

## Eletropolimerização e Caracterização de Filmes de polipirrol com 4,5 - bis(2'-carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona, PPy/(CH<sub>2</sub>COOH-DMIT)

Aldo O. Silva (PG)<sup>1</sup>, James L. Wardell (PQ), Ana Cláudia M. Carvalho (PQ)<sup>1</sup>, Antonio Gerson Bernardo da Cruz\* (PQ)<sup>2</sup> antoniog.bernardo@gmail.com

1. DFQ/UNIFEI - MG 2. DEQUIM/UFRRJ - RJ.

Palavras Chave: polipirrol, DMIT, eletropolimerização, voltametria cíclica.

### Introdução

Eletrodos quimicamente modificados resultam da imobilização intencional de um agente modificador sobre a superfície do eletrodo tais como camadas de polímeros condutores (PC). Uma tendência atual no desenvolvimento de PC é a utilização de compostos orgânicos e inorgânicos molecularmente acoplados para obter propriedades modulada ou para, mutuamente, compensar desvantagens. O polipirrol, PPy, podendo ser eletropolimerizado sendo que um grande número de contra-íons tais como os derivados do DMIT (1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato)<sup>[1]</sup>, pode ser inserido na sua matriz. O objetivo deste trabalho é a síntese e a caracterização de filmes de PPy usando o derivado funcionalizado 4,5-bis(carboximetilsulfanil)-1,3-ditiola-2-tiona para a obtenção de um novo material com propriedades promissoras para a química da matéria condensada.

### Resultados e Discussão

A eletropolimerização foi realizada a partir de soluções 0,1 mol/L de Py e 10<sup>-3</sup> mol/L de (CH<sub>2</sub>COOH-DMIT). Obteve-se filmes com espessuras da ordem de 1,6 µm. O formato da curva cronoamperométrica obtida sugere um crescimento regido por nucleação instantânea. Durante a ciclagem, observou-se que o filme obtido é eletrocromático variando de marrom-avermelhado (ox) a amarelo (red).

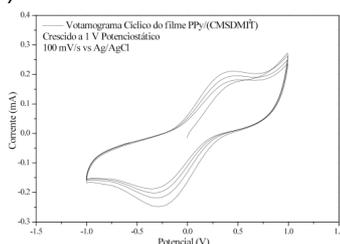


Figura 1. Voltamogramas cíclicos do filme PPy/(CH<sub>2</sub>COOH-DMIT) sobre ITO,  $v = 50$  mV/s (vs Ag/AgCl) em solução aquosa de NaBF<sub>4</sub> 0,1 mol/L.

Este comportamento também pode ser um indicativo de que o ânion não encontra-se totalmente imobilizado na matriz polimérica. Os voltamogramas cíclicos mostraram que o filme é eletroativo e apresenta processos redox relativos apenas ao PPy, uma vez que os processos relativos ao contra-ânion ocorrem em faixas de potenciais bem mais elevadas.

O coeficiente de difusão aparente  $D_{ct}$  que permite avaliar a cinética do processo de inserção/expulsão de

íons envolvidas no processo de dopagem dos filmes PPy/(CH<sub>2</sub>COOH-DMIT) foi avaliado a partir dos voltamogramas indicando uma cinética difusional semi-infinita. O valor estimado de  $D_{ct}$  foi de  $2,25 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. O nível de dopagem também foi estimado através da VC revelando um valor da ordem de 4% semelhante a valores observados anteriormente para polímeros com a mesma classe de contra-ânions<sup>[1]</sup>, mas muito abaixo dos valores esperados para filmes de PPy<sup>[2]</sup>

O consumo do ânion durante a síntese foi monitorado através das soluções por UV-Vis observando-se forte diminuição da absorbância das bandas atribuídas ao (CH<sub>2</sub>COOH-DMIT) indicando o consumo do ânion e sua incorporação à matriz polimérica.

O espectro de absorção na região UV-Vis-NIR do filme PPy/(CH<sub>2</sub>COOH-DMIT) depositado em substrato de ITO apresentaram as bandas características do PPy em 3,2, 2,6 e 1,4 eV<sup>[3]</sup>. As bandas em 3,2 e 2,6 eV podem ser atribuídas a transições envolvendo bipolarons e transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da banda de valência para a banda de bipolaron antiligante, respectivamente<sup>[3]</sup>. Um deslocamento da banda em 2,7 eV para 2,6 eV indica uma forte interação entre o contra-ânion e o polímero catiônico<sup>[2]</sup>. A banda na região de 1,4 eV é característica dos transportadores de carga<sup>[3]</sup>. A cauda desta estende-se para a região do infra-vermelho indicando que trata-se de uma banda bipolarônica<sup>[3]</sup>. Bandas de absorção relativas ao contra-ânion não foram observadas devido ao seu baixo  $\epsilon$ .

Medidas de condutividade pelo método de quatro pontas revelaram valor de condutividade na faixa de 10<sup>-3</sup> S/cm, semelhante às relatadas por da Cruz e col<sup>[1]</sup>.

### Conclusões

Obteve-se filmes de polipirrol dopados com o contra-ânion. O filme obtido é eletroativo sofre processos redox característicos do polímero como observado pela VC. Os baixos valores de condutividade observados parecem estar relacionados com o baixo nível de dopagem do polímero obtido.

### Agradecimentos

CAPES pelo auxílio financeiro.

1 da CRUZ, A.G.B.; WARDELL, J. L.; ROCCO, A. M. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 5823.

2 Saunders, B.R., Murray, K.S. Fleming, R.J. Korbaticht, Y. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 809.

3 Wallace, Gordon G. et al. "Conductive Electroactive Polymers, Intelligent Polymer Systems". CRC Press, Australia, **2009**.