

Estudo SERRS da polianilina em coloide de ouro e coloide de prata em diferentes pHs.

Celly M. S. Izumi* (PQ), Luiz A. G. Pelaes (IC), 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, SERS, Raman ressonante, polímeros condutores.

Introdução

Os materiais híbridos nanoestruturados têm atraído muito interesse devido a potencialidade destes materiais para a aplicação em dispositivos como sensores, baterias e catalisadores. Uma importante classe desses materiais híbridos compreende polímeros condutores e nanopartículas inorgânicas; estes híbridos podem apresentar propriedades intensificadas do polímero condutor somadas a propriedades desejáveis do outro componente. Em particular, nanocompósitos de polianilina (PANI) e nanopartículas metálicas vem sendo muito investigados nos últimos anos.¹⁻²

Neste trabalho, investigamos a interação das diferentes formas da PANI com nanopartículas de Au e Ag em diferentes pHs através da técnica de espalhamento Raman ressonante intensificada pela superfície (SERRS).

Resultados e Discussão

Os espectros SERRS da base de esmeraldina (EB-PANI) foram obtidos para suspensões de coloide de Au ou de Ag onde o pH foi ajustado utilizando uma solução aquosa de HCl 0,1 mol L⁻¹. Os espectros SERRS da EB-PANI ($\lambda_0=633$ nm) em coloide de Au ou Ag para o coloide sem adição de HCl (meio neutro) e para pHs 4, 3 e 2 são mostrados na Fig 1.

No espectro SERRS em coloide de Au em meio neutro, observa-se a banda em 1335 cm⁻¹ atribuída à forma condutora sal de esmeraldina (ES-PANI), porém observa-se também a banda em 1475 cm⁻¹ atribuída ao estiramento $\nu_{C=N}$ da EB-PANI.² Este resultado sugere que a PANI adsorvida na superfície metálica apresenta-se como uma mistura destas formas, isto é, a interação da EB-PANI com a superfície de Au leva a formação de segmentos semiquinônicos do tipo ES-PANI. A medida que o pH diminui, observa-se uma mudança na intensidade relativa destas bandas, onde a banda em 1335 cm⁻¹ apresenta uma intensidade comparável a banda em 1475 cm⁻¹ em pH 2. Isto indica que em pH baixo há uma maior quantidade de PANI adsorvida na forma de ES-PANI isso pode ser explicado pois a dopagem da EB-PANI ocorre pela protonação dos átomos de nitrogênio imínicos.

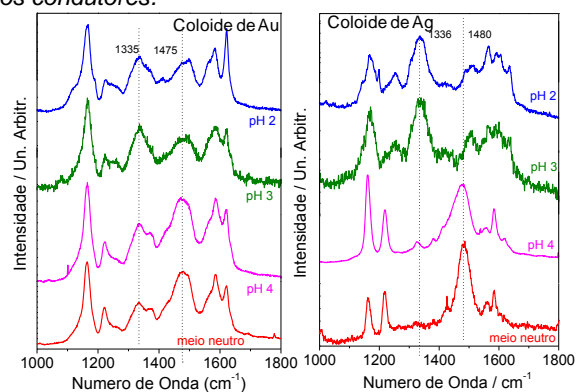


Figura 1. Espectros SERRS da EB-PANI 2×10^{-5} mol L⁻¹ em coloide de ouro e de prata em diferentes pHs. ($\lambda_0=633$ nm)

A banda em 1480 cm⁻¹ é a mais intensa no espectro SERRS da EB-PANI em coloide de Ag em meio neutro. Esta banda é atribuída ao estiramento $\nu_{C=N}$ da base de pernigranilina (PB-PANI)² indicando que a oxidação da EB-PANI à PB-PANI ocorre na superfície das nanopartículas de Ag. A medida que o pH diminui, nota-se uma grande mudança no perfil espectral das suspensões coloidais. O espectro característico da ES-PANI é observado em pH 2 e não se observa mais as bandas características da PB-PANI ou da EB-PANI mostrando que segmentos dopados estão presentes na superfície das nanopartículas de Ag.

O mesmo comportamento foi observado para espectros SERRS da ES-PANI em coloide de Au e Ag em diferentes pHs: observa-se uma maior quantidade de segmentos semiquinônicos (ES-PANI) para valores menores de pH.

Conclusões

Os resultados de caracterização SERRS indicam que a o produto formado da interação da EB-PANI e ES-PANI com nanopartículas metálicas é fortemente dependente da natureza do coloide e também do pH do meio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

¹ Han, J.; Liu, Y.; Wang, L. e Guo, R. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2010**, *48*, 3903.

² Izumi, C. M. S.; Andrade, G. F. S. e Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16334.