

Auto-dopagem da Polianilina Produzida nos Poros da MCM-41 Funcionalizada com Grupos $-SO_3H$.

Leandro C. Fonseca (IC), Roselena Faez (PQ), Fernanda F. Camilo (PQ) e Marcos A. Bizeto* (PQ)

Laboratório de Materiais Híbridos, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo

Email: mabizeto@unifesp.br

Palavras Chave: Sílica mesoporosa, polianilina, MCM-41, material híbrido.

Introdução

A polianilina (PAni) é um dos polímeros condutores mais importantes da atualidade devido ao seu grande potencial tecnológico relacionado a miniaturização de dispositivos eletrônicos. Entretanto, vários fatores ainda limitam tal aplicação, principalmente devido aos problemas de processabilidade, resistência mecânica e estabilidade da PAni ao ambiente. Além disso, a condutividade elétrica do polímero depende de fatores como a existência de uma cadeia polimérica com poucos defeitos e linear, elevado grau de conjugação e grande ordenamento espacial. Com a intenção de se produzir a PAni com os requisitos anteriormente destacados, os poros cilíndricos da sílica mesoporosa MCM-41 podem ser utilizados como ambiente confinado para a polimerização dos monômeros de anilina neles adsorvidos, gerando "nanofios" de PAni¹. Neste estudo, visando garantir uma interação mais efetiva entre o polímero e a matriz inorgânica porosa, a MCM-41 foi pós-modificada com mercaptopropiltrióxosilano, para gerar grupos $-SH$ ancorados na superfície dos poros, os quais foram posteriormente transformados em grupos ácido propilsulfônico ($-SO_3H$) pela oxidação com H_2O_2 em meio ácido. Outro aspecto deste estudo foi o de avaliar se os grupos ácido sulfônico presentes nos poros são capazes de protonar a PAni, gerando sua forma mais condutora, o sal de emeraldina, sem a necessidade de adição de uma fonte externa de ácido mineral. No caso de protonação da PAni, o polímero interage eletrostaticamente com a matriz inorgânica, o que pode produzir propriedades químicas e físicas diferenciadas ao material híbrido gerado.

Resultados e Discussão

A MCM-41 foi sintetizada a partir de uma mistura de tetraetortossilicato (TEOS), NaOH, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e água nas seguintes proporções molares 615 H_2O : 0,32 NaOH : 0,125 CTAB : 1 TEOS². O sólido formado nessa etapa foi isolado e calcinado a 550°C para remoção da matéria orgânica e formação da estrutura porosa. A MCM-41 foi obtida com grande ordenamento estrutural conforme atestado por difratometria de

raios X. A pós-funcionalização foi realizada deixando a MCM-41 sob refluxo em uma solução de mercaptopropiltrimetoxi silano em tolueno. A funcionalização foi confirmada por análise termogravimétrica (TGA) e por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) que mostrou a presença de uma banda em 2.568cm^{-1} referente ao estiramento do grupo S-H. Após a oxidação com H_2O_2 , essa banda desapareceu completamente do espectro de FTIR evidenciando a formação dos grupos $-SO_3H$ no material. Segundo a TGA foram gerados cerca de $0,82\text{ mmol.g}^{-1}$ de grupo ácido sulfônico no material. Vapores de anilina foram adsorvidos na MCM-41 funcionalizada e depois o material foi colocado em uma solução de persulfato de amônio, onde permaneceu por 3 h. O material resultante apresentou coloração verde escura e os resultados de FTIR e espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis confirmam a formação da PAni em sua forma mais condutora, ou seja, sal de emeraldina. A TGA indicou a presença de 11% em massa de polímero na MCM-41: SO_3H . Não foi observada melhoria da estabilidade térmica em relação ao material obtido com a MCM-41 não funcionalizada, devido ao grupo funcional degradar na mesma região de temperatura que ocorre a degradação da PAni.

Conclusões

Foi observado que os grupos $-SO_3H$ presentes nos poros da MCM-41 são capazes de promover a protonação da polianilina gerada *in situ*, resultando na forma mais condutora da PAni, sem a necessidade de uma fonte externa de ácido, confirmando a existência de um processo de auto-dopagem.

Agradecimentos

FAPESP (processo 07/50742-2) e Profa. Vera R. L. Constantino, Laboratório de Sólidos Lamelares, IQ-USP e ao CESQ-POLI-USP.

¹ Wu, C. G., Bein, T., *Science* **1994**, 264, 1757.

² Cai Q., Lin W. Y., Xiao F.S., Pang W.Q., Chen X. H., Zou B. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32, 1.