

Estudo espectroscópico da interação entre a polianilina e diferentes sais de cobre.

Celly M. S. Izumi* (PQ), Luiz A. G. Pelaes (IC), Daniel C. Rodrigues (PG), Marcia L. A. Temperini (PQ).

Laboratório de Espectroscopia Molecular – Departamento de Química Fundamental- Instituto de Química – Universidade de São Paulo. CP 26.077, CEP 05513-970, São Paulo, SP, Brazil. * cmsizumi@iq.usp.br

Palavras Chave: polianilina, Raman ressonante, polímeros condutores.

Introdução

A interação entre a polianilina (PANI) e íons de metais de transição é um tema que tem atraído grande interesse nos últimos anos pois está intimamente relacionado ao seu processo de dopagem, síntese de nanocompósitos metal/PANI, e sua utilização na proteção contra corrosão, em sensores e em catálise.¹⁻²

O produto formado na interação da base de esmeraldina (EB-PANI) e íons metálicos depende da natureza do metal de transição e do solvente, da razão molar e concentrações absolutas de EB-PANI e íon metálico e da presença de O₂.²

Neste estudo, o papel do contra-íon nas reações entre a EB-PANI e diferentes sais de Cu(II) em solução de *N,N*-dimetilacetamida (DMA) foi investigado empregando as técnicas espectroscópicas UV-VIS-NIR e Raman ressonante.

Resultados e Discussão

Foram preparadas soluções de EB-PANI (5mM) e Cu(II) (5mM) em DMA, tendo como ânions NO₃⁻, Cl⁻ e (CH₃COO)⁻ (10 mM).

A banda em 625 nm no espectro UV-VIS-NIR da solução de EB-PANI em DMA é atribuída à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. Nos espectros das soluções PANI/Cu(II), esta banda desloca-se de 625 nm para 610, 535 e 545 nm para as soluções contendo nitrato, cloreto e acetato de cobre, respectivamente. Este deslocamento pode ser atribuído à formação de segmentos oxidados (base de pernigranilina, PB-PANI) indicando que a interação da EB-PANI com os diferentes sais de cobre leva à oxidação da EB-PANI formando PB-PANI.

Na Figura 1 são mostrados os espectros Raman ressonante (RR) das diferentes soluções de PANI/Cu(II) utilizando as radiações excitantes em 633 e 1064 nm. Para fins comparativos são mostrados também os espectros da solução de EB-PANI em DMA e do DMA. A banda em 1465 cm⁻¹ no espectro RR da EB-PANI (λ₀=633nm) é atribuída ao ν_{C=N} dos grupos quinônicos. Nas soluções de PANI/Cu(II), esta é deslocada para 1474, 1491 e 1487 cm⁻¹ para

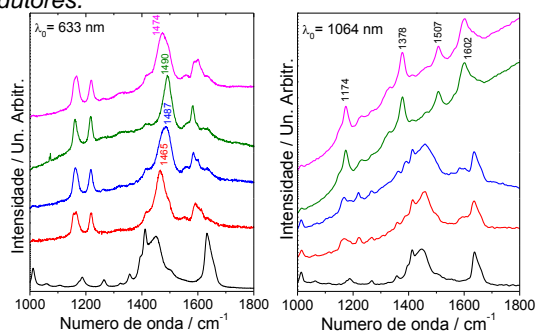


Figura 1. Espectros Raman ressonante de soluções de EB-PANI 5mM e Cu(II) preparadas a partir de diferentes fontes de Cu(II): (—) nitrato, (—) cloreto e (—) acetato. Espectros Raman da (—) EB-PANI e (—) DMA

para as soluções de nitrato, cloreto e acetato de cobre, respectivamente. Este deslocamento está associado à oxidação da EB-PANI à PB-PANI e a magnitude do deslocamento está relacionado ao grau de oxidação da PANI.²

O espectro Raman (λ₀=1064nm) da EB-PANI em DMA apresenta essencialmente bandas do solvente como também o espectro da solução de EB-PANI contendo acetato de cobre. Por outro lado, os espectros RR, das soluções com nitrato e cloreto de cobre apresentam bandas em 1174, 1378, 1507 e 1602 cm⁻¹ que são características da forma condutora sal de esmeraldina (ES-PANI). Este resultado indica que a dopagem da EB-PANI formando ES-PANI somente ocorre nas soluções de EB-PANI/Cu(II) preparadas a partir do cloreto e nitrato de cobre.

Conclusões

Os resultados de caracterização UV-VIS-NIR e Raman ressonante indicam que os produtos formados na interação de EB-PANI e Cu(II) em solução dependem fortemente da natureza do ânion do sal de cobre empregado. Esses resultados serão testados através da técnica EPR.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

¹ Izumi, C. M. S.; Ferreira, A. M. D. C.; Constantino, V. R. L. e Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3204.

² Izumi, C. M. S.; Rodrigues, D. C. e Temperini, M. L. A. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2552.