

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ISABELA FERREIRA SODRÉ DOS SANTOS

**Investigação da Correlação Morfologia/Estrutura
nos Produtos da Polimerização da Anilina com
Persulfato de Amônio**

Versão original da Dissertação corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
16/08/2013

ISABELA FERREIRA SODRÉ DOS SANTOS

**Investigação da Correlação Morfologia/Estrutura
nos Produtos da Polimerização da Anilina com
Persulfato de Amônio**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química*

*Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Marcia
Laudelina Arruda Temperini*

São Paulo
2013

AGRADECIMENTO(S)

Agradeço primeiramente à minha família, em especial à minha mãe Julinda Sodré e à minha irmã Juliane Sodré, pelo apoio, incentivo e compreensão.

À Letícia Paifer, Osmar Marques e Eunice Paifer, um agradecimento especial pela amizade e todo o acolhimento.

Agradeço à minha querida orientadora Professora Marcia Temperini pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação, dedicação, paciência e incentivo, sem os quais o desenvolvimento e conclusão deste estudo não teria sido possível.

Aos demais professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), Professora Dalva L. A. de Faria, Mauro C. C. Ribeiro, Paola Corio, Paulo Sérgio Santos, Rômulo Ando e Yoshio Kawano, pelo acolhimento, conselhos e contribuições, em especial ao Professor Oswaldo Sala por ser um exemplo de dedicação e comprometimento com a ciência e ensino.

À Celly Izumi por toda a contribuição nos passos iniciais e desenvolvimento deste estudo.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani e Dra. Vânia Bueno pelos testes de Cromatografia Líquida e contribuições para o meu este estudo.

Ao Prof. Dr. Frank Quina e Dr. Volnir de Oliveira Silva pelas medidas de Espectroscopia de Fluorescência.

Aos amigos e colegas do LEM, Diego dos Santos, Michele Iemos, Daniel Rodrigues, Claudio Silva, Jeniffer Rozendo, Klester Souza, Claudio Souza, Nathalia Bernardino, Thiago Puglieri, Luiz Felipe Faria, Marcelo

Nobrega, Tatiana Penna, Ivania Ferreira, Rodrigo Valim, Julio Lemes, Otavio Gil, Alejandra Fazio, Leandro Lima, Fabiana Inoue, técnicos e demais funcionários, agradeço o acolhimento, as inúmeras ajudas no desenvolvimento do meu trabalho, e também pelos bons momentos de convivência, que ajudaram a tornar a rotina mais leve, em especial Luiz Fernando e Monet por tornarem meus dias muito mais alegres, pela sincera amizade, carinho, apoio, incentivo, sempre essenciais.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo apoio financeiro.

"Tudo vai, tudo volta; eternamente gira a roda do ser. Tudo morre, tudo refloresce, eternamente transcorre o ano do ser. Tudo se desfaz, tudo é refeito; eternamente constrói-se a mesma casa do ser. Tudo se separa, tudo volta a se encontrar; eternamente fiel a si mesmo permanece o anel do ser. Em cada instante começa o ser; em torno de todo o "aqui" rola a bola "acolá". O meio está em toda parte. Curvo é o caminho da eternidade."

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Santos, IFS. **Investigação da Correlação Morfologia/Estrutura nos Produtos da Polimerização da Anilina com Persulfato de Amônio**. 2013. 112p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

É verificado que materiais nano/micro estruturado, com morfologia definida possui propriedades melhoradas em relação às formas macro. Essa constatação justifica o crescente número de rotas diferentes para se sintetizar polianilina numa ampla gama de morfologias diferentes e tamanhos definidos, através de variações na síntese padrão de polianilina. Utilizando uma dessas rotas que leva a produto com morfologia esférica, em estudo anterior do nosso grupo foi mostrado que o produto principal é adutos de anilinas constituídos por adutos tipo 1,4-Michael entre anilina e benzoquinona monoimina e segmentos fenazínicos substituídos. Neste trabalho foram feitas modificações nesse protocolo de síntese e os produtos foram caracterizados tanto morfológicamente como estruturalmente.

A morfologia dos produtos foi determinada por microscopia eletrônica de varredura enquanto que as técnicas UV-VIS, Raman, IR e Fluorescência forneceram a estrutura dos produtos.

A oxidação de anilina por persulfato de amônio sob sete diferentes condições experimentais foram realizadas mantendo o pH da solução reacional constante em 3 ou 4.5. Os produtos das condições experimentais realizadas apresentaram morfologias tipo esféricas (microesferas lisas ou porosas, e microesferas Tipo-Folha) e foram caracterizados como adutos de anilina constituídos por adutos tipo 1,4-Michael e segmentos fenazínicos não substituídos como produto majoritário de síntese. O grau de hidrólise dos

nitrogênios imínicos mostrou dependência com o pH de síntese e concentrações dos reagentes. Os resultados sugeriram que o grau hidrólise dos nitrogênios imínicos é um fator importante na determinação de estruturas esféricas, assim como as concentrações dos reagentes, uma vez que estes aspectos podem influenciar na capacidade de interação entre os adutos de anilina que resulta na formação destas estruturas. A verificação de segmentos fenazínicos não substituídos (diferente do verificado no estudo anterior) na constituição dos adutos de anilina chama a atenção para a importância de caracterizar estes segmentos pela técnica de espectroscopia de Fluorescência nos trabalhos anteriores do grupo. A formação de produto de polimerização cabeça-cauda (PANI-ES) foi verificada na condição experimental realizada em pH 4,5 mais concentrada e nas condições experimentais realizadas em pH 3, exceto na condição mais diluída, corroborando a afirmação de que, além do pH reacional, a concentração absoluta dos reagentes influi na determinação do produto final.

Palavras-chave: Adutos de anilina, polianilina, Raman.

ABSTRACT

Santos, IFS. **Correlation Research of Morphology/structure of products polymerization of Aniline with ammonium persulfate**. 2013. 112p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

It is known that nano/micro structured materials with defined morphology has improved properties when compared to bulk forms. This finding justifies the increasing number of different routes to synthesize polyaniline in a wide range of different morphologies and sizes defined by variations in the standard synthesis of polyaniline. Using one of these routes that leads to product with spherical morphology, in a previous study from our group it was shown that the main product is aniline adducts formed by 1,4-Michael type adducts between aniline and benzoquinone monoimine and substituted phenazine segments. In this work, changes were made in this synthesis protocol and the products were characterized both morphologically and structurally.

The morphology of the products was determined by scanning electron microscopy while the UV-VIS, Raman, IR and Fluorescence techniques provided the structure of the products.

The oxidation of aniline with ammonium persulfate in seven different experimental conditions were carried out maintaining the pH of the reaction solution constant at 3 or 4.5. The products of the experimental conditions showed spherical-type morphologies (smooth or porous microspheres, and flower-like microspheres) and were characterized as aniline adducts formed by 1,4-Michael type adducts and non-substituted phenazine segments as the major synthesis product. The degree of hydrolysis of the imine's nitrogen showed dependence on the pH of synthesis and concentration of reactants. The

results suggested that the degree of hydrolysis of the imine's nitrogen is an important factor in determining spherical structures, as well as the concentrations of reactants, once that these parameters can influence in the interaction ability between the adducts of aniline which results in the formation of such structures. The verification of non-substituted phenazine segments (different from that in the previous study) in the constitution of aniline adducts showed the importance of the use of fluorescence spectroscopy technique in the characterization of these segments. The head-to-tail polymerization of aniline (PANI-ES) was observed in the experimental condition performed at pH 4.5 with high concentration of reagents and on the experimental conditions at pH 3, except in the diluted reagent solution. These results show the role of the absolute concentration of reagents in the nature of the final product.

Keywords: Aniline adducts, polyaniline, Raman.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação das reações de interconversão das diferentes formas de PANI [7].....	12
Figura 2. Síntese de sal de esmeraldina pela oxidação de anilina com persulfato de amônio [11].....	13
Figura 3. Sal de esmeraldina convertido à base de esmeraldina pelo tratamento com hidróxido de amônio [12].....	14
Figura 4. Representação esquemática da estrutura química geral de poliazanos, onde pode ter $A=B=3$ e $C=1$	16
Figura 5. a) Rearranjo de Boyland-Sims b) Reação de anilina e benzoquinona monoimina.....	17
Figura 6. Organização direcional de adutos de anilina em estruturas primárias [24].....	19
Figura 7. Evolução de estrutura primária de adutos de anilina para estruturas hierárquicas [25].....	19
Figura 8. Espectros UV-VIS da PANI em sua forma base de esmeraldina (PANI-EB), sal de esmeraldina (PANI-ES) e base pernigranilina (PANI-PB)...	21
Figura 9. Espectro eletrônico de adutos de anilina e benzoquinona (Anbzq).....	22
Figura 10. Absorção no infravermelho. Curva potencial (V) em função da coordenada normal (Q) de vibração da molécula.....	23
Figura 11. Representação dos espalhamentos elásticos (Rayleigh) e inelásticos (Stokes e anti-Stokes) da radiação eletromagnética.....	24
Figura 12. Espalhamento Raman ressonante. Curva potencial (V) em função da coordenada normal (Q) de vibração da molécula.....	25
Figura 13. Diagrama de Jablonski (transições eletrônicas) [41].....	29
Figura 14. Imagem SEM dos produtos da síntese na condição de síntese 1, após 5 horas de reação.....	43
Figura 15. Imagem SEM dos produtos da síntese na condição de síntese 1, após 24 horas de reação.....	44
Figura 16. Imagem SEM dos produtos da síntese 2, após 5 horas de reação.....	45

Figura 17. Imagem SEM dos produtos da síntese 2, após 24 horas de reação.....	46
Figura 18. Imagem SEM do produto da condição de síntese 3, após 5 horas de síntese.....	47
Figura 19. Imagem SEM do produto da condição de síntese 3, após 24 horas de síntese.....	47
Figura 20. Imagem SEM do produto da condição de síntese 4, após 5 horas de síntese.....	49
Figura 21. Imagem SEM do produto da condição de síntese 4, após 24 horas de síntese.....	49
Figura 22. Imagem SEM do produto da condição de síntese 5, após 5 horas de síntese.....	50
Figura 23. Imagem SEM do produto da condição de síntese 5, após 24 horas de síntese.....	50
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura do produto da condição de síntese 6, após 5 horas de síntese.....	51
Figura 25. Imagem SEM do produto da condição de síntese 6, após 24 horas de síntese.....	51
Figura 26. Espectros UV-VIS dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese.....	53
Figura 27. Espectros UV-VIS dos produtos da condição de síntese 6, após 5 e 24 horas de reação.....	54
Figura 28. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese.....	56
Figura 29. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 n, dos produtos obtidos em solução tampão pH 3 em cinco diferentes tempos de reação e do padrão AnBzq.....	57
Figura 30. Padrão de aduto 1,4-Michael, AnBzq.....	57
Figura 31. Processo de hidrólise e oxidação sofridos por adutos tipo 1,4-Michael ao longo do tempo, verificados para produtos de síntese em pH 3 [19].....	58
Figura 32. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 2 em cinco diferentes tempos de síntese.....	59

Figura 33. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 3, após 5 e 24 horas de reação.....	59
Figura 34. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 4, após 5 e 24 horas de reação.....	60
Figura 35. Espectros Raman na radiação excitante em 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 5, após 5 e 24 horas de reação.....	61
Figura 36. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm, dos produtos da condição de síntese 6, após 5 e 24 horas de reação.....	62
Figura 37. Espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese.....	64
Figura 38. Espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 4, após 5 e 24 horas de reação.....	66
Figura 39. Espectros FTIR do composto AnBzq; produto de 24 horas da condição de síntese 4 (S4 24h) e produto de 48 horas da condição de síntese 1 (S1 48 horas).....	67
Figura 40. Espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 6, após 5 e 24 horas de reação.....	68
Figura 41. Espectros FTIR do produto da síntese 6 após 5 horas (S6 5h) e 24 horas (S6 24h) de reação, e da PANI-EB.....	69
Figura 42. A) Espectro Raman calculado, modelo da Figura 43a [ref. 29]; B) Espectro calculado, modelo da Figura 43b; C) Espectro experimental do produto de 48 horas da condição de síntese 1.....	71
Fig. 43. a) Molécula modelo de AnBzq utilizada nos cálculos por DFT por Silva CHB e col. [29] b) Molécula modelo utilizada nos cálculos por DFT considerando presença de nitrogênio imínico e uma adições 1,4-Michael.....	72
Figura 44. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese.....	76
Figura 45. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 1, após 30 minutos e 48 horas de reação.....	76
Figura 46. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 2 em cinco diferentes tempos de síntese.....	77
Figura 47. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 2, após 30 minutos e 48 horas de reação.....	77

Figura 48. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 3, após 5 e 24 horas de reação.....	78
Figura 49. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 3 após 5 horas de reação (S3 5h) e após protonação (S3 5h protonada).....	80
Figura 50. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 3 após 24 horas de reação (S3 24h) e após protonação (S3 24h protonada).....	80
Figura 51. Espectros Raman na radiação excitante em 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 4, após 5 e 24 horas de reação.....	81
Figura 52. Espectros Raman dos produtos da condição de síntese 5 na radiação excitante em 1064 nm, após 5 e 24 horas de reação.....	82
Figura 53. Espectros Raman produtos da condição de síntese 6 na radiação excitante em 1064 nm para os tempos 5 e 24 horas de reação.....	82
Figura 54. Espectros Raman na radiação 1064 nm dos produtos de 24 horas das condições de síntese.....	84
Figura 55. Espectros UV-VIS dos produtos da condição de síntese 7, após 5 e 24 horas de reação.....	86
Figura 56. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 7, após 5 e 24 horas de reação.....	87
Figura 57. Microscopia eletrônica de varredura do produto da condição de síntese 7, após 5 horas de reação.....	88
Figura 58. Microscopia eletrônica de varredura do produto da condição de síntese 7, após 24 horas de reação.....	88
Figura 59. Padrões utilizados para medidas de fluorescência. a) AnBzq b) Fenazina e c) Fenosafranina (fenazina substituída).....	91
Figura 60. Estrutura química do produto caracterizado em pH 3 [1].....	91
Figura 61. Espectro de emissão de fluorescência do padrão AnBzq (em preto) e fenazina (em vermelho). Comprimento de onda de excitação em 370 nm para AnBzq e fenazina, e em 538 nm para o padrão fenosafranina.....	92
Figura 62. Espectro de emissão de fluorescência dos padrões AnBzq e fenazina, e espectro de emissão do produto da condição de síntese 1 após 5 horas de reação (S1 5h). Comprimento de onda de excitação em 370 nm.....	92
Figura 63. Espectro Raman para radiação 632,8 nm de fenazina.....	94

Figura 64. Espectro Raman para radiação 632,8 nm de O-safranina.....	95
Figura 65. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para fenosafranina.....	96
Figura 66. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para fenazina.....	96
Figura 67. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para AnBzq.....	97
Figura 68. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para o produto da condição de síntese 2 após 5 horas de reação.....	97
Figura 69. Curvas de emissão em 425 nm de excitação para o produto de 5 horas da condição de síntese 1 (S1 5 horas, curva em preto) e do padrão AnBzq (curva em azul).....	99
Figura 70. Curva de emissão em 325 nm de excitação para o produto de 5 horas da condição de síntese 1 (S1 5 horas, curva em preto) e curva em 330 nm de excitação para o padrão Fenazina (curva em vermelho).....	100
Figura 71. ESI-TOF-MS do produto da condição de síntese 1 após 24 horas de síntese.....	101
Figura 72. Proposta de estrutura química a partir dos resultados de espectroscopia de fluorescência e ESI TOF MS.....	101

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	12
1.1.	Caracterização espectroscópica da polianilina.....	20
1.1.1.	Espectroscopia eletrônica no UV-VIS.....	20
1.1.2.	Espectroscopias vibracionais.....	22
1.1.3.	Espectroscopia de Fluorescência.....	29
2.	Objetivos.....	31
3.	Procedimentos experimentais.....	32
3.1.	Síntese dos produtos com morfologia esféricas.....	32
3.2.	Instrumentação.....	39
4.	Resultados e Discussão.....	42
4.1.	Caracterização morfológica dos produtos de síntese.....	43
4.2.	Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia eletrônica UV-VIS.....	52
4.3.	Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia Raman na radiação excitante 413,1 nm.....	55
4.4.	Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – FTIR.....	64
4.5.	Simulação do espectro Raman do aduto tipo 1,4-Michael de anilina e benzoquinona monoimina – DFT.....	70
4.6.	Análise elementar dos produtos de síntese.....	72
4.7.	Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia Raman na radiação excitante 1064 nm.....	75
4.8.	Caracterização Espectroscópica dos produtos da condição de síntese 7.....	85
4.9.	Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia de Fluorescência.....	89
4.10.	Proposta de estrutura química para os adutos de anilina caracterizados como produto de síntese.....	101
5.	Conclusões.....	103
6.	Referências Bibliográficas.....	106

1. Introdução

Atualmente, a polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais empregados [1], devido a particulares características como alta estabilidade química em condições ambientes, fácil preparação e dopagem [2], com grande aplicação em sensores, baterias recarregáveis, catalisadores e outros dispositivos [3, 4, 5 e 6].

A PANI pode se apresentar sob diferentes graus de oxidação, variando da forma completamente reduzida (base leucoesmeraldina, PANI-LB), parcialmente oxidada (base esmeraldina, PANI-ES) e completamente oxidada (base pernigranilina, PANI-PB). A forma PANI-EB pode ainda ser convertida à forma sal esmeraldina (PANI-ES) por protonação. A Figura 1 ilustra os processos de interconversão da PANI nos seus diferentes graus de oxidação [7].

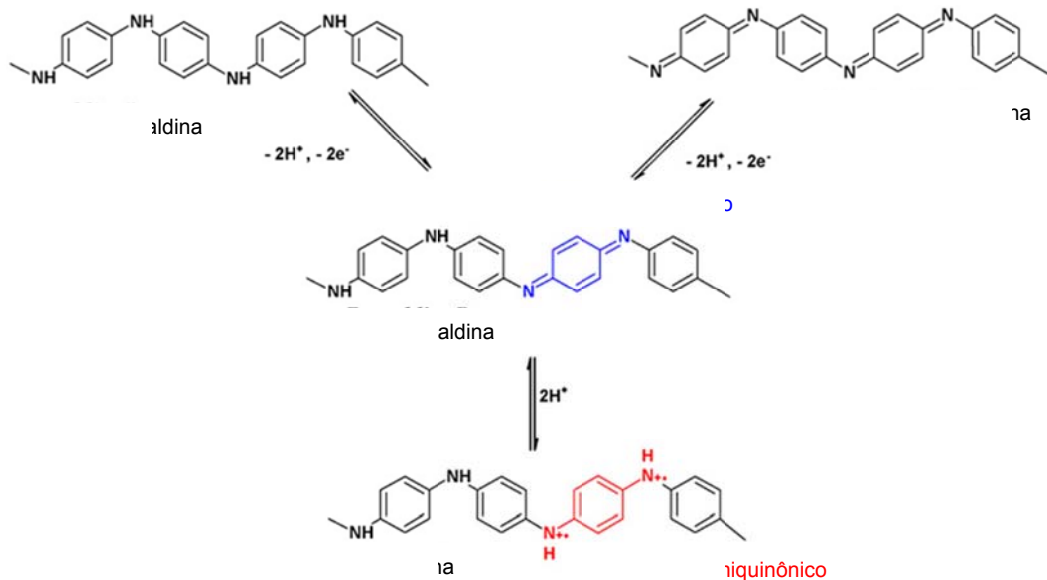


Figura 1. Representação das reações de interconversão das diferentes formas de PANI. [7]

Na síntese “padrão” de polianilina, o monômero (anilina, $0,42 \text{ mol L}^{-1}$) é oxidado com persulfato de amônio (APS, $0,097 \text{ mol L}^{-1}$) em meio aquoso ácido (pH

próximo de zero com ácido sulfúrico ou ácido clorídrico), com temperatura mantida abaixo de 5°C [8]. Durante a oxidação, na síntese padrão de polianilina, átomos de hidrogênio são abstraídos das moléculas de anilina, gerando ácido sulfúrico como subproduto [9], ocasionando o decaimento do pH ao longo da síntese. Nestas condições, os monômeros de anilina são oxidados por APS, gerando espécies radicais cátion de anilina, que sofrem uma série de acoplamentos preferencialmente na posição *para* do anel (polimerização cabeça-cauda), dando origem à forma condutora de polianilina denominada sal de esmeraldina (PANI-ES, Figura 2). A morfologia bulk da PANI-ES é granular [10].

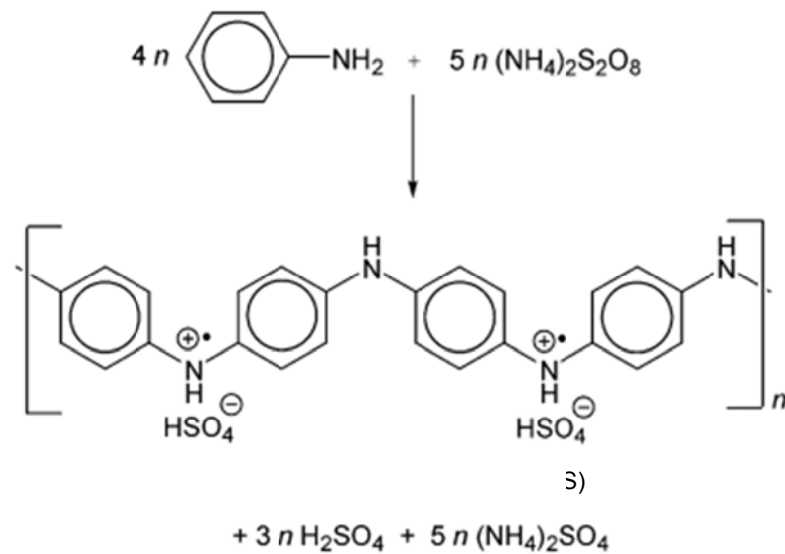


Figura 2. Síntese de sal de esmeraldina pela oxidação de anilina com persulfato de amônio [11]

A PANI-ES, quando tratada com hidróxido de amônio, pode então ser convertida à forma não condutora, base de esmeraldina (Figura 3).

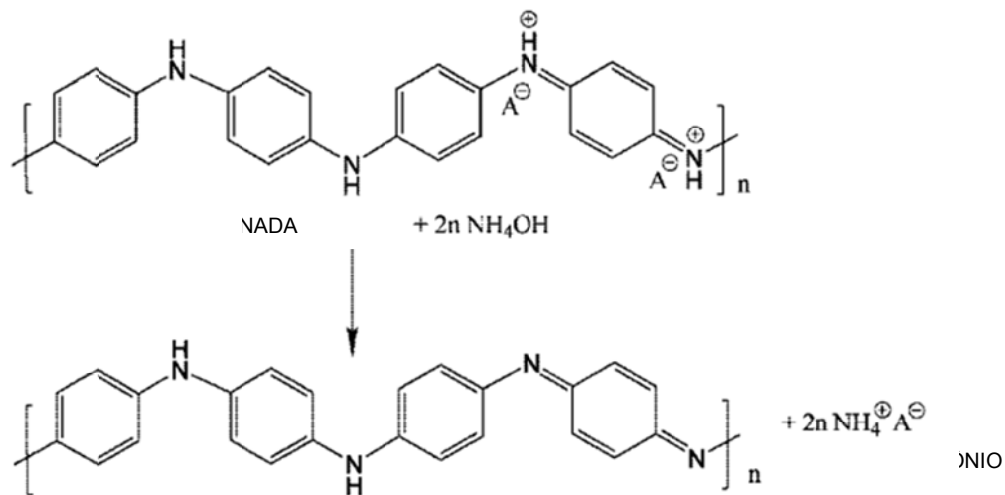


Figura 3. Sal de esmeraldina convertido à base de esmeraldina pelo tratamento com hidróxido de amônio [12].

É verificado que materiais nano/micro estruturado, com morfologia definida possui propriedades melhoradas em relação às formas bulk. Estas características desempenham importante papel na determinação das propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas dos materiais, potencializando suas aplicações tecnológicas. [13] Essa constatação justifica o crescente número de rotas diferentes para se sintetizar PANI numa ampla gama de morfologias diferentes e tamanho definido, através de variações na síntese padrão de polianilina [14].

Não somente intensificar propriedades já pertencentes aos materiais macro, mas também novas propriedades podem ser adquiridas. Microesferas de polianilina, por exemplo, demonstram uma larga aplicação em encapsulamento e liberação de fármacos, e proteção contra agentes biologicamente ativos [15].

Monômeros, oligômeros e polímeros de polianilina são bases orgânicas que exibem diferentes basicidades e reagem com ácidos em valores característicos de pH, [1] o que ressalta a importância do pH inicial, bem como a velocidade com a qual o pH diminui durante a polimerização oxidativa da anilina. Mudanças

significativas no pH de síntese podem modificar sensivelmente o produto de reação, resultando em diferenças quanto à estrutura molecular e propriedades do produto [16]. Além disso, observa-se que o emprego de concentrações molares de anilina e oxidante em razões diferentes da empregada na síntese padrão, como também a modificação nos demais parâmetros de síntese (como temperatura, força iônica do meio e agitação), contribui para a determinação do produto formado [17]. Portanto, na modificação de parâmetros experimentais que visam a obtenção de polianilina com morfologia definida, a possibilidade de formação de produto quimicamente diferente de PANI deve ser considerada.

O conhecimento da correlação entre estrutura química e morfologia dos produtos de oxidação de anilina, assim como o entendimento dos mecanismos envolvidos nesta reação, são essenciais para otimização das propriedades destes produtos. Dessa forma, faz-se necessário que a caracterização da morfologia e da estrutura destes produtos seja cuidadosamente realizada.

Apesar da literatura extensa no desenvolvimento de rotas de síntese para a obtenção de PANI com dimensão e morfologia definida, uma análise crítica destes trabalhos revela que, na maioria das vezes, a determinação da estrutura química dos produtos obtidos é desprezada, baseando-se apenas em medidas espectroscópicas simples (geralmente UV-VIS ou espectroscopia vibracional do infravermelho) para atribuir a espécie formada à forma condutora PANI-ES.

Foi considerando estes argumentos que em 2006 o grupo de pesquisa do Prof. MacDiarmid, Prêmio Nobel de Química (2000), publicou trabalho no qual foi caracterizado o produto de polimerização oxidativa de anilina com APS, razão molar anilina/APS de 1/1, em tampão citrato/fosfato pH 3, utilizando-se as técnicas espectroscópicas UV-VIS-NIR, FTIR E H^1 -RMN. Os autores concluíram que o

produto de síntese é pertencente à família dos poliazanos, apresentando esqueleto N-N, como apresentado na Figura 4. [18]

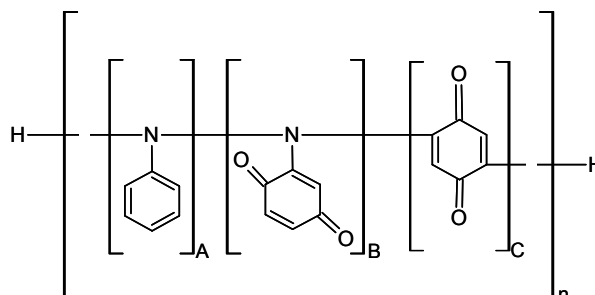


Figura 4. Representação esquemática da estrutura química geral de poliazanos, onde pode ter $A=B=3$ e $C=1$.

Por se tratar de uma proposta incomum, este trabalho despertou o interesse dos pesquisadores que trabalhavam no campo. Nosso grupo pesquisou este tema, o que resultou em um recente estudo [19] no qual foi caracterizado o produto de síntese nas mesmas condições realizadas pelo grupo do Prof. MacDiarmid, concluindo na verdade se tratar de um composto de adutos de anilina e benzoquinona monoimina do tipo 1,4-Michael e unidades tipo fenazina. O mecanismo proposto por Surwade *et. al.*, para a formação destes adutos de anilina [18], foi comprovado [19]. De acordo com esta proposta, o produto era formado por um mecanismo diferente da PANI “convencional”, partindo-se de um ataque nucleofílico da molécula de anilina à molécula de APS, sofrendo posterior rearranjo (Rearranjo de Boyland-Sims), dando origem ao intermediário de reação 1,4-benzoquinona monoimina (Figura 5a). Este intermediário de reação, em etapa subsequente, sofreria uma série de adições com moléculas de anilina (adições tipo 1,4-Michael) dando origem a segmentos adutos tipo 1,4-Michael. Além disso, constituindo a mesma macromolécula, moléculas de anilina sofreriam adições na posição *orto* do anel aromático, ocorrendo ciclização ao serem oxidadas pelo APS

em excesso no meio reacional, dando origem a segmentos fenazínicos. A macromolécula constituída por unidades aduto tipo 1,4-Michael e segmentos fenazínicos pode ser denominada aduto de anilina. Foi ainda proposto, considerando-se o excesso de APS no meio reacional, que os grupos imínicos da benzoquinona monoimina seriam hidrolisados e oxidados no decorrer do tempo de síntese (Figura 5b).

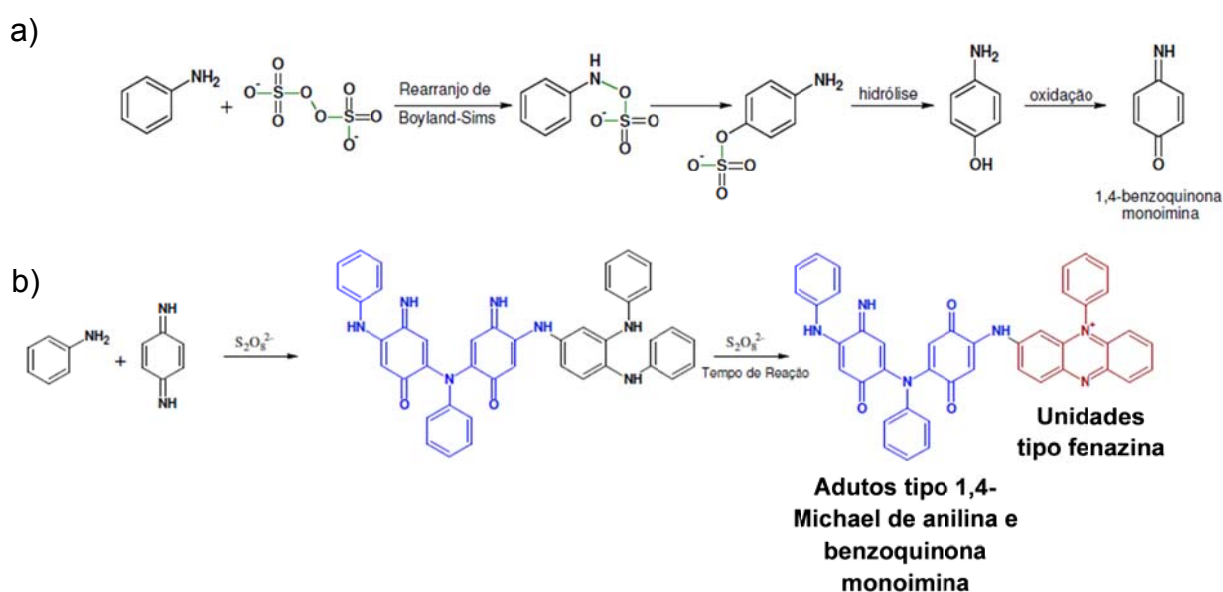


Figura 5. a) Rearranjo de Boyland-Sims b) Reação de anilina e benzoquinona monoimina

Apesar do mecanismo de adição tipo 1,4-Michael ter sido caracterizado como mecanismo predominante na reação, produto de polimerização cabeça-cauda (PANI-ES) foi identificado em quantidades residuais, demonstrando que a síntese em meio tamponado em pH 3 não é suficiente para prevenir que produto de polimerização cabeça-cauda seja formado.

Outra contribuição importante, proveniente deste estudo, [18] consistiu na correlação entre morfologia esférica do produto obtido neste protocolo de síntese

com a presença de segmentos fenazínicos na estrutura química do produto formado, através da técnica de microscopia Raman.

São encontrados na literatura diferentes estudos que se lançam na tentativa de correlacionar a estrutura química dos produtos de oxidação de anilina à morfologia [18]. Foi verificado que segmentos fenazínicos podem se organizar através de interações π - π -stacking, formando colunas que direcionam para o crescimento de nanoestruturas unidimensionais [20], como também foi relatada a atuação de dímeros radicais cátion de anilina como surfactante, levando à formação de esferas, cilindros ou redes interconectadas, dependendo da natureza do meio reacional [21].

Foi mostrado na literatura que modificações nas concentrações absolutas e relativas na reação de oxidação da anilina pode influenciar na determinação da morfologia do produto [22]. Um grande número de morfologias tem sido reportada, em condições nas quais o pH do meio reacional decresce mas não atinge $\text{pH} \leq 2,5$ (faixa de pH necessária para que ocorra polimerização cabeça-cauda) [23]. Entretanto, a identidade química dessas espécies, como também o papel dessas estruturas químicas na determinação da morfologia do produto, são questões que se encontram ainda em aberto na literatura. Stejskal e col. [24, 25] propuseram que adutos de anilina são moléculas que, por serem constituídas por diferentes unidades (como unidades quinonaimina e anéis benzênicos) podem agregar-se de diferentes maneiras, dependendo do balanço das forças intermoleculares. A Figura 6 representa um modelo de organização direcional de adutos de anilina em diferentes possíveis estruturas primárias, denominadas Tipo-Folha. Na Figura 7 são apresentadas diferentes estruturas que podem ser geradas a partir da interação destas estruturas primárias. Nesta proposta, pelo balanço de interações entre as

moléculas, estas unidades atuam como “blocos”, levando à formação de arranjos tridimensionais (microesferas Tipo-Flor).

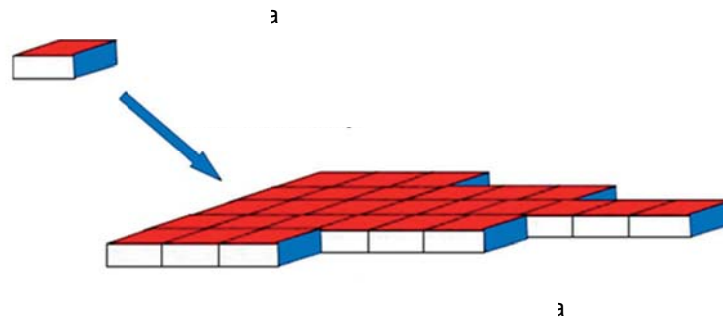


Figura 6. Organização direcional de adutos de anilina em estruturas primárias [24].

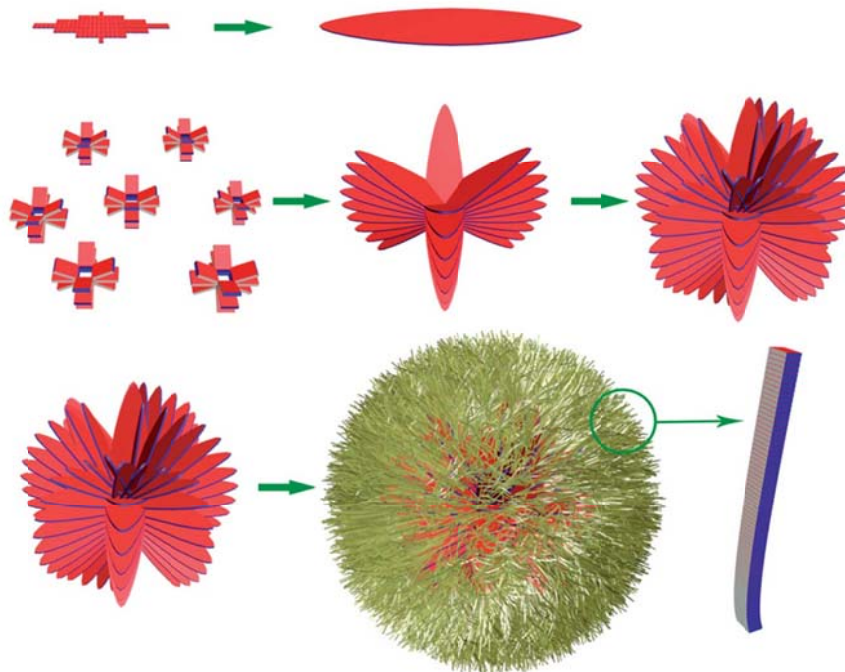


Figura 7. Evolução de estrutura primária de adutos de anilina para estruturas hierárquicas [25].

Entretanto apesar desses estudos não existe um estudo sistemático em verificar qual a natureza química dos produtos formados.

Considerando-se estes aspectos, o presente estudo apresenta-se como uma continuação dos trabalhos anteriores do nosso grupo, através de diferentes

modificações nas condições de síntese do estudo anterior [19], na tentativa de se melhor correlacionar a estrutura química com a formação de produtos de morfologia esférica; esclarecer o papel dos adutos tipo 1,4-Michael na determinação da morfologia, além de contribuir para o melhor entendimento de como as modificações dos parâmetros experimentais influenciam na natureza do produto formado pela oxidação de anilina por APS.

1.1. Caracterização espectroscópica da polianilina

1.1.1. Espectroscopia eletrônica no UV-VIS

A polianilina (PANI) é comumente caracterizada por espectroscopia eletrônica no UV-VIS, por apresentar diferentes transições eletrônicas de acordo com seu estado de oxidação [26].

A forma PANI-LB (incolor) apresenta banda em 343 nm atribuída à transição π - π^* [5]. A forma PANI-EB (coloração azul) apresenta banda de absorção em aproximadamente 330 nm, atribuída à transição π - π^* , e banda em aproximadamente 630 nm atribuída à transferência de carga do nível ocupado de maior energia (HOMO) dos anéis benzênicos para o nível desocupado de menor energia (LUMO) dos anéis quinônicos [19]. A forma PANI-PB (coloração violeta) é a forma mais oxidada de PANI, portanto, para esta espécie a banda de transferência de carga é observada em aproximadamente 535 nm. A forma PANI-ES (coloração verde) apresenta banda em aproximadamente 420 nm atribuída a radicais cátions (segmentos semiquinônicos), e também absorção espectral na região de 600 nm que se estende até o infravermelho próximo devido a presença de radicais cátions livres [27,28].

A Figura 8 apresenta os espectros no UV-VIS para a PANI em suas principais formas, base de esmeraldina (PANI-EB), sal de esmeraldina (PANI-ES) e base pernigranilina (PANI-PB).

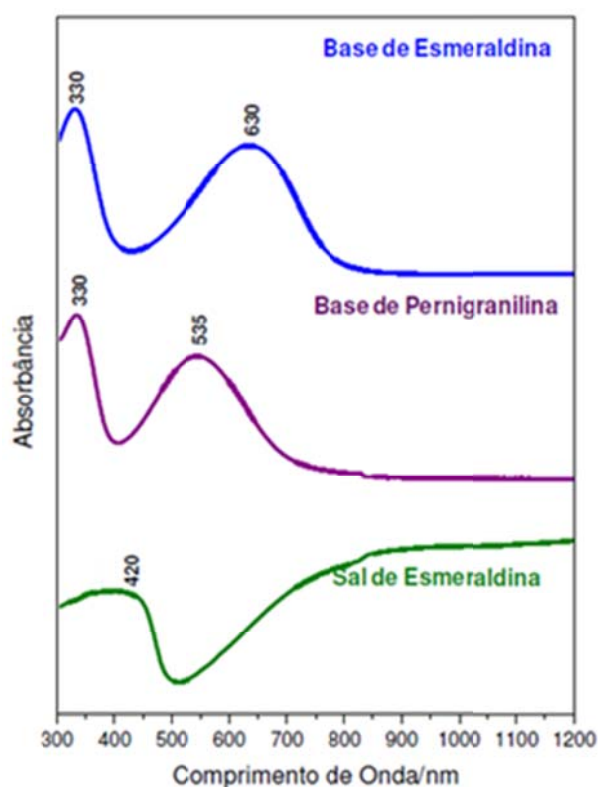


Figura 8. Espectros UV-VIS da PANI em sua forma base de esmeraldina (PANI-EB), sal de esmeraldina (PANI-ES) e base pernigranilina (PANI-PB).

Adutos de anilina e benzoquinona (denominado AnBzq) e sistemas similares (adutos de anilina tipo 1,4-Michael) exibem espectros eletrônicos similares (Figura 9).

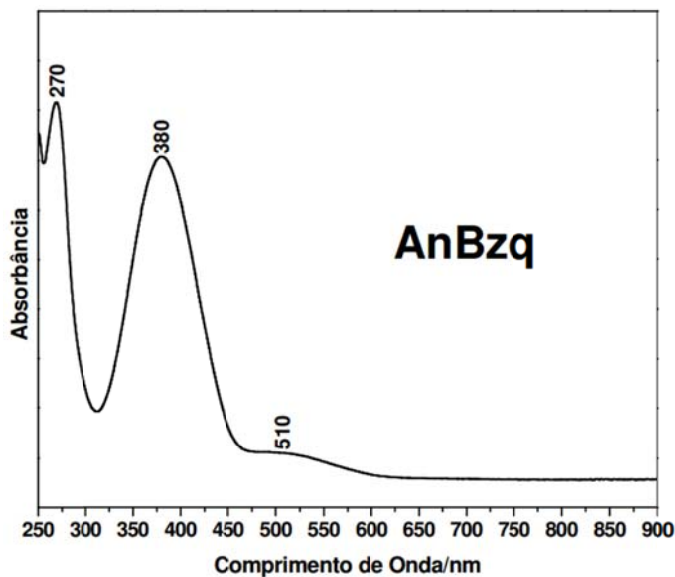


Figura 9. Espectro eletrônico de adutos de anilina e benzoquinona (Anbzq).

De acordo com Silva e col. [29], a banda observada em aproximadamente 370 nm é atribuída a domínios amino-fenil, enquanto a fraca absorção em aproximadamente 510 nm é atribuída a domínios benzoquinona.

1.1.2. Espectroscopias vibracionais

Espectroscopia Raman e no Infravermelho (IR) foram as principais técnicas utilizadas na caracterização dos produtos de síntese. Estas técnicas são amplamente exploradas, uma vez que ambas, de maneira complementar, fornecem informações vibracionais que permitem caracterizar a estrutura química do produto. A complementariedade destas duas técnicas baseia-se no fato de que para cada uma delas estão envolvidos fenômenos físicos diferentes que implicam em diferentes regras de seleção.

Na espectroscopia vibracional no IR está envolvido o fenômeno de absorção, envolvendo a ressonância entre a diferença de níveis de energia vibracionais da

molécula e a radiação eletromagnética (Figura 10). Para uma molécula poliatômica com N átomos, são $3N-6$ modos normais vibracionais. Entretanto, de acordo com a regra de seleção para o infravermelho, apresentarão atividade no infravermelho apenas os modos de vibração que apresentarem variação do momento de dipolo elétrico $\vec{\mu}$. Quando o momento de dipolo oscilar com a mesma frequência da radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação.

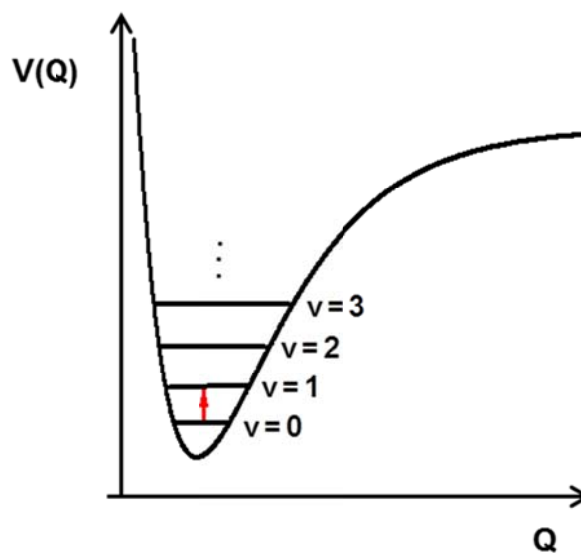


Figura 10. Absorção no infravermelho. Curva potencial (V) em função da coordenada normal (Q) de vibração da molécula.

Na espectroscopia Raman está envolvido o fenômeno de espalhamento da radiação. Quando um fóton da radiação eletromagnética (no visível, ultravioleta ou no infravermelho próximo) de energia $E = h\nu_0$, interage com a molécula, esta é levada a um estado virtual de maior energia, podendo o fóton ser espalhado de diferentes formas: A Figura 11 representa o espalhamento Rayleigh (fenômeno no qual o fóton espalhado possui a mesma energia do fóton incidente) e os espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes, caracterizados pela diferença de energia entre o fóton espalhado e o fóton incidente. A diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado inelasticamente é que fornece a informação

vibracional, uma vez que esta diferença de energia corresponde à diferença entre dois níveis vibracionais da molécula.

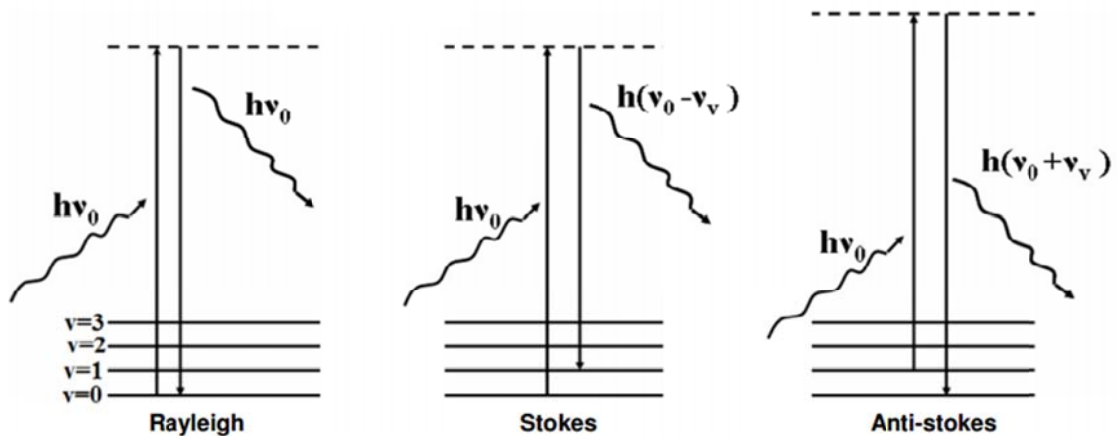


Figura 11. Representação dos espalhamentos elásticos (Rayleigh) e inelásticos (Stokes e anti-Stokes) da radiação eletromagnética. (ν) representa os níveis vibracionais e a linha pontilhada os níveis virtuais.

Diferente do IR, em que a atividade está relacionada ao momento de dipolo intrínseco, a atividade no efeito Raman está relacionada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, que é definido por $P = \alpha E$ e, portanto relacionado à variação da polarizabilidade eletrônica ($\vec{\alpha}$) da molécula com o modo normal de vibração.

Quando a radiação incidente possui energia correspondente a energia de uma transição eletrônica, temos um caso particular denominado efeito Raman ressonante (Figura 12). Nestas condições, os modos vibracionais relacionados com determinada transição eletrônica podem ser preferencialmente intensificados por um fator de 10^5 , o que permite o estudo isolado de diferentes cromóforos através da escolha correta da radiação incidente. Esta característica torna a espectroscopia Raman uma potencial técnica no estudo de PANI, identificando seus diferentes grupos cromóforos dependendo do seu grau de oxidação e protonação.

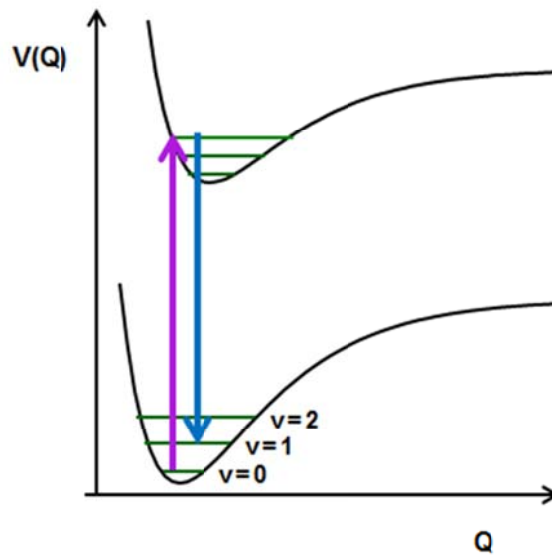


Figura 12. Espalhamento Raman ressonante. Curva potencial (V) em função da coordenada normal (Q) de vibração da molécula.

Furukawa e col. realizaram atribuição para as bandas Raman e IR observadas para as formas ES, EB e PB de PANI utilizando compostos modelos baseados em N,N'-dimetil-1,4-benzenodiamina.[30,31]. Através do estudo de oligômeros de PANI em diferentes estados de oxidação, Boyer e col. realizaram atribuição vibracional para as formas LB, EB e PB de PANI. [32] A Tabela 1 apresenta um resumo das atribuições das frequências vibracionais para as formas de PANI.

Tabela 1. Atribuição das frequências vibracionais (cm^{-1}) Raman para as formas EB, PB, ES e LB de PANI.

PANI-EB				PANI-PB				PANI-ES				PANI-LB	Atribuição	
488 nm	514,5 nm	632,8 nm	1064 nm	488 nm	514,5 nm	632,8 nm	1064 nm	488 nm	514,5 nm	632,8 nm	1064 nm	488 nm		
1159	1157	1160		1162	1158	1160 ²	1165		1156				1181 ^{1,2}	β C-H(Q)
			1170					1193 ³	1180	1163 ^{4,5}	1171 ⁶			β C-H(B)
1210	1213	1219 ¹	1221	1216	1213	1215 ²		1259 ^{3,4}	1250 ⁴	1250 ⁴			1221 ^{1,2}	β C-H(SQ)
			1328					1313	1317 ³	1317				ν C-N(B)
										1336 ⁴				ν C-N(SQ)
			1376				1379					1364 ⁷		ν C-N(SQ)
	1416	1422 ¹		1417	1413	1418 ²	1379							ν C-C(Q)
1481	1480	1470	1472			1485 ²		1485	1475	1485				ν C=N
			1503	1494	1488		1500					1505 ⁶		ν C-N + Q19a
									1580	1580 ⁴				ν C-C+ β C-H(SQ)
1572	1582	1586	1595	1577	1579	1580 ²	1589					1594 ⁶		ν C=C(Q)
								1620 ^{3,4}	1615				1621 ^{1,2}	ν C-C(B)

β = deformação angular; ν = estiramento da ligação

Q = Segmento quinônico; SQ = Segmento semiquinônicos; B = Segmento benzênico;

Referências: 1 [ref. 32]; 2 [ref. 33]; 3 [ref. 34]; 4 [ref. 35]; 5 [ref. 36]; 6 [ref. 37]; 7 [ref. 38].

Nosso grupo realizou estudos de adutos de anilina [18, 39] formados pela oxidação de anilina por APS em meio fracamente ácido, identificando, por espectroscopia Raman ressonante, adutos do tipo 1,4-Michael, produto de um mecanismo de reação diferente do mecanismo cabeça-cauda (que da origem à PANI), baseado na reação entre o intermediário de reação anilina benzoquinonaimina com monômeros de anilina. Silva et al apresentaram um estudo, baseado em cálculo DFT e espectroscopia Raman e no IR, no qual é apresentado uma atribuição das frequências vibracionais apresentadas por adutos 1,4-Michael, utilizando anilina-1,4-benzoquinona como modelo de estudo.[29] A Tabela 2 apresenta as atribuições para as frequências vibracionais observadas nos espectros experimentais Raman e IR para a AnBzq, como também para as frequências vibracionais obtidas por cálculo DFT para a molécula An3Bzq1 (que considera o acoplamento de três moléculas de anilina à uma molécula de benzoquinona).

Tabela 2. Atribuição das bandas Raman e FTIR (cm^{-1}) observadas para AnBzq baseadas nos resultados DFT para o modelo An3Bzq1¹.

FTIR (Experimental)	Raman (Experimental)	DFT (An3Bzq1)	Atribuição
1674	1676	1634	$\nu_{as}\text{C}=\text{O}$ (bzq) + ν C=C (bzq)
1637	1633	1613	$\nu_s\text{C}=\text{O}$ (bzq) + ν C=C (bzq)
1600	1601	1590	Φ_{8a} + ν C=C (bzq)
-	1582	1575	ν C=C (bzq) + Φ_{8b}
1566	-	1567	ν C=C (bzq)
-	1529	1515	β N-H
1505-1489	-	1514-1496	β N-H
1443	1448	1432	Φ_{15}
1288	-	1280	ν C-C (bzq) + ν C-N (ph)
-	1249	1235	ν C-N (ph)
-	1001	977	Φ_{12}
740	-	743	Φ_{11}

¹Referência 30.

De acordo com essa atribuição, as bandas Raman observadas em 1601, 1448, 1249 e 1001 cm^{-1} são devidas aos grupos fenil, enquanto a banda observada em 1530 cm^{-1} é devida ao grupo imina. As bandas em 1676, 1633 e 1582 cm^{-1} são atribuídas a domínios benzoquinona. Considerando-se que adutos de anilina tipo 1,4-Michael apresentam estruturas bastante similares, estas atribuições tornam-se importantes no estudo destes sistemas.

1.1.3. Espectroscopia de Fluorescência

A absorção de fótons por uma população de moléculas induz a passagem do nível eletrônico fundamental singleto S_0 para um estado excitado S_n ($n > 1$). A molécula no estado S_n retorna primeiramente para o estado S_1 , dissipando parte da sua energia para a vizinhança. Em seguida, diferentes processos competitivos podem levar a molécula do estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 . O decaimento que ocorre do estado excitado S_1 para o estado excitado S_0 através da emissão de um fóton com taxa radiativa constante é chamada de fluorescência [40]. O diagrama de Jablonski (Figura 13) mostra as diferentes transições possíveis, incluindo o fenômeno de fluorescência.

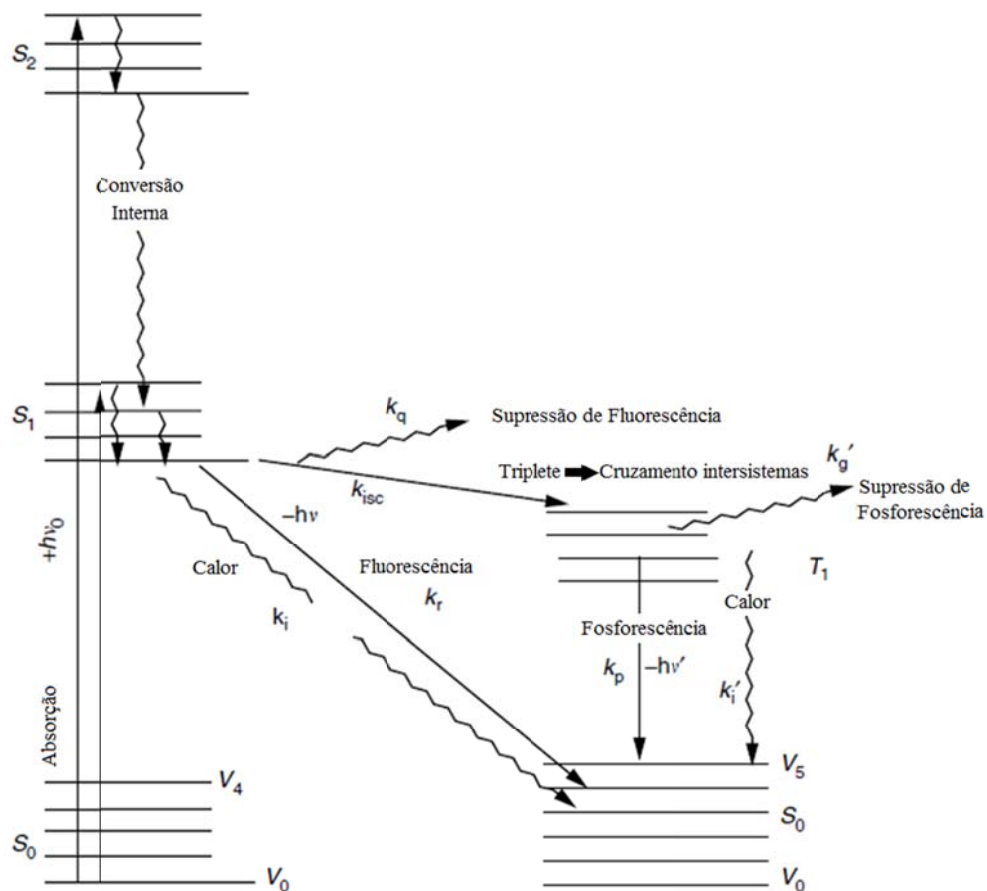


Figura 13. Diagrama de Jablonski (transições eletrônicas) [41].

Para se registrar um espectro de emissão, o comprimento de onda de excitação é mantido fixo, enquanto o monocromador de emissão realiza uma varredura. O espectro de excitação é obtido através de uma varredura do monocromador de excitação, fixando o comprimento de emissão.

É conhecida a propriedade fluorescente de fenazina e derivados, sendo estas moléculas potencialmente empregadas na área de fotoquímica orgânica [41]. A fluorescência também é uma interessante propriedade ótica observada em polímeros condutores [42]. Através do estudo de derivados de PANI baseados em poli(2-metoxianilina), tem sido estabelecida a dependência da propriedade de fluorescência com a concentração de anilina empregada nas sínteses de PANI, sendo creditada a possibilidade da existência de unidades do tipo fenazina nas cadeias poliméricas [43, 44, 45].

Os assuntos aqui introduzidos fornecem, portanto, alguns conhecimentos necessários para o entendimento dos resultados e conclusões obtidas nesse trabalho de mestrado.

2. Objetivos

O objetivo geral deste estudo consiste na caracterização de produtos obtidos da reação entre anilina e persulfato de amônio (APS), na síntese de microesferas, utilizando-se protocolos distintos do da síntese convencional de polianilina (PANI).

Como objetivo específico, propõe-se a caracterização dos produtos de oxidação de anilina por persulfato de amônio (APS), obtidos a partir da variação dos parâmetros de síntese em relação a um estudo anterior do nosso grupo [19], no qual o produto de síntese de protocolo definido em pH 3 foi caracterizado como um composto constituído por aduto tipo 1,4-Michael e segmentos fenazínicos, correlacionando este último à formação de microesferas.

É também objetivo deste trabalho analisar a influência dos parâmetros experimentais na estrutura química do produto de síntese e formação de produto com morfologia definida.

3. Procedimentos experimentais

3.1. Síntese dos produtos com morfologia esférica

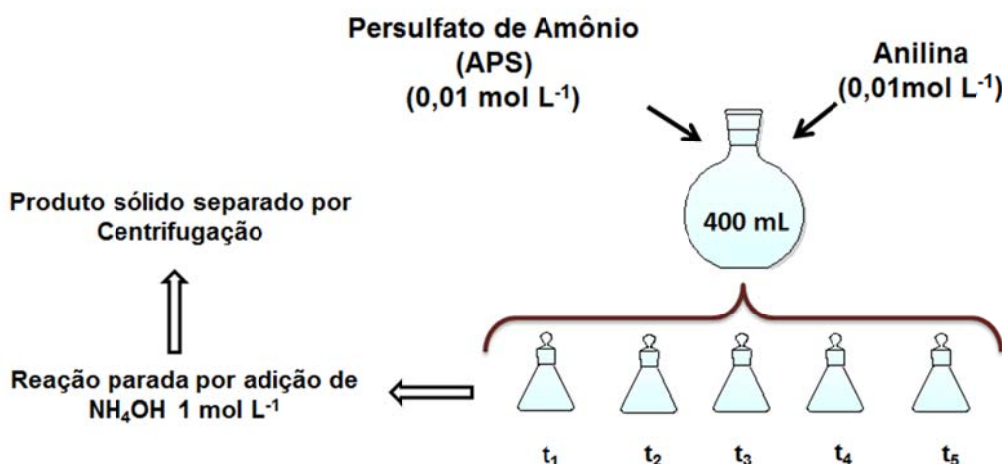
As condições de polimerização empregadas são resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de polimerização empregadas.

Condição	[Anilina]/mol L ⁻¹	[S ₂ O ₈ ²⁻]/ mol L ⁻¹	[Anilina]/[Oxidante]	pH
1	0,010	0,010	1	4,5
2	0,010	0,0023	4,35	4,5
3	0,010	0,020	0,5	4,5
Protocolo de referência¹	0,010	0,010	1	3
4	0,010	0,0023	4,35	3
5	0,10	0,023	4,35	3
6	0,10	0,10	1	3
7	0,10	0,10	1	4,5

¹Ferreira DC, *Dissertação de Mestrado* IQUSP 2010.

O esquema 1 ilustra como o protocolo de síntese utilizado para a condição 1 foi realizado. As demais condições de síntese foram realizadas de acordo com este protocolo, variando-se as concentrações e pH empregados.



Esquema 1. Protocolo de síntese utilizado para a condição 1.

Para a preparação da solução tampão citrato/fosfato pH 4,5, foram preparadas solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de ácido cítrico, com a adição de 4,62 g de ácido cítrico em 220 mL de água deionizada, e solução aquosa 0,2 mol L⁻¹ de Na₂HPO₄, preparada adicionando-se 5,11 g de Na₂HPO₄ em 180 mL de água deionizada. As soluções foram misturadas, resultando em um volume total de 400 mL. O pH da solução tampão foi verificado com pH-metro, obtendo-se pH 4,5.

Para a condição 1 de polimerização, utilizando-se solução tampão citrato/fosfato em pH 4,5, foram preparadas soluções 0,02 mol L⁻¹ de anilina, adicionando-se 360 μL de anilina (4 mmol) a 200 mL de solução tampão, e solução 0,02 mol L⁻¹ de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈), dissolvendo-se 0,9 g de (NH₄)₂S₂O₈ (4 mmol) em 200 mL de solução tampão.

A solução de persulfato de amônio (APS) foi rapidamente adicionada à solução de anilina, obtendo-se 400 mL de uma solução 0,01 mol L⁻¹ de anilina e 0,01 mol L⁻¹ de APS. A solução foi então homogeneizada, transferindo-se a solução de um béquer a outro, consecutivamente, durante aproximadamente 1 minuto, considerando-se o momento seguinte como o início da reação (t = 0).

A solução resultante foi então separada em 5 alíquotas de 80 mL em frascos erlenmeyer selados com filme selador (PARAFILM®M) e mantidos em repouso.

Para cada alíquota, a reação foi interrompida nos tempos $t_1 = 30$ minutos, $t_2 = 1$ hora, $t_3 = 5$ horas, $t_4 = 24$ horas e $t_5 = 48$ horas, utilizando-se 100 mL de solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} para parar a reação. O precipitado formado em cada alíquota foi então centrifugado à velocidade de 13400 RPM em uma centrífuga Eppendorf (modelo 5430, com rotor para recipiente de reação de 1,5 – 2,0 mL FA-45-24-11HS) e lavado três vezes com água deionizada, sendo novamente centrifugado. O pH das soluções foi monitorado durante a síntese afim de se verificar a eficiência do tampão, não sendo verificada variação do pH.

Para as condições 2 e 3 também foram utilizadas solução tampão pH 4,5, de acordo com o procedimento utilizado para a condição 1.

Para a condição 2 de polimerização, foram preparadas soluções $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, adicionando-se 360 μL de anilina (4 mmol) em 200 mL de solução tampão, e solução $0,0046 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dissolvendo-se 0,21 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,9 mmol) em 200 mL de solução tampão. A solução de persulfato de amônio foi rapidamente adicionada à solução de anilina, obtendo-se 400 mL de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $0,0023 \text{ mol L}^{-1}$ de APS. A solução foi então homogeneizada, transferindo-se a solução de um béquer a outro, consecutivamente, durante aproximadamente 1 minuto, considerando-se o momento seguinte como o início da reação ($t = 0$).

Prosseguiu-se com a síntese, da mesma maneira utilizada para a condição anterior, obtendo-se produtos para cada um dos 5 tempos reacionais ($t_1 = 30$ minutos; $t_2 = 1$ hora; $t_3 = 5$ horas; $t_4 = 24$ horas e $t_5 = 48$ horas), utilizando-se 100 mL de solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} para parar a reação. O precipitado formado em

cada alíquota foi então centrifugado (velocidade de 13400 RPM) e lavado três vezes com água deionizada, sendo novamente centrifugado. O pH das soluções foi monitorado durante a síntese afim de se verificar a eficiência do tampão, não sendo verificada variação do pH.

Como os produtos das condições de síntese 1 e 2 não apresentaram mudanças espectrais significativas entre os tempos analisados de 5 e 48 horas, a partir da terceira condição de síntese apenas dois tempos de síntese foram analisados (5 e 24 horas de reação), observando-se, entretanto, possíveis mudanças espectrais com o tempo de síntese que poderiam indicar a necessidade de nova síntese ser realizada para que fossem analisados demais tempos reacionais.

Para a condição 3 de polimerização, foram preparadas soluções $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, adicionando-se $360 \mu\text{L}$ de anilina (4 mmol) a 200 mL de solução tampão, e solução $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dissolvendo-se 1,82 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (8 mmol) em 200 mL de solução tampão. A solução de persulfato de amônio foi rapidamente adicionada à solução de anilina, obtendo-se 400 mL de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de APS. A solução foi então homogeneizada, transferindo-se a solução de um béquer a outro, consecutivamente, durante aproximadamente 1 minuto, considerando-se o momento seguinte como o início da reação ($t = 0$).

Para esta condição, o volume total de 400 mL foi separado em 2 alíquotas de 200 mL, obtendo-se produtos em $t_1 = 5$ horas e $t_2 = 24$ horas, utilizando-se 250 mL de solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} para parar a reação. O precipitado formado em cada alíquota foi então centrifugado (velocidade de 13400 RPM) e lavado três vezes com

água deionizada, sendo novamente centrifugado. O pH das soluções foi monitorado durante a síntese afim de se verificar a eficiência do tampão, não sendo verificada variação do pH.

Para a preparação da solução tampão citrato/fosfato pH 3, para as condições de síntese 4 e 5, foram preparadas solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, com a adição de 6,14 g de ácido cítrico em 320 mL de água deionizada, e solução aquosa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 , preparada adicionando-se 2,27 g de Na_2HPO_4 em 80 mL de água deionizada. As soluções foram misturadas, resultando em um volume total de 400 mL. O pH da solução tampão foi verificado com pH-metro, obtendo-se pH 3.

Para a condição 4, foram preparadas soluções $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, adicionando-se 360 μL de anilina (4 mmol) em 200 mL de solução tampão, e solução $0,0046 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dissolvendo-se 0,21 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,9 mmol) em 200 mL de solução tampão. A solução de persulfato de amônio foi rapidamente adicionada à solução de anilina, obtendo-se 400 mL de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $0,0023 \text{ mol L}^{-1}$ de APS. A solução foi então homogeneizada, transferindo-se a solução de um béquer a outro, consecutivamente, durante aproximadamente 1 minuto, considerando-se o momento seguinte como o início da reação ($t = 0$). O volume total de 400 mL foi separado em 2 alíquotas de 200 mL, obtendo-se produtos em $t_1 = 5$ horas e $t_2 = 24$ horas. O precipitado formado em cada alíquota foi então centrifugado (velocidade de 13400 RPM) e lavado três vezes com água deionizada, sendo novamente centrifugado. O pH das soluções foi monitorado durante a síntese afim de se verificar a eficiência do tampão, não sendo verificada variação do pH.

Para a condição 5 de polimerização, foram preparadas soluções $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, adicionando-se 3,65 mL de anilina (40 mmol) a 200 mL de solução tampão, e solução $0,046 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dissolvendo-se 2,1 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (9 mmol) em 200 mL de solução tampão. A solução de persulfato foi rapidamente adicionada à solução de anilina, obtendo-se 400 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ de APS. A solução foi então homogeneizada, transferindo-se a solução de um béquer a outro, consecutivamente, durante aproximadamente 1 minuto, considerando-se o momento seguinte como o início da reação ($t = 0$). O volume total de 400 mL foi separado em 2 alíquotas de 200 mL, obtendo-se produtos em $t_1 = 5$ horas e $t_2 = 24$ horas. O precipitado formado em cada alíquota foi então centrifugado (velocidade de 13400 RPM) e lavado três vezes com água deionizada, sendo novamente centrifugado. O pH das soluções foi monitorado durante a síntese afim de se verificar a eficiência do tampão, não sendo verificada variação do pH.

A condição de síntese 6 foi preparada em pH 3 tamponado, entretanto, para ser eficiente, o tampão foi preparado duas vezes mais concentrado em relação às demais síntese preparadas em solução tampão pH 3, devido à alta concentração dos reagentes. Foi preparada solução aquosa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, com a adição de 12,28 g de ácido cítrico em 320 mL de água deionizada, e solução aquosa $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 , preparada adicionando-se 4,54 g de Na_2HPO_4 em 80 mL de água deionizada. As soluções foram misturadas, resultando em um volume total de 400 mL. O pH da solução tampão foi verificado com pH-metro, obtendo-se pH 3. . A solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina foi preparada adicionando-se 3,65 mL de anilina (40 mmol) a 200 mL de solução tampão. A solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) foi preparada, dissolvendo-se 9,13 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (40 mmol) em 200 mL de solução tampão. A solução de persulfato foi rapidamente adicionada à solução de anilina, obtendo-se 400 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ APS. A solução foi então homogeneizada, transferindo-se a solução de um béquer a outro, consecutivamente, durante aproximadamente 1 minuto, considerando-se o momento seguinte como o início da reação ($t = 0$). O volume total de 400 mL foi separado em 2 alíquotas de 200 mL, obtendo-se produtos em $t_1 = 5$ horas e $t_2 = 24$ horas, utilizando-se 250 mL de solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} para parar a reação. O precipitado formado em cada alíquota foi então centrifugado (velocidade de 13400 RPM) e lavado três vezes com água deionizada, sendo novamente centrifugado.

Para a condição de síntese 7, a solução tampão citrato/fosfato pH 4,5 foi preparada a partir de uma solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, da adição de 4,62 g de ácido cítrico em 220 mL de água deionizada, adicionada à solução aquosa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 , preparada adicionando-se 5,11 g de Na_2HPO_4 em 180 mL de água deionizada. O pH da solução tampão foi verificado com pH-metro. A solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina foi preparada adicionando-se 3,65 mL de anilina (40 mmol) a 200 mL de solução tampão. A solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) foi preparada, dissolvendo-se 9,13 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (40 mmol) em 200 mL de solução tampão. A solução de persulfato foi rapidamente adicionada à solução de anilina, obtendo-se 400 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ APS. A solução foi então homogeneizada, transferindo-se a solução de um béquer a outro, consecutivamente, durante aproximadamente 1 minuto, considerando-se o momento seguinte como o início da reação ($t = 0$). O volume total de 400 mL foi separado em 2 alíquotas de 200 mL, obtendo-se produtos em $t_1 = 5$

horas e $t_2 = 24$ horas, utilizando-se 250 mL de solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} para parar a reação. O precipitado formado em cada alíquota foi então centrifugado (velocidade de 13400 RPM) e lavado três vezes com água deionizada, sendo novamente centrifugado. O pH das soluções foi monitorado durante a síntese afim de se verificar a eficiência do tampão, não sendo verificada variação do pH.

3.2. Instrumentação

As microscopias foram obtidas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-7401F-Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM) da Central Analítica do IQ-USP operado pelos usuários avançados, Claudio Hanashiro Barbosa Silva, Klester dos Santos e Nathália D'Elboux Bernardino, todos doutorandos do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM). Com a finalidade de melhorar a qualidade das microscopias, foram realizadas deposições de ouro por sputtering em todas as amostras analisadas, de modo a melhorar a condução de elétrons da superfície analisada.

Foi também utilizado, na obtenção de microscopias eletrônicas, o microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JCM-500 NeoScope, pertencente à Central Analítica do IQ USP.

Os espectros Raman dos produtos de síntese na forma de pó foram registrados em um microscópio Renishaw In Via Reflex, equipado com câmera CCD (Renishaw, 600x400 pixels) refrigerado termoeletricamente e acoplado a um microscópio Leica modelo DM2500 M, utilizando-se a linha laser 632,8 nm (He-Ne, Renishaw), mantendo-se a potência abaixo de 0,7 mW para se evitar a degradação da amostra.

Os espectros FT-Raman foram obtidos no equipamento FT-Raman Bruker modelo RFS 100/S, dotado de detector Ge (resfriado com N₂ líquido) e laser Nd³⁺/YAG (1064 nm).

Os espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm foram obtidos no espectrômetro Jobin Yvon T64000 com triplo monocromador e detector CCD, laser de Kr⁺ (Coherent INNOVA 90-6). Para a realização destas medidas, a amostra foi misturada com K₂SO₄ resultando misturas homogêneas. Foi utilizada cela rotatória de teflon e a potência do laser foi mantida entre 10 e 15 mW, para minimizar o aquecimento e evitar degradação da amostra. As fendas foram ajustadas de maneira a se obter uma resolução espectral igual a 5 cm⁻¹.

Os espectros IR das amostras foram obtidos tanto no equipamento Bomem MB 100 (produtos das condições de síntese 1 e 2) como no equipamento Bruker - modelo ALPHA, no módulo ATR (cristal de diamante, modo de única reflexão), também com óptica de KBr e detector DTGS, todos obtidos com resolução de 4 cm⁻¹. Para as sínteses 1 e 2 a técnica de amostragem foi pastilha de KBr das amostras (Bomen MB 100) enquanto para as demais sínteses foi usado o produto como sintetizado (Bruker-ALPHA).

Os espectros UV-VIS foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu UV-3101PC utilizando-se cela de quartzo (Hellma) de 0,1 cm de caminho óptico, em solução de N-metilpirrolidona.

Para obtenção dos espectros de massa, os produtos de síntese foram secos e solubilizados em tetrahidrofurano (THF). A solução foi previamente separada por HPLC em um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massas tipo íon trap LC-MS-Bruker Daltonic Esquire 3000 Plus da Central Analítica do IQ-USP. Para a

realização das análises foi utilizada pressão de 27 psi, fluxo de ar de $7,0 \text{ L min}^{-1}$ e fluxo de injeção da amostra de $100 \mu\text{L min}^{-1}$

Para a simulação do espectro Raman do aduto tipo 1,4-Michael de anilina e benzoquinona monoimina, foram realizados cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando o programa Gaussian 03 [46]. A geometria foi otimizada com o funcional híbrido B3LYP e a base 6-31+G(d), sem nenhuma imposição de simetria [47-49].

As análises elementares de %CHN foram realizadas no sistema Perkin-Elmer CHN 2400 da Central Analítica do IQ-USP.

Os espectros de fluorescência foram obtidos no espectrômetro HITACHI F-4500. Foram realizadas medidas de emissão de fluorescência e obtenção de superfícies de excitação e emissão para todos os produtos de síntese, assim como para os padrões de fenazina, fenosafranina e Anilina-Benzoquinona (AnBzq). As fendas internas e externas foram mantidas com abertura de 10 mm, e a potência da fotomultiplicadora em 950 V. Para as medidas de emissão de fluorescência, foi utilizado comprimento de onda de excitação situado em valor próximo ao da transição eletrônica menos energética observada para cada composto (370 nm, para os padrões AnBzq, fenazina e também para os produtos das condições de síntese; 540 nm para o padrão fenosafranina).

4. Resultados e Discussão

As variações nas condições de sínteses apresentadas na Tabela 3 foram escolhidas baseando-se em conhecimentos advindos dos trabalhos de literatura sobre síntese de polianilinas e da vivência do grupo na preparação de polianilinas com diferentes morfologias e compósitos desse polímero com matrizes inorgânicas [45]. Assim para as condições de sínteses em pH 4,5 tamponado, em relação ao protocolo padrão onde o pH foi mantido em 3, o objetivo de aumentar o pH de síntese era favorecer a formação dos adutos 1,4 de Michael da anilina em detrimento ao mecanismo cabeça-cauda que leva à polianilina e verificar se ocorria ainda a formação de produtos com morfologia esférica. Considerando as sínteses em pH 4,5 a variação na condição de síntese 2 e 3 tinha por objetivo investigar o papel da relação entre a concentração do monômero e do oxidante na natureza e morfologia do produto formado. Na literatura [19] é sugerido que uma maior quantidade de persulfato leva a oxidação e hidrólise dos grupos imínicos da espécie 1,4 benzoquinona monoimina, inicialmente formada (ver Figura 5). Para as síntese em pH 3 as condições foram variadas em relação ao protocolo padrão para verificar o papel da relação de concentração monômero e oxidante (síntese 4 e 5 em relação ao protocolo padrão) e verificar o papel da magnitude da concentração (condição 6 em relação ao protocolo padrão e condições 4 em relação a condição 5).

Uma última condição de síntese (condição 7) foi realizada utilizando-se as mesmas concentrações molares utilizadas na condição 6, entretanto em pH 4,5, na tentativa de melhor estudar a influência do pH reacional na determinação do produto de polimerização cabeça cauda.

4.1. Caracterização morfológica dos produtos de síntese

Com o objetivo de se caracterizar a morfologia dos produtos da síntese, os produtos obtidos após 5 e 24 horas de reação foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 14-25).

Nas Figuras 14 e 15 são mostradas imagens SEM dos produtos de 5 e 24 horas da condição de síntese 1, respectivamente.

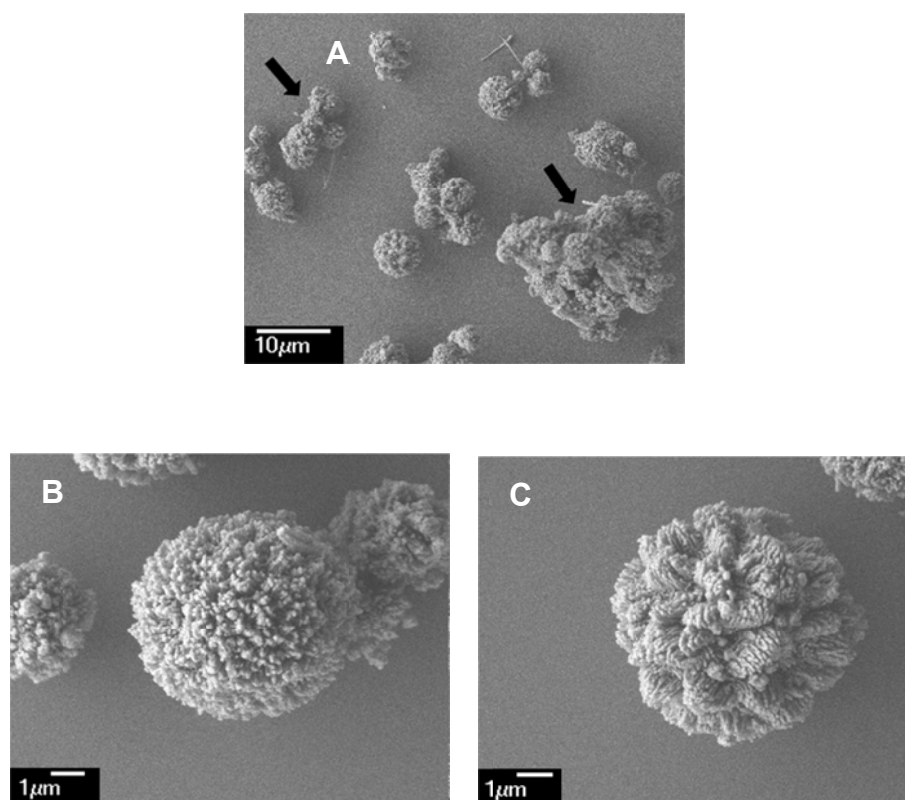


Figura 14. Imagem SEM dos produtos da síntese na condição de síntese 1, após 5 horas de reação.

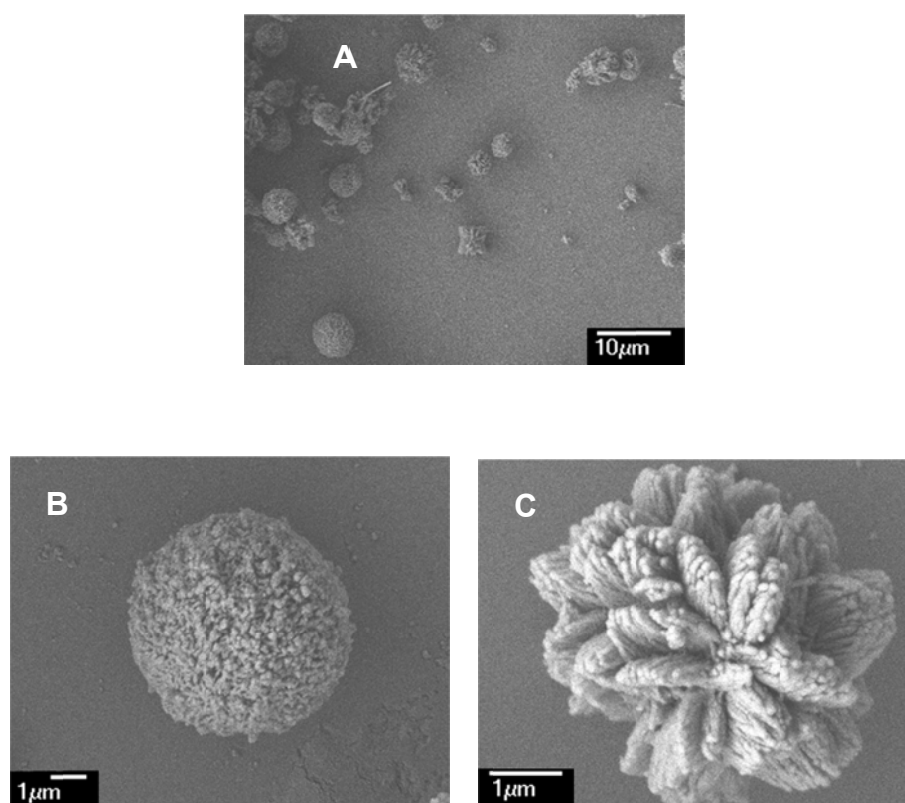


Figura 15. Imagem SEM dos produtos da síntese na condição de síntese 1, após 24 horas de reação.

A morfologia dos produtos se mostrou bastante similar nos dois tempos de síntese analisados. As Figuras 14B e 15B revelam a formação de esferas porosas, enquanto pode ser visto nas Figuras 14C e 15C a presença de uma estrutura de morfologia diferente, formado por estruturas parecidas com pétalas de flores. Zhou C e col. [23] já haviam reportado a ocorrência destas estruturas. Zhao Y e col. chamaram este tipo de estrutura de esferas Tipo-Flor [25].

A observação de esferas porosas e de esferas Tipo-Flor sugere a presença de dois processos diferentes de organização molecular na determinação da morfologia do produto, o que poderia indicar a presença de entidades químicas diferentes ou estágios diferentes de um mesmo processo de organização molecular, o que estaria em concordância com o proposto por Zhao Y e col. [25] em trabalho no

qual propõe que o produto de oxidação de anilina com morfologia esférica Tipo-Flor é resultado da organização de moléculas assimétricas (adutos de anilina), que se agregariam de diferentes maneiras por meio de arranjos tridimensionais. Estes arranjos evoluiriam com o tempo de síntese, levando o produto de morfologia esférica Tipo-Flor a estruturas esféricas porosas.

Como pode ser observado em na Figura 14A, indicado pelas setas, o produto de síntese se consistiu também em material amorfo.

As Figuras 16 e 17 mostram as imagens SEM obtidas para o produto de 5 e 24 horas da condição de síntese 2, respectivamente.

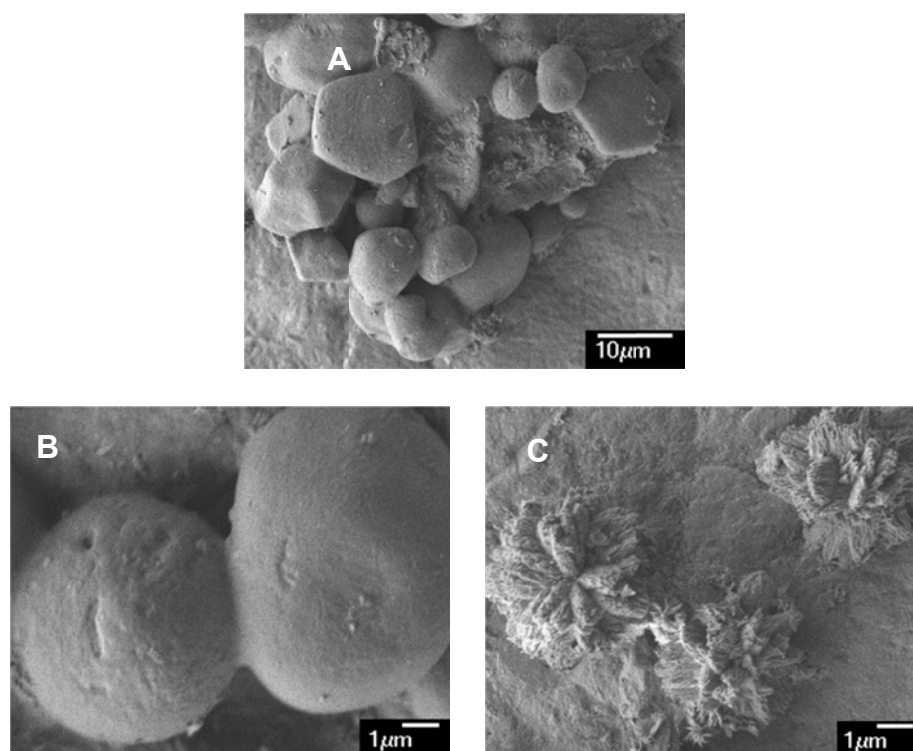


Figura 16. Imagem SEM dos produtos da síntese 2, após 5 horas de reação.

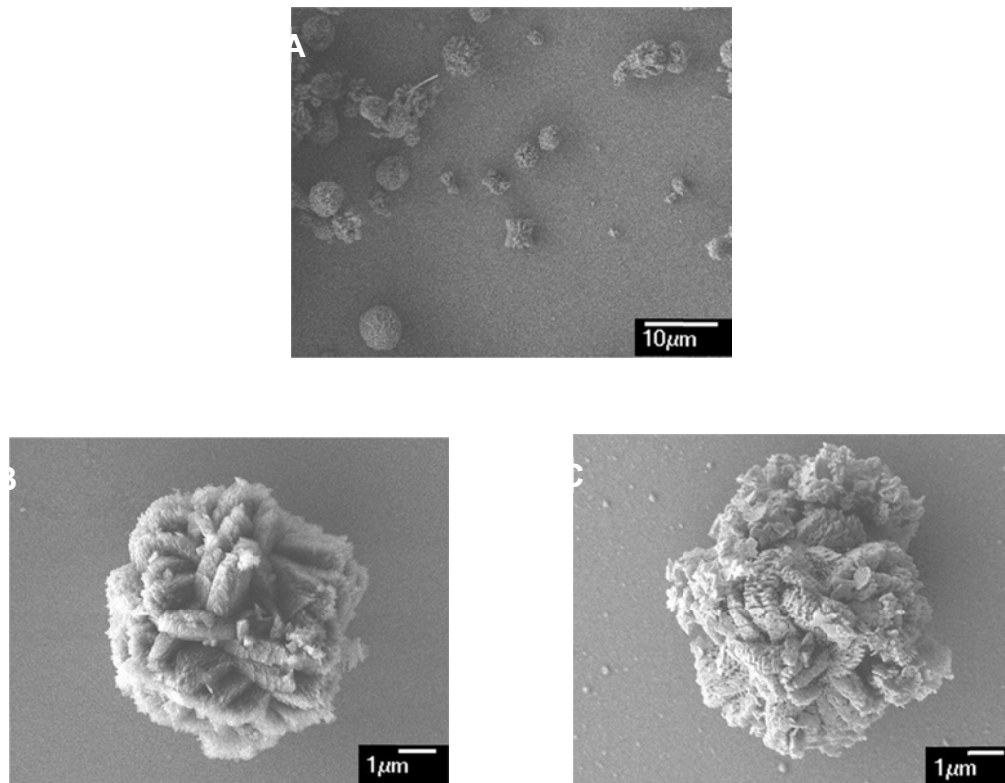


Figura 17. Imagem SEM dos produtos da síntese 2, após 24 horas de reação.

O produto de 5 horas da condição de síntese 2 mostraram algumas morfologias distintas da condição de síntese 1. Na Figura 16A verifica-se a formação de aglomerados de estruturas, de superfície lisa, sem forma definida, mas também de alguns com morfologia esférica, como pode ser observado pela imagem SEM de maior magnificação, da mesma área amostrada (Figura 16B). A formação de microesferas de superfície lisa na condição de síntese 2, em comparação com o as esferas porosas da condição de síntese 1, a princípio, poderia levantar a possibilidade de que a natureza química dos produtos das duas condições de síntese (1 e 2) seja diferente. Em contrapartida, a presença de esferas Tipo-Flor foi verificada em ambas as sínteses. A presença de morfologias diferentes (esferas Tipo-Flor, e esferas porosas ou lisas) sugere duas possibilidades. Trata-se de produtos químicos diferentes ou de estágios morfológicos diferentes (evolução de

esferas Tipo-Flor para esferas lisas ou porosas). O argumento de que esferas Tipo-Flor é um estágio intermediário na determinação de morfologia é coerente com o observado por Zhao Y e col. [25], em trabalho no qual é proposto que esferas Tipo-Flor são o estágio que antecede a formação de esferas Tipo-Ouriço.

Em 24 horas de síntese da condição 2 (Figura 17), não foram encontradas estruturas lisas como as encontradas em 5 horas de síntese (Figura 16A). Foram encontradas microesferas porosas (Figura 17A) e microesferas Tipo-Flor (Figura 17B e 17C).

As Figuras 18 e 19 apresentam as imagens SEM obtidas para os produtos de 5 e 24 horas da condição de síntese 3, respectivamente.

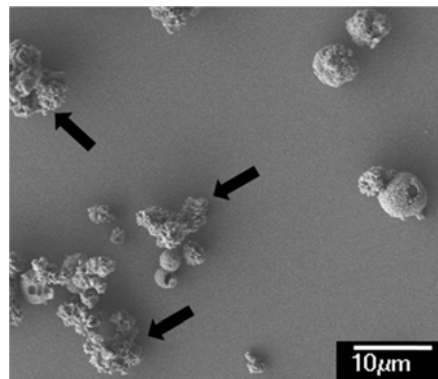


Figura 18 Imagem SEM do produto da condição de síntese 3, após 5 horas de síntese.

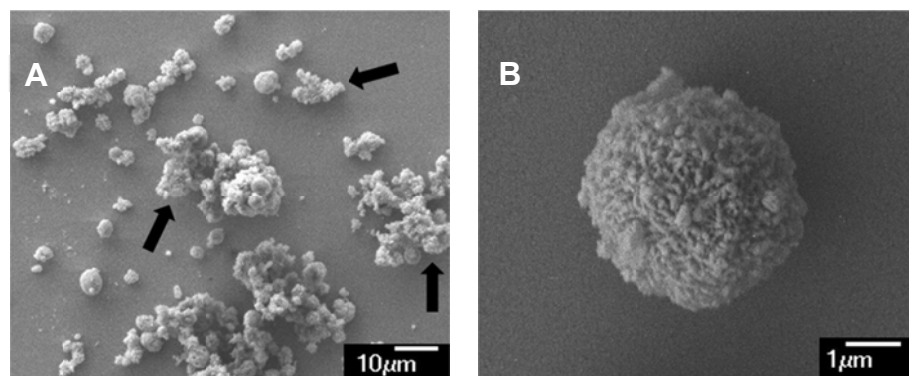


Figura 19. Imagem SEM do produto da condição de síntese 3, após 24 horas de síntese.

Foi verificada a formação de microesferas porosas (Figura 18), semelhantes às dos produtos da condição de síntese 1, em ambos os tempos de síntese. Entretanto, foram encontradas quantidades significativas de microesferas ocas em 5 horas de síntese, o que pode ser claramente observado na Figura 18. A ocorrência de esferas ocas tem sido relatada na literatura, frequentemente necessitando de moldes rígidos (hard-templates) [45] ou flexíveis (soft-templates) para a sua síntese [50]. Entretanto, sabe-se que a síntese de esferas ocas de PANI sem a utilização de moldes também torna-se possível quando se utiliza meio fracamente ácido (portanto semelhante às condições experimentais utilizadas no presente estudo) [51] ou alcalino [15] em condições fortemente oxidantes, que possibilitam a formação de microgotas de anilina. Nestas condições a oxidação das moléculas de anilina ocorre apenas na superfície da microgota, formando um envólucro. Com a extensão da oxidação, o envólucro se rompe expelindo a anilina não polimerizada, dando origem às microesferas ocas [51].

É importante salientar que formação de produto amorfo também foi verificada, como indicado por setas na Figura 18.

As Figuras 20 e 21 apresentam imagem SEM do produto de 5 e 24 horas da condição de síntese 4, respectivamente.

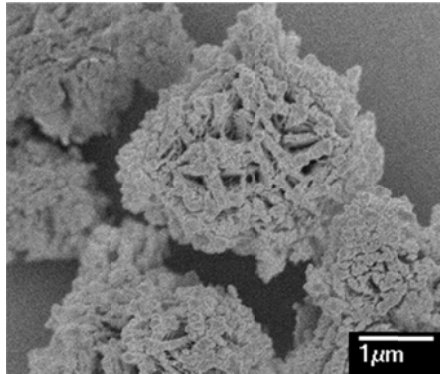


Figura 20. Imagem SEM do produto da condição de síntese 4, após 5 horas de síntese.

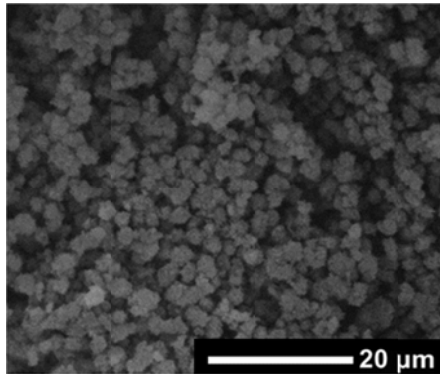


Figura 21. Imagem SEM do produto da condição de síntese 4, após 24 horas de síntese.

O produto apresentou-se essencialmente amorfo em 5 horas de síntese. Em 24 horas de síntese, entretanto, foi verificada a formação de microesferas porosas.

As Figuras 22 e 23 mostram imagens SEM do produto de 5 e 24 horas da condição de síntese 5, respectivamente.

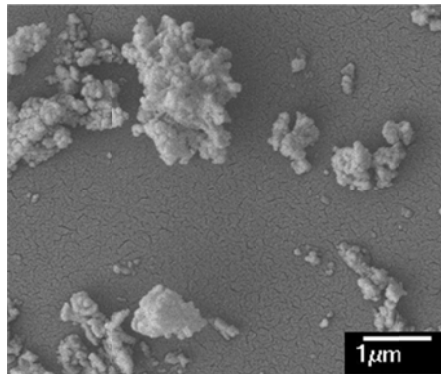


Figura 22. Imagem SEM do produto da condição de síntese 5, após 5 horas de síntese.

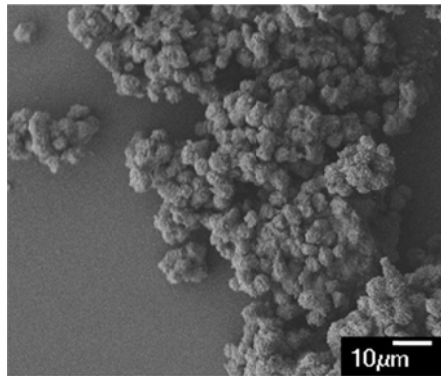


Figura 23. Imagem SEM do produto da condição de síntese 5, após 24 horas de síntese.

O produto de 5 horas de síntese apresentou-se essencialmente amorfo, diferentemente do observado para o produto de 24 horas da condição de síntese 5, para o qual foi observado a formação de microsferas porosas.

As Figuras 24 e 25 apresentam as imagens SEM obtidas para os produtos de 5 e 24 horas da condição de síntese 6, respectivamente.

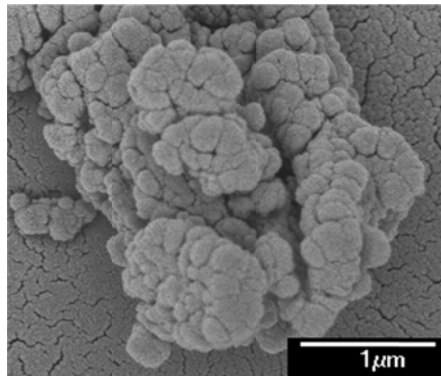


Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura do produto da condição de síntese 6, após 5 horas de síntese

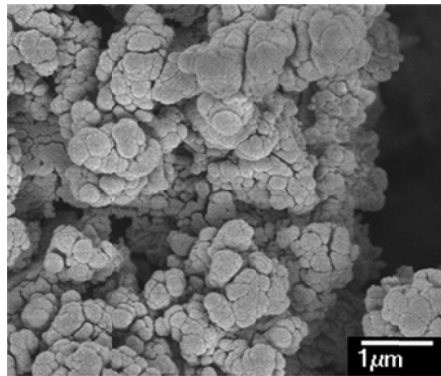


Figura 25. Imagem SEM do produto da condição de síntese 6, após 24 horas de síntese

Foi verificada a formação de produto com morfologia granular em ambos os tempos de síntese. A aparência granular do produto de síntese é também observada para produto da síntese convencional de PANI [52], o que pode sugerir a formação de produto de polimerização cabeça-cauda (PANI-ES) como produto da condição de síntese 6.

De maneira geral, as condições de síntese realizadas em pH 4,5 (condições 1, 2 e 3 de síntese) mostraram tendência para a formação de estruturas esféricas (microesferas porosas ou microesferas Tipo-Flor) nos tempos iniciais analisados, diferentemente do observado para as síntese 4 e 5 (realizadas em pH 3), para as quais foi possível observar a formação de microesferas porosas apenas em tempos

longos de síntese. Portanto, foi verificado que o pH 4,5 tamponado favorece a formação de produto com morfologia esférica.

4.2. Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia eletrônica UV-VIS

Passaremos a analisar os espectros eletrônicos dos produtos de síntese. Como discutido na introdução dessa dissertação, as diferentes formas de polianilina, os tipos de segmentos originados de ligação cruzada, bem como outros tipos de oligômeros de anilina têm espectros eletrônicos bem característicos.

A Figura 26 mostra os espectros eletrônicos dos produtos da condição de síntese 1, obtidos para diferentes tempos de reação. Os espectros apresentaram bastante semelhança entre si.

Os espectros dos diferentes tempos de síntese das condições 2, 3, 4 e 5 apresentaram espectros eletrônicos bastante similares aos espectros eletrônicos dos produtos da condição de síntese 1 e, portanto, não são mostrados.

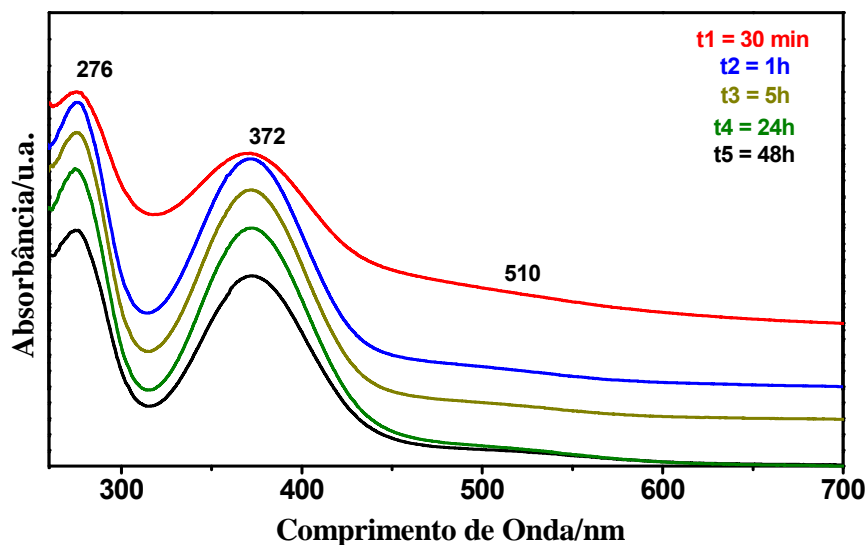


Figura 26. Espectros UV-VIS dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese.

Este padrão espectral é bastante similar aos dos produtos de polimerização de anilina com APS em meio citrato/fosfato tamponado em pH 3 [19], com bandas em aproximadamente 275 e 380 nm, e uma banda de intensidade muito fraca, centrada em aproximadamente 510 nm. O produto de adição 1,4-Michael de anilina e benzoquinona (AnBzq), proposto como modelo para o estudo de produtos de oxidação de anilina em meio fracamente ácido, também apresentam espectros eletrônicos semelhantes, sendo a banda em 370 nm atribuída a grupos amino-fenil, e a banda em 510 nm atribuída a benzoquinona [29].

O produto de 5 horas da condição de síntese 6 (Figura 27, t1=5h), realizada em pH 3, apresentou espectro eletrônico bastante similar ao dos produtos das demais condições de síntese, isto é, similar aos dos produtos de polimerização de anilina com APS em meio citrato/fosfato tamponado em pH 3. Entretanto em 24 horas de reação (Figura 27, t2=24h), observou-se deslocamento de bandas para aproximadamente 276 e 347nm, além do aparecimento de uma banda fraca e larga em aproximadamente 603 nm.

Como as demais sínteses realizadas em pH 3 (condição 4 e 5) não apresentaram o mesmo resultado que o da síntese 6, sendo apenas observado espectros característicos de produtos de polimerização de anilina com APS em meio citrato/fosfato tamponado em pH 3, esta observação coloca em evidência a influência das concentrações dos reagentes na determinação dos produtos de síntese.

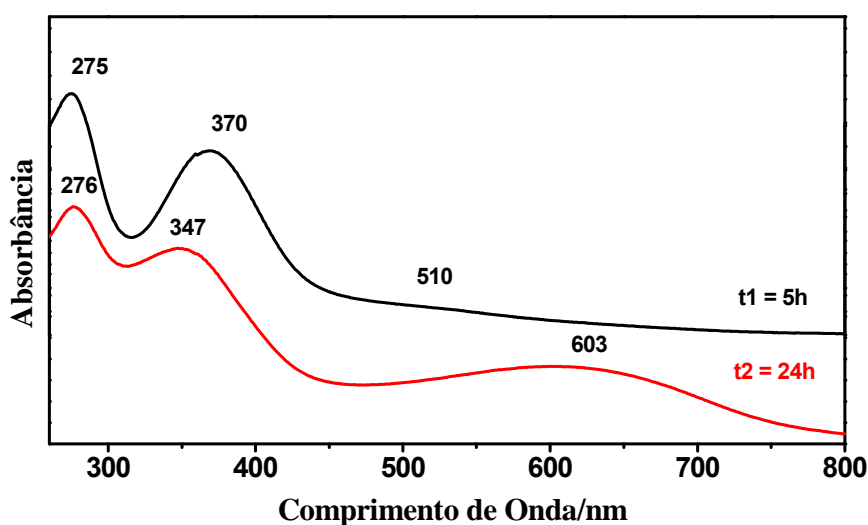


Figura 27. Espectros UV-VIS dos produtos da condição de síntese 6, após 5 e 24 horas de reação.

Uma provável justificativa para as mudanças espectrais no produto de 24 horas da condição de síntese 6 seria formação ao longo do tempo de produto de polimerização pelo mecanismo cabeça-cauda, uma vez que PANI-EB é conhecida por apresentar, tipicamente, bandas em aproximadamente 330 nm, atribuída às transições $\pi-\pi^*$, e 630 nm, atribuída à transferência de carga do nível mais ocupado de maior energia (HOMO) dos anéis aromáticos para o nível ocupado de menor energia (LUMO) dos anéis quinônicos [28].

4.3. Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia Raman na radiação excitante 413,1 nm

Para melhor caracterizar a estrutura dos produtos formados foi utilizada a espectroscopia Raman ressonante. Como discutido na introdução dessa dissertação o efeito Raman ressonante consegue diferenciar segmentos em polianilina com uma sensibilidade maior que outras técnicas de caracterização.

Os produtos de polimerização foram analisados através da técnica Raman ressonante, utilizando-se radiação excitante em 413,1 nm, pré-ressonante com a banda de absorção eletrônica em 380 nm, observada nos espectros UV-VIS das diversas condições de síntese realizadas.

A Figura 28 apresenta os espectros Raman em 413,1 nm dos produtos condição de síntese 1, obtidos em diferentes tempos de reação (30 minutos, 1, 5, 24 e 48 horas). Os espectros dos produtos dos diferentes tempos analisados apresentaram bastante semelhança entre si, com bandas vibracionais observáveis em aproximadamente 1625, 1605, 1584, 1548, 1528, 1448, 1364 e 1240 cm^{-1} .

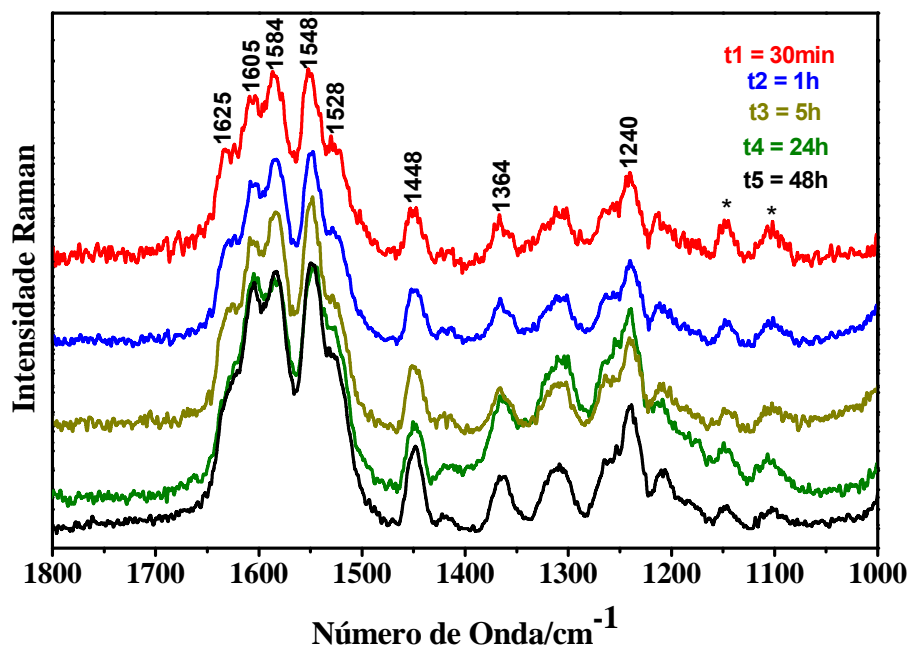


Figura 28. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese. (*) bandas do sulfato da mistura amostra/ K_2SO_4 . Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

Este resultado é bastante similar ao padrão espectral apresentado pelos produtos de adição do tipo 1,4-Michael entre anilina e benzoquinona monoimina obtidos em meio tamponado em pH 3, caracterizado em estudo anterior (Figura 29) [19]. Neste estudo, foi verificado que o espectro Raman do produto inicialmente formado, tempo igual a 5,5 horas (T5,5), sofria modificações ao longo do tempo, tornando bastante similar ao espectro Raman de um produto de adição 1,4-Michael de anilina e benzoquinona (denominado AnBzq, Figura 30), composto que não apresenta o grupo NH. Esta observação foi utilizada como um dos argumentos para propor que o produto majoritário de síntese apresentava segmento aduto tipo 1,4-Michael.

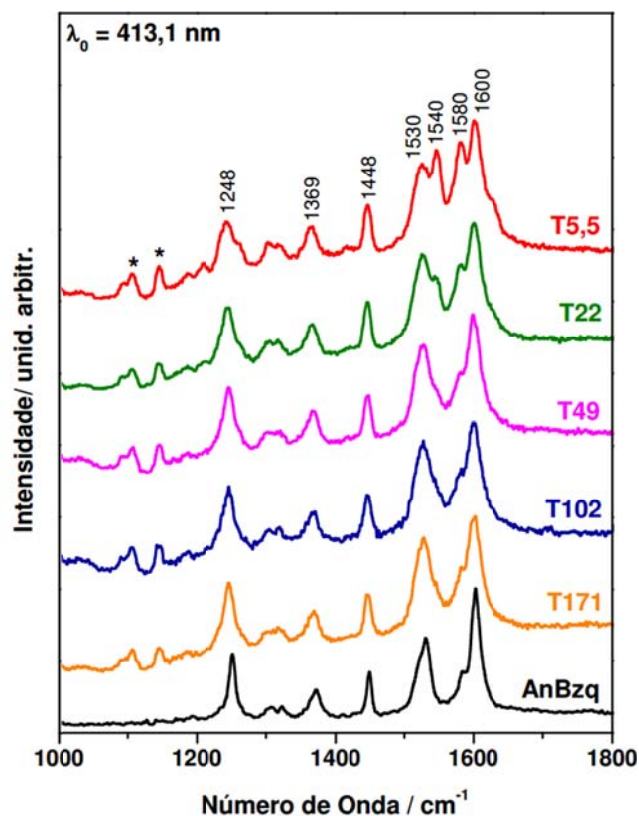


Figura 29. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 n, dos produtos obtidos em solução tampão pH 3 em cinco diferentes tempos de reação e do padrão AnBzq. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 [18].

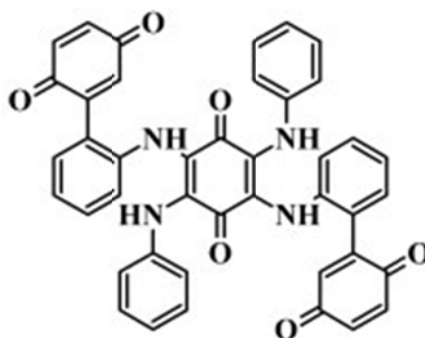


Figura 30. Padrão de aduto 1,4-Michael, AnBzq.

Ferreira e col. relacionaram as mudanças espectrais (diminuição da intensidade das bandas em aproximadamente 1580 e 1540 cm^{-1}) à presença de nitrogênios imínicos no oligômero, que sofreriam hidrólise e oxidação (pela presença de excesso de APS), tornando-se similar à AnBzq [19], como mostrado na Figura 31. Esta relação estabelecida permitiu que o aduto AnBzq fosse utilizado como modelo

para o estudo do processo de hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos dos produtos de síntese.

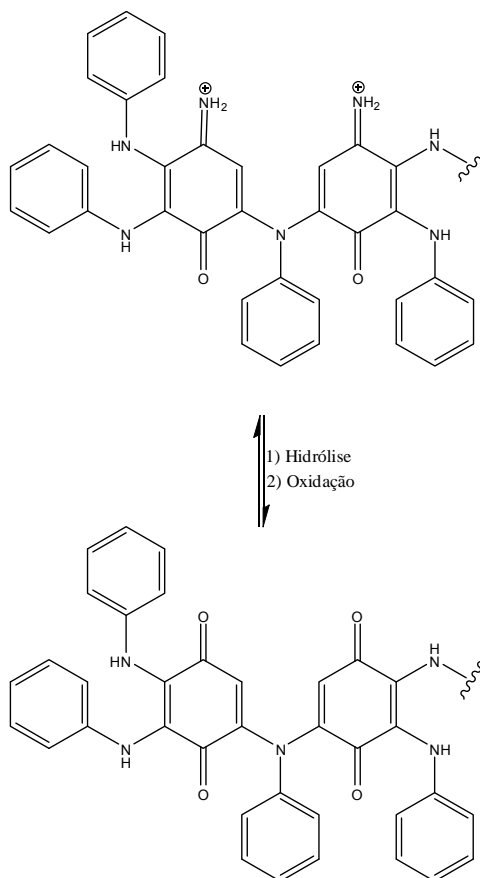


Figura 31. Processo de hidrólise e oxidação sofridos por adutos tipo 1,4-Michael ao longo do tempo, verificados para produtos de síntese em pH 3 [19].

Diferentemente do observado no estudo anterior [19], as bandas em aproximadamente 1580 e 1540 cm^{-1} para os produtos da condição de síntese 1 (Figura 29) não apresentaram diminuição de intensidade ao longo do tempo. Portanto, foi verificado que os nitrogênios imínicos do aduto 1,4-Michael inicialmente formado não sofreram hidrólise ao longo do tempo de síntese.

Nas Figuras de 32 a 36 são apresentados os espectros de outras condições de síntese para diferentes tempos de reação.

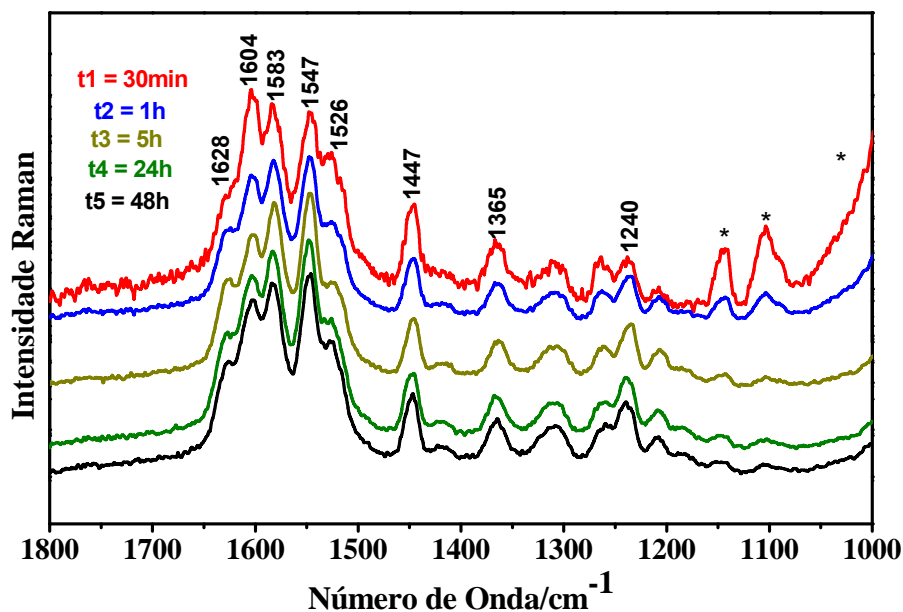


Figura 32. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 2 em cinco diferentes tempos de síntese. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 . Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

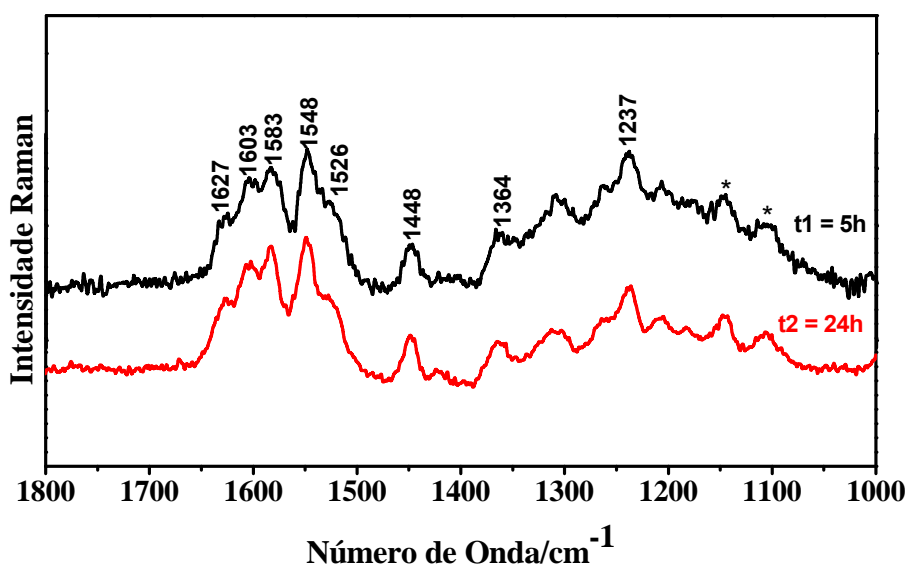


Figura 33. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 3, após 5 e 24 horas de reação. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 . Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

Semelhante aos resultados apresentados pelos produtos da condição de síntese 1, os produtos das condição de síntese 2 e 3 são adutos da anilina com benzoquinona monoimina e apresentaram as bandas em aproximadamente 1580 e

1540 cm^{-1} intensas, sem diminuição de intensidade ao longo do tempo de síntese. Portanto, o processo de hidrólise e oxidação de nitrogênios imínicos não ocorre para os produtos destas condições de síntese (2 e 3).

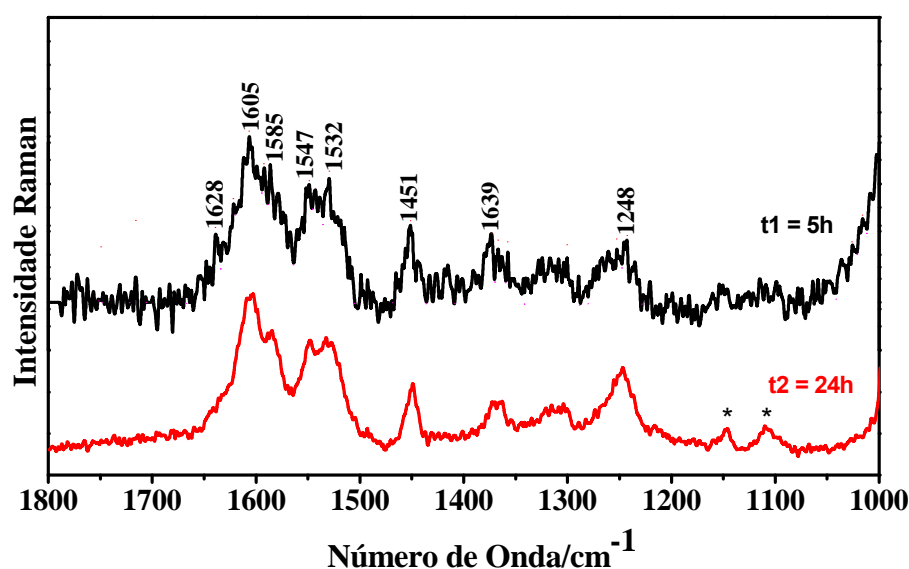


Figura 34. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 4, após 5 e 24 horas de reação. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 . Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

Nos espectros Raman (para radiação excitante 413,1 nm, Figura 21) dos produtos da condição de síntese 4 para 5 e 24 horas de reação (realizada em pH 3), as bandas em 1585 e 1547 cm^{-1} apresentam fraca intensidade. Estes resultados indicam a ocorrência de hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos dos produtos desta condição de síntese. Este comportamento, a princípio poderia sugerir que o pH atua como um fator determinante do processo, favorecendo a hidrólise quando em pH 3, entretanto como será visto nos espectros das Figuras 35 e 36 as demais sínteses realizadas em pH 3 apresentaram resultados distintos.

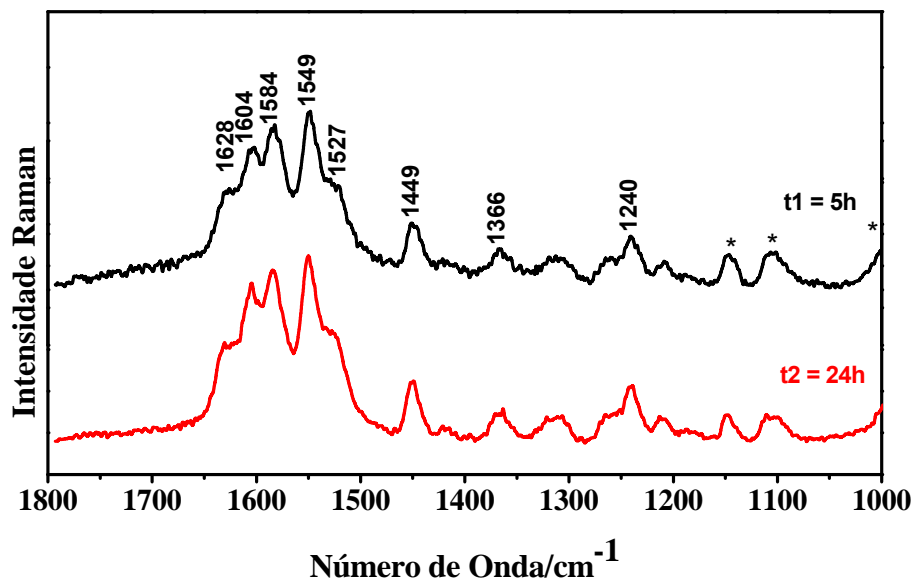


Figura 35. Espectros Raman na radiação excitante em 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 5, após 5 e 24 horas de reação. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 .

Na Figura 35 observa-se que os produtos da condição de síntese 5 para 5 e 24 horas de reação apresentam bandas Raman em 1549 e 1584 cm^{-1} (para radiação excitante 413,1 nm) com forte intensidade. Portanto, assim como observado para as sínteses em pH 4,5 (condições 1, 2 e 3), o processo de hidrólise e oxidação de nitrogênios imínicos não ocorre para os produtos desta condição de síntese. Estes resultados demonstram a complexidade de se determinar o papel dos parâmetros experimentais na determinação dos produtos de síntese, uma vez que produtos de condições de síntese bastante distintas (realizadas sob diferentes valores de pH e diferentes concentrações molares de reagentes) apresentaram o mesmo produto de síntese.

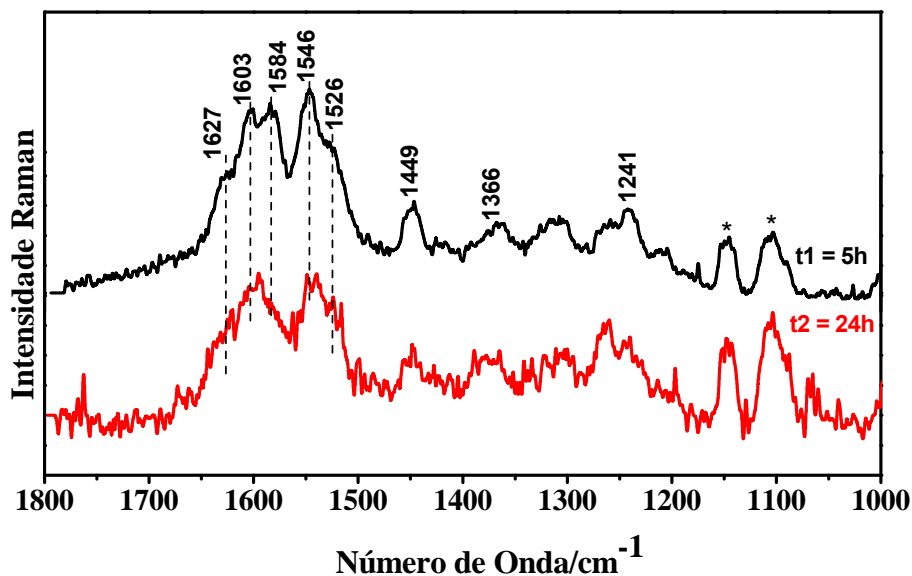


Figura 36. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm, dos produtos da condição de síntese 6, após 5 e 24 horas de reação. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 . Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

O espectro Raman do produto da condição de síntese 6 de 5 horas de reação (Figura 36) apresentou bandas bastante intensas em 1584 e 1546 cm^{-1} , embora o espectro do produto de 24 horas se apresentou bastante similar aos espectros Raman (radiação excitante 413,1 nm) dos produtos da condição de síntese 4, sendo possível observar que as bandas em 1584 cm^{-1} e 1546 cm^{-1} são um pouco menos intensas em relação às intensidades destas mesmas bandas para o produto de 5 horas de síntese. Isso sugere hidrólise dos grupos imínicos para o produto em 24 horas da condição de síntese 6.

A não ocorrência de hidrólise e oxidação dos grupos imínicos para todas as sínteses realizadas em pH 4,5 (condições 1, 2 e 3), que apresentam diferentes concentrações molares, mostra uma forte dependência do pH na determinação deste processo.

Considerando-se que os grupos imínicos devem ser protonados para que possam ser hidrolisados, é razoável supor que em pH 4,5 o meio reacional não fornece esta condição.

As condições de síntese 4 e 5 foram realizadas sob mesmo pH (pH 3) e mesma razão molar anilina/APS, mas com concentrações absolutas de anilina e APS diferentes (ver Tabela 3). Os resultados obtidos para estas duas condições de síntese foram distintos, observando-se a não ocorrência da hidrólise e oxidação de nitrogênios imínicos apenas para o produto da condição de síntese, 5 (com maiores concentrações de reagentes). Estes resultados mostram que o pH não é, por si só, fator determinante nestes processos, e também mostram uma dependência da ocorrência destes processos com as concentrações absolutas dos reagentes.

A ocorrência de hidrólise para os produtos das condições de síntese 4 e 6 pode ser explicada, considerando-se que em pH 3 o meio está ácido o suficiente para garantir a protonação dos grupos imínicos dos adutos de anilina. Protonados, estes grupos podem sofrer hidrólise e posterior oxidação. Entretanto, mesmo em pH 3, não é observada hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos para o produto da condição de síntese 5. A concentração absoluta dos reagentes parece ser o fator que impede que este processo ocorra, uma vez que a condição de síntese 5 apresenta a mesma razão molar anilina/APS utilizada na condição de síntese 4 (razão molar igual a 4,35). A alta concentração de anilina pode dificultar a solvatação dos adutos de anilina formados, o que impede a hidrólise e oxidação dos seus nitrogênios imínicos. Esta dificuldade de solvatação é inexistente para a condição de síntese 4, uma vez que o meio reacional é bastante diluído, o que favorece a hidrólise dos nitrogênios imínicos dos adutos de anilina.

4.4. Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese–

FTIR

Os estudos de caracterização de polianilinas realizados pelo grupo tem mostrado não ser tarefa fácil utilizar a espectroscopia no infravermelho na região vibracional de 1700-1000 cm^{-1} para identificar segmentos poliméricos ou tipo de polimerização, entretanto nessa dissertação esta técnica será utilizada na região de alta frequência (de 3000 a 3500 cm^{-1}) onde são observados os estiramentos N-H de amins e iminas.

A Figura 37 apresenta os espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 1, para diferentes tempos de reação.

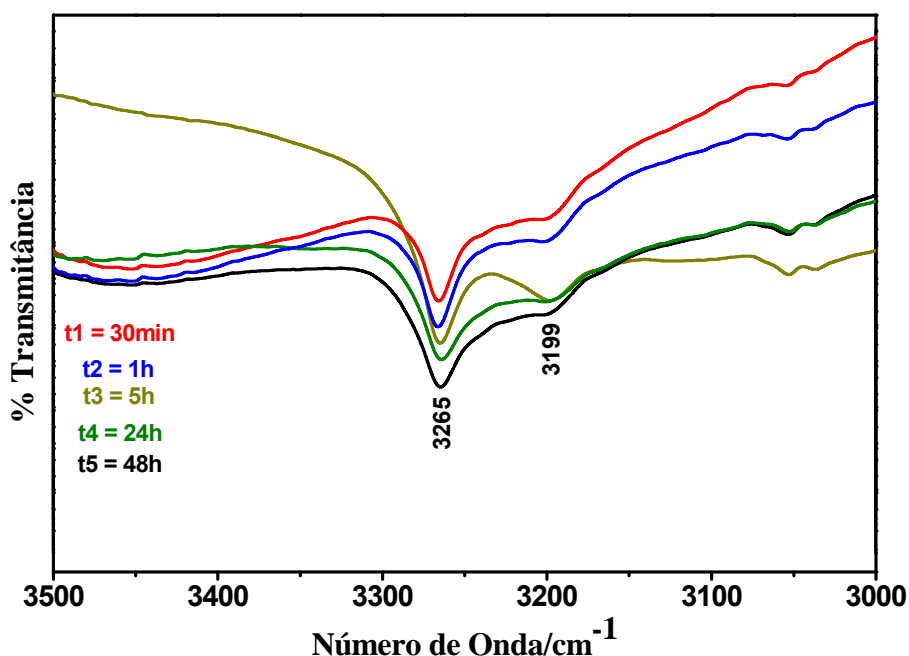


Figura 37. Espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese.

O espectro FTIR dos produtos da condição de síntese 1 apresenta bandas em 3265 e 3199 cm^{-1} . A banda em aproximadamente 3265 cm^{-1} é atribuída ao estiramento N-H de nitrogênios imínicos [19], e a banda em 3199 cm^{-1} atribuída a vibrações de estiramento de aminas secundárias, geralmente associada a ligações de hidrogênio (N-H \cdots N) [53]. A hidrólise e oxidação dos grupos imínicos dos adutos de anilina pode ser acompanhada pela diminuição de intensidade da banda IR relacionada a estes grupos (3265 cm^{-1}), portanto, a observação da evolução da intensidade desta banda ao longo do tempo de síntese permite que seja feito o monitoramento deste processo. Como pode ser notado nos espectros da Figura 37 não se observa variação da intensidade da banda em 3265 cm^{-1} com o tempo de reação. Desta maneira, os resultados obtidos no FTIR corroboram os resultados observados no Raman para radiação excitante 413,1 nm, de que não há hidrólise e oxidação de nitrogênios imínicos.

Os produtos das condições de síntese 2, 3 e 5 apresentaram espectros FTIR semelhante ao apresentado pelos produtos das condições de síntese 1 e, portanto, não são mostrados. Para estes produtos de síntese também não foi verificada diminuição de intensidade da banda em aproximadamente 3265 cm^{-1} . Os resultados demonstram que o processo de hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos não ocorre para estas condições de síntese, em concordância com os resultados obtidos por Raman para radiação excitante 413,1 nm.

A Figura 38 mostra os espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 4.

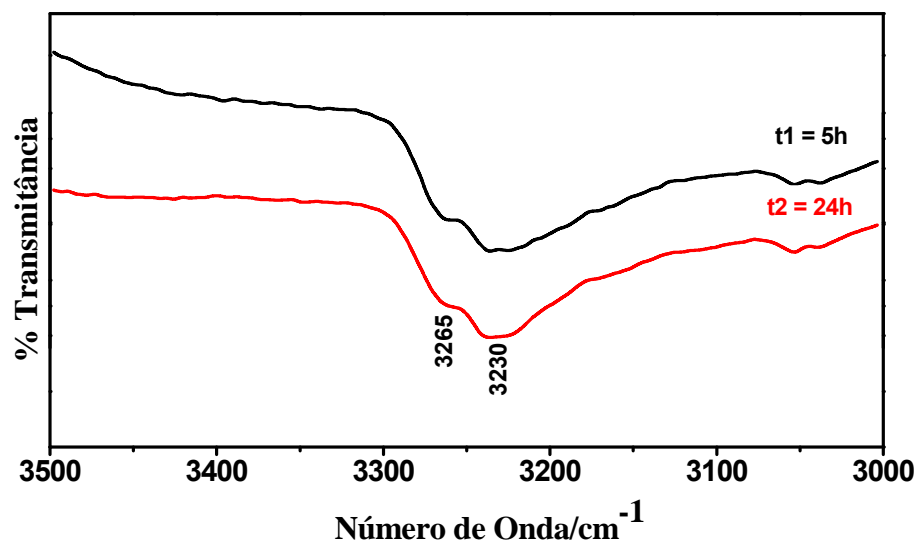


Figura 38. Espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 4, após 5 e 24 horas de reação.

Os espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 4 também apresentam banda em 3265 cm^{-1} , evidenciando a presença de nitrogênios imínicos. Apesar da intensidade da banda em 3265 cm^{-1} ser constante para os tempos de 5 e 24 horas de síntese, para esta condição de síntese esta banda apresentou intensidade relativa menor em relação a mesma banda corresponde nas demais sínteses, o que indica que os nitrogênios imínicos dos adutos do produto na condição de síntese 4 são susceptíveis à hidrólise, e que este processo ocorre já nos tempos iniciais de síntese. Estes resultados estão em concordância com os resultados Raman que também indicaram a ocorrência de hidrólise do grupo imínico. Verificou-se também presença de uma banda larga em aproximadamente 3230 cm^{-1} . A origem dessa banda pode ser obtida considerando os espectros da Figura 39.

A Figura 39 compara os diferentes padrões espectrais FTIR encontrados. O espectro do produto de 48 horas da condição de síntese 1 representa o aduto de anilina não hidrolisado, enquanto o espectro FTIR do composto AnBzq representa a situação na qual todos os nitrogênios imínicos do aduto de anilina estão hidrolisados e oxidados. Como pode ser visto a banda em 3230 cm^{-1} do espectro do produto de

24 horas da condição de síntese 4 coincide com a banda da AnBzq em 3220 cm^{-1} , confirmando portanto a hidrólise parcial do grupo imínico na condição da síntese 4.

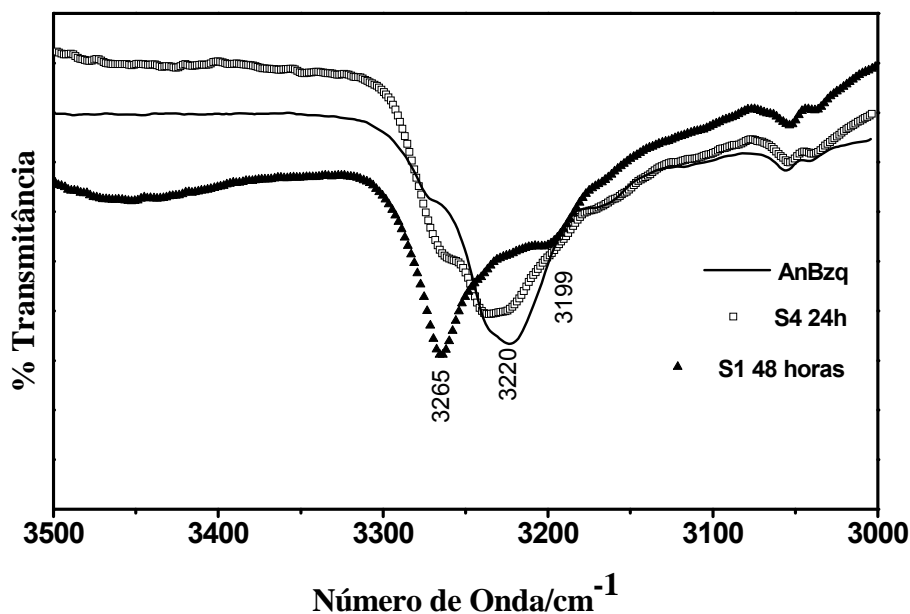


Figura 39. Espectros FTIR do composto AnBzq; produto de 24 horas da condição de síntese 4 (S4 24h) e produto de 48 horas da condição de síntese 1 (S1 48 horas).

Os resultados no infravermelho, portanto, corroboram os resultados obtidos por espectroscopia Raman para radiação incidente em $413,1\text{ nm}$, demonstrando que a condição de síntese 4 fornece um sistema tal que favorece o processo de hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos.

A Figura 40 mostra os espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 6.

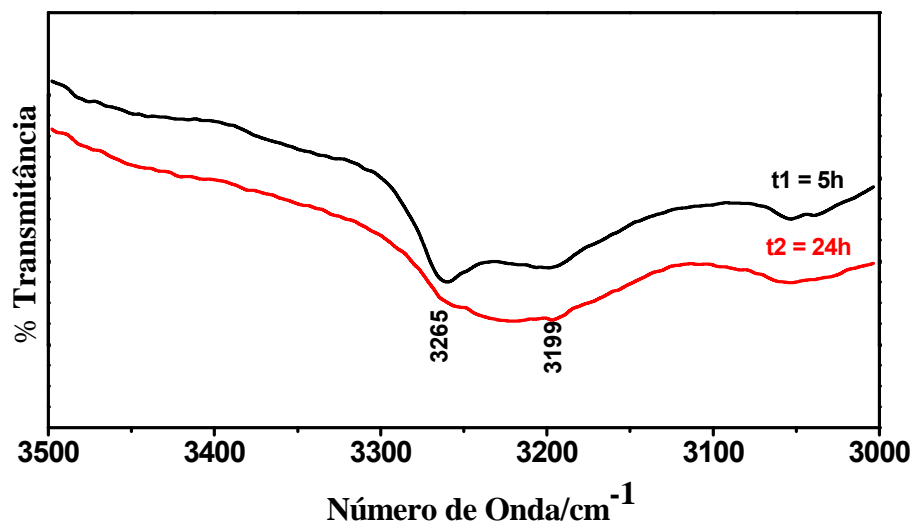


Figura 40. Espectros FTIR dos produtos da condição de síntese 6, após 5 e 24 horas de reação.

Os espectros da condição de síntese 6 mostraram resultados distintos para cada tempo de reação, que pode ser analisado considerando a Figura 39. Em 5 horas de síntese, o produto apresentou a banda em aproximadamente 3265 cm^{-1} , (indicando pouca ou nenhuma hidrólise de seus nitrogênios imínicos) e a banda em 3199 cm^{-1} , enquanto o produto de 24 horas de síntese apresentou uma única banda larga compreendendo a região de $3266\text{ a }3199\text{ cm}^{-1}$. Este perfil espectral, apresentado pelo produto de 24 horas, indica a diminuição de intensidade da banda em 3265 cm^{-1} e o surgimento da banda em 3220 cm^{-1} , observada no AnBzq, evidenciando a hidrólise dos nitrogênios imínicos para este produto de síntese. Esse resultado está de acordo com o sugerido pelos resultados Raman para radiação excitante $413,1\text{ nm}$. Outra possível razão para este perfil de banda larga seria a presença de PANI-EB em grande quantidade no produto de 24 horas desta condição de síntese (como demonstrado por espectroscopia UV-VIS, Figura 27), uma vez que a PANI EB possui bandas largas na mesma região espectral (de $3400\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$), o que dificulta o monitoramento da banda em 3266 cm^{-1} , e que, portanto, impede a

avaliação do grau de hidrólise dos nitrogênios imínicos dos adutos 1,4-Michael por espectroscopia no infravermelho.

A Figura 41 mostra os espectros FTIR dos produtos de 5 e 24 horas da condição de síntese 6, e do composto PANI-EB.

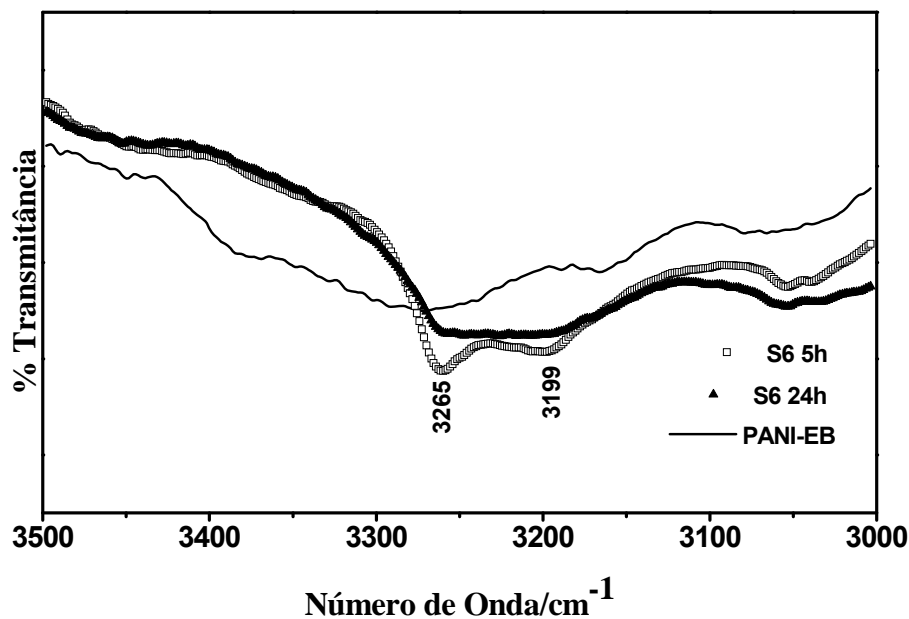


Figura 41. Espectros FTIR do produto da síntese 6 após 5 horas (S6 5h) e 24 horas (S6 24h) de reação, e da PANI-EB.

Uma análise comparativa dos espectros apresentados na Figura 41 sugere que é pouco provável que a banda larga entre 3265 e 3199 cm^{-1} no espectro FTIR do produto de 24 horas da condição de síntese 6 (S6 24h) seja devido à formação de PANI-EB, pois o perfil espectral FTIR deste produto de síntese é muito diferente do perfil espectral FTIR de PANI-EB. O espectro após 24 horas de síntese sugere que a banda larga está relacionada mais com a diminuição de intensidade da banda em 3265 cm^{-1} (observada para o produto de 5 horas, S6 5h), comportamento resultante do processo de hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos dos adutos de anilina.

4.5. Simulação do espectro Raman do aduto tipo 1,4-Michael de anilina e benzoquinona monoimina - DFT

Com o objetivo de melhorar a correlação das bandas Raman em 1580 e 1540 cm^{-1} com a presença de nitrogênios imínicos, foram comparados (Figura 42) o espectro experimental Raman padrão em 413,1 nm dos produtos de sínteses com os espectros teóricos obtidos por cálculo DFT dos compostos A (AnBzq, Figura 43a) e do composto B (aduto 1,4 da anilina benzoquinona monoimina, Figura 43b). O espectro teórico da AnBzq foi calculado por Silva e col. [29] e o do composto B foi calculado neste estudo.

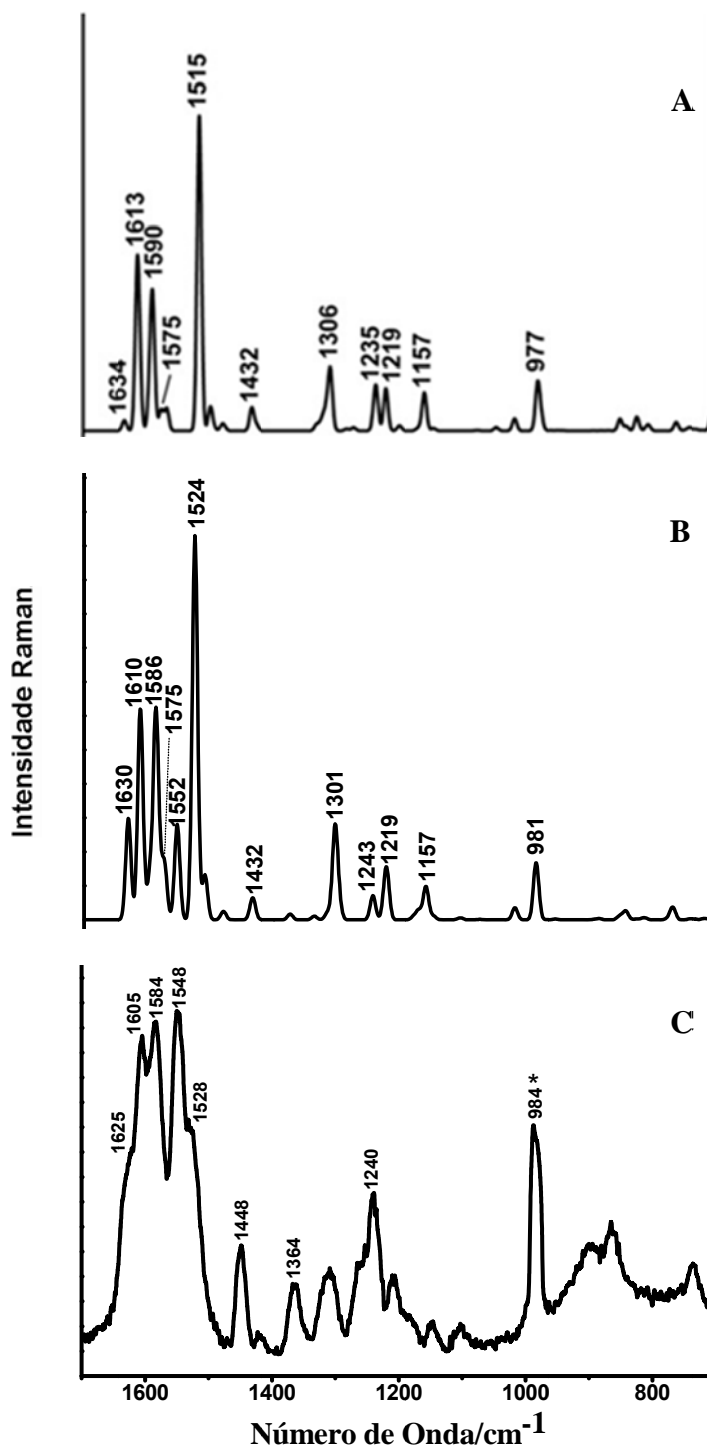


Figura 42. A) Espectro Raman calculado, modelo da Figura 43a [29]; B) Espectro calculado, modelo da Figura 43b; C) Espectro experimental do produto de 48 horas da condição de síntese 1. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 . O espectro do produto de síntese teve sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

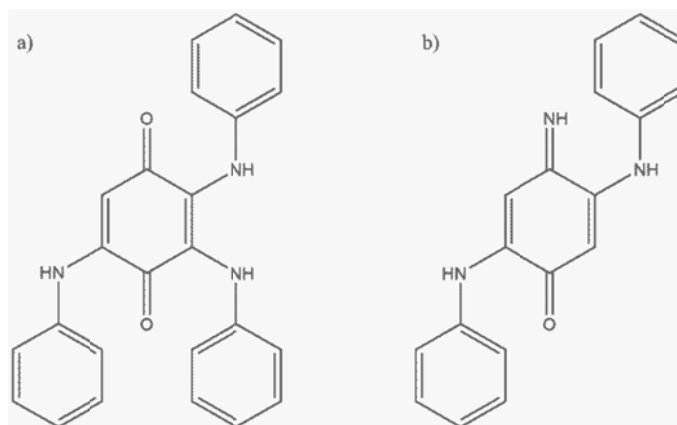


Fig. 43. a) Molécula modelo de AnBzq utilizada nos cálculos por DFT por Silva CHB e col. [29] b) Molécula modelo utilizada nos cálculos por DFT considerando presença de nitrogênio imínico e uma adição 1,4-Michael.

Na Figura 42 o espectro teórico do composto B (Figura 42B) é mais similar ao espectro experimental padrão dos compostos das sínteses (Figura 42C) do que o espectro teórico da AnBzq (Figura 42A). Nota-se que a diferença entre os espectros teóricos são as bandas 1552 cm^{-1} observada do espectro do composto B e ausente no AnBzq e o deslocamento da banda 1515 cm^{-1} do composto AnBzq para 1524 cm^{-1} no composto B. As bandas 1524 e 1552 cm^{-1} são observadas do espectro Raman experimental, sendo essa última correspondente à banda experimental em 1540 cm^{-1} que foi utilizada como indicadora da hidrólise/oxidação do grupo imínico. Esse resultado reforça que não há hidrólise e oxidação dos grupos imínicos para as condições de síntese 1, 2, 3 e 5.

4.6. Análise elementar dos produtos de síntese

A não ocorrência de hidrólise dos nitrogênios imínicos na condição de síntese 3 foi avaliada por análise elementar, comparando-se com os resultados obtidos no estudo anterior [19], Tabela 4.

Tabela 4. Dados de Análise Elementar

	Amostra	%C	%H	%N	C/N
Experimental¹	t = 5,5 horas	71,45	5,02	12,96	6,43
	t = 49 horas	68,21	4,93	11,84	6,72
Experimental	t = 5 horas	67,25	5,05	12,53	6,26
Síntese 3	t = 24 horas	66,38	5,05	12,37	6,26

¹Dados obtidos a partir da referência 1. Valores experimentais obtidos a partir da condição de síntese 3 [Ani]=0,01 mol.L⁻¹; [APS]=0,02 mol.L⁻¹ em pH 4,5 tamponado.

Os resultados de análise elementar confirmaram a não ocorrência de hidrólise para os produtos da condição de síntese 3, já verificada por espectroscopia Raman, uma vez que a relação C/N se manteve constante para os produtos de 5 e 24 horas. É interessante notar que o grau de hidrólise, dada pela relação C/N, do produto de 5 horas da condição de síntese 3 (relação C/N igual a 6,26) é inferior ao observado para o produto de 5,5 horas de reação do produto caracterizado na referência 1 (relação C/N igual a 6,43), o que indica que o produto de menor tempo de síntese caracterizado na referência 1 já se apresenta parcialmente hidrolisado. Estes resultados reforçam que a espectroscopia Raman pode ser usada para acompanhar o processo de hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos de adutos de anilina.

A Tabela 5 resume os resultados encontrados para as diferentes condições de síntese quanto à hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos.

Tabela 5. Resumo dos resultados para condições de síntese realizadas.

Condição	[anilina]/ mol L ⁻¹	[S ₂ O ₈ ²⁻]/ mol L ⁻¹	pH	Adutos	
				tipo 1,4- Michael	Hidrólise/Oxidação
1	0,010	0,010	4,5	Sim	Não ocorre
2	0,010	0,0023	4,5	Sim	Não ocorre
3	0,010	0,020	4,5	Sim	Não ocorre
4	0,010	0,0023	3,0	Sim	Ocorre
5	0,10	0,023	3,0	Sim	Não ocorre
6	0,10	0,10	3,0	Sim	Ocorre

Os resultados obtidos até o presente momento por espectroscopias eletrônica e vibracional (Raman e no infravermelho) permitiram, portanto, identificar adutos de anilina (produtos de adição tipo 1,4-Michael de anilina e benzoquinona monoimina) nos produtos das diversas condições de síntese realizadas, e mostraram que essas condições de síntese podem influenciar na oxidação e hidrólise do grupo imínico. A utilização de tampão em pH 3 na oxidação da anilina por APS revelou que este é um valor limite em permitir a hidrólise/oxidação do grupo NH nos adutos 1,4 de Michael de anilina e benzoquinona monoimina. O espectro Raman calculado do modelo com o grupo imínico mostrou boa correlação com os espectros experimentais e reforça que as bandas Raman em aproximadamente 1580 e 1540 cm⁻¹ estão associadas à presença de nitrogênios imínicos nos adutos de anilina com benzoquinona monoimina.

4.7. Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia Raman na radiação excitante 1064 nm

Dando continuidade ao trabalho de identificação e caracterização das estruturas dos compostos formados nas sínteses, foram obtidos os espectros Raman em 1064 nm para todos os produtos das condições de sínteses. A escolha deste comprimento de onda de excitação foi feita com o objetivo de verificar a presença de polianilina na sua forma convencional PANI-ES (segmentos radicais cátions em ressonância com este comprimento de onda de excitação). Uma vez que este comprimento de onda de excitação não favorece a intensificação das bandas Raman dos adutos de anilina (por estar fora de ressonância com estes segmentos), a observação do espectro Raman característico do aduto 1,4 de Michael da anilina e benzoquinona monoimina, segmentos fenazínicos, ou outras espécies, nesta radiação excitante irá indicar ser este o produto majoritário da síntese.

A Figura 44 mostra os espectros Raman para radiação 1064 nm dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese.

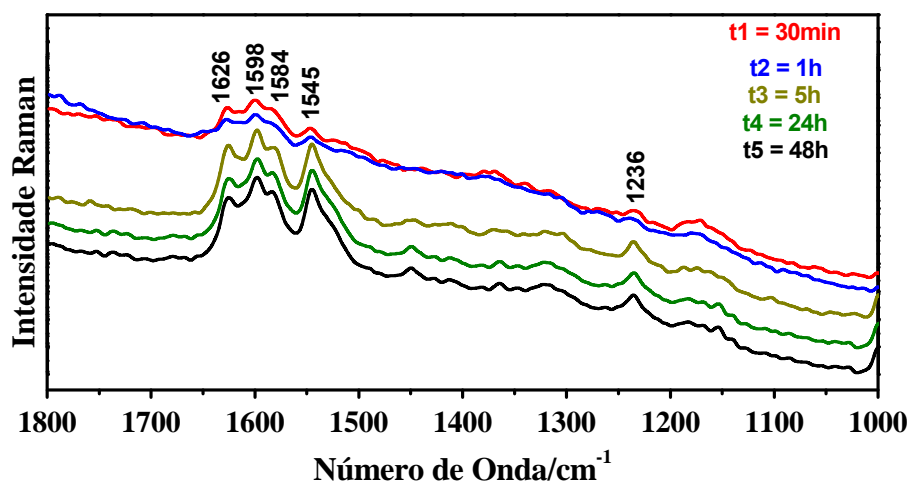


Figura 44. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 1 em cinco diferentes tempos de síntese. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 .

Para uma melhor visualização dos espectros, na Figura 45 são mostrados somente os espectros dos produtos de 30 minutos e 48 horas de síntese.

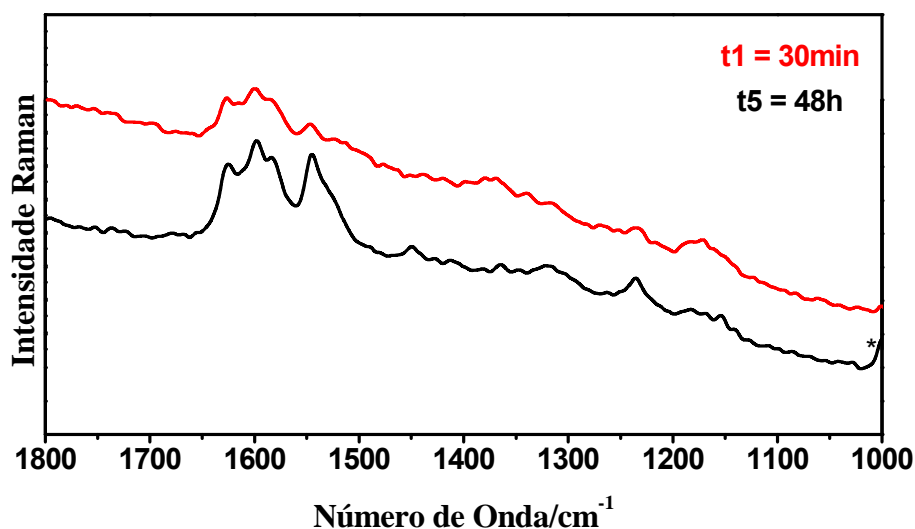


Figura 45. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 1, após 30 minutos e 48 horas de reação. (*) refere-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 .

Os produtos da condição de síntese 1 apresentaram espectros Raman característicos dos adutos anilina e, portanto, este foi caracterizado como produto majoritário destas sínteses. Não foram observadas bandas características de PANI-ES.

A Figura 46 apresenta os espectros Raman para radiação 1064 nm dos produtos da condição de síntese 2 em cinco diferentes tempos de síntese.

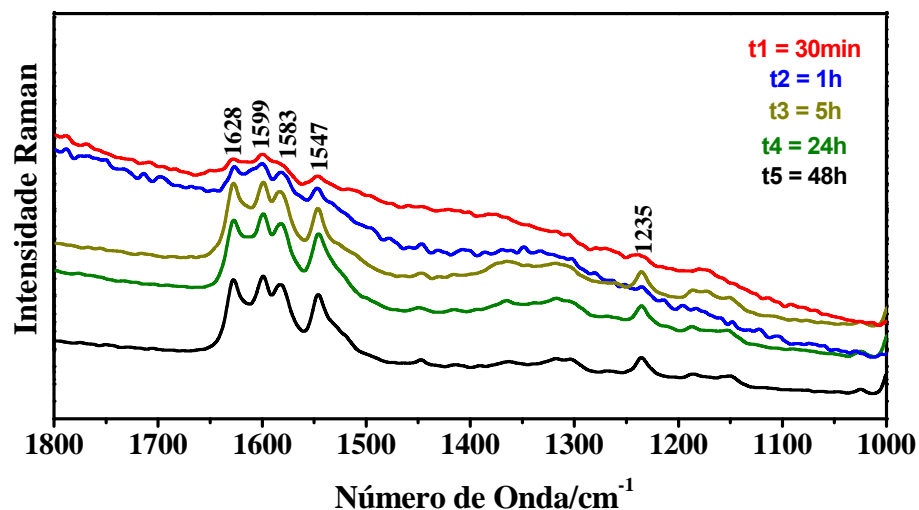


Figura 46. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 2 em cinco diferentes tempos de síntese. (*) referem-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 .

Para melhor visualização, são mostrados na Figura 47 os espectros para a radiação 1064 nm dos produtos de 30 minutos e 48 horas de síntese.

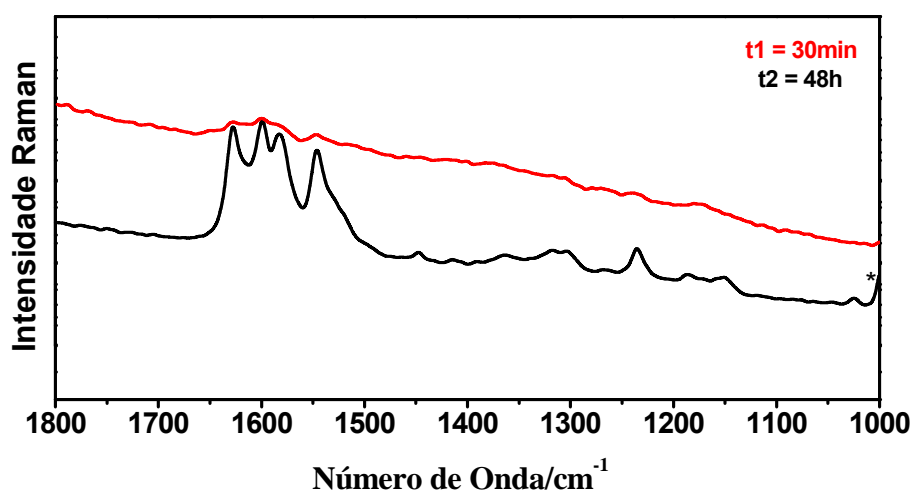


Figura 47. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 2, após 30 minutos e 48 horas de reação. (*) refere-se aos ânions SO_4^{2-} da mistura amostra/ K_2SO_4 .

Os resultados obtidos para os produtos da condição de síntese 2 apresentaram-se bastante semelhantes aos resultados obtidos para a condição 1, com perfil espectral característico de adutos anilina, o que, portanto, foi caracterizado como produto majoritário de síntese. Não foram observadas bandas características de PANI-ES.

A Figura 48 apresenta os espectros na radiação 1064 nm dos produtos da condição de síntese 3 para os tempo de reação 5 e 24 horas.

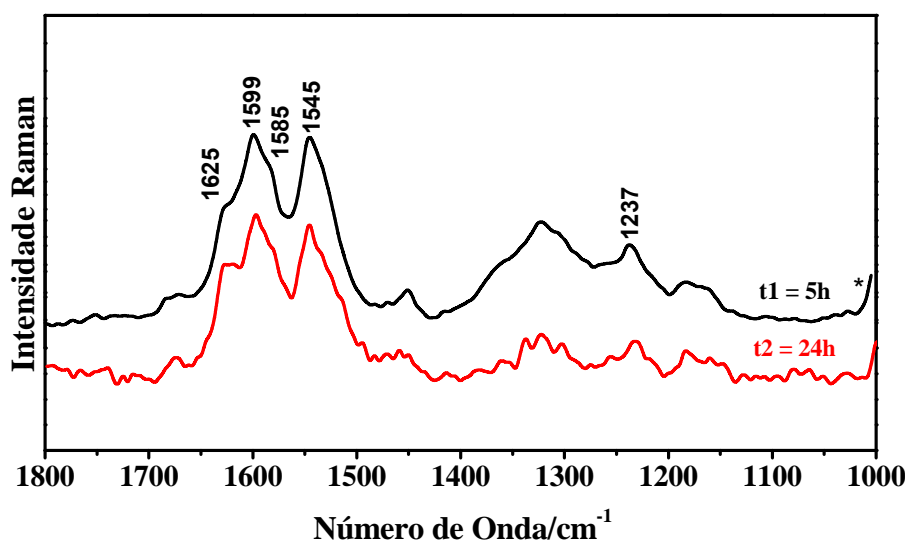


Figura 48. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 3, após 5 e 24 horas de reação. (*) representa banda do K_2SO_4 em 984 cm^{-1} .

Os produtos da condição de síntese 3 (Figura 48) apresentaram espectros com bandas características de adutos tipo 1,4-Michael. Entretanto, a banda em 1585 cm^{-1} , relacionada ao grupo imínico do aduto de Michael apresentou fraca intensidade em relação à banda em 1599 cm^{-1} . A fraca intensidade desta banda não pode ser relacionada à hidrólise de grupos imínicos, uma vez que para os espectros Raman em $413,1\text{ nm}$ (condição de ressonância para os adutos 1,4-Michael, Figura 33) a banda em 1585 cm^{-1} , relacionada a grupos imínicos, apresentou-se intensa para os diferentes tempos de síntese. Uma explicação para esta observação seria a maior

intensidade da banda em 1599 cm^{-1} para a radiação 1064 nm , o que a princípio poderia caracterizar a presença de outro grupo cromóforo. Sabe-se que uma potencialidade da espectroscopia Raman ressonante é permitir que sejam observadas, com intensidades apreciáveis, as bandas dos compostos em ressonância com a radiação utilizada, mesmo em condições em que estes compostos estejam presentes em quantidades residuais. Dessa forma, na investigação de segmentos radicais cátions (característicos de PANI-ES), os espectros obtidos em 1064 nm que não apresentaram as bandas características destes segmentos (em aproximadamente 1600 , 1508 , 1370 , 1329 e 1175 cm^{-1}) levaram a descartar a possibilidade de PANI-ES nos produtos de síntese. Entretanto, com exceção da região próxima a 1505 cm^{-1} , são observadas bandas de fraca intensidade em aproximadamente 1360 , 1330 e 1170 cm^{-1} . Dessa forma, para melhor fundamentar o argumento utilizado (que descarta a presença de PANI-ES), os produtos da condição de síntese 3 foram expostos à vapor de HCl, na tentativa de, considerando a presença deste produto (PANI-ES), aumentar o grau de protonação da cadeia polimérica, gerando mais espécies radicais cátions de modo a aumentar a intensidade das bandas características destes segmentos para a radiação 1064 nm .

Os espectros Raman para radiação 1064 nm dos produtos da condição 3, para 5 e 24 horas de síntese antes e depois da protonação são mostrados na Figura 49 e 50.

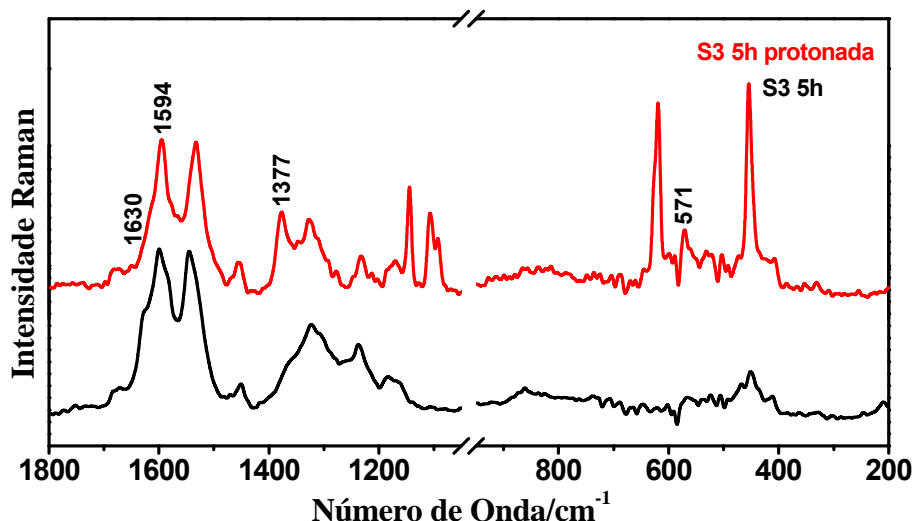


Figura 49. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 3 após 5 horas de reação (S3 5h) e após protonação (S3 5h protonada). Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

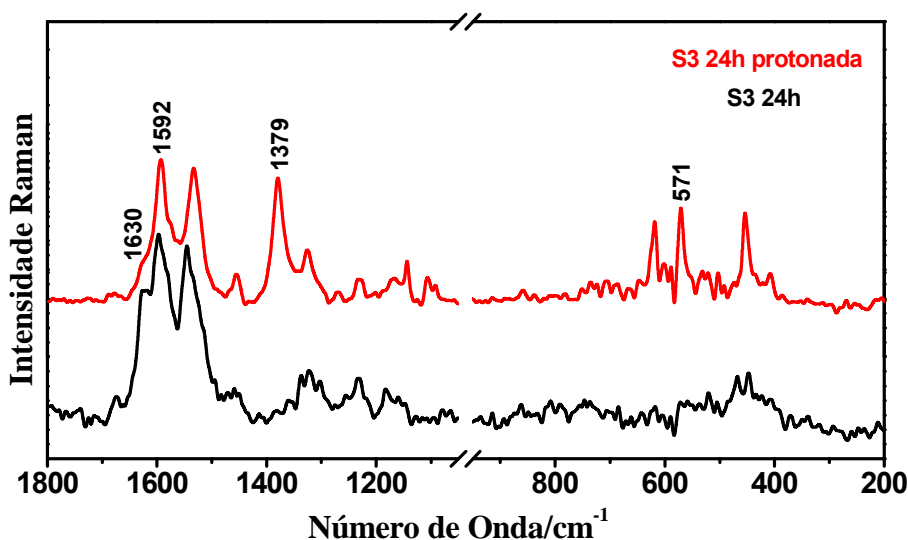


Figura 50. Espectros Raman na radiação excitante 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 3 após 24 horas de reação (S3 24h) e após protonação (S3 24h protonada). Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

Após a protonação das amostras de 5 e 24 horas da condição de síntese 3, observou-se intensificação das bandas em aproximadamente 1379 e 571 cm^{-1} para ambas as amostras. Juntamente com o ombro em aproximadamente 1630 cm^{-1} , podemos atribuir essas bandas a segmentos fenazínicos. [19, 54]. A não observação do espectro característico da PANI-ES confirma que não há formação desse produto

de polimerização cabeça-cauda para os produtos de 5 e 24 horas da condição de síntese 3.

A Figura 51 apresenta os espectros Raman na radiação 1064 nm dos produtos da condição de síntese 4 de 5 e 24 horas.

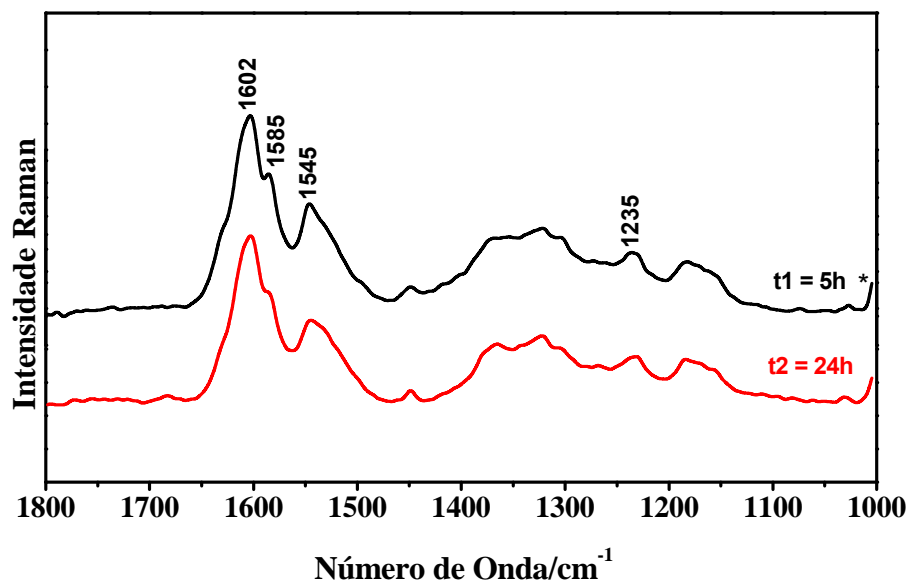


Figura 51. Espectros Raman na radiação excitante em 1064 nm, dos produtos da condição de síntese 4, após 5 e 24 horas de reação. (*) representa banda do K_2SO_4 em 984 cm^{-1} .

Embora não se observe a mesma relação de intensidade, entre as bandas na região de 1500 cm^{-1} , que a observada no espectro Raman ressonante na radiação 413,1 nm (Figura 34), este espectro se assemelha mais ao espectro da síntese 3 (Figura 50) onde verificamos a formação de segmentos fenazínicos. Portanto, o espectro Raman observado para os produtos da condição de síntese 4 indica que não há formação de produto de polimerização cabeça-cauda (PANI-ES).

As Figuras 52 e 53 apresentam os espectros Raman para radiação 1064 nm dos produtos condição de síntese 5 e 6 para os tempos de reação 5 e 24 horas.

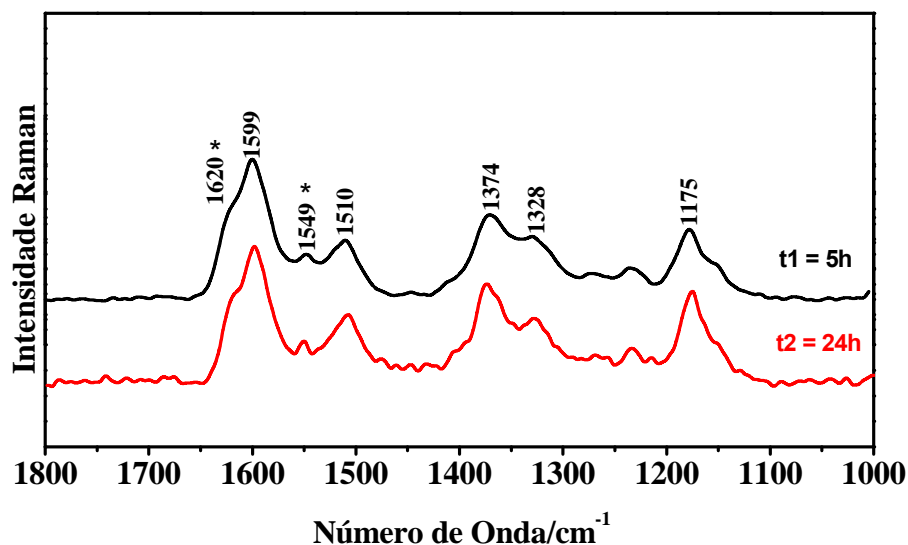


Figura 52. Espectros Raman dos produtos da condição de síntese 5 na radiação excitante em 1064 nm, após 5 e 24 horas de reação. (*) representa bandas características de adutos tipo 1,4-Michael.

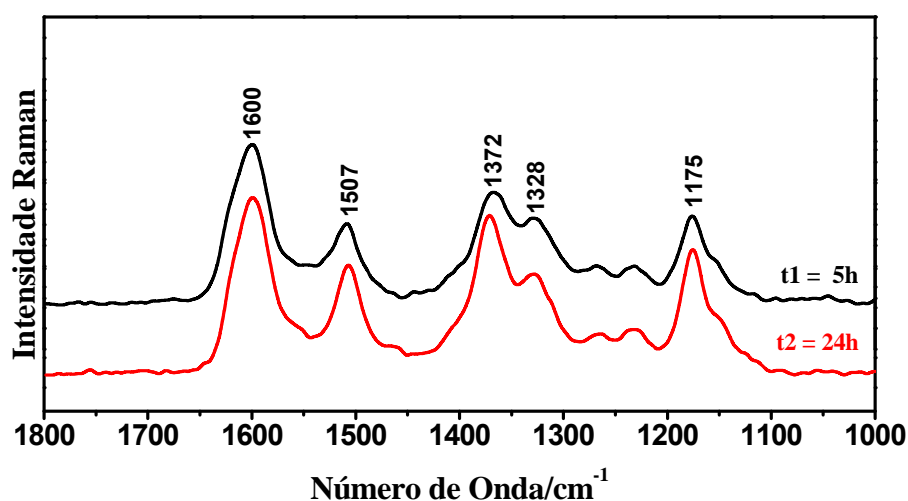


Figura 53. Espectros Raman produtos da condição de síntese 6 na radiação excitante em 1064 nm para os tempos 5 e 24 horas de reação.

Os produtos das condições de síntese 5 e 6 apresentaram espectros Raman (Figuras 52 e 53) característicos de segmentos radicais cátions, presentes no produto de polimerização cabeça-cauda da anilina (PANI-ES) [4], com bandas observáveis em aproximadamente 1600, 1507, 1372, 1328 e 1175 cm⁻¹. É possível observar bandas características de adutos tipo 1,4-Michael nos espectros dos produtos das condições de síntese 5 (Figura 52, bandas sinalizadas com asterisco), o que pode indicar razoável quantidade de aduto tipo 1,4-Michael no produto (uma

vez que a radiação excitante não está em ressonância com estes segmentos mas não impede a observação de suas bandas características). Apenas bandas características de PANI-ES são observadas para os produtos da condição de síntese 6.

A ocorrência de produto de polimerização cabeça-cauda para a condição de síntese 6 também foi constatada através dos resultados obtidos por espectroscopia UV-VIS (ver Figura 27). Considerando a baixa sensibilidade desta técnica, os resultados permitem concluir que nestas condições há formação de produto de polimerização cabeça-cauda em tempos avançados de síntese, resultando em PANI-EB após dedopagem com NH_4OH . A detecção de segmentos radicais cátions no Raman em 1064 nm pode ser atribuída à desprotonação incompleta de PANI-EB.

Quanto a condição de síntese 5, produtos de polimerização cabeça-cauda são verificados apenas no espectro Raman excitado pela radiação 1064 nm, não sendo verificados no espectro UV-VIS (espectros não mostrados devido à resultado semelhante à condição de síntese 1, ver Figura 26). Isso demonstra que esta condição de síntese permite a formação de PANI-EB, mas não torna este mecanismo favorável em relação ao mecanismo que da origem à adutos de anilina, uma vez que oligômeros resultantes da adição tipo 1,4-Michael de anilina e benzoquinona monoimina são os produtos majoritários de síntese.

É interessante observar que as condições de síntese 4 e 5 foram realizadas utilizando-se a mesma razão molar anilina/APS (4,35), e que, apesar disso, apresentaram resultados bastantes distintos, com a formação de PANI-ES apenas para a condição de síntese 5, condição de maiores concentrações absolutas de reagentes. Este resultado sugere que há influência das concentrações absolutas dos reagentes no processo que determina a formação de PANI-ES, e não somente

influência do pH de síntese. A fim de se melhor explorar esta possibilidade, uma nova condição de síntese foi realizada (condição de síntese 7, ver Tabela 3). Com esta nova síntese, manteve-se as concentrações absolutas e relativas utilizadas na condição de síntese 6 (pH 3 tamponado), utilizando-se, entretanto, pH 4,5 tamponado. O espectro Raman para a radiação 1064 nm é mostrado na Figura 54, em comparação com as demais sínteses para as quais foi verificado presença de PANI-ES (condições 5 e 6).

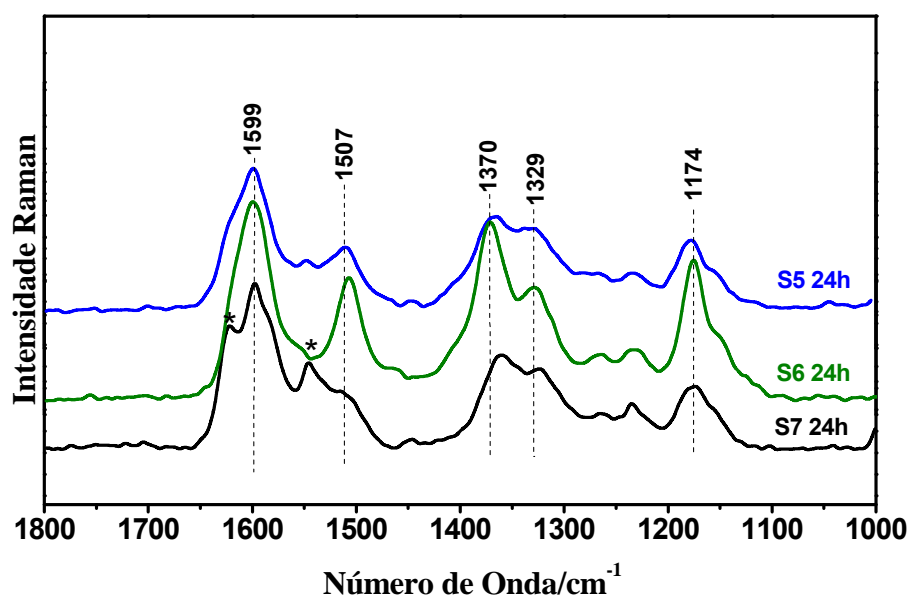


Figura 54. Espectros Raman na radiação 1064 nm dos produtos de 24 horas das condições de síntese.

O produto da condição de síntese 7 apresentou bandas características de radicais cátions, como indicado na Figura 54. Este resultado mostra que mesmo em pH 4,5 ainda é possível haver formação de produto de polimerização cabeça cauda, mesmo em quantidades residuais (o que é indicado pela presença de outras bandas, que não as do radical cátion, neste caso bandas características de adutos de anilina). Juntamente com os resultados obtidos para as sínteses 4 e 5, os resultados de maneira geral demonstram que há influência das concentrações relativas e absolutas dos reagentes na determinação de PANI-ES como produto de

síntese. Entre as condições de síntese realizadas em pH 3 (condição 4, 5 e 6), a formação de PANI-ES não foi verificada apenas para a condição de síntese mais diluída (condição 4). Uma possível explicação para estas observações seria que para condições com alta concentração de reagentes existem regiões no seio da solução reacional em que se observa gradientes de pH, de maneira a favorecer a formação de PANI-ES. A verificação de formação de PANI-ES em pH 4,5 (condição 7) reforça esse argumento, uma vez que é conhecido da literatura que este valor de pH se encontra em uma faixa de pH desfavorável para a formação desta espécie [55].

4.8. Caracterização Espectroscópica dos produtos da condição de síntese 7

A fim de se melhor caracterizar o produto da condição de síntese 7, foram registrados espectros UV-VIS, Raman para radiação 413,1 nm e FTIR para os produtos de 5 e 24 horas desta condição de síntese.

A Figura 55 apresenta os espectros UV-VIS dos produtos de 5 e 24 horas da condição de síntese 7.

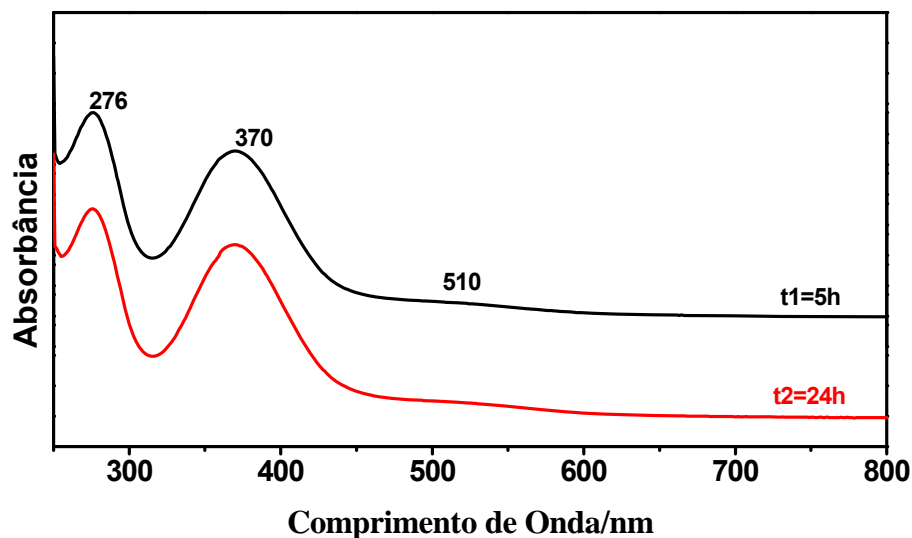


Figura 55. Espectros UV-VIS dos produtos da condição de síntese 7, após 5 e 24 horas de reação.

Os produtos da condição de síntese apresentaram espectros eletrônicos bastante semelhantes ao observado para os demais produtos de síntese (com bandas em aproximadamente 276 e 370 nm, e uma banda de intensidade muito fraca, centrada em aproximadamente 510 nm), indicando, portanto, a formação de adutos de anilina tipo 1,4-Michael.

A Figura 56 apresenta os espectros Raman em 413,1 nm dos produtos condição 7 nos dois diferentes tempos de síntese.

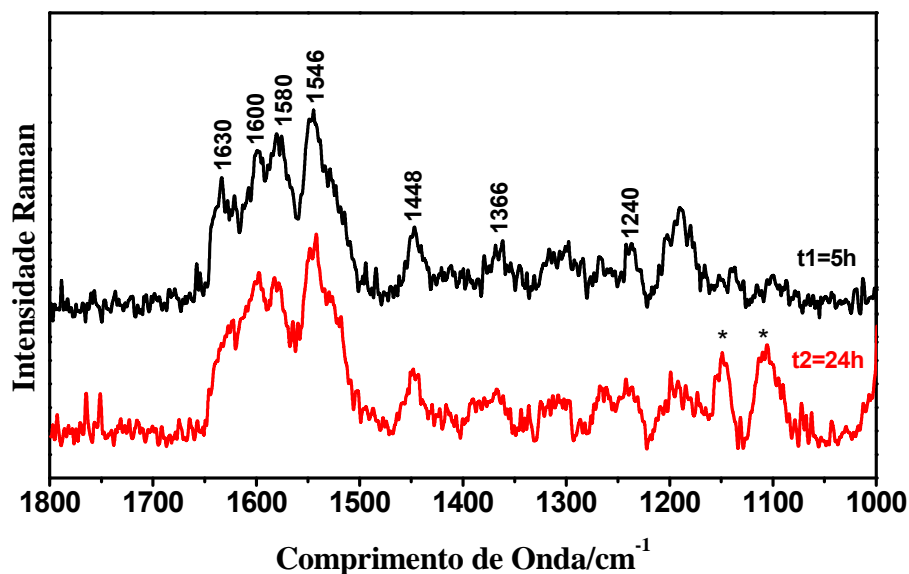


Figura 56. Espectros Raman na radiação excitante 413,1 nm dos produtos da condição de síntese 7, após 5 e 24 horas de reação. (*) bandas do sulfato da da mistura amostra/ K_2SO_4 . Os espectros tiveram sua linha base corrigida utilizando-se o software Grams/AI 9.1 (Thermo Galactic).

O espectro Raman apresentou bandas bastante intensas em aproximadamente 1580 e 1546 cm^{-1} , enquanto para o produto de 24 horas nota-se pequena diminuição de intensidade da banda em aproximadamente 1580 cm^{-1} , aspecto semelhante ao observado nos espectros Raman dos produtos da condição de síntese 6 (Figura 36), o que sugere hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos.

A Figura 57 e 58 mostram as imagens SEM dos produtos de 5 e 24 horas da condição de síntese 7.

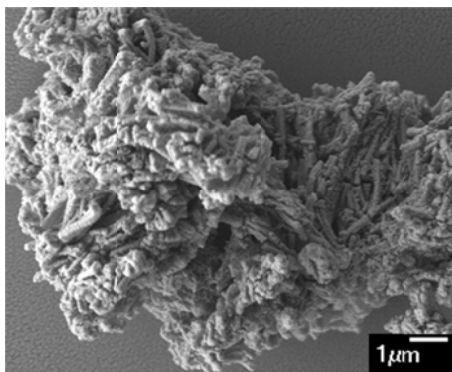


Figura 57. Microscopia eletrônica de varredura do produto da condição de síntese 7, após 5 horas de reação.

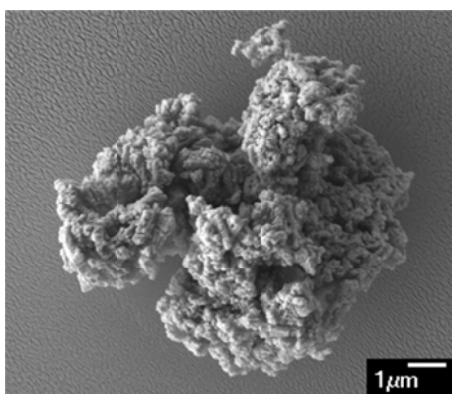


Figura 58. Microscopia eletrônica de varredura do produto da condição de síntese 7, após 24 horas de reação.

A condição de síntese 7 apresentou produto essencialmente amorfo em 5 e 24 horas de síntese, diferentemente do observado para as demais condições de síntese realizadas em pH 4,5 (condições 1, 2 e 3), para as quais foi verificada formação de microesferas (microesferas porosas ou microesferas Tipo-Flor) em tempos curtos de reação. Esta constatação sugere que as altas concentrações de reagentes utilizadas na condição de síntese 7 não favorecem a formação de microesferas.

4.9. Caracterização Espectroscópica dos produtos de síntese – Espectroscopia de Fluorescência

Uma ampla variedade de segmentos do tipo fenazínicos (com diversos possíveis substituintes) apresenta, tipicamente, banda de transição eletrônica em aproximadamente 600 nm. Isso permite que estes cromóforos sejam investigados pela técnica Raman ressonante, através da utilização de radiação excitante neste comprimento de onda, embora eles também apresentem forte fluorescência nesta região espectral. Na tentativa de se verificar a ocorrência destes segmentos nos produtos de síntese, as amostras foram submetidas à análise por espectroscopia Raman em 632,8 nm. Entretanto, as amostras apresentaram elevada fluorescência, impossibilitando a observação do espectro Raman.

Na tentativa de se contornar o problema de fluorescência, as amostras sólidas foram suspensas em água e dispersas sobre filmes finos de ouro de 80 nm de espessura. É sabido que a interação de amostras fluorescentes com metais suprime a fluorescência através perda da energia por processos não radioativos [40]. Não foi possível suprimir a fluorescência apresentada pelas amostras utilizando-se esse método. Uma possível explicação para isso está na dependência da distância entre a molécula e a superfície metálica envolvida neste processo. Observando-se que as amostras em geral apresentaram-se como esferas e agregados de tamanho da ordem de micrômetros, a quantidade de produto longe da superfície metálica é tal que a supressão de fluorescência não ocorre de maneira eficiente.

Outra dificuldade enfrentada foi tendência de formar aglomerados quando as dispersões são depositadas e secas sobre a superfície de ouro, o que também dificulta o contato entre as espécies químicas e a superfície. Para contornar esta

dificuldade, a menor quantidade possível de cada amostra foi dispersa em aproximadamente 2 mL de água deionizada para a deposição sobre a superfície de ouro, visando diminuir o contato entre as partículas sólidas. A cada análise Raman em que não se conseguiu supressão suficiente da fluorescência, maior quantidade de água foi adicionada, aos poucos, para nova tentativa. O procedimento foi repetido diversas vezes, para cada um dos produtos (diferentes tempos) das diferentes condições de síntese. Entretanto, não se obteve sucesso com o uso deste método.

Outra tentativa realizada foi depositar as amostras sobre lâmina de vidro e realizar o recobrimento com camadas de 6 a 10 nm de ouro (utilizando-se *sputtering* para deposição). Esperava-se, com este método, aumentar o contato das espécies químicas com as partículas de ouro, e conseqüentemente aumentar a eficiência da supressão. A espessura das camadas foi aumentada, buscando melhorar a supressão. Entretanto em 10 nm observou-se apenas o sinal da superfície de ouro em diferentes pontos da amostra por excesso de recobrimento. Portanto, não foi obtido êxito pela utilização deste método.

A terceira tentativa para a supressão da fluorescência foi a utilização de solução coloidal de ouro. A menor quantidade possível de cada amostra (coletada com a ponta de uma espátula fina) foi diluída em 500 μL de NMP (N-metil pirrolidona). 5 μL desta solução foram transferidos para 500 μL de uma suspensão coloidal de ouro. Este método não se mostrou eficiente.

Outro método utilizado foi adicionar o produto sólido em solução de Brometo de Potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), explorando a propriedade que íons pesados (como iodeto e brometo) possuem, de favorecer transições não radiativas da espécie no estado excitado singlete. Entretanto, este método também não se mostrou eficiente.

As amostras foram analisadas por fluorimetria, realizando-se medidas de emissão de fluorescência. Os resultados obtidos para as amostras foram comparados com os resultados de padrões de AnBzq, fenazina e fenazina substituída (fenosafranina), cujas estruturas são mostrados na Figura 59. Os padrões foram escolhidos de maneira a representar as possíveis estruturas presentes nos adutos da anilina, verificada com o produto caracterizado em pH 3 da referência 19 (Figura 60).

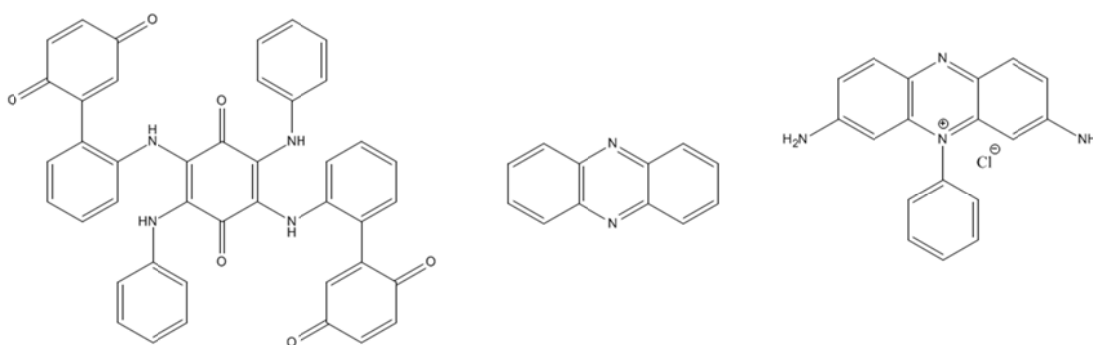


Figura 59. Padrões utilizados para medidas de fluorescência. a) AnBzq b) Fenazina e c) Fenosafranina (fenazina substituída)

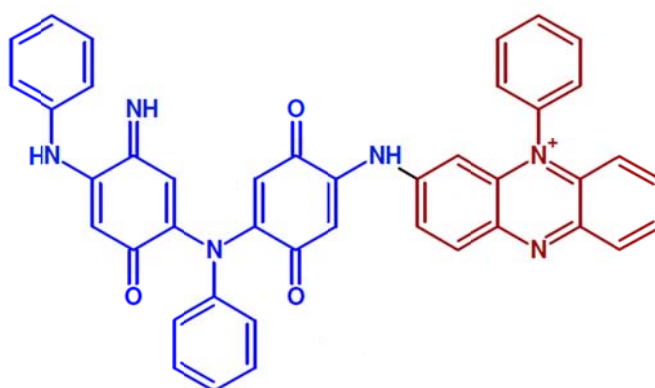


Figura 60. Estrutura química do produto caracterizado em pH 3 [1].

Os resultados obtidos na análise de emissão de fluorescência para os padrões AnBzq, fenazina e fenosafranina, são mostrados na Figura 61.

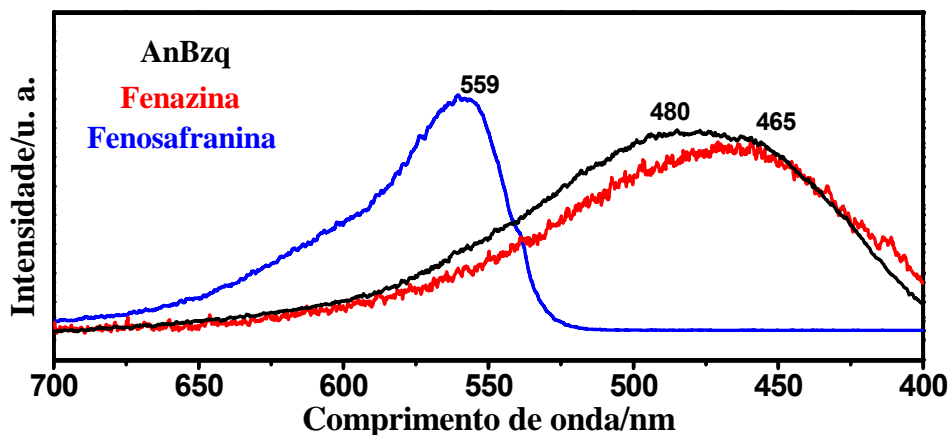


Figura 61. Espectro de emissão de fluorescência do padrão AnBzq (em preto) e fenazina (em vermelho). Comprimento de onda de excitação em 370 nm para AnBzq e fenazina, e em 538 nm para o padrão fenosafranina.

Os padrões AnBzq e fenazina apresentaram máximos de emissão de fluorescência muito próximos, em 480 e 465 nm, respectivamente, enquanto o padrão fenosafranina apresentou máximo de emissão de fluorescência em 559 nm.

A Figura 62 mostra o espectro de emissão de fluorescência do produto de 5 horas da condição de síntese 1 (S1 5h), em comparação com os espectros de emissão dos padrões AnBzq e fenazina.

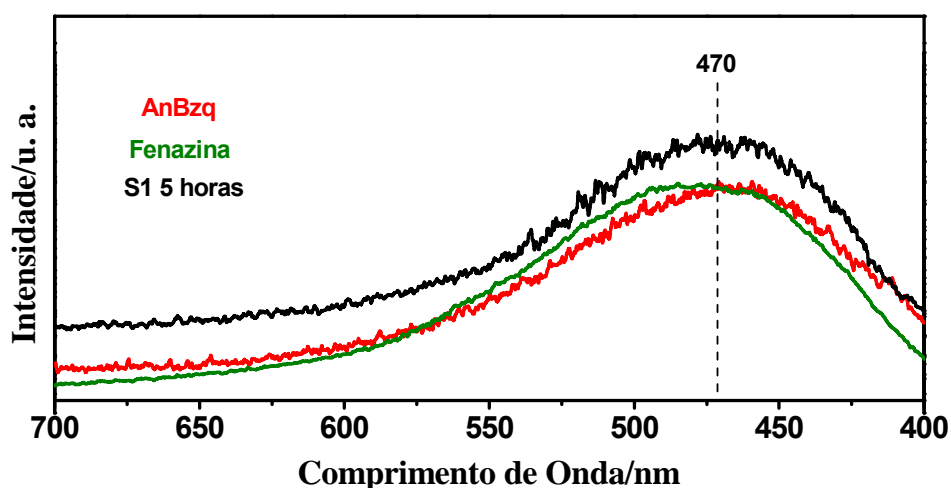


Figura 62. Espectro de emissão de fluorescência dos padrões AnBzq e fenazina, e espectro de emissão do produto da condição de síntese 1 após 5 horas de reação (S1 5h). Comprimento de onda de excitação em 370 nm.

Os produtos das demais condições de síntese apresentaram espectros de emissão bastante similares entre si, com máximo de emissão em aproximadamente 470 nm e, portanto não são mostrados.

A verificação, por espectroscopia de fluorescência, de que os produtos de síntese apresentam máximo de emissão de fluorescência semelhante à fenazina não substituída e bastante diferente do padrão de fenazina substituída (fenosafranina), é um resultado contrário ao proposto em estudo anterior [19], no qual o segmento fenazínico proposto no produto de síntese era uma fenazina substituída (estrutura em vermelho da Figura 60). A possibilidade de que os segmentos fenazínicos que constituem o produto da condição de síntese do trabalho anterior [19] sejam diferentes do caracterizado no presente estudo, não pode ser descartada. Entretanto, também pode ser colocada em dúvida a sensibilidade do Raman para distinguir segmentos fenazínicos substituídos de não substituídos.

No estudo anterior do nosso grupo [19], para a caracterização de segmentos fenazínicos do produto de síntese, espectros Raman dos produtos de síntese foram obtidos para radiação 632,8 nm (com substrato de ouro) e comparados com o espectro Raman de um padrão de fenazina fenil substituída (O-safranina) para mesmo comprimento de onda de excitação. O padrão de fenazina substituída apresentou bandas características em 1372 (ν_{C-N^+}) e 613 (δ_{anel}) cm^{-1} [19] enquanto os produtos de síntese apresentaram bandas em aproximadamente 1370 e 610 cm^{-1} . Tal correspondência permitiu que segmentos fenazínicos fenil substituídos fossem caracterizados como pertencentes à estrutura química dos adutos de anilina sintetizados.

A Figura 63 mostra o espectro Raman para radiação 632,8 nm de fenazina não substituída.

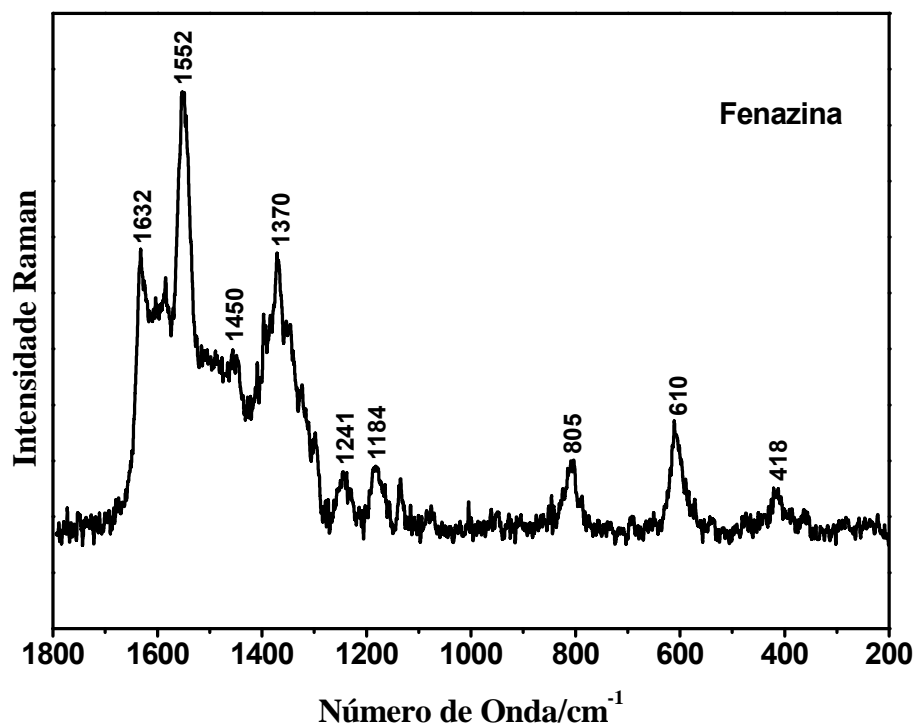


Figura 63. Espectro Raman para radiação 632,8 nm de fenazina.

O resultado obtido mostra que o padrão de fenazina não substituído apresenta bandas características em 610 e 1370 cm^{-1} , podendo ainda ser usadas as bandas em 1552 e 1632 cm^{-1} , caso não ocorra variação de atividade das bandas na matriz inorgânica. A semelhança deste espectro com o espectro Raman de O-safranina (Figura 64) demonstra que o Raman não possibilita boa distinção entre segmentos fenazínicos substituídos de não substituídos. Portanto, outras técnicas de identificação são necessárias para correta identificação de segmentos fenazínicos nos produtos de síntese. No presente estudo, os resultados de espectroscopia de fluorescência foram então considerados suficientes para descartar a presença de segmento fenazínico substituídos.

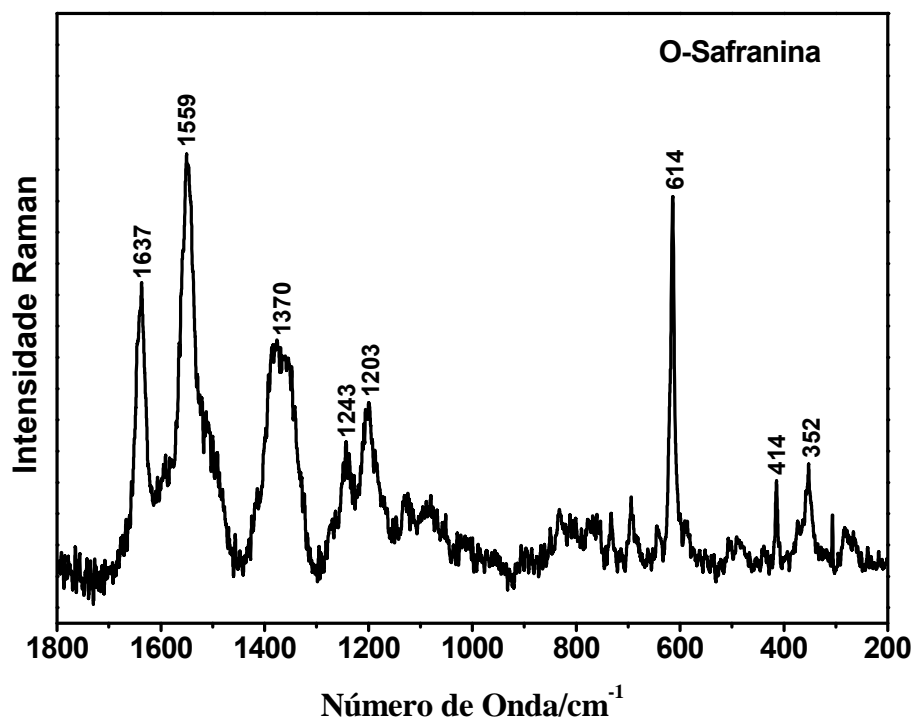


Figura 64. Espectro Raman para radiação 632,8 nm de O-safranina.

O fato de que os produtos das diferentes condições de síntese apresentaram uma única banda larga de emissão de fluorescência coincidente com os comprimentos de onda máximo de emissão dos padrões AnBzq e fenazina (Figura 62), levaram ao questionamento de se de fato estava sendo observado o espectro de emissão de fluorescência de uma ou de mais espécies. Para solucionar este problema, foram realizadas medidas de superfície de excitação e emissão de fluorescência para os produtos de síntese e para os padrões de AnBzq e fenazina.

As Figuras 65, 66 e 67 mostram, respectivamente, a superfície de excitação e emissão de fluorescência dos padrões fenosafranina, fenazina e AnBzq, respectivamente. A Figura 68 apresenta a superfície de excitação e emissão de fluorescência para o produto condição de síntese 2 após 5 horas de síntese. Os demais produtos de síntese apresentaram superfícies de excitação e emissão bastante similares e, portanto não são mostrados. O resultado obtido para o produto

da condição de síntese 2 foi escolhido por apresentar espectro com melhor relação sinal/ruído, que facilita a observação da superfície tridimensional.

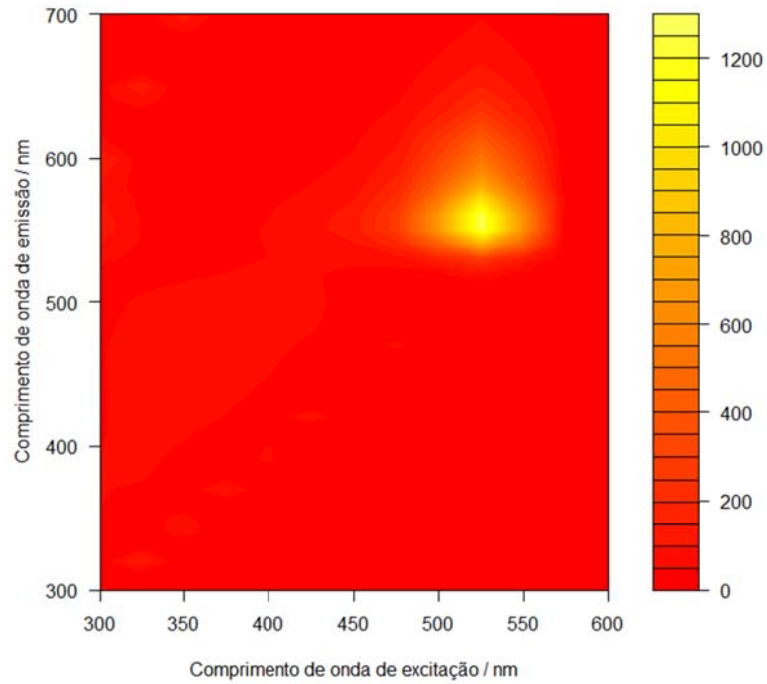


Figura 65. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para fenosafranina.

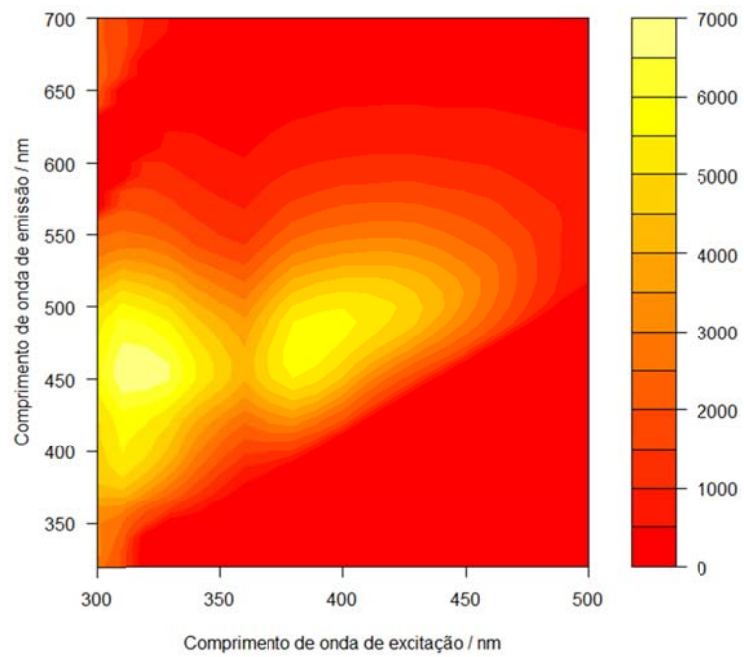


Figura 66. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para fenazina.

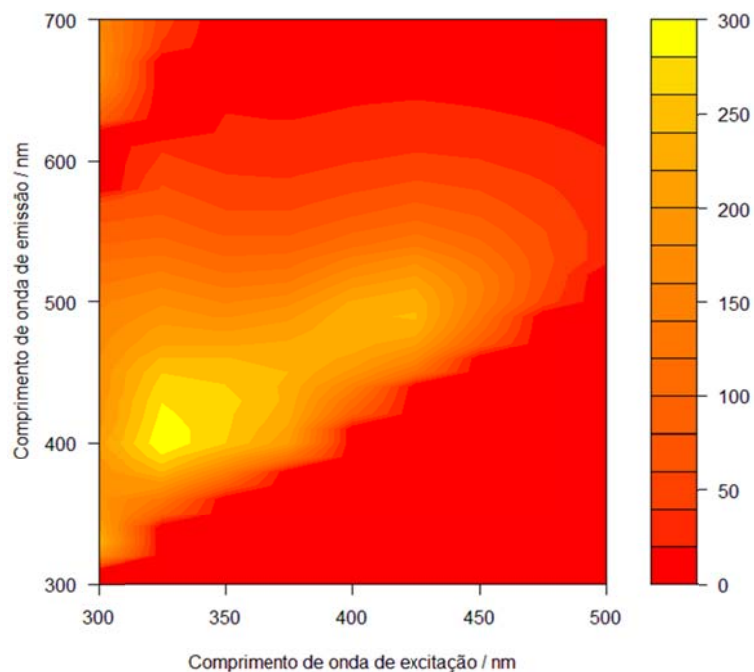


Figura 67. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para AnBzq.

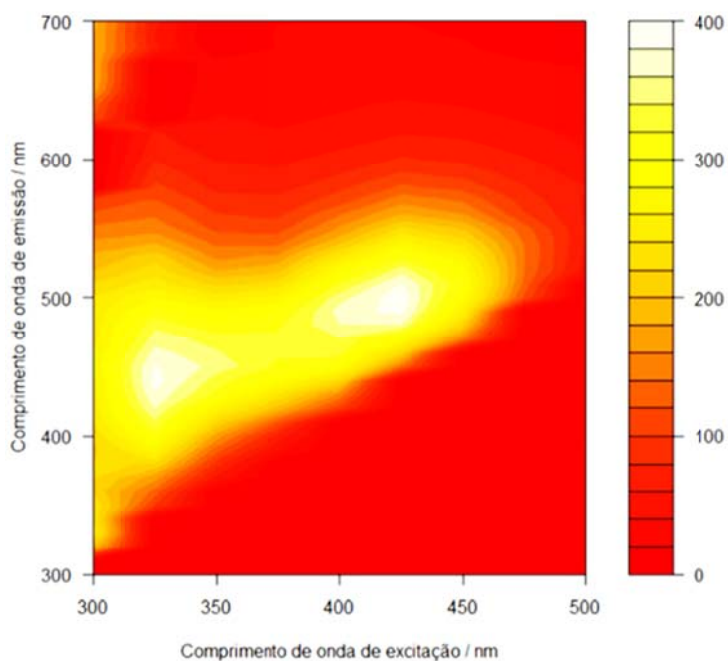


Figura 68. Superfície de excitação e emissão de fluorescência para o produto da condição de síntese 2 após 5 horas de reação.

O padrão de fenosafranina apresenta único máximo de excitação em aproximadamente 530 nm e emissão em aproximadamente 560 nm (Figura 65), não sendo encontrado padrão de emissão e excitação semelhante para o produto de

síntese (Figura 68), o que permite descartar a presença de segmentos fenazínicos fenil substituído no produto de síntese.

O padrão de fenazina (Figura 66) apresenta um máximo de excitação em aproximadamente 315 nm e emissão em aproximadamente 460 nm (com ombro em aproximadamente 375 nm de excitação), em concordância com o primeiro máximo observado para o produto de síntese (Figura 68). O composto Anbzq (Figura 67) apresenta dois fluoróforos, um com excitação em 330 nm e emissão em 410 nm, e outro, pouco intenso, descrito por uma excitação em aproximadamente 425 nm e emissão em aproximadamente 490 nm, este último concordando com o segundo máximo (menos intenso) observado para os produtos de síntese (Figura 68). É importante observar que o primeiro máximo (excitação em 330 nm e emissão em 410 nm) apresentado pelo padrão AnBzq está muito próximo do apresentado pelo padrão fenazina (excitação em aproximadamente 315 nm e emissão em aproximadamente 460 nm), e que isso pode prejudicar sua observação quando se considera a presença dos dois fluoróforos (AnBzq e fenazina) no produto de síntese.

A Figura 69 mostra a curva de emissão em 425 nm de excitação, obtida a partir da superfície de emissão e excitação do produto de 5 horas da condição de síntese 1 (S1 5 horas) e do padrão AnBzq. A curva de emissão em 425 nm de excitação foi escolhida por se apresentar na região de máximo de intensidade observada na superfície de nível de emissão e excitação dos dois compostos.

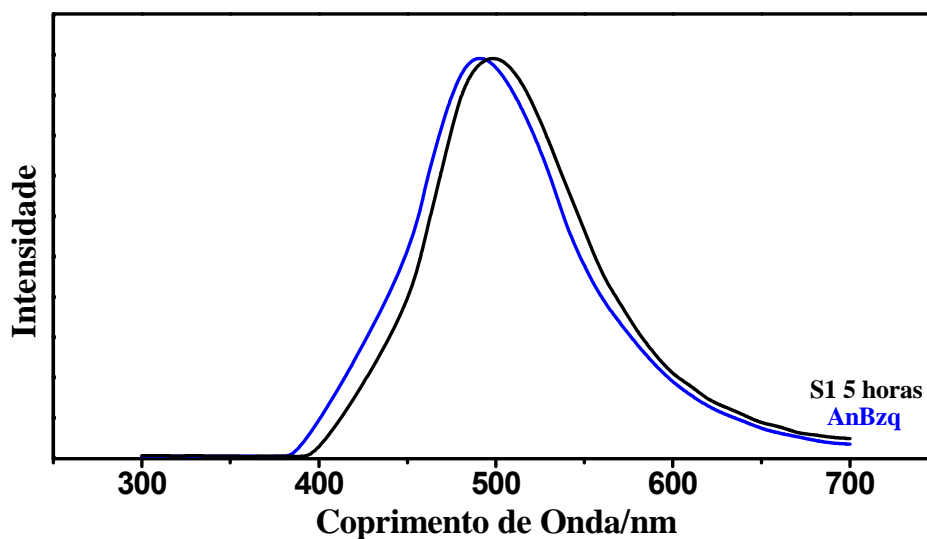


Figura 69. Curvas de emissão em 425 nm de excitação para o produto de 5 horas da condição de síntese 1 (S1 5 horas, curva em preto) e do padrão AnBzq (curva em azul).

É observada semelhança no perfil da curva de emissão do produto de 5 horas da condição de síntese 1 e do padrão AnBzq, com máximos de intensidade de emissão bastante próximos (comprimento de onda de emissão em aproximadamente 494 nm).

Os resultados de excitação e emissão de fluorescência mostram, portanto, que o produto de síntese é composto por segmentos do tipo aduto de Michael, como já observado por Raman ressonante.

A Figura 70 apresenta a curva de emissão em 325 nm de excitação obtida a partir da superfície de emissão e excitação do produto de 5 horas da condição de síntese 1 (S1 5 horas), assim como a curva de emissão em 330 nm de excitação obtida a partir da superfície de emissão e excitação do padrão Fenazina. Os comprimentos de onda de excitação foram assim escolhidos por representarem a região de máximo de intensidade observada na superfície de nível de emissão e excitação dos dois compostos.

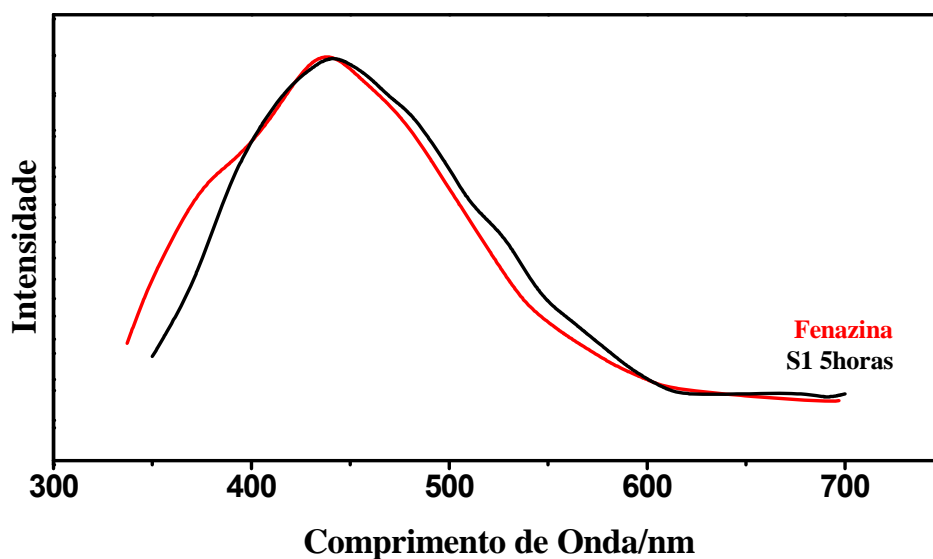


Figura 70. Curva de emissão em 325 nm de excitação para o produto de 5 horas da condição de síntese 1 (S1 5 horas, curva em preto) e curva em 330 nm de excitação para o padrão Fenazina (curva em vermelho).

É observada alguma semelhança no perfil da curva de emissão do produto de 5 horas da condição de síntese 1 e do padrão Fenazina, com máximos de intensidade de emissão bastante próximos (comprimento de onda de emissão em aproximadamente 452 nm). Diferenças são observadas quanto ao ombro apresentado pelo padrão Fenazina, que não é observado para o produto de síntese. Esta observação pode ser justificada uma vez que o fluoróforo presente no composto de síntese encontra-se ligado à estrutura do aduto, diferente do padrão Fenazina (que constitui o fluoróforo sem substituição), o que pode contribuir para diferenças no perfil de emissão.

Os resultados de fluorescência confirmam, portanto, a presença de segmentos tipo Fenazina (segmento fenazínico não substituído) no produto de síntese.

4.10. Proposta de estrutura química para os adutos de anilina caracterizados como produto de síntese

Uma possível proposta para os adutos de anilina (utilizando-se dados obtidos por ESI-TOF-MS, Figura 71) é representada na Figura 72.

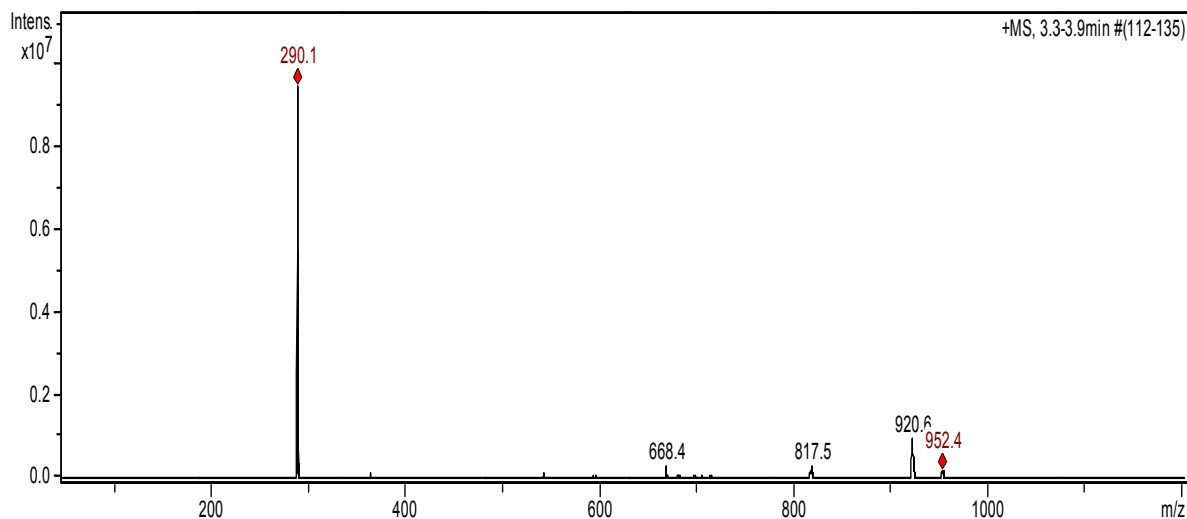


Figura 71. ESI-TOF-MS do produto da condição de síntese 1 após 24 horas de síntese.

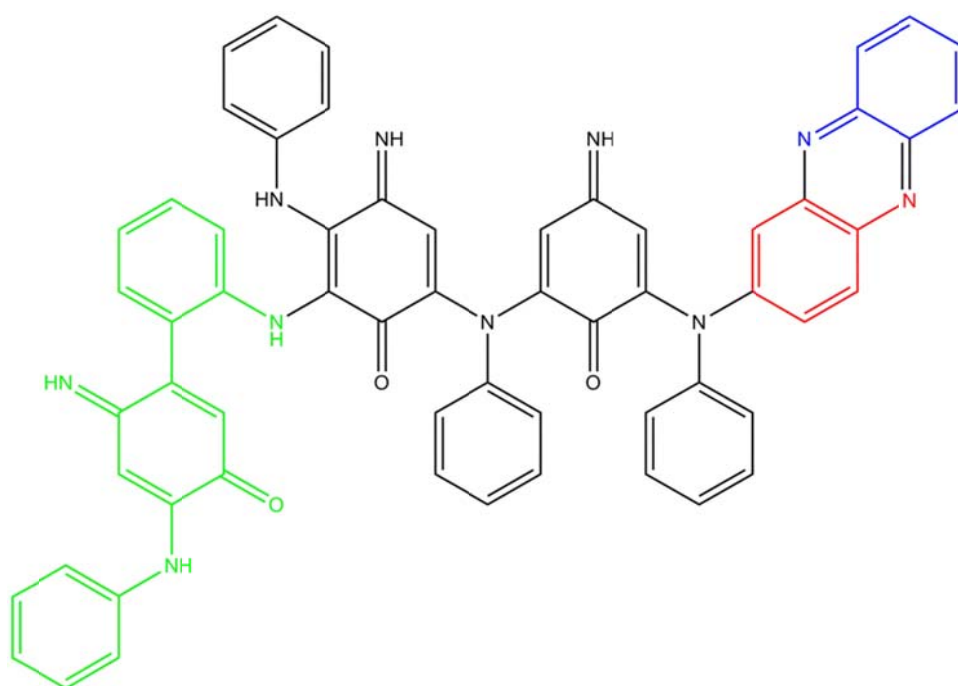


Figura 72. Proposta de estrutura química a partir dos resultados de espectroscopia de fluorescência e ESI TOF MS.

O primeiro pico, em 290,1 m/z em vermelho no espectro de massa, observado no espectro de massas do produto da condição de síntese 1 após 24 horas de síntese, representa o fragmento mais instável da molécula, observando a forte intensidade apresentada por este pico. Uma proposta que representa este fragmento é ilustrada na Figura 72, pelo segmento em verde da molécula representada, cuja massa calculada é $288,18 \text{ g mol}^{-1}$. O pico, em 952,4 m/z em vermelho no espectro de massas, corresponde ao aduto da anilina ionizado e não fragmentado apresentado na Figura 72. Nesta proposta, pressupõe-se a formação de um segmento fenazínico na cadeia oligomérica ocorrendo a partir de um acoplamento na posição para (em vermelho) seguida por uma adição em orto à outra molécula de anilina (em azul), com massa molar de $953,2 \text{ g mol}^{-1}$.

A caracterização dos produtos de síntese mostrou, portanto, que os produtos de oxidação de anilina em meio tamponado fracamente ácido tem como produto majoritário de síntese adutos de anilina constituídos por segmentos adutos tipo 1,4-Michael e segmentos fenazínicos, e que variações nos parâmetros de condição de síntese, tais como concentrações dos reagentes e pH, podem influenciar de maneira sensível na hidrólise e oxidação do produto formado. Além disso, o estudo de diferentes condições de síntese permitiu maior compreensão a cerca da determinação da morfologia do produto, indicando dependência da interação dos adutos de anilina entre si e com o meio reacional, que dependendo das condições de síntese interagem favoravelmente, resultando na formação de esferas.

5. Conclusões

Produtos de adição 1,4-Michael de anilina e benzoquinona monoimina e unidades fenazínicas foram caracterizados como produto majoritário de síntese para todas as diferentes condições de síntese realizadas em meio tamponado pH 3 e pH 4,5. Além disso, a verificação de formação de produto de polimerização cabeça-cauda apenas nas condições em pH 3 mostraram que pH 4,5 é mais favorável para a formação de adutos de anilina (produto adição 1,4-Michael de anilina e benzoquinona monoimina e unidades fenazínicas). Os segmentos fenazínicos identificados nos diferentes produtos de síntese foram identificados como segmentos fenazínicos não substituídos, diferente do segmento fenazínico substituído caracterizado em estudo anterior do nosso grupo. Essa diferença na caracterização é devido ao uso nesse trabalho não somente da espectroscopia Raman ressonante, mas também da espectroscopia de fluorescência, que permitiu melhor distinção entre segmentos fenazínicos substituídos de não substituídos. Seria importante caracterizar por Fluorescência os produtos formados nas condições dos trabalhos anteriores do grupo.

O processo secundário de hidrólise e oxidação dos nitrogênios imínicos do produto majoritário inicialmente formado se mostrou mais complexo do que se conhecia até o presente, não estando simplesmente vinculado à presença de oxidante em excesso, mas sim das concentrações relativas e absolutas de ambos os reagentes, como também do pH reacional.

Diferenças fundamentais foram percebidas entre os produtos das diversas condições de síntese, quanto à evolução morfológica do produto para microesferas. É bastante discutido na literatura que segmentos fenazínicos desempenham papel

crucial na formação de PANI com morfologia definida [19, 21, 22]. Os resultados de fluorescência confirmam a formação de segmentos fenazínicos em todas as condições de sínteses empregadas. Entretanto, a relação entre evolução da hidrólise do produto formado com a evolução do produto para microesferas, mostra também que existe uma dependência para a formação desta morfologia com a capacidade de interação entre adutos de anilina, o que pode ser determinado pelo grau de protonação dos nitrogênios imínicos (que carregados contribuem para a repulsão entre os adutos de anilina), segundo a proposta apresentada. A morfologia pode ainda ser determinada pela capacidade de interação entre os adutos de anilina dada pelas condições do meio reacional, como a concentração dos reagentes.

A modificação de parâmetros experimentais causou efeito sobre a eficiência de formação de esferas, uma vez que apenas as condições de sínteses realizadas sob pH 4,5 apresentaram estruturas esféricas em tempos iniciais de síntese. Além disso, os diferentes tipos de estruturas (microesferas lisas ou porosas, e microesferas Tipo-Folha), em diferentes tempos reacionais e para cada condição de síntese, indicaram e corroboraram com o observado na literatura [25], na qual é sugerido que a formação de esferas Tipo-Folha deve ser um estágio intermediário na formação de esferas, sendo determinado e guiado pelas condições reacionais.

A formação de PANI-ES foi verificada nas condições de síntese realizadas em pH 3, exceto na condição nas quais foram utilizadas concentrações bastante diluídas de reagentes (condição de síntese 4). Para as condições de síntese realizadas em pH 4,5, PANI-ES foi verificada como produto de síntese apenas na condição na qual foram utilizadas altas concentrações de reagentes (condição de síntese 7). Estas verificações podem ser interpretadas como a possibilidade de existência de uma concentração local de íons de hidrogênio no meio reacional devido a formação de

gradientes de concentração pela alta concentração de reagentes, dando origem a regiões de menor pH, suficientes para permitir a ocorrência de polimerização cabeça-cauda. Este resultado corrobora a afirmação de que a concentração absoluta dos reagentes influi na determinação do produto final.

6. Referências Bibliográficas

1. Sapurina IY, Stejskal J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products. *Russian Chemical Reviews*. 2010; 79(12) 1123-1143.
2. MacDiarmid AG, Epstein AJ. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989; 88, 317-332.
3. Tran HD, D'Arcy JM, Wang Y, Beltramo PJ, Strong VA, Kaner RB, J. The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures. *Journal of Materials Chemistry*. 2011; 21 (11), 3534-3550.
4. Virji, S; Fowler, JD; Baker, CO; et al. Polyaniline nanofiber composites with metal salts: Chemical sensors for hydrogen sulfide. *Small*. 2005; 1(6), 624-627.
5. Martin, CR. Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures. *Accounts of Chemical Research*. 1995; 28(2), 61-68.
6. Higuchi, M; Ikeda, I; Hirao, T. A novel synthetic metal catalytic system. *Journal of Organic Chemistry*. 1997; 62(4), 1072-1078.
7. Izumi CMS et al. Spectroscopic investigation of the interactions between emeraldine base polyaniline and Eu(III) ions. *Synthetic Metals*. 2008; 159(5-6), 377-384.
8. MacDiarmid AG, Chiang JC, Richter AF, Somasiri NLD, Epstein AJ. Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis. *Conducting Polymers*. 1987; 105-120.
9. Stejskal J, Sapurina I, Trchová M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in the formation. *Progress in Polymer Science*. 2010; 35, 1420–1481.

10. Surwade SP, Dua V, Manohar N, Manohar, SK, Beck E, Ferraris JP. Oligoaniline intermediates in the aniline-peroxydisulfate system. *Synth. Met.* 2009; 159, 445-455.
11. Trchová M, Sedenková I, Konyushenko EN, Stejskal J, Holler P, Ciric-Marjanovic G. Evolution of Polyaniline Nanotubes: the oxidation of Aniline in Water. *J. Phys. Chem. B.* 2006; 110, 9461-9468.
12. Zujovic ZD, Zhang L, Bowmaker GA, Kilmartin PA, Travas-Sejdic J. Self-Assembled, Nanostructured Aniline Oxidation Products: A Structural Investigation. *Macromolecules.* 2008, 41, 3125-3135.
13. Liu P, Zhang L. Hollow Nanostructured Polyaniline: Preparation, Properties and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 2009; 34 (1-2)75-87.
14. Tran HD, D'arcy JM, Wang Y, Beltramo PJ, Strong VA, Kaner RB. The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3534–3550.
15. Wang X, Liu N, Yan X, Zhang W, Wei Y. Alkali-guided Synthesis of Polyaniline Hollow Microspheres. *Chem Lett.* 2005; 34(1), 42-43.
16. Silva CHB, Ferreira DC, Constantino VRL, Temperini MLA. Characterization of the products of aniline peroxydisulfate oligo/polymerization in media with different pH by resonance Raman spectroscopy at 413.1 and 1064 nm excitation wavelengths. *J. Raman Spectrosc.* 2011, 42, 1653–1659.
17. Venâncio EC, Wang PC, MacDiarmid AG. The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline. *Synth. Met.* 2006, 156, 357-369.

18. Surwade SP, Dua V, Manohar N, Manohar, SK, Beck E, Ferraris JP. Oligoaniline intermediates in the aniline-peroxydisulfate system. *Synth. Met.* 2009, 159, 445-455.
19. Ferreira DC, Dissertação de Mestrado IQUSP 2010. Ferreira DC, Pires JR, Temperini MLA. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 1368–1375.
20. Zujovic ZD, Laslau C, Bowmaker GA, Kilmartin PA, Webber AL, Brown SP, Travas-Sejdic J. Role of Aniline Oligomeric Nanosheets in the Formation of Polyaniline Nanotubes. *Macromolecules.* 2010,43, 662–670.
21. He D, Wu Y, Xu B. Formation of 2,3-diaminophenazines and their self-assembly into nanobelts in aqueous medium. *European Polymer Journal* 2007; 43, 3703–3709.
22. Chiou N, James lee L, Epstein AJ. Self-Assembled Polyaniline Nanofibers/Nanotubes. *Chem. Mater.* 2007;19,3589-3591.
23. Zhou C, Han J, Guo R. Controllable Synthesis of Polyaniline Multidimensional Architectures: From Plate-like Structures to Flower-like Superstructures. *Macromolecules.* 2008; 41, 6473-6479.
24. Zhao Y, Tomsik E, Wang J, Moravková Z, Zhiquanov A, Stejskal J, Trchová M. Self-assembly of aniline oligomers. *Chem Asian J.* 2013; 8(1):129-137.
25. Zhao Y, Stejskal J, Wang J. Towards directional assembly of hierarchical structures: aniline oligomers as the model precursors. *Nanoscale*, 2013, 5, 2620.
26. Izumi CMS, Tese de Doutorado IQUSP 2006.
27. Kang ET, Neoh KG, Tan KL. A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog. Polym. Sci.* 1998; 23(2), 277-324.

28. Huang WS, MacDiarmid AG. Optical-properties of polyaniline. *Polymer*. 1993; 34(9), 1833-1845.
29. Silva CHB, Ferreira DC, Ando RA, Temperini MLA. Aniline-1,4-benzoquinone as a model system for the characterization of products from aniline oligomerization in low acidic media. *Chemical Physics Letters*. 2012; 551, 130–133.
30. Furukawa Y, Hara T, Hyodo Y, Harada I. Vibrational spectra of polyaniline and its ¹⁵N- and ²H-substituted derivatives in as-polymerized, alkali-treated and reduced states. *Synthetic Metals*. 1986; 16, 189-198.
31. Furukawa Y, Ueda F, Hyodo Y, Harada I, Nakajima T, Kawagoe T. Vibrational spectra and structure of polyaniline. *Macromolecules*. 1988; 21(5), 1297-1305.
32. Boyer MI, Quillard S, Rebourt E, Louarn G, Buisson JP, Monkman A, Lefrant S. Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach. *J. Phys. Chem. B*. 1998; 102(38), 7382-7392.
33. Quillard S, Louarn G, Buisson JP, Lefrant S, Masters J, MacDiarmid AG. Vibrational analysis of the reduced form of polyaniline – the leucoemeraldine form. *Synth. Met.* 1992; 50(1-3), 525-530.
34. Quillard S, Louarn G, Lefrant S, MacDiarmid AG. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine and pernigranilina bases. *Phys. Rev. B*. 1994; 50(17), 12496-12508.
35. Cochet M, Louarn G, Quillard S, Buisson JP, Lefrant S. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. *J. Raman Spectrosc.* 2000; 31(12), 1041-1049.

36. Boyer M, Quillard S, Louarn G, Frouer G, Lefrant S. Vibrational study of the FeCl_3 – doped dimer of polyaniline: A good model compound of emeraldine salt. *J. Phys. Chem. B.* 200; 104(38), 8952-8961.
37. Niaura G, Mazeikiene R, Malinauskas A. Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy. *Synth. Met.* 2004; 145(2-3), 105-112.
38. Quillard S, Boyer MI, Cochet M, Buisson JP, Louarn G, Lefrant S. Spectroelectrochemical measurements of the conducting form of polyaniline and related oligomers. *Synth. Met.* 1999; 101(1-3), 768-771.
39. Silva CHB, Ferreira DC, Constantino VRL, Temperini MLA. Characterization of the products of aniline peroxydisulfate oligo/polymerization in media with different pH by resonance Raman spectroscopy at 413.1 and 1064 nm excitation wavelengths. *J. Raman Spectrosc.* 2011; 42(8), 1653-1659.
40. Jihad René Albani. *Principles and applications of fluorescence spectroscopy*. Oxford: Blackwell, 2007.
41. Choudhury SD, Basu S. Interaction of phenazine with water and DNA bases. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2005; 62(1-3): 736-739.
42. Li Y, Cao Y, Gao J, Wang D, Yu G, Heeger AJ. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals.* 1999; 99, 243–248.
43. Viva FA, Andrade EM, Molina FV, Florit MI. Electropolymerization of 2-methoxy aniline. Electrochemical and spectroscopical product characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1999; 471(2), 180-189(10).

44. Viva FA, Andrade EM, Florit MI, Molina FV. Electropolymerization of 2-methoxyaniline. Polymerization kinetics and phenazine insertion at low monomer concentration. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 2293-2300.
45. Wu, CG; Bein, T. Conducting Polyaniline Filaments in a mesoporous channel host. *Science*. 1994; 264(5166), 1757-1759.
46. M.J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
47. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
48. C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785.
49. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. AB-INITIO calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
50. Wei, ZX; Wan, MX. Hollow microspheres of polyaniline synthesized with an aniline emulsion template. *Advanced Materials*. 2002; 14(18), 1314-1317.
51. Zhang, Hongming; Li, Yingping; Wang, Xianhong; et al.. A facile route to hollow microspherical polyaniline. *Polymer*. 2011; 52(19), 4246-4252.
52. Avlyanov, J. K.; Josefowicz, J. Y.; MacDiarmid, A. G. Atomic force microscopy surface morphology studies of 'in situ' deposited polyaniline thin films. *Synth. Met.* 1995; 73, 205-208.
53. Zujovic ZD, Zhang L, Bowmaker GA, Kilmartin PA, Travas-Sejdic J. Self-Assembled, Nanostructured Aniline Oxidation Products: A Structural Investigation. *Macromolecules*. 2008, 41, 3125-3135.

54. Nobrega MM, Silva CH, Constantino VR, Temperini ML. Spectroscopic Study on the Structural Differences of Thermally Induced Cross-Linking Segments in Emeraldine Salt and Base Forms of Polyaniline. *J Phys Chem B*. 2012; 116(48), 14191-14200.

55. Stejskal, Jaroslav; Sapurina, Irina; Trchova, Miroslava; et al. Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres. *Macromolecules*. 2008; 41(10), 3530-3536.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Isabela Ferreira Sodré dos Santos

Data de nascimento: 25 de novembro de 2013

Campinas – SP - Brasil

EDUCAÇÃO

Colégio Politécnico Bento Quirino

Curso: Técnico com habilitação em Química

Curso: Ensino Médio

Cidade: Campinas-SP

Período: janeiro/2003 a dezembro/2005

Universidade de São Paulo

Curso: Bacharelado em Química com habilitação em Química Forense

Ribeirão Preto – SP

Período: janeiro/2007 a dezembro/2010

OCUPAÇÃO

Universidade de São Paulo

Bolsista de Mestrado, CNPq, processo 132639/2011-4.

Vigência da bolsa: 03/2011 a 02/2013

Orientadora: Marcia Laudelina Arruda Temperini

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

1. SANTOS, IFS; Temperini MLA. Caracterização estrutural dos materiais esféricos obtidos da oxidação de anilina com persulfato de amônio em pH 4,5. Apresentação de painel na 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.
2. SANTOS, IFS; Temperini MLA . Oligômeros de anilina - Estudo da influência de parâmetros de sínteses. . Apresentação de painel no II Congresso Institucional do IQ-USP, 2011.
3. Jesus Antônio Velho ; BRUNI, A. T. ; SANTOS, A. R. M. ; Fernanda Pereira Domingues ; Bruna Possato ; Daiana Maria Furlan ; FERNANDES, A. V. M. ; DANIEL, G. R. ; Greyce Kelly Steinhorst Alcantara ; SANTOS, I. F. S. ; MARQUES, L. P. ; Josana Maria Messias ; Lídia Renata Zanão ; AGOSTINHO, T. C. ; Yuri Alexandre Pepe de Andrade . Análise de distância de disparos por residuografia em anteparos: o que o CSI não conta. Apresentação de painel no II Encontro nacional de Química Forense,. 2010.
4. Jesus Antônio Velho ; BRUNI, A. T. ; SANTOS, A. R. M. ; VINICIUS, A. ; Bruna Possato ; Daiana Maria Furlan ; Fernanda Pereira Domingues ; DANIEL, G. R. ; Greyce Kelly Steinhorst Alcantara ; SANTOS, I. F. S. ; MARQUES, L. P. ; Lídia Renata Zanão ; Yuri Alexandre Pepe de Andrade . O ensino grafodocumentoscópico para alunos do curso Química Forense. Apresentação de painel no II Encontro nacional de Química Forense, 2010.