

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

PERSIELY PIRES ROSA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES
HÍBRIDOS CONSTITUÍDOS DE PANI E ÍONS METÁLICOS**

Dourados/MS

Março/2013

PERSIELY PIRES ROSA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES
HÍBRIDOS CONSTITUÍDOS DE PANI E ÍONS METÁLICOS**

ORIENTADOR: PROF. Dr. ANDRELSON WELLINGTON RINALDI

**Dissertação de mestrado submetida ao
programa de pós-graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental, como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre.**

DOURADOS/MS

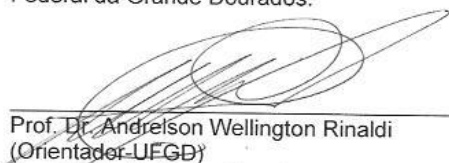
MARÇO/2013



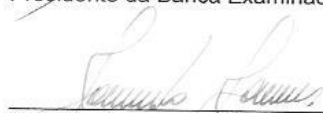
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Termo de Aprovação

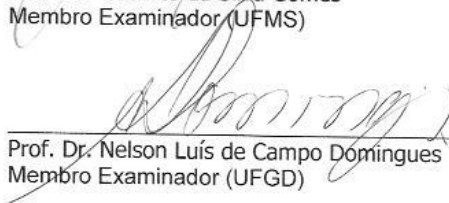
Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Desenvolvimento e aplicação de catalisadores híbridos constituídos de PAni e íons metálicos”**, de autoria de Persiely Pires Rosa, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Andreilson Wellington Rinaldi
(Orientador-UEGD)
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Roberto da Silva Gomes
Membro Examinador (UFMS)



Prof. Dr. Nelson Luís de Campo Domingues
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 13 de março de 2013.

DEDICATÓRIA

*A Deus que me proporcionou tudo
isso. A meus pais, irmã, marido e filha pelo
apoio e carinho oferecidos em todo momento
de minha vida e principalmente neste.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo, pela minha vida, pela oportunidade de estudar, pela força, pelas pessoas e pelas bênçãos derramadas em minha vida, principalmente por ter me concedido a graça de ser mãe da minha linda **Maria Eduarda**.

À minha família, em especial aos meus pais (**Carlos e Sirley**), pelo exemplo de boa conduta, incentivo, compreensão e ajuda durante todo esse tempo, ao meu marido (**Fábio**) por ter acreditado e fornecido condições para que eu concluísse mais uma etapa desta vida.

Dizia Cora Coralina “O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes”, ao meu orientador **Dr. Andrelson Wellington Rinaldi**, digo que aprendi muito sobre “saber” e “sabedoria”. Aprendi com suas palavras e também aprendi observando a sua forma de viver, simples, porém repleta de valores e atitudes. – Obrigada pela orientação.

Às minhas amigas, **Cristiane Winck, Keila Dias e Dayane Carolina** obrigada pelas conversas, pelos momentos de descontração (umas BEERS), angústias, desabafos e acima de tudo, obrigada pela sua amizade.

Aos meus amigos Keurison Magalhães (presuntinho), Ygor Doretto (bubum), Diego Andrew (boquinha), Rômulo (gazela), Vicente Kupfer (tuca), Rodrigo Garcia (grilo), Felipe Moraes (bola gato), pelos momentos de risadas, alegrias e ensinamentos e amizade sincera.

Ao professor: **Dr. Nelson Luis Campos Domingues**, pelas boas conversas e ensinamentos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma ou de outra, contribuíram na minha formação intelectual e pessoal.

Sumário

CAPÍTULO 1- Introdução	12
1.1 - Polímeros Conjugados	13
1.2 - Polianilina (PAni).....	15
1.3 – Catalisadores	16
1.3.1 - Catalise heterogênea	18
1.4 - Materiais híbridos	19
CAPÍTULO 2 - Objetivos	20
2.1 - Objetivos Gerais.....	20
2.2 - Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO 3 - Experimental	20
3.1 - Reagentes.....	20
3.2 - Síntese da PAni	21
3.3 - Preparo dos Materiais Híbridos.....	21
3.4 - Reações	21
3.5 - Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais	23
CAPÍTULO 4 - Resultados e discussão	23
4.1 - Caracterizações através de espectroscopia de infravermelho (FTIR)...	23
4.2 - Absortividade molecular UV-Vis.....	27
4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
CAPÍTULO 5- Teste dos catalisadores em reações de sulfetos.....	30
5.1- Rendimento das reações	30
5.2 – Reutilização dos catalisadores	31
5.3 - Cromatografia gasosa com detector de Massas (CG-MS).....	32
6 - Considerações Finais.....	34
7- Referências Bibliográficas.....	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura do trans-poliacetileno	13
Figura 2. Estruturas de alguns polímeros conjugados.....	14
Figura 3. Condutividade de diferentes tipos de materiais.	15
Figura 4. Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação [□]	16
Figura 5. Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação	17
Figura 10. Espectro de FTIR para Pani/HNO ₃ /Fe	27
Figura 11. Espectros de UV-Vis: (a) Pani/HNO ₃ , (b) Pani/HNO ₃ /Ni, (c) Pani/ HNO ₃ /Cu, (d) Pani/ HNO ₃ /Fe, (e) Pani/ HNO ₃ /Zn.....	28
Figura 12. Fotomicrografias dos materiais com aumento de 5000 x. (a) PAni/HNO ₃ , b) PAni/HNO ₃ /Cu, c) PAni/HNO ₃ /Fe, d) PAni/HNO ₃ /Ni, e) PAni/HNO ₃ /Zn.....	29
Figura 13. Cromatograma do produto difenildissulfeto, empregando o catalisador PAni/HNO ₃ /Fe.	33
Figura 14. Cromatograma do produto 4,4-diclorodifenildissulfeto, empregando o catalisador PAni/HNO ₃ /Fe.	33
Figura 15. Cromatograma do produto 4,4-dimetoxidifenildissulfeto, empregando o catalisador PAni/HNO ₃ /Fe	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais características das diferentes formas estruturais da PAni	16
Tabela 2. Diferentes sulfetos utilizados nas reações.....	22
Tabela 3. Atribuições das principais vibrações FTIR da Pani/HNO ₃	24
Tabela 4. Rendimentos das reações dos Tiofenóis com os catalisadores e seus respectivos pontos de fusão.	30
Tabela 5. Rendimentos das reações dos Tiofenóis com o catalisador PAni/HNO ₃ /FeCl ₃ e seus respectivos pontos de fusão.	31
Tabela 6. Rendimentos das reações com a reutilização do catalisador PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	31

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

PICs - Polímeros Intrinsecamente Condutores

PAni - Polianilina

APS - Persulfato de amônio

HNO₃- Ácido Nítrico

KBr - Brometo de Potássio

LUMO - Orbital Molecular não ocupado de menor nível de energia

HOMO - Orbital Molecular ocupado de maior nível de energia

FTIR - Espectroscopia vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier

UV-Vis - Ultravioleta visível

INR - Infravermelho próximo

CG-MS - Cromatografia Gasosa com Detector de Massas

RESUMO

A Polianilina (PAni) é considerada um dos PICs mais promissores, e isso ocorre devido a: boa estabilidade ambiental e térmica, rota de síntese simples e econômica, baixo custo do monômero, facilidade na síntese e na dopagem. Nesse sentido este trabalho tem como objetivo desenvolver metodologias de síntese para os catalisadores híbridos, preparar e caracterizar tais materiais a partir de polímeros conjugados e espécies metálicas e investigar as propriedades espectroscópicas, estruturais e as conformações assumidas pelos híbridos, visando explorar a potencialidade destes materiais, com técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho, análise de absorção molecular UV-Vis, análises de morfológicas MEV e análises de cromatografia gasosa.

Palavras chaves: Polianilina, híbridos, catalisadores

ABSTRACT

Polyaniline (PAni) is considered one of the most promising ICPs, and this is due to its good environmental and thermal stability, easy and economic synthesis route, low cost of the monomer, facility on doping.

In this sense, this work aimed to prepare, characterize and develop methodologies for the synthesis of hybrid catalysts from conjugated polymers and metal species as well as to investigate the spectroscopic and structural properties, even as the conformations assumed by such hybrids. We performed our research exploring their potentiality with the techniques: Spectroscopy in the Infrared region, analysis of molecular absorption UV-Vis, morphological analyzes of SEM and gas chromatography.

Keywords: Polyaniline, hybrids, catalysts

CAPÍTULO 1- Introdução

Nas últimas três décadas uma classe de polímeros, chamados polímeros intrinsecamente condutores (PICs), despertou o interesse de vários grupos de pesquisa pelo fato de apresentarem propriedades elétricas interessantes ^[1]. Os PICs podem apresentar condutividade elétrica na mesma faixa de condutividade dos metais, e características de polímeros orgânicos como resistência à corrosão, baixa densidade e baixo custo ^[2]. Além disso, a condutividade elétrica é sensível a estímulos externo tais como, calor, exposição a produtos químicos e pressão ^[3]. Essas propriedades fazem os PICs bons candidatos em diversas aplicações tecnológicas tais como: diodos emissores de luz ^[4], filmes para dissipação de carga elétrica, blindagem da radiação eletromagnética ^[3], janelas inteligentes, sensores químicos e biosensores como narizes eletrônicos que podem monitorar a qualidade de alimentos e bebidas ^[5], músculos artificiais ^[6], dispositivos eletrocromicos, que são dispositivos que mudam de cor ou sua transmitância de luz em um certo comprimento de onda a partir de uma corrente elétrica. Estes dispositivos podem ser usados para construir janelas de edificações, de modo a controlar a quantidade de luz que entra em um cômodo, ou para construir mostradores ópticos do tipo de displays. Pode ser também um espelho retrovisor antifuscante automático ^[7], baterias recarregáveis ^[8] entre outros. Os PICs são obtidos a partir da polimerização de monômeros que proporcionem cadeias com ligações duplas conjugadas, e a condutividade elétrica desses materiais é devida a deslocalização dos elétrons das ligações na estrutura polimérica. Para que estes apresentem condutividade elétrica relevante é necessário realizar a dopagem, ou seja, inserir transportadores de carga na estrutura polimérica ^[9]. A polianilina e os polímeros derivados da anilina são, sem dúvida, os PIC que mais receberam atenção nesses últimos anos, devido principalmente, à estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, facilidades de polimerização e baixo custo do monômero ^[10].

1.1 - Polímeros Conjugados

Os PICs foram descobertos na segunda metade da década de 70, quando Shirakawa trabalhou junto com Heeger no laboratório de MacDiarmid, na Universidade da Pensilvânia ^[11]. Eles produziram o primeiro “metal orgânico”, ao descobrirem que a condutividade do poliacetileno (Figura 1) poderia ser aumentada cerca de 10 ordens de grandeza por meio de sua oxidação com cloro, bromo, ou vapor de iodo.

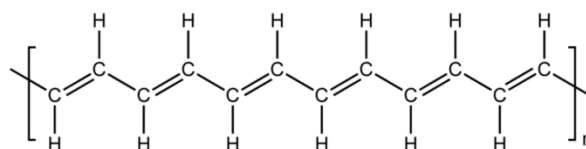


Figura 1. Representação da estrutura do trans-poliacetileno

A descoberta de que os polímeros orgânicos podem conduzir corrente elétrica proporcionou a existência de uma nova classe de materiais: os PICs, cuja estrutura de alguns são apresentadas na Tabela 1 ^[12].

Os PICs consistem de uma cadeia polimérica com longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia (Figura 2). Um dos maiores desafios para melhorar e garantir a eficiência destes materiais consiste na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade elétrica. Com base nestas considerações, condutividades de até 10^5 S.cm^{-1} foram determinadas para o poliacetileno altamente ordenado, aproximando-se, portanto, da condutividade do cobre à temperatura ambiente.

Infelizmente, as formas “dopadas” do poliacetileno são tão reativas que impossibilitam a sua utilização na maioria das aplicações propostas para polímeros condutores. Assim, como a condutividade elétrica de materiais

quimicamente estáveis (como p. ex., polianilina, polipirrol e politiofeno), é algumas ordens de grandeza mais baixa, o desenvolvimento de estratégias que viabilizem o aumento da condutividade desses polímeros tem sido o objetivo de muitas pesquisas ^[10].

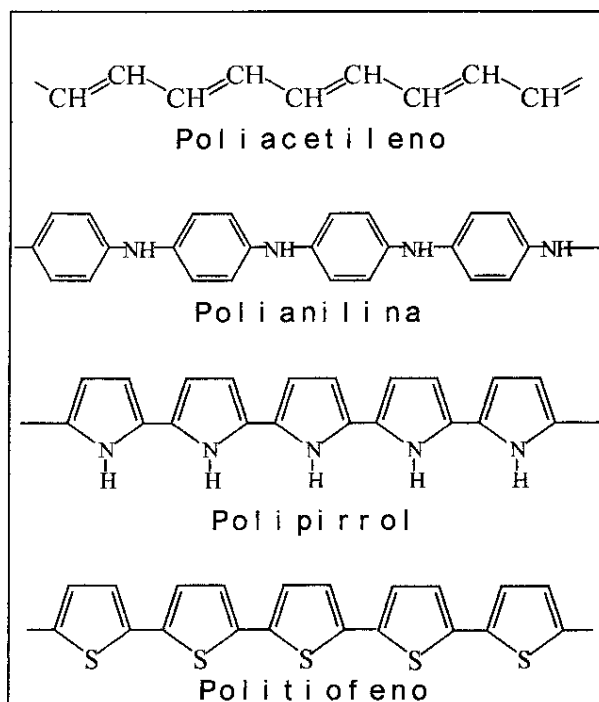


Figura 2. Estruturas de alguns polímeros conjugados

Na forma neutra, os PICs são materiais semicondutores que podem ser dopados e convertidos na forma condutora. A dopagem pode ser tanto oxidativa como redutora, embora a dopagem oxidativa seja a mais comum. Existem três estados de PICs: não dopado, oxidado (dopagem tipo-p) onde os elétrons são removidos da cadeia (devido a inserção de um material com orbitais disponíveis e energia intermediárias entre o HOMO e o LUMO do PICs), e o estado reduzido (dopagem tipo-n), onde os elétrons são acrescentados à cadeia polimérica ^[13]. O processo de dopagem geralmente é

reversível e nele os PICs podem apresentar valores de condutividade que vão desde isolante até condutor dependendo do grau de dopagem, como demonstra a Figura 3 ^[14].

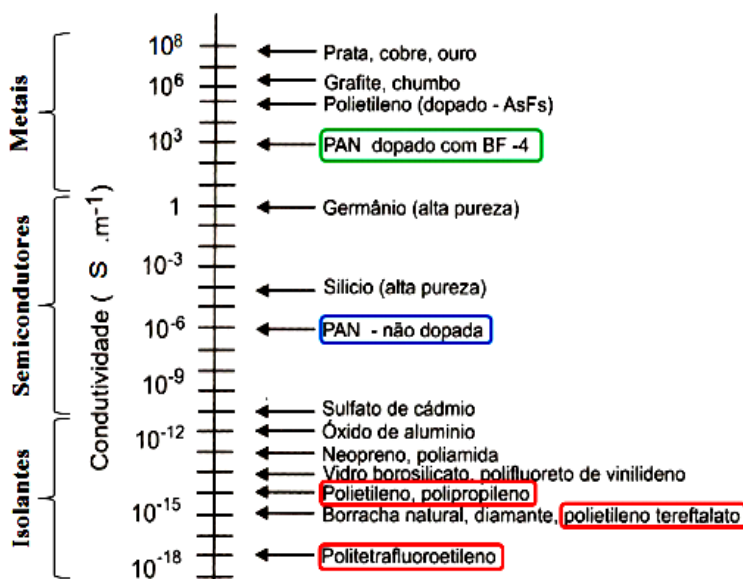


Figura 3. Condutividade de diferentes tipos de materiais.

1.2 - Polianilina (PAni)

A polianilina (PAni) foi sintetizada pela primeira vez em 1862 e começou a ser estudada extensivamente como PIC em 1980 ^[15]. Hoje a PAni é considerada um dos PICs mais promissores, e isso se deve a: boa estabilidade ambiental e térmica, rota de síntese simples e econômica, baixo custo do monômero, facilidade na dopagem ^[16].

A polianilina é um polímero típico de fenileno que tem um grupo químico –NH- flexível com anéis fenil no qual a diversidade nas propriedades físico-químicas da PAni é devido ao grupo –NH-, que pode gerar diferentes segmentos com diversas composições de amina e/ou iminas ^[17].

A condutividade ao longo de cadeia da PAni pode ser afetada pelo grau de oxidação do polímero (quantidade relativa de grupos amina e imina), tipo de

ácido, porcentagem de protonação, teor de água presente na cadeia, que presumivelmente podem afetar o transporte de carga entre as cadeias ^[18-19].

A estrutura da PANi, encontra-se representada na Figura 4, e possui unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y), onde y pode variar entre zero e um.

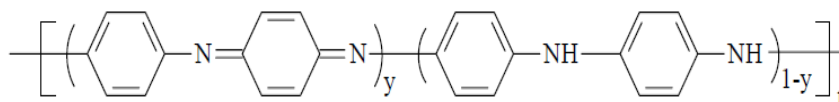


Figura 4. Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação ^[20]

Na Tabela 1 são apresentadas as características das principais formas estruturais da PANi com a variação de y e a obtenção do polímero em diferentes estados de oxidação e de condutividade ^[14].

Tabela 1. Principais características das diferentes formas estruturais da PANi

y	Nome	Comportamento elétrico	Cor
0	Leucoesmeraldina (LE)	Isolante	Incolor
1	Pernigranilina (PG)	Isolante	Roxo
0,5	Base Esmeraldina (BE)	Isolante	Azul
0,5 (protonada)	Sal Esmeraldina (SE)	Condutor	Verde

1.3 – Catalisadores

Catalisador é uma substância que, sem ser consumida durante a reação, aumenta a sua velocidade. Isso acontece porque o catalisador é utilizado na etapa inicial, do mecanismo da reação química, e é regenerado na etapa seguinte ^[21]. A Figura 5 apresenta dois mecanismos para a mesma reação, onde pode-se observar que uma ocorre na presença do catalisador e a outra sem a presença de catalisador, onde cada máximo de energia potencial apresentado corresponde à formação de um complexo ativado ^[21].

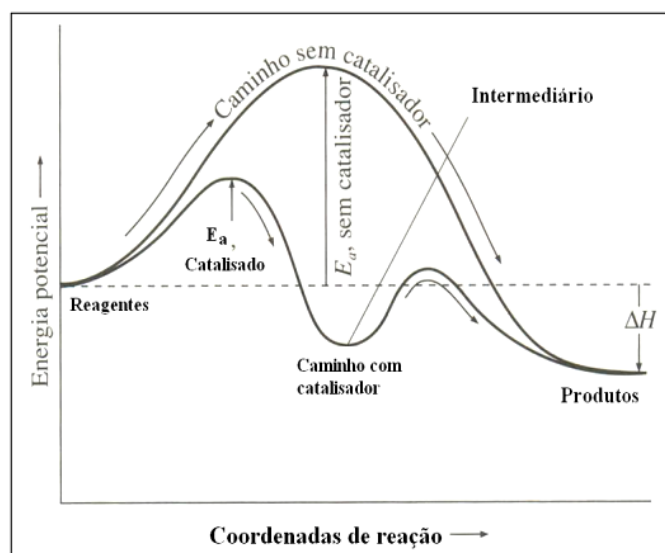


Figura 5. Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação [21].

Ainda, analisando a Figura 5, pode-se verificar que o ΔH da reação só depende da identidade dos reagentes e produtos, ou seja, independe do caminho da reação (mecanismo). No entanto, como pode ser observado, a energia de ativação da reação utilizando catalisador é menor [21].

Inicialmente, o preparo de catalisadores era visto como uma alquimia, mas, atualmente essa ciência resulta da junção de conhecimentos em diversas áreas, principalmente física, matemática, ciência dos materiais e química. Sendo na atualidade, uma área em expansão, logo, poder-se-ia ampliar o termo catalisador para material catalítico, uma vez que seu uso agora não se restringe somente à catálise, mas, em outras áreas como: sensores de gases, equipamentos eletrônicos, adsorventes, meio ambiente e outras. Há uma procura constante por novos catalisadores, assim como, um empenho permanente no aperfeiçoamento daqueles já existentes. Atualmente há uma preocupação global em desenvolver processos que minimizem os impactos ambientais, em compatibilidade com um desenvolvimento sustentável. Atualmente objetiva-se obter materiais que possam ter sua relação estrutural-atividade determinada de forma a se obter um maior conhecimento sobre a natureza do processo catalítico [22].

1.3.1 - Catalise heterogênea

Nas reações catalíticas heterogêneas, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação estão em fases diferentes. Normalmente, ela é o resultado da transformação de moléculas na interface sólido (o catalisador) - fase gasosa ou líquida. Ela começa com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção. A diferença entre os dois tipos de adsorção pode ser medida, pois durante a quimissorção a quantidade de calor liberado é maior que na adsorção física. A adsorção química é muito comum na catálise heterogênea, e, ela, normalmente, ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos, cuja natureza pode ser complexa, em função dos defeitos de superfície existentes no catalisador ^[21].

A catálise heterogênea é também conhecida por fenômeno de contato, onde a reação se concretiza entre as espécies adsorvidas na superfície do catalisador em cinco etapas consecutivas, que podem afetar de forma significativamente a velocidade global da reação. As etapas envolvidas são: difusão dos reagentes, adsorção nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, reação química, dessorção dos produtos da superfície e difusão dos produtos.

As etapas de difusão são processos físicos de transferência das moléculas, ocorrendo dos poros para a superfície e, posteriormente, da superfície para os poros. As demais etapas são fenômenos químicos ^[23].

A catálise heterogênea possui algumas vantagens, dentre elas, maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes. Porém, também possui algumas desvantagens como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas, ou mesmo dentro dos poros do catalisador. Mas, mesmo com algumas desvantagens, os catalisadores heterogêneos são os mais utilizados na indústria química ^[24].

1.4 - Materiais híbridos

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações^[25]. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância. O desenvolvimento desta área de pesquisa vem se destacando desde a década de 80, através da preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos^[25].

As propriedades que podem ser modificadas e/ou melhoradas através da obtenção dos materiais híbridos são: processabilidade, propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, catalíticas, etc. [Erro! Indicador não definido].

A expectativa de expansão desta área do conhecimento é ilimitada, devido às infinitas possibilidades de combinações dos componentes e aplicações novas e sofisticadas surgirão desses estudos^[25].

O desenvolvimento de novos materiais para catálise heterogênea vem sendo usado na preparação de suportes híbridos orgânico-inorgânicos, onde o catalisador é aplicado na superfície de diferentes suportes, como sílica, alumina, cloreto de magnésio e materiais zeólitos^[26]. A imobilização de catalisadores em membranas poliméricas tem sido uma das estratégias recentes utilizadas na busca de catalisadores heterogêneos, com maior seletividade, rendimento e velocidade para algumas reações^[27]. Reatores de membranas catalíticas, que combinam simultaneamente as etapas de reação e separação, em uma única unidade de operação, podem representar uma alternativa em um grande número de reações industriais^[28].

CAPÍTULO 2 - Objetivos

2.1 - Objetivos Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho estão inseridos na proposta de pesquisa do Laboratório de Materiais Híbridos da Universidade Federal da Grande Dourados, cujos interesses estão centrados na síntese, caracterização e estudo de propriedades de vários tipos de materiais híbridos envolvendo diferentes matrizes hospedeiras.

2.2 - Objetivos Específicos

- Desenvolver metodologias de síntese para os catalisadores híbridos;
- Preparar e caracterizar materiais híbridos a partir de polímeros conjugados e espécies metálicas;
- Investigar as propriedades espectroscópicas, estruturais e as conformações assumidas pelos híbridos, visando explorar a potencialidade destes materiais.

CAPÍTULO 3 - Experimental

3.1 - Reagentes

A anilina (Aldrich) foi bi-destilada antes de sua utilização. Todos os outros reagentes empregados no desenvolvimento do presente trabalho apresentaram grau de pureza analítica, e foram utilizados sem tratamento prévio. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada.

3.2 - Síntese da PAni

No processo de síntese da PAni o monômero de anilina foi bidestilado em atmosfera ambiente, e a temperatura de destilação foi mantida em 182,5°C, o monômero foi utilizado imediatamente após a purificação. Preparou-se uma solução 0,100 M do monômero em HNO₃ 0,100 M. Esta solução foi homogeneizada com intuito de obter a completa solubilização do monômero. Empregou-se com espécie oxidante o persulfato de amônio (APS - Vetec) 0,01 M. O resultado desta reação foi um precipitado de coloração verde escura (PAni dopado com HNO₃, denominado PAni/HNO₃), que foi lavado e seco em estufa a vácuo com temperatura de ~40 °C, por um período de 48 horas.

3.3 - Preparo dos Materiais Híbridos

Os híbridos foram sintetizados a partir da PAni/HNO₃ e dos cloretos dos respectivos metais: Níquel (II), Ferro (II) e acetatos de Zinco (II) e Cobre (II), marca Vetec . Onde para todos os materiais foram mantidas a razão de 0,6 g de PAni para 1,8 g dos sais metálicos, utilizando 20,0 mL de acetonitrila (Aldrich) e 20,0 mL de ácido acético (Aldrich) como solvente, a reação permaneceu sob agitação por um período de 36 horas. Os materiais foram filtrados a vácuo e secos a temperatura ambiente.

3.4 - Reações

Todas as reações foram realizadas utilizando-se a mesma metodologia. Como é apresentado na figura 6.

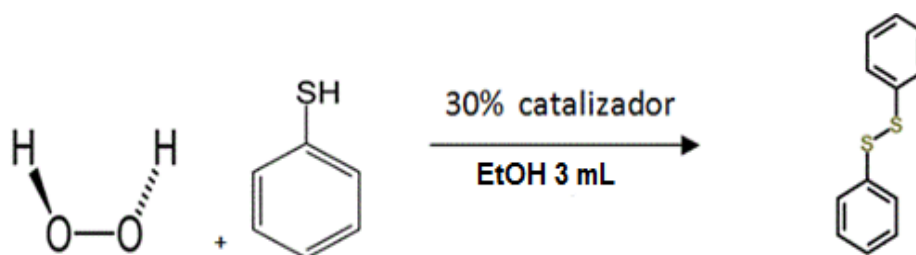


Figura 6. Esquema reacional da síntese do dissulfeto, empregando os catalisadores híbridos.

Pesou-se 0,15 g dos respectivos catalisadores Fe (III), Cu (II), Zn (II) aos quais adicionou-se 50 μ L de peróxido de hidrogênio (Vetec), 3,0 mL de álcool etílico (Impex) e posteriormente a quantidade dos sulfetos (Aldrich) conforme apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Diferentes sulfetos utilizados nas reações.

SULFETOS	Volume/ massa (mL/g)
Tiofenol	0,40 mL
4-Metoxitiofenol	0,50 mL
4-Clorotiofenol	0,59 g
4-Nitrotiofenol	0,64 g

Todas as reações foram realizadas em Ultrasson (Cleaner 1400A) por um período de 2 horas, em seguida foram filtradas e lavadas com acetato de etila (Vetec), o filtrado foi levado a estufa a vácuo para secagem por um período de 48 horas.

Foram realizados testes de reutilização dos catalisadores, para isso escolheu-se o catalisador PANi/ HNO₃/Fe, sendo realizadas novas reações

seguindo a mesma metodologia com o tiofenol e pode-se perceber a funcionalidade do catalisador.

3.5 - Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais

Os materiais híbridos e os produtos das reações foram caracterizados através de espectroscopia de infravermelho em KBr, para tanto foi utilizado um Espectrofotômetro FT-IR JASCO série 4000. E as medidas foram monitoradas na região entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

As análises de absorção molecular dos materiais foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian modelo Cary 50. Para realizar as medidas foram preparadas soluções com concentração de $0,1 \mu\text{g/L}$ em dimetilformamida.

As análises de morfológicas dos materiais híbridos foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu modelo SS 550 operando na faixa de trabalho de 10 kV.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas utilizando um Cromatógrafo gasoso 431-GC (Varian) acoplado ao detector de massas 210-MS(Varian).

CAPÍTULO 4 - Resultados e discussão

4.1 - Caracterizações através de espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os resultados das análises de FTIR das amostras PAni/HNO₃, PAni/HNO₃/Cu, PAni/HNO₃/Zn, PAni/HNO₃/Ni e PAni/HNO₃/Fe encontram-se apresentados nas Figuras 7 a 11. Onde através dos sinais pode-se identificar a formação dos híbridos.

Dados da literatura quando comparados com o espectro da PAni/HNO₃ obtidos no presente trabalho apresentam uma boa concordância, onde

observam-se bandas em 1553 e 1470 cm^{-1} , relativos aos nitrogênios quinóides e benzóides, respectivamente, e outras bandas foram observadas em 1300, 1130 e 800 cm^{-1} (Tabela 3). Desta forma, através dos resultados de FTIR e dos sinais observados pode-se sugerir a efetiva oxidação do monômero, formando o material PANi/ HNO_3 .

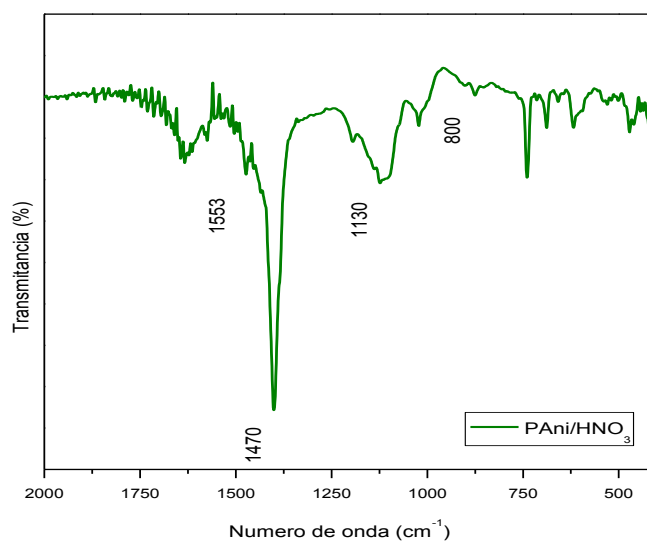


Figura 7. Espectro de FTIR para PANi/ HNO_3

Tabela 3. Atribuições das principais vibrações FTIR da Pani/ HNO_3 .

Bandas / cm^{-1}	Atribuição
1553	Estiramento de N=Q=N
1450	Estiramento do anel benzênico
1300	Estiramento C-N em QBQ, QBB, BBQ
1130	Um modo de Q=N ⁺ H-B
800	Torção fora do plano do anel 1,4

Abreviaturas: B, anel benzenóide; Q, anel quinóide ^[29]

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 8-11, pode-se observar a permanência com menor intensidade dos sinais característicos da PANi indicando a existência das estruturas benzoides e quinoides em 1553 e 1470cm^{-1} , assim como os sinais observados na Figura 7. Além disso, foram observados sinais característicos provenientes dos metais nas regiões de baixo número de onda em 750cm^{-1} , ou seja, confirmando a efetividade do processo de síntese do catalisador.

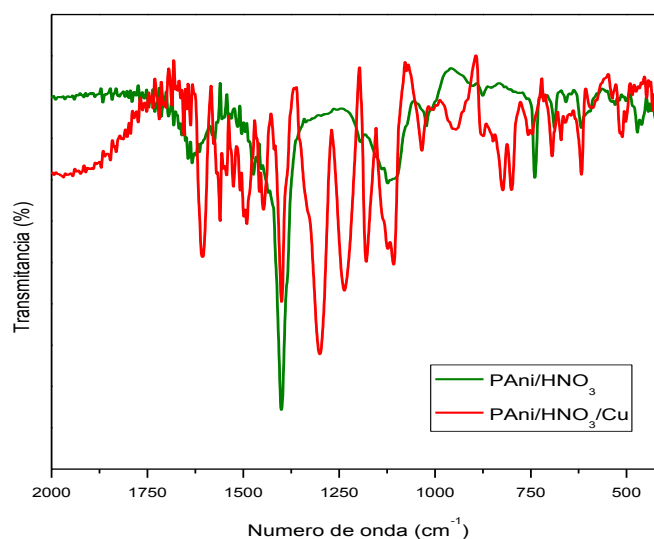


Figura 8. Espectro de FTIR para PANi/HNO₃/Cu

Os resultados de espectroscopia no infravermelho da Figura 8 para PANi/HNO₃/Cu mostraram que os principais sinais característicos das estruturas benzoides e quinoides em 1553 e 1470cm^{-1} sofreram deslocamentos nas bandas vibracionais para sinais em 1569 e 1484cm^{-1} , e outros sinais em 1377 , 1299 , 1110 e 806cm^{-1} , respectivamente, indicando modificações estruturais na cadeia polimérica com a ocorrência da dopagem dos polímeros por pseudoprotonação com o cátion Cu^{2+} através das interações destes com os átomos de nitrogênio da cadeia polimérica. Para o catalisador PANi/HNO₃/Zn não apresentou mudanças em relação a PANi/HNO₃, devido as pares de elétrons não ligantes do metal Zn($3d^{10}$), fazendo com que predomine os sinais característicos da PANi/HNO₃.

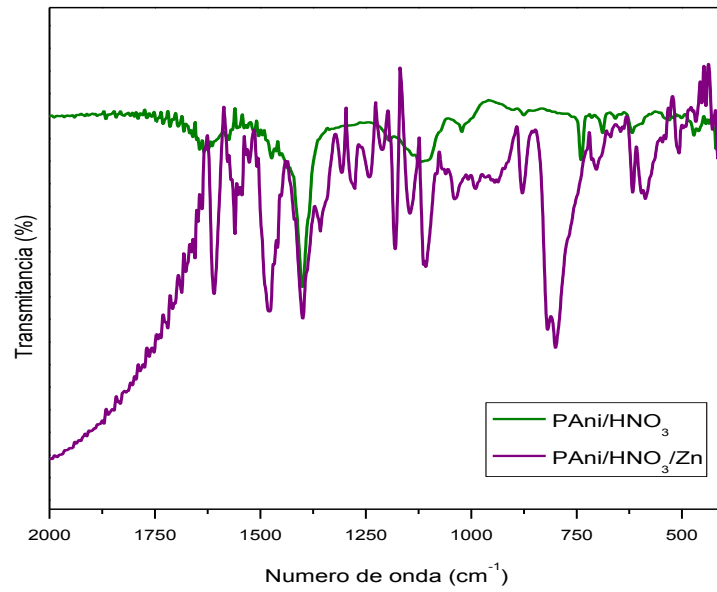


Figura 9. Espectro de FTIR para PANi/HNO₃/Zn

A Figura 10 para PANi/HNO₃/Ni apresentou deslocamentos de sinais em relação a PANi/HNO₃.

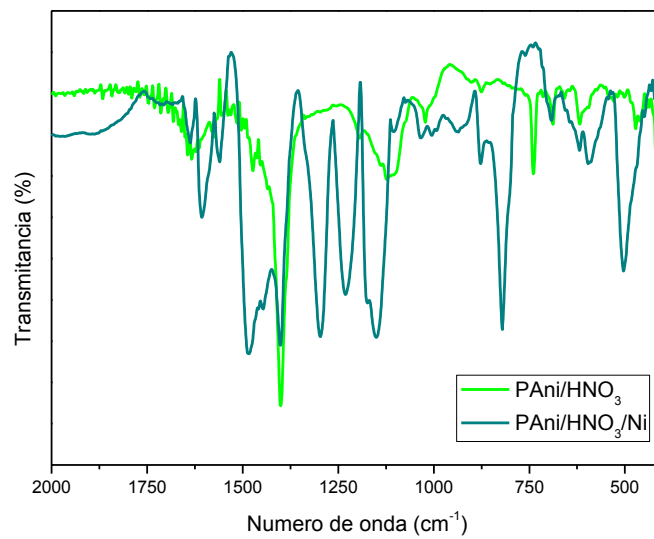


Figura 10. Espectro de FTIR para PANi/HNO₃/Ni

Observou-se um pico em 1584cm^{-1} , relativo ao estiramento no nitrogênio quinóide, o sinal em 1470cm^{-1} referente ao estiramento do anel benzênico, houve deslocamentos em 1138cm^{-1} referente a $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ e 810cm^{-1} correspondente a torção fora do plano do anel 1,4, além dos sinais característicos tem-se a presença de um pico em 539cm^{-1} característico de metais.

O catalisador $\text{PAni}/\text{HNO}_3/\text{Fe}$ não apresentou muitas mudanças em relação a PAni/HNO_3 . Observou-se um pico em 1567cm^{-1} , relativo ao estiramento no nitrogênio quinóide e em 1114cm^{-1} , relativo à torção de C-H no plano 1, 4 do anel. Outros sinais observados foram 1302cm^{-1} estiramento em C-N benzenóide, 1114cm^{-1} torção de C-H no plano 1,2,4 do anel e 802cm^{-1} torção de C-H fora do plano do anel 1,2 [29].

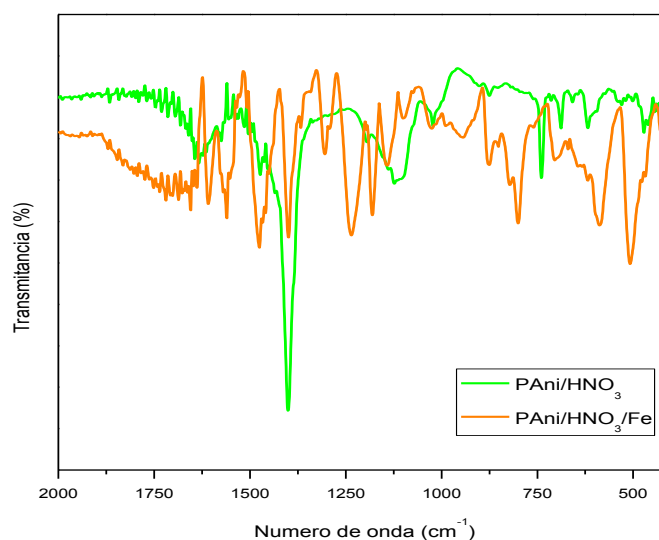


Figura 6. Espectro de FTIR para $\text{PAni}/\text{HNO}_3/\text{Fe}$

4.2 - Absortividade molecular UV-Vis

Através dos espectros de UV-Vis apresentados nas Figuras 11a e 11b foi possível observar uma banda absorção centrada em 325nm que é

característica das transições $\pi\text{-}\pi^*$ enquanto que a banca em 630nm está associada à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos [30]. Já a Figura 11c apresenta a banda em 350nm atribuída às transições $\pi\text{-}\pi^*$ e a banca em 440nm atribuída à transição polarônica e a cauda de banda de absorção no INR é associado aos portadores de carga livre [31].

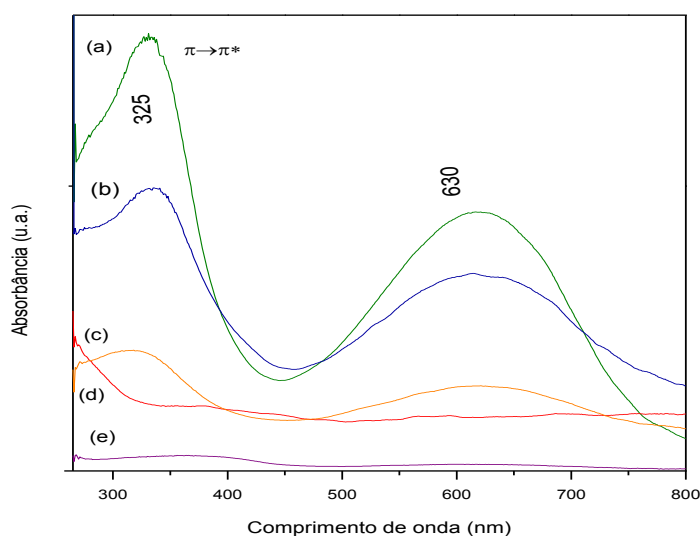


Figura 7. Espectros de UV-Vis: (a) PANi/HNO₃, (b) PANi/HNO₃/Ni, (c) PANi/HNO₃/Cu, (d) PANi/HNO₃/Fe, (e) PANi/HNO₃/Zn.

4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 12 apresenta as micrografias eletrônicas de varreduras (MEV) de superfície dos materiais PANi/HNO₃ e PANi/HNO₃/Metal.

A morfologia e a forma cristalina da PANi dependem da maneira como o polímero é sintetizado. O controle da temperatura, o tempo de reação, a pureza dos reagentes e principalmente a rota de síntese e dopagem da PANi afetam a morfologia e sua forma cristalina [32].

A Figura 12 a (PAni/HNO₃) do material denominado de base esmeraldina apresenta características de bastões, com formação de grânulos característicos da polimerização em algumas regiões, cujo morfologia é característica para este tipo de material [33].

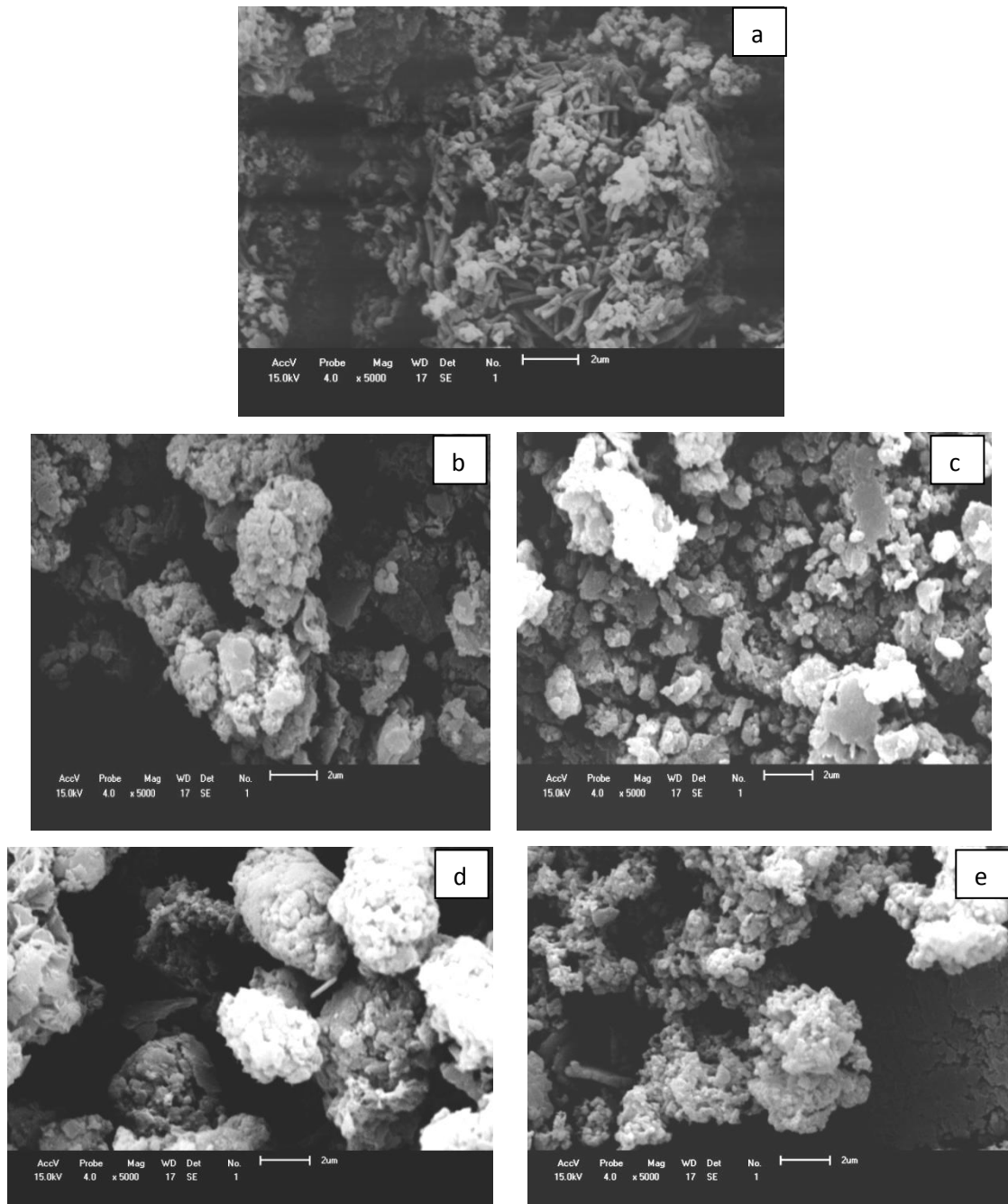


Figura 8. Fotomicrografias dos materiais com aumento de 5000 x. (a) PAni/HNO₃, b) PAni/HNO₃/Cu, c) PAni/HNO₃/Fe, d) PAni/HNO₃/Ni, e) PAni/HNO₃/Zn.

A morfologia superficial apresentada pelos materiais híbridos, ou seja, os materiais dopados com íons metálicos (Fig 12 b – e) apresentam

características diferenciadas quando comparadas à PANi/HNO₃ pura. Pois observa-se a existência da formação do material híbrido, e este por sua vez forma estruturas granulares homogêneas, não sendo observado efetivamente a formação características de bastões nos híbridos ^[14]. Contudo, a morfologia apresentada por materiais híbridos contendo PICs podem apresentar arranjos complexos, a partir de formação de agregados com tamanhos e distribuições diferentes. Cumpre salientar, que em muitos casos a irregularidade apresentada pelo material é grande ^[34]. O que justifica a diferença morfológica observada na Figura 12 c quando comparada com a Figura 12 d. De um modo geral, ocorre a formação do material híbrido, com estruturas granulares. Estes resultados sugerem que os metais interferem na morfologia dos híbridos, formando uma nova estrutura.

CAPÍTULO 5- Teste dos catalisadores em reações de sulfetos

5.1- Rendimento das reações

Os materiais híbridos foram testados como catalisadores, desta forma realizou-se cálculos dos rendimentos das reações do sulfeto (Tiofenol) com os respectivos catalisadores, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Rendimentos das reações dos Tiofenóis com os catalisadores e seus respectivos pontos de fusão.

Sulfetos	Catalisadores	Rendimento(%)
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	72
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /NiCl ₂	53
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /Ac.Cu(II)	34
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /Ac.Zn(II)	30

Através dos resultados apresentados na Tabela 4 quanto aos rendimentos pode-se dizer que foram satisfatórios e que os pontos de fusão coincidem com os dados da literatura, pode-se ainda definir que o catalisador

PAni/HNO₃/Fe apresentou maior rendimento sendo definido como catalisador padrão para utilização nas posteriores reações com os demais sulfetos. Os quais apresentaram bons rendimentos como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Rendimentos das reações dos Tiofenóis com o catalisador PAni/HNO₃/FeCl₃ e seus respectivos pontos de fusão.

Sulfetos	Catalisador	Rendimento(%)	P.F (°C)
4-Metoxitiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	62	41-45
4- Clorotiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	65	71-74
4-Nitrotiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	32	188-195

5.2 – Reutilização dos catalisadores

Realizou-se testes com o catalisador PAni/HNO₃/FeCl₃ quanto sua vida útil de reutilização, e obteve-se bons resultados, pois o mesmo pode ser reutilizado por quatro vezes consecutivas para realização da mesma reação de formação de sulfeto. Apresentando ainda bons rendimentos como são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Rendimentos das reações com a reutilização do catalisador PAni/HNO₃/FeCl₃.

Sulfetos	Catalisadores	Rendimento(%)
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	51
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	46
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	39
Tiofenol	PAni/HNO ₃ /FeCl ₃	33

5.3 - Cromatografia gasosa com detector de Massas (CG-MS)

O espectro de massa forneceu indícios fundamentais para a elucidação da estrutura do composto. A espectrometria de massa foi realizada para os produtos das reações para determinar os respectivos pesos moleculares, utilizando os sulfetos Tiofenol, 4-Metoxitiofenol, 4-Clorotiofenol, 4-Nitrotiofenol com e sem o catalisador PANi/ HNO₃/Fe, com e sem a PANi/HNO₃ e observou-se que sem a utilização do catalisador PANi/ HNO₃/Fe as reações não ocorrem.

A Figura 13 apresenta o espectro de massas com os picos do íon molecular m/z 218.1 [M+H⁺] e m/z 219 [M-H⁺] provenientes da ionização das suas massas 218, confirmando as massas moleculares do difenildissulfeto. É digno de nota, que este espectro é idêntico a todos os obtidos empregando-se o material híbrido como catalisador.

A partir dos dados obtidos através do espectro de massas (Figura 13) pôde-se confirmar o processo oxidativo realizado utilizando-se os materiais híbridos para PANi/HNO₃/Metal, M = Fe (III), Cu (II), Zn (II) e Ni (II) obtendo o difenildissulfeto ($M^+ = 218$; $M^+ - SPh = 109$).

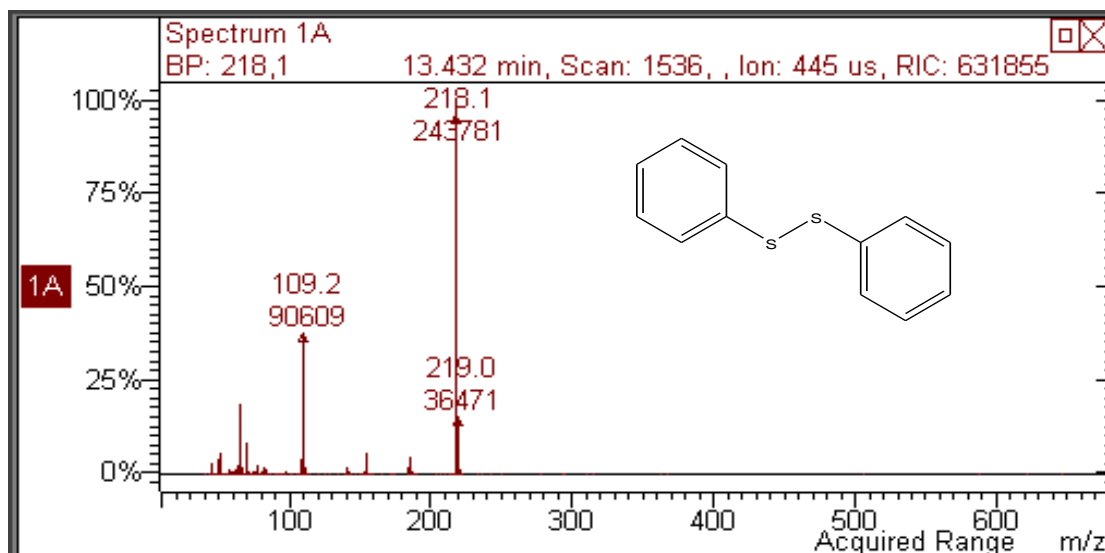


Figura 9. Cromatograma do produto difenildissulfeto, empregando o catalisador PANi/HNO₃/Fe.

A Figura 14 apresenta o espectro de massas com os picos do íon molecular m/z 286.1 [M+H⁺] e m/z 143 [M-H⁺] provenientes da ionização das suas massas 287, confirmando as massas moleculares do 4,4-diclorodifenildissulfeto.

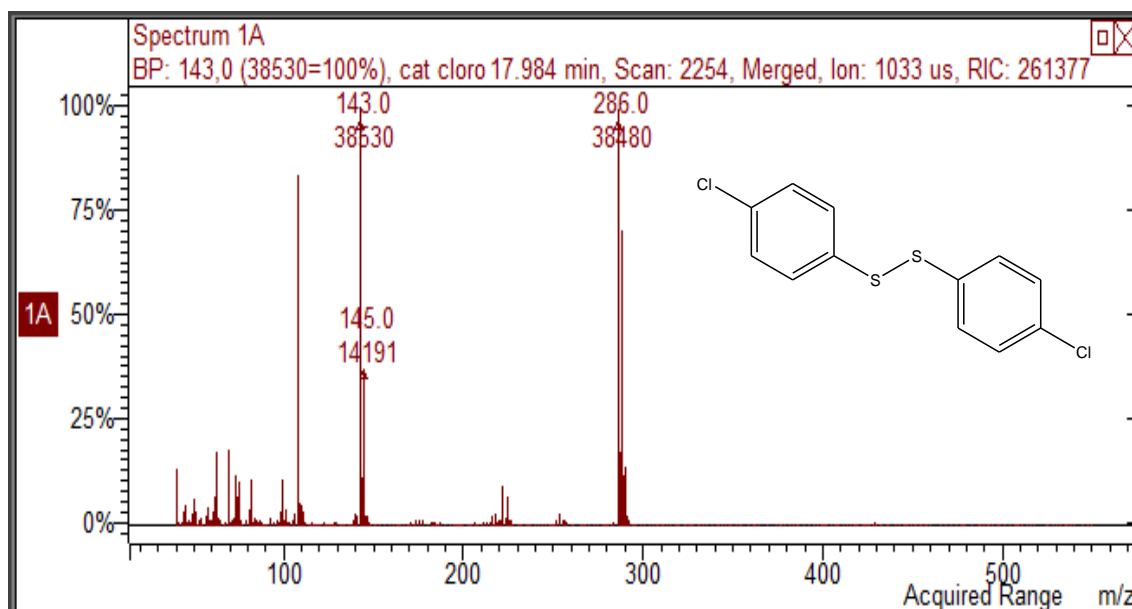


Figura 10. Cromatograma do produto 4,4-diclorodifenildissulfeto, empregando o catalisador PANi/HNO₃/Fe.

A Figura 15 apresenta o espectro de massas com os picos do íon molecular m/z 278 $[M+H^+]$ e m/z 139 $[M-H^+]$ provenientes da ionização das suas massas 278, confirmando as massas moleculares do 4,4-dimetoxidifenildissulfeto.

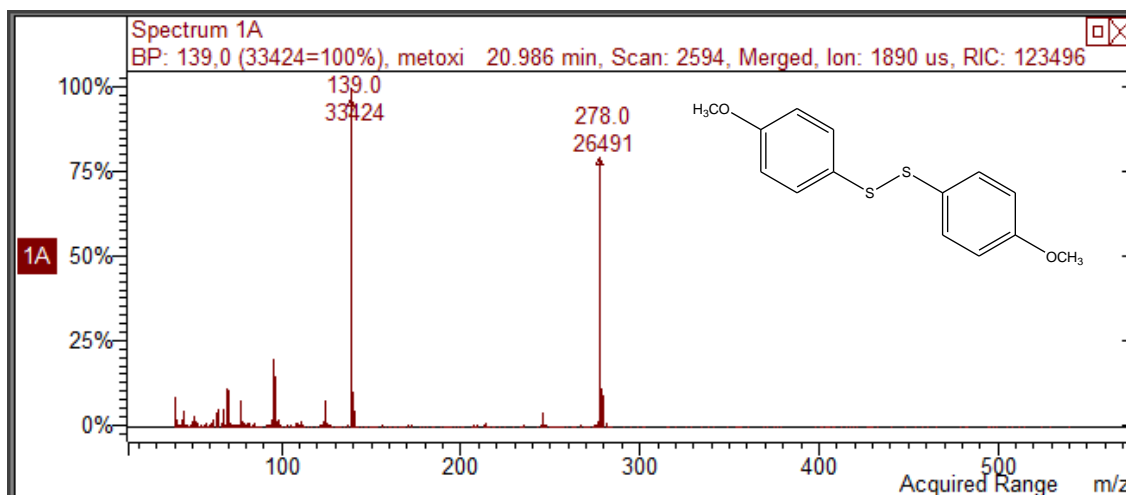


Figura 11. Cromatograma do produto 4,4-dimetoxidifenildissulfeto, empregando o catalisador PAni/HNO₃/Fe

6 - Considerações Finais

Através das análises de FTIR e UV-vis foi possível confirmar que para todos os materiais híbridos feitos obteve-se a efetiva formação dos catalisadores esperados.

A morfologia da base esmeraldina apresentou características de bastões, com formação de grânulos característicos da polimerização em algumas regiões, cuja morfologia é característica para este tipo de material e os materiais dopados com íons metálicos apresentam características diferenciadas, pois observa-se a existência de estruturas granulares homogêneas, não sendo observado efetivamente a formação características de bastões nos híbridos quando comparados com a PAni/HNO₃ pura.

Com os resultados obtidos em relação aos rendimentos das reações com os diferentes catalisadores foi possível observar claramente que se obteve bons rendimentos, sendo o catalisador PAni/HNO₃/Fe com melhor

desempenho por está razão o mesmo foi escolhido para ser utilizado nas demais reações dos diferentes tiofenóis.

O desempenho dos materiais híbridos como catalisadores forneceram resultados satisfatórios, pois através das análises de cromatografia gasosa com detector de massas pode-se confirmar que para todos os catalisadores utilizados, o produto reacional obtido apresentou sinais característicos de dissulfetos. Desta forma, independente da espécie metálica existente no material híbrido, a funcionalidade do material como catalisador foi mantida, e os dados obtidos através do espectro de massas pôde-se confirmar o processo oxidativo realizado utilizando-se os materiais obtendo o difenildissulfeto, 4,4-diclorodifenildissulfeto e 4,4-dimetoxidifenildissulfeto.

7- Referências Bibliográficas

- ¹ ARAÚJO, O. A.; DE PAOLI, M. A.; Pilot-plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: control of doping, reduction of purification time and of residues, *Synthetic Metals*, v.159, p. 1968, 2009.
- ² PALANIAPPAN, S.; JOHN, A.; Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 732, 2008.
- ³ HAKANSSON, E.; AMIET, A.; NAHAVANDI, S.; KAYNAK, A. Electromagnetic interference shielding and radiation absorption in thin polypyrrole films, *European Polymer Journal*, v. 43, p. 205, 2007.
- ⁴ BRAUN, D. Semiconducting polymer LEDs, *Materials today* 5 (6), p. 32, 2002.
- ⁵ KUKLA, A. L.; PAVLUCHENKO, A.S.; SHIRSHOV, Y.M.; KONOSHCHUK, N.V.; POSUDIEVSKY, O.Y. Application of sensor arrays based on thin films of conducting polymers for chemical recognition of volatile organic solvents. *Sensors and Actuators B* 135, p. 541, 2009.
- ⁶ OTERO, T.F.; SANSINENA, J.M. Artificial muscles based on conducting polymers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, v. 38, p. 411, 1995.
- ⁷ GAZOTTI Jr, W.A.; CASALBORE-MICELI, G.; GERI, A.; BERLIN, A.; DE PAOLI, M.A., *Advanced Materials*. v.10, p.1522, 1998.
- ⁸ WANG, J.; TOO, C.O.; WALLACE, G.G. A highly flexible polymer fibre battery. *Journal of Power Sources*, v.150, p. 223, 2005.
- ⁹ HAKANSSON, E.; KAYNAK, A.; LIN, T.; NAHAVANDI, S.; JONES, T.; HU, E., Characterization of conducting polymer coated synthetic fabrics for heat generation, *Synthetic metals*, v.144, p. 21, 2004.
- ¹⁰ MAIA, D.J.; DE PAOLI, M.A.; ALVES, O.L., Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras, *Química Nova*, v. 23, p.204, 2000.

- ¹¹ FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.A. Polímeros Condutores. Química Nova na Escola, n.11, p. 13, 2000.
- ¹² HARUN, M.H.; SAION, E.; KASSIM, A.; YAHYA, N.; Mahmud, E. Conjugated Conducting Polymers: A Brief Overview, JASA 2, p.63, 2007.
- ¹³ ZARRAS, P.; ANDERSON, N.; WEBBER, C. IRVIN D.J.; IRVIN, J.A.; GUENTHNER, A.; STENGER-SMITH, J.D. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings, Radiation Physics and Chemistry, v. 68, p.387, 2003.
- ¹⁴ MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. Química Nova, v.19, p.388, 1996.
- ¹⁵ WUSHENG, Y.; RUCKENSTEIN, E. Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid. Synthetic Metals, v. 108, p. 39, 2000.
- ¹⁶ MACHADO, W. S. Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de Polianilina e Pó de Borracha de Pneu.101f. Dissertação (Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia)- Programa de pós-graduação em Materiais para Engenharia, Itajubá-MG, 2008.
- ¹⁷ STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline: Preparation of a conducting polymer. Pure and applied chemistry, v.74, p. 857, 2002.
- ¹⁸ BOARA, G.; SPARPAGLIONE, M. Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity. Synthetic Metals, v. 72, p.135, 1995.
- ¹⁹ VICENTINI, D.S.; BARRA, G.M.O.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A.T.N. Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. European Polymer Journal, v. 43, p.4565, 2007.
- ²⁰ MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": a novel role for organic polymers. Current Applied Physics. v.1, p.269, 2001.
- ²¹ RUSSEL, J. B. Química Geral. v. 2, p.1268, 1994.
- ²² SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; PASSOS, F. B.. Química Nova, v. 28(3), p. 529, 2005.
- ²³ LE PAGE, J. F.;Cosyns, J.; Courty P. Catalyse de contact – conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Paris: Technip, p. 622, 1978.

²⁴ DELANNAY, F. Characterization of heterogeneous catalysts. New York: Marcel Dekker, p.404, 1984.

²⁵ HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; Química Nova, v.18, p.171, 1995.

²⁶ Collinson, M. M.; *Microchim. Acta* , v. 129, p.149, 1998.

²⁷ Moreau, J. J. E.; Man, M. W. C.; v. 178, p. 1073, 1998.

²⁸ Rangel, M. C.; *Química Nov*, v.20, p.486, 1997.

²⁹ KANG, E.T.; NEOH, K.G. e TAN, K.L., Polyaniline: A Polymer With Many Interesting Intrinsic Redox States, *Progress in Polymer Science*, v.23, p.277, 1998.

³⁰ STEJSKAL, J. ; HLAVATA, D.; Holler, P.; Trchova, M. ; Prokes, J.; SAPURINA, I.,v.53, p.294, 2004.

³¹ DIMITRIEV, OP. Doping of polyaniline by transition – metal salts. *Macromolecules*. v.37, p.3388, 2004.

³² CHAO, D.; CHEN, J.; LU, X.; CHEN, L.; ZHANG, W. and WEI, Y., SEM Study of the Morphology of High Molecular Weight Polyaniline, *Synthetic Metals*, v.150,p. 47, 2005.

³³ MORAES, S.; VILCA, D. H.; MATHEO, A. J. Characteristics of polyaniline synthesized in phosphate buffer solution. *European Polymer Journal*. v. 40, n. 9, p. 2033, 2004.

³⁴ FOURNIER J.; BOITEUX, G.; SEYTRE, G. *Physical Review B*. v. 26, 1997.
