

Estudo dos processos eletroquímicos do corante fenosafranina por espectroscopia Raman intensificada e espectroscopia eletrônica.

Carlos E. Bonancêa (PG)*, Michele L. de Souza (IC), Luiz E. R. Biato (IC) e Paola Corio (PQ)
cebonar@iq.usp.br

Instituto de Química – Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748 -- São Paulo – SP.

Palavras Chave: SERS, espectroscopia Raman, espectroeletroquímica.

Introdução

Estudos baseados em espectroscopia Raman mostraram que o processo de fotodegradação dos azocorantes, verde de Janus e vermelho do Congo, envolvem uma etapa de redução ou oxidação da molécula respectivamente. Esses resultados foram obtidos comparando-se os espectros Raman dos produtos da degradação fotocatalítica e dos produtos dos processos eletroquímicos de óxido-redução¹. Tendo em vista esses fatos, o estudo eletroquímico do corante fenosafranina (FNS) apresentados nesse trabalho, visa uma melhor compreensão dos seus mecanismos de degradação fotocatalítica.

Foram utilizadas duas técnicas: espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS, ou *surface-enhanced Raman scattering*), uma técnica aplicável à química de superfícies, pela qual é possível obter resultados bastante detalhados no estudo de processos eletroquímicos de moléculas adsorvidas sobre superfícies metálicas, e a espectroscopia eletrônica de absorção no UV-VIS, cujos resultados auxiliam a compreensão dos processos observados pelo SERS.

Resultados e Discussão

Os espectros Raman da FNS não modificada são observados no potencial de -0,1V na fig. 1(A). Os espectros Raman (fig. 1(A)) apresentam algumas mudanças em -0,5V, que podem estar associadas ao desaparecimento da banda de absorção em 520 nm (fig 1(C)). Komura e col.² sugerem que o processo de redução de um polímero de FNS em meio prótico envolve a redução do nitrogênio do grupamento fenazínico da molécula. Tal fenômeno causaria pequenas mudanças no espectro Raman, o que concorda com nossos resultados, visto as alterações em -0,5V.

Mudanças mais significativas são observadas no potencial -1,2V, onde pode ser verificado o desaparecimento das bandas em 1190, 1240, 1373 e 1387 cm⁻¹ seguido do surgimento de bandas em 460, 697, 957, 1001 e 1247 cm⁻¹ (fig 1(A)). Também é notório o deslocamento das bandas em 1549 e 1634 para 1524 e 1609 cm⁻¹ respectivamente. No entanto, ao retornarmos ao potencial -0,1V, podemos observar

a reaparecimento da maioria das bandas do composto original.

Foram também desenvolvidos estudos do comportamento eletroquímico da FNS em potenciais anódicos (fig 1(B)). Por não alcançarmos o potencial de oxidação da molécula², os resultados mostraram poucas mudanças nos espectros devido ao eletrodo utilizado. Foram observadas ligeiras alterações nas intensidades relativas de algumas bandas na região de 1100 a 1700 cm⁻¹.

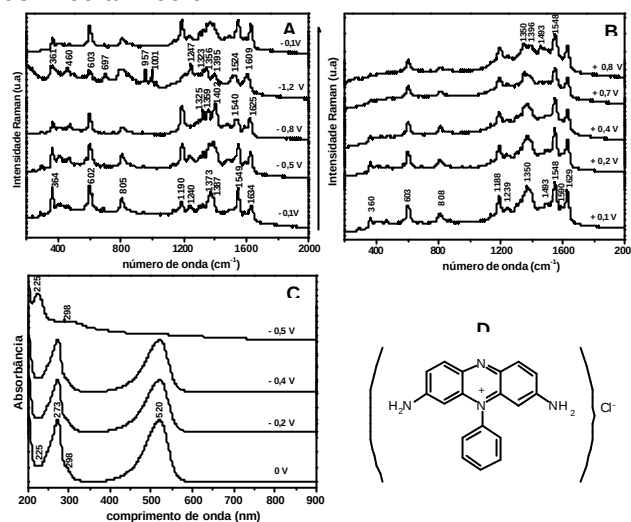


Figura 1. Óxido-redução eletroquímica da FNS em meio neutro acompanhada por (A) SERS sobre eletrodo de prata; (B) SERS sobre eletrodo de ouro ($\lambda_0 = 632,8$ nm); (C) espectroscopia eletrônica em função do potencial aplicado. Potenciais versus Ag/AgCl_(sat); (D) Fórmula estrutural da FNS.

Conclusões

Observamos que o processo de redução eletroquímica da FNS em solução neutra ocorre em -0,5V, e que os resultados verificados em potenciais mais negativos sugerem uma nova etapa da redução da molécula. Os resultados serão aplicados numa melhor compreensão dos estudos dos processos de fotodegradação da FNS.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da Fapesp, CNPq, Capes e Pró-Reitoria de Pesquisa.

¹ Bonancê, C.E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, **2004**.

² Komura, T.; Ishihara, M.; Yamaguchi, T.; Takahashi, K.; *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 493, 84.