UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Douglas Silva Machado

ESTUDOS DO MEIO REACIONAL DA SÍNTESE DE POLIANILINA E
POLI-O-TOLUIDINA

Dissertação apresentada ao Instituto de
química de São Carlos para a obtenção
do título de mestre em Ciências (Físico-
Química)

Orientador : Prof . Dr Miguel Guillermo Neumann

São Carlos

2007

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.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob exclusiva responsabilidade do autor.

São carlos, 05/07/2007

Douglas Silva Machado

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Machado, Douglas Silva

Estudos do meio reacional da síntese de polianilina e poli-o-toluidina. / Douglas Silva Machado. -- São Carlos, IQSC, 2007. 98p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2007. Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

1. Polianilina. 2. Fluorescência. 3. Fotopolimerização. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

À Daniela

por tudo que foi, é e será....

Agradecimentos

Ao professor Dr. Miguel Guillermo Neumann pela orientação e confiança.

À Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro pelo auxílio direto na elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro pelas discussões sobre equilíbrio químico e aparelhos disponibilizados.

Ao Instituto de Química de São Carlos pela infra-estrutura disponibilizada e pelas oportunidades de estudo criadas.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho e para meu curso de mestrado.

À todos os amigos e integrantes do grupo de Fotoquímica.

Aos ex e atuais moradores do alojamento bloco B ala 2, pela amizade e apoio.

Aos meus pais, que são responsáveis pelo que sou.

À Daniela, pela inspiração que proporciona a cada dia.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À DEUS, porque tudo vem dele, e volta para ele.

A porta da verdade estava aberta,
mas só deixava passar
meia pessoa de cada vez.

Assim não era possível atingir toda a verdade,
porque a meia pessoa que entrava
só trazia o perfil de meia verdade.
E sua segunda metade
voltava igualmente com o mesmo perfil.
E os meios perfis não coincidiam.

Arrebentaram a porta. Derrubaram a porta.
Chegaram ao lugar luminoso
onde a verdade esplendia seus fogos.
Era dividida em metades
diferentes uma da outra.

Chegou-se a discutir qual a metade mais bela.
Nenhuma das duas era totalmente bela.
E carecia optar. Cada um optou conforme
seu capricho, sua ilusão, sua miopia.

Carlos Drummond de Andrade

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1 Introdução	1
1.1 Fotoquímica	1
1.1.1 Leis da Fotoquímica	1
1.1.2 Transições radiativas e não radiativas. Diagrama de Perrin-Jablonski	3
1.1.3 Princípio de Franck-Condon	6
1.1.4 Fotoionização	7
1.1.5 Fotoquímica da anilina	9
1.2 Polímeros condutores	10
1.2.1 Polianilina e Poli-o-Toluidina	11
1.2.2 Mecanismo de Polimerização	13
1.2.2.1 Mecanismo via radical cátion	15
2 Objetivos	18
3 Experimental	19
3.1 Reagentes e soluções	19
3.2 Limpeza do material de vidro e Teflon®	20
3.3 Análises espectroscópicas	20
3.3.1 Espectros de absorção	20
3.3.2 Espectros de Excitação e Fluorescência	21
3.3.3 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN).	23
3.4. Procedimento das Sínteses	24
3.4.1 Química	24
3.4.2 Fotoquímica	25
3.5 Caracterização	26
3.5.1 Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis)	26
3.5.2 Espectroscopia de infravermelho (IR)	27

4 Resultados e Discussões	28
4.1 Cálculos de equilíbrio de protonação da anilina e da o-toluidina em água	28
4.2 Espectroscopia	30
4.2.1 Anilina	31
4.2.1.1 Espectros de absorção	31
4.2.1.2 Espectros de Emissão	34
4.2.1.3 Espectros de Excitação	40
4.2.2 o-Toluidina	52
4.3 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN).	57
4.4 Síntese de Polianilina e de Poli-o-Toluidina	59
4.4.1 Síntese Química	59
4.4.1.1 Acompanhamento da síntese por Uv-vis e por potencial de circuito aberto	59
4.4.2 Síntese Fotoquímica	66
4.4.3 Caracterização.	70
4.4.3.1 Espectros de ultravioleta-visível	70
4.4.3.2 Espectros de Infravermelho	72
5 Conclusões	75
6 Referências Bibliográficas	77

Lista de Figuras

Figura 1:	Diagrama de Perrin Jablonski.	4
Figura 2:	Ilustração do Princípio de Franck-Condon	7
Figura 3:	Diagrama simplificado das transições eletrônicas da anilina em fase vapor. ∞ refere-se a energia necessária para ionizar a molécula	10
Figura 4:	Estrutura geral da Polianilina (R=H). R=CH ₃ : Poli-o-toluidina (Potol).	12
Figura 5:	Possíveis reações laterais da síntese de PAni.	17
Figura 6:	Desenho esquemático de um espectrofluorímetro. PM: fotomultiplicadora.	22
Figura 7:	Cálculos de equilíbrio de protonação da anilina (A e B) e da o-toluidina (C e D) à partir dos valores de pk da literatura. As concentrações são as mesmas utilizadas nos estudos espectroscópicos. Concentrações iniciais de amina: (-■-) 1×10^{-4} mol/L; (-●-) 1×10^{-3} mol/L; (-▲-) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (-▼-) 5×10^{-3} mol/L; (-◆-) 1×10^{-2} mol/L; (-◀-) 1×10^{-1} mol/L.	29
Figura 8:	Espectros de absorção de anilina em água na concentração de $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L nas seguintes concentrações adicionadas de HCl: (—) 0 mol/L; (—) 0,00025 mol/L; (—) 0,0015 mol/L; (—) 0,0025 mol/L; (—) 0,005 mol/L; (—) 0,0075 mol/L; (—) 0,01 mol/L; (—) 0,0175 mol/L; (—) 0,025 mol/L; (—) 0,0325 mol/L.	32
Figura 9:	Espectro de absorção de anilina (0,1 Mol/L) em água em 1 Mol/L de HCl	33
Figura 10:.	Variação da absorbância da anilina em água, a diferentes razões de HCl adicionado. A concentração inicial de anilina é informada no gráfico	35
Figura 11:.	Variação da absorbância da anilina e da o-toluidina sem a adição de HCl	35

- Figura 12:** Variação da Intensidade de emissão de anilina 5×10^{-3} mol/L com a adição das concentrações de HCl: (—) 0 mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L; (—) 5×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) $1,75 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $3,25 \times 10^{-2}$ mol/L. 36
- Figura 13:** Variação da emissão da anilina em água, a diferentes razões de HCl adicionado. A concentração inicial de anilina é informada no gráfico. 37
- Figura 14:** Intensidade de emissão para anilina em água sem a adição de HCl. (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L. 38
- Figura 15:** Variação da intensidade de emissão com a concentração de anilina. Em detalhe é mostrado o comportamento de I_0 / I . 39
- Figura 16:** Espectros de excitação para anilina 1×10^{-4} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-5} mol/L; (—) 2×10^{-5} mol/L; (—) 4×10^{-5} mol/L; (—) 6×10^{-5} mol/L; (—) 8×10^{-5} mol/L; (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 2×10^{-4} mol/L; (—) 3×10^{-4} mol/L; (—) 4×10^{-4} mol/L; (—) 7×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L. 41
- Figura 17:** Espectros de excitação para anilina 1×10^{-3} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 2×10^{-4} mol/L; (—) 4×10^{-4} mol/L; (—) 6×10^{-4} mol/L; (—) 8×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) 3×10^{-3} mol/L; (—) 4×10^{-3} mol/L; (—) 7×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L. 41
- Figura 18:** Espectros de excitação para anilina $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L; (—) 5×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) $1,75 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $3,25 \times 10^{-2}$ mol/L. 42

- Figura 19:** Espectros de excitação para anilina 5×10^{-3} Mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 5×10^{-4} Mol/L; (—) 1×10^{-3} Mol/L; (—) 2×10^{-3} Mol/L; (—) 3×10^{-3} Mol/L; (—) 4×10^{-3} Mol/L; (—) 5×10^{-3} Mol/L; (—) 1×10^{-2} Mol/L; (—) $1,5 \times 10^{-2}$ Mol/L; (—) 2×10^{-2} Mol/L; (—) $3,5 \times 10^{-2}$ Mol/L; (—) 5×10^{-2} Mol/L; (—) $6,5 \times 10^{-2}$ Mol/L. 42
- Figura 20:** Espectros de excitação para anilina 1×10^{-2} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) 4×10^{-3} mol/L; (—) 6×10^{-3} mol/L; (—) 8×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 3×10^{-2} mol/L; (—) 4×10^{-2} mol/L; (—) 7×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L. 43
- Figura 21:** Espectros de excitação para anilina 1×10^{-1} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 4×10^{-2} mol/L; (—) 6×10^{-2} mol/L; (—) 8×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L; (—) 2×10^{-1} mol/L; (—) 3×10^{-1} mol/L; (—) 4×10^{-1} mol/L; (—) 7×10^{-1} mol/L; (—) 1×10^0 mol/L; (—) $1,3 \times 10^0$ mol/L. 43
- Figura 22:** Espectros de excitação para anilina em água sem a adição de ácido. (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L. 45
- Figura 23:** Espectros de excitação para anilina 1×10^{-1} mol/L em Front face. Sem adição de HCl: (—), e com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 8×10^{-2} mol/L; (—) 3×10^{-1} mol/L; (—) 7×10^{-1} mol/L; (—) $1,3 \times 10^0$ mol/L. 47
- Figura 24:** Espectros de emissão para anilina 1×10^{-1} mol/L em Front face. Sem adição de HCl: (—), e com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 8×10^{-2} mol/L; (—) 3×10^{-1} mol/L; (—) 7×10^{-1} mol/L; (—) $1,3 \times 10^0$ mol/L. 47
- Figura 25:** Espectros de excitação e emissão para anilina 1×10^{-1} mol/L em água sem a adição de ácido. Em front face: (—); configuração normal: (—). 48
- Figura 26:** Relação entre o logaritmo da concentração de anilina com o máximo dos espectros de excitação e seus deslocamentos em comprimento de onda. 49

Figura 27:	Ilustração do mecanismo proposto para a ejeção de um elétron e sua recombinação. O sentido de aumento do potencial para a separação do par cátion radicalar / elétron está para a esquerda (inverso do usual) por motivos de clareza.	51
Figura 28:	Espectro de absorção para o-toluidina 1×10^{-2} Mol/L em 1×10^{-1} Mol/L de HCl	54
Figura 29:	Variação da absorbância da o-toluidina em 280nm em água com a adição de HCl	54
Figura 30:	Variação da intensidade de fluorescência para o-toluidina em água.	55
Figura 31:	Variação da absorbância da o-toluidina em solvente 50/50 metanol/água	56
Figura 32:	Variação da emissão da o-toluidina em solvente 50/50 metanol/água.	56
Figura 33:	Espectros de ^1H RMN obtidos para o-toluidina 1×10^{-2} Mol/L em água, sem a adição e com a adição de HCl. A concentração das soluções de HCl é informada no gráfico.	58
Figura 34:	Deslocamento do sinal de ^1H RMN para O-toluidina 1×10^{-2} com e sem a adição de ácido.	58
Figura 35:	Espectros de absorção obtidos durante a síntese de polianilina. A: todos os espectros B: detalhe da região de 400 a 900nm, obtido a concentrações maiores.	60
Figura 36:	Espectros de absorção obtidos durante a síntese de polianilina. A: todos os espectros B: detalhe da região de 400 a 900nm, obtido a concentrações maiores.	60
Figura 37:	Espectros de absorção na região de 210 a 280 nm obtidos para a síntese de polianilina. O tempo de cada espectro é informado no gráfico.	61
Figura 38:	Espectros de absorção na região de 220 a 300 nm obtidos para a síntese de poli-o-toluidina. O tempo de cada espectro é informado no gráfico.	61
Figura 39:	Variação do potencial de circuito aberto (-■-) e da absorbância em 254nm (-●-) para a síntese de polianilina	63

Figura 40:	Varição do potencial de circuito aberto (-■-) e da absorbância em 259nm (-●-) para a síntese de poli-o-toluidina	63
Figura 41:	Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para síntese de polianilina sem saturação por N ₂ ; (-■-) e saturado por N ₂ : (-■-).	66
Figura 42:	Espectros de absorção de anilina e o-toluidina 1x10 ⁻¹ Mol/L em HCl 1 Mol/L Sem irradiação: (—); Após 24 h de irradiação: (—).	68
Figura 43:	Fotos das sínteses fotoquímicas de PANi e PoTol com o tempo de síntese Coluna esquerda anilina, coluna da direita o-toluidina. O tempo é informado na figura.	69
Figura 44:	Espectros de absorção para polianilina (A) e poli-o-toluidina (B) quimicamente sintetizadas desdopadas em NH ₄ OH : (—); e redopadas com HCl 5 Mol/L: (—).	71
Figura 45:	Espectros de absorção para polianilina (A) e poli-o-toluidina (B) fotoquimicamente sintetizadas. Polímero dissolvido em NMP: (—); e dopado com HCl 5 Mol/L: (—).	71
Figura 46:	Espectros de Infravermelho para polianilina e poli-o-toluidina desdopado: (—); dopado (—).	73
Figura 47:	Espectros de Infravermelho para polianilina dopada obtida quimicamente: (—) e fotoquimicamente (—). O contorno completo da banda de 1400 cm ⁻¹ foi omitido por clareza.	73

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Tempos característicos dos processos fotofísicos	4
	Parâmetros fotofísicos determinados para a anilina. τ_F^0 : tempo de vida de fluorescência; F: Fluorescência; ISC: Cruzamento Intersistema; AN [•] : formação de radical por abstração de próton; e_{aq}^- : formação de elétron solvatado; IC: Conversão Interna.	9
Tabela 2:		
Tabela 3:	Principais características das principais formas estruturais da PANi	12
Tabela 4	Relação das concentrações de ácido e de aminas utilizadas nos estudos espectroscópicos. No cálculo da Razão HCl / amina considerou-se a diluição da amostra..	21
Tabela 5:	Fendas (Slit) utilizadas no fluorímetro Hitachi para as análises dos espectros de excitação e emissão	21

Resumo

Foram realizadas análises por espectros absorção, fluorescência e excitação para anilina e orto-toluidina em água, com e sem a adição de HCl. Os resultados indicam que as propriedades do meio dependem das concentrações de amina e de HCl, sendo observado principalmente pelos espectros de excitação de fluorescência. Espectros de ^1H RMN parecem indicar um efeito de agregação destas moléculas pelas mudanças observadas na forma e na posição dos sinais dos prótons. Foi realizada a síntese de polianilina e de poli-o-toluidina, sendo o acompanhamento efetuado por espectroscopia ultravioleta-visível e pela técnica de perfil de potencial, indicando similaridades entre os dois métodos. As sínteses de polianilina e de poli-o-toluidina também foram realizadas via fotoquímica, sendo os produtos de reação caracterizados por espectroscopia ultravioleta visível e por infravermelho.

Abstract

The aim this work was to study aniline and orto-toluidine in aqueous solution with or without HCl addition. The analyses were realized by absorption and fluorescence spectrum. The results show that the proprieties are relation on amines and chloridric acid concentrations, especially it was observed by fluorescence excitation spectrum. Changes in protons sign position and in the form can be indicating an effect of aggregation with these molecules though ^1H RMN spectrum. UV-Vis spectroscopy and open circuit potential measurements were used for monitor the synthesis of polyaniline and the poly-o-toluidine. Theses methods show similar results. Also, the synthesis of polyaniline and the poly-o-toluidine were realized by photochemistry *via*, which the reaction products were characterized by UV-Vis spectroscopy and FTIR.

1. Introdução

Desde sua descoberta os polímeros condutores vem recebendo uma grande atenção do meio científico, relatada pelo grande número de artigos científicos e patentes encontradas.

Neste campo, polianilina (PAni) destaca-se por suas peculiares propriedades, o que abre caminho para uma ampla gama de aplicações tecnológicas. São encontrados na literatura vários estudos das condições de reação da polianilina, de acordo com a aplicação tecnológica requerida. No entanto é observado um menor interesse pelas características fundamentais da síntese.

Apesar da importância comercial que a síntese de polianilina vem alcançando, seu mecanismo de polimerização é ainda debatido na literatura e devido às dificuldades na determinação dos intermediários de reação são encontradas variações na proposta de mecanismo.

Desta forma, são apresentados estudos espectroscópicos de anilina e o-toluidina em seus meios de polimerização. Os estudos levaram a síntese do polímero por via fotoquímica, sendo encontrados poucas referências sobre o tema na literatura.

1.1 Fotoquímica

1.1.1 Leis da Fotoquímica

Antes de 1817, fenômenos fotoquímicos eram apenas observados e estudados qualitativamente. Grotthus e Draper perceberam que nem toda luz incidente em uma amostra era efetiva em provocar uma reação química. Assim, formularam a primeira lei da fotoquímica, conhecida como Lei de Grotthus- Draper [1]:

Somente luz absorvida por um sistema pode provocar uma reação química.

A probabilidade de absorção da luz é dada pela Lei de Lambert-Beer. Esta diz que a fração de luz absorvida por um meio é independente da intensidade da radiação incidente, e que cada camada sucessiva de solução absorve uma igual fração de radiação incidente. Desta forma, a quantidade de radiação absorvida é proporcional ao número de moléculas que são capazes de absorver radiação, ou seja, da concentração da espécie que absorve luz. Estas variáveis são combinadas como (equação 1):

$$-\frac{dI}{I} = \alpha_v C dL \quad (1)$$

Onde α_v é uma constante de proporcionalidade que é função da frequência ou do comprimento de onda da radiação e dL é a largura da camada de solução. I_0 é a quantidade de radiação incidente e I a quantidade transmitida, e C a concentração das espécies que absorvem luz. Integrando a equação 1, com $I = I_0$ quando $L = 0$, e $I = I$ quando $L = L$:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_v CL \quad (2)$$

Em forma logarítmica:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon_v CL \quad (3)$$

Onde $\varepsilon_v = \alpha_v / 2,303$. A quantidade $\log I_0 / I$ é comumente chamada de absorbância, e um gráfico de ε_v versus o comprimento de onda resulta no espectro de absorção.

A segunda lei da fotoquímica é chamada Lei de Stark-Einstein e foi primeiro anunciada por Stark em 1908 e após por Einstein em 1912:

Um quantum de radiação é absorvido por molécula, e a substância reagente desaparece.

A aparente confusão entre absorção de fótons e mudanças químicas foi esclarecida por Warburg e Bodenstein. As moléculas que absorvem fótons tornam-se fisicamente excitadas, e podem ou não sofrer uma reação química. A molécula excitada pode perder energia de formas não químicas, de forma que a segunda lei não é seguida estritamente.

A eficiência de uma reação fotoquímica é expressa por meio do rendimento quântico da reação. Este é definido como se segue:

$$\phi_{\text{reação}} = \frac{n^{\circ} \text{moléculas decompostas ou formadas}}{n^{\circ} \text{de quanta de radiação absorvidos}} \quad (4)$$

O conceito de rendimento quântico foi introduzido por Einstein. A natureza dos foto-produtos e os valores de rendimento quânticos são dependentes da intensidade da luz incidente. O conceito de rendimento quântico pode ser estendido para qualquer processo físico ou químico que ocorra após a absorção de luz:

$$\phi_{\text{reação}} = \frac{n^{\circ} \text{moléculas participantes de um processo}}{n^{\circ} \text{de quanta de radiação absorvidos}} = \frac{\text{velocidade do processo}}{\text{velocidade da absorção}} \quad (5)$$

1.1.2 Transições radiativas e não radiativas. Diagrama de Perrin–Jablonski [2]

Após passar para o estado excitado com a absorção de luz, a molécula pode sofrer vários processos à partir do estado instável formado. O diagrama de Perrin–Jablonski (**Figura 1**) é uma forma bastante útil de visualizar os fenômenos que podem ocorrer a partir da absorção de luz. A **Tabela 1** mostra os tempos característicos dos principais processos que podem ocorrer.

Figura 1: Diagrama de Perrin Jablonski.

Tabela 1: Tempos característicos dos processos fotofísicos.

Processo	Tempo (s)
Absorção	10^{-15}
Relaxação Vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$
Fluorescência	$10^{-10} - 10^{-7}$
Cruzamento Intersistema (ISC)	$10^{-10} - 10^{-8}$
Conversão Interna (IC)	$10^{-11} - 10^{-9}$
Fosforescência	$10^{-6} - 10^0$

Uma molécula ao absorver luz, pode passar do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1 ou S_2). Pode ser mostrado através da distribuição de Boltzmann que na temperatura ambiente praticamente só o primeiro estado vibracional é populado, de forma que a transição eletrônica sempre se origina deste estado.

Na maioria dos sistemas só o estado excitado S_1 é emissivo, de acordo com a regra de Kasha:

O estado emissivo de uma dada multiplicidade é o de menor energia dessa multiplicidade.

Desta forma, a partir do estado S_2 o caminho mais provável para a desexcitação de uma molécula é por conversão interna para o estado S_1 . A partir do estado S_1 a molécula pode sofrer desexcitação por conversão interna, fluorescer ou passar para o estado tripleto (T_1) através de um cruzamento intersistema, sendo o primeiro processo considerado de pouca importância para a maioria das moléculas orgânicas [3].

A observação de que a fluorescência sempre ocorre do estado S_1 significa que o rendimento quântico de fluorescência seja independente do comprimento de onda de excitação.

Ainda, a partir do estado S_1 , a molécula pode povoar o estado T_1 por cruzamento intersistemas. A princípio esta transição é proibida por multiplicidade, mas desde que o acoplamento entre o momento magnético orbital e o momento magnético de spin (acoplamento Spin-orbita) seja suficientemente grande a transição pode ser observada. A transição depende ainda da diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 e do efeito de átomos pesados ligados à molécula.

À partir do estado T_1 , a molécula pode, sob condições experimentais apropriadas, absorver um fóton e excitar-se ao estado T_2 , sendo esta a base do método de flash Photolysis.

Denomina-se fosforescência a emissão radiativa originária do estado T_1 . Esta também é uma transição proibida, o que ocasiona uma velocidade lenta do processo (**Tabela 1**). Se a molécula encontra-se em meio fluido, a baixa velocidade de

desativação favorece a colisão com moléculas do solvente, transferindo energia a estas e desativando a molécula por conversão interna para o estado S_0 . Em matriz sólida ou baixas temperaturas a fosforescência pode ser observada, sempre a comprimentos de onda maiores que a fluorescência.

1.1.3.Princípio de Franck-Condon

O princípio de Franck-Condon diz que como a velocidade de absorção da luz é muito maior do que a velocidade das vibrações, diz-se que a transição ocorre sem mudança da distância internuclear. A transição é dita vertical, sendo representada desta forma em um diagrama de superfícies de potencial (**Figura 2**).

A função de onda do nível vibracional 0 possui um máximo no centro, indicando a região de máxima probabilidade. Assim, as transições eletrônicas mais prováveis são as originadas do centro do nível vibracional 0 para o nível na superfície de potencial do estado excitado onde a transição vertical encontra um máximo da função de onda vibracional [4]. Esta sobreposição é chamada integral de Franck-Condon e é representada como:

$$\int \chi_i \chi_j d\tau \quad (6)$$

Se a geometria da molécula no estado fundamental não difere muito da geometria no estado excitado o espectro de fluorescência e o espectro de absorção são imagens especulares, apresentando um deslocamento do máximo de emissão em relação ao máximo de absorção pequeno.

Figura 2: Ilustração do Princípio de Franck-Condon.

À diferença entre o máximo de absorção e o máximo de emissão em cm^{-1} denomina-se deslocamento de Stokes. Este reflete, assim como a forma da banda observada, as diferenças de geometria entre o estado fundamental e o estado excitado.

1.1.4. Fotoionização

O potencial de ionização ou oxidação é o mínimo de energia requerida para remover um elétron. Os processos de foto-ionização podem ocorrer por um processo monofotônico (equação 7) desde que a energia do fóton seja igual ou maior que o potencial de oxidação (PI) [5].

Os processos de fotoionização de moléculas em solução são fortemente afetados pelo ambiente das moléculas do solvente, de forma que tanto o valor quanto o mecanismo de fotoionização apresentam diferenças. Em meio condensado, em especial em água, o potencial de ionização é reduzido devido a energia de estabilização do par cátion-elétron em solução. O potencial de ionização em meio líquido é geralmente relacionado ao potencial de ionização em fase gasosa da seguinte maneira [6-8] :

$$PI_{Liq} = PI_{Gás} + P_+ + V_0 \quad (8)$$

Onde P_+ é a energia de polarização eletrônica do cátion formado e V_0 é o mínimo de energia do elétron quase livre. O valor de V_0 em água foi estimado em -1,2 eV. P_+ pode ser calculado pela equação 9:

$$P_+ = -\frac{e^2}{2r_+} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{OP}} \right) \quad (9)$$

Sendo e a carga do elétron, r_+ o raio iônico efetivo e ϵ_{OP} a constante dielétrica ótica do solvente.

O elétron livre pode recombinar com a molécula ionizada, restituindo a espécie excitada original, com a mesma multiplicidade [5]. A emissão resultante do processo de recombinação é denominada fluorescência ou fosforescência recombinante, sendo um caso de luminescência retardada.

1.1.5. Fotoquímica da anilina

A anilina é um composto tido como modelo para o estudo das aminas aromáticas, sendo que os processos de relaxação do estado excitado tem recebido muita atenção em conexão com as propriedades fotofísicas e fotoquímicas destas moléculas.

A **Tabela 2** mostra alguns parâmetros fotofísicos determinados por Tobita *et al.* [6-9]. Observa-se um alto rendimento quântico para os processos não radiativos em água, que segundo os autores torna as anilinas bons protótipos para sondas de fluorescência das características do solvente água. As aminas aromáticas têm, assim, propriedades muito sensíveis ao ambiente em que se encontram [10].

Um diagrama com as transições eletrônicas para a anilina em fase vapor pode ser elaborados de acordo com o trabalho de Sarkar *et al* [10] (**Figura 3**). A transição mostrada como $S_0 \rightarrow \infty$ refere-se à energia para a ionizar a molécula (7,72 eV em comprimento de onda). É observado que a anilina sempre emite do estado S_1 , respeitando a regra de Kasha. Desta forma, ao povoar o estado S_2 a molécula relaxa por conversão interna até o estado S_1 , emitindo deste nível.

Tabela 2: Parâmetros fotofísicos determinados para a anilina [6-9]. τ_F^0 : tempo de vida de fluorescência; F: Fluorescência; ISC: Cruzamento Intersistema; AN $^\bullet$: formação de radical por abstração de próton; e_{aq}^- : formação de elétron solvatado; IC: Conversão Interna.

Solvente	Rendimento Quântico						Constante de velocidade		
	τ_F^0 (ns)	Φ_F	Φ_{ISC}	$\Phi_{AN^\bullet}$	$\Phi_{e_{aq}^-}$	Φ_{IC}	K_F (10^7 s^{-1})	K_{ISC} (10^8 s^{-1})	K_{IC} (10^8 s^{-1})
Ciclohexano	4,3	0,17	0,68	0,07	----	0,08	3,9	1,6	0,18
Água	1,0	0,032	0,24	-----	0,18	0,54	3,8	2,8	6,4

Figura 3: Diagrama simplificado das transições eletrônicas da anilina em fase vapor.

∞ refere-se a energia necessária para ionizar a molécula.

1.2. Polímeros condutores

Polímeros em geral, sempre apresentaram desde sua descoberta, a característica de serem isolantes elétricos. No entanto, a partir de pesquisas que evoluíram da segunda metade do século XX, foi observado que alguns polímeros sob condições especiais poderiam conduzir eletricidade. Estes polímeros foram denominados polímeros condutores [11].

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) são materiais orgânicos que possuem as propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros convencionais, com as propriedades elétricas, eletrônicas e magnéticas dos metais.

Apresentam ainda uma alta deslocalização eletrônica, fruto de um longo sistema de ligações π conjugado, alternando ligações duplas e simples. A mudança envolvida em tornar um polímero com duplas alternadas em um polímero intrinsecamente condutor é obtida através do processo de dopagem do polímero [12-13].

O processo de dopagem é único, sendo o que diferencia os polímeros condutores dos demais polímeros. Neste processo, são inseridos transportadores de carga móveis na estrutura, geralmente por reações de oxidação e/ou redução. Dentre os PIC, destaca-se a polianilina (PAni), por seu processo de dopagem por protonação, no qual não há variação do número de elétrons da cadeia [13]. A condutividade elétrica da PAni por ser controlada pelo processo de dopagem, favorecendo inúmeras aplicações tais como plásticos para a microeletrônica [13], proteção contra corrosão [14-15] janelas eletrocromáticas [11,14-15], compósitos para tecidos inteligentes [16], sensores [11,17], baterias [15,18] e eletrodos modificados [13.]

1.2.1 Polianilina e Poli-o-Toluidina

A PAni tem se destacado devido as suas excelentes propriedades físicas, químicas e sua facilidade de síntese, tanto química (em forma de pó) quanto eletroquímica (em forma de filme). Mudanças nas propriedades físico-químicas da PAni possibilitam seu uso em várias aplicações, sendo para isto, a seleção do método de polimerização fator decisivo [12,19].

A fórmula geral da PAni pode ser vista na **Figura 4** (com $R=H$) , onde y corresponde à fração de unidades repetitivas reduzidas (benzenóides) e $(1-y)$ à fração de unidades repetitivas oxidadas (quinóides).

Figura 4: Estrutura geral da Polianilina ($R=H$). $R=CH_3$: Poli-o-toluidina (Potol).

Tabela 3: Principais características das principais formas estruturais da PANi

Y	Nome	Comportamento elétrico	Cor
1	Leucoesmeraldina	Isolante	Incolor
0	Pernigranilina	Isolante	Roxo
0,5	Base Esmeraldina	Isolante	Azul
0,5 (protonada)	Sal Esmeraldina	Condutor	Verde

O valor de y pode variar continuamente entre zero e um, obtendo polímeros em diferentes estados de oxidação e valores de condutividade. Na **Tabela 3** podem ser vistas as principais características das principais formas estruturais da PANi.

O estado Base Esmeraldina pode ser protonado via reação ácido-base, resultando em uma reação redox interna associada a uma mudança na estrutura eletrônica da PANi. A conversão do estado isolante (base esmeraldina) para o estado metálico (sal esmeraldina), é realizada externamente sem variação no número total de elétrons da cadeia. Isto ocorre por um mecanismo de desemparelhamento de elétrons induzido pela protonação.

Apesar das boas propriedades e facilidades de síntese, PANi tem seu uso comercial limitado [20], por ser considerado um material de difícil processabilidade, insolúvel na grande maioria dos solventes e de difícil tratamento térmico [21-22]. A aplicação comercial de PANi, assim como outros PICs, requer que o material possa ser processado para a forma do produto final [23].

Estes fatos suscitaram pesquisa com estruturas modificadas de PANi, pela utilização de dispersões do meio reacional [23], uso de diferentes ácidos / ácidos funcionalizados [20, 24-25], síntese de copolímeros [26-27] ou utilização de anilinas substituídas [26-33].

Dentre os derivados de anilina, as anisidinas, N-metil-anilina, N-etil-anilina, xilidinas, metoxi-anilinas e toluidinas vem sendo utilizados como alternativa à síntese de polianilina. Vários destes possibilitam a obtenção de polímeros com melhor processabilidade, porém com menor condutividade. O-toluidina destaca-se pela obtenção de polímeros de elevada regularidade, devido à substituição na posição orto reduzir a formação de reações paralelas [34-35].

A síntese de poli-o-toluidina (PoTol) vem sendo executada entre as razões acima citadas para o estudo do mecanismo de polimerização da PANi, principalmente pela obtenção de polímeros com alto rendimento de síntese e com propriedades semelhantes as da PANi [34-35]. A substituição na posição orto bloqueia um dos sítios para reações paralelas (vide **Figura 5** para possíveis reações paralelas da PANi) e possibilita a obtenção de polímeros mais regulares [34-36].

1.2.2. Mecanismo de Polimerização

Apesar da importância que a síntese de PANi vem alcançando, o mecanismo da síntese permanece incerto. O mecanismo foi estudado por vários autores, mas os resultados obtidos são controversos devido às várias dificuldades experimentais em se identificar os intermediários de síntese [37-39].

PANi pode se obtida tanto via eletroquímica quanto química [11-13, 15-20, 24-25, 37], e mais recentemente fotoquimicamente [40-49]. A síntese química é

geralmente realizada em meio ácido na presença de um agente oxidante, sendo persulfato de amônio o reagente mais utilizado. Dentre os motivos da maior utilização do persulfato de amônio, provavelmente sua maior solubilidade em água é um dos fatores determinantes, dado que a síntese de PAni utiliza-se de altas concentrações deste agente. A estequiometria da reação da anilina com persulfato de amônio pode ser vista na equação 10:

O acompanhamento da síntese é geralmente efetuada pela técnica de perfil de potencial, desenvolvida por MacDiarmid et al. [12, 50-51]. Esta consiste na imersão de um eletrodo indicador de platina e um eletrodo de referência no recipiente de reação, de forma a monitorar a variação do potencial elétrico de circuito aberto versus o tempo de síntese (curva potenciométrica).

Mediante a curva potenciométrica, monitora-se o estado de oxidação do polímero durante o processo de polimerização química. Esta curva assume um perfil que passa por um máximo e decai rapidamente, estabilizando-se num patamar. O polímero isolado no máximo da curva encontra-se no estado de oxidação pernigranilina (totalmente oxidado). Estudos mostraram que a pernigranilina é um agente oxidante suficientemente forte para polimerizar o monômero de anilina residual e produzir o polímero no estado de oxidação esmeraldina, enquanto que ela também se reduz para este estado de oxidação intermediário (esmeraldina) [12], fazendo o valor do potencial diminuir rapidamente. Na região de inflexão da curva ocorre essencialmente a precipitação de todo o polímero obtido ao final da polimerização, estando este no estado de oxidação esmeraldina.

De acordo com alguns estudos [37,52-53], são propostas duas espécies reativas como intermediários da polimerização oxidativa de polianilina, os íons

nitrênio e o cátion radical anilínio, sendo este último mais aceito e freqüente na literatura [36]. Após o trabalho de Ding *et al.* [53] acredita-se que restem poucas dúvidas quanto ao cátion radical ser realmente o intermediário de síntese.

1.2.2.1. Mecanismo via radical cátion

Como primeira etapa, um monômero de anilina é oxidado e estabilizado por ressonância:

Em seguida, para a formação do dímero, pode ocorrer o ataque do radical cátion a uma molécula neutra de anilina ou a dimerização entre dois radicais cátions:

Sendo este último mais aceito na literatura, uma vez que o meio reacional é fortemente ácido e a anilina está presente majoritariamente em sua forma protonada [53]. Em seguida, como o dímero possui um potencial de oxidação muito menor do que a anilina [37, 40, 53], este é facilmente oxidado a cátion radical. Desta forma, este acopla com outro radical cátion anilínio ou com outro radical dimérico:

O polímero obtido desta forma encontra-se no estado de oxidação leucoesmeraldina. Na realidade, durante a propagação o polímero altera seu estado de oxidação para pernigranilina:

A pernigranilina é tida como um agente oxidante forte, capaz polimerizar o monômero de anilina residual e produzir o polímero no estado de oxidação esmeraldina, enquanto que ela também se reduz para este estado de oxidação. Os novos radicais formados podem iniciar o crescimento de novas cadeias ou incorporarem-se nas já existentes:

Como o meio reacional é fortemente ácido, o polímero é protonado produzindo sal esmeraldina:

Pode ser citado ainda que na polimerização de PAni podem ocorrer diversas reações laterais, tais como acoplamentos na posição orto, formação de grupos benzidina, substituição no anel aromático por cloreto, formação de grupos azo, reticulação das cadeias poliméricas e hidrólise do polímero. A **Figura 5** esquematiza estas reações:

Figura 5: Possíveis reações laterais da síntese de PAni.

2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo estudar as características dos meios de síntese dos polímeros condutores polianilina e poli-o-toluidina, assim como características dos intermediários de síntese por meio de técnicas fotoquímicas. Os resultados obtidos para os estudos fundamentais propiciam a proposta de polimerização via fotoquímica, sendo a síntese por este método objeto de pouco estudo na literatura. Comom objetivos específicos propõe-se:

Estudar soluções de anilina e o-toluidina em água, com e sem a adição de ácido pelas técnicas espectrofotométricas de absorção e de fluorescência.

Proceder ao acompanhamento da reação de anilina e poli-o-toluidina pela técnica de absorção e estudar o efeito da irradiação destes sistemas.

Efetuar a síntese química e fotoquímica de polianilina e poli-o-toluidina, caracterizando o material obtido.

3. Experimental

Nesta secção são descritos os métodos e reagentes utilizados para as análises de fluorescência, ultravioleta visível e RMN e as sínteses químicas e fotoquímicas de polianilina (PAni) e poli-o-toluidina (PoToI).

3.1 Reagentes e soluções

A água utilizada para o preparo das soluções e para limpeza foi proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore). Os reagentes e soluções utilizados neste trabalho são descritos a seguir:

- (a) Anilina, ($C_6H_5NH_2$, Sigma) foi destilada sob pressão reduzida na presença de óxido de zinco em pó e conservada entre 0 e 4 °C. Se
- (b) O-toluidina ($C_7H_7NH_2$ Spectrum) foi destilada sob pressão reduzida na presença de óxido de zinco em pó e conservada entre 0 e 4 °C
- (c) Ácido Clorídrico (HCl 36-38% - Carlo Erba), utilizado para as sínteses químicas e nas análises de fluorescência, ultravioleta visível e ressonância magnética nuclear
- (d) Acido nítrico (HNO_3 65% Vetec).utilizado para as sínteses fotoquímicas.
- (e) Solução aquosa de persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$ JT Baker), como agente oxidante utilizado na síntese química.
- (f) 1-metil-2-pirrolidona (NMP - Merck) nas análises de espectroscopia UV-vis-NIR como solvente.
- (g) Nitrato de prata ($AgNO_3$ Tec Lab) utilizado como co-iniciador da síntese fotoquímica.

3.2. Limpeza do material de vidro e Teflon®

Toda a vidraria e peças de Teflon® foram lavadas com soluções ácidas de permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água. O procedimento adotado constitui-se de várias etapas, nas quais todo material foi submetido a: (a) lavagem com água; (b) imersão em solução ácida de KMnO_4 durante 12 horas, sob aquecimento lento, a uma temperatura de aproximadamente 60 °C; (c) lavagem com excesso de água; (d) imersão em solução de H_2O_2 ácida durante 5 minutos; (e) lavagem com excesso de água fervente; (f) imersão em água sob aquecimento lento aproximadamente 2 horas e (g) secagem de toda vidraria não volumétrica em estufa à 110 °C durante 12 horas.

3.3. Análises espectroscópicas

3.3.1. Espectros de absorção

Os espectros de absorção de anilina e o-toluidina foram obtidos em diferentes concentrações iniciais de amina variando-se a concentração de ácido (HCl). Todos os experimentos foram realizados nas mesmas razões entre as concentrações de amina e de ácido (**Tabela 4**). Foram estudados os sistemas de anilina e o-toluidina em água e o-toluidina em água / metanol 50/50. Foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi U-2000, com cubetas de quartzo de caminho ótico de 0,1 cm.

Tabela 4: Relação das concentrações de ácido e de amina utilizadas nos estudos espectroscópicos. No cálculo da Razão HCl / amina considerou-se a diluição da amostra.

Concentração amina (mol/L)	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$
Razão HCl/amina	Concentração de ácido (mol/L)					
0,10	0,00001	0,0001	0,00025	0,0005	0,001	0,01
0,20	0,00002	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,02
0,40	0,00004	0,0004	0,001	0,002	0,004	0,04
0,61	0,00006	0,0006	0,0015	0,003	0,006	0,06
0,81	0,00008	0,0008	0,002	0,004	0,008	0,08
1,02	0,0001	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,1
2,08	0,0002	0,002	0,005	0,01	0,02	0,2
3,19	0,0003	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,3
4,35	0,0004	0,004	0,01	0,02	0,04	0,4
5,56	0,0005	0,005	0,0125	0,025	0,05	0,5
6,82	0,0006	0,006	0,015	0,03	0,06	0,6
8,14	0,0007	0,007	0,0175	0,035	0,07	0,7
9,52	0,0008	0,008	0,02	0,04	0,08	0,8
10,98	0,0009	0,009	0,0225	0,045	0,09	0,9
12,50	0,001	0,01	0,025	0,05	0,1	1
14,10	0,0011	0,011	0,0275	0,055	0,11	1,1
15,79	0,0012	0,012	0,03	0,06	0,12	1,2
17,57	0,0013	0,013	0,0325	0,065	0,13	1,3
19,44	0,0014	0,014	0,035	0,07	0,14	1,4

Tabela 5: Fendas (Slit) utilizadas no fluorímetro Hitachi para as análises dos espectros de excitação e emissão

Sistemas	Largura das Fendas (nm)	
	Excitação	Emissão
Anilina em água	5	10
O-toluidina em água	10	20
O-toluidina em água/metanol	5	10

3.3.2 Espectros de Excitação e Fluorescência

Os espectros de excitação e fluorescência foram obtidos em um fluorímetro Hitachi F 4500. A largura das fendas utilizadas é mostrada na **Tabela 5**.

Figura 6: Desenho esquemático de um espectrofluorímetro [2]. PM: fotomultiplicadora.

Os sistemas estudados são os mesmos da secção anterior, sendo as concentrações das aminas e de HCl mostradas na **Tabela 4**.

O esquema de um espectrofluorímetro pode ser visto na **Figura 6**. A fonte de luz é geralmente uma lâmpada de xenônio, sendo um monocromador utilizado para escolher o comprimento de onda (monocromador de excitação).

A amostra é irradiada e a fluorescência coletada a 90° do feixe incidente por uma fotomultiplicadora, através do monocromador de emissão. Os dados são adquiridos por um microcomputador, que controla também as funções do aparelho.

Para a obtenção de um espectro de emissão, a amostra é irradiada com luz de um comprimento de onda fixado pelo monocromador de excitação. Durante a medida, o monocromador de emissão é variado, construindo assim o espectro de emissão. Já o espectro de excitação é obtido fixando-se o monocromador de emissão, variando-se o de excitação.

O espectro de excitação corrigido pela intensidade da lâmpada deveria ser idêntico à forma do espectro de absorção. No entanto, quando várias espécies estão presentes, ou uma só espécie em diferentes formas (agregados, complexos, tautômeros) no estado fundamental os espectros de excitação e de absorção apresentam diferenças que podem trazer úteis informações quanto aos estado destas espécies [2].

3.3.3. Análise por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN).

Algumas amostras de o-toluidina em água (deuterada) foram submetidas a análise por RMN, a fim de verificar se a adição de ácido às amostras induziria alguma reação química. O procedimento foi utilizado também para investigar uma possível hipótese de agregação, segundo o procedimento proposto por alguns autores para o estudo de agregação em sistemas hidrotrópicos [54-56]. De acordo com estes autores, o aumento de concentração da espécie a ser analisada induz ao deslocamento dos sinais dos prótons, assim como o alargamento dos picos (stacking).

O experimento foi realizado com a amostra de o-toluidina de concentração 0,01 mol/L nas concentrações de HCl: 0; 0,01; 0,02; 0,04 e 1,3 mol/L. Estas

concentrações foram escolhidas por representarem as diferentes regiões observadas na **Figura 30** (1×10^{-2} mol/L).

3.4. Procedimento das Sínteses

3.4.1 Química

As sínteses químicas foram realizadas em um reator encamisado de 50 mL de volume máximo, sob agitação magnética constante. A temperatura foi mantida constante (0°C para anilina e 5°C para o-toluidina) através de um banho termostatzado (Tecnal Indic 50).

As sínteses foram iniciadas com a preparação de duas soluções:

Solução A: 1,1410g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi dissolvido em 5 mL de água.

Solução B: Foi preparada uma solução 0,1 mol/L anilina ou o-toluidina em 1 mol/L de ácido clorídrico.

Um volume de 45mL da solução B foram acondicionados no reator, sob agitação constante até a estabilização da temperatura desejada. Em seguida a solução A foi adicionada lentamente à solução B, sendo o potencial de circuito aberto monitorado por um eletrodo de calomelanos saturado (ECS) e um eletrodo indicador de platina através de um multímetro de bancada digital MDM8045 Minipa.

A síntese foi interrompida quando o potencial de circuito aberto atingiu um valor constante [12,25, 50] (± 90 min para anilina e 260 min para o-toluidina), estando o meio reacional com coloração verde intensa, característica de polianilina sal esmeraldina.

O polímero foi então filtrado em papel de filtro nº 5 (Whatmann), lavado com água até o filtrado se tornar incolor e seco sob vácuo a 50°C.

Os polímeros foram desdopados segundo o procedimento usual [12, 57-58]. Uma massa de polímero foi colocada em uma solução de NH_4OH 0,1 mol/L e mantida sob agitação magnética por 48 horas. Em seguida o polímero foi filtrado e seco em sob vácuo a 50°C.

As sínteses onde a variação da absorção foi monitorada seguiram o procedimento da síntese química. As análises de ultravioleta foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi U 2000 retirando-se alíquotas de 500 μL do meio reacional e diluindo-se para 10mL em água. Em seguida uma pequena quantidade foi filtrada com filtro (Acrodisc GHP) de 0,2 μm e uma alíquota de 500 μL foi inserida em uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 0,1cm.

3.4.2. Fotoquímica

As sínteses fotoquímicas foram realizadas segundo o procedimento descrito por [49]. Foi utilizado um fotorreator Tecnal TE 383, com controle de temperatura e suporte rotatório para tubos de ensaio. Foram utilizadas para iluminação 16 lâmpadas germicidas de 6 W.

As soluções reacionais (0,1 mol/L de anilina ou o-toluidina em 1 mol/L de HNO_3 e 0,1 mol/L de AgNO_3) foram acondicionadas em tubos de ensaio de quartzo, estando sob irradiação por no mínimo três horas para anilina e quatro para o-toluidina. Um tubo de ensaio de cada meio reacional foi mantido no escuro para comparação dos efeitos da irradiação. Não foi observada reação em ambiente escuro.

O rendimento de síntese foi baixo, sendo que o material depois de filtrado e seco segundo o procedimento da síntese química fica totalmente aderido ao filtro, não possibilitando a obtenção de material particulado. Este pode ser arrastado com 2-metil-N-pirrolidona (NMP), adquirindo a solução a coloração característica de PANi desdopada, sofrendo os deslocamentos batocrômicos característicos ao se adicionar HCl 5 mol/L (dopagem, vide página 67).

Para a obtenção de material para as análises de Infravermelho, o meio reacional foi diluído com água, sendo o polímero decantado. Após, o sobrenadante foi retirado, repetindo-se o procedimento mais uma vez. O material resultante foi então seco em vácuo a 50°C.

3.5 Caracterização

3.5.1. Espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-vis)

Os polímeros obtidos por síntese química foram caracterizados pela técnica de UV-vis dissolvendo-se o polímero desdopado em NMP. Em seguida as amostras foram dopadas com HCl 5 mol/L sendo observadas as diferenças entre os espectros dopado e desdopado.

Para os polímeros obtidos fotoquimicamente, o material obtido impregnado no papel de filtro foi, após seco, arrastado com NMP. Como os espectros apresentaram a característica de PANi desdopada, as amostras foram dopadas com HCl 5 mol/L e foram observadas as diferenças entre os espectros dopado e desdopado.

Os espectros de UV-vis dos polímeros foram obtidos em um equipamento Hitachi modelo U2000, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm e como referência (branco) a solução de NMP sem o polímero.'

3.5.2. Espectroscopia de infravermelho (IR)

Foram realizadas análises dos polímeros em suas formas dopadas e desdopadas para as sínteses químicas. Não foi possível a obtenção de material para realizar a análise de IR de poli-o-toluidina obtida fotoquimicamente. Os polímeros foram triturados na presença de KBr para a confecção das pastilhas que foram utilizadas no equipamento de infravermelho.

Os espectros na região do infravermelho dos polímeros foram obtidos com um equipamento da Bomem, modelo MB-102 com FT. Os dados foram obtidos com auxílio do programa Spectra Calc e um microcomputador.

4. Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os sistemas estudados. Devido às similaridades entre os sistemas e por motivo de clareza, não serão apresentados todos os resultados obtidos para as análises espectroscópicas de ultravioleta-visível e fluorescência.

4.1 Cálculos de equilíbrio de protonação da anilina e da o-toluidina em água [59].

A fim de se quantificar no estado fundamental a quantidade de amina não protonada, foram executados cálculos da quantidade desta de acordo com a quantidade de HCl adicionado ao meio. Sendo B a amina desprotonada, o equilíbrio em questão é:

Sendo C_i a concentração de amina, e C_a a concentração de ácido em solução, tem-se que:

$$(a) \quad [BH^+] = C_i - [B] \quad (B) \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (c) \quad [H^+] = C_a - [BH^+] \quad (12)$$

Onde K_w é a constante de autodissociação da água. Agrupando as equações 12:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{C_a - [BH^+]} \quad (13)$$

Substituindo em 11 (B):

Figura 7: Cálculos de equilíbrio de protonação da anilina (A e B) e da o-toluidina (C e D) à partir dos valores de pK da literatura. As concentrações são as mesmas utilizadas nos estudos espectroscópicos. Concentrações iniciais de amina: (-■-) 1×10^{-4} mol/L; (-●-) 1×10^{-3} mol/L; (-▲-) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (-▼-) 5×10^{-3} mol/L; (-◆-) 1×10^{-2} mol/L; (-◄-) 1×10^{-1} mol/L.

$$K_B = \frac{\left(\frac{K_W}{Ca - Ci + [B]} \right) (Ci - [B])}{[B]} \quad \therefore \quad [B]K_B = \frac{K_W (Ci - [B])}{Ca - Ci + [B]} \quad (14)$$

Dividindo os dois lados por K_W , e sabendo que:

$$K_A = \frac{K_W}{K_B} \quad \frac{K_B}{K_W} = \frac{1}{K_A} = K \quad (15)$$

Temos:

$$[B]K = \frac{(C_i - [B])}{C_a - C_i + [B]} \quad (16)$$

Que pode ser escrita na forma quadrática:

$$K[B]^2 + [B](KC_a - KC_i + 1) - C_i = 0 \quad (17)$$

A solução da equação 17 para os valores de C_a e C_i utilizados pode ser observada na **Figura 7** para a anilina e para a o-toluidina. Anilina possui pK_a 4,87 e o-toluidina pK_a 4.45 (pK do ácido conjugado da base [60]), que as caracteriza como bases fortes.

Desta forma, observa-se que com o aumento da concentração de amina, praticamente toda a base se encontra protonada na razão 1 para 1 de HCl / amina, exceto a concentrações mais diluídas. Percebe-se ainda que a concentração de espécies protonadas muda pouco com a adição de grandes quantidades de ácido.

4.2 Espectroscopia

Os sistemas estudados apresentaram similaridades entre a forma dos espectros, de forma que não é necessária a apresentação de todos os espectros. Anilina e o-toluidina apresentam bandas de absorção semelhantes, com centro em 280 nm e 230 nm. Com a adição de ácido, uma nova banda se forma em torno de 254 nm, sendo esta estruturada para a anilina.

Em água, anilina e o-toluidina apresentam espectros de emissão com máximo em torno de 342 nm, e espectros de excitação com características diferenciadas dos seus espectros de absorção, mais ainda assim semelhantes entre si. Desta forma,

serão mostrados os espectros de excitação para a anilina em todas as concentrações iniciais desta utilizada, sendo assim representativo para o sistema o-toluidina.

Em uma mistura 50/50 de água metanol, a o-toluidina sofre um deslocamento do máximo de emissão para 338 nm, não alterando seu espectro de absorção. O espectro de excitação é qualitativamente igual aos outros sistemas estudados não sendo necessária assim a sua apresentação.

4.2.1 Anilina

4.2.1.1 Espectros de absorção

Os espectros de absorção obtidos para anilina em água em toda a faixa de concentrações trabalhadas são similares aos mostrados na **Figura 8**. É observado um decréscimo na absorbância com a adição de ácido das duas primeiras bandas da anilina, condizente com uma transição $n \rightarrow \pi^*$. Tal característica é devida à protonação do par de elétrons não ligantes do nitrogênio, que desloca a energia para comprimentos de onda não observáveis [1].

No entanto, o par de elétrons não ligantes da anilina não são totalmente não ligantes, resultando em uma transição intermediária entre $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, nomeada na nomenclatura de Kasha de $I \rightarrow a_{\pi}$. Isto ocorre devido a anilina poder variar sua configuração, de planar a não planar. Na forma planar, o par de elétrons não ligantes e o sistema π estão conjugados, de forma que ocorre a transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 8: Espectros de absorção de anilina em água na concentração de $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L nas seguintes concentrações adicionadas de HCl: (—) 0 mol/L; (—) 0,00025 mol/L; (—) 0,0015 mol/L; (—) 0,0025 mol/L; (—) 0,005 mol/L; (—) 0,0075 mol/L; (—) 0,01 mol/L; (—) 0,0175 mol/L; (—) 0,025 mol/L; (—) 0,0325 mol/L.

Quando o grupo NH_2 é girado em 90° , a conjugação não é possível e podem ocorrer transições $n \rightarrow \sigma^*$. Em configurações intermediárias o par de elétrons estaria alinhado de forma que transições $n \rightarrow \pi^*$ também podem ocorrer. Assim, os espectros de absorção observados possuem contribuições de todas estas configurações [4].

Kastha e Sarkar [10] afirmam que as transições da anilina possuem um grande caráter de transferência de carga interna, que seria responsável por uma forte fosforescência em matriz sólida polar a 77 K. Isto seria responsável ainda por processos de ionização observados para aminas aromáticas [6-7, 9].

Figura 9: Espectro de absorção de anilina (0,1 mol/L) em água em 1 mol/L de HCl

Estes afirmam ainda que a transição com máximo ao redor de 230 nm ($^1L_a \leftarrow ^1A$) possui uma componente maior de transferência interna de carga. Desta forma, pode-se explicar o efeito de diminuição da absorbância da banda centrada em 230 nm, efeito comum a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ com a protonação do par de elétrons não ligantes.

É observada ainda a formação de uma nova banda estruturada ao redor de 254 nm com a adição de HCl. Na **Figura 9** pode ser observada a absorção de uma solução aquosa de anilina 0,1 mol/L em 1 mol/L de HCl.

O espectro resultante é semelhante ao obtido para tolueno [9, 61-63], sendo a diferença entre os máximos em torno de $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ referentes as bandas vibrônicas do esqueleto do anel aromático [10].

A variação da absorbância da banda de centro em 280 nm foi monitorada em função da razão de HCl / anilina utilizada (**Figura 10**). Observa-se uma diminuição da absorbância com o aumento da concentração de HCl, como discutido e esperado para uma transição $n \rightarrow \pi^*$. Observa-se ainda que com o aumento da concentração de anilina o decaimento da absorção se torna mais abrupto, estando de acordo com os cálculos de equilíbrio de protonação. Com o aumento da concentração de amina esta se protona quase completamente na razão 1/1 de HCl / anilina.

Na **Figura 11** o desvio da lei de Beer foi testado para as concentrações de amina sem a adição de ácido. A concentração 0,1 mol/L de amina foi excluída devido à absorbância ultrapassar a capacidade de leitura do espectrofotômetro. Nas concentrações utilizadas a lei de Beer é razoavelmente respeitada, como se observa pelos valores do coeficiente de correlação (R-*vide* Figura). Desta forma, o erro ocasionado por determinações quantitativas não seria muito pronunciado.

4.2.1.2 Espectros de Emissão

Os espectros de emissão característicos do sistema anilina / HCl são apresentados na **Figura 12**. A anilina apresenta emissão em água somente em torno de 342 nm, independente do comprimento de onda de excitação e da quantidade de HCl adicionada, como observado por Tobita *et al.* [61-63]

Os autores afirmam ainda que a similaridade entre os espectros com e sem a adição de ácido se deve a uma alta taxa de dissociação protônica no estado excitado ($1,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$). O estado S_1 da anilina possui características de transferência de carga interna, sendo a carga do nitrogênio transferida para o anel aromático, aumentando a acidez da molécula no estado excitado.

Figura 10: Variação da absorbância da anilina em água, a diferentes razões de HCl adicionado. A concentração inicial de anilina é informada no gráfico.

Figura 11: Variação da absorbância da anilina e da o-toluidina sem a adição de HCl.

Figura 12: Variação da Intensidade de emissão de anilina 5×10^{-3} mol/L com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 0 mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L; (—) 5×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) $1,75 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $3,25 \times 10^{-2}$ mol/L.

Assim, são observados altos deslocamentos de Stokes para a anilina (6475 cm^{-1}), como reflexo das mudanças estruturais observadas sob excitação eletrônica. Apesar do cálculo de pK_B não poder ser determinado com precisão pelo ciclo de Förster [63], uma estimativa pode ser feita, encontrando-se o valor de pK_B de 22,71. Desconsiderando o valor numérico, pode ser observado que a anilina se torna uma base muito mais fraca no estado excitado.

Os espectros foram obtidos excitando-se a amostra no máximo de absorção em 280 nm. A absorção nesta região sempre diminui, como mostrado na **Figura 13**. Desta forma, seria esperado que a emissão do sistema anilina / HCl diminuísse da mesma forma que a absorção. No entanto; é observado que apenas para a concentração mais diluída (1×10^{-4} Mol/ L) a emissão diminui semelhantemente a absorção.

Figura 13: Variação da emissão da anilina em água, a diferentes razões de HCl adicionado. A concentração inicial de anilina é informada no gráfico.

Na **Figura 14** é mostrado o comportamento de emissão da anilina sem a adição de ácido. O comportamento esperado para o sistema seria o de auto-supressão, de forma que o gráfico de I_0 / I tende-se a se comportar como uma reta. O gráfico de I_0 / I para o sistema em questão é mostrado na **Figura 15**. Como I_0 foi tomada a intensidade onde a emissão começa a diminuir (1×10^{-3} mol/L).

Entre 1×10^{-4} mol/L e 1×10^{-3} mol/L a intensidade de emissão aumenta, como esperado para o aumento de concentração. A partir da concentração 1×10^{-3} mol/L a emissão diminui com o aumento da concentração de anilina, indicando que a partir desta concentração são observados efeitos de auto-supressão. Estes efeitos podem ser devidos a uma associação das moléculas fluorescentes e outras moléculas no estado fundamental [64].

Figura 14: Intensidade de emissão para anilina em água sem a adição de HCl. (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L.

Devido à ampla faixa de concentrações abrangida (1×10^{-4} a 1×10^{-1} mol/L) e as poucas concentrações de anilina trabalhadas, a faixa de I_0 / I é grande, não caracterizando uma reta. No entanto, entre as concentrações 1×10^{-3} a 1×10^{-2} mol/L, é observado um aumento quase exponencial da supressão, podendo ser entendido pela diminuição da distância entre as moléculas emissoras e supressoras [64]. Assim, aparentemente após a concentração 1×10^{-2} mol/L não ocorre mudança significativa na distância entre as moléculas de anilina. Outro fator a ser considerado é a alta taxa de desexcitação não radiativa da anilina em água (**Tabela 2**), que pode ser o motivo de uma supressão desta magnitude.

Figura 15: Variação da intensidade de emissão com a concentração de anilina. Em detalhe é mostrado o comportamento de I_0/I .

Para uma mesma concentração de anilina, a emissão começa em valores baixos, e subitamente aumenta em média três ordens de grandeza com a adição de HCl, diminuindo após alcançado um máximo. Este efeito é inerente ao sistema anilina / ácido, independentemente do tipo de ácido utilizado. Foram testados outros ácidos, não sendo observadas mudanças significativas.

Inicialmente pensou-se que este fenômeno poderia ser devido a alguma forma de agregação, onde a formação de agregados poderia ter influência sobre as propriedades ácido-base da anilina (e o-toluidina). Experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS) indicaram que a adição de ácido proporciona a formação de agregados. Infelizmente, os valores obtidos neste experimento necessitam de maiores refinamentos, estando planejados experimentos de espalhamento de raio-x

a baixo ângulo (SAXS). A análise dos espectros de RMN (**Figuras 33 e 34**) corrobora esta hipótese.

No entanto, o estudo de agregados por técnicas espectroscópicas geralmente se baseia na formação e no deslocamento de bandas, aspectos que não estão presentes nos espectros obtidos. Na emissão da anilina não ocorreram deslocamentos ou formação de novas bandas, de forma que, como já discutido, a emissão resultante apresenta características da espécie não protonada, devido à alta taxa de dissociação no estado excitado.

Desta forma, a análise dos espectros de excitação fornece informações para estudo destas características.

4.2.1.3 Espectros de Excitação

Os espectros de excitação para anilina em água nas diferentes concentrações utilizadas podem ser visualizadas nas **Figuras 16–21**. Estes foram obtidos com comprimento de onda de emissão em 342 nm, máximo de emissão da anilina.

Para soluções suficientemente diluídas, o espectro de excitação é semelhante ao de absorção. Geralmente as correlações são feitas com a concentração utilizada para a obtenção do espectro de excitação muito mais diluído (até 10^{-9} mol/L) do que o usado na absorção.

Figura 16: Espectros de excitação para anilina 1×10^{-4} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-5} mol/L; (—) 2×10^{-5} mol/L; (—) 4×10^{-5} mol/L; (—) 6×10^{-5} mol/L; (—) 8×10^{-5} mol/L; (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 2×10^{-4} mol/L; (—) 3×10^{-4} mol/L; (—) 4×10^{-4} mol/L; (—) 7×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L.

Figura 17: Espectros de excitação para anilina 1×10^{-3} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 2×10^{-4} mol/L; (—) 4×10^{-4} mol/L; (—) 6×10^{-4} mol/L; (—) 8×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) 3×10^{-3} mol/L; (—) 4×10^{-3} mol/L; (—) 7×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L.

Figura 18: Espectros de excitação para anilina $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L; (—) 5×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) $1,75 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) $3,25 \times 10^{-2}$ mol/L.

Figura 19: Espectros de excitação para anilina 5×10^{-3} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 5×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) 3×10^{-3} mol/L; (—) 4×10^{-3} mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) $1,5 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) $3,5 \times 10^{-2}$ mol/L; (—) 5×10^{-2} mol/L; (—) $6,5 \times 10^{-2}$ mol/L.

Figura 20: Espectros de excitação para anilina 1×10^{-2} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) 2×10^{-3} mol/L; (—) 4×10^{-3} mol/L; (—) 6×10^{-3} mol/L; (—) 8×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 3×10^{-2} mol/L; (—) 4×10^{-2} mol/L; (—) 7×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L.

Figura 21: Espectros de excitação para anilina 1×10^{-1} mol/L (—), com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 4×10^{-2} mol/L; (—) 6×10^{-2} mol/L; (—) 8×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L; (—) 2×10^{-1} mol/L; (—) 3×10^{-1} mol/L; (—) 4×10^{-1} mol/L; (—) 7×10^{-1} mol/L; (—) 1×10^0 mol/L; (—) $1,3 \times 10^0$ mol/L.

No caso mais diluído (anilina 1×10^{-4} mol/L, **Figura 16**) o espectro de excitação apresenta as duas bandas características da anilina, não sendo observada a transição em torno de 205 nm devido a características espectrais da lâmpada utilizada no fluorímetro. A banda com centro ao redor de 230 nm ($S_0 \rightarrow S_2$) apresenta uma menor intensidade em relação à banda de 280 nm ($S_0 \rightarrow S_1$), do que o observado nos espectros de absorção.

Na forma como o espectro de excitação é feito, são lidos os comprimentos de onda que proporcionam emissão no comprimento de onda escolhido, no caso 342 nm. Kohler e Getoff [65] ao estudar o rendimento quântico de fluorescência com a variação do comprimento de onda de excitação observaram que o rendimento quântico para a excitação da banda $S_0 \rightarrow S_2$ é menor do que o para a transição $S_0 \rightarrow S_1$, de forma que pode-se explicar assim a diferença observada.

Desta forma, somente a concentração diluídas o espectro de excitação é comparável ao de absorção. A mudança dos espectros de excitação nas concentrações de anilina sem a adição de ácido podem ser observadas na **Figura 22**.

Com o aumento da concentração de anilina, a banda em 230 nm desaparece, e a banda de 280 nm é aparentemente deslocada para maiores comprimentos de onda, atingindo 317 nm na concentração 0,1 mol/L. No espectro de absorção a banda $S_0 \rightarrow S_1$ é sempre centrada em 280 nm, sendo que a sobreposição dos espectros de excitação e absorção mostra que o máximo da excitação corresponde somente a uma pequena absorção na cauda da banda. A concentrações mais altas de ácido, uma banda em torno de 260 nm pode ser visualizada, correspondendo à absorção na mesma região.

Figura 22: Espectros de excitação para anilina em água sem a adição de ácido. (—) 1×10^{-4} mol/L; (—) 1×10^{-3} mol/L; (—) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; (—) 5×10^{-3} mol/L; (—) 1×10^{-2} mol/L; (—) 1×10^{-1} mol/L.

Nas **Figuras 16 a 21** é observado que a adição de ácido provoca o deslocamento da banda formada acima de 300 nm para menores comprimentos de onda, sendo que próximo a razão 1/2–1/5 de anilina / HCl o máximo de excitação está no comprimento de onda de 280 nm, onde ocorreu a excitação dos espectros de emissão.

Assim, observa-se que o comportamento observado nos espectros de emissão é devido a este deslocamento da banda de excitação com a adição de ácido, onde o máximo de emissão (**Figura 13**) é encontrado quando o deslocamento do máximo do espectro de excitação coincide com o comprimento de onda de excitação, 280 nm.

Não são encontradas na literatura muitas referencias quanto ao estudo de sistemas concentrados. Pelo contrário, a grande vantagem das técnicas de fluorescência é sua alta sensibilidade, o que possibilita a determinação quantitativa de soluções muito diluídas. Em caso de soluções concentradas, é utilizado o método de front face, a fim de se minimizar os efeitos de filtro interno.

Neste método, a cubeta de fluorescência é orientada a 30° do feixe de luz incidente, de forma que somente as primeiras camadas de moléculas absorvem e emitem luz [2]. A **Figura 23** mostra o espectro de excitação obtido para anilina 1×10^{-1} mol/L por este método, a **Figura 24** mostra o espectro de emissão e a **Figura 25** a comparação entre os espectros de anilina 1×10^{-1} mol/L sem adição de ácido, sem e com “front face”.

O comportamento observado dos espectros com front face é semelhante ao obtido sem este método. No entanto, pode ser observada uma banda em torno de 280 nm, que sem front face na mesma concentração não aparece (**Figura 25**). Os efeitos de filtro interno se tornam importantes quando existe uma sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção, no qual os fótons emitidos nesta região podem ser reabsorvidos [2].

Assim, os fótons absorvidos em torno de 280 nm para a concentração em questão não estariam fazendo a anilina emitir. Com o uso de front face, a luz de 280 nm proporciona emissão em 342 nm, indicando que esta luz estaria se “perdendo” ao atravessar toda a cubeta. Desta forma, o desaparecimento das bandas em torno de 260 e 280 nm pode estar relacionado a um efeito de filtro interno, aumentando os processos de desativação não radiativa com o aumento da concentração de anilina.

Figura 23: Espectros de excitação para anilina 1×10^{-1} mol/L em Front face. Sem adição de HCl: (—), e com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 8×10^{-2} mol/L; (—) 3×10^{-1} mol/L; (—) 7×10^{-1} mol/L; (—) $1,3 \times 10^0$ mol/L.

Figura 24: Espectros de emissão para anilina 1×10^{-1} mol/L em Front face. Sem adição de HCl: (—), e com a adição das seguintes concentrações de HCl: (—) 2×10^{-2} mol/L; (—) 8×10^{-2} mol/L; (—) 3×10^{-1} mol/L; (—) 7×10^{-1} mol/L; (—) $1,3 \times 10^0$ mol/L.

Figura 25: Espectros de excitação e emissão para anilina 1×10^{-1} mol/L em água sem a adição de ácido. Em front face: (—); configuração normal: (—).

No entanto, a origem da banda observada com máximo em 318 nm para a concentração 1×10^{-1} mol/L de anilina é ainda incerta. A questão a se formular é porque é observado um máximo de emissão com excitação em um comprimento de onda onde a absorção é mínima.

Observando o espectro de excitação de anilina 1×10^{-4} mol/L, onde os efeitos de concentração são minimizados, observa-se uma emissão em 342 nm em torno de 1200 u.a. (máximo no espectro de excitação em 280 nm). A intensidade máxima observada e o comprimento de onda desta banda para anilina sem ácido são mostrados na **Figura 26**.

Figura 26: Relação entre o logaritmo da concentração de anilina com o máximo dos espectros de excitação e seus deslocamentos em comprimento de onda.

Exceto para as concentrações nos extremos (1×10^{-4} e 1×10^{-1} mol/L) é observado que a intensidade não muda muito com a concentração de anilina. Isto reflete assim uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência, uma vez que a intensidade da lâmpada do fluorímetro pode ser tida como constante.

Oshima *et al.* [66] ao estudarem os processos fotofísicos da anilina e de outras aminas aromáticas relatam que a água tem um papel importante nos processos de desativação do estado excitado.

Para este estudo, os autores utilizaram um equipamento de flash fotolysis excitando a molécula com lasers de 260 e 308 nm, em concentração fixa de anilina menor que 1×10^{-3} mol/L. Para os dois comprimentos de onda os autores relatam resultados semelhantes. Alguns dados referentes a estes estudos foram mostrados na **Tabela 2**.

Dentre os processos de desativação da anilina, o mais importante aparentemente é a conversão interna (0,54), que poderia justificar os efeitos de filtro interno observados. A fotoionização possui um alto rendimento quântico (0,18) quando comparado com o rendimento quântico de fluorescência (0,032), sendo o processo monofônico originário do nível S_1 . Os autores relatam que o potencial de ionização é reduzido de 7,72 eV da fase vapor para 4,03eV em solução aquosa, correspondendo a um comprimento de onda de aproximadamente 308 nm.

Assim, os autores mostraram a ionização da anilina irradiando-a com comprimento de onda similar a transição $S_0 \rightarrow S_1$, produzindo um elétron solvatado e um cátion radical anilínio [6-7, 9, 66].

Pode-se tentar traçar um paralelo dos resultados obtidos por Saito *et al.* [6-7] com os resultados apresentados. A amostra ao ser irradiada, suprime a emissão com origem nos comprimentos de onda de 254 e 280 nm pelos mecanismos já discutidos. Ao ser irradiada com comprimento equivalente ao observado por estes autores e equivalente ao máximo na excitação observado, um elétron poderia ser ejetado, e não participar dos mecanismos de desativação presentes nos outros comprimentos de onda. Ao recombinar, o estado excitado poderia ser restituído e a amostra emitir a partir do estado S_1 .

Os autores observaram um máximo no espectro de transiente para o elétron solvatado em 0,2 μ s. O tempo de resposta do fluorímetro é de no mínimo 8 μ s, de forma que neste intervalo de tempo o elétron poderia se recombinar ao cátion radical, sendo a luz assim emitida detectada como fluorescência.

Figura 27: Ilustração do mecanismo proposto para a ejeção de um elétron e sua recombinação. O sentido de aumento do potencial para a separação do par cátion radicalar / elétron está para a esquerda (inverso do usual) por motivos de clareza.

A **Figura 27** ilustra qualitativamente a partir de superfícies de potencial a proposta executada. Nela são mostradas as curvas de potencial do estado fundamental (S_0), do primeiro estado excitado (S_1) e da ionização, estando o sentido de aumento de potencial desta para a esquerda por motivos de clareza.

Após a absorção do fóton, a superfície de potencial do estado S_2 teria um cruzamento com a superfície de potencial do par elétron / cátion radical, onde o processo poderia seguir este caminho. Como em solução não há um aceptor de elétrons, o potencial de separação do par favoreceria a recombinação e na intersecção entre a superfície do par dissociado e o estado S_1 a molécula poderia relaxar para o estado S_1 $v=0$ e emitir normalmente.

Desta forma, aparentemente os resultados obtidos por Tobita *et al.* tem uma dependência com a concentração de amina. Posteriores experimentos de Flash Photolysis poderão refinar estas hipóteses aprimorando o modelo proposto, esclarecendo qual a dependência das propriedades fotofísicas com a concentração.

4.2.2. o-Toluidina

Devido a o-Toluidina apresentar o mesmo comportamento mostrado para a anilina, nesta seção serão apresentados somente os resumos obtidos para a absorção e para a emissão da o-toluidina.

A toluidina possui coeficiente de absortividade molar maior que a anilina como mostrado na **Figura 11**, o que proporciona valores maiores de absorção do que para a anilina. A substituição do grupo CH_3 proporciona este efeito em relação à anilina, por ser um grupo doador de densidade eletrônica, aumentando a probabilidade da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ [67]. No entanto, o máximo de absorção observado ao redor de 280 nm não sofreu alteração, sendo o mesmo que para a anilina. A substituição do grupo CH_3 ocasiona ainda a perda da estrutura fina característica do espectro do tolueno (**Figura 28**), observado para anilina em meio ácido. A variação da absorbância com a adição de ácido para a o-toluidina (**Figura 29**) apresenta o mesmo perfil da anilina (**Figura 10**)

Os espectros de emissão apresentam uma banda em torno de 342 nm, assim como a anilina. A emissão da o-toluidina é significativamente suprimida em relação à anilina, necessitando utilizar-se de fendas de 10 e 20 nm para excitação e emissão, respectivamente (**Tabela 5**). Shiobara *et al.* [62] sugerem que as interações com o solvente água em torno do grupo amino são modificadas pela presença do grupo

alquila na posição orto, sendo responsáveis pela supressão e por uma diminuição da velocidade de dissociação protônica no estado excitado. Os autores observaram uma constante de velocidade de dissociação de $1,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ para a anilina e $1,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ para a o-toluidina. Aparentemente esta constante ainda é suficientemente grande para não se observar mudanças no comprimento de onda de emissão com a protonação, de forma que o estado emissor ainda é o S_1 . A variação da intensidade de emissão com a concentração de HCl pode ser observada na **Figura 30**.

Devido à largura das fendas utilizadas, o espalhamento Raman proveniente da água torna-se significativo. Em baixas concentrações de ácido o espalhamento não foi observado, o que pode indicar que a interação da água com as aminas inativa ou altera o modo ativo do espalhamento Raman.

Os máximos de emissão para o-toluidina em relação à anilina se apresentam a menores razões HCl / amina. Se a proposição de emissão por recombinação estiver correta, a alteração do meio pela adição de HCl é mais forte para a o-toluidina, onde a protonação desta se faz mais efetiva. Acredita-se que a o-toluidina tenha uma maior capacidade de formação de agregados, mas não se sabe ainda o efeito deste sobre a molécula, principalmente em solução concentrada.

Os espectros de excitação apresentam o mesmo comportamento da anilina, e não serão mostrados.

Os experimentos com o-toluidina foram repetidos para uma mistura de água/metanol 50/50. Para a absorção, a absorbância observada é compatível com a observada para a água como solvente. A variação da absorbância em 280 nm para a o-toluidina em mistura de solventes pode ser vista na **Figura 31**.

Figura 28: Espectro de absorção para o-toluidina 1×10^{-2} mol/L em 1×10^{-1} mol/L de HCl.

Figura 29: Variação da absorbância da o-toluidina em 280 nm em água com a adição de HCl

Figura 30: Variação da intensidade de fluorescência para o-toluidina em água.

Em misturas de solventes, a emissão da o-toluidina (**Figura 32**) aumenta significativamente, necessitando nova mudança da largura das fendas para a realização do experimento (**Tabela 5**).

Diminuindo a polaridade do solvente, os efeitos de conversão interna são diminuídos (**Tabela 2**), aumentando o rendimento quântico de fluorescência, segundo Tobita *et al.* [6].

Assim, confirma-se o proposto pelos autores de que o alto rendimento quântico de cruzamento intersistema em água se deve a uma reorganização do solvente devido a uma alteração no momento de dipolo do estado excitado.

Figura 31: Variação da absorbância da o-toluidina em solvente 50/50 metanol/água

Figura 32: Variação da emissão da o-toluidina em solvente 50/50 metanol/água.

4.3 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN).

Os espectros obtidos para cinco situações de o-toluidina em água (D_2O) com e sem a adição de ácido são mostrados na **Figura 33**. Nesta figura são mostrados apenas os sinais dos prótons do anel aromático, sendo que a o-toluidina apresenta ainda um sinal singlete em torno de 2,00 ppm, atribuído aos prótons metilênicos.

É observado que a adição de HCl provoca um deslocamento do sinal dos prótons, como observado na **Figura 34**.

Como o deslocamento é para maiores deslocamentos químicos (δ), pode-se afirmar que a adição de HCl desblinda estes prótons retirando densidade eletrônica sobre eles. É observado ainda que os sinais tendem a se agrupar, evidenciando formas de stacking comuns a soluções concentradas

Esta técnica foi utilizada por alguns autores para o estudo de agregação em sistemas hidrotrópicos [54-56]. De acordo com estes autores, o aumento de concentração da espécie a ser analisada induz ao deslocamento dos sinais dos prótons, assim como o alargamento dos picos (stacking).

É observado que o sinal dos prótons 3 e 4 desloca-se mais do que o dos outros prótons, como visualizado pelo coeficiente angular do ajuste 3,4 ppm L/Mol para prótons 1 e 2; 7,2 ppm L/Mol para prótons 3 e 4 e 2,6 ppm L/Mol para os prótons 5.

Como não é possível separar o sinal do próton 3 do 4, não é possível dizer se o deslocamento é só devido à indução de carga no nitrogênio, que poderia desblindar este próton. Desta forma, a adição de HCl a uma solução de o-toluidina induz a um efeito semelhante ao aumento da concentração de uma espécie simples em água. Experimentos de espalhamento de luz dinâmico (DLS) parecem mostrar que após a adição de HCl, existe a formação de agregados. O papel destes agregados nos fenômenos observados e sua caracterização poderão ser objeto de estudos futuros.

Figura 33: Espectros de ^1H RMN obtidos para o-toluidina 1×10^{-2} mol/L em água, sem a adição e com a adição de HCl. A concentração das soluções de HCl é informada no gráfico.

Figura 34: Deslocamento do sinal de ^1H RMN para O-toluidina 1×10^{-2} com e sem a adição de ácido.

4.4 Síntese de Polianilina e de Poli-o-Toluidina

4.4.1 Síntese Química

As sínteses químicas realizadas foram executadas em condições bem estabelecidas de concentrações na literatura [16, 25, 30-31, 57-58]. O método de perfil de potencial foi utilizado para monitoramento das sínteses, sendo comparado as medidas de ultravioleta-visível realizadas.

4.4.1.1 Acompanhamento da síntese por Uv-vis e por potencial de circuito aberto.

Os espectros obtidos para o acompanhamento da síntese de polianilina e poli-o-toluidina são apresentados nas **Figuras 35 e 36**. Devido ao grande número de espectros, eles foram divididos, sendo apresentados na **Figura 37** para polianilina e **Figura 38** para poli-o-toluidina. Os espectros apresentam um comportamento de aumento da absorbância até determinado tempo e após uma diminuição desta, ficando mais evidenciado pela divisão das **Figuras 37 e 38**.

Pelo modo como as amostras foram preparadas (Vide Experimental pág 23), os espectros se referem a cadeias de polímeros e / ou oligômeros de tamanho médio menor que 0,2 μm , diâmetro do filtro utilizado.

Figura 35: Espectros de absorção obtidos durante a síntese de polianilina. **A:** todos os espectros **B:** detalhe da região de 400 a 900 nm, obtido a concentrações maiores.

Figura 36: Espectros de absorção obtidos durante a síntese de polianilina. **A:** todos os espectros **B:** detalhe da região de 400 a 900 nm, obtido a concentrações maiores.

Figura 37: Espectros de absorção na região de 210 a 280 nm obtidos para a síntese de polianilina. O tempo de cada espectro é informado no gráfico.

Figura 38: Espectros de absorção na região de 220 a 300 nm obtidos para a síntese de poli-o-toluidina. O tempo de cada espectro é informado no gráfico.

Na região de absorção da anilina (254 nm) é observado que o progresso da síntese faz a absorbância nesta região aumentar após um período, indicando que está sendo formado um produto que absorve na mesma região, com coeficiente de absorvidade molar maior que a anilina, uma vez que esta está sendo consumida pela reação. O mesmo comportamento de aumento, após diminuição inicial da absorbância é observado para a região de 400-900 nm, onde a mudança da forma do espectro com o tempo de síntese é mais acentuada, o que pode refletir a natureza dos intermediários da reação.

Para a poli-o-toluidina a cinética de reação é bem mais lenta, mas ainda é observado um aumento e uma diminuição do valor de absorbância com o tempo de síntese.

Kang *et al.* [68] relatam o espectro de formas oligoméricas de anilina, onde o dímero com uma unidade benzenóide e uma quinóide possui absorção da região de 250 nm. A conjugação entre estas unidades poderia explicar o aumento da absorvidade molar observado, retratado pelo aumento da absorção

De fato, Wei *et al* [52] através de técnicas de voltametria de varredura linear encontraram que o dímero supra citado (p-aminodifenilamina) apresenta uma espécie de estado estacionário durante a síntese, aumentando no início, mantendo-se constante por um determinado tempo e diminuindo em seguida. Assim, pode-se especular que a absorção relatada em torno de 250 nm para anilina e o-toluidina deva pertencer a espécie dimérica.

A variação da absorbância em torno de 250 nm para anilina e o-toluidina foi comparada com as curvas obtidas para o acompanhamento das sínteses pelo método de perfil de potencial, podendo ser os gráficos resultantes observados na **Figura 39** para anilina e **Figura 40** para o-toluidina.

Figura 39: Variação do potencial de circuito aberto (-■-) e da absorbância em 254 nm (-●-) para a síntese de polianilina.

Figura 40: Variação do potencial de circuito aberto (-■-) e da absorbância em 259 nm (-●-) para a síntese de poli-o-toluidina.

Das curvas potenciométricas é possível a distinção de diferentes etapas envolvidas no processo de polimerização de anilina. Para as sínteses realizadas em ácidos fortes os processos ocorridos na reação, segundo as curvas potenciométricas, são constituídos das seguintes etapas [50]:

- *Iniciação ou período de indução*: refere-se, ao tempo decorrido para a adição do oxidante à mistura de monômero e eletrólito. Nesta etapa é observado um drástico aumento do potencial de circuito aberto.

Propagação: período que as espécies no meio reacional levam para atingir o estado mais oxidado do polímero (pernigranilina). Durante a propagação ocorrem pequenas variações no valor do potencial de circuito aberto, que passa por um valor de máximo e em seguida decai. Na inflexão da curva, ocorre precipitação de essencialmente todo o polímero obtido ao final do processo. Isto foi constatado por alguns autores [12, 50] que mostraram que a pernigranilina é um agente oxidante suficientemente forte para polimerizar o monômero de anilina residual, reduzindo-se ela própria ao estado de oxidação esmeraldina.

- *Finalização*: esta etapa inclui a redução do polímero (pernigranilina) à esmeraldina e formação do sal esmeraldina. O potencial de circuito aberto nesta região decai rapidamente e se estabiliza.

Para anilina, a absorvância atinge o máximo onde ocorre o máximo de potencial de circuito aberto, em uma região onde o polímero se encontra no estado de oxidação pernigranilina. Após isto tanto a absorvância quanto o potencial de circuito aberto diminuem e o polímero precipita após este ponto. Assim, o espectro obtido no máximo da **Figura 37** correspondente ao ultimo oligômero solúvel no meio reacional, que aparentemente pode ser atribuído a pernigranilina. Na variação da absorvância com o tempo de síntese para a o-toluidina esta relação não é tão direta,

mas devido às semelhanças entre as moléculas o processo deve ser igual para as duas moléculas.

Foi observado tanto para anilina quanto para o-toluidina que existe um período de indução, onde não ocorre variação da absorbância com o tempo de síntese. A síntese é realizada em presença de oxigênio, que é conhecido por suprimir radicais em polimerizações vinílicas [69]. Esta região da curva de potencial apresenta um aumento e após uma estabilização, sendo a região intermediária correspondente ao processo observado.

A síntese de polianilina foi realizada então em meio saturado de nitrogênio, sendo a curva obtida mostrada na **Figura 41**.

Observa-se um deslocamento do máximo de potencial de aproximadamente 12,5 minutos, que corresponde bem ao tempo de indução observado pela variação da absorbância. Assim, presume-se que no início da polimerização exista uma espécie radicalar que seja responsável pela propagação da cadeia polimérica.

A síntese química foi iniciada pela adição de persulfato de amônio, que é reduzido a sulfato durante a síntese. Os mecanismos de polimerização revelam no início da síntese não a cisão homolítica do persulfato, mas sua redução ao oxidar a anilina, formando um radical cátion. Desta forma, entende-se que o radical cátion formado no início da polimerização está sendo consumido.

Vários trabalhos em síntese de polianilina se dedicam a determinar a razão ideal de monômero / oxidante, sendo no entanto realizados em presença de oxigênio. Desta forma, entende-se que parte do período denominado de indução seja o consumo de O_2 pelos reagentes do meio. Não se sabe ainda se a desoxigenação da solução altera as propriedades do polímero, assim como o perfil da curva de absorção.

Figura 41: Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para síntese de polianilina sem saturação por N_2 ; (-■-) e saturado por N_2 : (-■-).

4.4.2 Síntese Fotoquímica

A motivação para as sínteses fotoquímica foi que se é possível a ionização da molécula de anilina ou de o-toluidina, formando um radical cátion, e este é tido como a espécie iniciadora da reação de fotopolimerização da PANi, então com irradiação em comprimento de onda apropriado seria possível a polimerização fotoquímica da anilina sem a adição de um agente oxidante.

Desta forma, soluções 0,1 mol/L de anilina e o-toluidina em 1 mol/L de HCl foram irradiadas com lâmpadas germicidas por até 24 h. No entanto, não foi observada polimerização do sistema, caracterizado por produtos de cor verde

intensa. Os espectros antes e depois da irradiação podem ser visualizados na **Figura 42**. Na literatura são relatados azobenzenos e quinonas [70-72] como fotoprodutos da oxidação da anilina, sendo provavelmente estes produtos misturados à anilina e o-toluidina não reagidas responsáveis pela absorbância observada.

A fotopolimerização de anilina foi pela primeira vez citada na literatura em 1996 por Teshima *et al* [40] sendo seu grupo de pesquisa responsável por outros trabalhos subseqüentes com o mesmo tema. Os autores conseguiram a fotopolimerização da anilina utilizando como fotoiniciador Dicloreto de trisbipiridina de Rutênio e metilviologênio. No entanto, apesar do produto final ser polianilina, os autores afirmam não ser possível a fotopolimerização da anilina por este método, utilizando o dímero da anilina (N-fenil-p-fenilenodiamina) dissolvido em anilina. A explicação reside nos potenciais redox da anilina e do dímero, que os autores afirmam ser muito alto para a anilina, impossibilitando a síntese

Barros *et al.* [49] tem recentemente relatado a fotopolimerização de anilina produzindo polianilina pela irradiação de uma solução de anilina em meio ácido com adição de nitrato de prata. Pelo mecanismo proposto, a anilina no estado excitado transferiria um elétron para o íon prata, proporcionando a formação do cátion radical anilínio e a redução da prata, observada como nanopartículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) junto com o polímero.

.Assim, a síntese de anilina e o-toluidina foi realizada segundo o procedimento proposto por Barros *et al* (vide página 23). A **Figura 43** mostra o aspecto dos tubos de ensaio durante com o tempo de irradiação.

Figura 42: Espectros de absorção de anilina e o-toluidina 1×10^{-1} mol/L em HCl 1 mol/L Sem irradiação: (—); Após 24 h de irradiação: (—).

Observa-se ao fim da síntese que o polímero não precipita como na síntese química. Foi observada floculação do produto da síntese. Observou-se ainda que o sobrenadante adquiriu a cor de anilina oxidada, igual à observada durante a irradiação sem nitrato de prata.

O rendimento de síntese é baixo, o que dificulta a obtenção de material para a caracterização. No entanto algumas análises de espectroscopia uv-vis e de infravermelho puderam ser efetuadas, sendo mostradas no item caracterização.

O baixo rendimento de síntese pode ser devido a uma competição entre a formação do radical cátion e conseqüente crescimento da cadeia polimérica e a oxidação da anilina, que não levaria à formação de PAni e PoTol.

Figura 43: Fotos das sínteses fotoquímicas de PANi e PoTol com o tempo de síntese. Coluna esquerda anilina, coluna da direita o-toluidina. O tempo é informado na figura.

Na literatura não são encontradas outras menções à fotopolimerização de anilina e derivados, com exceção das já comentadas, e a síntese de PoTol fotoquimicamente não encontra citação na literatura. O desenvolvimento do método de síntese e a conseqüente otimização das condições se propõem como próximo passo a ser seguido.

4.4.3 Caracterização.

4.4.3.1 Espectros de ultravioleta-visível

Os espectros obtidos para as sínteses químicas realizadas são mostrados na **Figura 44**, e os obtidos para a síntese fotoquímica na **Figura 45**.

No espectro de absorção de PAni e PoTol química podem ser observadas duas bandas de absorção características [11-12, 32-33, 58]: as transições π - π^* dos anéis benzênicos, representadas por uma banda ao redor de 330 nm, e uma banda, ao redor de 650 nm, atribuída à transferência de carga entre os anéis quinóides e benzenóides, a banda excitônica.

Quando o polímero é dopado, é formado sal esmeraldina, aparecendo uma nova banda ao redor de 440 nm, atribuída aos radicais cátions que se formam. Também pode ser observada uma banda larga ao redor de 830 nm, associada aos transportadores de cargas na cadeia polimérica, ou seja, à transição da banda excitônica para as bandas bipolarônicas [11-12].

Os espectros obtidos para PAni e PoTol fotoquimicamente sintetizadas foram dissolvidos em NMP como sintetizados. Como mostra o espectro, NMP não desdopa completamente o polímero, podendo ser visualizadas bandas provenientes do polímero no estado dopado.

Figura 44: Espectros de absorção para polianilina (A) e poli-o-toluidina (B) quimicamente sintetizadas desdopadas em NH_4OH : (—); e redopadas com HCl 5 mol/L: (—).

Figura 45: Espectros de absorção para polianilina (A) e poli-o-toluidina (B) fotoquimicamente sintetizadas. Polímero dissolvido em NMP: (—); e dopado com HCl 5 mol/L: (—).

4.4.3.2 Espectros de Infravermelho

Os espectros de PAni e Potol foram obtidos em suas formas dopadas e desdopadas para a síntese química (**Figura 46**). As principais bandas observadas nestes espectros são atribuídas a [32-33, 67,74]:

- 1585 e 1495 cm^{-1} : estiramentos vibracionais das ligações C-C correspondentes aos anéis quinóides e benzenóides, respectivamente.
- 1299 e 1304 cm^{-1} : são correspondentes às ligações N-H e aos componentes simétricos dos modos de estiramentos das ligações C-C (ou C-N).
- 157, 828-690 cm^{-1} : modos de vibração C-H no plano e fora do plano, caracterizando substituição na posição 1,2,4 (1157 cm^{-1}) e na posição 1,2 (828 e 690 cm^{-1}) do anel aromático.
- 510 e 410 cm^{-1} : atribuídas à deformação das ligações C-H do anel aromático.

No estado dopado, os polímeros apresentam um deslocamento das bandas ao redor de 1585 e 1495 cm^{-1} para menores números de onda. Devido ao processo de dopagem, a interação eletrostática entre a cadeia polimérica e o ânion dopante causa uma transformação na estrutura polimérica, alterando a estrutura quinona diimina para o radical cátion semiquinona. Assim, as ligações da cadeia polimérica são enfraquecidas, causando o deslocamento observado para menores números de onda.

A **Figura 47** mostra o espectro de infravermelho para polianilina obtida via fotoquímica.

Figura 46: espectros de Infravermelho para polianilina e poli-o-toluidina desdopado: (—); dopado (—).

Figura 47: Espectros de Infravermelho para polianilina dopada obtida quimicamente: (—) e fotoquimicamente (—). O contorno completo da banda de 1400 cm⁻¹ foi omitido por clareza.

O espectro da PAni fotoquímica é semelhante ao obtido para a síntese química. A banda em torno de 1400 cm^{-1} pode ser atribuída à presença na estrutura de grupos nitrato, provenientes do ácido ou do sal utilizado na síntese.

Desta forma, o material obtido pode ser caracterizado como polianilina. No entanto melhores estudos sobre este material deverão ser efetuados, assim como o aprimoramento dos métodos de purificação do material. Poli-o-toluidina deverá também ser melhor estudada, de forma a se caracterizar as propriedades do polímero formado.

5. Conclusões

Foram estudadas algumas características do meio reacional da síntese de polianilina e poli-o-toluidina, sendo as características encontradas discutidas com base nos trabalhos da literatura.

Através dos espectros de absorção, emissão e excitação obtidos para anilina e o-toluidina foi observado que o aumento da concentração de amina e da adição de ácido clorídrico provocam alterações nos espectros.

Os espectros de emissão da anilina e da o-toluidina não apresentam deslocamentos nas as condições variadas. Isto é devido a estas aminas possuírem uma alta velocidade de dissociação protônica no estado excitado, que pode fazer que a emissão sempre ocorra do estado referente à amina desprotonada.

O espectro de excitação tem parte de suas bandas suprimidas, devido a efeitos de filtro interno proporcionados pelo alto rendimento quântico de conversão interna das aminas aromáticas em água. Uma nova banda em 290-318 nm aparece nos espectros, sendo deslocada para maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração de amina, e em uma concentração fixa desta é deslocada para menores comprimentos de onda com a adição de ácido. Esta banda pode estar relacionada com os efeitos de fotoionização presentes nas aminas aromáticas em água, sendo assim proveniente da emissão da recombinação do elétron e do radical cátion formado. A fotoionização poderia assim depender da concentração dos reagentes, sendo esta uma hipótese a se avaliar futuramente por experimentos de flash photolysis.

A adição de ácido clorídrico a o-toluidina pode ainda proporcionar o deslocamento e o stacking do sinal de ^1H RMN desta, aparentemente devido à formação de agregados por parte da amina.

O acompanhamento da síntese de polianilina e de poli-o-toluidina por Uv-Vis pode indicar que a formação de oligômeros está relacionada ao perfil observado do potencial de circuito aberto. O máximo de potencial coincide com o máximo observado para a absorção, indicando que o espectro obtido possa ser o de pernigranilina.

Foi observado ainda um período de indução, em que a variação da absorbância do monômero não varia. De acordo com o experimento realizado saturando o meio com N_2 este tempo de indução é devido à presença de O_2 no meio, que pode reagir com os radicais formados inibindo a polimerização. O efeito do meio saturado nas propriedades do polímero deverá ser melhor avaliado.

A síntese fotoquímica de polianilina e poli-o-toluidina foi realizada com a adição de nitrato de prata, sendo o rendimento de síntese baixo provavelmente devido a uma competição entre a formação dos primeiros intermediários de síntese e a oxidação da anilina ou o-toluidina para produtos não polimerizáveis. O material obtido foi caracterizado como polianilina, sendo a otimização dos parâmetros de síntese fundamental para o entendimento deste novo sistema.

6. Referências Bibliográficas

1. ROHATZI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of photochemistry**. Nova Delhi: Wiley Eastern, 1992. p. 371.
2. VALEUR, B. **Molecular fluorescence: principles and applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2002. p. 387.
3. WAYNE, R. P. **Principles and applications of photochemistry**. New York: Oxford University Press, 1988. p. 268.
4. COWAN, D. O.; DRISKO, R. L. **Elements of organic photochemistry**. New York: Plenum Press, 1978. p. 586.
5. BIRKS, J. B. **Photophysics of aromatic molecules**. London: John Wiley, 1970. p. 704.
6. SAITO, F.; TOBITA, S.; SHIZUKA, H. Photoionization of aniline in aqueous solution and its photolysis in cyclohexane. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 92, n. 21, p. 4177-4185, 1996.
7. SAITO, F.; TOBITA, S.; SHIZUKA, H. Photoionization mechanism of aniline derivatives in aqueous solution studied by laser flash photolysis. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 106, p. 119-126, 1997.
8. SHKROB, I. A.; SAUER JÚNIOR, M. C.; LIU, A. D.; CROWELL, R. A.; TRIFUNAC, A. D. Reactions of Photoexcited Aromatic Radical Cations with Polar Solvents. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, p. 4976-4989. 1998.
9. TOBITA, S.; IDA, K.; SHIOBARA, S. Water-induced fluorescence quenching of aniline and its derivatives in aqueous solution. **Res. Chem. Intermed.**, v. 27, n. 1-2, p. 205-218, 2001.
10. SARCAR, S. K.; KASTHA, G. S. Environmental effects on the absorption and luminescence properties of aromatic amines: aniline. **Spectrochim. Acta**, v. 48 A, n. 11-12, p. 1611-1624. 1992.

11. KANATZIDIS, M. G. Conductive polymers. **C & EN.**, v. 3, p. 36-54, 1990.
12. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Quím. Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
13. MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001.
14. SCROSATI, B. **Applications of electroactive polymers**. London: Chapman & Hall, 1993. p. 29-73.
15. MACDIARMID, A. G.; ZHENG, W. Electrochemistry of conjugated polymers and electrochemical applications. **MRS Bulletin**, n. 10, p. 24-30, 1997.
16. STEJSKAL, J. Polyaniline: Preparation of a conducting Polymer. **Pure Appl. Chem**, v. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.
17. KANUNGO, M.; KUMAR, A.; CONTRACTOR, A. Q. Studies on electropolymerization of aniline in the presence of sodium dodecyl sulfate and its application in sensing urea. **J. Electroanal. Chem.**, v. 528 p. 46-56, 2002.
18. MAIA, J. D.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Quím. Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
19. LASKA, J. ; WIDLARZ, J. One-Step Polymerization leading to conducting polyaniline. **Synth. Met.**, v. 135–136, p. 261–262, 2003.
20. FAEZ, R., DE PAOLI, M.-A. Elastic Polyaniline with EPDM and dodecylbenzenesulfonic acid as plasticizers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, p. 1768-1775, 2001.
21. CAO, Y. ; SMITH, P.; HEEGER, A. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk. **Synth. Met.**, v. 48, p. 91-97, 1992.
22. ÖSTERHOLM, J. E., CAO, Y., KLAVETTER, F., SMITH, P. Emulsion polymerization of aniline. **Synth. Met.**, v. 55-57, p. 1034-1039; 1993.

23. WESSLING, B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline). **Synth. Met.**, v. 93, p. 143-154, 1998.
24. MADATHIL, R.; PONRATHNAM, S.; Byrne, H.J. Evidence of a redox equilibrium assisted chain propagation mode for aniline polymerization: in situ spectral investigation in dodecylbenzene sulfonic acid based system. **Polymer**, v. 45, p. 5465–5471, 2004.
25. MACHADO, D. S.; MORAES, S. R.; MOTHEO, A. J. Aspects of the Chemical Synthesis of PAni-DBSA and its Properties. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 447, p. 215-222, 2006.
26. LI, X.-G.; DONG, Z.-Q.; HUANG, M.-R.; SHAO, H.-L., HU, X.-C. Oxidative Copolymerization between Toluidine and Vinyl Acetate. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 100, p. 3562–3573, 2006.
27. RAO, P. S.; SATHYANARAYANA, D.N. Synthesis of electrically conducting copolymers of o-/m-toluidines and o-/m-amino benzoic acid in an organic peroxide system and their characterization. **Synth. Met.**, v. 138, p. 519–527, 2003.
28. MINAMI, H.; OKUBO, M.; MURAKAMI, K.; HIRANO S. Kinetics of Chemical Oxidative Dispersion Polymerization of 3,5-Xylidine in Aqueous Medium Using a pH Stat Method. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 38, p. 4238–4246, 2000.
29. SIVAKUMAR, C.; GOPALAN, A.; VASUDEVAN, T.; WEN, T-C. Kinetics of polymerization of N-methyl aniline using UV-VIS spectroscopy. **Synth. Met.**, v. 126, p. 123-135, 2002.
30. MAJIDI, M. R.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; WALLACE, G. G. G. Facile synthesis of optically active polyaniline and polytoluidine. **Polymer**, v. 37, n. 2, p. 359-362, 1996.
31. CORDEIRO, M. A. M.; GONÇALVES, D.; BULHÕES, L. O. S.; CORDEIRO, J. M. M. Synthesis and Characterization of Poly-o-Toluidine: Kinetic and Structural Aspects. **Mater. Res.**, v.8, n. 1, p. 5-10, 2005.

32. KULKARNI, M. V.; VISWANATH, K. A. Comparative studies of chemically synthesized polyaniline and poly(*o*-toluidine) doped with *p*-toluene sulphonic acid. **Eur. Polym. J.**, v. 40, p. 379–384, 2004.
33. KULKARNI, M. V.; VISWANATH, K. A.; MULIK, U.P. Studies on chemically synthesized organic acid doped poly(*o*-toluidine). **Mater. Chem. Phys.**, v. 89, p. 1–5, 2005.
34. LECLERC, M.; GUAY, J.; DAO, L.H. Synthesis and properties of electrochromic polymers from toluidines. **J. Electroanal. Chem.**, v. 251, p. 21-29, 1988.
35. LECLERC, M.; GUAY, J.; DAO, L. H. Synthesis and Characterization of Poly (alkylanilines). **Macromolecules**, v. 22, p. 649-653, 1989.
36. BIENKOWSKI, K. **Polyaniline and its derivatives doped with lewis acids: Synthesis and spectroscopic properties**. 2006. 113 f. Dissertation (Chemistry). Warsaw University of Technology, Joseph Fourier University, Grenoble I. Varsovie, 2006.
37. GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. **Prog. Polym. Sci.**, v, 23, p. 1443–1484, 1998.
38. GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L.; MOKREVA, P.; KOSSEV, K. On the mechanism of oxidative polymerization of aniline. **Polymer**, v. 34, n. 11, p. 2434-2437, 1993.
39. GOSPODINOVA, N.; MOKREVA, P.; TERLEMEZYAN, L. Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous medium without added acids. **Polymer**, v. 34, n. 11, p. 2438-2439, 1993.
40. TESHIMA, K.; YAMADA, K.; KOBAYASHI, N.; HIROHASHI, R. Photopolymerization of aniline with Tris (2,2'-bipyridyl)ruthenium complex-methylviologen polymer bilayer electrode system. **Chem. Commun.**, p. 829-830, 1996.

41. TESHIMA, K.; UEMURA, S.; KOBAYASHI, N.; HIROHASHI, R. Effect of pH on Photopolymerization Reaction of Aniline Derivatives with the Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium Complex and the Methylviologen System. **Macromolecules**, v. 31, p. 6783-6788, 1998.
42. KIM, Y.; KOBAYASHI, N.; TESHIMA, K.; HIROHASHI, R. Photorewritable Conducting Polyaniline Image Formation with Photoinduced Electron Transfer. **Synth. Met.**, v. 119, p. 699-700, 1999.
43. UEMURA, S.; TESHIMA, K.; TOKUDA, S.; KOBAYASHI, N.; HIROHASHI, R. Photopolymerized Conducting Polyaniline Micropattern and Its Applications. **Synth. Met.**, v. 101, p. 701-702, 1999.
44. UEMURA, S.; TOKUDA, S.; NAKAHIRA, T. Formation of polyaniline/micelle complex with photocatalytic reaction. **Synth. Met.**, v. 119, p. 89-90, 2001.
45. KIM, Y.; FUKAI, S.; KOBAYASHI, N. Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application. **Synth. Met.**, v. 119, p. 337-338, 2001.
46. UEMURA, S. SHIMAKAWA, T.; KUSABUKA, K.; NAKAHIRA T.; KOBAYASHI, N. Template photopolymerization of dimeric aniline by photocatalytic reaction with $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 267-268, 2001.
47. UEMURA, S.; NAKAHIRA, T.; HIROHASHI, R. Photopolymerization of aniline derivatives by photoinduced electron transfer for application to image formation. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 1585-1589, 2001.
48. KOBAYASHI, N.; UEMURA, S.; KUSABUKA, K.; NAKAHIRAC, T.; TAKAHASHI, H. An organic red-emitting diode with a water-soluble DNA-polyaniline complex containing $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 1766-1768, 2001.
49. BARROS, R. A.; AZEVEDO, W. M.; AGUIAR, F. M. Photo-induced polymerization of polyaniline. **Mater. Charact.**, v. 50, p. 131-134, 2003
50. MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline: Pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Synth. Met.**, v. 41-43, p. 711-714, 1991.

51. WEI, Y.; HSUEH, K.F.; JANG, G-W. Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements. **Polymer**, v. 35, n. 16, p. 3572-3575, 1994.
52. WEI.Y.; TANG, X.; SUN, Y. A study of the mechanism of aniline Polymerization. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 27, p. 2385–2396, 1989.
53. DING,Y.; PADIAS, A. B.; HALL, H. K. JR. Chemical Trapping Experiments Support a Cation-Radical Mechanism for the Oxidative Polymerization of Aniline. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 37, p. 2569–2579, 1999.
54. MACINNIS, J. A.; MACNEIL, S. L.; BURKE, S. E.; PALEPU, R. Aggregation Behaviour of a Series of Hydrotropic Compounds: The Sodium Dihydrobenzoates, **J.Surface Sci. Technol.**, v. 16, n. 1-4, p. 77-89, 2000.
55. DAS, S. K.; DAS, S.; GANGULY, N.; MAITRA, A.; Self Association of Sodium Salicylate System, **Chem. Phys.**, v. 293, p. 211-216, 2003.
56. SALEH, A. M.; EL-KHORDAGUI, L. K.; FLORENCE, A. T. Pmr study of hydrotropic solutions, **Arch. Pharm Chem, Sci Ed.**, v. 14, p. 64-68, 1986.
57. MORAES, S. R. **Influência do meio reacional na síntese de polianilina para a aplicação contra a corrosão**. São Carlos, 2001. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
58. SBAITE, P. **Síntese química e eletroquímica de polianilina e meio de cloreto**. São Carlos, 2001. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
59. HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. 4. ed. New York: W.H. Freeman, 1995. p. 782.
60. LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 84. ed. Boca Raton: CRC, 2003. p. 2502.
61. SHIOBARA, S.; TAJIMA, S.; TOBITA, S. Subtituent effects on ultrafast excited-state proton transfer of protonated aniline derivatives in aqueous solution. **Chem. Phys. Lett.**, v. 380, p. 673-680, 2003.

62. SHIOBARA, S.; KAMIYAMA, R.; TAJIMA, S.; SHIZUKA, H.; TOBITA, S. Excited-state proton transfer to solvent of protonated aniline derivatives in aqueous solution: a remarkable effect of ortho alkyl group on the proton-dissociation rate. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 154, p. 53-60, 2002.
63. TAJIMA, S.; SHIOBARA, S.; SHIZUKA, H.; TOBITA, S. Excited-state proton-dissociation of *N*-alkylated anilinium ions in aqueous solution studied by picosecond fluorescence measurements. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, p. 3376-3382, 2002.
64. LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2. ed., New York: Kluwer Academic, 1999. p. 698.
65. KOHLER, G.; GETOFF, N. Excitation-energy effects on the fluorescence quantum yield in solution – Deactivation pathways for aromatic amines. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 76, p. 1576-1584, 1980.
66. OSHIMA, J.; YOSHIHARA, T.; TOBITA, S. Water-induced fluorescence quenching of mono- and dicyanoanilines. **Chem. Phys. Lett.**, v. 423, p. 306-311, 2006.
67. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1994. p. 299.
68. KANG, E.T.; NEOH, K.G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p. 277-324, 1998.
69. RIGOLI, I. C. **Polimerização de monômeros vinílicos fotoiniciada por Ru (II) e Fe (III)**. São Carlos, 2005. 144 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
70. SANTHANAM, M.; RAMAKRISHNAN, V. Photosensitized Oxidation of Aniline. **Indian J. Chem.**, v. 6, p. 88-90, 1968.
71. SANTHANAM, M.; RAMAKRISHNAN, V. A Mechanistic Study of the Photosensitized Oxidation of Aniline. **Indian J. Chem.**, v. 10, p. 927-928, 1972.

72. KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S.; KARUTHAPANDIAN, S. TiO₂-photocatalized oxidation of aniline. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 172, p. 207-213, 2005.
74. MU, S.; KAN, J. Energy density and IR spectra of polyaniline synthesized electrochemically in the solutions of strong acids. **Synth. Met.**, v. 98, p. 51-55, 1998.