



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa de Mestrado em Química
Instituto de Química
Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia LAFIP/NANOTEC

DEUSMAQUE CARNEIRO FERREIRA

**ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES DE
ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS
3-HIDROXIFENILACÉTICO E 3-HIDROXIBENZÓICO
E CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO
POLI (ÁCIDO-3-HIDROXIBENZÓICO)**

UBERLÂNDIA – MG
2011

DEUSMAQUE CARNEIRO FERREIRA

**ESTUDO TEÓRICO DAS REAÇÕES DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO DOS
ÁCIDOS 3-HIDROXIFENILACÉTICO E 3-HIDROXIBENZÓICO E
CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO POLI (ÁCIDO-3-
HIDROXIBENZÓICO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito à obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. João Marcos Maduro.

Co-orientador: Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior.

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Ana Graci Brito Maduro.

UBERLÂNDIA – MG
2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: ppgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4389

ALUNO(A): DEUSMAQUE CARNEIRO FERREIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 10922QMI003

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Estudo teórico das reações de eletropolimerização dos
ácidos 3-hidroxifenilacético e 3-hidroxibenzoico e
caracterização experimental do poli(ácido 3-
hidroxibenzoico)”***

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. JOÃO MARCOS MADURRO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 104 do Bloco 1b, no Campus Santa Mônica, no dia 18 de julho de 2011, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. João Marcos Madurro
(IQUFU)

Profª Dra. Aline Carlos de Oliveira
(IQUFU)

Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck
(USP – Ribeirão Preto)

Uberlândia, 18 de julho de 2011.

Dedico este trabalho a minha esposa Pollyana, companheira de todas as horas, que soube me compreender, auxiliar, e encorajar-me nos momentos mais difíceis. Que com amor e ternura amenizou os obstáculos encontrados, para que juntos pudéssemos transformar o sonho de ser mestre em realidade.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, que me deu o dom da vida, a sabedoria, a saúde e sempre esteve ao meu lado me ensinando a superar todos os obstáculos do caminho.
- A minha esposa Pollyana pela paciência, dedicação e empenho na realização desse trabalho, hoje eu sei o significado e a importância do verbo amar. Obrigado por tudo minha Deusa.
- Aos meus pais, Márcio e Vânia, os grandes professores da minha vida, pois de vocês recebi os mais sublimes ensinamentos: o amor, a lealdade, a honestidade e a sinceridade. Amados pais vocês são a essência de minha vida.
- Ao meu irmão Deusdedit, pelo constante apoio aos meus estudos e pelas belas palavras de incentivo.
- A minha família que sempre esteve ao meu lado em especial meu sogro, minha sogra, meus cunhados, minhas tias, tios, meus avós, primos, primas, padrinhos e madrinhas; sempre com muita paciência, apoio e amor. Obrigado pelas orações. Agradeço a Deus todos os dias por desfrutar dessa convivência maravilhosa.
- Ao prof. Dr. João Marcos Madurro, meu orientador e amigo. A sua excelência de professor e pesquisador me incentivou a qualificar cada vez mais. Tenho o maior orgulho em ser o seu orientando e saiba que você muito contribuiu e contribui para minha formação profissional e humana. Obrigado pela oportunidade concedida de fazer parte do seu grupo e pela confiança depositada em meu trabalho.
- A profa. Dra. Ana Graci Brito Madurro, minha co-orientadora, tenho somente a lhe agradecer pelas sugestões, ensinamentos e amizade durante esses dois anos de trabalho.
- Ao Prof. Dr. Odonório Abrahão Júnior, pela excelente orientação, paciência em me ensinar a modelagem molecular, pela constante disponibilidade em sempre buscar o melhor para o nosso trabalho, pela amizade sincera, compreensão, companheirismo e pela grande ajuda na realização dos estudos teóricos desenvolvidos neste trabalho. Saiba que a sua determinação foi indispensável para a concretização desse estudo, a minha imensurável admiração e o meu eterno obrigado, meu grande amigo. Você muito contribuiu para a minha

formação profissional. Obrigado por me mostrar que o que parece impossível para muitas pessoas pode tornar-se real, quando se unem o sonho, o conhecimento e a dedicação.

- Aos funcionários do Laboratório de Biofísica e Bioquímica da UFTM: Flávio, Geraldo, Marco Túlio e, aos amigos do LQCM: Cláudio, Fernando, Leonardo, Luíza, Renato pelo apoio e amizade.
- Ao professor Dr. Robson Tadeu por suas contribuições, pelo aprendizado proporcionado, pelo incentivo e amizade.
- À professora Dr^a Roseli Aparecida da Silva Gomes, por seu importantíssimo papel no meu aprendizado e formação profissional; por mais uma vez ter me acolhido, pelo incentivo e amizade. Agradeço por todas as oportunidades que me ofereceu.
- Ao professor Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pelos ensinamentos em química teórica e pelas valiosas contribuições feitas em nosso artigo.
- À Mayta Peixoto, secretária do Programa de Pós-Graduação em Química, sempre disponível a me auxiliar.
- Aos amigos que fazem e fizeram parte do grupo LAFIP-NANOTEC: Luciano, Diego, Miquéias, Pâmela, Lucas Ferreira, Héden, Ana Cristina, Ana Consuelo, Erick e Lara, por todos os momentos de construção do conhecimento, de alegria e descontração que passamos juntos. Obrigado a todos os membros do grupo que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento intelectual e humano.
- Ao prof. Dr. Mauro Luiz Begnini, pelo incentivo, sincera amizade e sugestões. Seu apoio foi fundamental para a realização deste trabalho.
- Aos colegas da Uniube, em especial, ao Bruno, Luisinho, Sebastião, Alexandre, Chadu, Wílson, Otaviano, Luciano, Marcos, Anderson pelo apoio, sugestões, incentivo, companheirismo e amizade.
- Aos membros da banca pelo aceite na participação e pelas valiosas contribuições no aprimoramento desse trabalho.
- A todos vocês e a tantos outros que de alguma forma participaram da realização deste trabalho, o meu muito obrigado!

Os problemas do mundo não podem ser resolvidos por cétricos ou cínicos cujos horizontes são limitados por realidades óbvias. Precisamos de homens que possam sonhar com coisas que nunca existiram”.

John F. Kennedy

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 POLÍMEROS.....	1
1.2 POLÍMEROS CONDUTORES.....	2
1.3 ELETROPOLIMERIZAÇÃO.....	6
1.4 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES.....	8
1.5 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS.....	9
1.6 APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS EM BIOSSENSORES.....	11
1.7 QUÍMICA TEÓRICA.....	12
1.8 MECÂNICA MOLECULAR.....	13
1.9 MÉTODOS QUÂNTICOS.....	14
1.10 MÉTODOS AB INITIO.....	16
1.11 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS.....	17
1.12 TEORIA FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	18
1.13 ANÁLISE POPULACIONAL.....	18
1.14 ANÁLISE CONFORMACIONAL E MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA.....	19
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 METODOLOGIA.....	22
3.1 PARTE TEÓRICA.....	22
3.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.2.1 Preparo das soluções.....	25
3.2.2 Descrição dos eletrodos e potenciostatos utilizados.....	26
3.2.3 Eletropolimerização do 3-HBA.....	27
3.2.4 Propriedades de troca iônica.....	28
3.2.5 Extração do poli (3-HBA)	28
3.2.6 Espectroscopia de ultravioleta/visível (UV/VIS.)	29
3.2.7 Espectroscopia de fluorescência.....	29
3.2.8 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	29
3.2.9 Análise termogravimétrica (TGA)	30

3.2.10 Difração de Raios X (DRX)	30
3.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 ESTUDO MECÂNICO QUÂNTICO DA REAÇÃO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO 3-HFA E MODELAGEM MOLECULAR DE SEUS OLIGÔMEROS PROPOSTOS.....	31
4.1.1 Comparação entre os espectros de IR teóricos e experimentais do poli (3-HFA).....	46
4.1.2 Esquema da reação de polimerização do poli (3-HFA).....	51
4.2 ESTUDO EXPERIMENTAL DO 3-HBA.....	52
4.2.1 Preparação e condicionamento dos eletrodos.....	52
4.2.2 Eletropolimerização do 3-HBA.....	54
4.2.3 Comportamento eletroquímico dos filmes de poli (3-HBA).....	55
4.2.4 Influência dos pares redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ no comportamento eletroquímico do poli(3-HBA).....	57
4.2.5 Caracterização dos filmes de poli (3-HBA) em função do pH.....	61
4.2.6 Polimerização eletroquímica do 3-HBA sobre eletrodo de grafite em meios: ácido, neutro e básico.....	64
4.2.7 Estudos de caracterização microestrutural, por meio da microscopia eletrônica de varredura, dos EG e EG/3-HBA nos meios ácido, neutro e básico.....	69
4.2.8 Análise da estrutura interna a partir de difração de Raios-X.....	70
4.2.9 Caracterizações estruturais, fotoquímicas, térmicas e ópticas do poli (3-HBA) e 3-HBA.....	72
4.2.9.1 Espectroscopia do Ultravioleta/Visível (UV/Vis.).....	73
4.2.9.2 Comportamento fluorescente do 3-HBA e poli (3-HBA) em acetonitrila.....	75
4.2.9.3 Análises de DTA e TGA.....	77
4.2.9.4 Espectros de FTIR.	80
4.3 ESTUDO TEÓRICO DO 3-HBA.....	82
4.3.1 Estudo mecânico quântico da reação de eletropolimerização do 3-HBA e modelagem molecular de seus oligômeros propostos.....	82
4.3.2 Mecanismo proposto para a eletropolimerização do 3-HBA.....	100
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	102
REFERÊNCIAS.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais polímeros condutores.	4
Figura 2: Escala de condutividade dos polímeros, segundo o aumento dos níveis de dopagem.....	5
Figura 3: Mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros.	7
Figura 4: Esquema representativo da contribuição de diversos estudos para a evolução dos EQMs.	10
Figura 5: Estrutura dos ácidos 3-HFA e 3-HBA apresentando a numeração utilizada como padrão nos cálculos semi-empíricos, <i>ab initio</i> e DFT no presente trabalho.	22
Figura 6: Representa as estruturas do 3-HFA e dos seus possíveis intermediários: cátion radical do 3-HFA (cr3-HFA), radical do 3-HFA (r3-HFA), 3-hidroxifenilacetato (3-HFAdp), radical do 3-hidroxifenilacetato (r3-HFAdp); bem como as estruturas do 3-HBA e seus possíveis intermediários: cátion radical do 3-HBA (cr3-HBA), radical do 3-HBA (r3-HBA), 3-hidroxibenzoato (3-HBAdp), radical do 3-hidroxibenzoato (r3-HBAdp), formados durante a eletropolimerização dos referidos ácidos por voltametria cíclica.....	23
Figura 7: Eletrodo de grafite conectado à base, eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl, comparados a uma caneta esferográfica.	26
Figura 8: Célula eletroquímica de três compartimentos contendo os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência Ag/AgCl, conectados ao potenciostato.....	28
Figura 9: Célula eletroquímica de extração de um compartimento, eletrodos de grafite em barra e eletrodo de referência Ag/AgCl.....	29
Figura 10: Superfície de energia potencial do 3-HFA obtida por uma análise conformacional sistemática, usando RM1, relacionada com os seus dois principais ângulos diedros livres.	31
Figura 11: Distribuição parcial de carga para o 3-HFA pelo método ChelpG.....	37
Figura 12: Distribuição parcial de carga para o cátion radical do 3-HFA pelo método ChelpG.....	38
Figura 13: Distribuição parcial de carga para o r3-HFA pelo método ChelpG.....	38
Figura 14: Distribuição parcial de carga para o 3-HFAdp pelo método ChelpG.....	39
Figura 15: Distribuição parcial de carga para o radical desprotonado do 3-HFA pelo método ChelpG.....	40
Figura 16: Isosuperfície de potencial eletrostático para o (a) 3-HFA e seus intermediários: (b) cr3-HFA, (c) r3-HFA, (d) 3-HFAdp, (e) r3-HFAdp, em que a cor	

azul refere-se a carga positiva, a cor vermelha a carga negativa (aumento da densidade eletrônica) e as cores intermediárias a essas do mapa de potencial eletrostático representam o aumento ou diminuição da densidade eletrônica. 42

Figura 17: Localização dos orbitais de fronteira do 3-HFA e intermediários: (a)HOMO 3-HFA, (b) LUMO 3-HFA, (c) SOMO alfa cr3-HFA, (d) SOMObeta cr3-HFA, (e) SOMO alfa r3-HFA, (f) SOMO beta r3-HFA. 43

Figura 18: Localização dos orbitais de fronteira das estruturas desprotonadas do 3-HFA: (a) HOMO 3-HFAdp, (b) LUMO 3-HFAdp, (c) SOMO alfa r3-HFAdp, (d) SOMO beta r3-HFAdp..... 44

Figura 19: Diagrama de energia dos orbitais moleculares do 3-HFA e seus intermediários (cr3-HFA, r3-HFA); (HOMO, LUMO, SOMO- α e X Somo- β). Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma. 44

Figura 20: Diagrama de energia dos orbitais moleculares das estruturas desprotonadas do 3-HFA (3-HFAdp, r3-HFAdp); (\blacklozenge HOMO, \blacksquare LUMO, \blacktriangle SOMO- α e X Somo- β). Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma. 45

Figura 21: Comparação entre o espectro IR teórico, obtido pelo cálculo B3LYP/6-31G(d), dos três possíveis octâmeros do 3-HFA: (I) poliéter, (II) poliéster, (III) anel-anel..... 47

Figura 22: Espectros comparativos de FTIR obtidos em pastilhas de KBr para: (a) 3-HFA e (b) poli(3-HFA) eletropolimerizado em pH ácido (0,5); com 20 ciclos consecutivos em resolução de 4 cm^{-1} 48

Figura 23: Mínimo de energia das estruturas dos três octâmeros do 3-HFA, possíveis estruturas dos polímeros, otimizados pelos cálculos DFT: (a) octâmero éter 3-HFA, (b) octâmero éster 3-HFA, (c) octâmero anel-anel 3-HFA. 50

Figura 24:Esquema de reação de polimerização do poli (3-HFA). 51

Figura 25: VC do eletrodo de grafite em: (A) solução 5 mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ contendo 0,1 mol/L KCl e (B) solução HClO_4 0,5 mol/L $v_A=100\text{ mV.s}^{-1}$ e $v_B=50\text{ mV.s}^{-1}$ 53

Figura 26: Voltamograma cíclico em solução 2,5 mmol/L de 3-HBA sobre eletrodo de grafite. Eletrólito suporte: HClO_4 0,5 mol/L; $v = 50\text{ mV.s}^{-1}$ 54

Figura 27: VC consecutivos do eletrodo de grafite em solução de 2,5 mmol/L de 3-HBA, Eletrólito suporte: 0,50 mol/L HClO_4 , Número de ciclos = 100; $v= 50\text{ mV.s}^{-1}$. .. 55

Figura 28: VC do EG/3-HBA após eletropolimerização, somente em solução 0,5 mol/L HClO_4 . Número de ciclos =10; $v = 50\text{ mV.s}^{-1}$ 56

Figura 29: VC obtidos após eletropolimerização, somente em solução 0,5 mol/L de ácido perclórico, na ausência do monômero, para os eletrodos de grafite: (I) modificado com poli (3-HBA) e (II) não-modificado, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	56
Figura 30: VC obtidos para medidas das propriedades de troca iônica dos eletrodos: (I) EG e (II) EG/3-HBA em solução aquosa de: (A) 5,0 mmol/L de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ contendo KCl 0,10 mol/L e (B) 0,1 mol/L de KCl, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.	58
Figura 31: VC obtidos para medidas das propriedades de troca catiônica dos eletrodos: (I) EG e (II) EG/3-HBA em solução aquosa de: (A) 5 mmol/L de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ contendo KCl 0,1 mol/L e (B) 0,1 mol/L de KCl, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	60
Figura 32: Estrutura do 3-HBA (I) e suas respectivas formas desprotonadas: (II) HBA^{1-} , (III) 3-HBA^{2-} .	61
Figura 33: Primeiro VC registrado em EG para o 3-HBA em função do pH: (I) 0,5; (II) 7,0 e (III) 12,0 em solução aquosa de 3-HBA 2,5 mmol/L; eletrólito suporte: HClO_4 0,5 mol/L; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	62
Figura 34: Espectros de UV-Vis obtidos para 3-HBA em meio: (a) ácido pH = 0,5; (b) neutro pH = 7; (c) básico pH = 12.	63
Figura 35: VC consecutivos sobre EG em meio de HClO_4 0,5 mol/L, $[\text{3-HBA}] = 2,5 \text{ mmol/L}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, Eletropolimerização realizada em pH: (A) 0,5, (B) 7,0 e (C) 12.	65
Figura 36: VC do EG/3-HBA obtidos no mesmo eletrólito de polimerização, na ausência do monômero em pH: (a) 0,5; (b) 7,0 e (c) 12, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. A linha pontilhada representa os VC dos EG antes da eletropolimerização.	67
Figura 37: VC obtidos após eletropolimerização, somente em solução 0,5 mol/L de ácido perclórico, na ausência do monômero, nos meios: (A) neutro e (B) básico para os eletrodos de grafite: (I) não-modificado e (II) modificado com poli (3-HBA), $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	67
Figura 38: VC obtidos para medidas das propriedades de troca aniônica dos eletrodos: (a) EG; (b) EG/3-HBA no pH = 0,5; (c) EG/3-HFA no pH = 7,0 e (d) EG/3-HBA no pH = 12 em solução aquosa de 5,00 mmol/L de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ contendo KCl 0,10 mol/L; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	68
Figura 39: Micrografias de MEV com ampliação de 1000X, 10,00 kV, escala de 20 μm , dos eletrodos: (A) EG; (B) EG/3-HBA pH = 0,5; (C) EG/3-HBA pH = 7 e (D) EG/3-HBA pH = 12.	70
Figura 40: Padrão de difração de pó (difratograma) para: (A) 3-HBA e (B) poli (3-HBA), utilizando a radiação $\text{K}\alpha$ do Cu, com ângulo de espalhamento entre 5 a 80 θ com velocidade de varredura de 4° min ⁻¹ .	71

Figura 41: VC obtido pela eletropolimerização do 3-HBA sobre eletrodos de cilindro de grafite em solução de 2,5 mmol/L de 3-HBA. Eletrólito suporte: 0,50 mol/L HClO ₄ , Número de ciclos = 100; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	73
Figura 42: Espectro de absorção UV/Vis, obtidos em acetonitrila para: (a) 3-HBA e (b) poli (3-HBA).....	75
Figura 43: Espectros de excitação e emissão de fluorescência obtidos em acetonitrila, nas condições ambientes, para: (A) 3-HBA e (B) poli(3-HBA).....	76
Figura 44: Termograma obtido para o 3-HBA onde a curva (A) representa a perda de massa do material (TGA) e a curva (B) representa a variação de energia envolvida no processo (DSC).....	78
Figura 45: Termograma obtido para o poli (3-HBA) onde a curva (A) representa a perda de massa do material (TGA) e a curva (B) representa a variação de energia envolvida no processo (DTA).	79
Figura 46: Espectros comparativos de FTIR obtidos em pastilhas de KBr para: (a) 3-HBA e (b) poli(3-HBA) eletropolimerizado em pH ácido (0,5); com 20 ciclos consecutivos em resolução de 4 cm^{-1}	81
Figura 47: Superfície de energia potencial do 3-HBA obtida para uma análise conformacional sistemática, usando RM1, relacionada com os seus dois principais ângulos diedros livres.	83
Figura 48: Isosuperfície do potencial eletrostático do 3-HBA (48a) e seus intermediários: cr3-HBA (48b), r3-HBA (48c), 3-HBAdp (48d), r3-HBAdp(48e); 3-HBAddp (48f) e r3-HBAddp(48g), em que a cor azul refere-se a carga positiva, a cor vermelha a carga negativa (aumento da densidade eletrônica) e as cores intermediárias a essas do mapa de potencial eletrostático representam o aumento ou diminuição da densidade eletrônica.	88
Figura 49: Distribuição parcial de carga para o 3-HBA pelo método ChelpG.....	89
Figura 50: Distribuição parcial de carga para o cr3-HBA pelo método ChelpG.	90
Figura 51: Distribuição parcial de carga para o r3-HBA pelo método ChelpG.	91
Figura 52: Distribuição parcial de carga para o 3-HBAdp pelo método ChelpG.....	91
Figura 53: Distribuição parcial de carga para o r3-HBAdp pelo método ChelpG.	92
Figura 54: Orbitais de fronteira para o 3-HBA e intermediários: (a) HOMO 3-HBA, (b) LUMO 3-HBA, (c) SOMO alfa cr3-HBA, (d) SOMO beta cr3-HBA, (e) SOMO alfa r3-HBA, (f) SOMO beta r3-HBA.	94
Figura 55: Localização dos orbitais de fronteira das estruturas desprotonadas do 3-HBA: (a) HOMO 3-HBAdp, (b) LUMO 3-HBAdp, (c) SOMO alfa r3-HBAdp, (d) SOMO beta	

r3-HBAdp, (e) HOMO 3-HBAddp, (f) LUMO 3-HBAddp, (g) SOMO alfa r3-HBAddp, (h) SOMO beta r3-HBAddp. 96

Figura 56: Diagrama de energia dos orbitais moleculares do 3-HBA e os intermediários cr3-HBA e r3-HBA; (◆ HOMO, ■ LUMO, ▲ SOMO- α e X Somo- β) Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma. 97

Figura 57: Diagrama de energia dos orbitais moleculares das estruturas desprotonadas do 3-HBA (3-HBAdp, r3-HBAdp); (◆ HOMO, ■ LUMO, ▲ SOMO- α e X Somo- β) Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma. 97

Figura 58: Comparação entre os espectros teóricos de IR, obtidos pelos cálculos B3LYP/6-31G (d), das três possíveis estruturas de nonâmeros do 3-HBA: (I) poliéter, (II) poliéster, (III) estrutura mista (poliéter-éster). 98

Figura 59: Estruturas de mínimo de energia das três possíveis estruturas de polímeros derivados do 3-HBA, otimizadas utilizando cálculos DFT: (a) nonâmero éter do 3-HBA, (b) nonâmero éster do 3-HBA, (c) nonâmero de estrutura mista (éter-éster) do 3-HBA. 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas dos polímeros condutores, metais e isolantes.	3
Tabela 2: Aplicações dos polímeros condutores.	8
Tabela 3: Métodos empregados na modificação da superfície de eletrodos.	11
Tabela 4: Comprimento de ligação em angstroms, ângulo de ligação e ângulos diedros em graus para o 3-HFA e seus intermediários (função de base:opt ub3lyp/6-31g(d) pop=nboread).....	32
Tabela 5: Representa a ordem de ligação do 3-HFA e de seus intermediários usando a função de base: opt ub3lyp/6-31g(d)	36
Tabela 6: Distribuição parcial de carga para o 3-HFA e intermediários, pelos métodos ChelpG e NPA, com a função de base opt b3lyp/6-31g(d) pop=nboread.	40
Tabela 7: Espectroscopia de absorção no Infravermelho (3-HFA) e poli (3-HFA).	49
Tabela 8: Seleção das frequências de vibração do espectro de absorção do IR para os três octâmeros do 3-HFA (éter, éster, anel-anel), obtidos pelo método DFT comparados com os espectros experimentais do polímero.	50
Tabela 9: Mostra o potencial de oxidação do primeiro ciclo de oxidação do 3-HBA e o comprimento de onda de absorção em função do pH do meio reacional.	63
Tabela 10: Comprimento de ligação em angstroms, ângulos de ligação e ângulos diedro em graus para o 3-HBA, cr3-HBA, r3-HBA, 3-HBAdp,r3-HBAdp, função de base:opt ub3lyp/6-31g(d).	83
Tabela 11: Representa a ordem de ligação do 3-HBA e de seus intermediários utilizando a função de base: opt ub3lyp/6-31g(d) pop= nboread, método nbo.	87
Tabela 12: Distribuição de cargas atômicas parciais com os métodos ChelpG e NPA para 3-HBA e seus intermediários.....	92
Tabela 13: Seleção das frequências de vibração do espectro de absorção do IR para os três nonâmeros do 3-HBA (éter, éster, éter-éster), obtidos pelo método DFT comparados com os espectros experimentais do polímero.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

3-HBA = ácido 3-hidroxibenzóico
3-HFA = ácido 3-hidroxifenilacético
AM1 = *Austin Model 1*
B3LYP = funcional híbrido
C = carga
cm = centímetros
cm³ = centímetros cúbicos
DFT = teoria funcional de densidade
DRX = difração de Raios X
DTA = análise térmica diferencial
E = potencial
EG = eletrodo de grafite
EG/3-HBA = eletrodo de grafite modificado com poli (3-HBA)
E_{pa} = potencial de pico anódico
E_{pc} = potencial de pico catódico
EQM = eletrodo quimicamente modificado
g = gramas
L = litros
LEDs = *light emitting diode*
mA = miliamperes
mL = mililitros
mm = milímetros
MP_n = Møller-Plesset
mV = milivolts
MΩ = mega ohms
nm = nanômetros
OM = orbitais moleculares
PA = para análise
PC = polímero condutor
PICs = polímero intrinsecamente condutor

PM3 = *Parametric Method 3*

ppm = partes por milhão

R = coordenada dos núcleos de um sistema atômico.

r = coordenada dos elétrons de um sistema atômico.

RM1 = *Recife Model 1*

s = segundos

S/cm = Siemens por centímetro

TGA = análise termogravimétrica

UV/Vis = Ultravioleta / Visível

v = velocidade

V = volts

VC = voltametria cíclica

λ = comprimento de onda

μA = microamperes

μC = microcoulombs

Ψ = função de onda

Ψ_{Ai} = função de onda do orbital atômico

Ψ_{M} = função de onda do orbital molecular

RESUMO

FERREIRA, D.C., **Estudo teórico das reações de eletropolimerização dos ácidos 3-hidroxifenilacético e 3-hidroxibenzóico e caracterização experimental do poli (ácido 3-hidroxibenzóico)**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química-UFU, 2011.

Neste trabalho foi feito o estudo teórico do mecanismo de polimerização dos ácidos 3-hidroxifenilacético (3-HFA) e 3-hidroxibenzóico (3-HBA) e caracterização do material polimérico obtido na eletropolimerização do 3-HBA. A partir da modelagem molecular do 3-HFA e intermediários, análise das propriedades derivadas da estrutura eletrônica, foi possível propor um mecanismo para a principal reação de eletropolimerização esperada para o 3-HFA. O carbono 6 apresentou o maior aumento no valor de carga parcial, mediante aos processos de oxidação do 3-HFA para formar o cr3-HFA seguido da desprotonação deste para originar o r3-HFA. O emparelhamento deve ocorrer entre o SOMO beta do cr3-HFA e o SOMO alfa do r3-HFA formando a ligação éter observada no IR experimental. Também foi investigada a eletropolimerização do 3-HBA em três diferentes valores de pH (0,5; 7,0; 12), sendo possível constatar que em meio ácido a formação do material eletroquimicamente ativo é mais evidenciada. O estudo das propriedades elétricas por voltametria cíclica utilizando sondas aniônicas e catiônicas revelou que o filme formado apresenta estrutura aniônica. O 3-HBA e o poli (3-HBA) foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV/Vis, Fluorescência), análises térmicas (TGA e DTA) e análises estruturais (DRX e MEV). Os espectros de FTIR demonstraram que os grupos funcionais são preservados na estrutura do polímero além de evidenciar o surgimento do grupo éter na estrutura do polímero. A análise do UV/Vis revelou um alargamento das bandas e aumento na extensão de absorção do polímero na região do visível, isso comprova a extensão da conjugação na estrutura polimérica. Os difratogramas obtidos para o monômero e polímero são característicos de estruturas cristalinas. A partir do estudo da estrutura eletrônica do 3-HBA e intermediários propusemos um mecanismo para a principal reação de eletropolimerização para o 3-HBA, em que, o carbono 6 de forma similar ao 3-HFA, deve ser atacado e o emparelhamento deve ocorrer entre o SOMO beta do cr3-HBA com o SOMO alfa do r3-HBA, menor gap energético, formando um poliéter conforme elucidado nos espectros de FTIR. A propagação da reação ocorre através do emparelhamento de radicais formados a partir da oxidação e desprotonação do monômero com cátions radicais oriundos da oxidação dos oligômeros formados.

Palavras-chave: Ácido 3-hidroxibenzóico; Ácido 3-hidroxifenilacético; Modelagem molecular; Eletropolimerização.

ABSTRACT

FERREIRA, D.C. **“Theoretical study of the electropolymerization reaction of 3-hydroxyphenylacetic acids and 3-hydroxybenzoic and experiment characterization of poly (3-hydroxybenzoic acid)”**. Thesis, Instituto de Química-UFU, 2011.

This work reports the theoretical study of the mechanism of polymerization of 3-hydroxyphenylacetic acids (3-HPA) and 3-hydroxybenzoic acid (3-HBA) and characterization of polymeric material obtained in the electropolymerization of 3-HBA. From the molecular modeling of 3-HPA and intermediates, analysis of the properties derived from the electronic structure, it was possible to propose a mechanism for the electropolymerization reaction. Carbon-6 presents the higher increase in the amount of partial charge, through the processes of 3-HPA oxidation to form cr3-HPA deprotonation followed by this lead to the r3-HPA. The pairing should occur between the SOMO beta of cr3-HPA and SOMO alpha r3-HPA forming the ether bond observed in the experimental IR. We also investigated the electropolymerization of 3-HBA in three different pH values (0.5, 7.0, 12), and you can see that in an acid medium the formation of electrochemically active material is more evident. The study of electrical properties by cyclic voltammetry utilize cationic and anionic probes revealed that the film formed has anionic structure. The 3-HBA and poly (3-HBA) were characterized by spectroscopic techniques (FTIR, UV/Vis, fluorescence), thermal analysis (TGA and DTA) and structural analysis (DRX and MEV). The FTIR spectra showed that the functional groups are preserved in the polymer structure and also highlights the emergence of the ether group in the polymer structure. The analysis of UV/Vis revealed a band broadening and increased extent of absorption of the polymer in the visible region, indicating the extent of conjugation in the polymer structure. The diffractograms obtained for the monomer and polymer are characteristic of crystalline structures. Based on the studies of the electronic structure of 3-HBA and intermediaries, a mechanism for the electropolymerization reaction was proposed, in which the carbon 6, similarly to 3-HPA, should be attacked and the pairing should occur between the SOMO beta of cr3-HBA with the SOMO alpha r3-HBA, the lower energy gap, forming a polyether as elucidated in the FTIR spectra. The propagation of the reaction occurs through the pairing of radicals from the oxidation and deprotonation of the monomer with cation radicals from oxidation of the oligomers formed.

Keywords: 3-hydroxybenzoic acid, 3- hydroxyphenylacetic acid; Molecular modeling; electropolymerization.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS

No século XX um químico chamado Staudinger¹ afirmou, a partir de seus estudos, que existiam moléculas muito grandes, denominadas de “macromoléculas” e, então, propôs a hipótese macromolecular, que só foi comprovada experimentalmente na década de 20 por Svedberg e Bragg que mostraram que a hemoglobina e a celulose eram estruturas complexas formadas por moléculas gigantes.²

O conhecimento da existência de macromoléculas permitiu a descoberta de várias substâncias comuns na vida diária do ser humano, como os plásticos, borrachas, tintas, nylon e poliésteres, e que foram denominadas de polímeros.²

O termo polímero foi criado pelo químico alemão Berzelius em 1832, com o intuito de diferenciar moléculas orgânicas que possuíam elementos químicos iguais, mas propriedades químicas, muitas vezes, diferentes, como os gases etileno e buteno. A princípio essas moléculas foram denominadas de isoméricas; contudo, posteriormente, Berzelius verificou que as moléculas de buteno seriam, na verdade, o estado polimérico da molécula de etileno. Desse modo, o termo polímero foi empregado para representar as moléculas de buteno como aquelas com muitas (poli) unidades (meros) de etileno.³

Os polímeros podem ser classificados quanto ao tipo de reação de polimerização em polímeros de condensação e de adição. Os polímeros de condensação são formados a partir de reações de condensação da química orgânica com a eliminação de pequenas moléculas, como água, ácido clorídrico ou metanol. Nos polímeros de adição a estrutura da unidade repetitiva é idêntica àquela do monômero, como o poliestireno, formado pela adição de monômeros de estireno.⁴

Os polímeros são compostos de origem natural ou sintética, orgânicos ou inorgânicos, cuja massa molar encontra-se na ordem de 10^4 a 10^6 , constituídos pela repetição de monômeros, a partir de reações de polimerização.⁴

Os polímeros naturais e sintéticos, nas últimas décadas, têm sido classificados em campos distintos, uma vez que essas macromoléculas diferem em vários aspectos fundamentais. Os polímeros naturais, como os ácidos nucleicos, peptídeos e polissacarídeos, considerados macromoléculas da vida com estruturas moleculares quase ideais, foram otimizados por bilhões de anos de evolução química; por outro lado,

os polímeros sintéticos possuem, normalmente, um arranjo estrutural mais simplificado, porém, muito mais diversificado.⁵

Na segunda metade do século XX os polímeros sintéticos constituíram a principal fonte de receita da indústria química, e estabeleceram um forte elo de ligação entre a química, a ciência e a engenharia de materiais.²

Uma estratégia moderna utilizada atualmente é a combinação de polímeros de origem natural e sintética na produção de macromoléculas híbridas, denominadas como polímeros bioconjugados, bio-híbridos ou quimeras macromoleculares. Pelo fato de os polímeros sintéticos poderem ser produzidos em grande escala e por serem economicamente mais viáveis do que as moléculas naturais, são considerados potencialmente interessantes na produção de bioconjugados.⁵

Muitos avanços têm ocorrido desde a descoberta dos polímeros, com um ritmo de inovação intenso devido ao empenho de inúmeros cientistas, engenheiros, tecnólogos e empreendedores. Destacam-se nesta área os polímeros condutores de eletricidade, os quais foram motivo de premiação em 2000 com o Prêmio Nobel de Química para o físico Alan J. Heeger, da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara-EUA, e os químicos Alan G. MacDiarmid, da Universidade da Pensilvânia em Filadélfia-EUA e Hideki Shirakawa, da Universidade de Tsukuba-Japão, devido às suas aplicações na construção de dispositivos elétricos.^{2,6,7}

1.2 POLÍMEROS CONDUTORES

A descoberta dos polímeros condutores deu-se efetivamente em 1977, por Shirakawa, do Instituto de tecnologia de Tóquio e, MacDiarmid e Heeger, da Universidade de Pensilvânia.^{7,8} Estes pesquisadores produziram o primeiro “metal orgânico”, ao evidenciarem que a condutividade elétrica do poliacetileno poderia ser ampliada, por volta de 10 ordens de grandeza, se ocorresse a sua oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo.⁶

Os materiais, de uma forma geral, podem ser classificados em isolantes, semicondutores (polímeros condutores) e condutores (metais), de acordo com a capacidade de condução de corrente elétrica. A Tabela 1, a seguir, apresenta algumas das propriedades de cada um desses três grupos.

Tabela 1: Propriedades físicas dos polímeros condutores, metais e isolantes.⁹

Propriedades	Polímeros Condutores	Metais	Isolantes
Condutividade elétrica S/cm	$10^{-11} - 10^{-2}$	$10^4 - 10^6$	$10^{-20} - 10^{-12}$
Transportadores	Elétrons em duplas ligações conjugadas	Elétrons de valência das bandas semi-preenchidas	-
Concentração de portadores por cm ³	$10^{12} - 10^{19}$	$10^{22} - 10^{23}$	-
Efeito das impurezas	Impurezas de 0,1 a 1% aumentam a condutividade de 2 a 3 ordens de magnitude	Efeito comparativamente desprezível	Forte efeito
Propriedades magnéticas	Paramagnéticos	Ferromagnéticos e diamagnéticos	Diamagnéticos

Por volta da década de 50, iniciaram-se tentativas de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros, por meio da incorporação de cargas condutoras, como fibras metálicas ou fibras de carbono, com a intenção de produzir “polímeros condutores extrínsecos”, assim chamados porque a carga condutora seria adicionada.⁸

Entretanto, outra classe de materiais vem sendo estudada, devido suas propriedades de conduzir corrente elétrica sem a necessidade de incorporação de cargas condutoras.⁸ Esta nova classe de materiais é conhecida como “polímeros intrinsecamente condutores” (PICs)¹⁰, “polímeros conjugados”⁸ ou “metais sintéticos”, que possuem como características afins, longos sistemas π conjugados, representados pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia, com intuito de produzir um material que seja capaz de manter propriedades elétricas de um semicondutor ou metal, associado às vantagens de um polímero (leveza, resistência, flexibilidade) simultaneamente.¹¹

O que permite que os polímeros passem de isolantes a condutores é a adição de agentes de transferência de carga, denominados de “dopantes”, os quais provocam uma drástica alteração nas propriedades elétricas dos polímeros. A partir do controle da quantidade e do tipo de dopante é possível modelar a condutividade do material.¹² A

Figura 1 mostra a estrutura e a condutividade dos principais polímeros condutores, em evidência na atualidade.

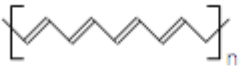
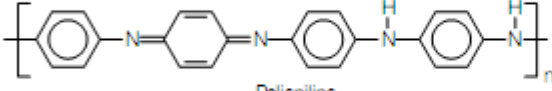
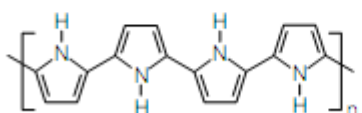
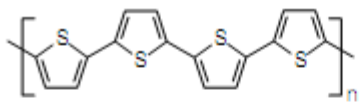
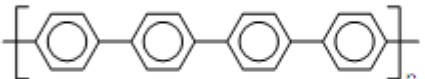
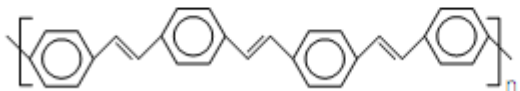
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁸
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 1: Principais polímeros condutores.⁸

A condutividade elétrica de vários polímeros condutores pode ser comparada aos metais convencionais, aos semicondutores e aos isolantes, por estarem na mesma faixa de grandeza da maioria desses materiais¹³, conforme apresentado na Figura 2.

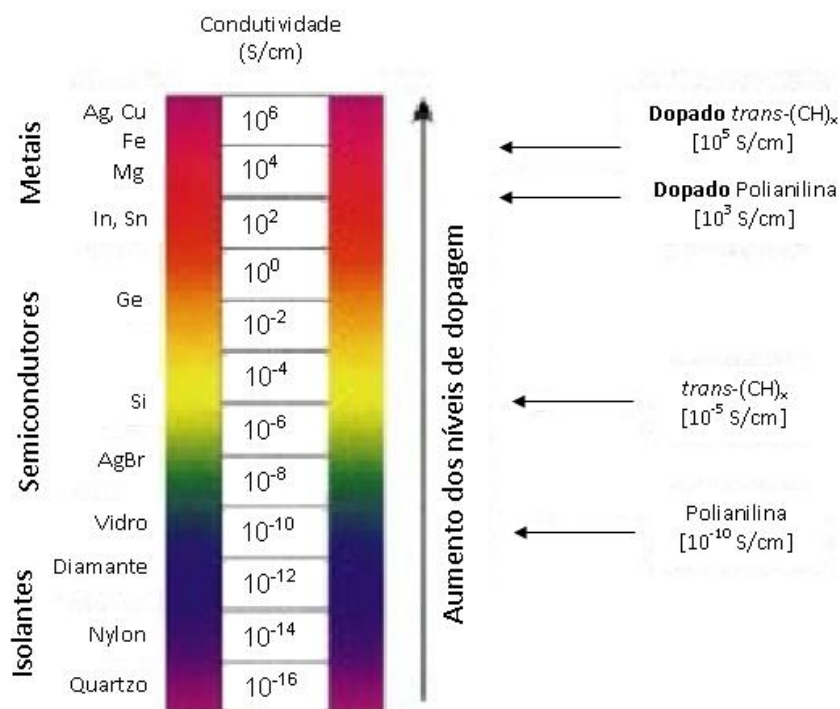


Figura 2: Escala de condutividade dos polímeros, segundo o aumento dos níveis de dopagem. Adaptado de MacDiarmid¹⁰ (2001).

Os principais tipos de dopagem utilizados são denominados: tipo-p e tipo-n. A dopagem tipo-p dos polímeros conjugados é realizada pela oxidação da estrutura conjugada, como o tiofeno, o pirrol e o furano; enquanto na dopagem tipo-n ocorre a redução da estrutura conjugada, como no caso da piridina, quinolina e quinoxalina. Ambos os tipos de dopagem ocorrem por meio de métodos químicos ou eletroquímicos.¹⁴

Os PICs podem ser aplicados em diversas áreas, como por exemplo, no desenvolvimento de dispositivos que atuam como plataformas de distribuição de uma ampla gama de medicamentos. Devido às propriedades elétricas dos PICs, um estímulo elétrico externo pode ser usado para alterar o estado redox do PIC, o que irá acarretar na modificação da taxa de liberação do fármaco. Desse modo, o paciente terá como benefício à minimização dos efeitos colaterais do medicamento, propiciando a adesão do paciente ao tratamento, especialmente no caso de doenças crônicas.¹⁵

Outra aplicação desses materiais refere-se à formação de compósitos de polímeros intrinsecamente condutores, os quais utilizam polímeros conjugados e ao menos um componente secundário que pode ser originado de materiais orgânicos ou inorgânicos ou espécies biologicamente ativas. Nesse caso, pretende-se produzir um novo material composto e que possui propriedades diferentes das observadas nos

componentes individuais. O compósito pode apresentar propriedades químicas novas ou melhoradas e que serão utilizadas para o sensoriamento químico ou biológico. Esse processo pode ser realizado pela adição de nanotubos de carbono aos PICs, o que irá, também, otimizar as propriedades elétricas, ópticas ou mecânicas dos compósitos como rigidez e resistência.¹⁶

1.3 ELETROPOLIMERIZAÇÃO

A obtenção de polímeros condutores é bastante simples, sendo o método eletroquímico o mais relatado. A técnica mais comum de polimerização eletroquímica é a voltametria cíclica.^{17,18} Consiste em delimitar uma faixa de potencial de varredura a qual contém o potencial de oxidação do monômero, em uma determinada velocidade de varredura. Quando se aplica um potencial constante que seja igual ou superior ao potencial de oxidação do monômero, por um tempo determinado, obtém-se a formação de filmes finos de polímeros, sendo esta técnica conhecida por cronoamperometria.^{18,19} Nas situações em que os polímeros são obtidos pela aplicação de uma corrente constante, a técnica é denominada de cronopotenciometria.^{18,20}

O mecanismo de eletropolimerização mais aceito propõe a formação de um cátion radical do monômero seguida do acoplamento de dois cátions radicais, com desprotonação e reconstituição do sistema aromático (Figura 3). A reação continua com acoplamento de cátion radicais do monômero e cátion radicais dos oligômeros que se formam.^{21,22,23}

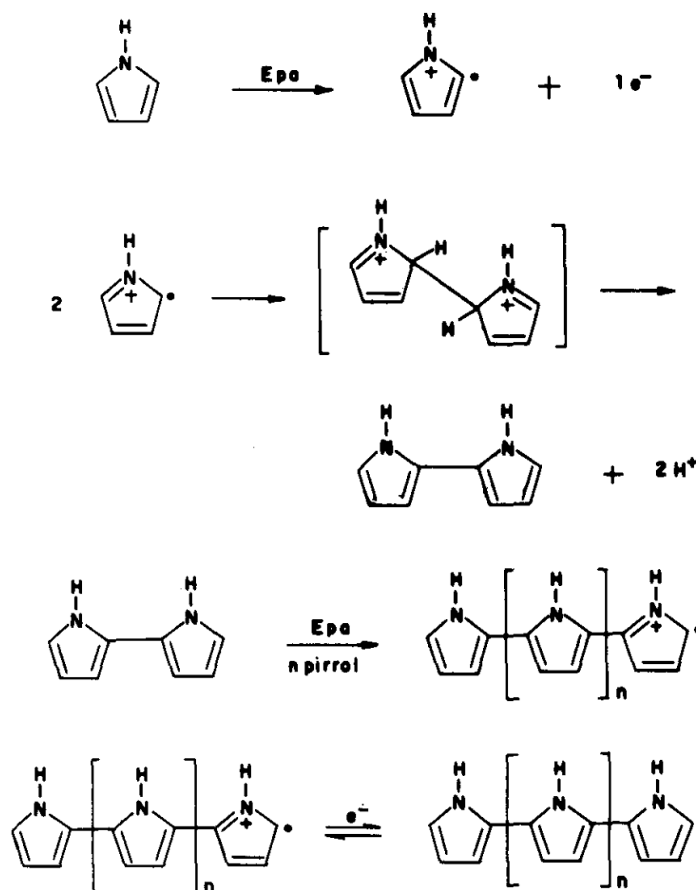


Figura 3: Mecanismo de eletropolimerização para heterociclos de cinco membros.²⁴

A estabilidade do cátion radical do monômero é o fator primordial para a obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação, uma vez que, um cátion radical muito estável pode difundir da superfície do eletrodo originando oligômeros solúveis, ao passo que um cátion radical instável, muito reativo, pode originar inúmeras reações inespecíficas. As propriedades elétricas e físico-químicas do material eletropolimerizado dependem fortemente das condições do meio reacional, tais como concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura, entre outras.^{21,22,23}

Os polímeros condutores podem ser depositados eletroquimicamente sobre eletrodos metálicos ou semicondutores, na forma de filmes. A célula eletroquímica consiste de um eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência, e que, por sua vez, serão imersos em uma solução que contenha o monômero e o eletrólito. A área geométrica do eletrodo e a densidade de carga utilizada na síntese serão responsáveis pela dimensão do filme eletrogerado.⁸

Esta técnica pode ser aplicada, industrialmente, para a preparação de filmes poliméricos destinados a produção de baterias recarregáveis ou para a polimerização *in*

situ, utilizando-se outros materiais como matrizes⁸, e também é utilizada na eletrogeração de polímeros condutores para aplicações em sistemas termoeletrônicos, o que se constitui em uma proposta promissora devido a fácil processabilidade da técnica e à baixa condutividade térmica intrínseca desses materiais.²⁵

1.4 APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores, atualmente, estão em destaque em diversas linhas de pesquisa, com o objetivo de desenvolver projetos aplicados na produção de células solares, baterias, aparelhos eletrônicos, sensores, aparelhos eletrônicos moleculares, biossensores e eletrodos quimicamente modificados.^{26,27}

As aplicações dos polímeros condutores estão vinculadas às “propriedades elétricas do estado dopado, propriedades eletrônicas do estado neutro semicondutor e na reversibilidade eletroquímica da transição entre os estados dopados e neutros”.⁹

A Tabela 2 apresenta algumas das principais aplicações dos polímeros condutores.

Tabela 2: Aplicações dos polímeros condutores.¹²

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eletrodos	Transferência de carga.	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores.
Dispositivos eletrocromáticos	Variação de cor com aplicação de potencial.	Janelas inteligentes.
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial.	Transdutor mecânico para robótica.
LEDs (<i>light-emitting diode</i>)	Emissão de luz.	Monitores e mostradores.
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática.	Microeletrônica.
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão.	Tintas.
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica.	Fonte alternativa de energia.
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferência nos aparelhos eletrônicos).	Marinha, aeronáutica e telecomunicações.

Apesar das inúmeras aplicações dos polímeros condutores, uma das maiores dificuldades para o seu aprimoramento consiste na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior ordenamento entre suas cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade.²⁸ Os PICs também

são muito utilizados para funcionalizar a superfície sensora de dispositivos eletrônicos como nos eletrodos quimicamente modificados.

1.5 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi proposto por Murray e colaboradores²⁹, em 1975, referindo-se a eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o intuito de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da relação eletrodo/solução. A modificação deliberada da superfície do eletrodo, atuando de maneira a impor e controlar sua sensibilidade e/ou seletividade, possibilita o desenvolvimento de eletrodos aplicáveis em diversas áreas. Os trabalhos envolvendo a preparação de EQMs tiveram início na década de 70, pois até essa época somente eram utilizados eletrodos de materiais ditos “inertes” tais como carbono, ouro, platina e mercúrio.³⁰

Lane e Hubbard foram os pioneiros na realização de modificação deliberada de superfície de eletrodos. Eles adsorveram na superfície de eletrodos de platina várias oleofinas funcionalizadas, explorando a propensão de grupos alceno de quimisorverem-se sobre este metal. Esse trabalho indicou a primeira utilidade analítica de EQMs, pois demonstrou a capacidade de um grupo imobilizado complexar um íon metálico, e também a possibilidade de se direcionar a coordenação através da escolha do potencial aplicado.³⁰

As técnicas amperométricas e voltamétricas estão envolvidas na maior parte das aplicações analíticas dos EQMs, porém em alguns casos são aplicados em eletrodos seletivos de íons. O uso dos EQMs aumenta a sensibilidade ou a seletividade das técnicas analíticas. A forma de preparação de um EQM é determinada pelas características analíticas esperadas de um sensor.^{31,32}

A Figura 4, a seguir, apresenta uma síntese dos diversos estudos que contribuíram para aperfeiçoar o desempenho desses dispositivos eletroanalíticos quimicamente modificados.

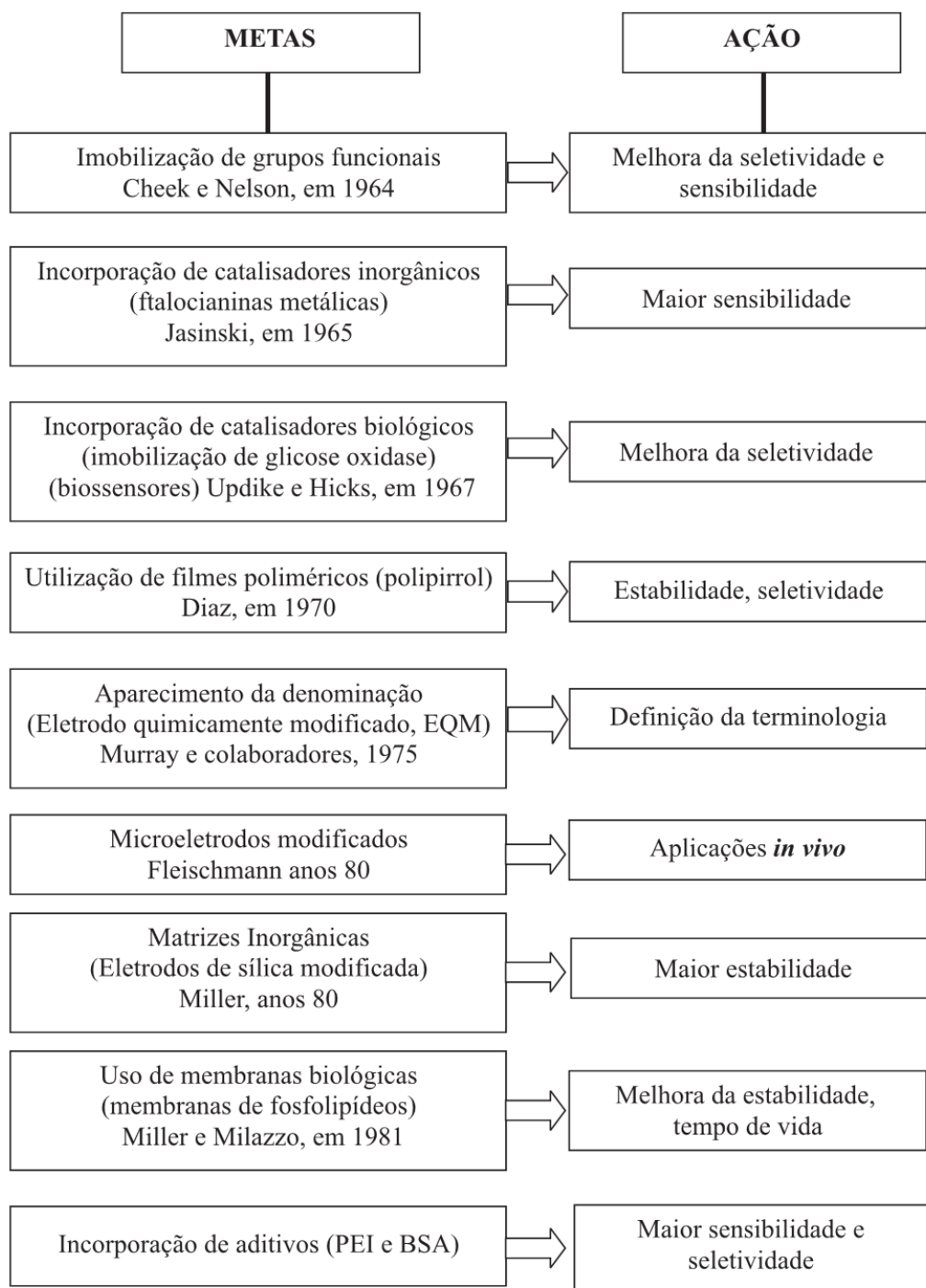


Figura 4:Esquema representativo da contribuição de diversos estudos para a evolução dos EQMs.³¹

De uma forma geral, os métodos mais utilizados para modificar a superfície de um eletrodo referem-se à adsorção, ligação covalente, filmes poliméricos e materiais compósitos. As principais características desses métodos estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Métodos empregados na modificação da superfície de eletrodos.³³

Modificações	Características
Adsorção	Incorporação simples e rápida de compostos em uma ampla gama de eletrodos base.
Ligação covalente	Incorporação de um vasto número de substâncias, de maneira estável, através de manipulação de reatividade dos grupos funcionais existentes na superfície do eletrodo.
Filmes poliméricos	Imobilização de polícamadas da espécie ativa na superfície do eletrodo – Ampliação da resposta eletroquímica.
Materiais compósitos	Possibilidade de modificação interna do material eletródico. Exemplos: pasta de carbono, resina epóxi, poliestireno, etc.

1.6 APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS EM BIOSSENSORES

A superfície de eletrodos de grafite, de ouro ou de outros materiais condutores, pode ser recoberta com algum tipo de PIC ou até mesmo não condutor com uma finalidade específica de alterar a condutibilidade elétrica de sua superfície para um objetivo específico.³¹

A modificação dessa superfície visa controlar a natureza físico-química da interface entre o eletrodo e a solução para alterar a sua reatividade e seletividade, ampliando o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações.³¹

Os EQMs destacam-se, além de outras vantagens, na otimização das interações seletivas, na capacidade de pré-concentração de um determinado analito na camada modificadora, transferência de elétrons lenta na eletrocatalise de reações redox sobre a base do eletrodo, permissividade com o uso de membranas para selecionar interferentes eletroativos, detecção eletroquímica de analitos iônicos não redox, incorporação de biomoléculas, particularmente enzimas, no desenvolvimento de biossensores e incorporação de monocamadas automontadas.³⁴

Para o bom funcionamento de um biossensor, a membrana de fixação do biomaterial deve ser capaz de transmitir ao transdutor o potencial elétrico produzido

pela reação bioquímica, garantir reprodutibilidade e, preferencialmente, amplificar o sinal. Para isto, diversos filmes poliméricos têm sido utilizados.^{33,35}

Além dos polímeros condutores, os polímeros não-condutores também surgem como uma nova matriz de apoio para a imobilização de biomoléculas, pois eles oferecem vantagens, incluindo excelente seletividade, permeabilidade e alta reprodutibilidade, em adição às propriedades intrínsecas dos polímeros condutores. Os polímeros não-condutores também são preparados por eletropolimerização apresentando, normalmente, uma alta resistividade, que pode auto-limitar o seu crescimento.³⁶

Devido à espessura dos polímeros não-condutores ser de apenas 10-100 nm, substratos e produtos difundem rapidamente de e para o biomaterial.^{37,38} A seletividade permeável dos filmes não-condutores é útil na prevenção de espécies interferentes de se aproximarem ou contaminar a superfície do eletrodo. Portanto, o rápido tempo de resposta e alta seletividade também podem ser esperados para os biossensores baseados em polímeros não-condutores.³³

1.7 QUÍMICA TEÓRICA

Em virtude da evolução tecnológica na área de informática, diversos métodos computacionais são aplicados, atualmente, no estudo e planejamento de várias substâncias³⁹, entre elas os polímeros condutores e não-condutores. A química computacional é uma área recente que demonstra notáveis avanços em um curto espaço de tempo⁴⁰. Os métodos de modelagem molecular são usados como ferramentas do planejamento racional de diversas substâncias, desde o mecanismo de síntese até as mais complexas interações como no caso dos compostos bioativos.⁴¹ É justamente nesse ponto que a modelagem molecular pode oferecer sua contribuição, pois através dela pode-se ter uma descrição detalhada da estrutura, das interações intermoleculares e até mesmo a elucidação das reações químicas de polimerização, que irão formar polímeros condutores ou não-condutores para funcionalizar a superfície dos eletrodos de forma a otimizar o mecanismo de imobilização de biomoléculas na superfície sensora.⁴²

A química computacional aparece como o laboratório teórico onde as primeiras tentativas são experimentadas. O extenso conhecimento teórico-experimental

acumulado serve de base de dados para extrapolações que visam em primeiro plano, minimizar os esforços de tentativa e erro dos experimentos.

O objetivo primordial da química teórica (quântica) é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares.⁴³ O conhecimento dessas propriedades como: calor de formação, eletronegatividade, momento de dipolo, potencial químico, geometria de equilíbrio entre outras é de suma importância para a química, que por ser uma ciência experimental é afetada diretamente em função dos altos custos e curtos prazos, o que muitas vezes compromete a viabilidade de execução de projetos. A modelagem molecular é uma importante ferramenta da química computacional para analisar sistemas moleculares de grande interesse. A modelagem molecular é realizada a partir de métodos quânticos, semi-empíricos, DFT, de mecânica molecular além de outros.

1.8 MECÂNICA MOLECULAR

Um dos métodos de Modelagem Molecular é a técnica empírica conhecida como Mecânica Molecular.⁴⁴ Nestas metodologias, as moléculas são descritas como um conjunto de átomos conectados, ao invés de núcleos e elétrons, como descreve os métodos quânticos. Para isto, cada um destes métodos conta com o chamado campo de força, que é um conjunto de funções matemáticas clássicas que descrevem as energias das interações intramoleculares ou intermoleculares de um determinado sistema.⁴⁵ O campo de força fornece essencialmente a energia potencial, não sendo capaz de fornecer dados significativos de eventos e propriedades da estrutura eletrônica, pois esses não são definidos pelas leis newtonianas.

Na mecânica molecular, a estrutura de mínima energia global é sempre associada a efeitos estéricos, ou seja, da vizinhança de determinados grupos de átomos de uma molécula. A minimização das energias estéricas totais atuantes sobre uma molécula pode ser usada para prever estruturas geometricamente otimizadas.⁴⁶ Entre algumas vantagens da mecânica molecular estão a facilidade de compreensão e a economia do custo computacional, além de que a geometria da molécula otimizada pelos métodos clássicos, pode ser ponto de partida para cálculos quanto-mecânicos.

Vale ressaltar que em sistemas reais, a energia cinética dos átomos permite que colisões intermoleculares e que mudanças conformacionais aconteçam a todo instante. Por isto, a principal aplicação da Mecânica Molecular é a Dinâmica Molecular, que se

baseia na resolução das equações de movimento de Newton para cada átomo de um determinado sistema molecular. Esses cálculos retratam a evolução no tempo dos movimentos moleculares sendo correlacionados às propriedades que dependem do tempo, tais como o dobramento de cadeias moleculares, a difusão e a camada de solvatação.⁴⁷

1.9 MÉTODOS QUÂNTICOS

A estrutura eletrônica molecular deve ser investigada a partir da teoria quântica.⁴⁸ Os métodos quânticos estão fundamentados no estado de excitação da matéria. O início do desenvolvimento desses métodos ocorreu quando Einstein, fundamentado na teoria de Millikan, observou a emissão de elétrons por superfícies metálicas ao serem iluminadas, o chamado efeito fotoelétrico, que considerou a luz incidente não como uma onda, mas como um conjunto de partículas discretas, cada uma com uma energia proporcional à frequência da luz segundo a atribuição de Planck. Em 1924, Louis de Broglie correlacionou que o elétron, até então considerado uma partícula, deveria ter também um comportamento ondulatório.⁴⁹

Após essa inovação no pensamento científico, Erwin Schrödinger concluiu que só seria possível determinar corretamente a energia em um sistema atômico com a inclusão do comportamento ondulatório proposto por Louis de Broglie para todas as partículas, núcleos e elétrons, que constituem o sistema. Inicialmente, Schrödinger definiu uma função de onda ψ , que depende das coordenadas R de todos os núcleos e das coordenadas r de todos os elétrons do sistema. Em seguida, definiu o equivalente quanto-mecânico da equação clássica que determina a energia total E de um sistema como a soma das energias cinética T e potencial V .⁴⁹

$$[T + V]\psi (R + r) = E\psi (R, r)$$

Essa equação significa que, ao se aplicar os operadores de energias cinética e potencial, que formam o operador Hamiltoniano, na função de onda, é obtida como resposta a própria função de onda multiplicada pela energia total do sistema. A resolução desta equação é bastante complexa e uma série de aproximações são necessárias para que ela possa ser aplicada para sistemas de interesse prático. A

aproximação de Born-Oppenheimer separa o movimento nuclear do movimento eletrônico, visto que a massa nuclear é, inúmeras vezes, maior que a massa dos elétrons. Assim, os núcleos são fixados em determinadas posições do espaço, coordenadas R fixas, e a equação de Schrödinger é resolvida apenas para os elétrons descritos por uma função de onda puramente eletrônica, na presença do potencial produzido pelos núcleos congelados. A energia obtida assim é a energia eletrônica do sistema, calculada através de uma série de equações, chamadas de equações de Hartree-Fock ou expansão em série, onde se assume que cada elétron se move no campo médio produzido pelos demais elétrons e pelos núcleos. Na prática, as posições dos núcleos são modificadas por meio de algum algoritmo adequado, resolvendo-se a equação de Schrödinger para os elétrons a cada conjunto de posições nucleares.⁴⁹

Em geral, há muitas funções de base quântico molecular, além de autofunções aceitáveis para um sistema molecular, e conseqüentemente, uma ampla quantidade de diferentes autovalores possíveis. A energia de cada função de onda tridimensional (ψ) corresponde àquela de seu respectivo elétron no orbital, o que seria seu potencial de ionização experimentalmente obtido. Logo os autovalores são obtidos unicamente da energia eletrônica, permitindo vantagens para a visualização da superfície de energia potencial. Os termos para o cálculo da energia potencial foram mantidos exatamente iguais a mecânica clássica.⁴⁰

Uma aproximação para representar a função de onda eletrônica em sistemas moleculares é usar uma combinação linear de funções de onda de um elétron estendidas por toda a molécula:

$$\psi_M = \sum_i (C_i \psi_{Ai})$$

Em que ψ_M é a função de onda molecular, ψ_{Ai} são funções de onda atômicas e C_i são coeficientes que permitem que se atribua “pesos” adequados para a participação de cada função atômica na função de onda molecular. Estas funções são chamadas de orbitais moleculares (OM). A distribuição eletrônica em uma molécula segue os mesmos princípios da distribuição em átomos, ou seja, cada OM pode conter no máximo 2 elétrons, com *spins* opostos, princípio de Pauli.⁴⁹

Para sistemas de camada fechada, a questão do spin eletrônico não precisa ser considerada na resolução da equação de Schrödinger, já que os *spins* dos elétrons

emparelhados nos OM duplamente ocupados se anulam mutuamente. Para sistemas com elétrons desemparelhados, como é o caso dos radicais livres, é necessário tratar de alguma forma a questão do *spin* (função das coordenadas espaciais). A forma mais comum é dividir os OM em 2 grupos, chamados alfa e beta, que são ocupados separadamente por elétrons com apenas um determinado *spin*. Para um sistema com um elétron desemparelhado, por exemplo, o número de orbitais alfa ocupados é uma unidade maior do que o número de orbitais beta. Esse método é chamado de *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF). A teoria de Hartree-Fock, onde cada elétron é considerado imerso no campo médio dos outros elétrons, não permite que os elétrons evitem um ao outro (não na parte eletrônica). Em sistemas reais, os movimentos eletrônicos são correlacionados numa certa extensão, de modo a minimizar a repulsão intereletrônica. A repulsão entre os elétrons pode ser incluída através de métodos pós-Hartree-Fock, como os baseados na teoria da perturbação de Møller-Plesset (MP n).⁵⁰

1.10 MÉTODOS AB INITIO

Os programas quanto-mecânicos *ab initio* não incluem aproximações além das discutidas até aqui e representam os orbitais através das chamadas funções de base.^{48,50} Uma função de base mínimo contém apenas um número de funções necessário para acomodar todos os elétrons de um átomo, por exemplo, uma função $1s$ para os átomos de hidrogênio e hélio, funções $1s$ e $2s$ para o lítio e o berílio e assim por diante. O maior problema do conjunto de base mínimo é a impossibilidade de se expandir ou contrair os orbitais para que se ajustem ao ambiente molecular, ou seja, gerar funções de base mais contraída ou expandida. Uma maior flexibilidade na descrição dos elétrons é conseguida com os chamados conjuntos de base de valência dividida, nos quais as funções que representam os elétrons de valência são divididas em dois componentes, um mais interno e compacto e outro mais externo e difuso. A introdução de funções de número quântico secundário maior (funções do tipo p para átomos de hidrogênio e funções do tipo d para os demais) nos chamados conjuntos de base de polarização permite que pequenos deslocamentos do centro de carga eletrônica em relação às posições nucleares sejam possíveis. As funções de base contendo funções difusas representam melhor sistemas aniônicos e estados excitados. Estes conjuntos são obtidos pela adição de orbitais s e p muito difusos para melhorar a descrição de pares de elétrons de alta energia.⁵¹

1.11 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial e sua resolução envolve a avaliação de um grande número de integrais. No caso de cálculos com métodos *ab initio*, o número de integrais cresce aproximadamente com a quarta potência do número de funções de base, chegando a alguns milhões mesmo para moléculas pequenas. Nos métodos quânticos semi-empíricos, a negligência de um grande número dessas integrais foi a solução adotada para economizar tempo de máquina e também reduzir a quantidade de memória necessária nos cálculos. Um grande esforço foi dedicado na busca de métodos para a introdução de parâmetros empíricos ou previamente calculados na resolução da equação de Schrödinger que permitissem a eliminação do cálculo de algumas dessas integrais.⁵²

Sem dúvida, os métodos semi-empíricos de maior uso até hoje foram o *Austin Model 1*, AM1⁵³ e o *Parametric Method 3*, PM3.⁵⁴ Ambos os métodos incorporam aproximações semelhantes, mas diferem nas suas parametrizações. Os métodos semi-empíricos têm aplicação limitada a sistemas que contêm elementos para os quais foram desenvolvidos parâmetros correspondentes. No caso do método AM1, estes elementos são H, Na, K, Rb, Zn, Hg, B, Al, C, Si, Ge, Sn, N, P, O, S, F, Cl, Br e I; o método PM3 tem parâmetros para os mesmos elementos, exceto o boro, e para outros elementos que não estão contidos no AM1: Be, Mg, Cd, Ga, In, Tl, As, Sb, Bi, Se e Te. A parametrização para estes métodos foi desenvolvida para reproduzir uma série de dados experimentais, incluindo geometrias de equilíbrio, entalpias de formação, momentos de dipolo e energias de ionização. Alguns destes métodos estão presentes em pacotes de programas de domínio público, como o popular programa de cálculo de orbitais moleculares MOPAC⁵⁵, e em muitos pacotes de programas comerciais. Recentemente, foram apresentadas duas novas parametrizações destes modelos semi-empíricos, o *Recife Model 1*, RM1⁵⁶ e o *Parametric Method 6*, PM6⁵⁷ que disponibiliza parâmetros para 70 elementos da tabela periódica, incluindo metais de transição. A grande relevância dos métodos semi-empíricos é a redução do custo computacional e o estudo da estrutura eletrônica em sistemas macromoleculares (enzimas, DNA, polissacarídeos).

1.12 TEORIA FUNCIONAL DE DENSIDADE

Um modelo alternativo ao baseado em orbitais moleculares é a teoria do funcional de densidade (DFT). Nestes modelos, considera-se que a energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo (dado pelas posições e cargas dos núcleos dos átomos que constituem a molécula) é um funcional único da densidade eletrônica. Esta dependência aparece em dois termos da energia eletrônica, chamados funcional de troca e funcional de correlação. Como a energia é expressa como uma função de uma única “variável”, a densidade eletrônica que na realidade é função das 3 coordenadas cartesianas, além de outros funcionais, as equações que resultam da aplicação deste modelo são mais simples do que as resultantes da teoria de Hartree-Fock, onde as “variáveis” são o conjunto de funções de onda de um elétron, que são funções de $3N$ variáveis, onde N é o número de átomos do sistema. Alguns funcionais foram desenvolvidos a partir da mecânica quântica fundamental e outros a partir da parametrização de funções que melhor reproduzem resultados experimentais. Desse modo, pode-se dizer que há versões *ab initio* e semi-empíricas do modelo DFT. Atualmente, um dos modelos mais utilizados é o modelo do funcional de troca híbrido de 3 parâmetros de Becke e do funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP), devido à qualidade dos seus resultados, particularmente para moléculas orgânicas.⁵⁸

1.13 ANÁLISE POPULACIONAL

Além das energias e da estrutura molecular, os métodos quânticos permitem a obtenção de várias propriedades moleculares. Os métodos de análise populacional fazem um tipo de “partição” da densidade eletrônica (DE) entre os átomos de um sistema. A *DE* define qual a fração dos elétrons que permanecem nos átomos após o estabelecimento das ligações químicas da estrutura molecular. Logo, a diferença entre a *DE* do átomo na molécula e o número de elétrons do átomo isolado define o que se considera a carga deste átomo na molécula. Há métodos alternativos para calcular a DE, que levam a resultados que concordam qualitativamente. Nesse caso, têm-se as análises populacionais baseadas na aproximação LCAO (combinação linear dos orbitais atômicos), são os métodos de Mulliken e de Löwdin.⁵⁹ As cargas obtidas pelo método CHelpG (derivadas do potencial eletrostático) são, frequentemente, consideradas superiores às cargas obtidas pelo método de Mulliken, uma vez que, elas dependem

muito menos do método de base teórica utilizada para calcular a função de onda e, portanto, o mapa do potencial eletrostático.

O potencial eletrostático $f(r)$ é definido como o trabalho para trazer uma carga unitária positiva do infinito até um determinado ponto do espaço. Os mapas tridimensionais que representam a distribuição do potencial eletrostático na superfície molecular através de diferenças de cores são um recurso comum em pacotes de programas de modelagem molecular. Neste procedimento, define-se uma grade de pontos ao redor da molécula, situada a uma distância adequada, que pode ser na superfície de van der Waals. O potencial eletrostático é então calculado, determinando-se a distribuição da energia de interação de uma carga pontual positiva com cada ponto da grade associada com a superfície molecular.

1.14 ANÁLISE CONFORMACIONAL E MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA

A análise conformacional consiste em retratar as diferentes estruturas, confôrmeros, apresentadas pelas moléculas.⁶⁰ Nesse caso, os parâmetros que definem a geometria molecular são modificados, e a estrutura é otimizada, pela minimização da energia total, que geralmente leva a um mínimo local em função do arranjo interatômico. Se a solvatação for usada na minimização, a estrutura será minimizada com aproximações analíticas à sua superfície, mas a energia final do sistema é determinada em função de áreas numéricas acuradas. O método *Truncated Newton Conjugate Gradient* (TNCG) é considerado um ótimo método para estruturas flexíveis e sua escolha é recomendada se o número de átomos não fixados for menor que 1000 e a solvatação for empregada.⁶¹ Agora se o número máximo de interações for até 500, com moderado grau de liberdade, o padrão do programa MacroModel⁶² é o mais indicado⁶³.

A análise conformacional realiza a varredura completa da superfície de energia potencial de uma molécula. Quando é realizada por busca sistemática, há uma parametrização nos valores dos ângulos diedros de todas as ligações possíveis de rotação para explorar ao máximo o espaço conformacional da molécula. Agora, se existirem muitas ligações giráveis, pode haver um elevado número de mínimos, o que gera uma complexa hiper superfície de energia potencial, o que muito dificulta na escolha sistemática de um ponto específico correspondente ao mínimo global.⁴⁰ Nesse caso, a análise pode ser otimizada através do método estocástico dos Mínimos Múltiplos de Monte Carlo⁶³, sendo o método recomendado pelo programa MacroModel⁶⁴.

Em qualquer estudo de modelagem molecular é necessário conhecer superfície de energia potencial, explorada geralmente por um campo de força de alta qualidade, de forma que se possa garantir a qualidade dos modelos desenvolvidos.⁴⁰ Um dos campos de força utilizado para simulações de biomoléculas é o *Optimized Potentials for Liquid Simulations* (OPLS). A implementação encontrada no OPLS_2001 tem sido validada através de dados experimentais e por comparação através de cálculos *ab initio* para uma ampla variedade de sistemas orgânicos.⁶⁵ A validação, na verdade, ocorre quando a parametrização é feita sobre outras moléculas além daquelas em estudo no momento.⁴⁰

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral realizar o estudo teórico do mecanismo de polimerização dos ácidos 3-hidroxifenilacético (3-HFA) e 3-hidroxibenzóico (3-HBA) e caracterizar o material polimérico obtido na eletropolimerização do ácido 3-hidroxibenzóico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a eletropolimerização dos ácidos 3-hidroxifenilacético e 3-hidroxibenzóico a partir de estudos teóricos baseados na teoria do funcional de densidade eletrônica (DFT).
- Construir modelos de oligômeros dos possíveis polímeros de poli (3-HFA) e poli (3-HBA).
- Realizar a análise conformacional dos modelos idealizados, utilizando-se um Campo de Força devidamente parametrizado e exportar as estruturas de mínima energia para a elucidação da estrutura eletrônica.
- Elucidar a estrutura molecular e eletrônica dos polímeros a partir da correlação entre dados experimentais de caracterização estrutural e resultados de cálculos quânticos, semi-empíricos e DFT.
- Eletropolimerizar o ácido 3-hidroxibenzóico sobre eletrodos de grafite, em função do pH do meio reacional.
- Caracterizar por métodos eletroquímicos o poli (3-HBA) eletropolimerizado em diferentes valores de pH.
- Extrair o poli (3-HBA) polimerizado por voltametria cíclica.
- Caracterizar o poli (3-HBA) por fluorescência, UV/Vis, TGA, DRX e FTIR.
- Propor mecanismos de eletropolimerização para o poli (3-HFA) e poli (3-HBA).

3 METODOLOGIA

3.1 PARTE TEÓRICA

Os ácidos 3-HFA e 3-HBA constituem materiais eletroquimicamente ativos e que apresentam em suas estruturas químicas dois grupos funcionais, uma hidroxila fenólica (-OH) e uma carboxila (-COOH), sendo caracterizados, assim, como derivados fenólicos, conforme demonstra a Figura 5.

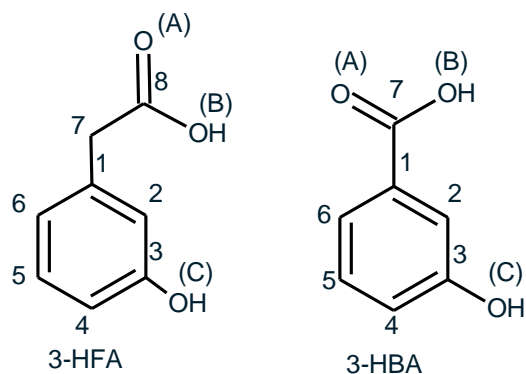


Figura 5: Estrutura dos ácidos 3-HFA e 3-HBA apresentando a numeração utilizada como padrão nos cálculos semi-empíricos, *ab initio* e DFT no presente trabalho.

Inicialmente os ácidos 3-HFA e 3-HBA foram submetidos a uma análise conformacional sistemática, utilizando-se o método semi-empírico RM1(AMPAC, versão 9.2) para a obtenção da superfície de energia potencial relacionada com os seus dois principais ângulos diedros livres, para o 3-HFA, torções C8-C7-C1-C6 e O(A)-C8-C7-C1 e para o 3-HBA, torções O(B)-C7-C1-C6 e O(C)-C3-C2-C1, variando-as de 10 em 10 graus.

As estruturas obtidas de mínimo global foram otimizadas e suas frequências de vibração foram calculadas empregando a teoria funcional de densidade eletrônica (DFT), utilizando o funcional híbrido B3LYP⁴³ conjunto de bases 6-31G(d), 6-31G(d, p), 6-311G(2 d,p), 6-31+G(2d,p), 6-311+G(2d,p) e 6-311++G(2d,p). Todos os cálculos DFT foram realizados utilizando o Gaussian 09.⁶⁶

Dependendo do caráter ácido-base do meio e da variação do potencial aplicado durante a eletropolimerização do 3-HFA e do 3-HBA, por voltametria cíclica, as espécies formadas podem estar protonadas, desprotonadas, na forma de cátion radical ou radical. A Figura 6 mostra as estruturas do 3-HFA e do 3-HBA e os possíveis intermediários formados durante a eletropolimerização dos referidos ácidos.

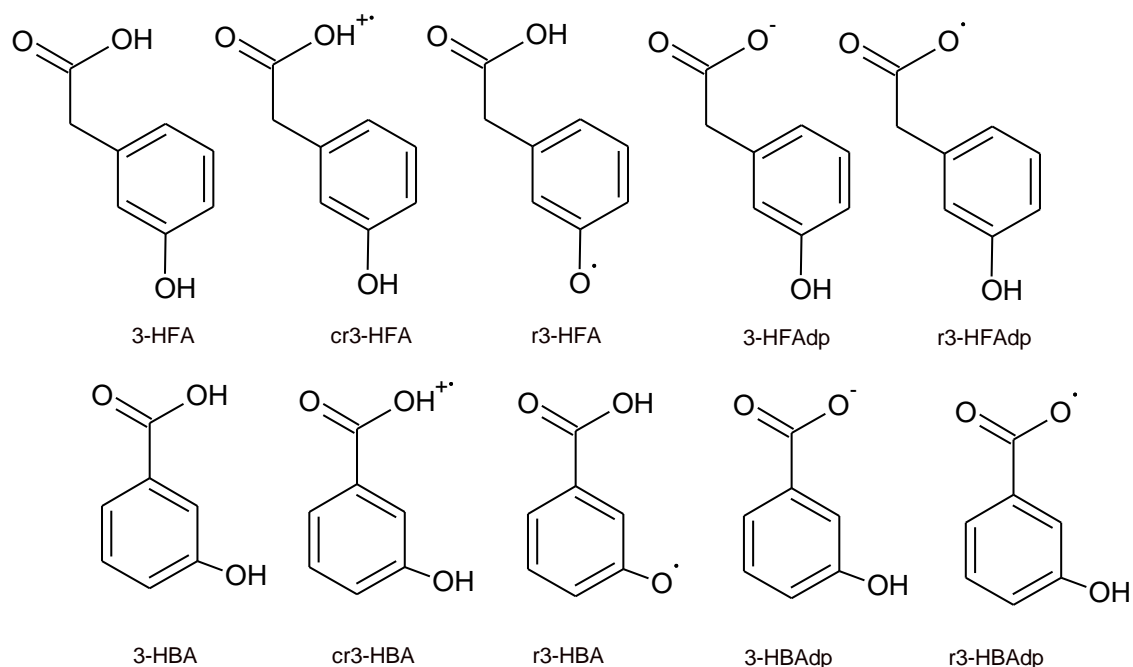


Figura 6: Representa as estruturas do 3-HFA e dos seus possíveis intermediários: cátion radical do 3-HFA (cr3-HFA), radical do 3-HFA (r3-HFA), 3-hidroxifenilacetato (3-HFAdp), radical do 3-hidroxifenilacetato (r3-HFAdp); bem como as estruturas do 3-HBA e seus possíveis intermediários: cátion radical do 3-HBA (cr3-HBA), radical do 3-HBA (r3-HBA), 3-hidroxibenzoato (3-HBAdp), radical do 3-hidroxibenzoato (r3-HBAdp), formados durante a eletropolimerização dos referidos ácidos por voltametria cíclica.

Os mesmos cálculos foram aplicados sem restrição para os possíveis intermediários, gerados por eletropolimerização, derivados das estruturas de mínimo global, somente para alterações de carga e multiplicidade. Para cada uma dessas estruturas (Figura 6) foi realizado um cálculo simultâneo considerando a presença de água como solvente, através do Modelo Contínuo Polarizável no formalismo da equação integral (IEFPCM).⁶⁷

A partir dos resultados calculados foram estimadas as geometrias de mínima energia, e as energias e configuração do *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) para as moléculas sem elétrons desemparelhados, e dos *Singly Occupied Molecular Orbital* (SOMO), alfa e beta, para aquelas com elétrons desemparelhados. As variações de cargas atômicas parciais foram analisadas por meio dos seguintes métodos: Análise Natural de População (NPA) e Cargas do Potencial Eletrostático (CHelpG). As alterações nas ligações químicas, ordens de ligação, foram analisadas com o método das Ordens Naturais de Ligação (NBO). Também foram computadas as energias eletrônicas, energias de ionização,

densidades eletrônicas atômicas, densidades eletrônicas dos orbitais de fronteiras (HOMO e LUMO) e momentos dipolo.

Utilizando o método semi-empírico PM6, MOPAC⁶⁸ 2009 calculou-se o pK_{a1} e o pK_{a2} do 3-HFA e do 3-HBA para comparar, posteriormente, com os dados experimentais dos referidos ácidos.

Possíveis estruturas diméricas foram modeladas e submetidas a cálculos dos principais ângulos diedro com os campos de força OPLS AA-2005 e AMBER. Com isso, a qualidade dos parâmetros para simular a estrutura de filmes formados a partir do 3-HFA e do 3-HBA nestes campos de força podem ser avaliados, observando-se as barreiras de energia de torção em comparação com cálculos equivalentes obtidos a partir do DFT. A partir dessas análises, o campo de força OPLS foi selecionado para a análise conformacional dos oligômeros estudados. Isso só foi possível com outros parâmetros de torção disponíveis no programa Macromodel⁶⁴.

Três possíveis octâmeros para o 3-HFA e três possíveis nonâmeros para o 3-HBA foram projetados e submetidos a busca conformacional da aplicação do método estocástico de mínimo múltiplo de Monte Carlo (MCMM). Os confôrmeros foram analisados e agrupados de acordo com a energia e estrutura. Depois de cada busca, os confôrmeros redundantes foram eliminados, facilitando os resultados da amostragem. Um corte de 0,5 Å para a distância máxima entre os átomos correspondentes após superposição, foi utilizado para distinguir os confôrmeros que estavam sendo gerados em cada método.

Os confôrmeros com o mínimo de energia global foram submetidos a cálculos quânticos utilizando-se o modelo semi-empírico RM1⁶⁹ com vistas à uma pré-otimização da estrutura para o cálculo de frequência de vibração. Estas estruturas foram reotimizadas e os espectros de infravermelho foram simulados, utilizando o funcional híbrido B3LYP com as funções de bases atômicas 6-31G (d) e 6-31G (d, p). O espectro de infravermelho (IR) também foi simulado, para fins de comparação, segundo os modelos semi-empírico RM1 e PM6, com base no MOPAC 2009. Em ambos os casos os modos de vibração mais intensos foram comparados com os dados experimentais dos polímeros do 3-HFA [poli (3-HFA)] e 3-HBA [poli (3-HBA)], para determinar as estruturas dos modelos octâmeros e nonâmeros, respectivamente, e que melhor representam os polímeros obtidos experimentalmente.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

Os dados experimentais relacionados à caracterização do 3-HFA foram obtidos a partir de estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia (LAFIP-NANOTEC).^{70,71}

Todas as soluções utilizadas no procedimento de eletropolimerização do 3-HBA bem como as análises para a caracterização do poli (3-HBA) foram preparadas imediatamente antes de cada procedimento, e deaeradas com N₂ por cerca de 40 minutos, antes do uso. Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram de grau analítico, sendo utilizados como recebidos. Para preparo das soluções aquosas, foi utilizada água ultra purificada em sistema Millipore Milli-Q com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

3.2.1 Preparo das soluções

- **Solução de Ácido Perclórico (0,50 mol.L⁻¹):** pipetou-se 43,20 mL de HClO₄ concentrado (Merck, 98%) e o volume foi transferido para um balão volumétrico de 1,0 L sendo completado com água deionizada.
- **Solução de NaOH (0,10 mol. L⁻¹):** pesou-se 0,4 g de NaOH (Vetec, 99%), transferiu-se a massa para um balão volumétrico de 100,0 mL, sendo o volume completado com água deionizada.
- **Solução de 3-HBA (2,5 mmol.L⁻¹):** pesou-se 0,0345 g de 3-HBA (Acros Organics, 99 %), transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi ajustado com solução aquosa de HClO₄ 0,5 mol.L⁻¹.
- **Solução de ferro/ferricianeto de potássio (5,00 mmol.L⁻¹; contendo 0,10 mol.L⁻¹ de KCl):** pesou-se 0,1646 g de K₃Fe(CN)₆ (Reagen, 99%) ; 0,2112 g de K₄Fe(CN)₆.3H₂O (Vetec, 99%) e 0,7456 g de KCl (Vetec, 99%). As massas foram transferidas para um balão volumétrico de 100,0 mL e o volume completado com água deionizada.
- **Solução de cloreto de hexaaminrutênio (II) (5,00 mmol.L⁻¹; contendo 0,10 mol. L⁻¹ de KCl):** pesou-se 0,0343 g de [Ru(NH₃)₆]Cl₂ (Aldrich, 99,9%) e

0,1864 g de KCl (Vetec, 99%). As massas foram transferidas para um balão de 25,0 mL e o volume completado com água deionizada.

3.2.2 Descrição dos eletrodos e potenciostatos utilizados

Como eletrodos de trabalho, foram utilizados eletrodos de grafite de 6,15 mm de diâmetro. Os eletrodos de grafite foram preparados a partir de barras de grafite (100 x 0,6 mm) obtidas da Alfa Aesar (99,99 %). Os eletrodos foram polidos com suspensão aquosa de alumina 0,3 μm (Micropolish A, Buehler) sobre feltro, lavados em água deionizada e, mantidos por 15 minutos, em banho de ultrassom sendo enxaguados novamente com água deionizada em abundância e secos com N_2 ultra puro. Eletrodos de Ag/AgCl, KCl (3,00 mol.L⁻¹) e placa de platina (área 2 cm²) foram utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente para todas as análises realizadas neste trabalho. Os potenciostatos utilizados foram CH Instruments modelo 760C, e Eco Chemie modelo 302N com módulo FRA2. A Figura 7 mostra um eletrodo de grafite conectado a base (à esquerda), eletrodo auxiliar de platina (centro) e eletrodo de referência Ag/AgCl (próximo à caneta).



Figura 7: Eletrodo de grafite conectado à base, eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl, comparados a uma caneta esferográfica.⁷¹

3.2.3 Eletropolimerização do 3-HBA

Para eletropolimerização do 3-HBA foi utilizada uma célula eletroquímica de três compartimentos, com volume total de trabalho de cerca de 25,0 mL. A eletropolimerização foi realizada por voltametria cíclica. Foram realizados 100 ciclos de potencial com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , na faixa de potencial de -0,1 a +1,20 V em solução aquosa contendo o monômero 3-HBA (2,5 mmol/L). O eletrodo de trabalho utilizado foi um disco de grafite, com área geométrica de 30 mm^2 . Nas investigações da eletropolimerização em função do pH, utilizou-se o mesmo procedimento, contudo as soluções de 3-HBA foram ajustadas para os respectivos pH de análise com solução de NaOH. Os valores de pH selecionados foram 0,5; 7,0 e 12,0. Foram mantidos constantes a velocidade de varredura e o número de ciclos. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Após eletropolimerização, os eletrodos contendo os filmes poliméricos de poli (3-HBA) foram lavados com água deionizada em abundância, e secos sob fluxo de N_2 . Em seguida, os eletrodos foram mergulhados em solução contendo somente solução de HClO_4 (0,5 M) na ausência do monômero, e 10 ciclos de potencial foram realizados na mesma faixa de eletropolimerização para remoção do monômero residual.

Análises do comportamento eletroquímico do eletrodo de grafite modificado com poli (3-HBA), foram conduzidas em solução de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e em solução de HClO_4 . Quando avaliado o comportamento do eletrodo modificado com 3-HBA eletropolimerizado em valores de 7,0 e 12,00, a solução de HClO_4 foi ajustada para o respectivo pH, utilizando-se NaOH. A Figura 8 apresenta uma célula eletroquímica de três compartimentos contendo os eletrodos de trabalho, auxiliar (platina) e referência (Ag/AgCl), conectados ao potenciostato.

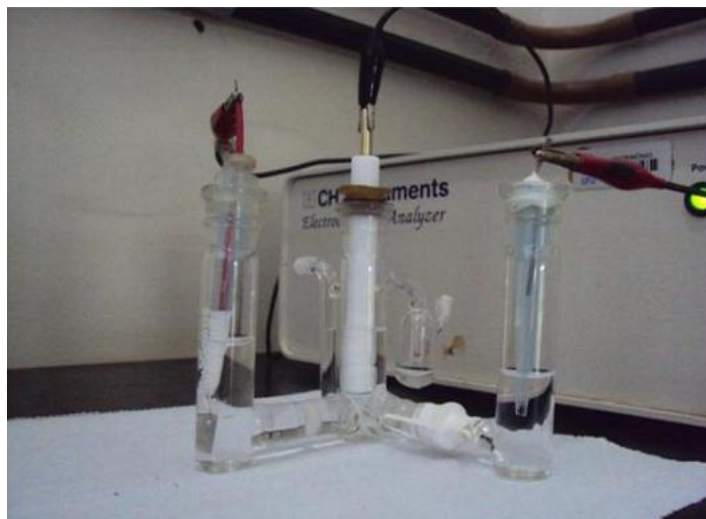


Figura 8: Célula eletroquímica de três compartimentos contendo os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência Ag/AgCl, conectados ao potenciostato.⁷¹

3.2.4 Propriedades de troca iônica

As propriedades de troca de iônica para os eletrodos de grafite e os eletrodos de grafite modificados com 3-HBA foram investigadas pelo estudo da reação de transferência eletrônica nas superfícies modificadas utilizando-se complexos redox denominados ferrocianeto/ferricianeto de potássio (sonda redox negativa) e cloreto de hexaaminrutênio (II) (sonda redox positiva). Estudos também foram conduzidos somente em solução do eletrólito suporte (solução aquosa de KCl 0,1 M), visando verificar a contribuição da eletroatividade dos filmes poliméricos no processo de transferência eletrônica dos pares redox utilizados.

3.2.5 Extração do poli (3-HBA)

O procedimento para eletrogeração do poli (3-HBA) em quantidade suficiente para que se pudesse realizar análises químicas foi análogo ao descrito no item 3.2.3. Foram realizados 100 ciclos de potencial, cobrindo-se a janela de potencial de -0,1 a +1,20 V, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} sobre eletrodos de cilindro de grafite, com área geométrica de aproximadamente $6,21 \text{ cm}^2$.

Eletrodos de platina e Ag/AgCl, KCl ($3,00 \text{ mol.L}^{-1}$) foram utilizados como auxiliar e referência, respectivamente. Após eletropolimerização os eletrodos foram lavados em água deionizada e seca em fluxo de N_2 ultra puro. Após este procedimento os polímeros foram extraídos e o material sólido coletado foi então utilizado para as

análises de caracterização, sendo este mantido protegido da luz e umidade em dessecador sob vácuo durante o período de utilização do material para as análises. A Figura 9 mostra uma célula eletroquímica de extração de um compartimento, eletrodos de grafite em barra e eletrodo de referência Ag/AgCl.



Figura 9: Célula eletroquímica de extração de um compartimento, eletrodos de grafite em barra e eletrodo de referência Ag/AgCl.⁷¹

3.2.6 Espectroscopia de ultravioleta/visível (UV/VIS.)

Os espectros de absorção na região do UV/Vis. foram obtidos usando espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-1650PC. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

3.2.7 Espectroscopia de fluorescência

Os respectivos espectros de fluorescência para o 3-HBA e poli (3-HBA) extraído foram registrados à temperatura ambiente utilizando-se Fluorímetro Hitachi F-4500.

3.2.8 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Espectros de FTIR foram obtidos para o monômero e o polímero em pastilhas de KBr, em faixa de comprimento de onda de 500 a 4500 cm^{-1} , utilizando-se 20 ciclos e resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o IR Prestige-21 da Shimadzu.

3.2.9 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica foi analisada através de Termogravimetria (TGA), conduzida sobre atmosfera de nitrogênio ($70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), com taxa de aquecimento de $5,0 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 25 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ em equipamento SDT da TA Instruments.

3.2.10 Difração de Raios X (DRX)

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas em equipamento X-Ray Diffractometer modelo XRD-6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do Cu, o ângulo de espalhamento foi de 5 a 80θ com velocidade de varredura de 4° min^{-1} .

3.2.11 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEG (Field Emission Gun) modelo supra 40, do Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD) da UFU, a partir dos eletrodos de grafite não-modificados e modificados com poli (3-HBA) nos três diferentes tipos de pH, previamente eletropolimerizados nas mesmas condições descritas no procedimento experimental.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO MECÂNICO QUÂNTICO DA REAÇÃO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO 3-HFA E MODELAGEM MOLECULAR DE SEUS OLIGÔMEROS PROPOSTOS

A Figura 10 mostra a superfície de energia potencial do 3-HFA com os dois principais ângulos do diedro livre (torções do C8-C7-C1-C6 e O(A)-C8-C7-C1), variando de 10 em 10 graus, obtidos em uma análise conformacional sistemática utilizando o método RM1. A estrutura de mínimo global encontrada nessa superfície de energia potencial foi selecionada para os cálculos DFT.

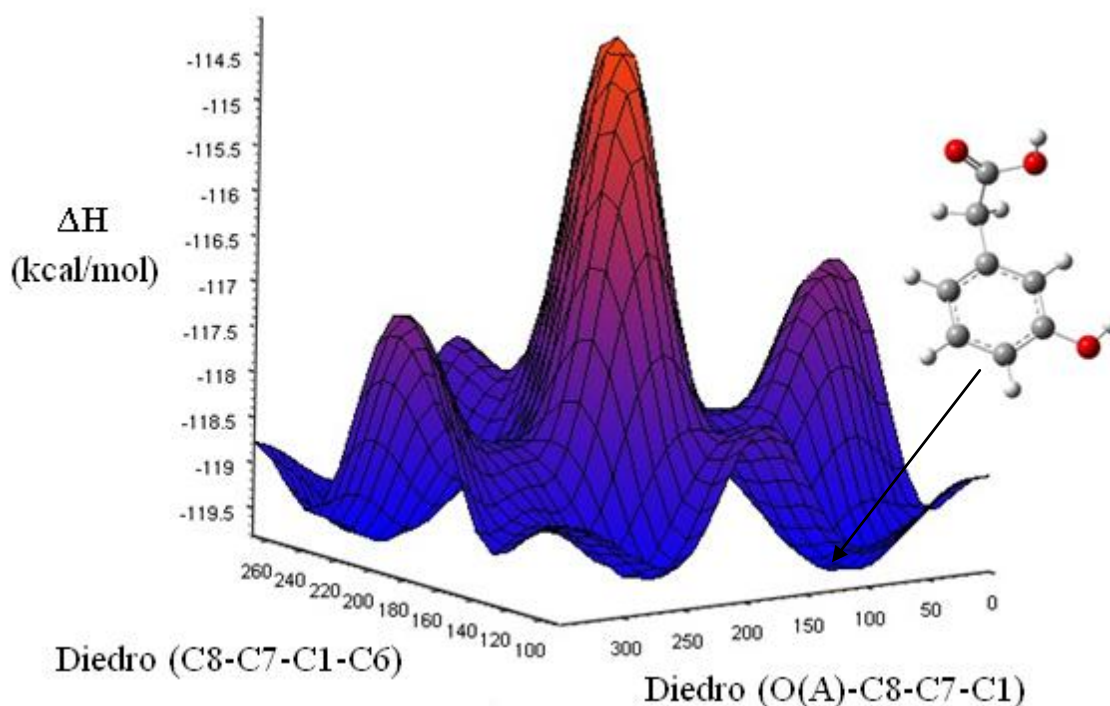


Figura 10: Superfície de energia potencial do 3-HFA obtida por uma análise conformacional sistemática, usando RM1, relacionada com os seus dois principais ângulos diedros livres.

Os dados obtidos pelos cálculos DFT, como comprimentos de ligações, ângulos, diedros, energia potencial e ordens de ligação obtidas pelo método NBO estão apresentados nas tabelas a seguir para o 3-HFA e seus intermediários. A Tabela 4 mostra os principais parâmetros geométricos para o 3-HFA e intermediários.

Tabela 4: Comprimento de ligação em angstroms, ângulo de ligação e ângulos diedros em graus para o 3-HFA e seus intermediários (função de base:opt ub3lyp/6-31g(d) pop=nboread).

Interações	3-HFA	cr3-HFA	r3-HFA	3-HFAdp	r3-HFAdp
C1-C2	1,405	1,391	1,395	1,391	1,391
C1-C6	1,397	1,389	1,392	1,389	1,389
C1-C8	1,524	1,494	1,520	1,494	1,494
C2-C3	1,398	1,394	1,391	1,394	1,394
C2-H	1,090	1,094	1,084	1,094	1,094
C3-C4	1,404	1,400	1,394	1,400	1,400
C3-O(C)	1,367	1,356	1,368	1,356	1,356
C4-C5	1,393	1,385	1,386	1,385	1,385
C4-H	1,088	1,094	1,082	1,094	1,094
C5-C6	1,401	1,393	1,080	1,393	1,393
C5-H	1,090	1,095	1,081	1,095	1,095
C6-H	1,089	1,094	1,081	1,094	1,094
O(C)-H	0,984	0,960	-	0,964	0,964
C7-C8	1,512	1,503	1,514	1,503	1,503
C7-H	1,097	1,112	1,089	1,112	1,112
C7-H	1,097	1,111	1,087	1,111	1,111
C8-O(A)	1,221	1,220	1,205	1,219	1,220
C8-O(B)	1,345	1,349	1,353	1,350	1,349
O(B)-H	0,989	0,960	0,968	-	-
C2-C1-C6	119,5	120,8	119,4	120,8	120,8
C2-C1-C7	119,7	118,6	119,9	118,8	118,6
C6-C1-C7	120,8	120,6	120,7	120,4	120,6
C1-C2-C3	120,3	118,4	120,3	118,5	118,4
C1-C2-H	120,4	120,2	119,8	120,3	120,2
C3-C2-H	119,4	121,4	120,0	121,3	121,4

C2-C3-C4	120,1	121,6	120,3	121,7	121,6
C2-C3-O(C)	122,6	123,1	122,3	123,1	123,1
C4-C3-O(C)	117,3	115,2	117,4	115,2	115,2
C3-C4-C5	119,4	118,5	119,2	118,5	118,5
C3-C4-H	119,2	120,3	119,3	120,3	120,3
C5-C4-H	121,4	121,2	121,6	121,2	121,2
C4-C5-C6	120,8	120,8	119,4	120,8	120,8
C4-C5-H	119,6	119,6	119,4	119,6	119,6
C6-C5-H	119,6	119,6	120,1	119,6	119,6
C1-C6-C5	119,9	119,8	119,9	119,8	119,8
C1-C6-H	120,0	120,7	120,0	120,7	120,7
C5-C6-H	120,1	119,6	120,1	119,5	119,6
C3-O(C)-H	110,8	120,0	-	108,9	108,9
C1-C7-C8	112,0	107,3	111,3	107,9	107,3
C1-C7-H	111,0	111,2	110,2	111,1	111,2
C1-C7-H	110,5	112,4	109,9	112,6	112,4
C8-C7-H	109,4	109,2	106,9	111,1	109,2
C8-C7-H	107,2	112,0	109,5	109,4	112,0
H-C7-H	106,5	104,6	108,9	104,8	104,6
C7-C8-O(A)	124,2	127,3	125,2	127,8	127,3
C7-C8-O(B)	112,0	113,2	112,3	112,8	113,2
O(A)-C8-O(B)	123,7	119,5	122,6	119,5	119,5
C8-O(B)-H	107,5	109,5	107,0	-	-
C6-C1-C2-C3	-0,2	0,5	-0,1	0,1	0,5
C6-C1-C2-H	179,3	-178,7	-179,3	-179,8	-178,7
C7-C1-C2-C3	-179,2	179,6	-180,0	-179,9	179,6
C7-C1-C2-H	0,3	0,4	0,7	0,2	0,4

C2-C1-C6-C5	0,0	-0,8	-0,2	-0,2	-0,8
C2-C1-C6-H	-180,0	179,2	179,8	179,5	179,2
C7-C1-C6-C5	179,0	-179,9	179,8	179,8	-179,9
C7-C1-C6-H	-1,0	0,1	-0,3	-0,5	0,1
C2-C1-C7-C8	-58,9	-69,1	-64,4	-73,5	-69,1
C2-C1-C7-H	63,8	50,2	54,0	48,5	50,2
C2-C1-C7-H	-178,3	167,2	174,1	165,7	167,2
C6-C1-C7-C8	122,2	110,0	115,7	106,5	110,0
C6-C1-C7-H	-115,2	-130,6	-125,9	-131,5	-130,6
C6-C1-C7-H	2,7	-13,7	-5,8	-14,3	-13,7
C1-C2-C3-C4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1
C1-C2-C3-O(C)	-179,8	179,7	-179,9	179,9	179,7
H-C2-C3-C4	-179,3	179,3	179,6	-180,0	179,3
H-C2-C3-O(C)	0,6	-1,0	179,6	-0,1	-1,0
C2-C3-C4-C5	0,0	-0,4	-0,2	-0,1	-0,4
C2-C3-C4-H	179,9	179,7	179,8	179,9	179,7
O(C)-C3-C4-C5	-180,0	179,9	179,9	180,0	179,9
O(C)-C3-C4-H	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
C2-C3-O(C)-H	-0,4	4,3	-	1,4	4,3
C4-C3-O7-H	179,5	-176,1	-	-178,7	-176,1
C3-C4-C5-C6	-0,2	0,1	-0,1	0,0	0,1
C3-C4-C5-H	179,9	-179,7	-180,0	-179,9	-179,7
H-C4-C5-C6	179,9	180,0	179,9	179,9	180,0
H-C4-C5-H	0,0	0,1	179,9	0,0	0,1
C4-C5-C6-C1	0,1	0,5	0,3	0,1	0,5
C4-C5-C6-H	-179,8	-179,5	-179,7	-179,5	-179,5
H-C5-C6-C1	-179,9	-179,7	-179,8	-180,0	-179,7
H-C5-C6-H	0,1	0,3	0,2	0,4	0,3

C1-C7-C8-O(A)	-65,8	70,0	86,3	-99,9	70,0
C1-C7-C8-O(B)	110,9	-109,8	-92,6	80,0	-109,8
H-C7-C8-O(A)	170,6	-50,6	-34,1	138,1	-50,6
H-C7-C8-O(B)	12,6	129,6	147,0	-42,0	129,6
H18-C8-C9-O10	55,5	-166,1	-152,0	22,9	-166,1
H-C7-C8-O(B)	-127,7	14,1	29,2	-157,2	14,1
C7-C8-O(B)-H	-177,7	63,5	177,5	-	-
O(A)-C8-O(B)-H	-1,0	-116,3	-1,4	-	-

Em relação aos parâmetros geométricos relacionados ao 3-HFA e intermediários destaca-se uma variação considerável na distância dos seguintes pares de átomos: C5-C6, redução 23% entre o 3-HFA e o r3-HFA, isso pode estar relacionado a maior variação da conjugação no C6 conforme veremos na distribuição de carga parcial para o 3-HFA (Fig.11) e r3-HFA (Fig.13) ; além de uma redução de 2,5% na distância de ligação O(C)-H, entre o 3-HFA e o cr3-HFA, essa alteração também está relacionada com as variações das interações eletrostática das cargas parciais (densidade eletrônica) dos átomos na referida ligação química nas estruturas do 3-HFA (Fig.11) e cr3-HFA (Fig.12). Quanto aos ângulos de ligação há uma variação de 8% para o C3-O(C)-H, quando comparadas as estruturas do 3-HFA e cr3-HFA; e uma variação de 69% no diedro H-C2-C3-O(C), entre o 3-HFA e o r3-HFA. Essas variações dos parâmetros geométricos juntamente com as ordens de ligação, distribuição de carga atômica e energia dos orbitais de fronteira foram imprescindíveis para localizar os sítios de reação nas estruturas do 3-HFA e intermediários a fim de elucidar o mecanismo teórico de polimerização do 3-HFA.

A Tabela 5, a seguir, mostra a ordem de ligação para todos os pares de átomos do 3-HFA e de seus intermediários, através do método NBO.

Tabela 5: Representa a ordem de ligação do 3-HFA e de seus intermediários usando a função de base: opt ub3lyp/6-31g(d) .

Interações	3-HFA	cr3-HFA	r3-HFA	3-HFAdp	r3-HFAdp
C1-C2	1,391	1,472	1,405	1,378	1,378
C1-C6	1,420	1,259	0,667	1,398	1,405
C1-C7	0,998	1,018	0,871	1,012	1,000
C2-C3	1,392	1,279	1,260	1,400	1,387
C2-H	0,915	0,884	0,709	0,893	0,906
C3-C4	1,347	1,182	1,370	1,344	1,344
C3-O(C)	1,026	1,163	1,281	1,004	1,032
C4-C5	1,465	1,526	1,423	1,450	1,461
C4-H	0,909	0,884	0,915	0,920	0,907
C5-C6	1,411	1,344	1,420	1,420	1,412
C5-H	0,915	0,889	0,868	0,925	0,913
C6-H	0,915	0,897	0,743	0,918	0,913
O(C)-H	0,743	0,696	-	0,751	0,745
C7-C8	0,973	0,949	0,932	0,924	0,963
C7-H	0,894	0,855	0,863	0,903	0,872
C7-H	0,895	0,889	0,911	0,916	0,896
C8-O(A)	1,765	1,811	1,723	1,580	1,676
C8-O(B)	1,050	1,021	1,037	1,364	1,162
O(B)-H	0,716	0,719	0,812	-	-

Verificou-se um aumento na ordem de ligação em torno de 25% para o C3-O(C) entre o r3-HFA e o 3-HFA e uma redução de 20% na ordem de ligação do C6-H para o r3-HFA quando comparado ao 3-HFA. Essa redução na ordem de ligação (C6-H) no r3-HFA evidencia um possível sítio de reação na posição orto, que precede a retirada de um elétron do 3-HFA para a formação do cr3-HFA e a eliminação do próton do carbono 6 para o meio. Essa discussão será retomada no mecanismo de polimerização, em meio ácido, do poli (3-HFA).

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o 3-HFA neutro apresentou o oxigênio do grupo OH ligado a carboxila como átomo com carga parcial mais negativa, seguido do oxigênio do grupo OH ligado ao anel aromático. Um fato interessante nesses resultados é a carga parcial negativa do carbono 7 (carbono de conexão entre a carboxila e o anel aromático) ser substancialmente mais negativa do que as cargas dos carbonos 1, 2, 4, 5 e 6 do anel aromático, isso pode estar relacionado a ressonância do anel e ao fato de a carboxila ser um grupo retirador de elétrons. O carbono 3 do anel (ligado a OH) apresentou carga positiva menor que a carga positiva do carbono 8 da carboxila, isso pode ser explicado pelo fato do carbono 8 estar mais oxigenado. As cargas parciais do 3-HFA estão representadas na Figura 11, a seguir:

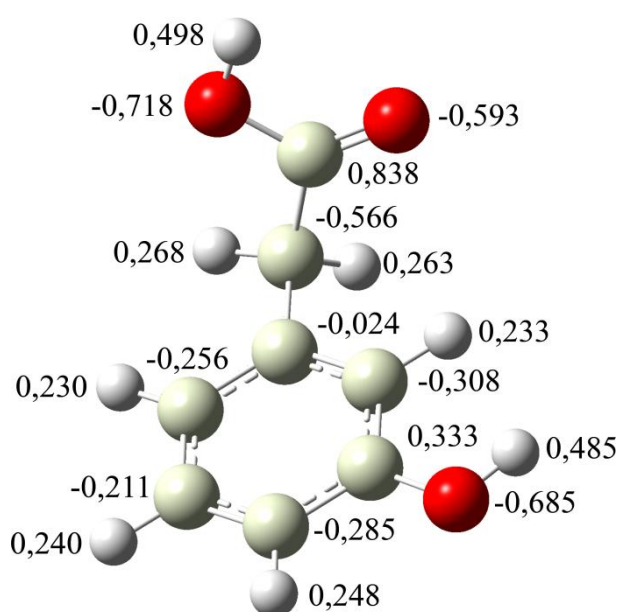


Figura 11: Distribuição parcial de carga para o 3-HFA pelo método ChelpG.

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o cr-3HFA apresentou um aumento nos valores de carga em relação ao 3-HFA, exceto o C5 que ficou mais negativo. As cargas do cr3-HFA estão representadas na Figura 12, a seguir:

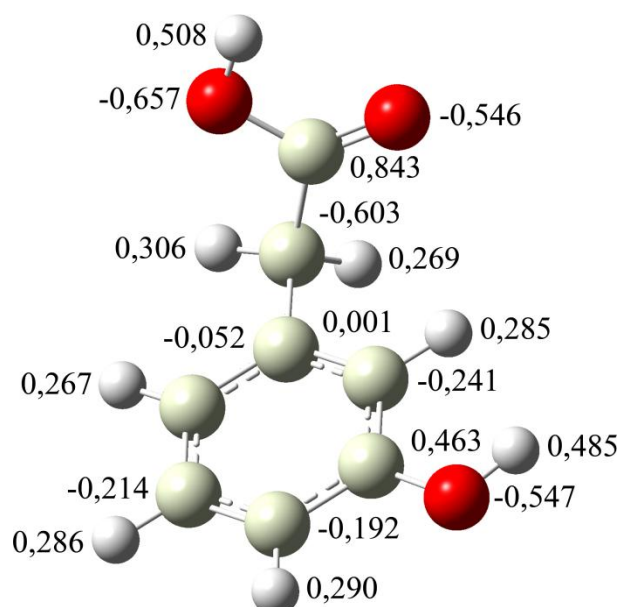


Figura 12: Distribuição parcial de carga para o cátion radical do 3-HFA pelo método ChelpG.

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o r3-HFA apresentou uma distribuição parcial de carga diferente do 3-HFA com alguns valores de carga substancialmente maiores, destacando-se o carbono 6 e o oxigênio fenólico, O(C), que apresentaram um acréscimo de carga de 54 % e 27%, respectivamente (Tabela 6). As cargas parciais atômicas obtidas pelo método ChelpG para o r3-HFA estão representadas na Figura 13, a seguir:

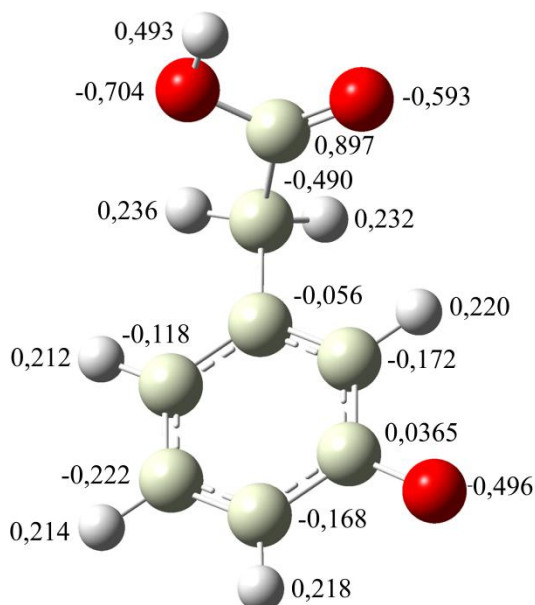


Figura 13: Distribuição parcial de carga para o r3-HFA pelo método ChelpG.

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o 3-HFAdp apresentou os átomos de oxigênio ligados a carboxila como átomos com carga parcial mais negativa, seguido do oxigênio do grupo OH ligado ao anel aromático. O carbono 7 apresenta carga negativa substancialmente superior a carga negativa dos carbonos 2, 4, 5 e 6 do anel aromático, isso pode estar relacionado a ressonância do anel. O carbono 3 do anel (ligado a OH) apresentou carga positiva menor que a carga positiva do carbono 8 da carboxila, isso pode ser explicado pelo fato do carbono 8 estar mais oxigenado e, o carbono 1 apresentou uma carga parcial positiva.

As cargas parciais do 3-HFAdp estão representadas na Figura 14, a seguir:

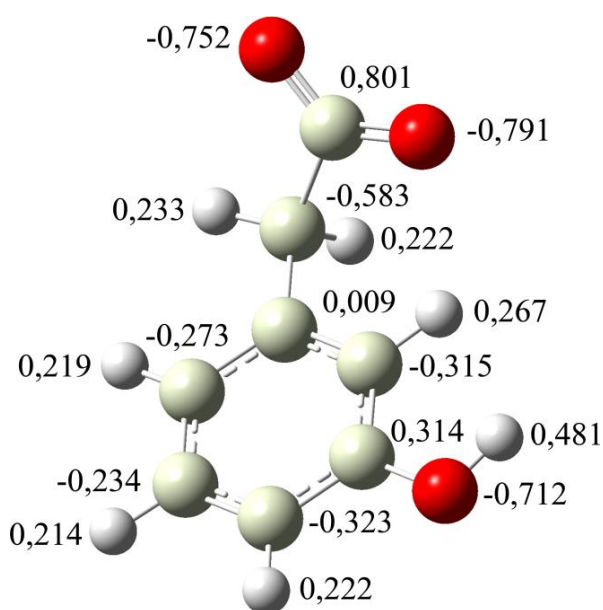


Figura 14: Distribuição parcial de carga para o 3-HFAdp pelo método ChelpG.

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o r3-HFAdp apresentou o oxigênio do grupo OH ligado ao anel aromático como átomo com carga parcial mais negativa, seguido dos oxigênios do grupo acetato. O carbono 7 continua com carga parcial negativa superior as cargas negativas dos carbonos 1, 2, 4, 5, 6 do anel aromático. O carbono 3 do anel (ligado a OH) apresentou carga positiva menor que a carga positiva do carbono 8 da carboxila, isso pode ser explicado pelo fato do carbono 8 estar mais oxigenado. As cargas parciais do r3-HFAdp estão representadas na Figura 15, a seguir:

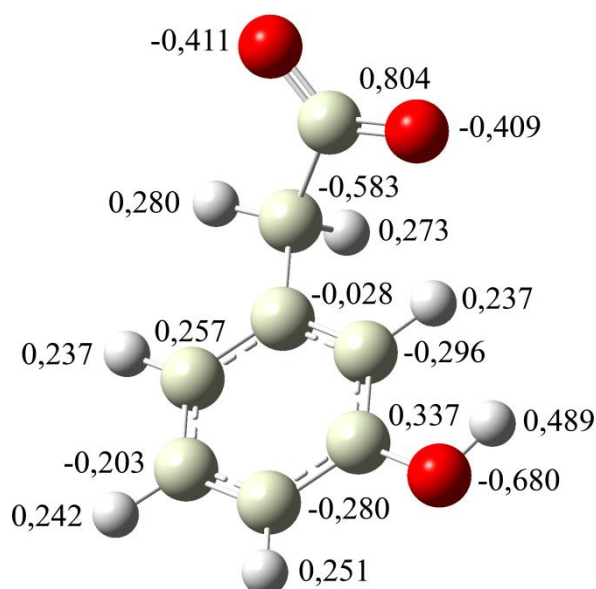


Figura 15: Distribuição parcial de carga para o radical desprotonado do 3-HFA pelo método ChelpG.

A Tabela 6 apresenta a distribuição das cargas parciais atômicas obtidas pelos métodos ChelpG e NPA. Diante desses resultados verifica-se que há uma pequena discrepância entre as cargas parciais atômicas de alguns átomos ao comparar o método ChelpG com o NPA, só que as cargas obtidas pelo método ChelpG (derivadas do potencial eletrostático) são, freqüentemente, consideradas superiores às cargas obtidas pelo método NPA, uma vez que, elas dependem muito menos do método de base teórica utilizada para calcular a função de onda e, portanto, o mapa do potencial eletrostático.

Tabela 6: Distribuição parcial de carga para o 3-HFA e intermediários, pelos métodos ChelpG e NPA, com a função de base opt b3lyp/6-31g(d) pop=nboread.

Átomos	Métodos	3-HFA	cr3-HFA	r3-HFA	3-HFAdp	r3-HFAdp
C1	ChelpG	-0,024	0,001	-0,056	0,009	-0,028
	NPA	-0,014	0,008	-0,056	0,013	-0,012
C2	ChelpG	-0,308	-0,241	-0,172	-0,315	-0,296
	NPA	-0,312	-0,260	-0,172	-0,303	-0,147
C3	ChelpG	0,333	0,463	0,365	0,314	0,337
	NPA	0,337	0,435	0,365	0,320	0,167
C4	ChelpG	-0,285	-0,192	-0,168	-0,323	-0,280
	NPA	-0,286	-0,169	-0,168	-0,320	-0,133
C5	ChelpG	-0,211	-0,214	-0,222	-0,234	-0,203
	NPA	-0,210	-0,219	-0,222	-0,228	-0,102
C6	ChelpG	-0,256	-0,052	-0,118	-0,273	-0,257
	NPA	-0,255	-0,079	-0,118	-0,269	-0,128
O(C)	ChelpG	-0,685	-0,547	-0,496	-0,712	-0,680
	NPA	-0,688	-0,559	-0,496	-0,703	-0,340
C7	ChelpG	-0,566	-0,603	-0,490	-0,583	-0,583
	NPA	-0,568	-0,601	-0,490	-0,559	-0,285
C8	ChelpG	0,838	0,843	0,827	0,801	0,804

O(A)	NPA	0,829	0,835	0,827	0,752	0,371
	ChelpG	-0,593	-0,546	-0,593	-0,791	-0,409
O(B)	NPA	-0,599	-0,480	-0,593	-0,716	-0,213
	ChelpG	-0,718	-0,657	-0,704	-0,752	-0,411
H(C2)	NPA	-0,708	-0,699	-0,704	-0,835	0,310
	ChelpG	0,233	0,285	0,220	0,267	0,237
H(C4)	NPA	0,229	0,288	0,220	0,252	0,123
	ChelpG	0,248	0,290	0,218	0,222	0,251
H(C5)	NPA	0,248	0,295	0,218	0,224	0,126
	ChelpG	0,240	0,286	0,214	0,214	0,242
H(C6)	NPA	0,240	0,287	0,214	0,214	0,121
	ChelpG	0,230	0,267	0,212	0,219	0,237
H(Oc)	NPA	0,237	0,272	0,212	0,226	0,119
	ChelpG	0,485	0,534	-	0,481	0,489
H(C7)	NPA	0,488	0,538	-	0,478	0,243
	ChelpG	0,268	0,306	0,232	0,233	0,280
H(C7)	NPA	0,264	0,316	0,236	0,239	0,146
	ChelpG	0,263	0,269	0,236	0,222	0,273
H(O(B))	NPA	0,269	0,289	0,232	0,215	0,136
	ChelpG	0,498	0,508	0,493	-	-
	NPA	0,499	0,505	0,493	-	-

A determinação dos pKas do 3-HFA a partir do método semi-empírico PM6 (moléculas solvatadas), apresentou uma boa correlação com os valores experimentais, uma vez que, os valores teóricos mostraram um $pK_{a1}=4,29$ com variação de 0,03 em relação ao experimental ($pK_{a1}=4,32$) e um $pK_{a2}=9,94$ com variação de 0,05 em relação ao experimental ($pK_{a2}=9,99$)⁷¹ o que evidencia uma boa *performance* do método teórico aplicado para o cálculo dos pKa's. Na verdade, o PM6 apresenta uma melhor correlação com os resultados experimentais para ácidos monopróticos (pK_{a1}), enquanto que os valores de pK_{a2} , pK_{a3} , pK_{a4} , para ácidos tetrapróticos, apresentam variações maiores em relação aos dados experimentais.⁷²

O potencial eletrostático, baseado na escala uniforme dos valores mínimos e máximos do potencial eletrostático, está representada abaixo para a molécula do 3-HFA e seus intermediários (Figura 16).

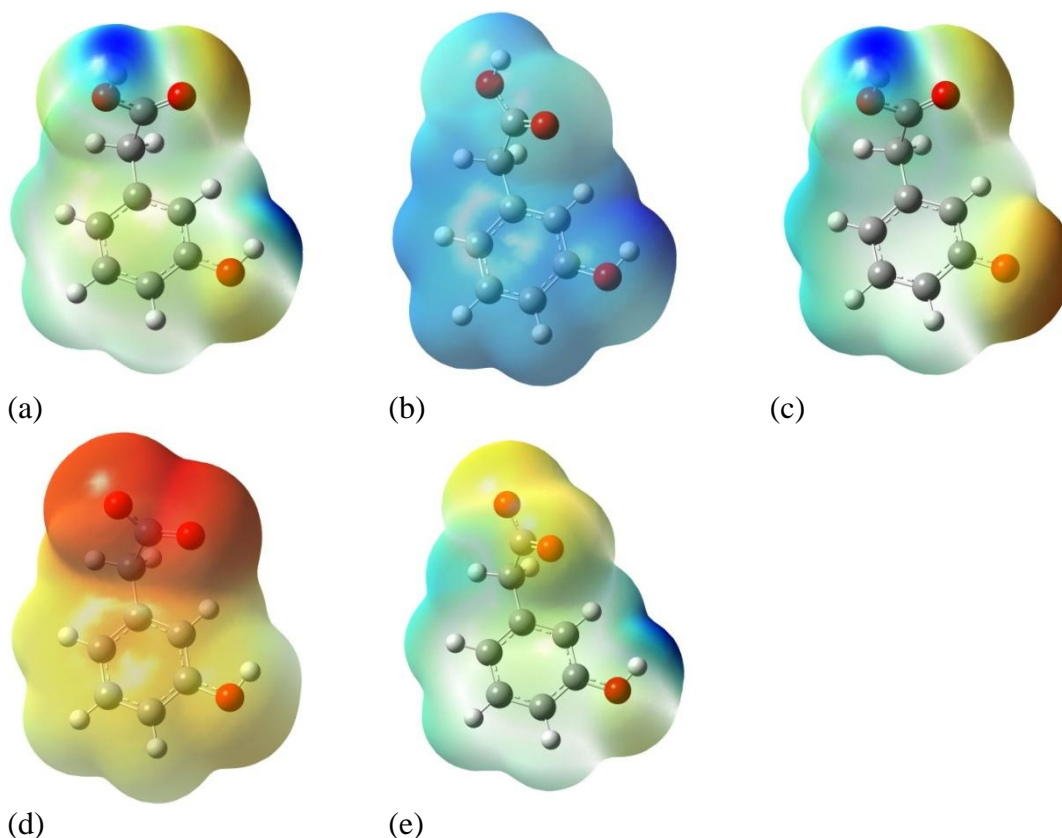


Figura 16: Isosuperfície de potencial eletrostático para o (a) 3-HFA e seus intermediários: (b) cr3-HFA, (c) r3-HFA, (d) 3-HFAdp, (e) r3-HFAdp, em que a cor azul refere-se a carga positiva, a cor vermelha a carga negativa (aumento da densidade eletrônica) e as cores intermediárias a essas do mapa de potencial eletrostático representam o aumento ou diminuição da densidade eletrônica.

Os mapas de potencial eletrostático de 3-HFA e de seus intermediários investigados (Figura 16) corroboram para elucidar o mecanismo de eletropolimerização em meio ácido do poli (3-HFA). O processo em meio ácido envolve primeiramente a perda de um elétron do 3-HFA (Figura 16a) para o eletrodo, formando-se o cátion radical, cr3-HFA (Figura 16b) que imediatamente perde um próton (hidrogênio fenólico) para a solução, formando-se o radical livre r3-HFA (Figura 16c). Estas espécies se emparelham na superfície do eletrodo, onde se propaga a reação de eletropolimerização. Observa-se que a retirada de um elétron do monômero distribui momentaneamente o potencial positivo resultante por toda a molécula, que então perde um próton para a solução, formando o r3-HFA que irá interagir com o 3-HFA que propagará a reação de eletropolimerização sobre a superfície do eletrodo, essa discussão será retomada no item 4.1.2. Por outro lado, em meio básico, a remoção de um elétron de uma espécie desprotonada e, portanto, com o potencial eletrostático negativo principalmente sobre o grupo carboxilato (Figura 16d), que então se torna neutra com a oxidação, ao formar o radical livre desprotonado, Figura 16e, cuja distribuição de

potencial eletrostático mostra uma região mais positiva sobre o hidrogênio da hidroxila, como um fenol. Para elucidar completamente esta reação e determinar a provável estrutura do polímero formado, orbitais de fronteira do 3-HFA e de seus intermediários foram investigados em conjunto e de forma detalhada.

As superfícies dos orbitais de fronteira indicaram que o HOMO do 3-HFA (Figura 17a) localizou-se homogeneamente sobre o anel aromático concentrando-se sobre a hidroxila fenólica, enquanto que o LUMO do 3-HFA, natureza antiligante, (Figura 17b) localizou-se sobre alguns átomos do anel aromático e sobre o grupo acetato. Em relação ao cátion radical do 3-HFA, verificou-se que o SOMO alfa (Figura 17c) localizou-se praticamente fora do anel, concentrando-se nas proximidades da carbonila, essa distribuição, portanto, não apresenta significado físico, por outro lado, o SOMO beta (Figura 17d) apresenta significado físico ao distribuir-se homogeneamente sobre toda a estrutura do anel. Quanto ao r3-HFA observou-se que o somo alfa (Figura 17e) assim como o somo beta (Figura 17f) localizaram-se sobre o anel nos carbonos 2, 4 e 6 concentrando-se também sobre a hidroxila fenólica.

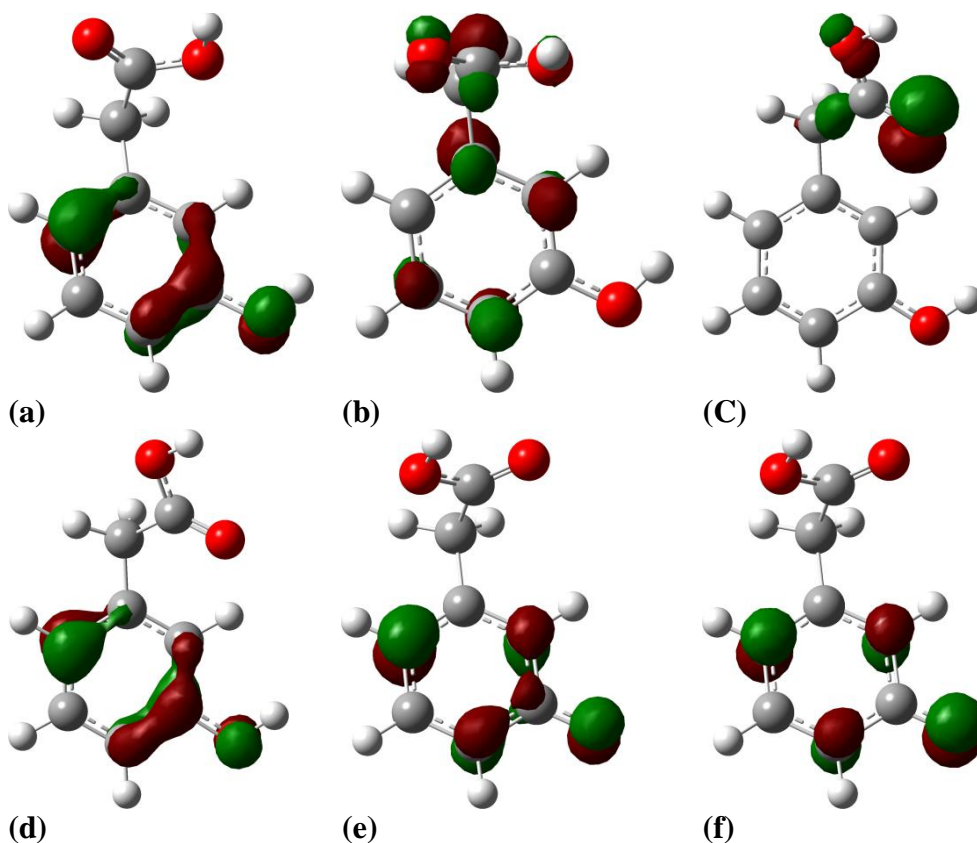


Figura 17: Localização dos orbitais de fronteira do 3-HFA e intermediários: (a)HOMO 3-HFA, (b) LUMO 3-HFA, (c) SOMO alfa cr3-HFA, (d) SOMObeta cr3-HFA, (e) SOMO alfa r3-HFA, (f) SOMO beta r3-HFA.

Em relação à localização dos orbitais de fronteira do 3-HFAdp verificou-se que o HOMO (Figura 18a) encontra-se predominantemente sobre o grupo acetato, enquanto o LUMO (Figura 18b) concentrou-se basicamente sobre o anel aromático. Já o radical da forma desprotonada apresentou o SOMO alfa (Figura 18c) sobre o anel e o SOMO beta (Figura 18d) centrado nos átomos de oxigênio do grupo acetato.

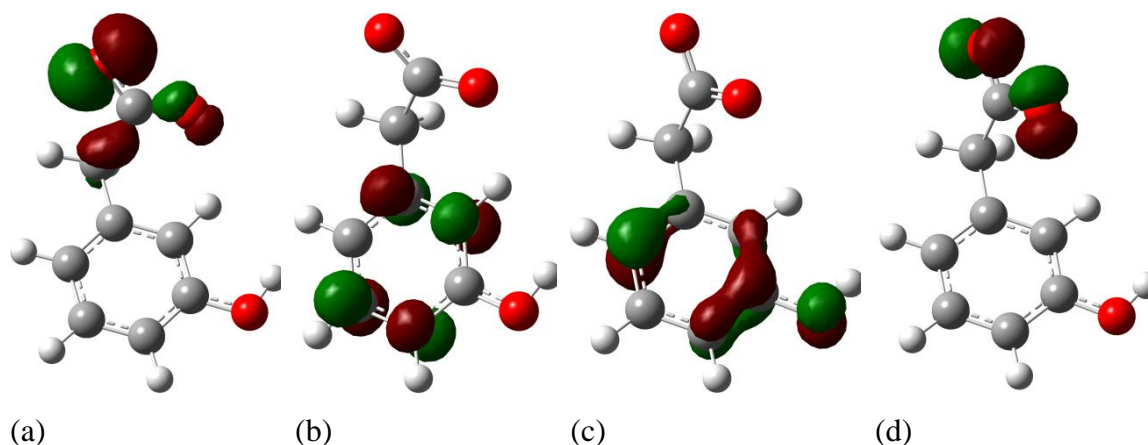


Figura 18: Localização dos orbitais de fronteira das estruturas desprotonadas do 3-HFA: (a) HOMO 3-HFAdp, (b) LUMO 3-HFAdp, (c) SOMO alfa r3-HFAdp, (d) SOMO beta r3-HFAdp.

Os autovalores desses orbitais, apresentados nas Figuras 19 e 20, a seguir, foram convertidos da unidade Hartree para Elettronvolts ($1 \text{ hartree} = 4,359744 \cdot 10^{-18} \text{ J}$; $1 \text{ eV} = 1,602176487 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

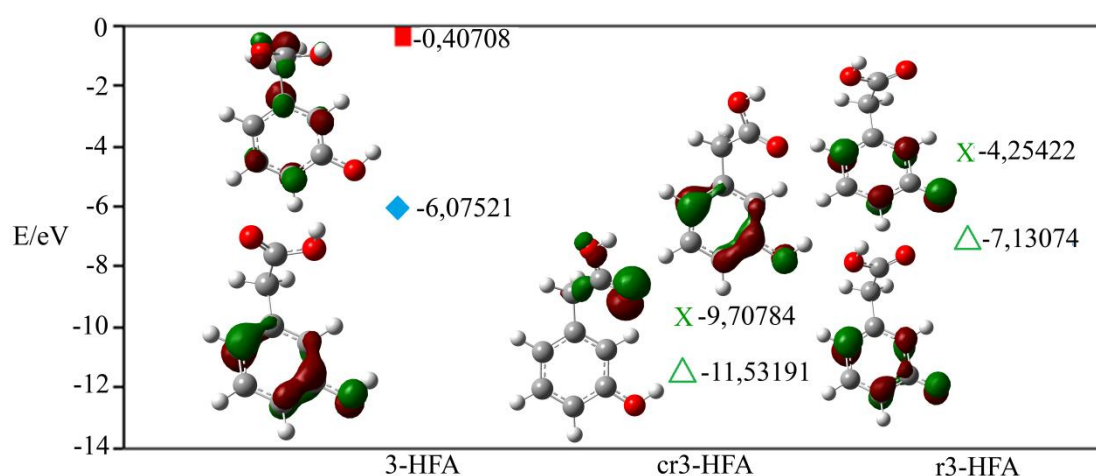


Figura 19: Diagrama de energia dos orbitais moleculares do 3-HFA e seus intermediários (cr3-HFA, r3-HFA); (\blacklozenge HOMO, \blacksquare LUMO, \triangle SOMO- α e \times Somo- β). Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma.

Os autovalores de energia dos orbitais SOMO do cr3-HFA são menores, mas a formação do radical livre no processo eletroquímico, favorece o emparelhamento do SOMO alfa do r3-HFA com o SOMO beta do cr3-HFA (menor *gap* energético). Isto parece indicar que o elétron desemparelhado sobre o oxigênio fenólico ataca o orbital ligante do cr3-HFA, localizado sobre o anel aromático, para propagar a reação. Como a tendência em adquirir uma carga menos negativa com a remoção de um elétron está no carbono 6, esse átomo deve ser preferencialmente atacado (como se tivéssemos uma vacância típica de um semiconductor tipo p, no referido carbono, esse sítio de reação irá atrair os elétrons para o emparelhamento).

Em relação a densidade do spin do elétron, no cr3-HFA, destaca-se o carbono 4 (0,244) e o carbono 6 (0,405), uma vez que os demais átomos de carbono do anel apresentaram densidade de spin nula, isso evidencia a maior probabilidade de encontrar o elétron desemparelhado sobre o carbono 6 (sítio de reação). Embora esta proposta seja consistente e determine a estrutura mais provável, outras formas de emparelhamento também são possíveis como o ataque do radical ou do cátion radical sobre o carbono 4 (posição de menor impedimento estérico e de maior densidade eletrônica) do 3-HFA.

Em relação às estruturas desprotonadas (Fig. 20) observa-se um maior *gap* energético entre os autovalores do HOMO do 3-HFAdp e o SOMO alfa do r3-HFA o que evidencia um menor emparelhamento entre as estruturas envolvidas o que justifica a menor deposição de material eletrogerado na superfície do eletrodo, em meio neutro.

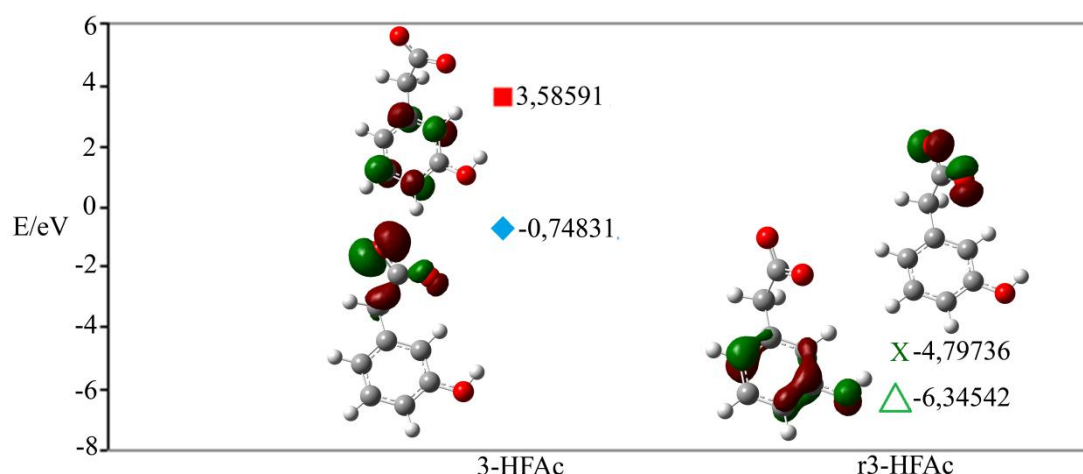


Figura 20: Diagrama de energia dos orbitais moleculares das estruturas desprotonadas do 3-HFA (3-HFAdp, r3-HFAdp); (◆ HOMO, ■ LUMO, △ SOMO- α e X Somo- β). Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma.

Segundo a análise dos diagramas de energia (Figuras 19 e 20) observou-se um pequeno *gap* energético, $1,7 \times 10^{-22}$ kJ, entre o HOMO do 3-HFA e o SOMO alfa do r3-HFA. Provavelmente, essas estruturas coexistem, em meio ácido, com um possível emparelhamento dos elétrons nesses sítios de reação. Por outro lado, em meio neutro, o HOMO 3-HFAdp e o SOMO alfa do r3-HFAdp apresentam um *gap* energético de $6,49 \times 10^{-18}$ kJ. Portanto, o baixo *gap* energético em meio ácido colabora para o melhor desempenho da eletropolimerização do 3-HFA em meio ácido.

4.1.1 Comparação entre os espectros de IR teóricos e experimentais do poli (3-HFA)

A Figura 21 mostra a comparação entre os espectros de IR teóricos obtidos pelo cálculo B3LYP/6-31G(d), dos três possíveis octâmeros do 3-HFA: poliéter, poliéster e poli (anel-anel).

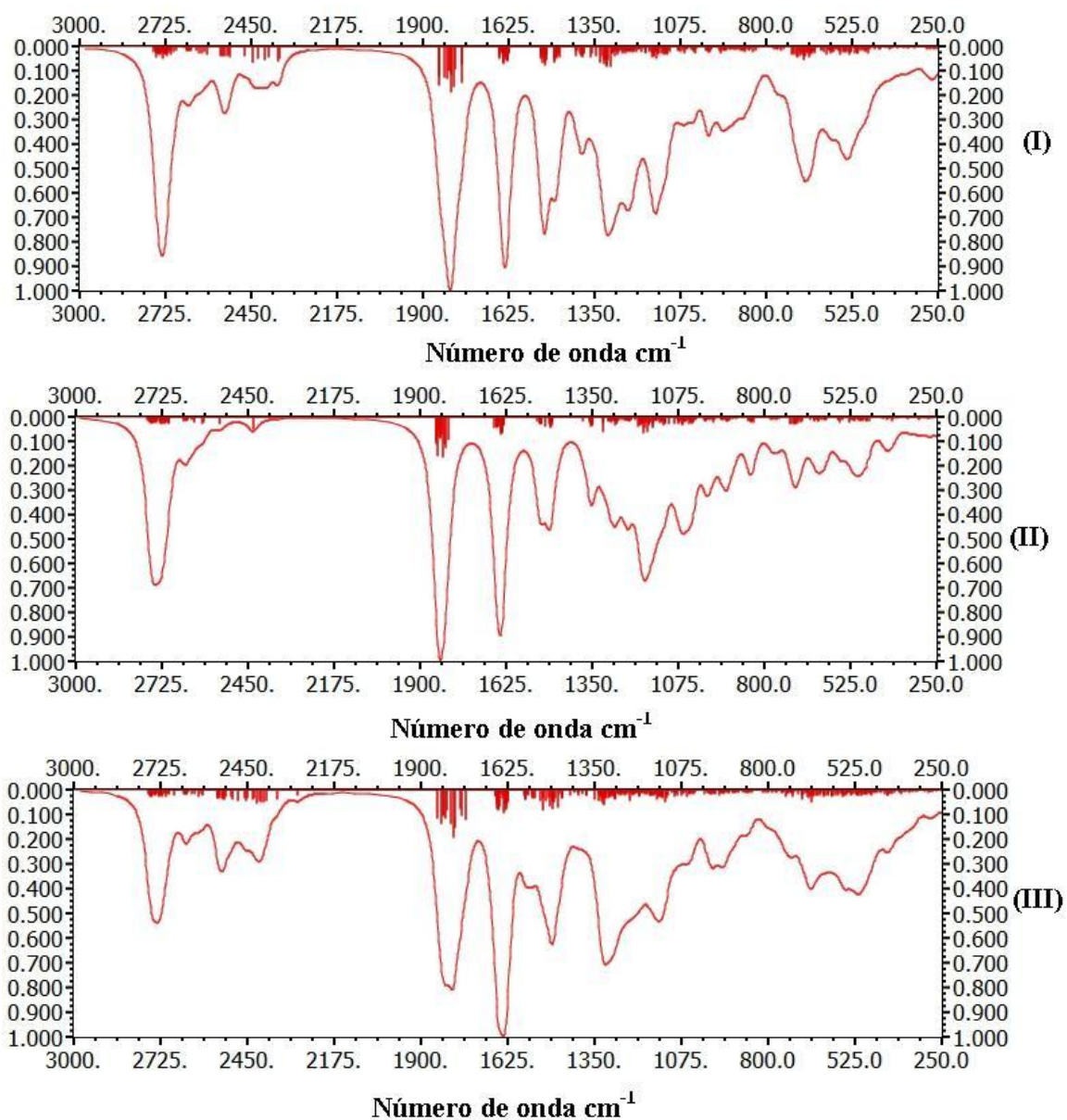


Figura 21: Comparação entre o espectro IR teórico, obtido pelo cálculo B3LYP/6-31G(d), dos três possíveis octâmeros do 3-HFA: (I) poliéter, (II) poliéster, (III) anel-anel.

Esses espectros teóricos foram comparados com os espectros experimentais (Figura 22) do poli (3-HFA) para elucidar a provável estrutura química do poli (3-HFA).

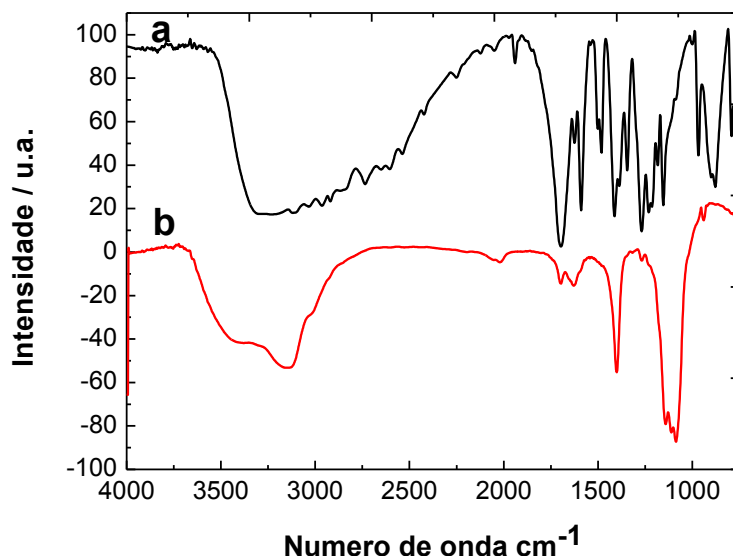


Figura 22: Espectros comparativos de FTIR obtidos em pastilhas de KBr para: (a) 3-HFA e (b) poli(3-HFA) eletropolimerizado em pH ácido (0,5); com 20 ciclos consecutivos em resolução de 4 cm^{-1} .⁶⁷

Para o espectro FTIR do monômero (Figura 22a), na região de 3.262 cm^{-1} , observa-se uma larga banda característica de deformação axial O-H de ácidos carboxílicos. Outra banda de relevante importância localiza-se em 1.698 cm^{-1} a qual representa uma deformação axial C=O, característica de ácidos carboxílicos. Os picos conseguintes encontram-se de forma mais complexa, entretanto, na sua grande maioria, representam deformações típicas de compostos aromáticos; em 1.577 e 1.468 cm^{-1} são deformações axiais C=C aromáticos; em 1.391 cm^{-1} ocorre uma deformação angular C-O-H típica de compostos fenólicos; em 1.217 cm^{-1} também existe uma deformação axial C-O característica de compostos fenólicos, e, finalizando, 877 e 714 cm^{-1} representam deformações C-H angulares fora do plano de compostos aromáticos.

Diferentemente do espectro do 3-HFA, o espectro do poli (3-HFA) (Figura 22b) apresenta um menor número de picos representativos dos grupos funcionais, presentes em sua estrutura. Na região de 3.149 cm^{-1} ainda está presente, mas com um perfil diferente, a banda característica de deformação O-H de ácidos carboxílicos. Esta banda mostrou-se acompanhada de um ombro em 3.417 cm^{-1} , ligação de hidrogênio da O-H de ácidos carboxílicos. Em 1.706 e 1.627 cm^{-1} ocorrem bandas que possivelmente podem ser de C=O de ácidos carboxílicos com uma provável sobreposição com a outra banda. O perfil e a proximidade desses picos tornam este resultado relativamente impreciso,

pois, esta região abrange outras possibilidades de deformações de grupos funcionais distintos.

Assim como no 3-HFA, o espectro do poli (3-HFA) em 1.399 cm^{-1} apresentou deformações axiais C=C de compostos aromáticos. E, por fim, em 1.147 e 1.086 cm^{-1} ocorreu uma sobreposição de três bandas bastante intensas e definidas representando uma deformação axial assimétrica C-O-C característica de éteres. A presença desta banda sustenta a possibilidade de propor que na estrutura do polímero existe o grupo éter. Para que isso ocorra, também é necessário sugerir que possivelmente, a polimerização ocorreu através da hidroxila fenólica nos anéis aromáticos.

A Tabela 7 apresenta a comparação entre os espectros experimentais do 3-HFA e poli (3-HFA); e, a Tabela 8 mostra as principais frequências de vibração para os três octâmeros do 3-HFA, obtidos pelo método DFT comparados com os espectros experimentais do poli (3-HFA). Os espectros teóricos foram corrigidos utilizando o fator de escala 0,96, específico para o B3LYP 6-31G.⁷³

Tabela 7: Espectroscopia de absorção no Infravermelho (3-HFA) e poli (3-HFA).

Espectroscopia de absorção no IV (3-HFA)	
3262	Larga banda característica de deformação axial O-H.
1700	Deformação axial C=O, característica de ácidos carboxílicos.
1577	Deformação axial C=C, típica de compostos aromáticos.
1468	Deformação axial C=C, típica de compostos aromáticos.
1391	Deformação axial C-O-H, típica de compostos fenólicos.
1217	Deformação axial C-O, típica de compostos fenólicos.
877	Deformação angular fora do plano C-H aromático.
714	Deformação angular fora do plano C-H aromático.
Espectroscopia de absorção no IV poli (3-HFA)	
3151	Larga banda característica de deformação O-H (ácidos carboxílicos)
1706	Pico com baixa intensidade característico de deformação C=O de ácidos carboxílicos.
1402	Deformação axial C=C de aromáticos.
1089	Deformação axial assimétrica C-O-C, típica de éteres.

Tabela 8: Seleção das frequências de vibração do espectro de absorção do IR para os três octâmeros do 3-HFA (éter, éster, anel-anel), obtidos pelo método DFT comparados com os espectros experimentais do polímero.

Frequências de vibração selecionadas para o poli (3-HFA)	EXP	Poliéter	Poliéster	Poli anel-anel
		B3LYP	B3LYP	B3LYP
Ampla banda de deformação característica de OH (ácidos carboxílicos).	3151	3113 3181	X	3261
Pico de baixa intensidade, característico da deformação C=O de ácidos carboxílicos.	1706	1704 1730	1707 1733	1770
Deformação axial de compostos aromáticos C=C.	1402	1437	1650	1280
C-O-C deformação axial assimétrica, típica de éteres	1089	1046	X	X

A Figura 23 mostra as possíveis estruturas de mínimo de energia para os três octâmeros previstos, derivados do 3-HFA.

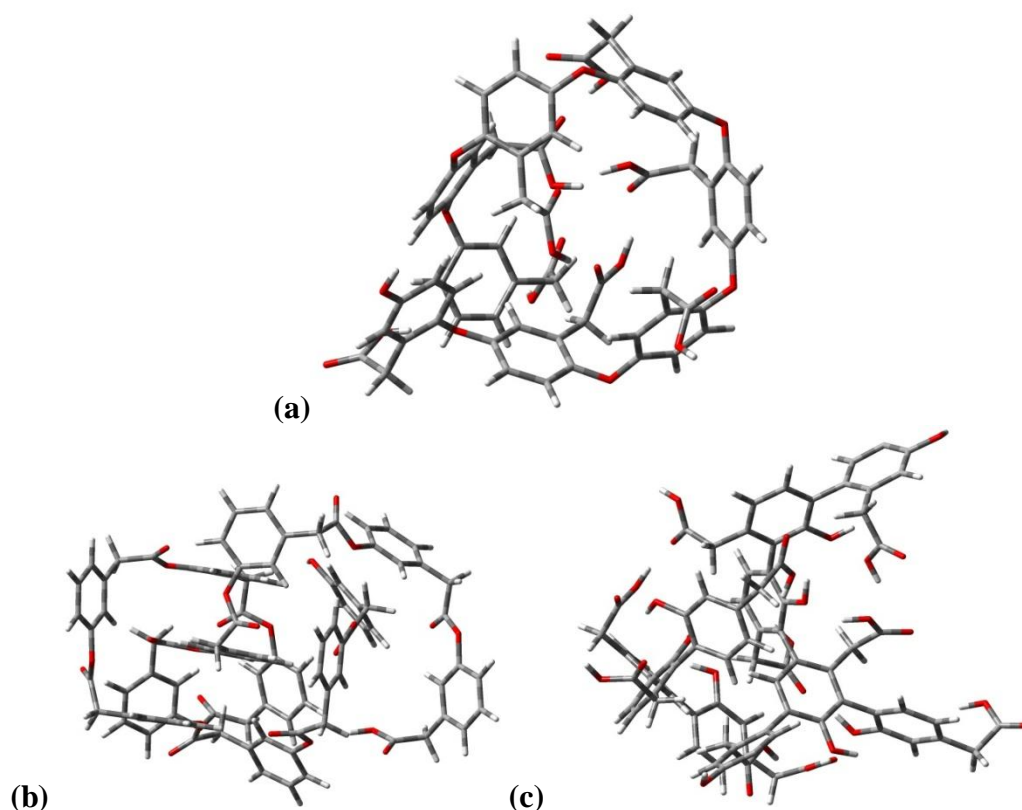


Figura 23: Mínimo de energia das estruturas dos três octâmeros do 3-HFA, possíveis estruturas dos polímeros, otimizados pelos cálculos DFT: (a) octâmero éter 3-HFA, (b) octâmero éster 3-HFA, (c) octâmero anel-anel 3-HFA.

Em relação às estruturas otimizadas (Figura 23) é possível observar a tendência de dobramento dos polímeros em consequência das interações intermoleculares existentes em suas estruturas. No caso dos polímeros condutores, o ordenamento de

suas estruturas é indispensável para otimizar a condutibilidade elétrica obtendo assim materiais ajustáveis para aplicações eletroquímicas e áreas afins.⁷⁴

4.1.2 Esquema da reação de polimerização do poli (3-HFA)

A leitura conjunta dos resultados obtidos neste trabalho permite propor um mecanismo da principal reação de eletropolimerização esperada para 3-HFA (Figura 24). Em primeiro lugar, o meio ácido se mostrou mais conveniente para a reação. As espécies protonadas em pH 0,5 devem oxidar, perdendo um elétron para o eletrodo e um próton para o meio, e propagando a formação de cadeias de poliéter do 3-HFA, uma vez que a carboxila ligada no carbono sp^3 é retiradora de elétrons, favorecendo a perda do hidrogênio tipo fenólico, que se torna radicalar. O carbono 6 deve ser atacado pois é o átomo que tende a aumentar a carga com a subtração de um elétron. O emparelhamento deve-se dar entre o SOMO alfa do r3-HPA e o SOMO beta do cr3-HFA, formando a ligação éter observada no IR. A reação então se propaga, quando a região de carga menos negativa dos anéis aromáticos do dímero se desloca para o carbono *orto* em relação ao grupo acético, que deve ser atacado por outro radical.

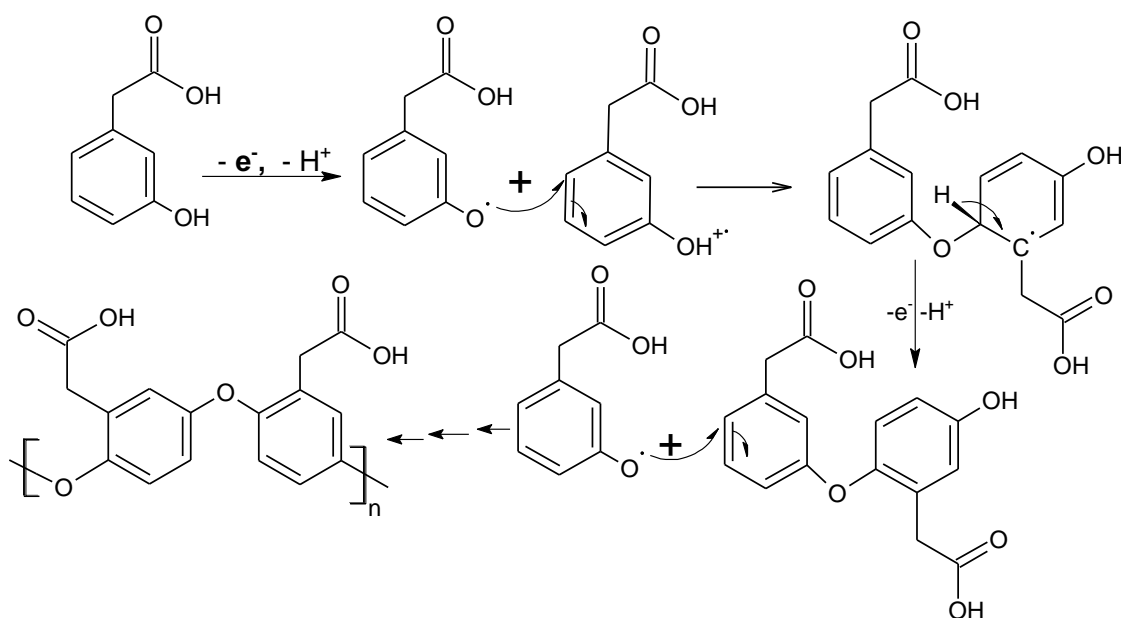


Figura 24:Esquema de reação de polimerização do poli (3-HFA).

Embora a absorção de água tenha dificultado a obtenção de um espectro infravermelho de boa qualidade, a intensa banda de carboxilas comprova a característica aniônica e higroscópica do polímero.

É importante considerar que a prolongada exposição ao processo oxidativo nos muitos ciclos efetuados, sugere-se a contaminação da estrutura com a formação de alguns anéis ligados e até mesmo a polimerização paralela por uma via puramente química (e não eletroquímica).

4.2 ESTUDO EXPERIMENTAL DO 3-HBA

4.2.1 Preparação e condicionamento dos eletrodos

A Figura 25 mostra os perfis dos voltamogramas cíclicos padrão para os eletrodos utilizados. Um dos parâmetros de interesse obtidos em um voltamograma cíclico (VC) é a relação entre as correntes de pico anódico (I_{pa}) e pico catódico (I_{pc}), uma vez que, para uma onda nernstiana⁷⁵, com um produto estável, a relação I_{pa}/I_{pc} deve ser igual a um, independente da velocidade de varredura.⁷⁶ Outro parâmetro importante em um VC é a variação dos potenciais de pico (ΔE_p), essa variação pode ser determinada conforme descrito na equação 1:

$$\text{Equação 1: } \Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \text{ ou } \Delta E_p = \frac{0,059}{n}$$

Em que n é o número de elétrons transferidos na semi-reação.

Na prática, valores de ΔE_p de até 100 mV são considerados para reações reversíveis. Para uma reação reversível, os picos de corrente catódica e anódica são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos.

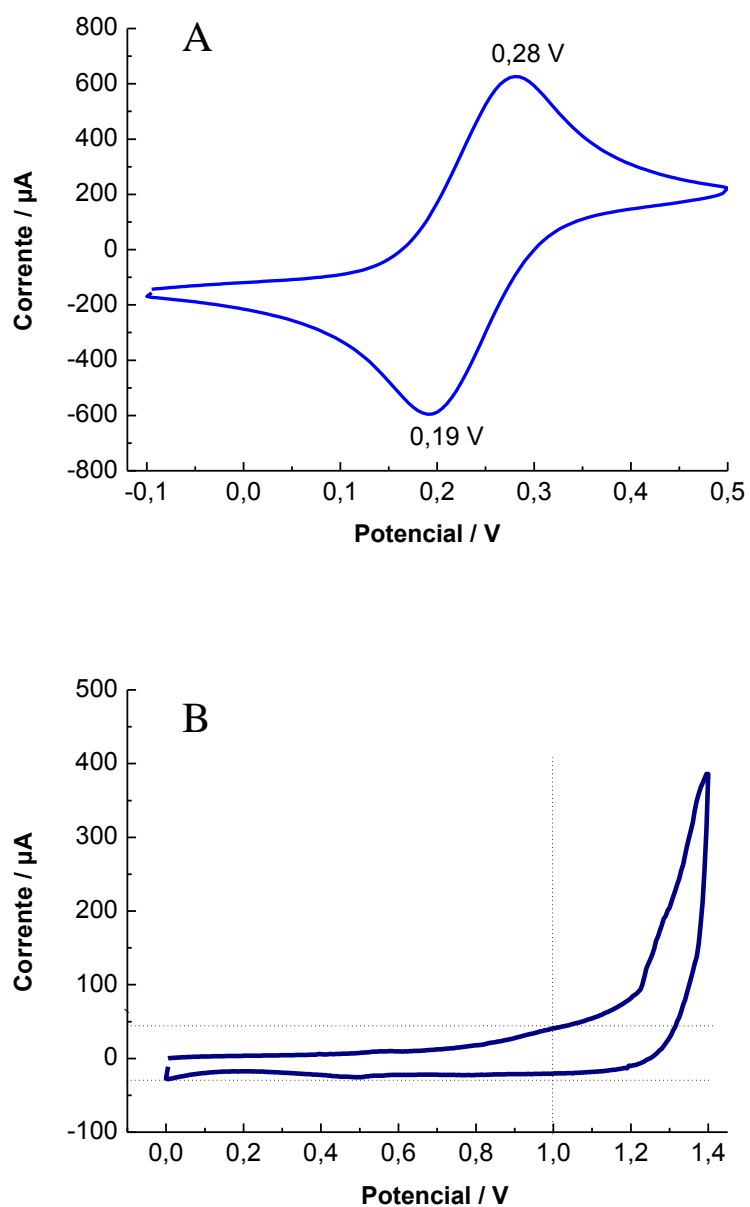


Figura 25: VC do eletrodo de grafite em: (A) solução 5 mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ contendo 0,1 mol/L KCl e (B) solução HClO_4 0,5 mol/L $v_A=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $v_B=50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura 25(A) mostra o comportamento eletroquímico típico do par redox ferrocianeto/ferricianeto de potássio sobre os eletrodos de grafite. Observa-se um ΔE de 90 mV e uma relação de I_{pa}/I_{pc} de 1,05. O perfil desejado, em ácido perclórico, para o eletrodo de grafite é apresentado na Figura 25(B).

4.2.2 Eletropolimerização do 3-HBA

A Figura 26 mostra o VC referente ao primeiro ciclo de varredura do 3-HBA.

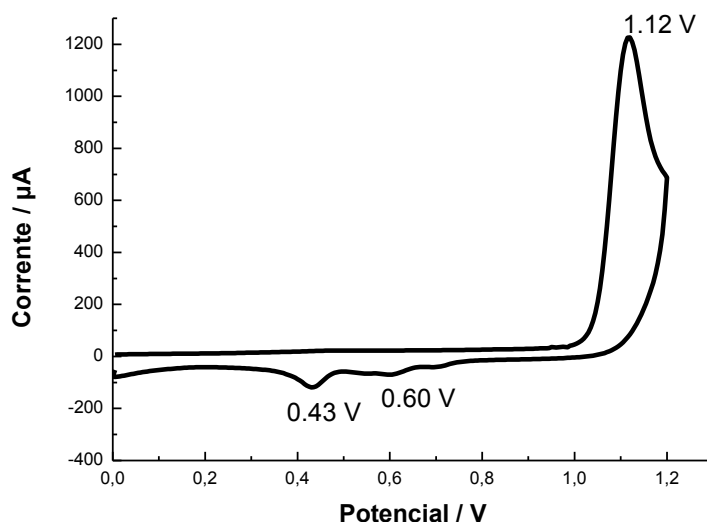


Figura 26: Voltamograma cíclico em solução 2,5 mmol/L de 3-HBA sobre eletrodo de grafite. Eletrólito suporte: HClO_4 0,5 mol/L; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Nesse primeiro ciclo de varredura, pode-se observar em cerca de +1,12 V o pico de oxidação eletroquímica do 3-HBA. Em seguida, um pico catódico é observado em potencial de retorno, com um pico bem definido em torno de +0,43 V e um ombro por volta de +0,60 V, os quais podem ser atribuídos a redução do material adsorvido na superfície do eletrodo.

A Figura 27 mostra os VC referentes aos sucessivos ciclos de potencial do 3-HBA. Conforme já descrito anteriormente, a oxidação do monômero ocorre em potencial de +1,12 V, que se refere à formação do cátion radical, sendo evidente que à medida que se aumenta o número de ciclos de potencial há um decréscimo nos valores de I_{pa} . Isso ocorre devido ao consumo do monômero próximo a superfície do eletrodo, para a formação e deposição de um possível material resultante da eletropolimerização do 3-HBA. Também é possível observar um discreto crescimento das correntes de picos catódicos e anódicos correlacionados aos processos eletroquímicos de formação de um possível material polimérico, a partir do 3-HBA, ao longo dos sucessivos ciclos de potencial.

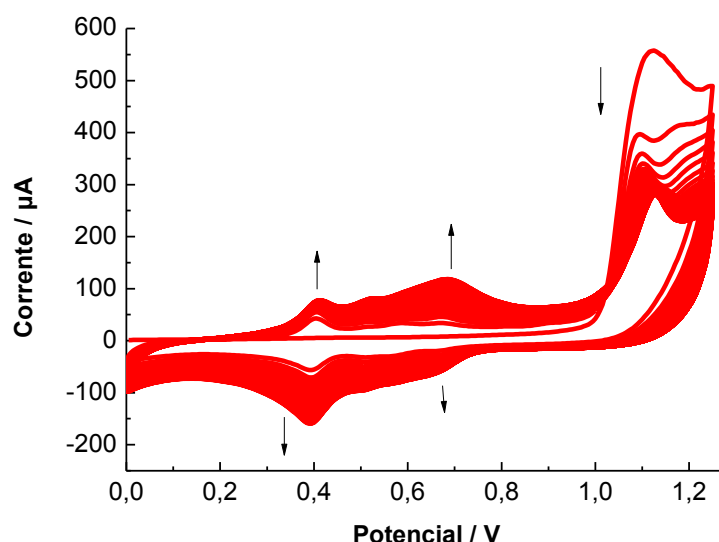


Figura 27: VC consecutivos do eletrodo de grafite em solução de 2,5 mmol/L de 3-HBA, Eletrólito suporte: 0,50 mol/L HClO₄, Número de ciclos = 100; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

A Figura 27 mostra que no primeiro ciclo de potencial já se observa o aparecimento de um pico de redução, com um pico bem localizado em + 0,43 V. À medida que se realiza os sucessivos ciclos de potencial os respectivos processos de oxidação correspondentes, aparecem em forma de um pico alongado com dois picos localizados em + 0,44 V (1º pico de oxidação) e + 0,68 V (2º pico de oxidação) além de um discreto pico por volta de + 0,50 V. O valor de ΔE_p e a relação de I_{pa} / I_{pc} , no 100º ciclo de varredura, para o primeiro par redox (picos à esquerda bem definidos) é determinado como $\Delta E_1 = 10 \text{ mV}$ e $I_{pa} / I_{pc} = 0,87$. O valor de ΔE_p menor que 100 mV satisfaz a condição de reação reversível, já a relação de corrente entre os picos anódicos e catódicos ser menor que um, pode estar correlacionada a uma possível sobreposição das ondas anódicas e catódicas, uma vez que, os picos de oxidação não estão bem definidos, o mesmo é observado para a região catódica, na formação/adsorção de um material eletroativo sobre o eletrodo de grafite.

4.2.3 Comportamento eletroquímico dos filmes de poli (3-HBA)

Após a eletropolimerização, os eletrodos de grafite modificados foram submetidos a 10 ciclos de potencial (Fig. 28), na mesma faixa de potencial de eletropolimerização, em solução de ácido perclórico.

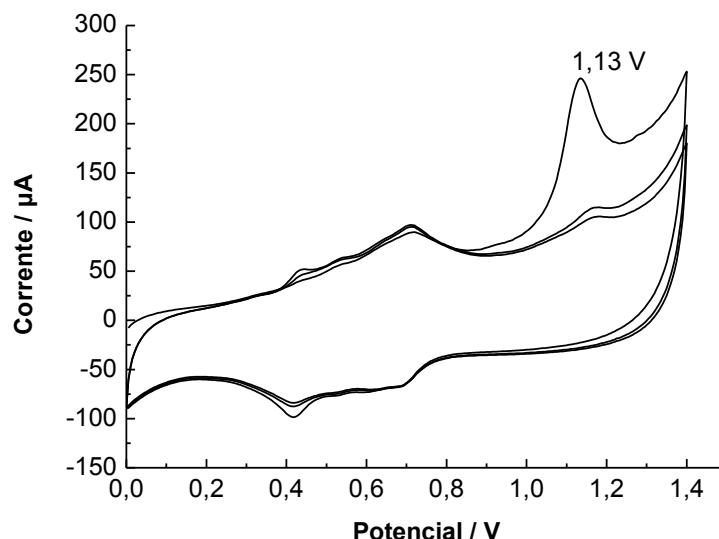


Figura 28: VC do EG/3-HBA após eletropolimerização, somente em solução 0,5 mol/L HClO_4 . Número de ciclos = 10; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Constata-se que no primeiro ciclo de potencial há um pico anódico com + 1,13 V, que vai desaparecendo após a continuidade da ciclagem de potencial. Isso, provavelmente, mostra o processo de oxidação do monômero que pode ter sido adsorvido durante a eletropolimerização. Após a segunda varredura, as intensidades de corrente relacionadas aos processos de atividade eletroquímica do filme se tornaram praticamente constantes.

A Figura 29 mostra a região de atividade eletroquímica do eletrodo modificado com poli (3-HBA) comparado ao do eletrodo não modificado em solução do eletrólito suporte.

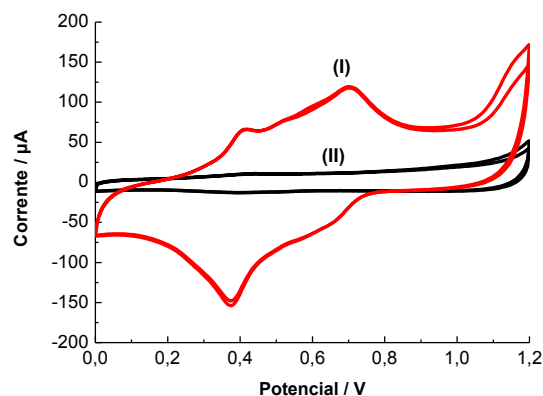


Figura 29: VC obtidos após eletropolimerização, somente em solução 0,5 mol/L de ácido perclórico, na ausência do monômero, para os eletrodos de grafite: (I) modificado com poli (3-HBA) e (II) não-modificado, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Pode-se observar que há modificação na superfície do eletrodo de grafite após o procedimento de eletropolimerização. Os valores de corrente para o eletrodo modificado, Figura 29(I), são similares aos valores de corrente dos VC da eletropolimerização do 3-HBA (Figura 27), o que implica que o material eletropolimerizado fica adsorvido sobre a superfície do eletrodo de grafite.

4.2.4 Influência dos pares redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ no comportamento eletroquímico do poli(3-HBA)

A capacidade de bloqueio de eletrodos modificados no processo de transferência eletrônica tem sido usualmente avaliada no estudo das reações redox utilizando-se complexos de ferrocianeto / ferricianeto de potássio e cloreto de hexaaminrutênio (II) como sondas redox de investigação.⁷⁷

Quando uma substância eletroativa é adsorvida na superfície de um eletrodo, o comportamento deste sistema é afetado. Neste sentido, para investigar as propriedades cinéticas de troca iônica de poli(3-HBA), voltamogramas cíclicos foram registrados em solução aquosa contendo sondas redox denominadas como ferrocianeto/ferricianeto de potássio (sonda aniônica) e cloreto de hexaaminrutênio (II) (sonda catiônica). A natureza das interações do poli (3-HBA) com as sondas redox fornecem importantes informações sobre a estrutura do material polimérico. Isto é devido às interações eletrostáticas que podem existir entre a sonda redox e o polímero, permitindo predizer um conhecimento prévio das propriedades elétricas e estruturais do poli (3-HBA).⁷⁸

A Figura 30(A) mostra os VC dos eletrodos de grafite modificado com poli (3-HBA) e não-modificados em solução 5,0 mmol/L ferrocianeto/ferricianeto de potássio contendo 0,1 mol/L de KCl como eletrólito suporte em velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} e a Figura 30(B) apresenta o mesmo procedimento dos VC; porém, com os eletrodos de grafite em solução de KCl a 0,1 mol/L.

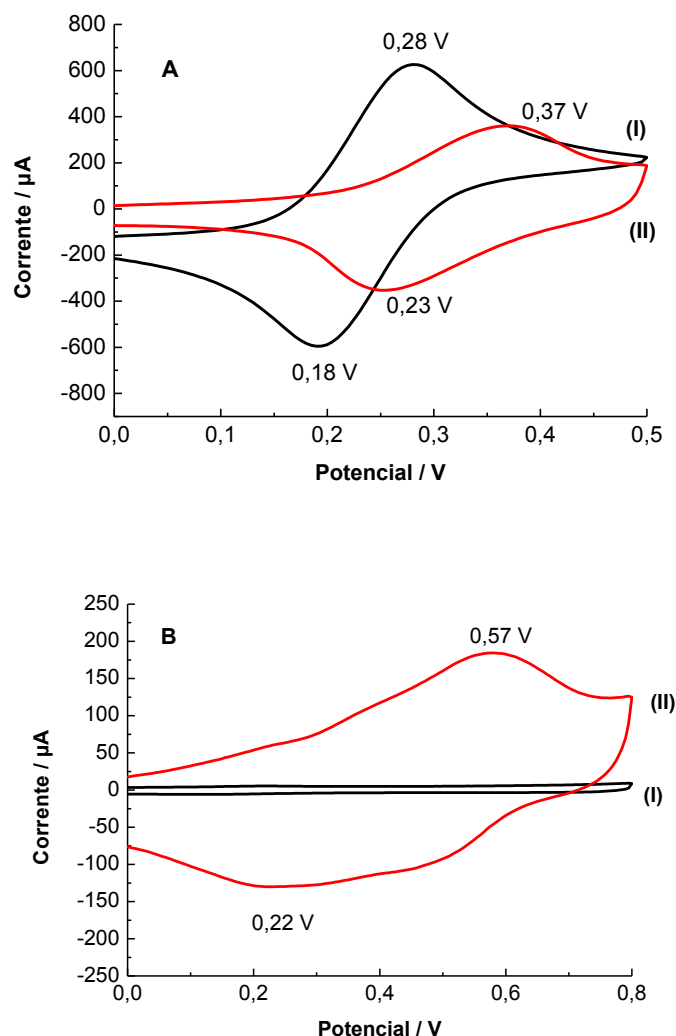


Figura 30: VC obtidos para medidas das propriedades de troca iônica dos eletrodos: (I) EG e (II) EG/3-HBA em solução aquosa de: (A) 5,0 mmol/L de $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ contendo KCl 0,10 mol/L e (B) 0,1 mol/L de KCl, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 30A(I), o eletrodo de grafite mostra um comportamento reversível ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) para o par redox. Diferentemente do eletrodo não-modificado, para os eletrodos de grafite contendo poli (3-HBA) foi observado um $\Delta E_p = 140 \text{ mV}$, indicando que a reação do par redox aniônico é dificultada. Conforme pode ser observado na Figura 30A(II) não se observa bloqueio total na transferência eletrônica do par redox ferrocianeto/ferricianeto de potássio (sonda aniônica).

No intuito de verificar se esse efeito observado está relacionado somente à sonda aniônica, VC foram realizados para os eletrodos de grafite modificado com poli (3-HBA) e não modificado somente em solução do eletrólito suporte (KCl 0,1 mol/L), na ausência do par redox. A Figura 30B mostra os VC para os dois tipos de eletrodos

citados, em que é observado que o filme polimérico apresenta eletroatividade no eletrólito suporte, com um pico de oxidação em + 0,57 V e outro de redução em +0,22 V ($\Delta E_p = 350$ mV), revelando-se um processo de baixa reversibilidade.

Para o eletrodo de grafite não modificado, Figura 30B(I), nenhuma atividade eletroquímica é observada. Essa eletroatividade do poli (3-HBA) em solução do eletrólito suporte (KCl) ocorreu em uma faixa de potencial similar a faixa de potencial da eletroatividade do filme no par redox ferrocianeto/ferricianeto de potássio, portanto, os valores de correntes anódicas e catódicas observadas na Figura 30A(II) em parte são oriundos da contribuição da eletroatividade do filme polimérico no eletrólito suporte. Sendo assim, é possível afirmar que quando se compara os VC, na Figura 30A, para os eletrodos de grafite não-modificados e modificados com poli (3-HBA), há uma redução nos valores de corrente anódica e catódica para os eletrodos modificados devido ao efeito da sonda aniônica. Isso sugere que o poli (3-HBA) apresenta um esqueleto polimérico aniônico, tendo repulsão eletrostática com o ferrocianeto/ferricianeto de potássio, dificultando seu processo redox na superfície do eletrodo. Na tentativa de confirmar essa observação, os eletrodos modificados e não-modificados foram então ciclados no mesmo eletrólito suporte (KCl 0,1 M) em presença de solução 5 mmol/L de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, sonda catiônica. A Figura 31A mostra os VC dos eletrodos de grafite modificado com poli (3-HBA) e não-modificados em solução 5,0 mmol/L de cloreto de hexaaminrutênio (II) contendo 0,1 mol/L de KCl como eletrólito suporte em velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} e a Figura 31B mostra o mesmo procedimento dos VC só que com os eletrodos de grafite em solução de KCl a 0,1 mol/L (ausência da sonda catiônica).

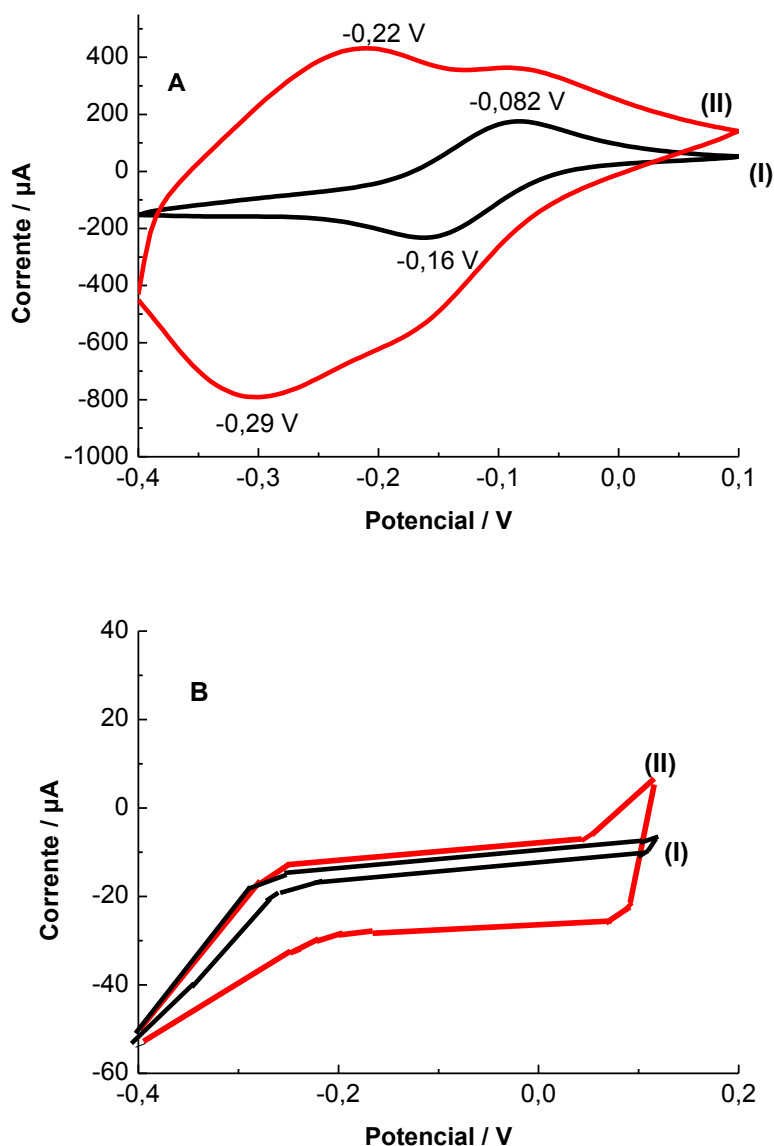


Figura 31: VC obtidos para medidas das propriedades de troca catiônica dos eletrodos: (I) EG e (II) EG/3-HBA em solução aquosa de: (A) 5 mmol/L de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ contendo KCl 0,1 mol/L e (B) 0,1 mol/L de KCl , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

O processo redox que se observa na Figura 31A(I) em $-0,082 \text{ V}$ corresponde a oxidação do par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ com conseqüente redução do par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ em $-0,16 \text{ V}$, sobre o eletrodo de grafite não-modificado, com um $\Delta E = 78 \text{ mV}$. Enquanto que para o eletrodo de grafite modificado com poli (3-HBA), Figura 31A(II), o potencial de oxidação do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ é $-0,22 \text{ V}$ e o de redução do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ é $-0,29 \text{ V}$, com um $\Delta E = 70 \text{ mV}$. Isso sugere que a transferência eletrônica ficou facilitada sobre os eletrodos modificados, no qual se obteve um decréscimo no valor do ΔE de 8 mV .

Em relação aos eletrodos EG e EG/3-HBA analisados somente em solução do eletrólito suporte contendo KCl 0,1 mol/L (Figura 31B), não foi observado nenhum pico de oxidação e redução para a referida faixa de potencial (- 0,4 a 0,2 V), o que evidencia que nenhuma atividade eletroquímica do filme contribui para os VC obtidos na Figura 31A.

Sendo assim, no caso do eletrodo modificado com poli (3-HBA) observa-se que a transferência eletrônica do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ é facilitada pelo polímero. Isso sugere que os filmes de poli (3-HBA) apresentam uma característica aniônica (aumento da densidade eletrônica) atraindo eletrostaticamente os íons catiônicos da sonda redox. Essa interação eletrostática propicia o transporte do complexo de rutênio para a superfície do eletrodo levando a um aumento da corrente de pico conforme se observa na Figura 31A(II), podendo ser enfatizado quando se compara o comportamento do poli (3-HBA) com o par redox ferrocianeto/ferricianeto de potássio, Figura 30A(II), o qual resulta num decréscimo na corrente de pico.

Segundo Sonmez *et al.*⁷⁹, há um aumento nas correntes de pico para os eletrodos modificados com os filmes poliméricos em relação aos eletrodos não-modificados, em solução de cloreto de hexaaminrutênio (II) dopado com um polieletrólito sulfonado.

4.2.5 Caracterização dos filmes de poli (3-HBA) em função do pH

A estrutura molecular do 3-HBA apresenta uma hidroxila e uma carboxila ligadas diretamente no anel aromático, as quais podem sofrer processos de desprotonação ou protonação devido às variações de pH do meio, conforme pode ser observado na Figura 32.

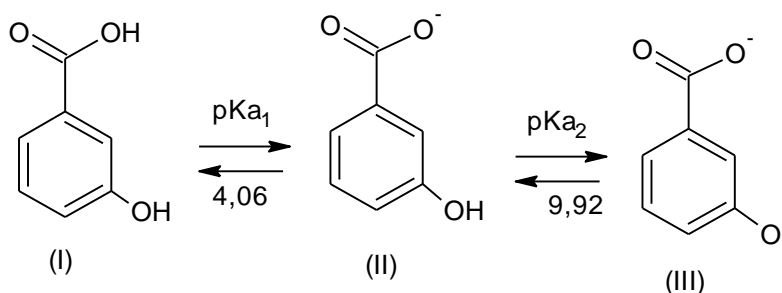


Figura 32: Estrutura do 3-HBA (I) e suas respectivas formas desprotonadas: (II) 3-HBA¹⁻, (III) 3-HBA²⁻.

A determinação dos pKas do 3-HBA a partir do método semi-empírico PM6, apresentou uma boa correlação com os valores experimentais, uma vez que, os valores teóricos mostraram um $pK_{a1}=4,09$ com variação de 0,03 em relação ao experimental ($pK_{a1}=4,06$)⁸⁰ e um $pK_{a2}=9,88$ com variação de 0,04 em relação ao experimental ($pK_{a2}=9,92$)⁸⁰, o que evidencia uma boa performance do método teórico aplicado para o cálculo do pKa.

Em um meio fortemente ácido, o 3-HBA encontra-se na forma neutra (Figura 32I), com o aumento do pH ocorre a desprotonação do grupamento carboxila (Figura 32II). Quando o pH se torna igual ao pK_{a1} , as concentrações das formas protonadas (3-HBA) e desprotonadas ($3-HBA^{1-}$) são equivalentes. O aumento do pH ocasionará a desprotonação do grupamento fenólico. No pH igual ao pK_{a2} o equilíbrio equimolar fenol ($3-HBA^{1-}$)/fenóxido ($3-HBA^{2-}$) é estabilizado (Figuras 32II e 32III, respectivamente). Em um pH fortemente básico, praticamente, todo 3-HBA existe na forma $3-HBA^{2-}$.

Para investigar a influência do pH na eletropolimerização do 3-HBA, foram selecionados três valores de pH, sendo: 0,5, 7,0 e 12,0. Nesses valores de pH o monômero apresenta-se em solução aquosa na forma da estrutura I (pH = 0,5), estrutura II (pH = 7,0) e na forma da estrutura III (pH = 12). O valor esperado para o ponto isoeletrônico do 3-HBA é em pH de 6,99.

A Figura 33 mostra o primeiro VC, enquanto a Tabela 9 resume os diferentes potenciais de pico e o comprimento de onda de absorção para as estruturas I, II e III em função do pH.

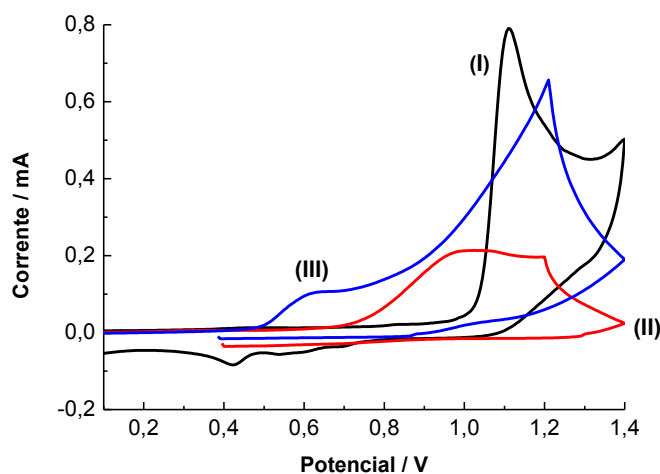


Figura 33: Primeiro VC registrado em EG para o 3-HBA em função do pH: (I) 0,5; (II) 7,0 e (III) 12,0 em solução aquosa de 3-HBA 2,5 mmol/L; eletrólito suporte: $HClO_4$ 0,5 mol/L; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Verifica-se que com o aumento do valor de pH ocorre uma redução no valor do potencial necessário para a oxidação do monômero, isso se deve a maior densidade eletrônica centrada nos átomos de oxigênio desprotonados, conforme mostra a isosuperfície de potencial eletrostático nas Figuras 49 d e 49 f. A Tabela 9, a seguir, mostra os potenciais de oxidação (Epa) do 3-HBA em função do pH do meio reacional.

Tabela 9: Mostra o potencial de oxidação do primeiro ciclo de oxidação do 3-HBA e o comprimento de onda de absorção em função do pH do meio reacional.

Estrutura	pH	UV /nm		Epa (V)
		monômero	monômero	
I	0,50	237	1,13	
II	7,0	239	0,98	
III	12,0	287	0,62	

Esses diferentes potenciais de oxidação do monômero, em função da variação do pH, podem ocasionar a deposição de diferentes materiais sobre a superfície do eletrodo de grafite. Em relação ao espectro de absorção, observa-se um efeito batocrômico em função do aumento do pH, isso está relacionado ao aumento da densidade eletrônica na estrutura aniônica desprotonada, o que reduz a energia de transição eletrônica. A Figura 34 mostra os espectros de UV-Vis obtidos para o monômero nos três valores de pH estudados.

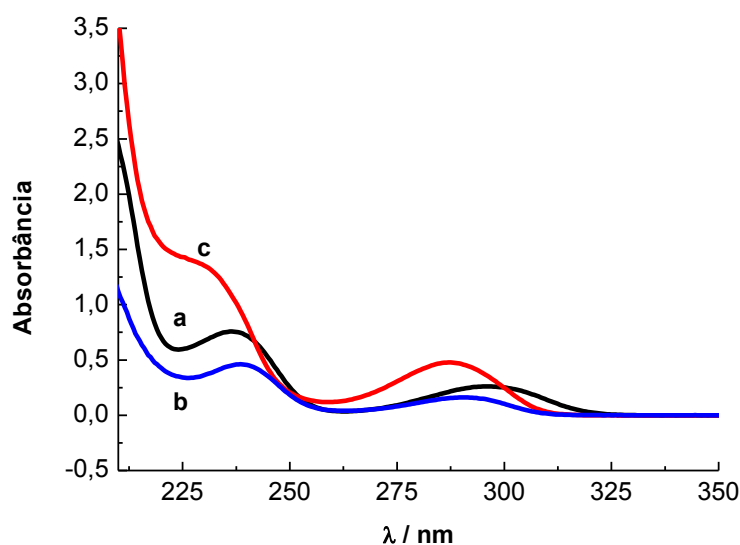


Figura 34: Espectros de UV-Vis obtidos para 3-HBA em meio: (a) ácido pH = 0,5; (b) neutro pH = 7; (c) básico pH = 12.

O 3-HBA apresenta em sua estrutura aromática, dois substituintes; um grupamento cromofórico (-COOH) e outro grupamento auxócromo (hidroxila fenólica). Esses grupamentos provocam o deslocamento das bandas características de absorção do benzeno para comprimentos de ondas maiores (Fig. 34 a). Em relação à desprotonação do 3-HBA formando o ânion carboxilato (estrutura II, Figura 32) o par de elétrons não ligantes do oxigênio (ânion carboxilato) não está disponível, devido a ressonância no ânion carboxilato, para a interação com os elétrons π do anel aromático, portanto, a mudança para o pH 7 praticamente não altera o espectro de absorção (Fig. 34 b) quando comparado com o espectro de absorção no meio ácido. Já a conversão do ânion carboxilato (estrutura II, Figura 32) para o ânion fenolato correspondente (estrutura III, Figura 32) resulta em um deslocamento batocrômico das bandas e um aumento na $E_{m\acute{a}x}$, pois os elétrons não ligantes do ânion estão disponíveis para a conjugação com os elétrons π do anel.

4.2.6 Polimerização eletroquímica do 3-HBA sobre eletrodo de grafite em meios: ácido, neutro e básico

A eletropolimerização do 3-HBA em ácido perclórico 0,5 M foi realizada por sucessivos ciclos de potencial entre + 0,0 a 1,4 V (pH = 0,5) a 0,0 a + 1,2V (pH = 7,0) e 0,0 a 1,1 V (pH = 12) em velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} , com 100 ciclos de potencial conforme esquematizado na Figura 35.

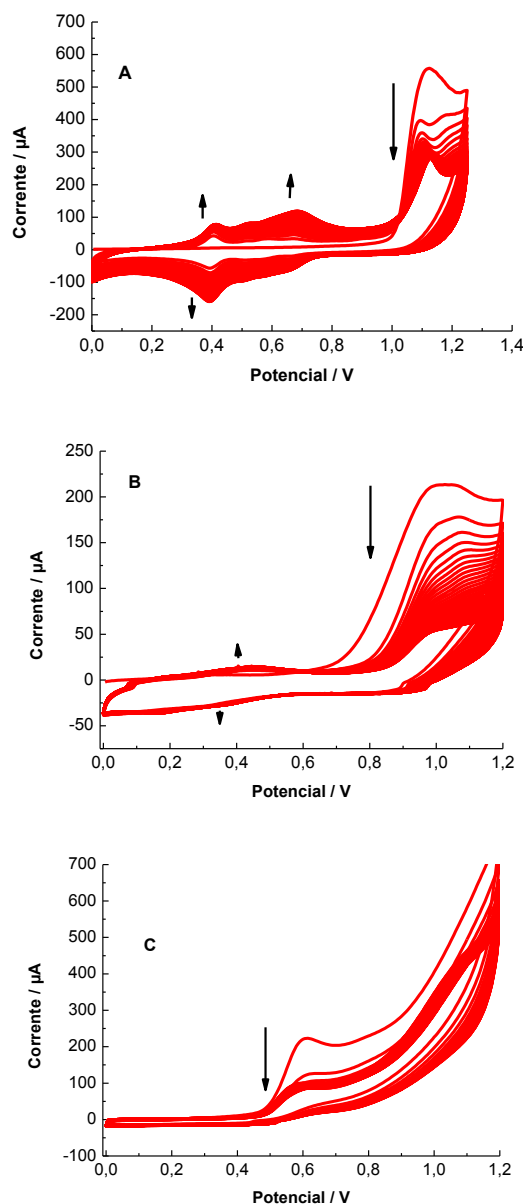


Figura 35:

Figura 35: VC consecutivos sobre EG em meio de HClO_4 0,5 mol/L, $[\text{3-HBA}] = 2,5$ mmol/L, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, Eletropolimerização realizada em pH; (A) 0,5, (B) 7,0 e (C) 12.

Pode-se observar que a oxidação do monômero ocorre em cerca de + 1,13 V (Figura 35A), + 0,98 V (Figura 35B) e + 0,62 V (Figura 35C), os quais se referem à formação do cátion-radical, sendo evidente que à medida que se aumenta o número de ciclos de potencial há um decréscimo nos valores das correntes de pico e um discreto aumento nos potenciais de oxidação. Esse aumento dos potenciais de oxidação deve-se à formação do material derivado do 3-HBA na superfície do eletrodo que, conseqüentemente, dificulta o fluxo de elétrons que promovem a oxidação do monômero, enquanto que decréscimo dos valores de corrente de pico do monômero está

relacionado ao consumo deste, próximo à superfície do eletrodo, para formação e deposição do material referente à eletropolimerização do 3-HBA.

Na Figura 35A observa-se que, com o aumento dos ciclos, surge o aparecimento de dois alongados picos de oxidação em + 0,44 V e + 0,68 V e a presença de um alongado pico de redução na faixa + 0,43 V a + 0,60 V, esses picos não bem definidos retratam uma possível sobreposição para a velocidade de varredura estabelecida ($v = 50 \text{ mVs}^{-1}$). Na tentativa de separar esses picos foram realizados VC em diferentes velocidades de varredura (100 mVs^{-1} , 150 mVs^{-1} e 300 mVs^{-1}) mantendo os demais parâmetros, mas os resultados encontrados não diferiram substancialmente dos mostrados na Figura 35A. Este processo redox reversível ($\Delta E = 10 \text{ mV}$) mostra um aumento nos valores de corrente com os sucessivos ciclos de potencial, indicando a formação de um material eletroativo.

Uma condição um pouco diferente foi observada na Figura 35B, meio neutro, e na Figura 35C, meio básico, em que ocorreu apenas uma eletro-oxidação do monômero, não sendo possível observar nenhum par redox através dessa técnica eletroquímica, ocorrendo apenas uma diminuição da corrente de pico de oxidação devido ao consumo do 3-HBA próximo a superfície do eletrodo para a formação do cátion radical. Nessas condições o meio reacional em pH: 7 e 12, provavelmente, propiciou a deposição de um material polimérico na superfície do eletrodo de grafite, durante a eletropolimerização, com característica passivante mais acentuada do que o depositado em meio ácido. O comportamento eletroquímico dos eletrodos de grafite revestidos por filmes poliméricos formados eletroquimicamente, nos três valores de pH estudados, foi avaliado em solução do eletrólito suporte (HClO_4 0,5 M), na ausência do monômero, cujo pH foi ajustado para o mesmo valor da solução de polimerização. Os VC estão apresentados na Figura 36.

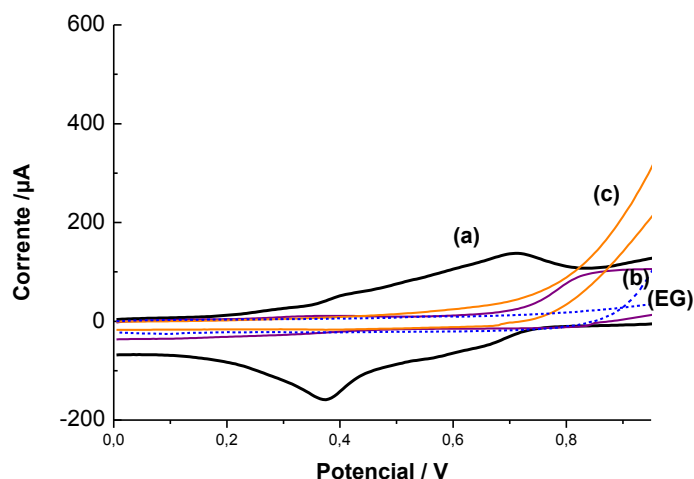


Figura 36: VC do EG/3-HBA obtidos no mesmo eletrólito de polimerização, na ausência do monômero em pH: (a) 0,5; (b) 7,0 e (c) 12, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. A linha pontilhada representa os VC dos EG antes da eletropolimerização.

A Figura 36 mostra que ocorreu modificação na superfície dos eletrodos de grafite, deposição de um material eletroativo, apenas em meio ácido (pH 0,5), enquanto que nos meios neutro (pH 7) e básico (pH 12), praticamente nenhuma atividade eletroquímica foi observada sobre os eletrodos de grafite. Com o propósito de analisar a região de atividade eletroquímica do eletrodo modificado com o poli (3-HBA), a Figura 37 mostra, separadamente, os VC dos eletrodos de grafite modificados com poli (3-HBA) e não-modificados (EG) em solução do eletrólito suporte (HClO_4 0,5 M), na ausência do monômero, em meio neutro e básico respectivamente.

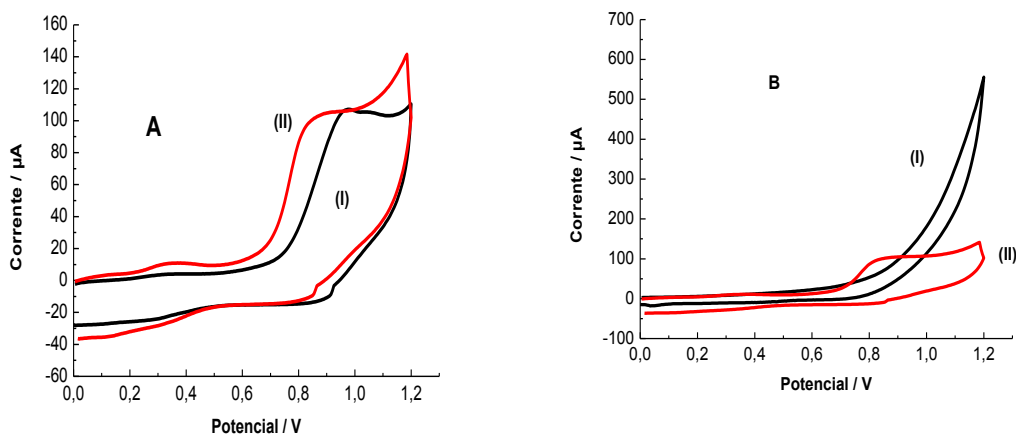


Figura 37: VC obtidos após eletropolimerização, somente em solução 0,5 mol/L de ácido perclórico, na ausência do monômero, nos meios: (A) neutro e (B) básico para os eletrodos de grafite: (I) não-modificado e (II) modificado com poli (3-HBA), $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Estes resultados mostraram que os filmes de poli (3-HBA), eletrogerados em meio neutro, Figura 37A(II), e básico, Figura 37B(II) apresentam baixa eletroatividade. Os diferentes comportamentos eletroquímicos dos filmes eletropolimerizados sugerem que diferentes perfis de materiais são formados nos diferentes meios reacionais.

A Figura 38 mostra os VC dos eletrodos de grafites não-modificados (EG) e modificados com o poli (3-HBA) em solução 5,00 mmol/L ferro/ferricianeto de potássio contendo 0,10 mol/L de KCl como eletrólito suporte em velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} nos três diferentes valores de pH.

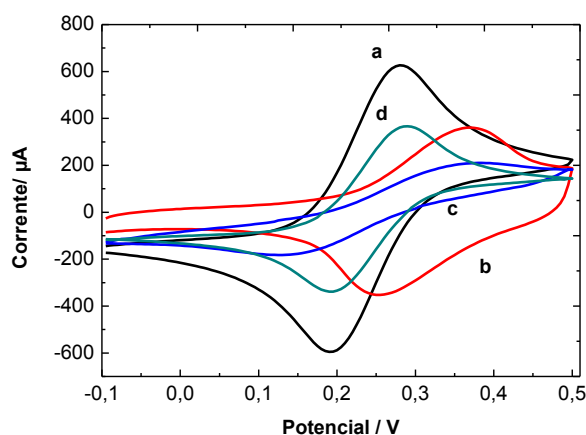


Figura 38: VC obtidos para medidas das propriedades de troca aniônica dos eletrodos: (a) EG; (b) EG/3-HBA no pH = 0,5; (c) EG/3-HBA no pH = 7,0 e (d) EG/3-HBA no pH = 12 em solução aquosa de 5,00 mmol/L de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ contendo KCl 0,10 mol/L; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 38, há um decréscimo nos valores da corrente de oxidação/redução para todos os eletrodos modificados, nos diferentes valores de pH, e um deslocamento no potencial de pico de oxidação para potenciais mais positivos, sugerindo a modificação na superfície dos eletrodos de grafite. O EG mostra um comportamento reversível ($\Delta E_p = 90 \text{ mV}$) para o par redox (a), indicando que a reação de transferência eletrônica é controlada por difusão. Diferentemente do eletrodo não-modificado, para os eletrodos de grafite contendo poli (3-HBA) foi observado um $\Delta E_p = 140 \text{ mV}$ para o pH 0,5 (b), $\Delta E_p = 190 \text{ mV}$ para pH 7 (c) e $\Delta E_p = 102 \text{ mV}$ para pH 12 (d); indicando que estes filmes poliméricos apresentam propriedades que dificultam o processo de transferência eletrônica do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, quando comparado ao eletrodo não-modificado, nos três diferentes valores de pH.

A diminuição na corrente de pico está relacionada com as propriedades eletrônicas do material depositado sobre a superfície dos eletrodos de grafite, uma vez que, as propriedades eletroativas dos polímeros conjugados como o poli (3-HBA) são fortemente dependentes de sua microestrutura (morfologia), as quais estão relacionadas à presença de defeitos e reticulações, sendo determinadas pelo método de síntese, presença de contra-íons na estrutura, diferentes tipos de pH do meio reacional dentre outros fatores. As possíveis explicações para a baixa eletroatividade dos eletrodos de grafite modificados com poli (3-HBA) em pH 7 e 12 podem estar relacionadas aos seguintes fatores: i) a formação de cristalitos poliméricos na superfície do eletrodo, ii) a reduzida deposição de material polimérico no eletrodo, iii) formação de material passivante na superfície do eletrodo. As análises das Figuras 35B e 35C sugerem que a formação limitada do filme constitui a explicação mais coerente. A caracterização microestrutural, a partir de micrografias, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figuras 39C e 39D) confirmam, em aspecto quantitativo, essa possível redução de material polimérico na superfície do eletrodo.

4.2.7 Estudos de caracterização microestrutural, por meio da microscopia eletrônica de varredura, dos EG e EG/3-HBA nos meios ácido, neutro e básico

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a observação e a caracterização microestrutural de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização ultraestrutural. As micrografias foram obtidas a partir dos eletrodos de grafite não-modificados e modificados com poli (3-HBA) nos três diferentes tipos de pH, previamente eletropolimerizados nas mesmas condições descritas no procedimento experimental. A Figura 39 representa as micrografias dos eletrodos EG e EG/3-HBA nos três diferentes valores de pH.

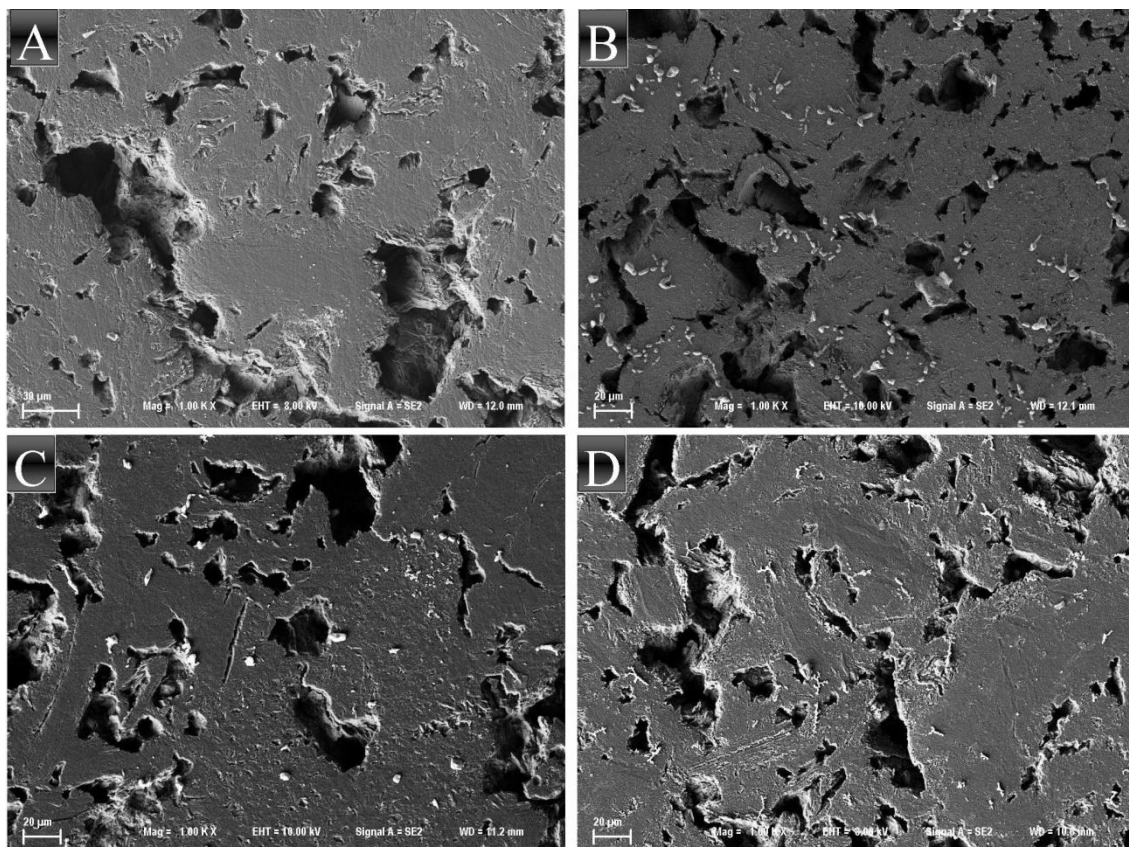


Figura 39: Micrografias de MEV com ampliação de 1000X, 10,00 kV, escala de 20 µm, dos eletrodos: (A) EG; (B) EG/3-HBA pH = 0,5; (C) EG/3-HBA pH = 7 e (D) EG/3-HBA pH = 12.

A partir das micrografias, é possível observar que a superfície do eletrodo de grafite é bastante porosa, contendo diversas cavidades ao longo de toda a extensão do eletrodo e ao comparar o eletrodo não-modificado (Figura 39A) com os eletrodos modificados com poli (3-HBA) em meio ácido (Figura 39B), neutro (Figura 39C) e básico (Figura 39D) observa-se uma modificação, deposição de material polimérico, na superfície dos três eletrodos de grafite eletropolimerizados com 3-HBA nos três diferentes valores de pH (Fig.38), com predomínio de material depositado no meio ácido confirmando os resultados obtidos nos VC da Figura 35.

4.2.8 Análise da estrutura interna a partir de difração de Raios-X

O estudo da difração de raios-X em cristais se deu com Laue (1912), quando o mesmo analisava a propagação da luz em cristais. Apesar da forma externa de um cristal fornecer indicações valiosas sobre a sua estrutura interna, a maioria dos conhecimentos sobre as estruturas dos materiais cristalinos provém da técnica de difração de raios-X.⁸¹

O procedimento empregado neste trabalho foi o método do diagrama de pó, em que a substância analisada (3-HBA) estava na forma de um pó finamente dividido, já o poli (3-HBA) devido ao seu comportamento higroscópico estava, parcialmente, pastoso no momento da análise.

A Figura 40 mostra as análises de Difração de Raios X (DRX) do 3-HBA e poli (3-HBA).

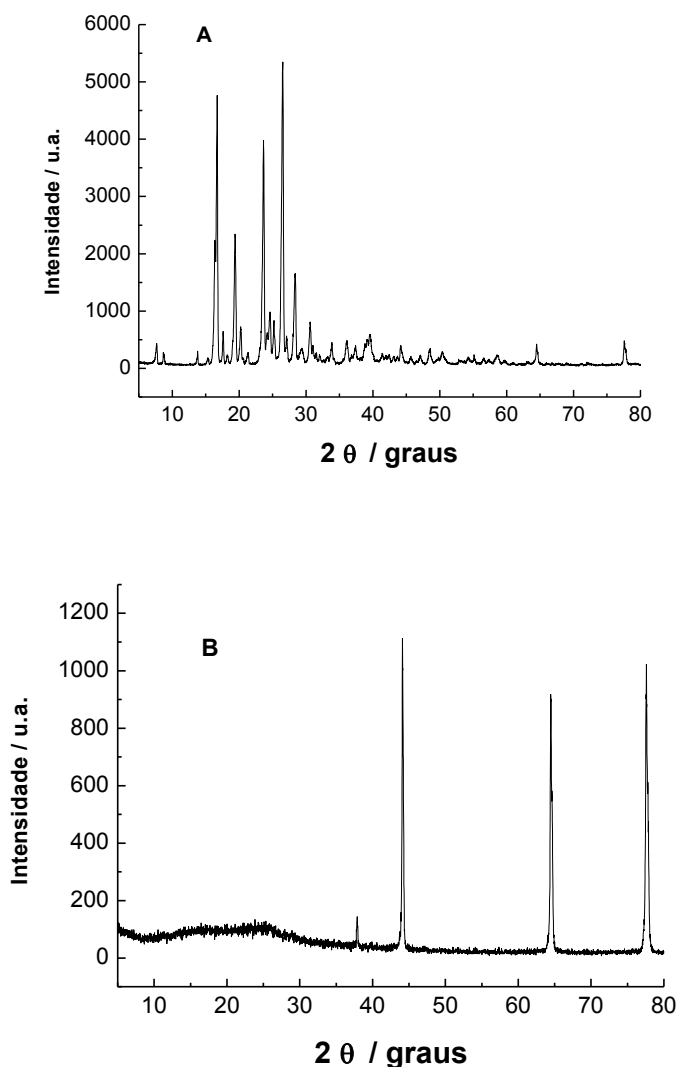


Figura 40: Padrão de difração de pó (difratograma) para; (A) 3-HBA e (B) poli (3-HBA), utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, com ângulo de espalhamento entre 5 a 80 θ com velocidade de varredura de 4° min^{-1} .

Observa-se que tanto o 3-HBA (Figura 40A) quanto o poli (3-HBA), Figura 40B, apresentam intensidades de pico característico de estrutura cristalina. Em relação ao grau de cristalinidade do monômero verifica-se um espalhamento cristalino (2θ) entre 15 e 30 graus e um espalhamento amorfo (2θ) entre 30 e 80°, já o poli (3-HBA)

apresentou um deslocamento do espalhamento cristalino com um pico em (2θ) 44° , um segundo pico em (2θ) 65° e um terceiro pico em (2θ) 78° e um espalhamento amorfo para (2θ) entre 5 a 43° . A diferença no perfil desses dois difratogramas está relacionada com a diferença que há entre as estruturas do monômero e do polímero. O perfil de difração é único para cada tipo de cristal, dessa forma, é possível caracterizar os materiais poliméricos a partir da difração de raios-X. O difratograma da Figura 40B pode ser formado pela superposição de dois ou mais padrões de difração, uma vez que, a amostra em estudo pode apresentar certo grau de impureza como a presença de íons perclorato (ClO_4^-) oriundos da eletropolimerização do 3-HBA em meio ácido (HClO_4). Entretanto, apesar de apresentar uma região amorfa, o poli (3-HBA) também apresentou picos definidos característico de substância cristalina.

4.2.9 Caracterizações estruturais, fotoquímicas, térmicas e ópticas do poli (3-HBA) e 3-HBA

A caracterização das propriedades físicas e químicas do poli (3-HBA) teve como base a eletropolimerização em meio ácido, uma vez que neste meio verificou-se uma melhor eficiência do material eletroativo formado. O 3-HBA foi eletrogerado sobre eletrodo cilindro de grafite, com área superficial maior o que propiciou a produção e extração de maior quantidade de material polimérico para medidas de FTIR, DSC, TG e EF, uma vez que tais análises não poderiam ser realizadas sobre a superfície dos EG. A Figura 41 mostra o perfil do comportamento eletroquímico de eletropolimerização do 3-HBA, em eletrodo de grafite com área superficial maior, nas mesmas condições estabelecidas para os eletrodos de grafite convencionais (Figura 27). Após a realização do procedimento de extração do poli (3-HBA) com acetonitrila, seco com sulfato de sódio anidro (remoção de água), a solução resultante foi filtrada em algodão e concentrada em rota evaporador, foram obtidas cerca de 20 mg de poli (3-HBA).

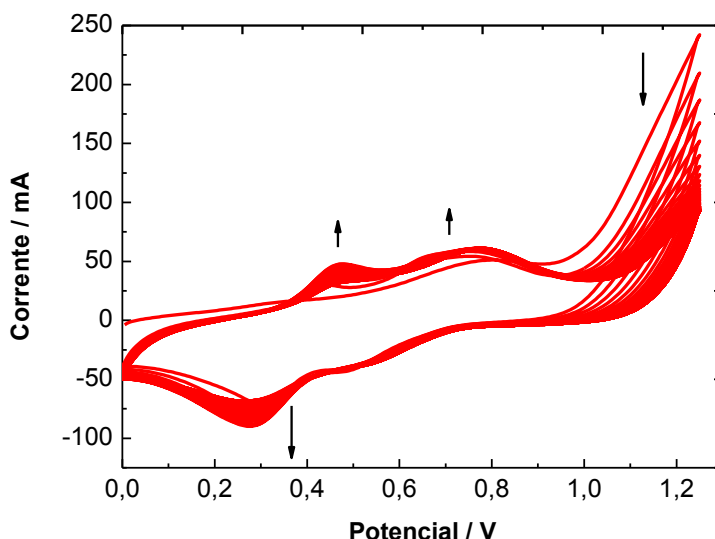


Figura 41: VC obtido pela eletropolimerização do 3-HBA sobre eletrodos de cilindro de grafite em solução de 2,5 mmol/L de 3-HBA. Eletrólito suporte: 0,50 mol/L HClO_4 , Número de ciclos = 100; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 41 que o comportamento eletroquímico de eletropolimerização é semelhante ao obtido sobre os eletrodos de grafite convencionais (Figura 27), em que há o aparecimento de uma onda redox alongada na região entre +0,32 a +0,43 e a presença de dois processos de oxidação do polímero na região ente +0,44 V e +0,68 V os quais aumentam sua atividade eletroquímica à medida que se aumenta o número de ciclos de potencial. O pico característico de oxidação do 3-HBA também é preservado em cerca de +1,12 V. Com isso pode se inferir que o mesmo material está sendo eletrogerado sobre cilindros de grafite mesmo havendo mudança na área do eletrodo de trabalho o que acarreta alterações nos valores das correntes de pico (anódica e catódica).

4.2.9.1 Espectroscopia do Ultravioleta/Visível (UV/Vis.)

A espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) envolve a espectroscopia de fótons, apresentando tanto as propriedades de partículas quanto às de onda. Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia, as moléculas sofrem transições eletrônicas. A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível depende da estrutura da molécula, sendo muito aplicada a sistemas conjugados.⁸²

A feição espectral depende do grupo cromóforo presente na estrutura da substância, se uma série de compostos apresentarem certa similaridade quanto ao grupo cromóforo, certamente, estas estruturas terão uma semelhança no aspecto espectral e mostrarão quase o mesmo comprimento de onda para a absorção da radiação ultravioleta, agora, as ondas de absorção serão deslocadas devido a efeitos de substituição ou de interação com solventes ocasionando os efeitos batocrômicos (absorção em comprimento de onda maior) e hipsocrômico (absorção em comprimento de onda menor).

As bandas atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (Bandas K) aparecem no espectro de moléculas que contém sistemas π conjugados e moléculas aromáticas que possuem substituição cromofórica. As transições $n \rightarrow \pi^*$ (também chamadas Bandas R) de grupos cromóforos isolados são “proibidas” e as bandas de absorção correspondente são caracterizadas por baixa absortividade molar. Já as bandas B (benzenóides) são características dos espectros de moléculas aromáticas e heteroaromáticas. O benzeno apresenta uma banda larga de absorção contendo picos múltiplos (estrutura fina) na região do ultravioleta: 184 nm ($E_{\text{máx.}}$ 60), 204 nm ($E_{\text{máx.}}$ 7,90) e 256 nm ($E_{\text{máx.}}$ 200). Essas bandas originam-se de transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A banda intensa a 184 nm provém de uma transição permitida. Já as bandas mais fracas a 204 e 256 nm resultam de transições proibidas na molécula do benzeno, que apresenta intensa simetria. Sabe-se que um grupo cromofórico, ligado diretamente no anel aromático, faz com que as bandas B sejam observadas em comprimentos de ondas maiores do que as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ mais intensas. Além disso, quando uma transição $n \rightarrow \pi^*$ aparece no espectro de um composto aromático que possui transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (incluindo bandas B), a transição $n \rightarrow \pi^*$ é deslocada para comprimentos de onda maiores, e, inclusive, a estrutura fina característica das bandas B pode estar ausente no caso de compostos aromáticos substituídos.⁸²

A Figura 42 mostra um estudo comparativo dos espectros de absorção no UV/Vis, do 3-HBA e do poli (3-HBA). O solvente utilizado nos ensaios foi acetonitrila P.A.

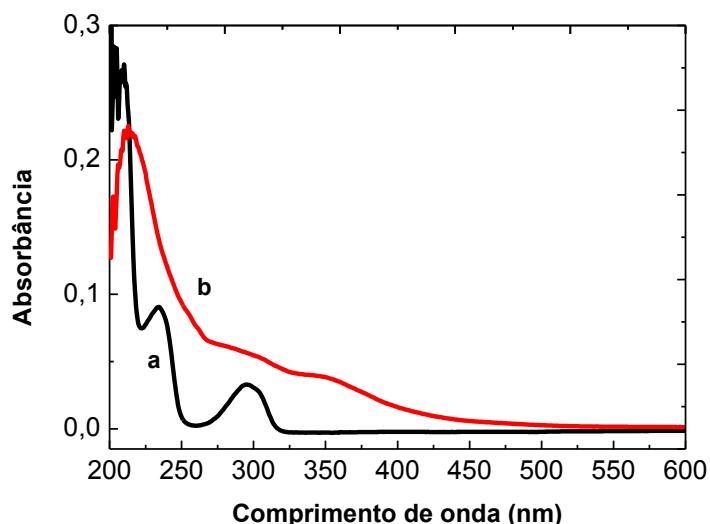


Figura 42: Espectro de absorção UV/Vis, obtidos em acetonitrila para: (a) 3-HBA e (b) poli (3-HBA).

Observando-se o espectro de UV/Vis, do 3-HBA (Figura 42a) nota-se a presença de três bandas, porém, com deslocamento batocrômico. As bandas localizam-se em 202, 230 e 294 nm. Observa-se que no espectro de absorção do poli (3-HBA), Figura 42b, que há um alargamento das bandas em comparação ao espectro de absorção do monômero, ou seja, as bandas estão mais difusas. Também é verificado um aumento na extensão de absorção do polímero da região do visível (acima de 350 nm). Este fato deve-se ao aumento da extensão de conjugação presente na estrutura do polímero; o que é esperado quando se compara a estrutura do material polimérico com a estrutura do 3-HBA.

4.2.9.2 Comportamento fluorescente do 3-HBA e poli (3-HBA) em acetonitrila

A fluorescência é a propriedade que determinados materiais têm de emitir luz quando expostos a radiações do tipo raios ultravioleta (UV), raios catódicos ou raios X. O fenômeno da fluorescência consiste na absorção de energia por um elétron, que passará do seu estado fundamental (S_0) para seu respectivo estado excitado (S_1). Esse elétron ao retornar para o seu estado fundamental liberará o excesso de energia (diferença entre S_1 e S_0) através da emissão de radiação. Este processo ocorre em tempo inferior a 0,00001 segundos.⁸³ Nesse processo as radiações absorvidas (excitação) se transformam em luz visível (emissão) com um comprimento de onda maior que o

incidente. A fluorescência tem sido usada para estudar vários sistemas químicos, físicos e biológicos.⁸⁴ A Figura 43 mostra os espectros de excitação e emissão para o 3-HBA e poli (3-HBA).

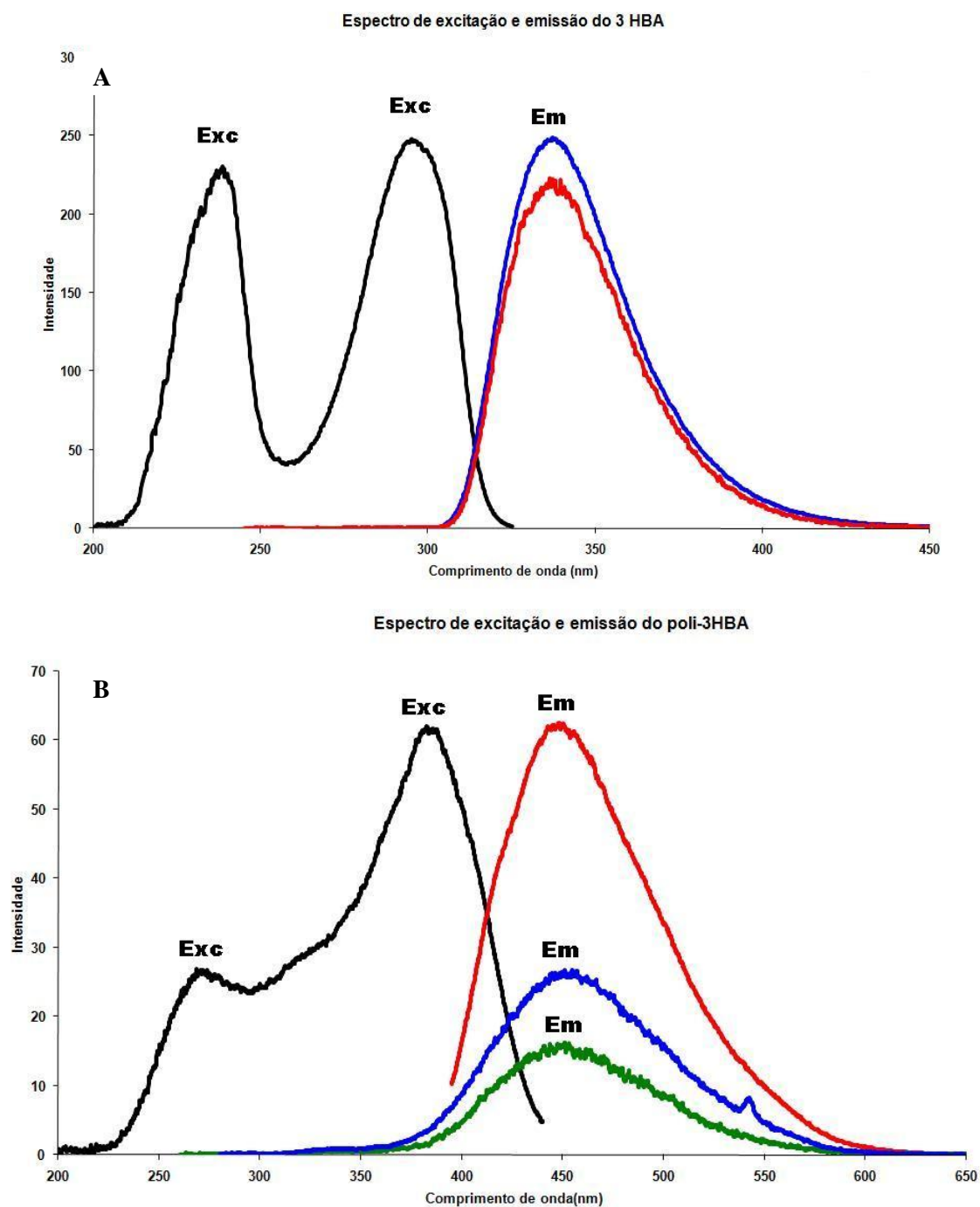


Figura 43: Espectros de excitação e emissão de fluorescência obtidos em acetonitrila, nas condições ambientes, para: (A) 3-HBA e (B) poli(3-HBA).

Os espectros de excitação e emissão de fluorescência do 3-HBA e poli (3-HBA) apresentados na Figura 43A e 43B, respectivamente, foram obtidos em acetonitrila PA

em temperatura ambiente (25 °C). O espectro de emissão do 3-HBA mostra um pico em 340 nm, a excitação apresenta dois picos (230 nm e 280 nm). Para o poli (3-HBA) o pico de emissão ocorre em 450 nm e há dois picos, em 260 nm e 370 nm para o espectro de excitação.

Observa-se um efeito batocrômico de 110 nm ao comparar o espectro de emissão do poli (3-HBA) [450 nm] com o espectro de emissão máximo do 3-HBA [340 nm]. Este fato pode estar relacionado à presença de ligações duplas conjugadas no polímero, o que reduz a energia de transição, passando o máximo de emissão de poli (3-HBA) para comprimentos de onda maiores.

4.2.9.3 Análises de DTA e TGA

Segundo Mackenzie⁸⁵ a análise térmica pode ser compreendida como um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura. Dentre as técnicas termo analíticas mais utilizadas encontra-se a Análise Térmica Diferencial (DTA), na qual se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência, e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde se mede a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento e resfriamento. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco de metal⁸⁶. A técnica de DSC pode ser usada para investigar propriedades térmicas de diversos materiais como: orgânicos, inorgânicos e poliméricos.

Em amostras poliméricas, a técnica DSC pode ser aplicada para a análise de reações de decomposição, diagramas de fase, cinética de reação, reações de desidratação, calor de adsorção, calor de reação e polimerização, calor de cristalização, fusão e sublimação, determinação de pureza, estabilidade térmica e resistência aos processos corrosivos, determinação de transição vítrea, determinação de calor específico, determinação do grau de cristalinidade e da cinética de cristalização.⁸⁷ Como o DSC permite determinações quantitativas, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo.

A respeito de uma variante das técnicas termoanalíticas, a Termogravimetria (TG), é a que acompanha a variação da propriedade física massa, da amostra em função do tempo (temperatura constante), ou em função da temperatura. A Termogravimetria

Dinâmica é a técnica mais utilizada na análise de amostras, em que se submete a amostra a uma variação constante de temperatura (controlada por um programador), em um forno, enquanto em uma balança faz-se o monitoramento da massa. Nesse caso, o aparelho empregado é denominado de termobalança e para que se tenha êxito com a aplicação da técnica descrita é necessário que se originem produtos de decomposição térmica voláteis, ou que ocorra a incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno, respectivamente diminuído ou aumentado a massa original da amostra.

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea. Entretanto, ambas as abreviaturas são aceitas pela IUPAC. Esta técnica é amplamente utilizada para caracterização de polímeros, fármacos, alimentos, compostos orgânicos e inorgânicos.⁸⁸

Neste trabalho utilizou-se a técnica de TGA acoplada à DSC. Análise Térmica Diferencial, que é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A Figura 45 mostra o termograma obtido para o 3-HBA.

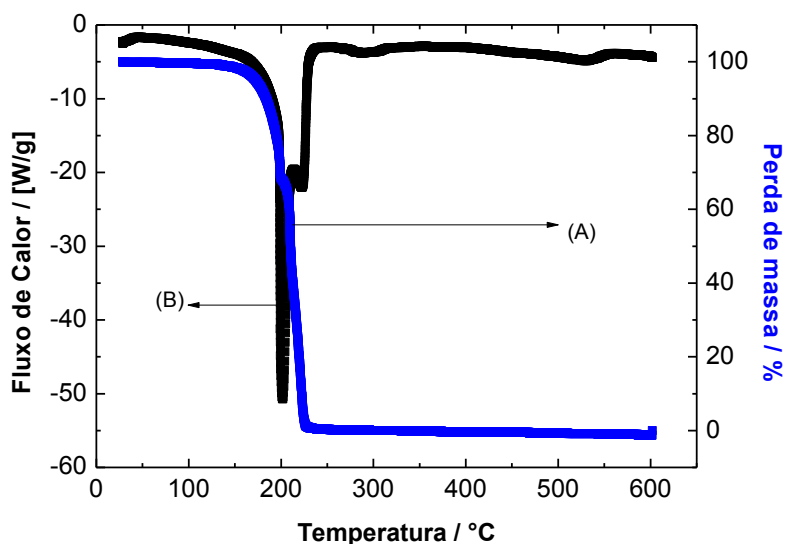


Figura 44: Termograma obtido para o 3-HBA onde a curva (A) representa a perda de massa do material (TGA) e a curva (B) representa a variação de energia envolvida no processo (DSC).

Observa-se que a estabilidade térmica do ácido 3-hidroxibenzóico está compreendida entre 25 a 197 °C. A partir da temperatura de 197 °C inicia-se o processo de decomposição observado na curva de perda de massa. A perda de massa do 3-HBA se torna pronunciada com o aumento da temperatura em até 95 % de perda de massa, o que evidencia a decomposição térmica do referido ácido. Vale ressaltar que o processo de decomposição é acompanhado pela fusão do monômero, o qual se inicia a 204 °C como pode ser observado nos termogramas de TGA e DTA (Figura 44). O resultado é consistente com o valor da temperatura de fusão reportado na literatura para o monômero (201 a 204 °C).⁷⁹ Logo após a fusão observa-se o início da decomposição que segue até, aproximadamente, 550 °C, representando a perda de 100 % da massa da amostra. Na verdade, o término da fusão acelera o processo de decomposição e, no termograma de DSC, é observado um ombro (pico) a 248 °C provavelmente relacionado ao processo de decomposição do 3-HBA.

O poli (3-HBA) mostrou uma curva térmica mais complexa, com alguns estágios de perda de massa, conforme ilustra a Figura 45, a seguir.

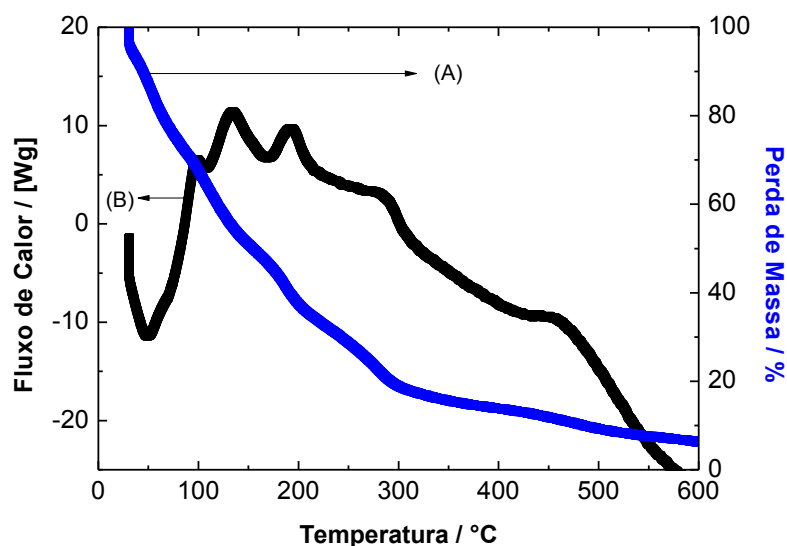


Figura 45: Termograma obtido para o poli (3-HBA) onde a curva (A) representa a perda de massa do material (TGA) e a curva (B) representa a variação de energia envolvida no processo (DTA).

É importante observar uma endoterma entre 45 e 85 °C que pode estar representando a evaporação da acetonitrila (solvente utilizado na extração, PE = 82 °C)⁸⁰. Há uma perda de massa constante entre 40 e 550 °C, representando um total de quase 100% da massa da amostra.

Outro aspecto importante é que a perda de massa, a partir de 300 °C, ocorre lentamente. Isto acontece pelo fato de que o aquecimento pode propiciar um processo de polimerização adicional. Evidência favorável a este fato é a melhora da estabilidade térmica do sistema, onde a perda de massa observada foi menos pronunciada que a observada no estágio anterior. Portanto, observa-se que há uma maior complexidade para a interpretação dos dados em relação à diferenciação dos processos ocorridos, pois ao comparar os termogramas do monômero e do polímero percebe-se uma sobreposição dos processos de fusão e decomposição. Entretanto, não é possível sugerir que o polímero formado apresenta menor ou maior estabilidade térmica em relação ao 3-HBA, pois as condições de análise não foram às mesmas, e o material polimérico por ser muito higroscópico, o que torna os resultados de TGA e DTA relativamente imprecisos.

4.2.9.4 Espectros de FTIR

A espectroscopia de absorção de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica baseada na frequência com que as ligações químicas vibram quando submetidas à radiação eletromagnética. A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior interesse para a química orgânica está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .⁸⁹

Os grupos funcionais e as ligações polares de elementos como o nitrogênio, silício, carbono, enxofre além de outros absorvem em comprimentos de onda específicos, as quais correspondem a níveis de onda da molécula, níveis vibracionais. Essas frequências dependem da análise conformacional da molécula, das massas dos átomos e do acoplamento vibracional. Sendo assim, a espectroscopia FTIR pode ser usada para medir tanto qualitativamente como quantitativamente esses elementos numa determinada amostra.⁹⁰

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula, “impressão digital,” certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem aproximadamente na mesma frequência, essa sobreposição ocorre independentemente da estrutura da molécula. Portanto, a identificação de bandas características de determinados grupos funcionais, associada a uma minuciosa análise do espectro, vinculada à consulta de

Tabelas, de informações estruturais úteis, contribuem para fazer a elucidação das estruturas de interesse.

Os estudos de Infravermelho foram realizados com o propósito de identificar os grupos funcionais predominantes no poli (3-HBA) obtido por eletropolimerização do 3-HBA e, principalmente, analisar as principais modificações ocorridas no espectro do polímero quando comparado ao do monômero. Esses espectros experimentais serão comparados com os espectros teóricos obtidos para os possíveis nonâmeros formados a partir da polimerização do 3-HBA. A Figura 46 mostra a comparação entre os espectros FTIR, experimentais, obtidos para o 3-HBA e poli (3-HBA).

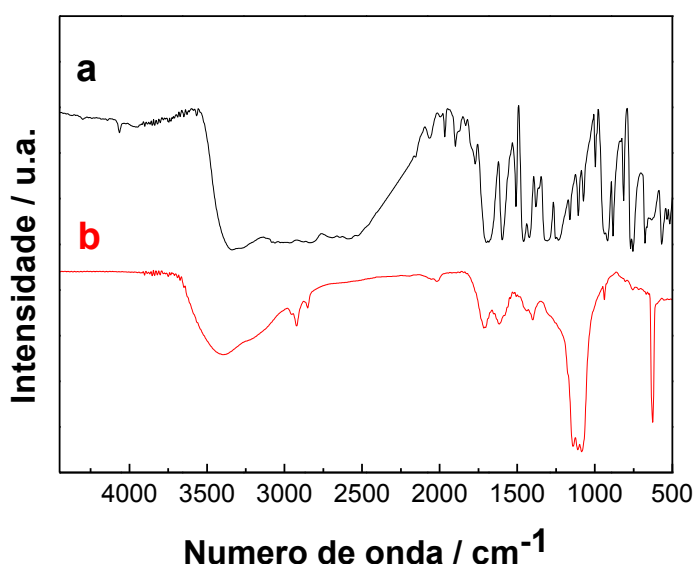


Figura 46: Espectros comparativos de FTIR obtidos em pastilhas de KBr para: (a) 3-HBA e (b) poli(3-HBA) eletropolimerizado em pH ácido (0,5); com 20 ciclos consecutivos em resolução de 4 cm^{-1} .

Devido à presença de vários grupos funcionais na molécula do 3-HBA, é possível identificar um espectro de estrutura complexa (Figura 46a). Para o espectro FTIR do 3-HBA, na região de 3350 cm^{-1} , observa-se uma larga banda característica de deformação axial O-H de ácidos carboxílicos. Outra banda de relevante importância localiza-se em 1696 cm^{-1} a qual representa uma deformação axial C=O, característica de ácidos carboxílicos. Os picos conseguintes encontram-se de forma mais complexa, entretanto, na sua grande maioria, representam deformações típicas de compostos aromáticos; em 1577 e 1468 cm^{-1} são deformações axiais C=C aromáticos; em 1391 cm^{-1} ocorre uma deformação angular C-O-H típica de compostos fenólicos; em 1217 cm^{-1} também existe uma deformação axial C-O característica de compostos fenólicos, e,

finalizando, por volta de 877 e 714 cm^{-1} encontramos deformações C-H angulares fora do plano de características de compostos aromáticos.

O polímero formado a partir da eletropolimerização do 3-HBA apresentou um espectro modificado (Figura 46 b), considerando o espectro do monômero de partida (Figura 46 a), com destaque para algumas observações. O espectro do poli (3-HBA) apresentou um menor número de picos representativos dos grupos funcionais, presentes em sua estrutura. Na região de 3.400 cm^{-1} ainda está presente, mas com um perfil diferente, uma banda alargada intensa característica de deformação O-H de ácidos carboxílicos. Em 1.706 e 1.627 cm^{-1} ocorrem bandas atribuídas a C=O de ácidos carboxílicos com uma provável sobreposição com outras bandas. O perfil e a proximidade desses picos tornam este resultado relativamente impreciso, pois, esta região abrange outras possibilidades de deformações de grupos funcionais distintos.

Assim como no 3-HBA, o espectro do poli (3-HBA) em 1.399 cm^{-1} apresentou deformações axiais C=C de compostos aromáticos. E, por fim, entre 1.147 e 1.066 cm^{-1} ocorreu uma deformação axial assimétrica C-O-C bastante intensa e característica de éteres. Através da análise realizada dos espectros obtidos é possível perceber uma diferença relevante quanto ao aparecimento da banda característica de éteres (C-O-C) em 1.066 cm^{-1} no espectro do poli (3-HBA). Este fato permite sugerir que a polimerização está acontecendo através da hidroxila fenólica presente no anel aromático, pois a banda O-H característica de ácidos carboxílicos se mantém preservada no espectro do polímero, descartando assim, a possibilidade da polimerização ter ocorrido através deste grupamento. Essa discussão será retomada no mecanismo proposto para a reação de eletropolimerização do 3-HBA.

4.3 ESTUDO TEÓRICO DO 3-HBA

4.3.1 Estudo mecânico quântico da reação de eletropolimerização do 3-HBA e modelagem molecular de seus oligômeros propostos

A Figura 47, a seguir, apresenta a superfície de energia potencial do 3-HBA com os dois principais ângulos de diedro livre (torções do O(B)-C7-C1-C6 e O(C)-C3-C2-C1), variando de 10 em 10 graus, obtidos a partir da análise conformacional sistemática, utilizando o método RM1. A estrutura de mínimo global encontrada nessa superfície de

energia potencial foi selecionada para os cálculos DFT.

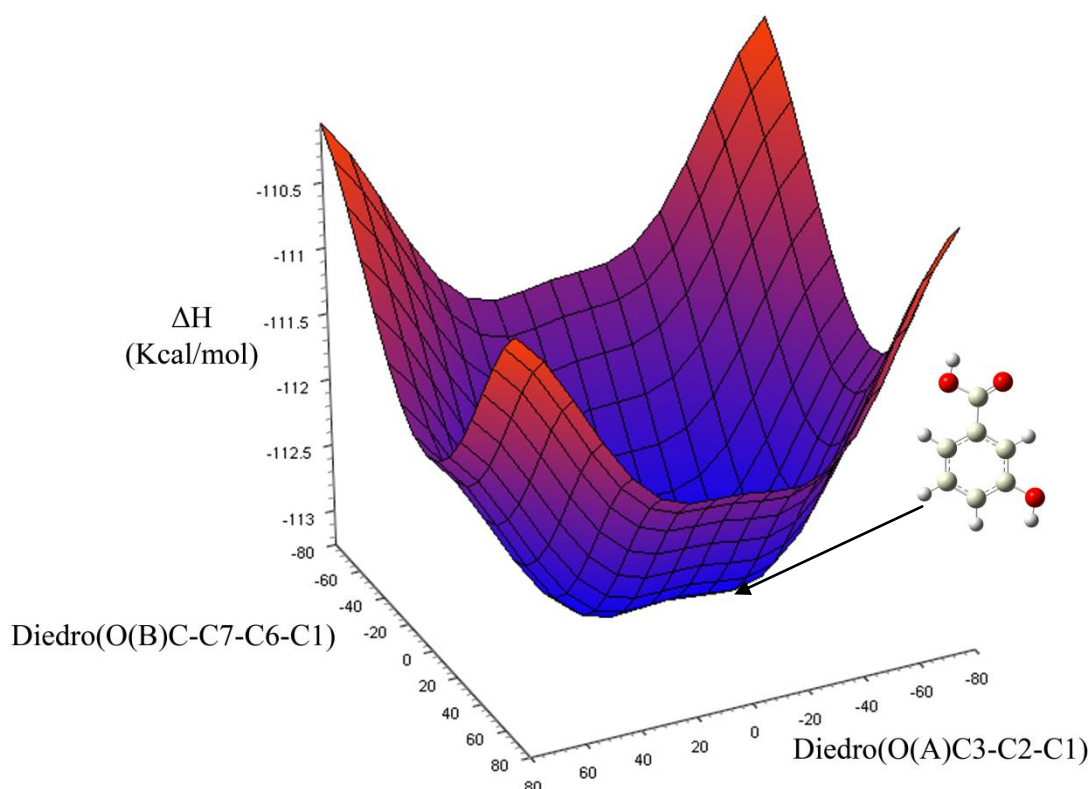


Figura 47: Superfície de energia potencial do 3-HBA obtida para uma análise conformacional sistemática, usando RM1, relacionada com os seus dois principais ângulos diedros livres.

Os parâmetros geométricos obtidos dos cálculos DFT, como comprimento de ligação, ângulos e diedros estão representados na Tabela 10 para o 3-HBA, cr3-HBA, r3-HBA, 3-HBA_{Adp}, r3-HBA_{Adp}.

Tabela 10: Comprimento de ligação em angstroms, ângulos de ligação e ângulos diedro em graus para o 3-HBA, cr3-HBA, r3-HBA, 3-HBA_{Adp}, r3-HBA_{Adp}, função de base:opt ub3lyp/6-31g(d).

Interações	3-HBA	cr3-HBA	r3-HBA	3-HBA _{Adp}	r3-HBA _{Adp}
C1-C2	1,395	1,399	1,397	1,395	1,399
C1-C6	1,395	1,402	1,427	1,395	1,402
C1-C7	1,540	1,483	1,488	1,540	1,483
C2-C3	1,395	1,493	1,396	1,395	1,403
C2-H	1,100	1,092	1,084	1,100	1,092
C3-C4	1,395	1,406	1,400	1,374	1,405

C3-O(C)	1,430	1,372	1,366	1,430	1,372
C4-C5	1,395	1,394	1,396	1,395	1,394
C4-H	1,100	1,091	1,089	1,100	1,091
C5-C6	1,395	1,400	1,392	1,395	1,400
C5-H	1,100	1,094	1,086	1,100	1,094
C6-H	1,100	1,093	1,084	1,100	1,093
C7-O(A)	1,301	1,219	1,215	1,301	1,219
C7-O(B)	1,301	1,365	1,359	1,301	1,365
O(C)-H	0,960	1,002	-	0,960	1,002
O(B)-H	1,000	1,009	0,975	-	-
C2-C1-C6	120,0	121,2	120,6	120,0	121,2
C2-C1-C7	120,0	120,5	117,3	120,0	120,5
C6-C1-C7	120,0	118,3	122,0	120,0	118,3
C1-C2-C3	120,0	117,8	119,7	120,0	117,8
C1-C2-H	120,0	121,6	120,1	120,0	121,6
C3-C2-H	120,0	120,6	120,2	120,0	120,6
C2-C3-C4	120,0	122,2	119,9	120,0	122,2
C2-C3-O(C)	120,0	115,3	117,3	120,0	115,3
C4-C3-O(C)	120,0	122,5	122,7	120,0	122,5
C3-C4-C5	120,0	118,6	119,9	120,0	118,6
C3-C4-H	120,0	120,7	119,9	120,0	120,7
C5-C4-H	120,0	120,7	120,2	120,0	120,7
C4-C5-C6	120,0	120,6	120,6	120,0	120,6
C4-C5-H	120,0	119,8	119,4	120,0	119,8
C6-C5-H	120,0	119,7	120,0	120,0	119,7
C1-C6-C5	120,0	119,7	119,1	120,0	119,7
C1-C6-H	120,0	120,1	120,0	120,0	120,1
C5-C6-H	120,0	120,2	120,0	120,0	120,2
C1-C7-O(A)	119,9	128,2	125,1	119,9	128,2

C1-C7-O(B)	119,9	112,5	113,0	119,9	112,5
O(A)-C7-O(B)	120,2	119,3	121,8	120,2	119,3
C3-O(C)-H	109,5	112,0	-	109,5	112,8
C7-O(B)-H	88,2	112,8	105,4	-	-
C6-C1-C2-C3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C6-C1-C2-H	180,0	-180,0	-180,0	180,0	-180,0
C7-C1-C2-C3	-180,0	179,9	-180,0	-180,0	179,9
C7-C1-C2-H	-0,1	-0,1	0,0	-0,1	-0,1
C2-C1-C6-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C1-C6-H	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0
C7-C1-C6-C5	-180,0	-179,9	180,0	-180,0	-179,9
C7-C1-C6-H	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
C2-C1-C7-O(A)	0,0	-179,3	0,0	0,0	-179,3
C2-C1-C7-O(B)	180,0	0,7	-180,0	180,0	0,7
C6-C1-C7-O(A)	180,0	0,6	-180,0	180,0	0,6
C6-C1-C7-O(B)	0,0	-179,3	0,0	0,0	-179,3
C1-C2-C3-C4	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0
C1-C2-C3-O(C)	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0
H-C2-C3-C4	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
H-C2-C3-O(C)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C3-C4-C5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
C2-C3-C4-H	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
O(C)-C3-C4-C5	-180,0	-180,0	180,0	-180,0	-180,0
O(C)-C3-C4-H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C2-C3-O(C)-H	132,4	-179,7	-	132,4	-179,7
C4-C3-O(C)-H	-47,6	0,4	-	-47,6	0,4
C3-C4-C5-C6	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,1
C3-C4-C5-H	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0
H-C4-C5-C6	-180,0	180,0	180,0	-180,0	180,0

H-C4-C5-H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-C1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-H	180,0	-180,0	180,0	180,0	-180,0
H-C5-C6-C1	180,0	180,0	-180,0	180,0	180,0
H-C5-C6-H	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C1-C7-O(B)-H	-84,9	-179,9	180,0	-	-
O(A)-C7-O(B)-H	95,1	0,1	0,0	-	-

Em relação aos parâmetros geométricos relacionados à comparação das principais variações do 3-HBA e seus intermediários verificou-se que entre 3-HBA e cr3-HBA houve uma redução de 7% no comprimento da ligação C7-O(A) e entre o 3-HBA e o r3-HBA, um acréscimo de 5% no comprimento da ligação do C3-O(C), essas variações no comprimento das ligações do 3-HBA em relação aos seus intermediários estão diretamente vinculadas à variação da densidade eletrônica em cada estrutura (Fig. 48).

Em relação aos ângulos de ligação do 3-HBA em comparação ao cr3-HBA, observou-se uma redução de 4% do ângulo de ligação C2-C3-O(C) e um acréscimo de 7% no ângulo de ligação C1-C7-O(A), além de uma redução de 6% no ângulo de ligação C1-C7-O(B) e um aumento de 27% no ângulo de ligação do C7-O(B)-H. As variações relevantes dos parâmetros geométricos juntamente com as variações das ordens de ligação, distribuição de carga atômica e o *gap* energético dos orbitais de fronteira foram salutaras para propor o mecanismo teórico de polimerização do poli (3-HBA) em comparação com os dados experimentais que serão discutidos posteriormente.

A Tabela 11, obtida dos cálculos DFT, mostra a ordem de ligação para o 3-HBA e intermediários: cr3-HBA, r3-HBA, 3-HBAdp, r3-HBAdp.

Tabela 11: Representa a ordem de ligação do 3-HBA e de seus intermediários utilizando a função de base: opt ub3lyp/6-31g(d) pop= nboread, método nbo.

Ligações	3-HBA	cr3-HBA	r3-HBA	3-HBA _{dp}	r3-HBA _{dp}
C1-C2	1,376	1,488	1,470	1,396	1,389
C1-C6	1,383	1,279	1,309	1,391	1,365
C1-C7	1,012	0,996	1,005	0,947	1,020
C2-C3	1,407	1,202	1,159	1,405	1,370
C2-H	0,887	0,870	0,897	0,889	0,896
C3-C4	1,385	1,228	1,154	1,394	1,370
C3-O(C)	0,979	1,179	1,511	0,948	1,026
C4-C5	1,437	1,547	1,537	1,423	1,436
C4-H	0,910	0,891	0,909	0,924	0,913
C5-C6	1,434	1,290	1,357	1,443	1,439
C5-H	0,911	0,887	0,908	0,924	0,911
C6-H	0,906	0,880	0,866	0,898	0,902
C7-O(A)	1,725	1,763	1,743	1,468	1,654
C7-O(B)	1,037	1,048	1,033	1,466	1,120
O(C)-H	0,747	0,693	-	0,764	0,739
O(B)-H	0,686	0,683	0,715	-	-

Na Tabela 11 verificou-se um aumento na ordem de ligação em torno de 54% para o C3-O(C), mais ligante, entre o r3-HBA e o 3-HBA e uma redução de 3% na ordem de ligação do C6-H, menos ligante, para o r3-HBA em relação ao 3-HBA. Essa redução na ordem de ligação (C6-H) no r3-HBA evidencia um possível sítio de reação na posição orto, que precede a retirada de um elétron do 3-HBA para a formação do cr3-HBA e a eliminação do próton fenólico para o meio (r3-HBA). A liberação do hidrogênio fenólico para o meio é justificada pela redução da ordem de ligação (O(C)-H) de 8 % do 3-HBA para o cr3-HBA (desprotonação eletroquímica). Essa discussão será retomada no mecanismo de polimerização, em meio ácido, do poli (3-HBA).

A densidade eletrônica, baseada na escala uniforme dos valores mínimos e máximos do potencial eletrostático, está representada abaixo (Figura 48) para a estrutura do 3-HBA e seus intermediários:

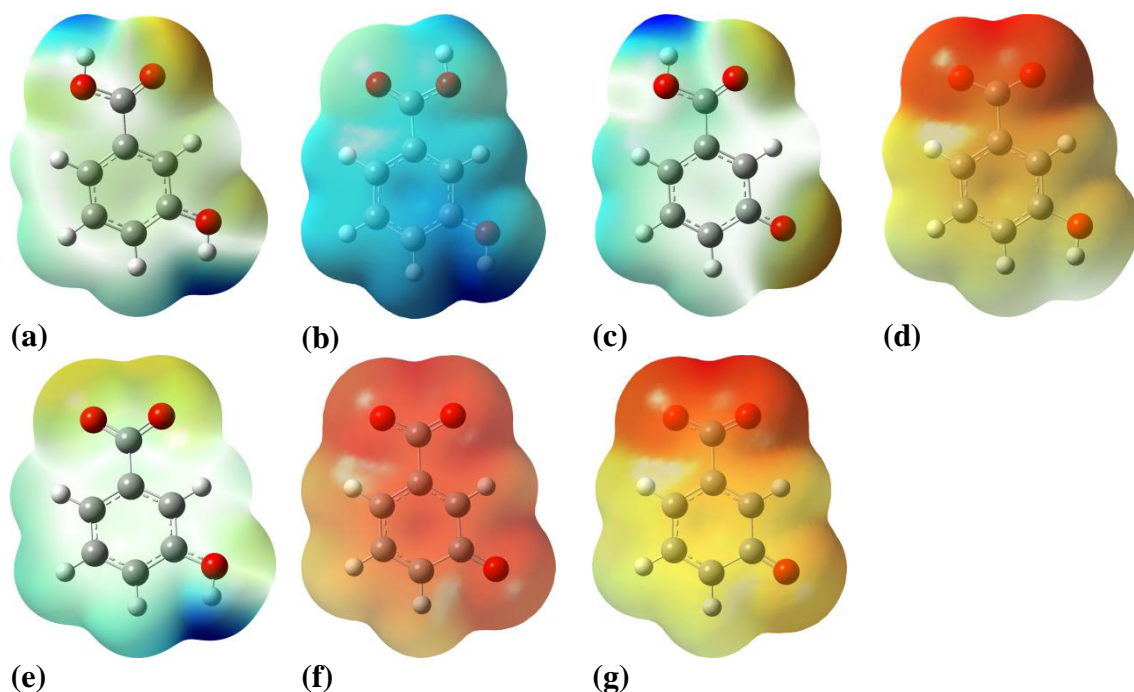


Figura 48: Isosuperfície do potencial eletrostático do 3-HBA (48a) e seus intermediários: cr3-HBA (48b), r3-HBA (48c), 3-HBAdp (48d), r3-HBAdp(48e); 3-HBAddp (48f) e r3-HBAddp(48g), em que a cor azul refere-se a carga positiva, a cor vermelha a carga negativa (aumento da densidade eletrônica) e as cores intermediárias a essas do mapa de potencial eletrostático representam o aumento ou diminuição da densidade eletrônica.

Os mapas de potencial eletrostático (EPM) do 3-HBA e de seus intermediários investigados (Figura 48) corroboram para elucidar o mecanismo de eletropolimerização em meio ácido do poli (3-HBA). O processo em meio ácido envolve primeiramente a perda de um elétron do 3-HBA (Figura 48a) para o eletrodo, formando-se o cátion radical, cr3-HFA (Figura 48b) que imediatamente perde um próton (devido à redução da ordem de ligação, O(C)-H) para a solução, formando-se o radical livre r3-HBA (Figura 48c). Essas espécies se emparelham na superfície do eletrodo, onde se propaga a reação de eletropolimerização. A Figura 48 mostra que a retirada de um elétron do monômero distribui momentaneamente o potencial positivo resultante por toda a molécula, que então perde um próton para a solução, formando o radical livre r3-HBA, que propaga a reação de eletropolimerização sobre a superfície do eletrodo. Por outro lado, em meio básico, a remoção de um elétron de uma espécie desprotonada, e, portanto com o potencial eletrostático negativo principalmente sobre o grupo carboxilato (Figura 48d), que então se torna neutra com a oxidação, ao formar o radical livre desprotonado, Figura 48e, cuja distribuição de potencial eletrostático mostra uma região mais positiva

sobre o hidrogênio da hidroxila, como um fenol. Para elucidar o mecanismo de polimerização do 3-HBA e determinar a provável estrutura do polímero formado, orbitais de fronteira, modificações em ordens de ligação e distribuições de cargas atômicas parciais do 3-HBA e de seus intermediários foram investigados em conjunto e de forma detalhada.

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o 3-HBA neutro apresentou o oxigênio do grupo OH ligado a carboxila como átomo com carga parcial mais negativa, seguido do oxigênio do grupo OH ligado ao anel aromático. O carbono 3 do anel (ligado a OH) apresentou carga positiva menor que a carga positiva do carbono 7 da carboxila. Isso pode ser explicado pelo fato do carbono 7 estar mais oxigenado. Essas cargas parciais do 3-HBA estão representadas na Figura 49, a seguir:

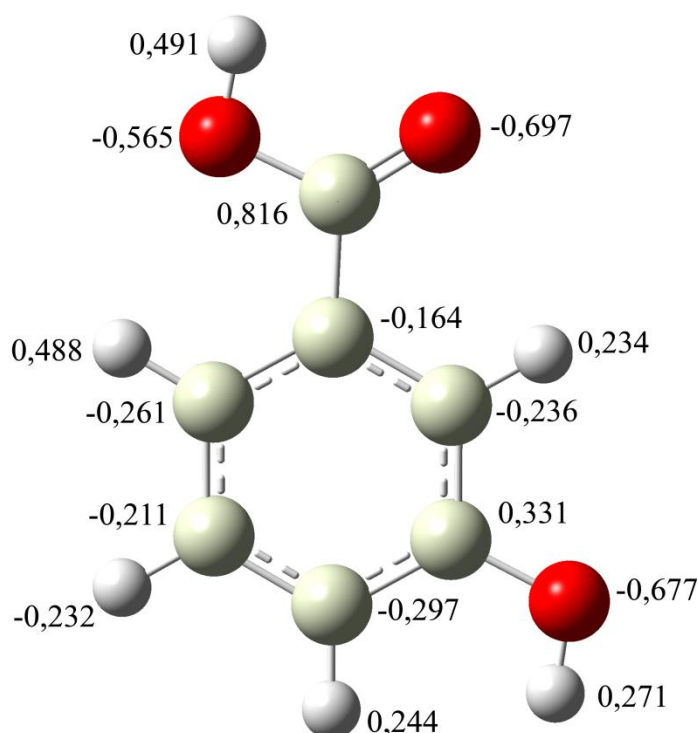


Figura 49: Distribuição parcial de carga para o 3-HBA pelo método ChelpG.

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o cátion radical do cr3-HBA apresentou uma distribuição parcial de carga semelhante a do 3-HBA, com alguns valores de carga substancialmente maiores, destacando o carbono 3 (ligado ao grupo OH) que apresentou uma carga positiva,

consideravelmente, superior a carga do carbono 3 no 3-HBA (Tabela 12). As cargas parciais atômicas do cr3-HBA estão representadas na Figura 50, a seguir:

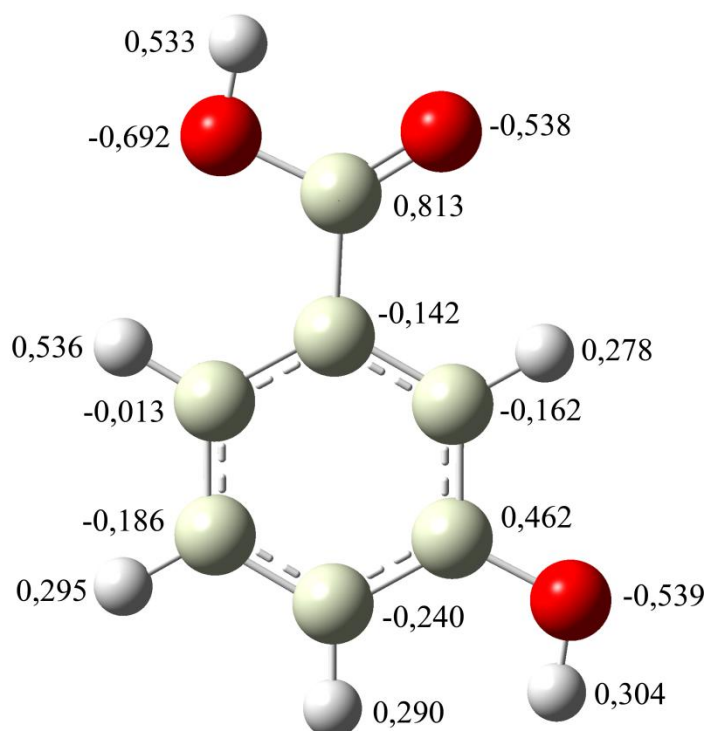


Figura 50: Distribuição parcial de carga para o cr3-HBA pelo método ChelpG.

Já os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o r3-HBA apresentou uma distribuição parcial de carga diferente do 3-HBA com alguns valores de carga ainda maiores que os do cr3-HBA destacando-se o carbono 6 e o oxigênio fenólico, O(C), que apresentaram um acréscimo de carga de 50% e 30%, respectivamente (Tabela 12). As cargas parciais atômicas obtidas pelo método ChelpG para o r3-HBA estão representadas na Figura 51, a seguir:

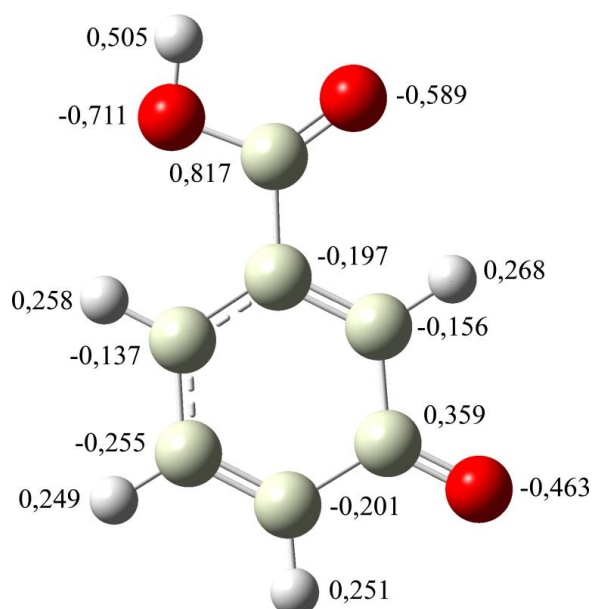


Figura 51: Distribuição parcial de carga para o r3-HBA pelo método ChelpG.

Enquanto que os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que devido a ressonância na carboxila há uma equivalência de carga entre os átomos de oxigênio ligados ao C7, no 3-HBA_{Adp}. O carbono 3 do anel (ligado a OH) apresentou carga positiva menor que a carga positiva do carbono 7 da carboxila, isso pode ser explicado pelo fato do carbono 7 estar mais oxigenado. Essas cargas parciais 3-HBA_{Adp} estão representadas na Figura 52, a seguir:

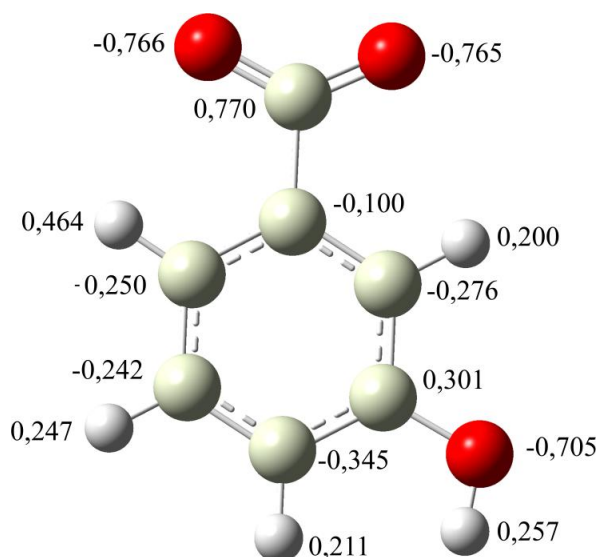


Figura 52: Distribuição parcial de carga para o 3-HBA_{Adp} pelo método ChelpG.

Os resultados de distribuição parcial de carga, pelo método ChelpG, mostraram que o r3-HBA_{Adp} apresentou o oxigênio do grupo OH ligado ao anel aromático como

átomo com carga parcial mais negativa, seguido dos oxigênios do grupo acetato. O carbono 3 do anel (ligado a OH) apresentou carga positiva menor que a carga positiva do carbono 7 da carboxila, isso pode ser explicado pelo fato do carbono 7 estar mais oxigenado. Essas cargas parciais do r3-HBAdp estão representadas na Figura 53, a seguir:

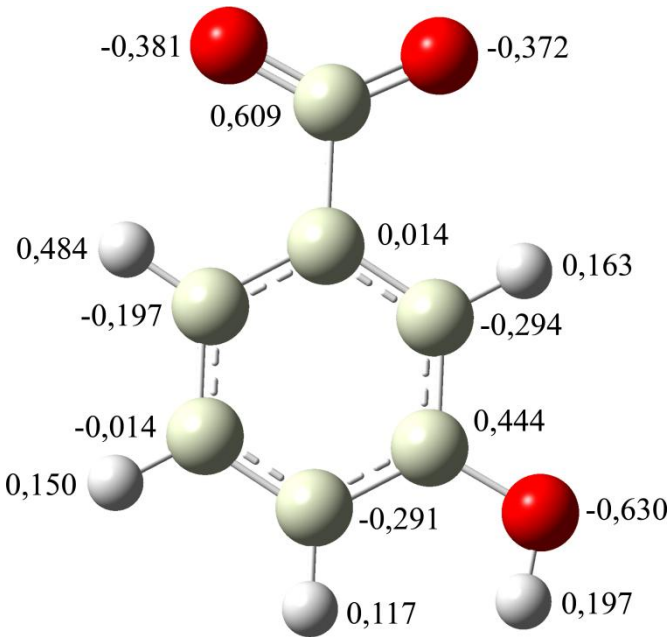


Figura 53: Distribuição parcial de carga para o r3-HBAdp pelo método ChelpG.

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre as cargas atômicas parciais do 3-HBA e dos seus intermediários obtidas através do método de Carga do Potencial Eletrostático (ChelpG), com as cargas atômicas dos mesmos analisadas através do método de análise natural de população (NPA).

Tabela 12: Distribuição de cargas atômicas parciais com os métodos ChelpG e NPA para 3-HBA e seus intermediários.

Átomos	Métodos	3-HBA	cr3-HBA	r3-HBA	3-HBAdp	r3-HBAdp
C1	ChelpG	-0,164	-0,142	-0,197	-0,100	0,014
	NPA	-0,169	-0,142	-0,185	-0,108	-0,176
C2	ChelpG	-0,236	-0,162	-0,156	-0,276	-0,294
	NPA	-0,227	-0,149	-0,153	-0,258	-0,247
C3	ChelpG	0,331	0,462	0,359	0,301	0,444
	NPA	0,307	0,435	0,273	0,287	0,331

C4	ChelpG	-0,297	-0,240	-0,201	-0,345	-0,291
	NPA	-0,268	-0,233	-0,199	-0,320	-0,290
C5	ChelpG	-0,211	-0,186	-0,255	-0,242	-0,014
	NPA	-0,226	-0,181	-0,242	-0,246	-0,214
C6	ChelpG	-0,261	-0,013	-0,137	-0,250	-0,197
	NPA	-0,227	-0,022	-0,154	-0,230	-0,218
C7	ChelpG	0,816	0,813	0,817	0,770	0,609
	NPA	0,778	0,803	0,816	0,729	0,771
O(C)	ChelpG	-0,677	-0,539	-0,463	-0,705	-0,630
	NPA	-0,715	-0,536	-0,592	-0,735	-0,690
O(A)	ChelpG	-0,697	-0,538	-0,589	-0,765	-0,372
	NPA	-0,573	-0,526	-0,562	-0,762	-0,513
O(B)	ChelpG	-0,565	-0,692	-0,711	-0,766	-0,381
	NPA	-0,704	-0,719	-0,399	-0,763	-0,259
H(O(C))	ChelpG	0,271	0,304	-	0,257	0,197
	NPA	0,278	0,315	-	0,261	0,267
H(C2)	ChelpG	0,234	0,278	0,268	0,200	0,163
	NPA	0,244	0,282	0,275	0,211	0,239
H(C4)	ChelpG	0,244	0,290	0,251	0,211	0,117
	NPA	0,246	0,292	0,256	0,214	0,246
H(C5)	ChelpG	0,232	0,295	0,249	0,247	0,150
	NPA	0,249	0,300	0,256	0,250	0,259
H(C6)	ChelpG	0,488	0,536	0,258	0,464	0,484
	NPA	0,488	0,538	0,261	0,469	0,493
H(O(B))	ChelpG	0,491	0,533	0,505	-	-
	NPA	0,519	0,542	0,505	-	-

Diante desses resultados verifica-se uma pequena discrepância entre as cargas parciais atômicas de alguns átomos ao comparar o método ChelpG com o NPA; porém, conforme já descrito para o 3-HFA as carga atômicas descritas pelo método ChelpG são

consideradas superiores às cargas obtidas pelo método NPA, uma vez que elas dependem muito menos do método de base teórica utilizada para calcular a função de onda e, portanto, o mapa do potencial eletrostático.

A determinação dos pKas do 3-HBA a partir do método semi-empírico PM6 (moléculas solvatadas), apresentou uma boa correlação com os valores experimentais, uma vez que, os valores teóricos mostraram um $pK_{a1}=4,09$ com variação de 0,03 em relação ao experimental ($pK_{a1}=4,06$)⁸⁰ e um $pK_{a2}=9,88$ com variação de 0,04 em relação ao experimental ($pK_{a2}=9,92$)⁸⁰.

As superfícies dos orbitais de fronteira para o 3-HBA e os intermediários estão representadas na Figura 54. O HOMO do 3-HBA (Fig. 54 a) com característica ligante encontra-se localizado nos carbonos 5 e 6 do anel, já o LUMO do 3-HBA (Fig. 54b) com característica antiligante está localizado na carboxila e o SOMO alfa (Fig. 54 c) e o SOMO beta (Fig. 54 d) do cr3-HBA3-HBA com localizações similares sobre o anel aromático (carbonos 2, 3, 4 e 6). O SOMO alfa (Fig.54e) e o SOMO beta (Fig.54f) do r3-HBA estão centrados basicamente no carbono 6 do anel aromático.

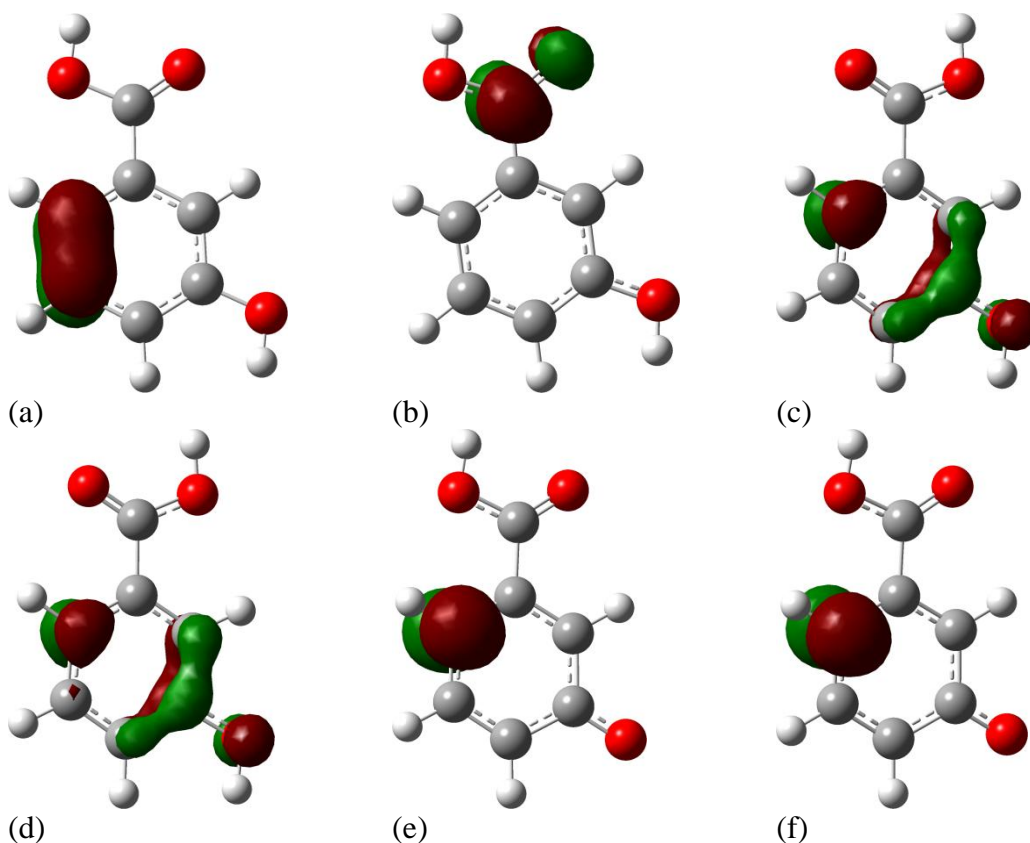


Figura 54: Orbitais de fronteira para o 3-HBA e intermediários: (a) HOMO 3-HBA, (b) LUMO 3-HBA, (c) SOMO alfa cr3-HBA, (d) SOMO beta cr3-HBA, (e) SOMO alfa r3-HBA, (f) SOMO beta r3-HBA.

A Figura 55 mostra a localização dos orbitais de fronteira para as estruturas desprotonadas do 3-HBA, em que o HOMO do 3-HBAdp (Figura 55a) e SOMO beta do r3-HBAdp (Figura 55d) encontram-se localizado sobre os átomos de oxigênio de carboxila, enquanto que o LUMO do 3-HBAdp (Figura 55b) encontra-se distribuído sobre os carbonos 4 e 5 do anel aromático. Em relação ao r3-HBAdp observa-se que o SOMO alfa (Figura 55c) localiza-se sobre o anel aromático concentrando-se também sobre a hidroxila fenólica. Em relação à forma duplamente desprotonada (3-HBAddp), meio básico acima do pK_{a2} , observa-se que o HOMO (Figura 55e) está localizado praticamente no carbono 6 e o LUMO (Figura 55f) nos carbonos 4 e 5 do anel aromático. Já o radical do 3-HBAddp apresenta o SOMO alfa (Figura 55g) e o SOMO beta (Figura 55h) localizado sobre o oxigênio da carbonila.

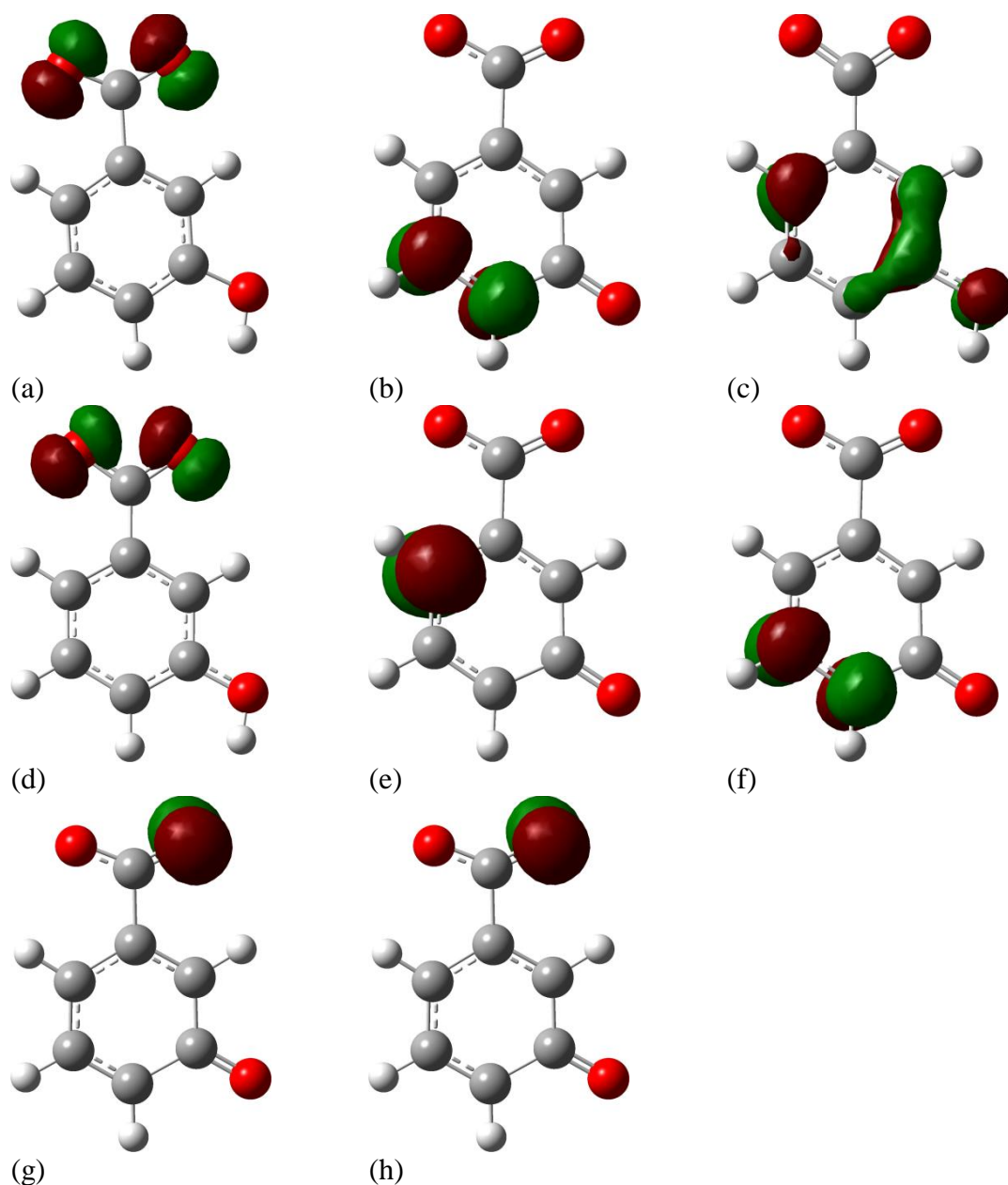


Figura 55: Localização dos orbitais de fronteira das estruturas desprotonadas do 3-HBA: (a) HOMO 3-HBA dp, (b) LUMO 3-HBA dp, (c) SOMO alfa r3-HBA dp, (d) SOMO beta r3-HBA dp, (e) HOMO 3-HBA ddp, (f) LUMO 3-HBA ddp, (g) SOMO alfa r3-HBA ddp, (h) SOMO beta r3-HBA ddp.

Os autovalores desses orbitais apresentados na Figura 56, a seguir, foram convertidos da unidade Hartree para Eletronsvolts.

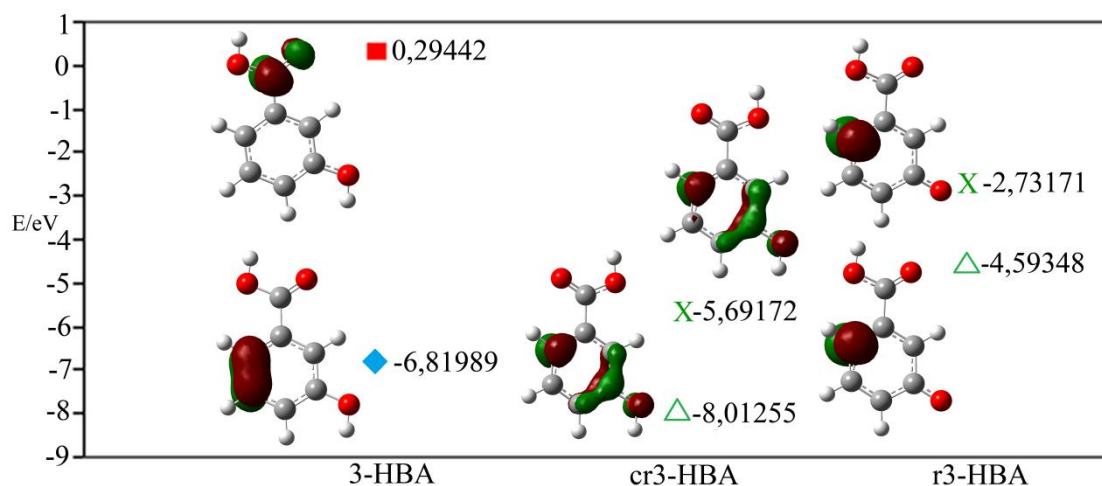


Figura 56: Diagrama de energia dos orbitais moleculares do 3-HBA e os intermediários cr3-HBA e r3-HBA; (\square HOMO, \blacklozenge LUMO, \blacksquare SOMO- α , \triangle X Somo- β) Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma.

As correlações energéticas entre os orbitais de fronteiras podem indicar as prováveis interações entre as estruturas ou intermediários do 3-HBA que participam do mecanismo reacional de eletropolimerização do poli (ácido 3-HBA) durante os procedimentos de voltametria cíclica. A Figura 57 mostra o diagrama de energia dos orbitais moleculares das estruturas desprotonadas do 3-HBA (3-HBAdp, r3-HBAdp).

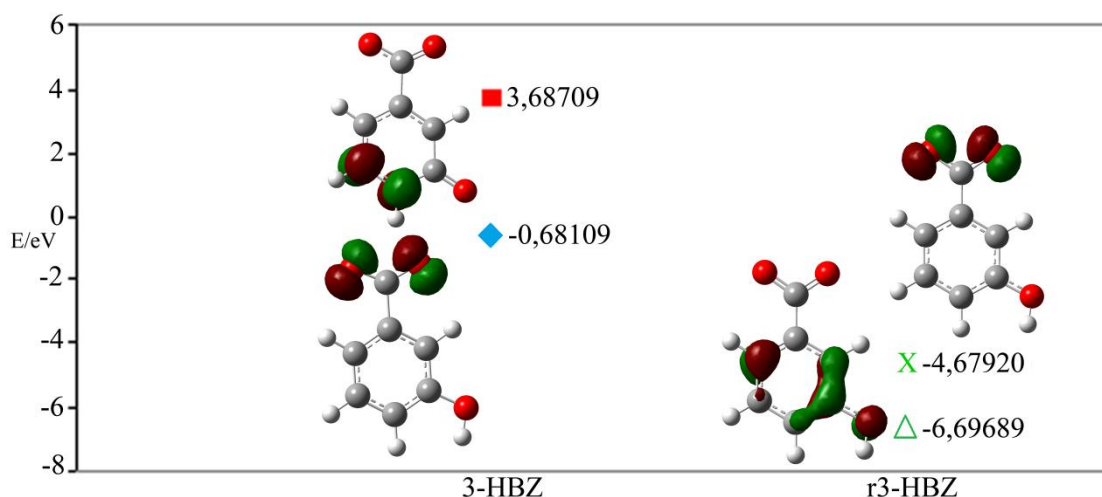


Figura 57: Diagrama de energia dos orbitais moleculares das estruturas desprotonadas do 3-HBA (3-HBAdp, r3-HBAdp); (\blacklozenge HOMO, \blacksquare LUMO, \triangle SOMO- α e \triangle X Somo- β) Cada espécie possui dois valores, como se observa na coluna correspondente de cada uma.

A partir dos autovalores dos orbitais de fronteira (Figuras 56 e 57) observou-se pequeno um *gap* energético ($1,7595 \cdot 10^{-22}$ kJ), entre o SOMO beta do cr3-HBA e o SOMO alfa do r3-HBA. Provavelmente, essas estruturas coexistem, em meio ácido,

com um possível emparelhamento dos elétrons nesses sítios de reação. Por outro lado, nas estruturas desprotonadas, o HOMO 3-HBAdp e o SOMO beta do r3-HBAdp apresentam uma diferença de energia maior ($6,76 \times 10^{-19}$ kJ). Isso confirma a vantagem para a reação em meio ácido, conforme já discutido anteriormente.

Os espectros teóricos de FTIR dos prováveis nonâmeros do 3-HBA estão apresentados na Figura 58.

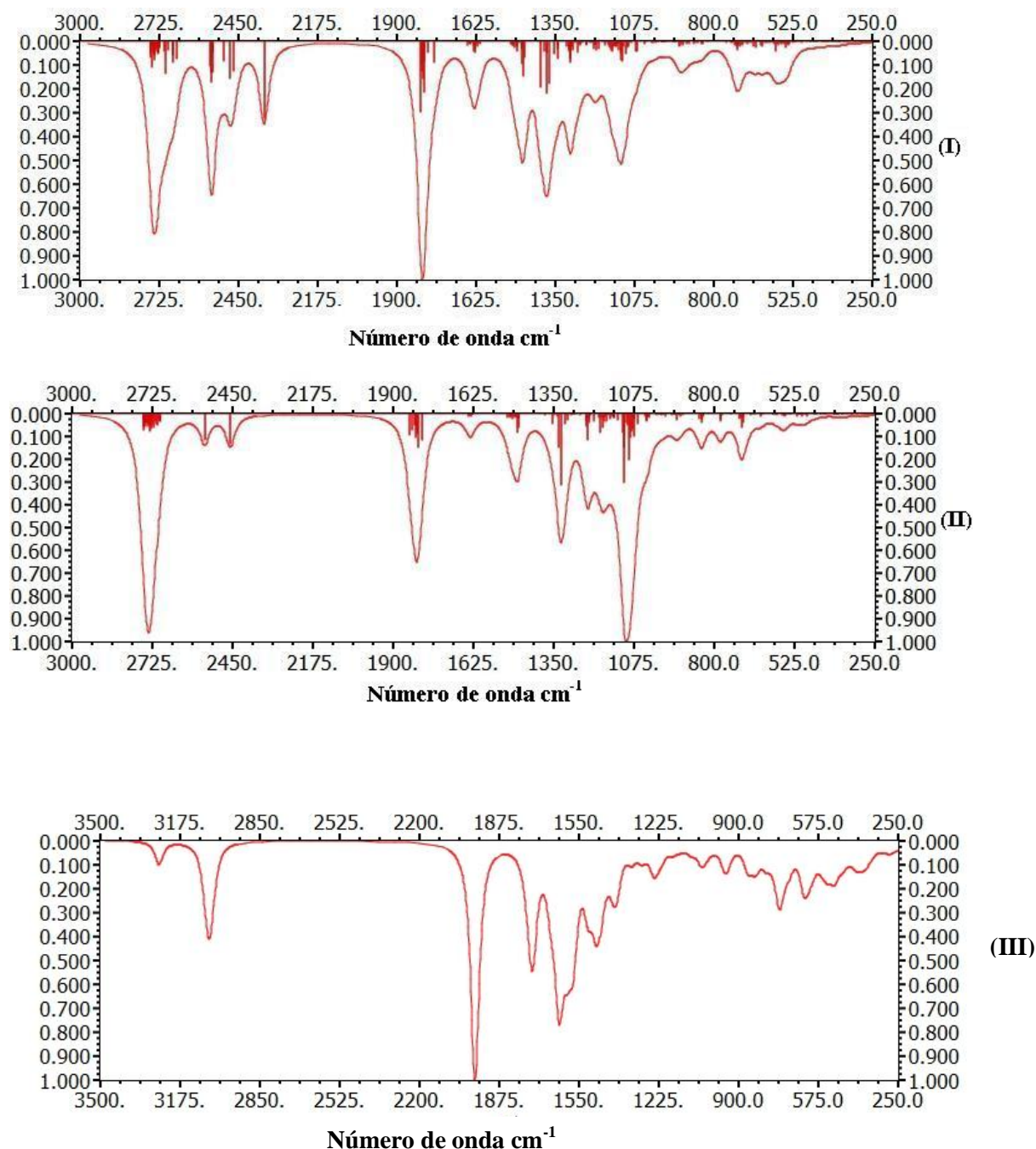


Figura 58: Comparação entre os espectros teóricos de IR, obtidos pelos cálculos B3LYP/6-31G (d), das três possíveis estruturas de nonâmeros do 3-HBA: (I) poliéter, (II) poliéster, (III) estrutura mista (poliéter-éster).

A Tabela 13 mostra as principais frequências de vibração para os três nonâmeros do 3-HFA obtidos pelo método DFT comparados com os espectros experimentais do poli (3-HBA). Os espectros teóricos foram corrigidos utilizando o fator de escala 0,96, específico para o B3LYP 6-31G.⁷³

Tabela 13: Seleção das frequências de vibração do espectro de absorção do IR para os três nonâmeros do 3-HBA (éter, éster, éter-éster), obtidos pelo método DFT comparados com os espectros experimentais do polímero.

Frequências de vibração selecionadas para o poli (3-HBA)	EXP	Poliéter	Poliéster	Poli éter-éster
		B3LYP	B3LYP	B3LYP
Ampla banda de deformação característica deOH(ácidos carboxílicos).	3350	3345	X	3370
Pico de baixa intensidade, característico da deformação C= O de ácidos carboxílicos.	1706 1627	1725	1750	1790
Deformação axial de compostos aromáticos C=C.	1399	1350	1385	1305
C-O-C deformação axial assimétrica, típica de éteres	1066	1075	X	1130

As análises de infravermelho foram de extrema importância para apontar, com maior especificidade, alguns grupos funcionais que estão presentes na estrutura monomérica e polimérica (O-H de ác. Carboxílico, C=O axial de ác. Carboxílico, C=C axial de aromáticos) tornando-se também uma técnica indispensável para elucidar as diferenças estruturais existentes entre esses dois compostos (def. axial assimétrica C-O-C típica de éteres, exclusiva da estrutura polimérica).

A Figura 59 apresenta as estruturas de mínimo de energia dos três nonâmeros propostos derivados do 3-HBA, otimizadas utilizando cálculo DFT.

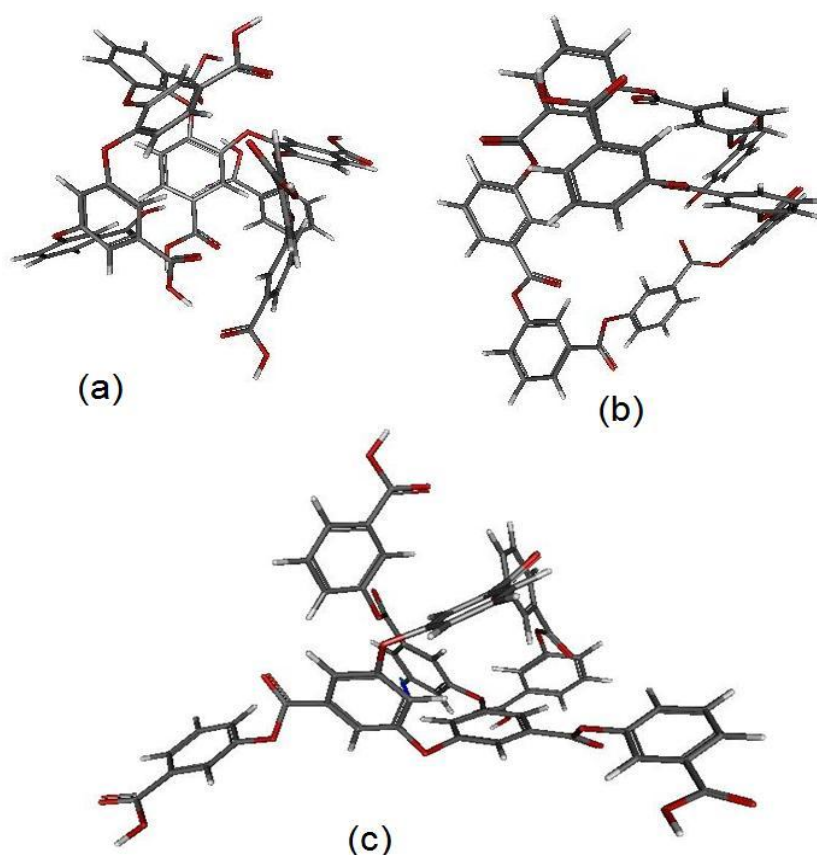


Figura 59: Estruturas de mínimo de energia das três possíveis estruturas de polímeros derivados do 3-HBA, otimizadas utilizando cálculos DFT: (a) nonâmero éter do 3-HBA, (b) nonâmero éster do 3-HBA, (c) nonâmero de estrutura mista (éter-éster) do 3-HBA.

Em relação às estruturas otimizadas (Fig. 59) é possível observar a tendência de dobramento dos polímeros em consequência das interações intermoleculares existentes em sua estrutura. É bem conhecido que as propriedades de polímeros condutores dependem de suas características estruturais. Vale ressaltar que polímeros mais ordenados molecularmente contêm poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica.⁹¹

4.3.2 Mecanismo proposto para a eletropolimerização do 3-HBA

A leitura conjunta dos resultados obtidos, distribuição parcial de carga atômica, ordem de ligação e diagrama de energia dos orbitais de fronteira, permite propor um mecanismo da principal reação de eletropolimerização esperada para o 3-HBA (Figura 60). Em primeiro lugar, o meio ácido se mostrou mais conveniente para a reação. As espécies protonadas em pH 0,5 devem oxidar, perdendo um elétron para o eletrodo formando o cr3-HBA e um próton ácido para o meio, uma vez que a carboxila ligada no

anel aromático é retiradora de elétrons, favorecendo a perda do hidrogênio tipo fenólico, que se torna radicalar (r3-HBA). O emparelhamento entre essas estruturas é favorecido pelo baixo gap energético dos autovalores dos seus orbitais de fronteira (SOMO beta do cr3-HBA e SOMO alfa do r3-HBA). O carbono 6 deve ser atacado pois é o átomo que mais tende a aumentar o valor de carga com a subtração de um elétron (vacância, localizado o sítio de reação).

Em relação à densidade do spin do elétron, no cr3-HBA, destaca-se o carbono 4 (0,112) e o carbono 6 (0,413), uma vez que os demais átomos de carbono do anel apresentaram densidade de spin nula, isso evidencia a maior probabilidade de encontrar o elétron desemparelhado sobre o carbono 6 (sítio de reação). Embora esta proposta seja consistente e determine a estrutura mais provável, outras formas de emparelhamento também são possíveis como o ataque do radical ou do cátion radical sobre o carbono 4 (posição de menor impedimento estérico e de maior densidade eletrônica) do 3-HBA.

O emparelhamento entre o SOMO alfa do r3-HBA e o SOMO beta do cr3-HBA, formando a ligação éter observada no IR. A propagação da reação ocorre através do emparelhamento de radicais formados a partir da oxidação e desprotonação do monômero com cátions radicais oriundos da oxidação dos oligômeros formados. A Figura 60 mostra o esquema de polimerização do 3-HBA para a formação do poliéter.

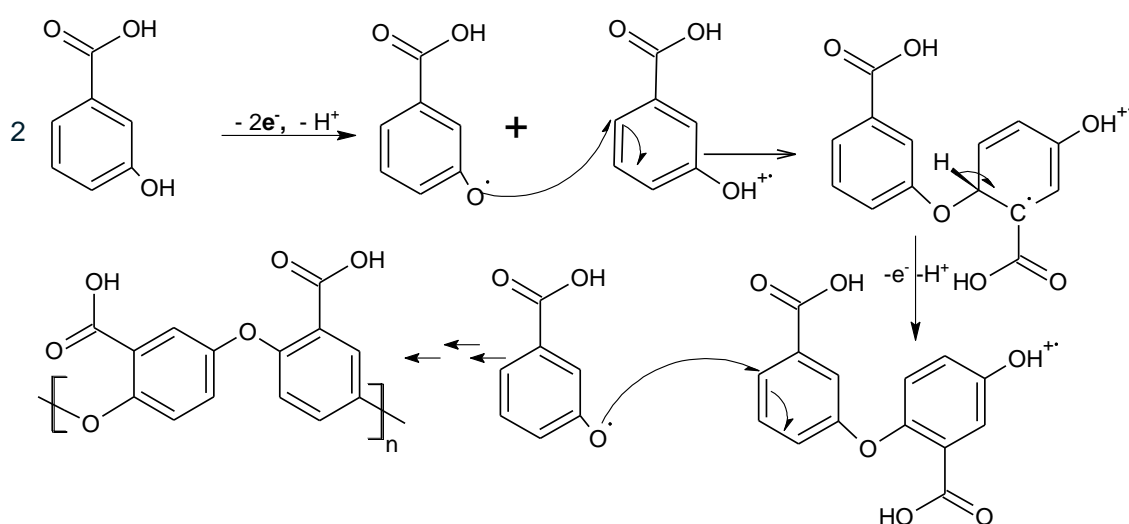


Figura 60: Esquema do mecanismo de polimerização do poli (3-HBA).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em relação ao estudo teórico realizado para o 3-HFA observa-se que a leitura conjunta dos resultados obtidos neste trabalho permite propor um mecanismo da principal reação de eletropolimerização esperada para o 3-HFA. Os dados experimentais mostram que o meio ácido se mostrou mais conveniente para a reação. As espécies protonadas em pH 0,5 devem oxidar, perdendo um elétron para o eletrodo e um próton para o meio, e propagando a formação de cadeias de poliéter do 3-HFA, uma vez que a carboxila ligada no carbono sp^3 é retiradora de elétrons, favorecendo a perda do hidrogênio tipo fenólico, que se torna radicalar. O carbono 6 deve ser atacado, pois é o átomo que tende a aumentar a carga com a subtração de um elétron. O emparelhamento deve ocorrer entre o SOMO alfa do r3-HFA e o SOMO beta do cr3-HFA, formando a ligação éter observada no IR experimental. A reação então se propaga, quando a região de carga menos negativa dos anéis aromáticos do dímero se desloca para o carbono *orto* em relação ao grupo acético, que deve ser atacado por outro radical.

Em relação ao estudo experimental realizado para o 3-HBA constatou-se que foi possível realizar a eletropolimerização desse ácido sobre eletrodos de grafite e que o material adsorvido apresenta atividade eletroquímica. Os dados referentes às propriedades de troca iônica do polímero demonstrada com os pares redox $Ru(NH_3)_6Cl_2$ e $K_4(FeCN)_6/K_3(FeCN)_6$ sugerem que o poli(3-HBA) apresenta um esqueleto polimérico aniônico.

A eletropolimerização realizada em três diferentes valores de pH (0,5, 7 e 12) mostrou a formação de filmes com comportamentos eletroquímicos distintos, destacando-se o meio ácido com a formação de pares redox eletroativos, enquanto que nos meios neutro e básico quase que não foi possível observar nenhuma atividade eletroquímica com os pares redox eletroativos para o filme formado nesses meios.

As medidas de fluorescência mostraram que o poli (3-HBA) apresenta atividade fotoquímica, com um nítido deslocamento nas bandas de absorção e emissão em relação ao 3-HBA, devido ao aumento na extensão de conjugação da cadeia polimérica. As medidas de UV/Vis. mostraram diferença do comportamento espectroscópico do 3-HBA em relação ao poli (3-HBA), em que foi observado um alargamento das bandas e um aumento na extensão de absorção do polímero na região do visível. Os espectros de FTIR do poli (3-HBA), quando comparado ao 3-HBA, mostraram comportamento bem distinto, sugerindo a modificação na estrutura química do monômero. O perfil de maior

destaque foi observado entre 1.150 e 1.076 cm^{-1} em que está localizada uma banda bastante intensa e definida, representando uma deformação axial assimétrica C-O-C característica de éteres, a qual não aparece no espectro do monômero.

Em relação ao estudo teórico realizado para o 3-HBA observa-se que a leitura conjunta dos resultados obtidos, distribuição parcial de carga atômica, ordem de ligação e diagrama de energia dos orbitais de fronteira, permite propor um mecanismo da principal reação de eletropolimerização esperada para o 3-HBA. Esse mecanismo é similar ao do 3-HFA. Já que o meio ácido se mostrou também mais conveniente para a reação de eletropolimerização. As espécies protonadas em pH 0,5 devem oxidar, perdendo um elétron para o eletrodo e um próton ácido para o meio, e propagando a formação de cadeias de poliéter do 3-HBA, uma vez que a carboxila ligada no anel aromático é retiradora de elétrons, favorecendo a perda do hidrogênio fenólico, que se torna radicalar.

O carbono 6 deve ser atacado pois é o átomo que mais tende a aumentar a carga após a retirada de um elétron. O emparelhamento deve-se processar entre o SOMO alfa do r3-HBA e o SOMO beta do cr3-HBA, formando a ligação éter observada no IR experimental. A propagação da reação ocorre através do emparelhamento de radicais formados a partir da oxidação e desprotonação do monômero com cátions radicais oriundos da oxidação dos oligômeros formados.

Para projetos futuros propõe-se a construção de um biossensor utilizando o eletrodo de grafite modificado com poli (3-HBA) e sugere-se a utilização de análises de RMN, análises fotoquímicas e CG-MS para confirmar a função éter proposta para a estrutura do poli (3-HBA) e determinação da massa molar do polímero para complementar a proposta de caracterização estrutural.

REFERÊNCIAS

- 1 Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1920**, 53,1073.
- 2 Wan, E.; Galembeck, E.; Galembeck, F. *Química Nova.* **2001**,19, 330.
- 3 Háge Jr., E. Polimeros: Ciência e Tecnologia. **1998**, 13, 455.
- 4 Akcelrud, L. *Fundamentos das ciências dos polímeros*. SP: Manole. **2006**, 306p.
- 5 Lutz, J.F.; Börner, H.G. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1.
- 6 Rocha-Filho, R.C. *Química Nova na Escola.* **2000**, 12,1.
- 7 Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.;Heeger, A.J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* 1977, 1, 578.
- 8 Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P.S.; Kosima, O.K.; Ruggeri, G.; Paoli, M.A. *Química Nova na Escola.* **2000**, 11,13.
- 9 Silva, A.O. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá. **2010**, 123p.
- 10 MacDiarmid, A.G. *Chem. Int.* **2001**, 40, 2581.
- 11 Maia, D.J.; Paoli, M.A.; Alves, O.L.; Zarbin, A.J.G.; Neves, S. *Química Nova.* 2000, 23(2), 204.
- 12 Faez, R.; Rezende, M.C.; Martin, I.M.; Paoli, M.A. *Ciência e Tecnologia.* **2000**; 10 (3),130.
- 13 Malhotra, B.D.; Singhal, R. *Pramana Journal of Physics.* **2003**, 61(2), 331.
- 14 Iamamoto, T. *Journal of Organometallic Chemistry.* **2002**, 653, 195.
- 15 Svirskis, D.; Travas-Sejdic, J.; Rodgers, A.;Garg, S. *Journal of Controlled Release.* **2010**, 146, 6.
- 16 Wang, H.L.; Li, W.; Jia, Q.X.; Akhadov, E. *Chem. Mater.* **2007**,19, 520.
- 17 Zykwincka, A.; Domagala, W.; Czardybon, A.; Pilawa, B.; Lapkowski. *Electrochimica Acta.* **2006**, 51, 2135.
- 18 Alves, M.R.A.; Calado, H.D.R.; Matencio, T.; Donnici, C.L. *Química Nova.* **2010**, 33(10), 2165.
- 19 Mert, O.; Sahin, E.; Ertas, E.; Ozturk, T.; Aydin, E.A.; Toppare, L. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **2006**,591, 53.
- 20 Tang, H.; Zhou, Z.; Zhong, Y.; Liao, H.; Zhu, L. *Thin Solid Films.* **2006**, 515 (4), 2447.
- 21 Wan, M. *Synthetic Metal.* **1989**, 31(1), 51.
- 22 Skotheim, T.A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R. *Handbook of Conducting Polymers.* CRC. **1997**, 1120 p.

- 23 Tan, K.I.; Tan, B.T.G.; Khor, S.H.; Neoh, K.G.; Kang, E.T. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **1991**, 52(5), 673.
- 24 Zoppi, R.A.; Paoli, M.A. *Química Nova*. **1993**, 16(6), 560.
- 25 Dubey, N.; Leclerc, M. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2011**, 49, 467.
- 26 Wallace, G.G.; Spinks, G.M.; Kane-Maguire, L.A.P.; Teasdale, P.R. *Thin Solid Films*. **2003**, 715 (4), 2449.
- 27 Joel, S.M. *Advanced Materials*. **1993**, 5, 587.
- 28 Nalwa, H.S. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. Hardcover; **1996**, 828 p.
- 29 Moses, P.R.; Wier, P.; Murray, R.W. *Anal Chem*. **1975**, 47, 1982.
- 30 Souza, M.F.B. *Química Nova*. **1997**, 20(2), 191.
- 31 Pereira, A.C.; Santos, A.S.; Kubota, L.T. *Química Nova*. **2002**; 25(6), 1012.
- 32 Henstridge, M.C.; Dickinson, E.J.F.; Aslanoglu, M.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R.G. *Sensors and Actuators B*. **2010**, 145, 417.
- 33 Yuqing, M.; Jianrong, C.; Xiaohua, W. *Trends in Biotechnology*. **2004**, 22, 227.
- 34 Finot, M.O.; McDermott, M.T. *Electroanal. Chem*. **2000**; 488, 125.
- 35 Sanvicens, N.; Mannelli, I.; Salvador, J.P.; Valera, E.; Marco, M.P. *Trends in Analytical Chemistry*. **2011**; 30(3), 541.
- 36 Malitesta, C.; Palmisano, F.; Torsi, L.; Zambonin, P.G. *Anal. Chem*. **1990**, 62, 2735.
- 37 Nakabayashi, Y. ; Wakuda, M. ; Imai, H. *Analytical Sciences*. **1998**, 14, 1069.
- 38 Nakabayashi, Y.; Yoshikawa, H. *Analytical Sciences*. **2000**, 16, 609.
- 39 Mendez, S.; Curro, J.G.; McCoy, J.D.; Lopez, G.P. *Macromolecules*. **2005**, 38 (1), 174.
- 40 Cramer, C.J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Minnesota: John Wiley & Sons Ltda. **2006**, 596 p.
- 41 Corno, M.; Rimola, A.; Bolis, V.; Ugliengo, P. *Phys.Chem.Chem.Phys*. **2010**, 12, 6309
- 42 Gillis, E.H.; Gosling, P.; Sreenan, J.M.; Kane, M. *Journal of Immunological Methods*. **2002**, 267(2), 131.
- 43 Morgon, N.H.; Coutinho, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo: Livraria da Física. **2007**, 539 p.
- 44 Burkert, U.; Allinger, N. L. *American Chemical Society*. **2002**; 177, 136.

- 45 Cramer, C.J.; Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Minnesota: John Wiley & Sons Ltda. **2004**; 596 p.
- 46 Silva, T.H.A. Da Química medicinal à Química Combinatória e Modelagem Molecular. Brasil: Manole. **2003**, 456 p.
- 47 Namba, A.M.; Silva, V.B.; Silva, C.H.T.P. *Eclética Química*. **2008**, 33(4), 13.
- 48 Levine, I.N. Quantum Chemistry. Prentice Hall, Englewood Cliffs. **1998**, 342 p.
- 49 Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.,; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. *J. Comput. Chem.* **2005**, 26, 1701.
- 50 House, J. E. Fundamentals of Quantum Chemistry. San Diego: Elsevier. **2004**, 532 p.
- 51 Clark, T. A. A. Handbook of Computational Chemistry. New York: Wiley. **2005**, 657 p.
- 52 Guest, M. F.; Bush, I. J.; Van Dam, H. J. J.; Sherwood, P.; Thomas, J.M.H.; Van Lenthe, J.H.; Havenith, R.W. A.; Kendrick, J. *Mol. Phys.* **2005**, 103, 719.
- 53 AMPAC versão 8.16.5 MOPAC, **2009**. Manual Mopac, <http://openmopac.net/manual/index.html>.
- 54 Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (13), 3902.
- 55 Stewart, J.J.P.; *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209.
- 56 Stewart, J.J.P.; MOPAC: A Semiempirical Molecular Orbital Program. Leiden: ESCOM, 1990.
- 57 Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.; Stewart, J.J.P. *J. Comp. Chem.* **2006**, 27, 1101.
- 58 Stewart, J.J.P. *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 1173.
- 59 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review*. **1964**, 136, B864.
- 60 Santos, H.F. *Química Nova na Escola*. **2001**, 24, 4.
- 61 Ponder, J.W.; Richards, F.M.; *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 1016.
- 62 Schrodinger, L.L.C. *MacroModel: Reference Manual*, version 9.7. New York, 2009.
- 63 Saunders, M.; Houk, K.N.; Wu, Y.; Still, W.C.; Lipton, M.; Chang, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1419.
- 64 Mohamadi, F.; Richards, N. G. J.; Guida, W. C.; Liskamp, R.; Lipton, M.; Caufield, C.; Chang, G.; Hendrickson, T.; Still, W. C. *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 440.
- 65 Jorgensen, W.L.; Maxwell, D.S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11225.

- 66 Frish, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A.; Vreven Jr. T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barrone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniel, S. A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; *Gaussian 03*. Revision E.01, Gaussian. Inc., Wallingford CT, **2005**.
- 67 Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999.
- 68 Stewart, J.J.P. *J. Mol. Mod.* **2009**, 13, 1173.
- 69 Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Stewart, J. J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 87, 4953.
- 70 Ronalt, M.L.; Oliveira, S.N.; Vieira, H.C.; Alves, E.G.; França, D.L.; Franco, L.F.; Brito-Madurro, A.G.; Madurro, J.M. *J Mat. Sci.* **2010**, 45(2), 475.
- 71 Martins, P.O. Dissertação de Mestrado, UFU, Uberlândia. 2011, 96 p.
- 72 Foresman, J.B.; Frisch, E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second edition. Gaussian Inc: Pittsburg, **1996**.
- 73 Nist Standard Reference Data base 101. Disponível em: [http:// cccbdb.nist.gov/](http://cccbdb.nist.gov/)
- 74 Ismail, K.M.; Khalifa, Z.M.; Azzem, M.A.; Badawy, W.A. *Electrochimica Acta*. 2002, 47 (12), 1867.
- 75 Wallace, G.G. ; Spinks, G.M. ; Kane-Maguire, L.A.P. ; Teasdale, P.R. *Intelligent Materials Systems*. **2003**, 64, 231.
- 76 Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *John Willey & Sons*. **1980**, 17, 345.
- 77 Sur, U.K.; Subramaman, R.; Lakshmmarayanan, V. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2003**, 266 (1), 175.
- 78 Ferreira, L.F.; Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2009, 190 p.
- 79 Sonmez, G.; Schottland, P.; Reynolds, J.R. *Synthetic Metals*. **2005**, 155 (1), 130.

- 80 Lide, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, London, **2000**.
- 81 Pellicia, D. Radiation Physics and Chemistry. **2009**, 78, 42.
- 82 Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. “ Identificação espectrométrica de compostos orgânicos”, Rio de Janeiro: Guanabara Dois. **1979**. p. 204-209.
- 83 Neves, P.C.P.; Schenato, F.; Bachi, F.A.; Introdução à mineralogia prática. Canoas: Ulbra. **2008**, 336p.
- 84 Nakaema, M.K.K.; Sanches, R. *Química Nova*. **1999**; 22 (3), 412.
- 85 Mackenzie, R.C. *Thermochemical Acta*. **1979**,28(I),1.
- 86 Cavaleiro, E.T.G.; Breviglieri, S.T.; Marino, G.; Chierici, G.O. *Química Nova*. 1995,18 (3), 305.
- 87 Bernal, C.; Couto, A.B.; Breviglieri, S.T.; Cavaleiro, E.T. *Química Nova*. **2002** 25(5), 849.
- 88 Canevarolo, S.V. *Artiliber*. **2003**, 209, 228.
- 89 Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, **2007**. p. 70-104.
- 90 Wysoczanski, R.; Tani, K. Journal of Volcanology and Geothermal Research. **2006**, 156,302.
- 91 Naarmann, H.; Theophilou, N. *Synthetic Metal*. **1987**, 22(1), 1.