

Monitoramento espectroscópico da interação entre a polianilina e íons metálicos em N-metil-pirrolidona

Celly M. S. Izumi (PQ), Ana Maria da C. Ferreira (PQ), Vera R. L. Constantino (PQ) e Marcia L. A. Temperini* (PQ). mlatempe@iq.usp.br

Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo-São Paulo - SP

Palavras Chave: Polianilina, UV-VIS-NIR, EPR.

Introdução

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados devido principalmente à sua estabilidade química. O interesse no estudo da interação entre a PANI e íons metálicos deve-se à investigação do processo de dopagem e no seu papel em filmes passivantes, sensores e catalisadores¹. Neste trabalho, as reações entre a esmeraldina base (PANI-EB) e sais de Fe(III), Cu(II) e Zn(II) em solução de NMP foram monitoradas através das técnicas espectroscópicas UV-VIS-NIR, Raman ressonante e EPR. Nesta comunicação será dada ênfase nos resultados UV-VIS-NIR em função da razão molar PANI/Metal e da concentração do polímero e dos íons em solução.

Resultados e Discussão

O espectro UV-VIS-NIR da solução de PANI-EB (10,3 mM) com Zn(II) (11,1 mM) apresenta somente as bandas em 325 e 630 nm características da PANI-EB, sugerindo que não há interação dos cátions Zn(II) com a PANI-EB. Por outro lado, o espectro da solução de PANI-EB (10,3 mM) com Fe(III) (11,1 mM) apresenta uma nova banda em 900 nm característica de segmentos polarônicos indicando a formação de segmentos do tipo sal de esmeraldina (PANI-ES) devido a interação de Fe(III) com a PANI-EB. O espectro UV-VIS-NIR da solução de PANI-EB (10,3 mM) com Cu(II) (11,1 mM) apresenta bandas em 600 e 850 nm atribuídas respectivamente, aos segmentos do tipo pernigranilina (PANI-PB), provenientes da oxidação da PANI-EB, e aos de segmentos do tipo PANI-ES.

Os espectros UV-VIS-NIR de soluções de PANI-EB e Fe(III) com diferentes razões molares Nitrogênio/Metal são mostrados na Fig. 1. Observa-se, que à medida que a concentração de Fe(III) aumenta, há uma diminuição na intensidade da banda em 630 nm e um aumento da banda em cerca de 900 nm (Fig. 1A), indicando a conversão de segmentos quinônicos em semiquinônicos. Um fato interessante é que para soluções com as mesmas razões Nitrogênio/Metal, porém mais diluídas, observa-se um deslocamento da banda em 630 para 575 nm e a banda em 900 nm não ultrapassa a intensidade da banda em 600 nm. Esse comportamento espectral indica que a formação de segmentos PANI-PB é

favorecida em soluções diluídas. Um comportamento similar é observado para as soluções de PANI-EB e Cu(II) (Fig 1C e D); porém observa um maior deslocamento da banda em 630 nm para as soluções diluídas contendo Cu(II) (550 nm) que para aquelas com Fe(III) (575 nm) (Fig 1B e 1D). Esse resultado sugere que o processo de oxidação é favorecido em soluções de Cu(II) em relação ao Fe(III).

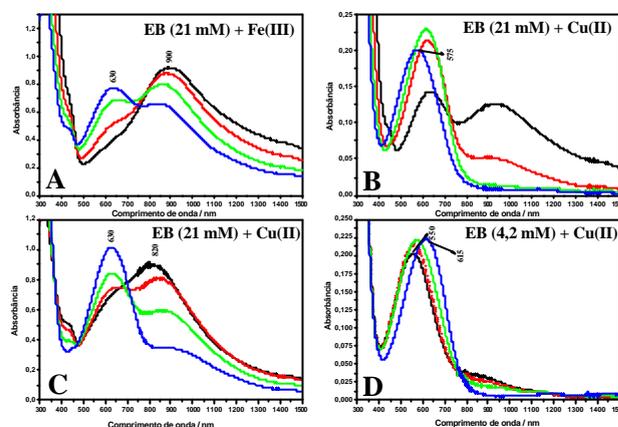


Figura 1. Espectros UV-VIS-NIR de soluções Fe(III)/PANI-EB e Cu(II)/PANI-EB variando-se as proporções PANI-EB/ M^{n+} em diferentes concentrações. (A) e (C) : PANI-EB 21 mM e M^{n+} (- -) 21 mM, (- · -) 11 mM, (· · ·) 4,2 mM e (- · · ·) 1,1 mM. (B) e (D) PANI-EB 4,2 mM e M^{n+} (- -) 4,2 mM, (- · -) 2,1 mM, (· · ·) 0,8 mM e (- · · ·) 0,2 mM.

O espectro EPR da solução Fe(III)(22 mM)/PANI-EB(26mM) apresenta um sinal largo devido aos íons Fe(III), juntamente com um sinal estreito (largura 15G) em $g = 1,999$, indicando que segmentos semiquinônicos e Fe(III) estão presentes na amostra. O espectro EPR da solução Cu-PANI apresenta o sinal dos íons Cu(II) juntamente com um sinal em $g = 2,005$ (largura 10G), confirmando a formação de segmentos semiquinônicos.

Conclusões

Os produtos formados através da interação de PANI e íons metálicos dependem fortemente da natureza do cátion, da proporção Metal/PANI e das concentrações do polímero e do íon metálico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

1. Izumi CMS, Constantino VRL, Ferreira AMC, Temperini MLA. Synth. Met. **2006**; 56(9-10), 654-663.