UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DAVID TATSUO ATIQUÊ SAWAZAKI

**Funcionalização de grafite em condições de
Friedel-Crafts**

Ribeirão Preto - SP
2013

DAVID TATSUO ATIQUE SAWAZAKI

**Funcionalização de grafite em condições de
Friedel-Crafts**

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:

Química.

Orientador:

Prof. Dr. Zeki Naal.

Ribeirão Preto - SP

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Sawazaki, David Tatsuo Atique
Funcionalização de grafite em condições de
Friedel-Crafts / David Tatsuo Atique Sawazaki; orientador
Prof. Dr. Zeki Naal. Ribeirão Preto - SP, 2013.
88 f.:il.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em
Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Grafite Funcionalizado.
2. Acilação de Fridel-Crafts.
3. Eletrodo de Pasta de Carbono.
4. Voltametria Cíclica.

Nome: SAWAZAKI, David Tatsuo Atique

Título: Funcionalização de grafite em condições de Friedel-Crafts

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Aprovado em: ____/____/____.

Banca Examinadora

Prof. Dr. : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. : _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico esse trabalho a todos os meus mestres ao longo desse caminho.

AGRADECIMENTOS

Quem acha que galgou determinada conquista ou posição por si só é um tolo.

Agradeço primeiramente a Deus, Trino e Soberano, no qual todas as coisas subsistem. Redentor de um miserável como eu.

Agradeço aos meus pais, que dedicaram suas vidas na minha formação, educação e sustento.

Agradeço à minha namorada Marina, que tornou os dias alegres mais alegres, e os tristes menos tristes.

Agradeço à minha família, meus tios Eduardo, Evandro e Márcia, que em muitos momentos me apoiaram e contribuíram em minha formação, e à minha vó Fauzia, pelo carinho e sustento em todos os momentos.

Agradeço à todos da ABU Ribeirão Preto e de outras cidades, que me foram família em Ribeirão Preto.

Agradeço aos amigos de longa caminhada nesses anos, Jo Jané, Sara Tironi, Rafael Santos, Jonatas Bloch, Marcelo Tavares, Neto, Ester, Éder, Paulinha e Pesado.

Agradeço aos amigos mais recentes, mas cuja amizade é da mesma intensidade: Ricardinho, Lago, Rocha, Camilla e Pedro Gebara, Eduardo (Du), Valdson e Juliana Minutti.

Agradeço aos amigos da faculdade, sempre ao meu redor me apoiando, Henrique, Sandra, Karina, Carol Benevenuto, Renata Reis, Guilherme, Lilian e Joice.

Agradeço a todos do meu laboratório, pelo ensino e paciência comigo: Laila, Perpétua, Carla, Márcia, Gleice, Ana Flávia, Marcela e Profa. Rose.

Agradeço ao Prof. Zeki, que me aceitou como aluno e me orientou, pacientemente respondendo minhas perguntas tolas.

Agradeço a Lâmia por toda ajuda e paciência.

Agradeço às agências de fomento que um dia já me apoiaram, FAPESP, CAPES e INCT-Bioanalítica.

RESUMO

SAWAZAKI, D.T.A. **Funcionalização de grafite em condições de Friedel-Crafts**. 2013. 88 f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2013.

Neste trabalho foi realizada a funcionalização de grafite sem prévio tratamento em condições de Friedel-Crafts. Considerando que o grafite não possui hidrogênio em sua estrutura, não se observa uma reação de substituição eletrofílica. Por outro lado, o trabalho mostra o papel da umidade presente no grafite na reação de funcionalização. Dessa forma, foi proposto um mecanismo para a reação com a participação da água adsorvida no grafite estabilizando o carbocátion formado. O grafite funcionalizado obtido na reação foi utilizado como material eletrodico. Para a reação de funcionalização, quatro moléculas foram utilizadas: ácido ferrocenomonocarboxílico, cloreto de 4-nitrobenzoíla, cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla e ácido 3,4-dinitrobenzóico. Para o estudo das condições ótimas da reação, utilizou-se diferentes potências de radiação no reator de micro-ondas, sendo que a extensão da funcionalização mostrou-se sensível à variação deste parâmetro.

Para a caracterização dos materiais, utilizou-se voltametria cíclica e análise térmica (TG e DTA). Resultados de infravermelho e Ramam são apresentados no Apêndice A. Os resultados eletroquímicos mostraram que os materiais funcionalizados em maiores potências apresentaram maior corrente Faradaica, mas ao mesmo tempo, o material obtido foi mais resistivo. A diferença de potencial relacionada ao processo redox do ferroceno aumentou conforme a extensão da funcionalização, uma vez que um sobrepotencial é necessário devido ao fluxo iônico (para a manutenção da eletroneutralidade) relativo ao número de espécies

envolvidas. Os resultados eletroquímicos também indicaram que a funcionalização do grafite com os nitro compostos foi baixa.

A análise térmica evidenciou que a reação de funcionalização do grafite com o ferroceno resultou em materiais com 15% a 20% (m/m) de material ligado ao grafite. Os materiais funcionalizados a maiores potências apresentaram maior massa ligada ao grafite. A funcionalização com os nitro compostos resultou em materiais com menos de 3% (m/m) de composto ligado ao grafite. Os resultados das duas técnicas mostraram coerência na análise da extensão da funcionalização. O material funcionalizado com o ácido ferrocenomonocarboxílico foi o que apresentou os melhores resultados e propõe-se uma explicação para tal baseado no mecanismo de reação sugerido.

Com o objetivo de melhor elucidar o mecanismo da reação, foram realizadas algumas reações na ausência de alguns reagentes. Por exemplo, quando tenta-se funcionalizar o material sem a presença de cloreto de alumínio ou sem a umidade natural do grafite, a reação não ocorre.

Palavras-chave: 1. Grafite Funcionalizado. 2. Acilação de Fridel-Crafts. 3. Eletrodo de Pasta de Carbono. 4. Voltametria Cíclica.

ABSTRACT

SAWAZAKI, D.T.A. **Graphite functionalization in Fridel-Crafts conditions.** 2013. 88 f. Dissertation (M.Sc. - Postgraduate program in Chemistry) - Faculty of Philosophy, Sciences and Literature, University of São Paulo, Ribeirão Preto - SP, 2013.

In this work natural graphite functionalization in Fridel-Crafts conditions is performed using a one-step microwave assisted reaction. Since there is no hydrogen in graphite structure, it is not possible to observe electrophilic substitution. On the other hand this work shows the role of the moisture present on graphite in the functionalization reaction under this condition. Therefore, a reaction mechanism with the participation of the water naturally adsorbed on graphite stabilizing the formed carbocation has been suggested. After the reaction, the functionalized graphite was used as electrode material. Four molecules were used to functionalize graphite: Ferrocene monocarboxylic acid, 4-nitrobenzoyl chloride, 3,5-dinitrobenzoyl chloride and 3,4-dinitrobenzoic acid. To study the optimal conditions of the reaction, the microwave radiation power was varied and the extent of the functionalization on graphite was sensitive to this parameter. Two techniques were used to characterize the materials, cyclic voltammetry and thermal analysis (TG and DTA). IR and Raman data are shown in appendix A. Electrochemical results have shown that the materials functionalized at higher microwave radiation power have higher Faradaic current, but are more resistive. The potential difference between the peaks of the redox process of ferrocene increased with the extent of functionalization. This occurs because an overpotencial is needed to compensate the ionic flux (in order to maintain the electroneutrality) related to the number of species involved. The electrochemical results also indicated that the extent of

functionalization of graphite with the nitro compounds was low. The thermal analysis have shown that the functionalization of graphite with ferrocene lead to values between 15% to 20% (m/m) of compound in the material. The materials functionalized at higher microwave radiation power presented higher relative mass in the material. The reaction with the nitro compounds lead to less than 3% (m/m) of compound in the final material. The results of both techniques were coherent about the extent of functionalization. The material functionalized with ferrocene monocarboxylic acid showed the best results, and an explanation for that based on the reaction mechanism is suggested. In order to elucidate the reaction mechanism, some experiments were realized in absent of some reagents. When the reaction were carried out without aluminum chloride or with dried graphite, the reaction has not occurred.

Key-words: 1. Functionalized Graphite. 2. Friedel-Crafts acylation. 3. Carbon Paste Electrode. 4. Cyclic Voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Estrutura dos alótropos de carbono conhecidos.	2
1.2	Orbitais p_z do sistemas de eletrons π	2
1.3	Variação do potencial aplicado na técnica de voltametria cíclica	9
3.1	Estruturas das moléculas usadas para funcionalização	13
3.2	Mecanismo clássico de acilação de Friedel-Crafts.	15
3.3	Proposta de mecanismo	16
3.4	Célula Eletroquímica e tampa de teflon.	17
3.5	Eletrodo base para alocação da pasta de carbono.	18
3.6	Estrutura do nafion	19
4.1	Processo Redox do AFC	21
4.2	Mistura Física de grafite e ácido ferrocenomonocarboxílico	21
4.3	Grafite funcionalizado com AFC	22
4.4	Grafite funcionalizado com AFC a 10W	23
4.5	Grafite funcionalizado com AFC a 20W	24
4.6	Comparação dos materiais	25
4.7	Grafite funcionalizado com AFC a 40W	26
4.8	Reação sem $AlCl_3$	27
4.9	Ressonância dos intermediários acílio dos compostos com NO_2	28
4.10	Processos eletroquímicos dos compostos com NO_2	29
4.11	Grafite irradiado a 40W com $AlCl_3$ sem composto modificador.	30
4.12	Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 10W: Primeiros ciclos	31
4.13	Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 10W: Hidroxilamina/Nitroso	32

4.14	Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 40W: Primeiros ciclos	33
4.15	Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 40W: Hidroxilamina/Nitroso	33
4.16	Comportamento eletroquímico da mistura física de grafite com 3,5-NB	34
4.17	Comportamento eletroquímico do eletrodo de grafite-nafion com 3,5-NB a 10W	34
4.18	Comportamento eletroquímico de grafite funcionalizado com 3,5-NB a 40W	35
4.19	Comportamento eletroquímico de grafite funcionalizado com 3,5-NB a 200W	36
4.20	Estudo de Velocidade do eletrodo de grafite-nafion com 3,5-NB	37
4.21	Perfil linear dos picos anódico e catódico.	38
4.22	Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 3,4-NB a 40W.	39
4.23	Análise térmica de grafite puro e grafite irradiado.	41
4.24	Análise térmica de grafite puro e grafite irradiado: ampliado.	41
4.25	Perfil térmico do ácido ferrocenomonocarboxílico.	42
4.26	Comparação do perfil de decomposição de grafite funcionalizado com AFC a diferentes potências.	44
4.27	Comparação do perfil de decomposição de grafite (puro e irradiado) com o material funcionalizado com AFC.	45
4.28	Perfil de decomposição térmica da mistura física de grafite com AFC.	46
4.29	Perfil de decomposição térmica da mistura física de grafite com AFC: ampliado.	47
4.30	Perfil de DTA das diferentes amostras: sobreposição fora de escala. .	48
4.31	Perfil de TG e DTA do 4-NB.	48
4.32	Comparação entre a mistura física e a síntese do 4-NB.	49
4.33	TG da mistura física e síntese com 4-NB: ampliação	49
4.34	Comparação entre a DTA da mistura física e a síntese e do 4-NB. . .	50
4.35	Perfil de TG e DTA para o 3,5-NB.	51
4.36	Comparação de TG e DTA para a mistura física e a síntese com 3,5-NB.	52

4.37	TG da mistura física e síntese com 3,5-NB: ampliação	52
4.38	Comparação de DTA para a mistura física, a síntese e 3,5-NB.	53
4.39	Perfil de TG e DTA do 3,4-NB.	54
4.40	Perfil de TG e DTA do grafite com 3,4-NB.	55
4.41	Perfil de TG e DTA do grafite com 3,4-NB.	55
4.42	Proposta de mecanismo: detalhes	56
4.43	Dispersibilidade do material em água. a) grafite puro b) grafite irradiado.	58
4.44	a) grafite-ferroceno a 40W b) mistura física grafite/ferroceno 5% m/m	58
4.45	Comportamento eletroquímico do grafite sem umidade com 3,5-NB .	60
A.1	Espectro de FTIR das amostras com AFC	70
A.2	Espectro de Raman das amostras com AFC	71

LISTA DE TABELAS

3.1	Relação potência e energia total para um tempo de irradiação de 120 segundos	14
4.1	Correntes e Potenciais referentes ao teste de velocidade do eletrodo de grafite-nafion 3,5-NB.	38
4.2	Grupos estruturais do AFC e suas massas relativas.	43

LISTA DE ABREVIATURAS

HOPG	Grafite Pirolítico Altamente Ordenado (<i>High Ordered Pirolytic Graphite</i>)
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier transform Infrared</i>).
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>).
AFC	Ácido Ferrocenomonocarboxílico
4-NB	Cloreto de 4-nitrobenzoíla
3,5-NB	Cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla
3,4-NB	Ácido 3,4-dinitrobenzóico
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
P _a	Pico anódico
P _c	Pico catódico
vel.	Velocidade de varredura
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>)
u.m.a	unidade de massa atômica

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
e^-	elétron
A	Ampere
V	Volt
ΔG	Energia Livre de Gibbs
ΔE	Diferença de potencial
τ	Trabalho
σ	Desvio padrão
k	Constante de velocidade da reação
E_a	Energia de ativação
R	Constante Universal dos Gases
W	Potência
C	Coulomb
$I_{Far.}$	Corrente Faradaica
$\propto$	Proporcional
$^{\circ}\text{C}$	Grau Célsio

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas	xv
Lista de Símbolos	xvi
1 Introdução	1
1.1 Funcionalização de materiais grafíticos	1
1.1.1 Funcionalização de grafite <i>via</i> Friedel-Crafts	4
1.1.2 Do modo das reações: térmica <i>vs</i> radiação de micro-ondas . .	5
1.2 Eletroquímica	6
1.2.1 Modificação de eletrodos	7
1.2.2 Voltametria Cíclica	9
2 Objetivos	11
3 Experimental	12
3.1 Dos materiais	12
3.2 Reação de funcionalização	13
3.2.1 Procedimentos	13
3.2.2 Proposta de mecanismo	15
3.3 Do método eletroquímico	17
4 Resultados	20
4.1 Funcionalização com AFC: Composto de referência	20

4.1.1	A influência da potência de irradiação	22
4.1.2	A dependência do íon acílio	27
4.2	Funcionalização com os Nitro-compostos: Estudo de reatividade . . .	28
4.2.1	Processo eletroquímico dos compostos com NO ₂	29
4.2.2	Funcionalização com cloreto de 4-nitrobenzoíla	30
4.2.3	Funcionalização com cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla	32
4.2.4	Funcionalização com ácido 3,4-dinitrobenzóico	37
4.3	Outras Caracterizações	40
4.3.1	Análise Térmica	40
4.3.1.1	Materiais com AFC	40
4.3.1.2	Materiais com 4-NB	47
4.3.1.3	Materiais com 3,5-NB	51
4.3.1.4	Materiais com 3,4-NB	53
4.3.1.5	Considerações sobre a análise térmica e o mecanismo de reação	54
4.3.2	Dispersibilidade em água	57
4.3.3	Sobre a reatividade dos compostos	59
4.3.4	A dependência de água na reação	60
5	Conclusão	62
	Referências Bibliográficas	64
A	FTIR e Raman	69
A.1	FTIR	69
A.2	Raman	71

INTRODUÇÃO

1.1 Funcionalização de materiais grafíticos

Os primeiros trabalhos visando elucidar a estrutura da grafite se devem ao começo do século XX, concomitantemente com os primeiros trabalhos de difração de raios-X [1, 2]. A grafite pura é um alótropo de carbono, ou seja, sua estrutura é composta somente por átomos deste elemento.

Até a década de 50, os dois únicos alótropos de carbono conhecidos eram a grafite e o diamante (Fig.1.1). Entretanto, no final dessa década, o trabalho de Roger Bacon e colaboradores [3] levou à descoberta de uma nova forma de apresentação da grafite. O grupo de Bacon observou estruturas que poderiam ser descritas como grafite tubular. Muito tempo depois, tais estruturas foram nomeadas nanotubos de carbono. Logo de início o impacto dessa descoberta não teve a devida repercussão, mas outros alótropos de carbono foram descobertos nas décadas seguintes.

Ainda na década de 80, no trabalho "C60: Buckminsterfullerene" [5], uma forma esférica de carbono, o fulereno, foi descrita. A partir desse evento, intensificaram-se os estudos envolvendo tais substâncias. Somente na década passada, uma nova forma de carbono derivada da grafite foi apresentada à comunidade científica, o grafeno [6]. O grafeno pode ser descrito como sendo uma camada monoatômica de carbono, nos moldes da grafite. Seguindo o mesmo raciocínio, poderíamos dizer que a grafite seria então várias lamelas de grafeno sobrepostas.

Dentre os alótropos de carbono, grafite, grafeno e nanotubos de carbono são de interesse neste trabalho, pois as propriedades estruturais desses materiais

Figure 1 from M Scarselli et al 2012 J. Phys.: Condens. Matter 24 313202

Figura 1.1: Estrutura dos alótropos de carbono conhecidos: a) grafite b) diamante c) fulereno d) nanotubo de carbono e) grafeno. [4]

permitem que sejam semicondutores. Além das propriedades de condução, a sua estrutura de elétrons π conjugados resulta em um caráter aromático. Tal propriedade foi inclusive calculada teoricamente no trabalho de Aihara *et. al* [7,8], para grafite e nanotubos de carbono.

Note-se que um anel aromático como o benzeno, por exemplo, é composto de Csp^2H . A grafite não possui em quantidades significantes o Csp^2H , uma vez que sua estrutura é composta por várias camadas de redes de anéis de seis membros Csp^2 conectados entre si (Fig.1.1a). Tal configuração estérica resulta que no eixo perpendicular ao plano de anéis (chamado aqui de z - Fig. 1.2) os orbitais p_z permitem a deslocalização dos elétrons π por toda a estrutura, o que está relacionado com as propriedades de condução e aromaticidade.

Figura 1.2: Orbitais p_z do sistemas de eletrons π

Devido às propriedades de condução elétrica, os materiais a base de grafite

são muito utilizados na eletroquímica de maneira geral. O uso mais abrangente dos eletrodos de grafite remonta à metalurgia. Os eletrodos eram cortes de grafite ou grafite depositado de alguma forma. Hoje, o eletrodo de carbono vítreo (um eletrodo de carbono tratado a altas temperaturas) é muito utilizado. Não somente dessa forma, mas também a grafite em pó pode ser utilizado na confecção de eletrodos, na forma de pasta de carbono [9].

A ideia original de Adams quanto à pasta de carbono era a incorporação de compostos eletroativos, proporcionando uma alteração nas propriedades eletroquímicas do eletrodo formado. Dessa forma, com a retenção de substâncias eletroativas de interesse, tais eletrodos poderiam, por exemplo, ser usados em análise química [10]. Embora Adams tenha proposto esse tipo de eletrodo há mais de meio século, esse modelo ainda é muito usado até hoje, sendo que artigos recentes ainda trazem novidades [11]. Não somente para compostos eletroativos por si só, como também para a incorporação de tecidos e células vivas [12].

Tal estratégia é bem sucedida para muitos compostos, entretanto para substâncias que possuam certa solubilidade na solução eletrolítica utilizada, ocorre lixiviação destes para o seio da solução. Uma das propostas deste trabalho, então, é a modificação da grafite de forma que as moléculas eletroativas de interesse estejam estavelmente ligadas ao material.

A modificação de superfícies tem sido objeto de estudo em diversos grupos de pesquisa, para o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados. Este assunto, portanto, não é novidade a princípio. Entretanto, ainda oferece desafios interessantes e oportunidades de aperfeiçoamento. Em relação à grafite e outros compostos de carbono, a modificação de caráter covalente é interessante, uma vez que estes compostos podem ser submetidos a determinadas reações da química orgânica clássica.

Embora haja uma gama de possibilidades de reações que podem ser usadas, as mais comuns são as de cicloadição e reações radiculares, enquanto que outras, como as substituições eletrofílicas (*e.g.* acilação de Friedel-Crafts) não são comumente utilizadas [13]. Considerando tal situação, a expansão das possibilidades de reação permitiria que novas moléculas pudessem ser utilizadas nas reações de funcionalização, e consequentemente a obtenção de materiais com outras

propriedades.

1.1.1 Funcionalização de grafite *via* Friedel-Crafts

Um dos primeiros trabalhos usando condições de Friedel-Crafts em grafite foi o de Britton e colaboradores [14]. Neste trabalho, o autor utilizou um processo de oxidação para formar grupos funcionais na superfície de grafite pirolítico altamente organizado (HOPG). Após isso, utilizou Ferroceno em condições de Friedel-Crafts de forma a que os grupos da superfície do HPOG formassem o íon acílio, que realizaria o ataque eletrofílico (detalhes do mecanismo de Friedel-Crafts na seção 3.2.2). Neste trabalho, a ideia da funcionalização é exatamente a oposta. Utilizaremos os íons acílio formados em nossos compostos modificadores como agentes eletrofílicos atacando os pares de elétrons π da grafite.

Essa mudança não é sem razão. Como já comentado, as propriedades de condução da grafite dependem do sistema de elétrons π conjugados. Por esse motivo, quando realizamos uma funcionalização extensa, levamos à quebra dessas ligações, e diminuição da condutividade do material. De forma a contornar essa situação, propomos então que a reação seja feita na grafite sem tratamento.

Considerando as propriedades aromáticas da grafite e seus derivados, Baek *et.al.* [15] recentemente realizaram uma funcionalização das laterais de um grafite pristina, *via* acilação de Friedel-Crafts. Em um trabalho anterior [16], tal grupo já havia funcionalizado nanotubos de carbono com alto grau de hidrogenação usando a reação de Friedel-Crafts. Nos dois trabalhos, o grupo de Baek utilizou grafite que possuía Csp^2H , o que em tese facilitaria a reação de Friedel-Crafts pois permite que ocorra uma substituição eletrofílica.

Por último, ainda esse ano (2013) um artigo [17] e duas patentes [18, 19] foram publicadas, em que os grupos de trabalho utilizam grafite em condições de Friedel-Crafts de forma a obter óxido de grafeno funcionalizado. Entretanto, nenhuma proposta de mecanismo é sugerida, e as reações são conduzidas por aquecimento convencional. Além disso, a proposta é a transformação da grafite em óxido de grafeno, e não a manutenção da estrutura. Um trabalho que visa a funcionalização da grafite sem tratamento em condições de Friedel-Crafts por radiação de micro-ondas não foi encontrado nas pesquisas bibliográficas realizadas

até agora.

1.1.2 Do modo das reações: térmica vs radiação de micro-ondas

Nos últimos 25 anos muitos artigos foram publicados tratando sobre o uso de micro-ondas em detrimento do uso de energia térmica convencional. A justificativa para tal são os bons resultados obtidos em diferentes reações quando desta troca. Em muitos casos, uma grande melhora no tempo de reação, e mesmo no rendimento e pureza do material obtido são notadas [20].

Nas reações orgânicas de maneira geral, o comum é submeter os reagentes à aquecimento por várias horas ou mesmo dias. O aumento da energia do sistema reacional por via térmica convencional é fácil de ser entendido, de maneira até intuitiva. Já quando tratamos de radiação de micro-ondas como fonte de energia, é interessante fazer algumas considerações.

Quando se fala do processo de aquecimento por micro-ondas, usa-se o termo "aquecimento dielétrico". A radiação de micro-ondas é uma onda eletromagnética, situada entre $\lambda = 1\text{m}$ a 10^{-3}m (0,3GHz a 300GHz). Tal intervalo situa-se entre o infravermelho e a radiofrequência. De maneira geral, todos os materiais podem ser divididos em três categorias de comportamento frente ao intervalo de comprimento de onda de micro-ondas. Um material pode ser refletor de micro-ondas, ser transparente a esse intervalo, ou ser absorvedor. No caso de reações de síntese, é de interesse a categoria dos absorvedores de micro-ondas. Estes materiais, quando submetidos a essa radiação irão aquecer-se rapidamente, fornecendo energia para a reação [21].

O aquecimento dielétrico é um fenômeno resultante da interação dos dipolos presentes em um material com o campo magnético oscilante proveniente do micro-ondas. À medida que o campo magnético oscila, há uma constante reorientação dipolar. Entretanto, quando a frequência de oscilação é alta, surge um "atraso de fase", entre o campo magnético e o dipolo. Isso leva à geração de uma corrente de polarização, e ocorre um aquecimento resistivo no material.

Em um *Review* sobre aquecimento dielétrico, Gabriel, C. *et. al.* [22] listaram algumas vantagens em relação ao aquecimento tradicional. Primeiro, quando um

material presente na reação tem um bom acoplamento com micro-ondas, a taxa de aquecimento é maior. Segundo, o frasco reacional utilizado para uma reação com micro-ondas (geralmente vidro ou teflon) é transparente a este intervalo de λ , levando a um aquecimento seletivo na reação. Fora isso, também o perfil de aquecimento proveniente de micro-ondas é o inverso do aquecimento normal. O gradiente de temperatura segue no sentido interno (maior) para o externo (menor) [23]. Por último, aquecimento de micro-ondas é o ideal para se trabalhar em reações com pressão aumentada, levando solventes de alta pressão de vapor à temperaturas muito maiores que seus pontos de ebulição. Tal aumento de temperatura leva ao aumento da velocidade de reação em até três ordens de grandeza.

Especificamente sobre os materiais abordados neste trabalho, a grafite tem um bom acoplamento com o micro-ondas, elevando a temperatura do meio reacional rapidamente. Muitos trabalhos tem sido publicados usando a grafite (ou grafeno) como suporte a outras reações [24] como também em reações em que a grafite é o próprio reagente [25, 26].

1.2 Eletroquímica

A eletroquímica é uma área relativamente antiga da química, sendo que podemos definir como seu nascimento os experimentos de Galvani e seu compatriota Volta, em meados do século XVIII. Inicialmente, a eletroquímica surgiu como a fusão da bioquímica da época com eletricidade. Esse histórico não é sem motivo, uma vez que uma gama muito grande de reações químicas e bioquímicas são de oxi-redução.

De uma maneira simplificada podemos definir uma reação de oxi-redução como uma reação química em que há a interação de duas espécies químicas: um agente redutor (que sofrerá oxidação) e um agente oxidante (que sofrerá redução). Nesse processo há a troca de elétrons (e^-) direta ou indiretamente entre as espécies. A variação de energia livre (ΔG) referente a esse processo é proporcional a um dos parâmetros envolvidos, nesse caso a diferença de potencial E , dada em Volts (V).

Considerando que a diferença de potencial elétrico E entre dois pontos é o trabalho (τ , dado em Joules) necessário para mover uma carga elétrica q (dado em

Coulombs) entre tais pontos, temos:

$$\tau = E.q \quad (1.1)$$

Se a reação for conduzida reversivelmente em temperatura e pressão constantes, o τ máximo realizado pela reação nos arredores é igual à variação (negativa) na energia livre:

$$\Delta G = -\tau = -E.q = -n.F.E \quad (1.2)$$

Todas as substâncias eletroativas tem um potencial de oxidação ou redução (ou mais de um) a elas associadas geralmente a grupos específicos. A diferença de potencial E em uma reação de oxi-redução também pode ser expressa através da somatória dos potenciais (um de oxidação e outro de redução) individuais dos reagentes, como em uma pilha por exemplo.

Quando temos um circuito elétrico, e temos a passagem de e^- provenientes de uma reação química através deste, muitas informações importantes podem ser inferidas tanto da corrente quanto da diferença de potencial. A corrente elétrica é proporcional ao número de elétrons referentes à determinada reação redox multiplicada pelo número de espécies que participaram desta, enquanto que a diferença de potencial é proporcional à energia livre da mesma (embora o potencial lido não seja somente dependente da energia associada à reação química).

1.2.1 Modificação de eletrodos

Embora possamos associar processos eletroquímicos a eventos de oxiredução específicos, as técnicas eletroquímicas não são consideradas como padrão ouro na análise de substâncias. Diferente de uma técnica como o FTIR, HPLC ou Espectrometria de Massas que definem perfis específicos para cada substância em seus resultados, processos eletroquímicos comumente podem acontecer em intervalos de potencial sobreposto. Isso dificulta a realização de uma análise eletroquímica em um meio complexo e indeterminado.

Encarando esse problema, uma das alternativas adotadas foi o uso de eletrodos modificados, como o já citado eletrodo de pasta de carbono e sua

possibilidade de incorporar compostos de interesse. Embora, desde o meio da década de 60, trabalhos visando a modificação da superfície de eletrodos para fins analíticos já houvessem sido publicados, o termo "eletrodo quimicamente modificado" surge no trabalho de Murray e colaboradores [27] em 1975. A idéia de se alterar um eletrodo visa o aumento da seletividade e da sensibilidade frente a um analito de interesse. Pode-se modificar um eletrodo de várias formas, mas geralmente o foco de modificação é na superfície, onde efetivamente dar-se-á o contato com o analito.

Na modificação da superfície de eletrodos pode-se usar diferentes abordagens, como a adsorção do composto de interesse, ligação covalente ou o uso de filmes poliméricos. Cada uma dessas abordagens tem suas vantagens e desvantagens inerentes. Outra forma de modificação de eletrodos, entretanto, é o uso de materiais compósitos, em que tem a possibilidade de modificação interna do material eletródico [28].

Também é interessante comentarmos quais estratégias são usadas no aumento da sensibilidade e seletividade dos eletrodos, ou mesmo em relação à estabilidade e tempo de vida útil.

Quando buscamos o aumento da sensibilidade frente a determinado analito, geralmente o que se busca é a pré-concentração do analito em sua superfície, através de processos de complexação ou troca iônica. Outra estratégia é a miniaturização do eletrodo, o que diminui a corrente capacitiva.

Em se tratando de aumento da seletividade, temos três enfoques basicamente. Pode-se usar membranas de forma a se ter uma permeabilidade seletiva, deixando passar o analito em detrimento de outras coisas. Outra possibilidade é o uso de estruturas estereo-seletivas, como anticorpos. Por fim, pode-se usar moléculas cujos processos eletroquímicos catalisarão os do analito de interesse. Este último está vinculado à discussão dos potenciais relativos a cada reação redox. Da mesma forma que um catalisador abaixa a energia livre de ativação de uma reação, determinados compostos eletroativos podem intermediar a oxi-redução de outros, trazendo o potencial de uma reação a valores mais próximos de 0,0V.

A escolha dos compostos modificadores deste trabalho foi baseada entre outros fatores, na possibilidade do uso dos eletrodos obtidos na eletroanalítica. O ácido ferrocenomonocarboxílico além de ser um composto com perfil eletroquímico

bem conhecido, é muito usado ainda hoje na área de eletrocatalise [29]. Os nitro compostos, da mesma forma, têm perfil eletroquímico conhecido e uso eletroanalítico [30,31].

1.2.2 Voltametria Cíclica

Muitas grandezas diferentes são usadas nas diversas técnicas eletroquímicas. Existem aquelas que são potenciométricas, ou seja, cujo enfoque se dá na medição da diferença de potencial existente dentro de um sistema. Outras técnicas são ditas amperométricas, seu enfoque reside na medição da corrente Faradaica produzida por determinado processo em determinado potencial aplicado. Geralmente as técnicas amperométricas são usadas para análise quantitativa. Ainda outras usam a impedância como grandeza de interesse.

Dentre as técnicas eletroquímicas, existem também aquelas que são voltamétricas. Como o próprio nome nos diz, Volt-Am-Metria se refere à medição de duas grandezas, o potencial (Volts) e a corrente (Ampere). Especificamente dentre as técnicas voltamétricas, destacamos uma de grande importância, a voltametria cíclica. Tal técnica é chamada de cíclica pois o potencial aplicado entre os eletrodos varia da maneira mostrada na Figura 1.3.

Figura 1.3: *Variação do potencial aplicado na técnica de voltametria cíclica*

Na voltametria cíclica, o potencial varia linearmente entre dois pontos pré estabelecidos de potencial. O sinal medido como resposta é amperométrico, a somatória da corrente capacitiva associada à dupla camada formada próxima aos eletrodos devido à polarização mais a corrente gerada por qualquer processo

Faradaico que venha a ocorrer nesse intervalo.

Muitas informações interessantes sobre questões cinéticas e de mecanismo das reações podem ser inferidas pela técnica de voltametria cíclica. Dessa forma, essa técnica se constitui uma ferramenta importante nos estudos eletroquímicos.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é:

- Funcionalizar o grafite em condições de Friedel-Crafts por irradiação de micro-ondas sem tratamento prévio do mesmo e propor um mecanismo para a reação. Utilizar o produto da reação como material eletródico.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a influência da potência de irradiação na extensão da funcionalização do material.
- Avaliar a influência de diferentes grupos funcionais e isomerias na molécula modificadora quanto à extensão da funcionalização.
- Avaliar a importância de cada reagente na reação de funcionalização.
- Comparar o comportamento eletroquímico do material sintetizado com suas misturas físicas.

EXPERIMENTAL

3.1 Dos materiais

Os seguintes materiais foram utilizados nas reações de funcionalização:

1. Grafite em pó Fisher Chemicals, $(C)_n$, $> 99\%$ grafite e $< 1\%$ quartzo.
2. Ácido Ferrocenomonocarboxílico ($C_{11}H_{10}FeO_2$) $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich (Fig. 3.1 a).
3. Cloreto de 4-nitrobenzoíla ($C_7H_3NO_3Cl$) $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (Fig. 3.1 b).
4. Cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla ($C_7H_3N_2O_5Cl$) $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich (Fig. 3.1 c).
5. Ácido 3,4-dinitrobenzóico ($C_7H_4N_2O_6$) $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich (Fig. 3.1 d).
6. Cloreto de Alumínio ($AlCl_3$) $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich.
7. Diclorometano (CH_2Cl_2) $\geq 99,5\%$, Synth.

Os seguintes materiais foram utilizados nas preparações dos eletrodos de trabalho:

9. Nujol (óleo mineral), Sigma-Aldrich.
10. Isopropanol (2-propanol) (C_3H_8O), $\geq 99,8\%$ para uso cromatográfico, J.T. Baker.

Figura 3.1: Estruturas das moléculas usadas para funcionalização: a) ácido ferrocenomonocarboxílico b) cloreto de 4-nitrobenzoíla c) cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla d) ácido 3,4-dinitrobenzóico

11. Solução a 5% (*m/m*) em alcoóis alifáticos/H₂O de resina de troca iônica nafion perfluorinado. (CAS number 66796-30-3).

Nas soluções eletrolíticas foram utilizados:

12. Fosfato de sódio monobásico (NaH₂PO₄) ≥ 99%, Sigma-Aldrich.
13. Fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄) ≥ 99%, Sigma-Aldrich.

De forma a facilitar a fluidez do texto, a partir desse momento iremos nos referir ao ácido ferrocenomonocarboxílico como AFC, ao cloreto de 4-nitrobenzoíla como 4-NB, ao cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla como 3,5-NB e ao ácido 3,4-dinitrobenzóico como 3,4-NB.

3.2 Reação de funcionalização

3.2.1 Procedimentos

Para as reações de funcionalização, o composto modificador e o AlCl₃ encontravam-se em excesso. Sabe-se que os reagentes estão em excesso por experiência prévia quanto à extensão da modificação. Quanto às quantidades, temos então:

- 250 mg de grafite
- 125 mg de um dos compostos de interesse

- 375 mg de AlCl_3
- 7 mL de diclorometano, quantidade suficiente para solubilizar ou suspender (no caso do grafite) os reagentes

Os reagentes são postos em um tubo reacional que será submetido à irradiação de micro-ondas em um reator DISCOVER benchmate, da CEM. Uma barra magnética é também colocada no tubo de forma que a reação ocorra sob agitação. A temperatura é medida por um sensor infravermelho, e o equipamento possui arrefecimento por ar comprimido. Para avaliar a influência da potência de irradiação sobre o resultado final, variou-se este fator mantendo-se constante o tempo como pode ser visto na tabela 3.1.

Tabela 3.1: *Relação potência e energia total para um tempo de irradiação de 120 segundos*

Potência (W)	Energia (J)	Temp. máxima atingida
10	1200	40
20	2400	45
40	4800	50
200	24000	80

É importante lembrar que a temperatura mencionada na tabela 3.1 é a média observada pelo aparelho no frasco reacional. Entretanto, há provavelmente a formação de hot spots no grafite [22] quando da irradiação de micro-ondas. Todo grafite tem traços de óxido de metais, e estes levam a aumentos locais de temperatura.

Depois de irradiado, o conteúdo do tubo reacional é transferido para um béquer e o solvente é evaporado em capela. Após isso, gelo é adicionado ao béquer de forma que ocorra a hidrólise do cloreto de alumínio. Adiciona-se gelo em vez de água pelo fato da reação ser muito exotérmica. Depois de fundido o gelo filtra-se o material, e este é posto em dissecador por 48 horas de forma que fique seco. Por ultimo, lava-se o material em soxhlet com diclorometano para a retirada do excesso

de composto modificador. Uma vez lavado, o último passo é a evaporação do solvente presente no material em capela.

3.2.2 Proposta de mecanismo

É interessante, antes de entrarmos efetivamente no mecanismo que propomos para esta reação, que recordemos o mecanismo clássico de acilação de Friedel-Crafts.

Figura 3.2: Mecanismo clássico de acilação de Friedel-Crafts.

A reação de Friedel-Crafts é uma substituição aromática eletrofílica tendo um ácido de Lewis como catalisador. O mais comumente usado é o AlCl_3 , como representado na figura 3.2. Como pode ser visto nas etapas I e II, a coordenação do cloreto do ácido com o AlCl_3 , leva à clivagem da ligação cloro-carbono e a geração da espécie AlCl_4^- e do íon acílio ($\text{C}\equiv\text{O}^+$) como visto na etapa III.

Quando um cátion acílio ataca um anel aromático (que é a etapa limitante da velocidade da reação), um dos pares de elétrons π é usado para formar uma ligação covalente com o carbono do íon acílio (etapa IV). Como consequência da ligação, o carbono adjacente ao ponto de ataque fica com residual positivo. A aromaticidade é restaurada quando o anel perde um próton, pois é energeticamente favorável (etapas V e VI). Ao final, temos a formação de uma ligação carbono-carbono entre o anel e o

carbono do íon acílio resultando em uma cetona. O cloreto de alumínio é restaurado e há a formação de HCl.

Como comentado na introdução, devido às propriedades aromáticas do grafite e derivados similares, algumas reações da química orgânica clássica já foram efetivamente utilizadas na funcionalização desse material. Teoricamente, o maior impedimento do uso de uma reação de Friedel-Crafts no grafite seria a falta de um hidrogênio ácido para a estabilização do carbocátion formado. Pelo mecanismo de acilação de Friedel-Crafts, tal configuração é necessária devido ao sistema de elétrons π e à presença de um próton nos carbonos sp^2 cuja perda resulta no restabelecimento da aromaticidade.

Figura 3.3: Proposta do mecanismo de reação em condições de Friedel-Crafts.

Entretanto, como nossos resultados indicam, é possível realizar em grafite uma reação análoga à acilação de Friedel-Crafts cujo mecanismo é dependente da presença da unidade adsorvida no material grafítico. Nossa proposta de mecanismo é mostrada na figura 3.3.

Note-se que o mecanismo mostrado é análogo ao da figura 3.2. Após o ataque

eletrofilico do íon acílio e a formação do carbocátion, acredita-se que a carga é estabilizada por uma molécula de água, que também forneceria um próton cuja saída estabiliza a ligação. Após a reação, o cloreto de alumínio é restaurado e também há a formação de HCl. Detalhes dessa questão serão discutidos na seções 4.3.1.1 e 4.3.4 dos resultados.

3.3 Do método eletroquímico

A técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria cíclica (seção 1.2.2 da Introdução). O potenciostato utilizado foi um modelo C-27 da Bioanalytical System e um registrador $x - y$.

As células eletroquímicas comportam um volume de trabalho de 3 a 5 mL (Fig. 3.4). A célula é suportada por uma peça de teflon em que é encaixada. A tampa da célula é também de teflon, e possui quatro perfurações nas quais são colocadas os eletrodos e um tubo para a passagem de argônio.

Figura 3.4: *Célula Eletroquímica e tampa de teflon.*

Todas as soluções são borbulhadas com gás argônio por pelo menos 10 minutos antes de sua utilização, de forma a remover o O_2 por arraste antes das leituras eletroquímicas. A remoção do oxigênio é importante, uma vez que este apresenta um pico catódico que pode interferir na leitura dos voltamogramas.

O eletrodo de referência é um cilindro de vidro contendo um fio de prata (Ag^0) com AgCl depositado em solução de KCl 3M. O eletrodo auxiliar constitui-se de um fio de platina em espiral.

Quanto aos eletrodos de trabalho, utilizou-se dois tipos. Como o material

obtido é grafite em pó funcionalizado, a escolha mais direta na preparação do eletrodo foi a utilizar pasta de carbono.

O eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi originalmente trabalho de Adams na década de 50, com o propósito de incorporar substâncias eletroativas em uma mistura de grafite em pó e algum óleo imiscível com água. Preparamos dois tipos de EPC, um com uma área geométrica de $0,054 \text{ cm}^2$ ($\sigma = 0,006$) e contato de platina (chamado daqui em diante de *EPC*).

A pasta de carbono foi preparada utilizando-se 50 mg de grafite e 100 μL de Nujol (óleo mineral). A mistura é posta sobre a reentrância de cada eletrodo (Fig. 3.5 de forma a preencher esta cavidade e por a pasta adequadamente no contato elétrico. O excesso de nujol é retirado pressionando-se a pasta nos eletrodos contra um papel de filtro. Esse processo pode ser repetido de forma a melhor compactar a pasta de carbono na reentrância do eletrodo.

Figura 3.5: Eletrodo base para alocação da pasta de carbono.

O outro método para preparar o eletrodo de trabalho com o material obtido é a imobilização desse grafite na superfície de um eletrodo de carbono vítreo através de uma filme de nafion (Figura 3.6). O nafion [32] é um polímero com algumas propriedades interessantes, como possuir condutividade, e ser seletivo à troca iônica. Como destacado na figura, o nafion possui em sua estrutura um grupo sulfônico, que pode apresentar-se desprotonado.

Para a preparação do filme, utiliza-se uma solução de nafion a 5%wt 2:3 em volume com álcool isopropílico. Utiliza-se 20 μL (*i.e.* 8 μL da sol. de nafion/ 12 μL de isopropanol) e 1,5 mg de grafite funcionalizado são dispersos nesta. Com o eletrodo em posição vertical e face voltada para cima, deposita-se a mistura e espera-se a evaporação dos solventes que a compõe. Em temperatura ambiente, tal processo

Figura 3.6: *Estrutura do nafion*

demanda cerca de 10 min. Após isso, o eletrodo está pronto para uso.

Os gráficos apresentados nesse trabalho foram feitos utilizando o programa **Origin 8.0**, licença USP. As imagens de estruturas químicas foram feitas utilizando-se o freeware **ChemSketch**. As imagens da célula eletroquímica e do eletrodo para pasta de carbono foram feitas utilizando-se o freeware **Inkscape**. Algumas informações sobre propriedades físico-químicos dos compostos foram retiradas do banco de dados online **ChemSpider**. A compilação e diagramação do texto foi feita utilizando o programa **L^AT_EX**.

RESULTADOS

Como a proposta de modificação do grafite em condições de Friedel-Crafts e irradiação de micro-ondas é nova, optou-se por usar ácido ferrocenomonocarboxílico como molécula modificadora, uma vez que seu comportamento eletroquímico é bem conhecido.

Além do ácido ferrocenomonocarboxílico, utilizou-se também mais três modificadores já citados brevemente na metodologia: cloreto de 4-nitrobenzoíla, cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla e ácido 3,4-dinitrobenzóico. Tais compostos apresentam estruturas semelhantes, mas com variação na posição do grupo funcional nitro (NO_2). Também há a variação na quantidade de grupos, na comparação entre o 4-nitro (um grupo) com os outros compostos (dois grupos).

4.1 Funcionalização com AFC: Composto de referência

Primeiramente, vamos analisar os resultados referentes à modificação com o AFC. Para o estudo dos materiais modificados com AFC, optou-se pelo uso dos eletrodos de trabalho de pasta de carbono. Tal opção se deu pelo perfil eletroquímico mais bem definido quando do uso deste modelo. O AFC apresenta um processo redox que pode ser representado como na Figura 4.1.

Para via de comparação, utilizou-se a mistura física de AFC com grafite a 5%, em tampão fosfato pH 7,0 para avaliar o comportamento de um material que possuísse o AFC incorporado, mas que não tivesse sido submetido às condições de síntese. O resultado pode ser visto na figura 4.2.

Conforme o número de ciclos contínuos, ocorre possivelmente a lixiviação

Figura 4.1: Processo redox do ácido ferrocenomonocarboxílico

Figura 4.2: Comportamento eletroquímico a ciclos contínuos da mistura física de grafite e ácido ferrocenomonocarboxílico. Tampão pH 7,0; 0,1M, 100mV/s

do AFC presente na pasta de carbono. Tal processo ocorre por arraste, uma vez que os seguidos ciclos de polarização e despolarização do eletrodo levam a um fluxo iônico de forma a que se mantenha a eletroneutralidade. Junto com os íons, moléculas de água penetram superficialmente o EPC. A pasta de carbono não é uma composição homogênea; antes, é uma interfase entre o grafite, óleo mineral, o AFC e a solução. No pH utilizado para o teste eletroquímico (pH 7,0) o grupo ácido do AFC encontra-se dissociado (pK_a 4,2), resultando em uma carga residual negativa, o que facilita ainda mais a lixiviação deste para a solução aquosa.

Quando submetemos o grafite e o AFC às condições de reação de Friedel-Crafts, em que se espera que haja a ligação C-C entre o grupo ácido do AFC e o grafite, observa-se o comportamento eletroquímico visto na Figura 4.3.

À medida que temos os ciclos de potencial no eletrodo composto por grafite-AFC funcionalizado, a corrente Faradaica aumenta pelo fato de mais sítios

Figura 4.3: Comportamento eletroquímico a ciclos contínuos de grafite funcionalizado com AFC. a) aumento da corrente até estabilização b) estável após 90 min. Tampão pH 7,0; 0,1M, 100mV/s

contendo o AFC serem alcançados pela solução e comecem a participar do processo eletroquímico. Esse aumento de corrente se mantém por cerca de uma hora e meia (1h:30 min) até que se atinge uma estabilização da corrente.

Quando comparamos com a figura 4.2, fica claro que o AFC que está presente no grafite submetido à reação de funcionalização está de alguma forma ligado mais fortemente no substrato (grafite) do que aquele que foi apenas incorporado. Esse é o primeiro indicativo de que a proposta de reação apresentada na metodologia é coerente. A diferença entre o pico catódico (+0,28V) e anódico (+0,38V) na Figura 4.3 é 100mV.

4.1.1 A influência da potência de irradiação

De maneira geral, o aumento da energia que se fornece ao meio reacional favorece a formação do produto, uma vez que pela equação de Arrhenius (4.1) quando há elevação na temperatura do meio reacional (interpretada também como aumento da energia cinética das moléculas), uma gama maior de moléculas passa a ter energia suficiente para superar a Energia de ativação (E_a) da reação.

$$k = A.e^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

Como já comentado na Introdução, na seção 1.1.2, o uso de radiação de micro-ondas como fonte de energia em várias reações químicas (mais especificamente

para o grafite como reagente ou catalisador) é uma alternativa já bem estabelecida mas não largamente explorada.

Para nossa proposta de reação, o uso de radiação de micro-ondas é coerente, ainda mais quando se considera que a água, que também participaria do mecanismo de reação, sofre um bom acoplamento dielétrico com a radiação de micro-ondas.

Seguindo essa lógica se propôs a síntese do grafite funcionalizado com ácido ferrocenomonocarboxílico em diferentes potências de irradiação, segundo a tabela 3.1.

Os primeiros experimentos em nosso laboratório em relação à funcionalização do grafite utilizando micro-ondas, foram feitos utilizando-se um forno de micro-ondas convencional. Os resultados dessa síntese são os voltamogramas apresentados na Figura 4.3. Estimou-se a potência de irradiação utilizada pelo forno de micro-ondas em 90W. Embora a princípio pareça que a energia a qual a reação foi submetida seja maior no forno micro-ondas convencional, é válido ressaltar que no reator de micro-ondas utilizado nesse trabalho a radiação é focada. Dessa forma, embora tenha se utilizado 10W de potência inicial, o resultado dessa síntese é uma funcionalização mais extensa do que no forno convencional. No caso do grafite com AFC, utilizou-se potências até 40W.

O comportamento eletroquímico do material obtido a 10W pode ser visto na Figura 4.4.

Figura 4.4: Comportamento eletroquímico a ciclos contínuos de grafite funcionalizado com AFC a 10W. a) estabilização b) estável após 120 min. Tampão pH 7,0; 0,1M, 100mV/s

Como no material sintetizado em micro-ondas convencional, à medida que

há o aumento de ciclos contínuos a corrente cresce como já explicado. O pico catódico situa-se a $+0,28\text{V}$ e o pico anódico a $+0,38\text{V}$. Embora não mostrado nesse trabalho, resultados anteriores de nosso laboratório mostram uma relação linear entre a corrente Faradaica e a velocidade de varredura da voltametria cíclica. Tal resultado é característico de composto eletroativos confinados na superfície do eletrodo.

O comportamento eletroquímico do material sintetizado a $20W$ pode ser visto na Figura 4.5.

Figura 4.5: Comportamento eletroquímico a ciclos contínuos de grafite funcionalizado com AFC a $20W$. a) primeiros ciclos b) estável após 120 min. Tampão pH 7,0; $0,1M$, $100mV/s$.

À medida que se ocorre os ciclos contínuos tanto no grafite funcionalizado a $10W$ quanto no funcionalizado a $20W$, há um leve deslocamento do potencial dos picos. Esse deslocamento ocorre de maneira divergente, de forma que a diferença entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos após a estabilização da corrente é maior do que nos primeiros ciclos. O potencial dos picos no material funcionalizado a $20W$ após a estabilização é $+0,155\text{V}$ (catódico) e $+0,47\text{V}$ (anódico). Isso acontece pois à medida que novos sítios da pasta de carbono ficam disponíveis e mais espécies eletroativas participam do processo eletroquímico, o fluxo iônico necessário para compensação da carga aumenta. Como há uma resistência na pasta de carbono a esse fluxo, é necessário um sobrepotencial cada vez maior à medida que o processo Faradaico aumenta. Uma comparação entre os dois materiais pode ser vista na sobreposição presente na Figura 4.6.

A migração iônica em pasta de carbono, ou melhor dizendo, o uso da pasta de carbono como modelo de estudo para o fluxo iônico na interfase líquido|líquido foi objeto de estudo de alguns trabalhos na última década [33, 34]. O grupo de Compton utilizou um aglutinante que possuía um processo redox e de MWCNT para a confecção da pasta de carbono que seria usada nos estudos sobre a interfase líquido|líquido. Utilizando íons de diferentes solubilidades, o grupo mostrou a relação do aumento do sobrepotencial relacionado com o aumento da hidrofilicidade dos íons utilizados. Fica claro a dependência do fluxo iônico nestas interfases e que este tem papel importante nos sobrepotenciais relacionados aos processos redox. Se em uma situação como a que propomos, exista mais grupos eletroativos (em comparação com o material sintetizado à menor potência), tal situação leva a um fluxo iônico maior e conseqüentemente a um maior sobrepotencial.

Figura 4.6: Comparação dos materiais funcionalizados a potências distintas. Tampão pH 7,0; 0,1M. 100mV/s.

Fora essa questão, observa-se que pela própria estrutura do material, esperava-se que houvesse uma diferença de potencial maior entre os picos anódico e catódico dos materiais. Como observamos na Figura 4.6, não somente a diferença dos potenciais do processo redox é maior, mas também a corrente relacionada a eles. Isso ocorre pela presença de mais grupos ácido ferrocenomonocarboxílico na superfície do material funcionalizado. Enquanto mais grupos, maior a corrente Faradaica que obteremos do eletrodo. Entretanto, uma funcionalização mais extensa também significa uma maior quebra das ligações π conjugadas do grafite. Isso logicamente leva a uma diminuição da condutividade do material. Essa diminuição

da condutividade também leva à necessidade de um sobrepotencial para a realização do processo eletroquímico das espécies ativas na superfície do eletrodo.

Seguindo a mesma lógica, encontra-se na Figura 4.7 o voltamograma cíclico do material sintetizado a 40W. Como esperado, a distância entre o pico catódico (+0,09V) e anódico (+0,58V) é a maior dentre os materiais funcionalizados ($\Delta E = 490\text{mV}$). Entretanto, a resposta em termos absolutos de corrente desse material é menor, possivelmente pela extensa quebra da conjugação do grafite, levando a uma alta resistividade do material.

Figura 4.7: Comportamento eletroquímico a ciclos contínuos de grafite funcionalizado com AFC a 40W. Estável após 120 min. Tampão pH 7,0; 0,1M, 100mV/s

Quando analisamos esses resultados conjuntamente, é possível estabelecer uma clara e lógica dependência da potência de irradiação na extensão da funcionalização. Ainda com mais experimentos, provavelmente seria possível desenhar uma curva que possuiria um ponto ótimo em termos de corrente Faradaica gerada pelo material final. Entretanto, diferente do que alguém poderia supor, uma funcionalização mais extensa não significa um material mais propício para uso eletroquímico. No caso de nossos três materiais, o que apresentou perfil eletroquímico mais desejável foi justamente o material sintetizado a 10W.

É interessante pensarmos que a proposta de via de modificação de materiais apresentada nesse trabalho é passível de algum controle. Se uma variável facilmente alterável como a potência de irradiação surte um efeito importante no resultado final, essa via de funcionalização do grafite é flexível quanto à necessidade de maior ou menor modificação definida pelo usuário da técnica.

4.1.2 A dependência do íon acílio

De maneira a reforçar os argumentos em favor da proposta de mecanismo, optou-se fazer uma síntese com AFC a 10W de potência sem a presença do catalisador cloreto de alumínio. Após a síntese e lavagem, obtivemos um material com o comportamento eletroquímico registrado na Figura 4.8.

Figura 4.8: Comportamento eletroquímico a ciclos contínuos de grafite funcionalizado com AFC sem AlCl_3 . Tampão pH 7,0; 0,1M, 100mV/s

Como pode ser visualizado no voltamograma, à medida que há o aumento do número de ciclos, a corrente Faradaica diminui (evidenciando lixiviação do composto). Note-se também, que o valor absoluto de corrente desse material é da ordem de centenas de nA , enquanto os outros materiais geram corrente na ordem de dezena de μA . Essa diminuição de duas ordens de grandeza na corrente é devido ao fato de que, após a lavagem a maior parte do AFC foi retirada, restando somente uma pequena quantidade cujo processo Faradaico é ainda visível.

Podemos concluir dessa forma, de que a presença do AlCl_3 no meio reacional é condição essencial na obtenção de um material em que o AFC esteja ligado de maneira estável ao grafite. Consequentemente, concluímos que a formação do íon acílio a partir dos grupamentos ácido carboxílico (ou cloreto de ácido em outros compostos modificadores) é condição essencial à funcionalização. Tais resultados reforçam a proposta de mecanismo apresentada na seção 3.2.2.

4.2 Funcionalização com os Nitro-compostos: Estudo de reatividade

A intenção de se trabalhar com moléculas com o mesmo grupo funcional, mas em posição diferente, é avaliar a influência de tal parâmetro quanto à reatividade deste na reação. Em termos reacionais, a posição dos grupos nitro pode influenciar na estabilidade do íon acílio, intermediário fundamental na acilação de Friedel-Crafts.

Figura 4.9: Uma das formas de ressonância dos intermediários acílio dos compostos com NO₂: a) cloreto de 4-nitrobenzoíla b) cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla c) ácido 3,4-dinitrobenzóico.

Como mostrado na Figura 4.9, uma das formas canônicas do grupo acílio é uma alocação da baixa densidade eletrônica nas posições *orto* e *para*. A princípio, tal processo teria algumas implicações interessantes em termos de reatividade.

Como podemos observar no cloreto de 4-nitrobenzoíla e no ácido 3,4-dinitrobenzóico (que possuem um grupo NO₂ em posição *para*), a baixa densidade eletrônica nessas posições do anel conflita com a do N do grupamento nitro. Tal situação leva à predominância da forma C≡O⁺, que é a forma que realiza o ataque eletrofílico a um par de elétrons π do grafite (ou que sofre o ataque

nucleofílico dos elétrons π). Neste caso, temos que o íon acílio formado nestes dois compostos é efetivamente mais reativo do que aquele formado no cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla. Por outro lado, devemos considerar que o íon acílio formado no cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla é mais estável do que o formado nos dois outros compostos. Voltaremos a discutir a questão da reatividade na seção 4.3.3 após apresentar os resultados obtidos nas funcionalizações com os diferentes compostos.

4.2.1 Processo eletroquímico dos compostos com NO_2

O grupo funcional NO_2 aromático também tem processos eletroquímicos bem definidos, como nos trabalhos de Laviron e colaboradores [35–39]. Em meio aquoso e no pH utilizado nos experimentos, podemos visualizar tais processos como mostrado na Figura 4.10. O método de preparação dos eletrodos com grafite funcionalizado com os nitro compostos foi a imobilização por filme de Nafion (seção 3.3).

Figura 4.10: Processos eletroquímicos dos compostos com NO_2 . Eletrodo funcionalizado com cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla. 50mV/s, tampão fosfato 0,1M pH 7,0.

Estão enumerados na Figura 4.10 alguns processos importantes dos compostos com NO_2 . O processo enumerado como (1) diz respeito à redução do grupo nitro para hidroxilamina (p_c em torno de -0,75V) através de uma reação de quatro elétrons. A varredura de potencial deste eletrodo é iniciada em potencial 0,0V em direção a potenciais negativos (-1,0V). Após a formação da hidroxilamina, no processo (2) temos a oxidação desta para NO (nitroso) e o processo inverso em (3).

Os eletrodos de pasta de carbono preparados com o grafite modificado com os nitro compostos não apresentaram um perfil eletroquímico habitual ao que se esperava destes em meio aquoso. Possivelmente, pelo fato da pasta de carbono ser um material compósito, processos eletroquímicos radicalares (como acontece com os grupamentos nitro em meios não aquosos ou mistos [40]) podem ter ocorrido juntamente com os descritos anteriormente, gerando um perfil voltamétrico difícil de ser interpretado. Ainda sobre a Figura 4.10, mesmo que tal voltamograma cíclico apresentado tenha sido obtido com um eletrodo de filme de Nafion, ainda outros picos aparentemente importantes no processo não estão bem estabelecidos. Como exemplo, citamos um processo anódico no primeiro ciclo de polarização positiva, situado em torno de -0,4V.

De modo a verificar se os picos presentes nos voltamogramas resultavam de algum processo não relacionado com os compostos modificadores, realizou-se uma reação com grafite e AlCl_3 somente (a 40W de potência). O voltamograma referente a esse material pode ser visto na Figura 4.11. Como pode ser visto, o processo de irradiação nas condições da reação não gera nenhum grupo (em uma quantidade que gere um processo Faradaico importante) que possa a princípio justificar a complexidade de processos vistos no grafite funcionalizado com os nitro compostos.

Figura 4.11: Grafite irradiado a 40W com AlCl_3 sem composto modificador.

4.2.2 Funcionalização com cloreto de 4-nitrobenzoíla

Em relação a potência de irradiação da síntese à qual foram submetidos os materiais com o 4-NB optou-se por utilizar 10W e 40W somente. Pela experiência

da síntese com o AFC, julgou-se que esse intervalo de potência seria suficiente para avaliar o resultado. Na Figura 4.12 está apresentado um voltamograma do material obtido a 10W. Como pode ser observado, logo que o potencial de varredura vai em direção a valores negativos, o processo de redução do grupo nitro é evidenciado por um grande pico catódico irreversível. O valor de corrente é alto comparado com outros picos que podem ser visualizados no voltamograma, uma vez que trata-se de um processo de $4 e^-$ como já mencionado.

Figura 4.12: Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 10W: Primeiros ciclos. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

Após o primeiro ciclo já se observa que quase a totalidade dos grupos NO_2 presentes no grafite com 4-NB passou pelo processo de redução irreversível, uma vez que não podemos mais ver no segundo ciclo, um grande pico catódico associado a essa redução.

Após esses primeiros ciclos, restringiu-se o intervalo de potencial de -0,25V a + 0,25V segundo pode ser visto na Figura 4.13. Como se pode ver, é possível distinguir um pequeno par de picos em torno de 0,0V, característico do par hidroxilamina/nitroso. Entretanto, à medida que se seguem os ciclos contínuos, a corrente Faradaica associada a esse processo diminui até estabilizar-se de forma que quase não é possível ver o processo redox em questão.

Os resultados obtidos com o grafite modificado com 4-NB a 10W se assemelharam aos que obtivemos com a mistura física da substância, no sentido em que não há estabilização do par redox no meio utilizado.

O cloreto de 4-nitrobenzoíla é bem solúvel em cloreto de metileno, o solvente

Figura 4.13: Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 10W: Hidroxilamina/Nitroso. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

usado na lavagem com o soxhlet. Entretanto, é possível que devido à adição de gelo para a hidrólise do AlCl_3 também tenha ocorrido a hidrólise da forma de haleto de ácido para ácido carboxílico no 4-NB. Dessa forma, houve uma alteração na solubilidade do composto, o que não permitiu sua retirada com o processo de lavagem. Mesmo considerando isso, essa situação não se torna realmente um grande problema para o experimento, uma vez que há uma purificação *in situ* no eletrodo, à medida que ocorrem os ciclos.

Analisemos agora os resultados relativos à síntese a 40W. Na Figura 4.14, estão apresentados os primeiros ciclos do eletrodo com esse material. O processo eletroquímico é o mesmo feito para todos os materiais com os nitro compostos, primeiro levando a varredura de potencial em direção a valores negativos para que haja a redução do NO_2 . Após isso, restringiu-se o intervalo de potencial para valores entre -0,25V e +0,25V, segundo mostrado na Figura 4.15.

De maneira semelhante ao material modificado a 10W, este material também não apresentou estabilização da corrente Faradaica. Dessa forma, observamos que mesmo aumentando a potência de irradiação na síntese, não obtivemos um resultado que a princípio indicasse funcionalização do grafite com o 4-NB.

4.2.3 Funcionalização com cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla

Passemos agora para os resultados com o material obtido da síntese com o 3,5-NB. Da mesma forma que o 4-NB, o grafite funcionalizado com

Figura 4.14: Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 40W: Primeiros ciclos. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

Figura 4.15: Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 4-NB a 40W: Hidroxilamina/Nitroso. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla em menores potências (10W) não apresentou um comportamento eletroquímico que indicasse a efetiva funcionalização do material. Antes, os resultados obtidos se assemelharam aos da mistura física com o 3,5-NB (Figura 4.16). À medida que se passam os ciclos contínuos, ocorre a diminuição da corrente Faradaica.

Na Figura 4.17 estão apresentados os primeiros ciclos do material com 3,5-NB sintetizado a 10W. Da mesma maneira que os outros composto com NO₂, inicia-se a varredura em direção a potenciais negativos para a redução do grupo nitro. Note-se, entretanto, que os valores de corrente associado a esse processo são bem maiores comparados com os eletrodos contendo o 4-NB. Isso se deve ao fato do 3,5-NB ter

Figura 4.16: Comportamento eletroquímico da mistura física de grafite com 3,5-NB. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

dois grupamentos nitro, levando então a valores absolutos de corrente maiores.

Figura 4.17: Comportamento eletroquímico do eletrodo de grafite-nafion com 3,5-NB a 10W. a) Primeiros Ciclos b) após estabilização. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

Como já dito, o grafite sintetizado a 10W não apresentou comportamento eletroquímico que indicasse sua funcionalização. Na Figura 4.17b, em que vemos o voltamograma do material após sua estabilização, quase não é possível distinguir um processo Faradaico associado ao par redox hidroxilamina/nitroso.

Na síntese a 40W, obtivemos o material cujo voltamograma está apresentado na Figura 4.18. Após os primeiros ciclos e a formação do par redox hidroxilamina/nitroso, manteve-se o intervalo de potencial entre -0,25V e +0,25V, e a cada 5 minutos era feita nova leitura. Dessa forma, após 10 minutos, ainda

houve uma pequena diminuição da corrente Faradaica, evidenciando que uma parte do material não ligado não saiu na lavagem com cloreto de metileno. Entretanto, após tal período, houve a estabilização da corrente.

Figura 4.18: Comportamento eletroquímico de grafite funcionalizado com 3,5-NB a 40W. a) Primeiros ciclos. b) Estabilização após 10 minutos. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

Como nos outros materiais apresentados, na Figura 4.18a, vemos o pico catódico da redução dos grupos nitro. Entretanto, na Figura 4.18b, houve a estabilização de um par redox bem distinguível e estável: o que vemos nessa figura são dois ciclos distintos mas perfeitamente sobrepostos, lidos em 30 minutos e 60 minutos. Tal resultado é um bom indicativo de que o composto presente no eletrodo de grafite-nafion está covalentemente ligado.

Embora o material tenha mostrado um par redox estável, a corrente Faradaica é relativamente pequena comparada com a corrente capacitiva. Visando avaliar então, se uma intensificação na potência de irradiação permitiria uma funcionalização maior do grafite, optou-se fazer uma síntese com 3,5-NB a 200W. O resultado obtido pode ser visualizado na Figura 4.10, seção 4.2.1, onde foi usado como exemplo para os processos eletroquímicos dos nitro compostos. A continuação cronológica daquele voltamograma é apresentado na Figura 4.19. Também para esse material, foi necessário um tempo de estabilização em que houve perda do composto para a solução. Esse tempo foi o mesmo comparado com o material sintetizado a 40W (10 minutos).

Com o aumento da potência de irradiação, a princípio esperava-se que o

Figura 4.19: Comportamento eletroquímico de grafite funcionalizado com 3,5-NB a 200W. a) Ciclos até estabilização. b) Estável após 10 minutos. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s

grafite sofreria uma funcionalização mais vasta. Efetivamente houve um aumento, mas este não refletiu a proporcionalidade do aumento na potência. A carga relacionada ao pico anódico do material a 40W (Fig. 4.18b) é $1,17 \cdot 10^{-4}C$, enquanto que o mesmo processo no material a 200W (Fig. 4.19b) tem uma carga de $1,61 \cdot 10^{-4}C$. A razão entre as duas cargas representa perto de 40% de aumento no material sintetizado a maior potência. Como a carga de um pico é proporcional à quantidade de espécies eletroativas que participaram do processo, consideramos que houve então aumento do número de 3,5-NB ligados ao grafite. Como a extensão da funcionalização nos dois casos é em termos absolutos pequena, isso não acarreta em melhora significativa do perfil eletroquímico.

O intervalo em que se restringiu o par redox nesse caso foi de -0,4V a +0,4V. Essa diferença se deu porque nesse experimento específico usou-se o par redox obtido para estudo de velocidade. Dessa forma, era interessante obter-se um perfil mais completo de forma a definir melhor o formato dos picos. Também, conforme será visto adiante, à medida que se aumentou a velocidade de varredura, houve um aumento do ΔE dos picos. O perfil do teste de velocidade está apresentado na Figura 4.20.

Na voltametria cíclica, quando o composto eletroativo está presente na solução, quando se altera a velocidade de varredura a corrente Faradaica ($I_{Far.}$) associada ao processo varia proporcionalmente à raiz da velocidade, como

Figura 4.20: Estudo de Velocidade do eletrodo de grafite-nafion com 3,5-NB. Tampão pH 7,0; 0,1M. 100, 200, 300, 400 e 500mV/s

exemplificado na Eq. 4.2, que é referente a uma varredura linear em um sistema reversível. A corrente capacitiva sempre varia proporcionalmente à velocidade.

$$I_{Far.} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (4.2)$$

Quando o composto eletroativo está na superfície do eletrodo (ligado, incorporado ou adsorvido), o processo não é regido pela difusão, e a corrente Faradaica é proporcional à velocidade de varredura, como exemplificado na Eq. 4.3, referente à uma monocamada nernstiana na superfície de um eletrodo.

$$I_{Far.} = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \tau_o^* \quad (4.3)$$

Sabendo disso, espera-se naturalmente que no estudo de velocidade de nossos eletrodos venha-se a obter um perfil linear quando comparamos a $I_{Far.}$ com a velocidade de varredura da voltametria cíclica. Os resultados são apresentados na tabela 4.1 e na Figura 4.21.

4.2.4 Funcionalização com ácido 3,4-dinitrobenzóico

O ultimo dos composto é o ácido 3,4-dinitrobenzóico (3,4-NB). Em relação a esse composto temos um viés no experimento, pois a solubilidade deste em cloreto de metileno, nosso solvente na reação, é menor do que a dos outros compostos. Há a possibilidade de que, nos volumes utilizados de CH_2Cl_2 usados na síntese, nem todo

Tabela 4.1: Correntes e Potenciais referentes ao teste de velocidade do eletrodo de grafite-*nafion* 3,5-NB.

Velocidade (mV.s^{-1})	I_a (μA)	E_a (V)	I_c (μA)	E_c (V)	ΔE (mV)
100	70	0,030	-60	-0,080	110
200	110	0,050	-100	-0,105	155
300	155	0,065	-132	-0,120	185
400	195	0,082	-163	-0,140	222
500	230	0,090	-190	-0,155	245

Figura 4.21: Perfil linear dos picos anódico e catódico. Eletrodo funcionalizado com cloreto de 3,5-dinitrobenzoila.

o 3,4-NB estivesse solubilizado. Dos três compostos, este é o único que utilizamos na forma de ácido carboxílico, pois a forma de haleto de ácido não é disponível comercialmente, possivelmente por não ser estável.

Durante o processo de síntese também um fato interessante deve ser informado. Após a adição de gelo para a hidrólise do AlCl_3 , é necessário filtrar o material para a retirada da água. Durante o processo de filtração, notou-se que a cor da água que saía do material estava levemente alaranjada, indicativo da presença do composto um pouco solubilizado nesta.

O último detalhe importante que deve ser mencionado é que primeiro foi tentado a síntese a 40W de potência. Dependendo dos resultados obtidos, sínteses em outras potências seriam efetuadas. Entretanto, adiantando os resultados que

serão apresentados, a síntese com esse composto não foi bem sucedida. Julgou-se então desnecessário a síntese em potências menores por exemplo.

Uma vez informado tais ocorrências, passemos aos resultados eletroquímicos. É apresentado na Figura 4.22 os voltamogramas referentes a esse material.

Figura 4.22: Comportamento eletroquímico do grafite modificado com 3,4-NB a 40W. a) Primeiros ciclos. b) Par redox. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s.

Como nos outros materiais, na Figura 4.22a vemos a redução dos grupos nitro da molécula. Entretanto, logo no próximo ciclo, não se observa mais qualquer pico catódico associado a esse processo. Nos outros materiais, embora houvesse uma grande diminuição do pico de redução do NO_2 entre o primeiro e o segundo ciclo, ainda era possível distinguir um pequeno pico. Quando se restringe o intervalo de potencial de forma a observar o par redox hidroxilamina/nitroso (Figura 4.22b), o que vemos é a contínua (e acentuada) diminuição da corrente Faradaica.

Quando observamos a solução eletrolítica na célula eletroquímica, nota-se que esta adquiriu uma leve coloração laranja após poucos ciclos do eletrodo. Fica claro, dessa forma, que logo entre o primeiro e o segundo ciclo, praticamente todo o 3,4-NB presente no grafite foi expulso para a solução. Isso explica o porquê de não se ver nenhum pico de redução do grupo nitro no segundo ciclo de varredura desse eletrodo. Com isso, concluímos que o 3,4-NB não está ligado covalentemente no grafite.

4.3 Outras Caracterizações

4.3.1 Análise Térmica

A análise térmica (nesse caso Termogravimetria-TG e Análise Térmica Diferencial-DTA) é uma ferramenta importante na caracterização de substâncias e materiais. Os materiais apresentam picos específicos de decomposição, sendo que a análise térmica tem dentre outros usos, o de poder avaliar a pureza de determinada substância. A termogravimetria é simples de ser entendida, e diz respeito a variação da massa da amostra ao longo da curva de aumento da temperatura. A DTA, é uma análise em que a temperatura da amostra é constantemente comparada com a temperatura de uma referência conhecida do sistema. Dessa forma, os resultados são expressos como diferença de temperatura por massa.

Neste trabalho, a análise térmica é de interesse primeiro em termos de caracterização de nossas sínteses, quanto às temperaturas específicas de decomposição dos materiais. Fora isso, a análise térmica também nos dá um bom indicativo da quantidade de material ligado ou incorporado ao nosso grafite, uma vez que a temperatura de decomposição do grafite é alta (em torno de 800°C) e a de compostos orgânicos geralmente é menor que 400°C. Dessa forma, podemos considerar que a perda de massa que observamos até a decomposição do grafite se deve unicamente aos compostos orgânicos presentes.

As análises de TG e DTA foram feitas em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.3.1.1 Materiais com AFC

Primeiramente, é importante sabermos o perfil de decomposição térmica do grafite puro, já que este será nosso material base. Além do grafite puro, foi feito o perfil do grafite irradiado em 40W com AlCl₃, de forma que saibamos se há mudança neste padrão quando o material é exposto a micro-ondas nas condições de reação. O resultado pode ser visto na Figura 4.23 e na Figura 4.24.

A integral da curva de DTA é proporcional à entalpia de determinado processo. Outra informação importante é que picos cujos valores são positivos são referentes a acontecimentos exotérmicos, enquanto o contrário para acontecimentos

Figura 4.23: *Análise térmica de grafite puro e grafite irradiado.*

Figura 4.24: *Análise térmica de grafite puro e grafite irradiado: ampliado.*

endotérmicos. O que podemos ver na Figura 4.23 é que os picos referentes à decomposição dos grafites são processos exotérmicos de diferente intensidade. O grafite irradiado tem menor entalpia relacionada à sua decomposição, provavelmente porque após o tratamento com micro-ondas houve alguma oxidação de sua superfície, levando à quebra de ligações π . Também há uma leve alteração em relação ao

início da decomposição no grafite irradiado, que começa a se decompor em uma temperatura maior que o do grafite puro.

Na Figura 4.24, é vista uma ampliação das curvas termogravimétricas dos dois materiais. É possível ver que antes da decomposição principal do grafite, há um evento de perda de massa, em torno de 320°C, na ordem de 0,5%. A perda de massa continua ainda uniformemente até em torno de 99%, quando começa a decomposição do grafite. Esse evento de perda de massa em 320°C pode ser atribuído à decomposição de algum grupo funcional que se formou no grafite após a irradiação.

Além do perfil de decomposição do grafite, é interessante conhecer o perfil de decomposição da substância de interesse. Na Figura 4.25, pode-se ver o perfil térmico do AFC.

Figura 4.25: Perfil térmico do ácido ferrocenomonocarboxílico.

A decomposição do AFC ocorre em duas etapas. Na primeira etapa (I), em torno de 200°C, há a perda de 18,47% da massa do material. Em uma segunda etapa (II), em torno de 370°C, 56,93% da massa do material é perdida. Ao final do processo, a massa se mantém constante em 24,6%. Consideremos na análise da decomposição do AFC os dados da tabela 4.2.

As distribuições relativas das massas de alguns grupos do AFC coincidem com a perda de massa observada na análise térmica. Embora não se possa afirmar

Tabela 4.2: Grupos estruturais do AFC e suas massas relativas.

Grupo Funcional	Massa (u.m.a)	% relativa
AFC	231	100
ciclopentadienil	65	28,14
Fe	56	24,24
ciclop.+ ácido	110	47,62
ác. carboxílico	45	19,48
ciclop. x2	130	56,28

com certeza, o que se sugere é que na etapa I esteja acontecendo a descarboxilação do AFC, pois tal evento é comum para muitas moléculas nesse intervalo térmico [41]. A partir daí, o que resta da molécula seria os dois grupos ciclopentadienil que se decomporiam na etapa II e o átomo de Fe, que no caso não estaria sendo oxidado, uma vez que a massa restante na análise térmica (24,6%) é praticamente a porcentagem relativa de massa deste na molécula.

Na Figura 4.26, estão apresentados os perfis de decomposição térmica do grafite funcionalizado a 10W e a 40W. É possível observar algumas informações interessantes no gráfico apresentado. A primeira coisa que podemos concluir é que a perda de massa do material funcionalizado com AFC foi significativa em um intervalo até 500°C. Como comentamos, podemos relacionar as perdas de massa até essa temperatura como sendo unicamente do material orgânico ligado ou incorporado ao grafite.

Após a primeira decomposição, o material funcionalizado a 10W apresenta uma perda de 16,79% de sua massa. Já o material funcionalizado a 40W, apresenta uma perda 2,83% maior que o anterior (19,62%). Da mesma forma que os resultados eletroquímicos, a análise térmica indica que há mais AFC presente no grafite que foi funcionalizado à maior potência.

Seguindo a mesma lógica, ao final da análise há uma quantidade maior de massa restante no material funcionalizado a 40W (12,5%) do que no outro material (9,9%). Como o Fe presente no AFC não irá se decompor (pode entretanto, se tornar

Figura 4.26: Comparação do perfil de decomposição de grafite funcionalizado com AFC a diferentes potências.

óxido de ferro), sua massa continua presente, pois não foi carbonizada.

Outro dado interessante que pode ser observado na Figura 4.26 é o intervalo de temperatura em que se dá a decomposição do AFC. Nos dois materiais funcionalizados, o pico exotérmico referente ao início da decomposição situa-se em 245°C no material a 10W e em 261°C no material a 40W. Quando livre, o composto descarboxila em torno de 200°C. Como esperamos que o grupo ácido carboxílico do AFC tenha formado o íon acílio e se ligado ao grafite, logicamente não espera-se ver um evento de descarboxilação. Os picos vistos na análise térmica no início da decomposição poderiam ser relativos ao rompimento da ligação do composto com o grafite. Entretanto, se mantém tal sugestão como especulativa.

Embora o início da decomposição do AFC nos materiais seja em maior temperatura do que quando este apresenta-se livre, quando a temperatura atinge cerca de 400°C em ambos os casos já se deu completa decomposição. O perfil de decomposição nos materiais gráfiticos é diferente, sendo uma perda de massa

uniforme, e não em etapas. Isso também é coerente com a sugestão que o primeiro evento da decomposição do AFC seja uma descarboxilação.

Para melhor visualização do material funcionalizado, a Figura 4.27 apresenta a sobreposição deste com os perfis do grafite puro e irradiado.

Figura 4.27: Comparação do perfil de decomposição de grafite (puro e irradiado) com o material funcionalizado com AFC.

Em relação à entalpia de decomposição do grafite, a princípio supõe-se que o material funcionalizado deve apresentar menores valores entre os três, uma vez que muito da estrutura do grafite já foi quebrado. Fora isso, em torno de 20% da massa da amostra (referente ao AFC) já foi carbonizada nessa altura. Na parte de DTA da Figura 4.27 observamos realmente que o pico do material funcionalizado é menor, porém mais largo. A entalpia é proporcional não à altura do pico, mas sua área. Quando comparamos a área do pico do material funcionalizado com o grafite irradiado, a área do primeiro chega a ser até maior. Entretanto, é provável que a entalpia de formação do óxido de ferro somou-se à da decomposição do grafite, resultando em um pico largo e disforme. Sendo assim, na verdade a entalpia referente somente à decomposição do grafite no material funcionalizado é a menor dos três materiais apresentados na Figura.

Para via de comparação com os materiais funcionalizados, realizou-se a análise térmica da mistura física de grafite com AFC a 5%(m/m). O resultado

pode ser visto na Figura 4.28 e na Figura 4.29.

Figura 4.28: Perfil de decomposição térmica da mistura física de grafite com AFC.

Como a quantidade de AFC na mistura é apenas 5%, não se vê tão claramente a decomposição deste como nos materiais funcionalizados. É possível entretanto, notar os picos exotérmicos de decomposição na DTA, e o pico referente à decomposição do grafite e à formação do óxido de ferro. Da mesma forma que nos materiais funcionalizados, esse pico é a somatória dos dois processos citados. Como os processos ocorrem em intervalos diferentes, seu formato é disforme, evidenciando um "ombro" posterior a um pico agudo. O primeiro é referente ao processo de oxidação do ferro (pico em 675°C), já que o pico na DTA referente à decomposição da grafite pura é em torno de 810°C.

Quando analisamos melhor o intervalo térmico em que há a decomposição do AFC na mistura física (Fig. 4.29), vemos que diferente dos materiais funcionalizados, a decomposição do AFC na mistura física é escalonada. É interessante perceber também que a temperatura em que a decomposição começa é próxima a 200°C, enquanto que nos materiais funcionalizados a decomposição começa em maiores temperaturas.

Na Figura 4.30 é possível ver a sobreposição do AFC com a mistura física e o material funcionalizado. Embora o processo de intercalação do AFC no grafite (na

Figura 4.29: Perfil de decomposição térmica da mistura física de grafite com AFC: ampliado.

mistura física) altere o perfil de decomposição, a temperatura inicial de decomposição é próxima. De uma forma geral também, as decomposições tanto do material livre quanto da mistura física apontam claramente mais de uma etapa, enquanto esse perfil não é tão claro no material funcionalizado.

4.3.1.2 Materiais com 4-NB

Na Figura 4.31 está apresentada a análise termogravimétrica e DTA do 4-NB. Diferente do AFC, os nitro compostos apresentam uma transição de fase antes de sua decomposição. O ponto de fusão do 4-NB é em torno de 74°C, o que está perfeitamente representado pelo pico endotérmico agudo na DTA. A decomposição do 4-NB tem caráter endotérmico, diferente do AFC.

Como pressuposto pela voltametria, a extensão da funcionalização com os nitro compostos foi pequena. Na Figura 4.32 está apresentada a comparação entre a mistura física do grafite com o composto a 5%, e o material obtido a 40W.

Em uma primeira análise, praticamente não se visualiza picos na DTA do material sintetizado, e nenhuma perda significativa de material parece ocorrer antes da decomposição do grafite. A mistura física apresenta uma pequena perda de material, como já esperado. Entretanto, os picos na DTA relativos a esse processo

Figura 4.30: Perfil de DTA das diferentes amostras: sobreposição fora de escala.

Figura 4.31: Perfil de TG e DTA do 4-NB.

são discretos.

De forma a melhor avaliar o perfil da análise térmica, estão apresentados na

Figura 4.32: Comparação entre a mistura física e a síntese do 4-NB.

Figura 4.33 uma ampliação dos perfis termogravimétricos no intervalo esperado para a decomposição do 4-NB.

Figura 4.33: TG da mistura física e síntese com 4-NB: ampliação. a) mistura física b) síntese

Com a ampliação da TG, é possível notar que efetivamente acontece uma perda de massa relacionada à presença do 4-NB, mas que esta é de 5% para a MF (como esperado) e de menos de 2% para o material funcionalizado. O perfil de perda de massa também é diferente. A temperatura em que se dá o início da decomposição

do 4-NB difere nos dois materiais, indicando que a interação do composto com o grafite na mistura física e na síntese é diferente. Em relação a DTA nesse materiais, podemos ver uma ampliação do perfil na Figura 4.34.

Figura 4.34: Comparação entre a DTA da mistura física e a síntese e do 4-NB.

Quando observamos as DTA dos materiais, a princípio não se vê um evento de transição de fase do composto (pico endotérmico agudo) em nenhum dos dois materiais. Tal situação é esperada pois o 4-NB se encontra intercalado (ou ligado) no grafite, de forma que não passa por esse processo. Outro dado interessante é o pico relacionado à decomposição principal do composto (a maior perda de massa). Os picos de DTA para o 4-NB e sua mistura física apresentaram certa sobreposição, como aconteceu na mistura física do AFC. Entretanto, podemos ver que no material sintetizado o evento de decomposição é mais tardio (mostrado na ampliação presente na figura).

Esse resultado vai de encontro aos da análise eletroquímica que realizamos. Pelo comportamento eletroquímico, concluiu-se que o 4-NB não estaria ligado na

grafite após a síntese. Entretanto, a análise térmica indica que o 4-NB está interagindo com a grafite de forma diferente na mistura física e na síntese.

4.3.1.3 Materiais com 3,5-NB

Está apresentado na Figura 4.35 os perfis de TG e DTA para o 3,5-NB. O ponto de fusão deste composto é em torno de 70°C, a mesma temperatura observada no primeiro pico endotérmico. Da mesma forma que o 4-NB, a decomposição principal do composto tem caráter endotérmico. É possível perceber dois picos próximos durante a decomposição, evidenciando um processo escalonado. Ao final ainda vemos alguns eventos exotérmicos.

Figura 4.35: Perfil de TG e DTA para o 3,5-NB.

Observe agora o perfil térmico da mistura física e da síntese com o 3,5-NB (Fig. 4.36).

De forma melhor visualizar a perda de material durante o aquecimento, a mistura física com 3,5-NB para análise térmica foi feita utilizando 20% em massa de composto. No material submetido à síntese também não se percebe a princípio perda significativa de massa durante o processo de aquecimento, e tampouco o DTA apresenta picos facilmente identificáveis. Na mistura física entretanto é possível observar a perda de massa na ordem esperada, e alguns processos a eles relacionados

Figura 4.36: Comparação de TG e DTA para a mistura física e a síntese com 3,5-NB.

na DTA.

Como no material anterior, a ampliação das curvas é necessária para melhor visualização dos dados. Na Figura 4.37 estão apresentados as ampliações dos materiais.

Figura 4.37: TG da mistura física e síntese com 3,5-NB: ampliação. a) mistura física b) síntese

O perfil de decomposição na mistura física se assemelha ao do composto puro. Já no material submetido à síntese, a decomposição do composto aparentemente

acontece de outra maneira. Enquanto o início da decomposição na mistura física acontece a menos de 200°C, no material submetido à síntese o início é próximo a 250°C e as decomposições principais ocorrem a mais de 300°C.

Na Figura 4.38 está apresentado a comparação de DTA para a mistura física, a síntese e o composto puro.

Figura 4.38: Comparação de DTA para a mistura física, a síntese e 3,5-NB.

Pelos dados de DTA, reafirma-se a similaridade entre o comportamento do composto na mistura física e quando puro. No intervalo realçado na figura, em que se dão as principais perda de massa para a mistura física e o composto, não se vê picos na DTA para o material sintetizado. Percebe-se alguma resposta na DTA do material sintetizado em torno de 300°C e 400°C.

4.3.1.4 Materiais com 3,4-NB

O perfil de TG e DTA do 3,4-NB está apresentado na Figura 4.39. O ponto de fusão do 3,4-NB é em torno de 165°C, sendo coerente com o comportamento

encontrado na análise térmica. Após a mudança de fase, o composto passa por uma decomposição endotérmica que parece se dar em uma etapa somente.

Figura 4.39: Perfil de TG e DTA do 3,4-NB.

O perfil de TG e DTA do grafite com o 3,4-NB é apresentado na Figura 4.40. O perfil de DTA do composto intercalado no grafite é bem diferente de quando este apresenta-se sozinho (Fig. 4.41). É possível ver um par de picos exotérmicos em 407°C e 472°C. Dessa forma, percebemos que o processo de decomposição muda quando este encontra-se no grafite. A perda do material se dá entre 400°C e 500°C. A quantidade de massa perdida também é um dado importante. Esse resultado nos mostra que a lavagem do material pós-síntese não foi eficiente.

Não se realizou mais análises térmicas com o material com o 3,4-NB porque julgou-se não necessário, tendo em vista que os materiais obtidos da síntese com esse composto perdem o sinal de corrente Faradaica após poucos ciclos.

4.3.1.5 Considerações sobre a análise térmica e o mecanismo de reação

Após a observação dos resultados da análise térmica, uma dúvida importante surgiu. Dentro da proposta de mecanismo de reação, sugere-se que a umidade presente no grafite participe na estabilização do carbocátion formado. Dessa forma, a relação estequiometria entre a quantidade de compostos ligados no grafite e da

Figura 4.40: Perfil de TG e DTA do grafite com 3,4-NB.

Figura 4.41: Perfil de TG e DTA do grafite com 3,4-NB.

água presente no grafite seria 1:1. A extensão da funcionalização dessa forma estaria limitada à quantidade de água no grafite.

Na análise da umidade do material que fizemos, se obteve 0,26%.

Consideremos então, que em 100g de grafite, teremos 0,26g de água.

$$molH_2O = 0,26gH_2O \cdot \frac{1molH_2O}{18gH_2O} = 0,014molH_2O \quad (4.4)$$

Se toda a água do grafite fosse utilizada na reação, teríamos então no máximo 0,14 mol de AFC ligado no grafite após a reação:

$$gAFC = 0,014molAFC \cdot \frac{231gAFC}{1molAFC} = 3,34gAFC \quad (4.5)$$

Fica claro, quando se olha o perfil de decomposição dos materiais funcionalizados com AFC, que a princípio a água não poderia limitar a extensão da funcionalização já que o resultado indica que quase 20% da massa dos materiais é referente ao composto. Quando encaramos essa contradição, revisitamos o mecanismo proposto na reação, na Figura 3.3.

Figura 4.42: Proposta do mecanismo detalhada de reação em condições de Friedel-Crafts.

Fc = Ferroceno

Quando nos atentamos ao mecanismo envolvendo o AFC, percebemos que

em vez de termos um cloreto de ácido, temos como grupo originador do íon acílio um grupo ácido carboxílico. Sendo assim, em vez da formação do complexo AlCl_4^- , ocorre a formação do AlCl_3OH^- . Pela proposta de mecanismo, ao final da reação a molécula de água que se ligou ao carbocátion do grafite fornece um hidrogênio abandonador. Quando temos a espécie AlCl_4^- , o que ocorre é que a acepção do hidrogênio leva à formação de HCl . Entretanto, como observado no mecanismo da Figura 4.42, há a formação de água novamente ao final do processo, pois a espécie AlCl_3OH^- fornece um grupo OH^- que se ligará ao hidrogênio abandonador. Dessa forma, a reação do AFC com o grafite pelo mecanismo proposto não ficaria limitado à quantidade de água presente no grafite, uma vez que ao final do processo reacional, uma molécula de água é formada.

Para os nitro compostos, os valores máximos em termos de funcionalização para os nitro compostos seriam: 2,52% para o 4-NB e 3,12% para o 3,5-NB e o 3,4-NB. Os valores são de massa de composto para massa total de material. Uma vez que 3,5-NB e 3,4-NB são isômeros, os valores são os mesmos.

Para o 4-NB e o 3,5-NB que estão na forma de cloreto de ácido, a reação de funcionalização proposta resultaria em formação de HCl ao final. Nessa situação, não haveria mais H_2O para estabilizar o carbocátion formado, e possivelmente haveria o rompimento da ligação formada pelo íon acílio, uma vez que a princípio todas as etapas de uma reação seriam reversíveis. Para essas moléculas então, a extensão da funcionalização ficaria limitada pela água. Para confirmar essa situação, seria necessário realizar a síntese do material com a forma ácido carboxílico desses compostos. Entretanto, até o fechamento deste trabalho não foi possível avaliar essa possibilidade.

No caso do 3,4-NB, que está na forma de ácido, reiteramos o problema de solubilidade deste composto no meio reacional. No caso deste composto, outros solventes para a reação teriam de ser testados, de forma a avaliar com precisão este material.

4.3.2 Dispersibilidade em água

Durante os procedimentos de filtragem do material após a hidrólise do AlCl_3 , um fato chamou a atenção: alguns materiais mostravam dispersibilidade

diferente frente a água. O grafite quando colocado em água a princípio mostra certa dispersibilidade, sendo que uma parte deposita-se no fundo enquanto outra permanece suspensa (Fig. 4.43a). Realizamos esse teste também com grafite que foi irradiado a 40W por 120 segundos nas mesmas condições da reação. O grafite irradiado apresenta uma parte que permanece acima do nível do líquido, mas ainda com boa dispersibilidade (Fig. 4.43b).

Figura 4.43: *Dispersibilidade do material em água. a) grafite puro b) grafite irradiado.*

O material modificado com AFC, que foi o que apresentou os melhores resultados quando analisamos a eletroquímica e a análise térmica, se comporta de maneira diferente. Apresentamos na Figura 4.44, a comparação da mistura física de AFC com grafite e o material modificado a 40W.

Figura 4.44: *a) grafite-ferroceno a 40W b) mistura física grafite/ferroceno 5% m/m*

A mistura física de AFC com grafite (Fig. 4.44b) apresenta um comportamento misto, com uma parte depositado, outra dispersa e outra ainda acima do nível do líquido. Já o grafite funcionalizado com AFC a 40W (Fig. 4.44a), permanece totalmente acima do nível do líquido, possivelmente porque o AFC não é miscível em água, revestindo então a superfície do grafite.

4.3.3 Sobre a reatividade dos compostos

Como comentado na seção 4.2, retomemos a discussão sobre a reatividade dos compostos após termos a visão geral dos resultados.

A questão da reatividade de um intermediário em uma reação é na verdade uma moeda de duas faces. Ao mesmo tempo em que um intermediário reacional instável é mais reativo, sua "meia-vida" é menor. Um intermediário muito reativo está suscetível a sofrer mais reações paralelas àquela que a princípio seria a mais energeticamente favorável.

Como comentado na seção 4.2, uma das formas de ressonância do íon acílio nas moléculas de cloreto de 4-nitrobenzoíla e ácido 3,4-dinitrobenzóico é uma situação em que temos a carga residual positiva do carbono do anel na posição *para* contrastando com a do nitrogênio. Tal efeito aumenta a reatividade do íon acílio formado nestes compostos.

Por outro lado, o íon acílio formado no cloreto de 3,5-dinitrobenzoíla, embora menos reativo, é mais estável. Se considerarmos que o ataque eletrofílico do carbono do íon acílio ao par de elétrons π do grafite é a etapa lenta da reação, teríamos um intermediário que também poderia sofrer hidrólise, mas que em teoria perduraria mais tempo. Isso possibilitaria que a reação acontecesse pois o intermediário acílio estaria mais disponível do que na primeira situação.

Pelo conjunto dos resultados, a princípio poder-se-ia sugerir que o 3,5-NB é o que apresentou os melhores resultados dentre os nitro compostos. Entretanto, a extensão da funcionalização tanto do 3,5-NB e do 4-NB foi baixa. Isso dificulta a avaliação dos resultados, tanto os de TG e DTA, quanto os de eletroquímica. Uma coisa que se deve realçar, é que o 3,5-NB tem dois grupos NO_2 , o que geraria duas vezes mais corrente Faradaica do que o 4-NB. Isso pode explicar em parte os melhores resultados deste composto na eletroquímica.

Estudos mais detalhados são necessários para melhores conclusões.

4.3.4 A dependência de água na reação

Analizou-se a umidade do grafite utilizado para os experimentos em um aparelho MB45 obtendo-se 0,26% (m/m) de água adsorvida. A princípio, uma quantidade como essa poderia passar despercebida ou mesmo ser considerada não importante para a reação. Entretanto, nossos resultados indicam clara dependência da reação com a presença de água adsorvida no grafite.

A participação da água no mecanismo é proposta pelo fato de que, quando usamos grafite cuja umidade natural foi removida, a reação não ocorre. Por outro lado, um acréscimo de água na reação não é possível pois hidrolisaria o AlCl_3 . Sendo assim, somente em condições em que o grafite possui somente uma pequena quantidade de água adsorvida fortemente em sua superfície é que observamos a reação de funcionalização.

Dentro de nossa proposta, a água teria papel fundamental no mecanismo de reação, estabilizando o carbono adjacente ao que sofreu o ataque eletrofílico do íon acílio, fornecendo um H como grupo abandonador. Dessa forma, foi realizado um experimento com grafite cuja umidade natural foi removida por aquecimento infravermelho. Os resultados estão apresentados na Figura 4.45.

Figura 4.45: Comportamento eletroquímico do grafite sem umidade com 3,5-NB a 40W. a) Primeiros ciclos. b) Ausência de par redox. Tampão pH 7,0; 0,1M, 50mV/s.

A reação de funcionalização foi realizada utilizando-se o 3,5-NB como

modificador a 40W. Como já apresentando, tais condições de síntese se mostraram bem sucedidas em grafite sem prévio tratamento. Entretanto, quando observamos a Figura 4.45a, vemos somente um pequeno pico de redução do grupo nitro. Isso indica que grande parte do composto saiu com a lavagem em cloreto de metileno. Na parte *b* da Figura, não se distingue o par redox que deveria ter sido formado pela redução do grupo nitro. Resumindo tais resultados, fica evidente que não houve funcionalização do grafite sem sua umidade natural. Em resultados anteriores de nosso grupo de trabalho, a síntese do grafite sem umidade com AFC também não resultou em funcionalização.

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados no trabalho indicam que reação do grafite sem prévio tratamento em condições de Friedel-Crafts leva à ligação dos compostos a este provavelmente de forma covalente.

Dentre os resultados apresentados, as funcionalizações com o ácido ferrocenomonocarboxílico foram as mais bem sucedidas.

A reação é dependente da presença do cloreto de alumínio no meio, evidenciando então um mecanismo de adição tendo a água um papel fundamental para a finalização da reação

A reação também se mostrou sensível à mudança da potência de irradiação na extensão da funcionalização do material. Esse resultado é interessante, uma vez que é possível controlar a extensão da funcionalização através da potência irradiada.

O comportamento eletroquímico do material funcionalizado comparado com a mistura física, obtida pela incorporação do material eletroativo sugere mais uma vez que as moléculas estão ligados covalentemente ao grafite. Isso abre a possibilidade de utilização deste material em eletrodos de pasta de carbono em condições onde os compostos redox eram lixiviados durante as análises.

Os resultados obtidos neste trabalho sugere um novo método de funcionalização de materiais derivados de carbono como nanotubo de carbono, grafeno e etc. A grande vantagem desta funcionalização é que não é necessário um pré-tratamento oxidativo da grafite para a geração de grupos funcionais para a reação química. Este pré tratamento diminui significativamente as propriedades condutoras do material tornando-o pouco apropriado para uso como material eletródico.

Os resultados eletroquímicos mostraram que quanto maior a extensão da

funcionalização maior a variação na diferença de potencial de pico do derivado de ferroceno.

Quando se elimina a umidade da grafite não ocorre reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HULL, A. W. Crystal structure of vanadium, germanium and graphite. *Proc. Am. Phys. Soc. (1922)*, (*Phys. Rev.* 20), 113., 1922.
- [2] DEBYE, F.; SCHERRER, P. X-ray interference produced by irregularly oriented particles. iii. constitution of graphite and amorphous carbon. *Physikalische Zeitschrift*, 18, p. 291–301, 1917.
- [3] BACON, R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *Journal of Applied Physics*, v. 31, p. 284–290, 1960.
- [4] SCARSELLI, M.; CASTRUCCI, P.; CRESCENZI, M. D. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, n. 31, p. 313202, 2012.
- [5] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162–163, 1985.
- [6] NOVOSELOV et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, v. 306, n. 5696, p. 666 – 669, 2004. ISSN 1095-9203.
- [7] AIHARA, J.; TOKIO, Y.; HOSOYA, H. Aromatic character of graphite and carbon nanotubes. *Synthetic Metals (64)*, p. 309–313, 1993.
- [8] MIZOROGI, N. et al. π -molecular orbitals in fullerenes and free electron model. *Chemical Physics Letters*, v. 378, n. 5,6, p. 598–602, 2003.
- [9] ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes. *Anal. Chem.*, v. 30, 1958.

- [10] RAOOF, J.-B.; OJANI, R.; KIANI, A. Carbon paste electrode spiked with ferrocene carboxylic acid and its application to the electrocatalytic determination of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 515, p. 45–51, 2001.
- [11] ENSAFI, A.; KARIMI-MALEH, H.; MALLAKPOUR, S. A new strategy for the selective determination of glutathione in the presence of nicotinamide adenine dinucleotide (nadh) using a novel modified carbon nanotube paste electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 104, n. 0, p. 186 – 193, 2013. ISSN 0927-7765.
- [12] GORTON, L. Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells. *Electroanalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, v. 7, n. 1, p. 23–45, 1995. ISSN 1521-4109.
- [13] TESIS, D. et al. Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 3, p. 1105–1136, 2006.
- [14] BRITTON, W. E. et al. Electrochemical analysis of friedel-crafts acylation and alkylation of functional groups on highly ordered pyrolytic graphite. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 172, n. 1-2, p. 189–200, 1984. ISSN 0022-0728.
- [15] JEON, I.-Y. et al. Formation of large-area nitrogen-doped graphene film prepared from simple solution casting of edge-selectively functionalized graphite and its electrocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, n. 17, p. 3987–3992, 2011.
- [16] LEE, H.-J. et al. *In situ* synthesis of poly(ethylene terephthalate)(pet) in ethylene glycol containing terephthalic acid and functionalized multiwalled carbon nanotubes (mwnts) as an approach to mwnt/pet nanocomposites. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 20, p. 5057–5064, 2005.
- [17] YANG, H.-W. et al. Reusable sensor based on high magnetization carboxyl-modified graphene oxide with intrinsic hydrogen peroxide catalytic activity for hydrogen peroxide and glucose detection. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 41, n. 0, p. 172 – 179, 2013. ISSN 0956-5663.

- [18] MU-YI[TW], H.; AL. et. *Chemically-modified graphene and method for producing the same*. 2013. US201213617672 20120914.
- [19] LAN, L. et al. *Method for preparing functionalized graphene and composite material of functionalized graphene*. 2013. CN20121304704 20120825.
- [20] MICROWAVE-ASSISTED Reactions on Graphite. In: MICROWAVES in Organic Synthesis. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. p. 219–252.
- [21] RAO, K. J. et al. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 4, p. 882–895, 1999.
- [22] GABRIEL, C. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 27, p. 213–224, 1998.
- [23] SANTOS, T. et al. Electromagnetic and thermal history during microwave heating. *Applied Thermal Engineering*, v. 31, n. 16, p. 3255 – 3261, 2011.
- [24] KODOMARI, M.; SUZUKI, Y.; YOSHIDA, K. Graphite as an effective catalyst for friedel-crafts acylation. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, p. 1567–1568, 1997.
- [25] BRUNETTI, F. G. et al. Microwave-assisted multiple functionalization of carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, n. 25, p. 8094–8100, 2008.
- [26] LIU, J. et al. Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 45, n. 4, p. 885–891, 2007.
- [27] MOSES, P.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. *Analytical Chemistry*, v. 47, p. 1882–1886, 1975.
- [28] PEREIRA, A. C.; A., S. S.; T., K. L. Trends in amperometric electrodes modification for electroanalytical applications. *Quim. Nova*, v. 25, n. 6, p. 1012–1021, 2002.

- [29] SALMANIPOUR, A.; TAHER, M. A.; BEITOLLAHI, H. Voltammetric behavior of a multi-walled carbon nanotube modified electrode-ferrocene electrocatalyst system as a sensor for determination of methyl dopa in the presence of folic acid. *Analytical Methods*, v. 4, p. 2982–2988, 2012.
- [30] SANTHIAGO, M. et al. *In situ* activated 3,5-dinitrobenzoic acid covalent attached to nanostructured platform for nadh electrooxidation. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 26, p. 6609–6616, 2009.
- [31] CHRÉTIEN, J.-M. et al. Covalent modification of glassy carbon surfaces by using electrochemical and solid-phase synthetic methodologies: Application to bi- and trifunctionalisation with different redox centres. *Chemistry A European Journal*, WILEY-VCH Verlag, v. 15, n. 44, p. 11928–11936, 2009. ISSN 1521-3765.
- [32] KEENE, B. L.; GUSTAV, G. W. *Perfluorovinylacetyl Fluoride*. 1969. USD3454633 19661230.
- [33] KACHOOSANGI, R. T. et al. A new method of studying ion transfer at liquid|liquid phase boundaries using a carbon nanotube paste electrode with a redox active binder. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 49, p. 18353–18360, 2007.
- [34] NIEDZIOLKA, J. et al. Changing the direction of ion transfer across o-nitrophenyloctylether|water interface coupled to electrochemical redox reaction. *Electrochemistry Communications*, v. 8, n. 6, p. 941 – 945, 2006. ISSN 1388-2481.
- [35] LAVIRON, E.; ROULLIER, L. The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium: Part i. reduction to dihydroxylamines between ph 0 and 5. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 288, p. 165 – 175, 1990.
- [36] LAVIRON, E. et al. The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium: Part ii. the reduction of 4-nitropyridine between $h_0 = -6$ and ph 9.6. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 341, p. 227 – 255, 1992. ISSN 1572-6657.

- [37] LACASSE, R. et al. The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium part 3. the reduction of 4-nitropyridine-n-oxide between $h_0 = -6$ and $pH = 9$. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 359, p. 223 – 239, 1993. ISSN 1572-6657.
- [38] LAVIRON, E.; MEUNIER-PREST, R.; LACASSE, R. The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium. part iv. the reduction of p-nitrobenzophenone between $h_0 = -5$ and $pH = 14$. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 375, p. 263 – 274, 1994.
- [39] THE reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium: Part V. The reduction of nitrosobenzene between $pH = 0.4$ and 13 . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 379, p. 427 – 435, 1994. ISSN 1572-6657.
- [40] NUNES-VERGARA, L. J. et al. Cyclic voltammetric and epr spectroscopic studies of benzodiazepines: loprazolam and flunitrazepam. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 436, p. 227–238, 1997.
- [41] PREMKUMAR, T.; GOVINDARAJAN, S.; PAN, W.-P. Preparation, spectral and thermal studies of pyrazinecarboxylic acids and their hydrazinium salts. *Journal of Chemical Sciences*, Springer India, v. 115, n. 2, p. 103–111, 2003. ISSN 0253-4134. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02716977>>.

FTIR E RAMAN

Serão apresentados nesse apêndice os dados referentes à análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de Raman ressonante, que não constam na tese original. Devido à extensão da funcionalização, somente nos materiais com AFC foi possível obter resultados claros através das técnicas espectroscópicas.

A.1 FTIR

Na Figura A.1 é apresentado o espectro de FTIR referente à alguns materiais com o AFC. O espectro foi obtido utilizando-se pastilhas de KBr .

De maneira geral nota-se que os picos pertencentes ao AFC encontram-se também na mistura física, embora haja mudança na intensidade de alguns picos comparando-se com a substância pura. Nota-se também algumas sobreposições de picos na região de *fingerprint*, muitas delas referentes à ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ do ciclopentadienil, uma vez que este encontra-se intercalado nas lamelas do grafite. Este estado de intercalação com os anéis do grafite e do ciclopentadienil paralelamente dispostos é o que possivelmente leva a essas alterações no perfil espectroscópico.

O pico mais interessante na análise feita, entretanto, é o referente ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) situado no AFC e na mistura física em 1650 cm^{-1} . Nessas duas situações, a carbonila pertence ao grupo ácido do AFC. Já após a síntese, nota-se o deslocamento deste pico para 1580 cm^{-1} , que é característico de carbonilas cetônicas. Como se espera que após a reação de funcionalização haja a

Figura A.1: Espectro de FTIR das amostras com AFC: 1) Grafite puro 2) AFC 3) Mistura Física 4) Grafite-AFC. Indicação do pico referente à carbonila em 1650 cm^{-1} no AFC e na mistura física, e em 1580 cm^{-1} no Grafite-AFC.

formação desse grupo especificamente, resultante da ligação C-C formada através do ataque eletrofílico do íon acílio, este resultado é um forte indicativo de que o mecanismo proposto para a reação é o correto.

O pico proeminente que aparece em 2350 cm^{-1} é possivelmente CO_2 adsorvido na superfície do grafite. A presença deste somente no material funcionalizado é aparentemente sem razão definida, uma vez que outras análises de FTIR realizadas em outras ocasiões mostraram tal pico mesmo em grafite puro.

A.2 Raman

A Espectroscopia de Raman da grafite funcionalizada com AFC é mostrada na Figura A.2. Como podemos observar, a grafite possui somente duas linhas Raman ativas fortes: a linha G (1580 cm^{-1}) e a linha D (1330 cm^{-1}) que são atribuídas ao estiramento C=C.

Figura A.2: *Espectro de Raman das amostras com AFC*

Na mistura física observa-se a banda bem resolvida a 420 cm^{-1} (b) que é atribuída à vibração da ligação π do anel ciclopentadienil do AFC, que é deslocada em relação ao AFC e ao AFC ligado na grafite. Considerando que o AFC encontra-se intercalado entre as lamelas da grafite, onde as interações entre os sistemas π (grafite-ciclo pentadienil) são maiores que na grafite funcionalizada, ocorre o deslocamento dessa banda em relação às outras, situadas em 310 cm^{-1} (a). Além disso, uma pequena banda (c) pode ser observada a 1110 cm^{-1} (somente na grafite funcionalizada) que pode ser atribuída a deformação βCH característica do ciclopentadienil e a componentes adicionais de ondulação deste anel.