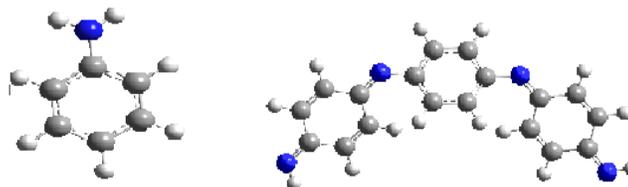


Figura 1. Anilina e trímero da espécie PB da anilina.

A eficiência da inibição de corrosão metálica está relacionada aos valores das energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO, sendo que E_{HOMO} alta e E_{LUMO} baixa favorecem a interação do inibidor com a superfície do metal, aumentando a eficiência da inibição de corrosão³. Assim, quanto menor a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO da molécula do inibidor, maior a eficiência inibidora deste. Na tabela II mostra-se os valores dos orbitais de fronteira para os isômeros mais estáveis da PANI.

Tabela II. Energias dos orbitais moleculares de fronteira dos isômeros mais estáveis dos trímeros da PANI.

	LEB	EB	PB
E_{HOMO} (eV)	-0,16395	-0,18710	-0,21858
E_{LUMO} (eV)	-0,01605	-0,09863	-0,12268
ΔE (eV)	0,14750	0,08847	0,09590

Conclusões

Os isômeros EB, LEB E PB mais estáveis serão utilizados em estudo futuro na interação da PANI com uma superfície de alumínio. A Tabela II também nos mostra que a espécie mais eficiente na inibição de corrosão é a forma da polianilina neutra (EB). Porém o valor de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ para a espécie PB é próximo ao da EB, indicando que a espécie PB deve atuar como inibidor quase com a mesma eficiência da espécie EB.

A próxima etapa deste trabalho será calcular a interação dos trímeros mais estáveis da PANI com a superfície de alumínio.

Agradecimentos

Fundação Araucária, IQSC-USP.

¹ Sein, Jr. L. T.; Wei, Y. e Jansen, S. A. *Synth. Met.*, **2004**, 143, 1.

² Becke, A. D., J. Chem.Phys. **1993**, 98, 5648; Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Phys. Rev. B, **1988**, 37, 785.

³ Bouayed, M.; Rabaâ, H.; Shhiri, A.; Saillard, J.-Y.; Ben Bachir, A. e Le Beuze, A. *Corr. Sci.* **1999**, 41, 501.