Incorporação de vanádio(IV) em polietileno e poliácrito de etila

Aline C. Dalto Pinto (IC)¹, Franciele C. Pereira (IC)¹, Kátia C. M. Westrup (IC)¹, Giovana G. Nunes (PQ)¹, Ronny R. Ribeiro (PQ)¹, Eduardo L. de Sá (PQ)¹, Marilda Munaro (PQ)², Sônia F. Zawadzki (PQ)¹, Jaísa F. Soares (PQ)* - jaisa@quimica.ufpr.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Paraná, Centro Politécnico – Curitiba, PR.

² Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC, Centro Politécnico – Curitiba, PR.

Palavras-Chave: polietileno, poliácrito de etila, alcóxido, vanádio(IV), cromismo.

Introdução

Polímeros contendo moléculas cromogênicas incorporadas são uma promessa no campo dos materiais avançados. Compostos de vanádio(III)-(V), por sua vez, apresentam uma variedade de efeitos crômicos que podem estender-se aos materiais aos quais são adicionados. Nosso interesse na incorporação de alcóxidos de vanádio(IV) em polímeros deve-se às propriedades termocrômicas apresentadas por estes complexos.

Este trabalho visa a preparação de híbridos orgânico-inorgânicos que apresentem termocromismo reversível ou irreversível, utilizando inicialmente polietileno (PE) e poliácrito de etila (PAE) como matrizes e $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ (OPrⁱ = isopropóxido), sintetizado pelo nosso grupo de pesquisa, como material a ser incorporado. A escolha de polímeros com polaridades e composições distintas visou avaliar as diferenças na interação com o complexo.

Resultados e Discussão

A adição de $[V_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6]$ ao polietileno (1:5) dissolvido em tolueno produziu uma solução cinza-azulada após refluxo por 24h. Esta solução foi dividida em quatro alíquotas (PE-V1, PE-V2, PE-V3 e PE-V4), que, após diferentes processos de secagem, apresentaram colorações distintas (Tabela 1).

Já o poliácrito de etila foi adicionado ao alcóxido na proporção de 9:1. Após 24 h de reação, a solução incolor obtida foi separada em duas alíquotas, que foram secadas a 20°C (PAE-V1) e a 100°C (PAE-V2). Este tratamento produziu filmes verdes cuja transparência foi superior à dos materiais obtidos com polietileno (Tabela 1). A cor verde indica a presença de V^{IV} e V^V nos híbridos.

Tabela 1. Amostras dos híbridos polímero-vanádio

Amostra	Tratamento	Cor
PE-V1	Secagem ao ar a 100°C	Verde escura
PE-V2	Secagem ao ar a 20°C	Verde clara
PE-V3	Secagem e tratamento térmico ao ar a 100°C	Verde escura
PE-V4	Secagem sob vácuo e posterior exposição ao ar	Amarela
PAE-V1	Secagem ao ar a 20°C	Verde clara
PAE-V2	Secagem ao ar a 100°C	Verde escura

As análises de PE-V1 a PE-V4 por DRX de pó indicam a manutenção da estrutura do polietileno

após a incorporação do vanádio. No caso do PAE, há o surgimento de um novo pico de difração em 13°(2θ). Neste caso, é possível que a complexação induza uma mudança de conformação no polímero, que altera a sua estrutura cristalina nos filmes.

Os espectros Raman de PE-V1 a PE-V4 confirmam a presença de duas fases do polietileno nas amostras sólidas: uma amorfa, indicada pelas bandas em 1439 e 1465 cm⁻¹ (ressonância de Fermi e sobretons), e outra cristalina, caracterizada pelas bandas em 1294, $\tau(\text{CH}_2)$, e 1413 cm⁻¹, $\delta(\text{CH}_2)$. Já os espectros de FTIR apresentam bandas de espalhamento características do polietileno, além de bandas fracas a 550-665 cm⁻¹, atribuídas a $\nu(\text{V-O})$.

Para PAE-V1 e V2, os espectros de infravermelho apresentam bandas do estér em 1734 cm⁻¹, $\nu(\text{C=O})$, e 1259 cm⁻¹, $\rho(\text{C-C(=O)-O})$, bem como uma banda fraca em 536 cm⁻¹, atribuída ao estiramento $\nu(\text{V-O})$. Ocorre ainda uma clara diminuição na intensidade das bandas em 719, 1462 e 1473 cm⁻¹, referentes a $\rho(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ e $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ respectivamente, em relação ao PAE puro. Isto reforça a sugestão de que a interação química PAE-vanádio seja significativa e esteja alterando a estrutura do polímero.

Os espectros eletrônicos das amostras apresentam duas regiões de absorção: uma de baixa intensidade com máximo em 350-370 nm, atribuída a transições d-d internas do metal, e outra de maior intensidade, abaixo de 280 nm, possivelmente gerada por transferência de carga dos ligantes para o vanádio. A análise por RPE, por sua vez, confirma a incorporação do vanádio em todos os produtos. Os espectros dos sólidos à temperatura ambiente apresentam linhas alargadas centradas em 3565 G, com Δ_{pp} de ≈ 120 G e com valores de g ($1,963 \pm 0,002$) compatíveis com os observados para óxidos de vanádio e complexos que contêm o grupo V=O.

Conclusões

Todas as análises indicam que o vanádio foi incorporado nos polímeros, inclusive com possível alteração estrutural no caso do PAE. A natureza química dos híbridos formados com ambos os polímeros e a ocorrência de efeitos crômicos continuam em estudo no nosso laboratório.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, UFPR, Fundação Araucária.